



Renato Moutinho da Rocha

**Estudo comparativo de sistemas de
microemulsão e de precipitação na síntese
de SnO₂ e da influência de métodos de
preparação de catalisadores em propriedades
físico-químicas de óxidos comerciais**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Química da PUC-Rio como requisito parcial para
a obtenção do título de Doutor em Ciências -
Química.

Orientadora: Profa. Isabel Maria Neto da Silva Moreira

Rio de Janeiro, setembro de 2009

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

Renato Moutinho da Rocha

Graduou-se em Química Industrial pela Universidade Federal do Rio de Janeiro em 2003, e em Licenciatura em Química pela Fundação Técnico-Educacional Souza Marques, no mesmo ano. Concluiu Mestrado em Química Inorgânica pela PUC-Rio em 2005, Tem experiência na área de catálise e em síntese e caracterização de óxidos metálicos. Atualmente, é Analista em Geociências do Serviço Geológico do Brasil - CPRM.

Ficha catalográfica

Rocha, Renato Moutinho da

Estudo comparativo de sistemas de microemulsão e de precipitação na síntese de SnO₂ e da influência de métodos de preparação de catalisadores em propriedades físico-químicas de óxidos comerciais / Renato Moutinho da Rocha ; orientadora: Isabel Maria Neto da Silva Moreira. – 2009.

126 f. ; 30 cm

Tese (Doutorado em Química)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Dióxido de estanho. 3. Dióxido de titânio. 5. Dióxido de silício. 6. Trióxido de alumínio. 7. Síntese. 8. Microemulsão. 9. Nanopartículas. 10. Propriedades físico-químicas. I. Moreira, Isabel Maria Neto da Silva. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540



Renato Moutinho da Rocha

**Estudo comparativo de sistemas de
microemulsão e de precipitação na síntese
de SnO₂ e da influência de métodos de
preparação de catalisadores em propriedades
físico-químicas de óxidos comerciais**

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora.

Prof. Isabel Maria Neto da Silva Moreira
Orientadora
Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal
Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 11 de setembro de 2009

Aos meus adoráveis pais, Antonio (in memorian) e
Conceição, pelo amor e carinho.

Agradecimentos

Aos meus amados pais, que sempre me apoiaram e incentivaram nos momentos mais difíceis dessa longa trajetória.

A Sabrina, por todo apoio, carinho e compreensão.

À Dra Silvana Braun, pela oportunidade, dedicação, paciência, confiança e amizade.

A todos os integrantes da Secretaria do Departamento de Química da PUC-Rio, em especial à Secretária Fátima Almeida, com quem mantive maior contato.

Aos Técnicos do NUCAT: Ricardo, Carlos André e Leila, pelas análises de DRS, Adsorção de N₂ e Difração de raios X.

À Engenheira Química e também tia, Nilza Oliveira Moutinho, pelas análises de DRX, dicas e sugestões.

Ao Prof. Guillermo Solórzano, pelas imagens de MET.

A todos os colegas de turma da PUC-Rio e às companheiras do Laboratório de Reatividade de Sólidos, Raquel, Larissa, Mayara e Izabel, pelo apoio.

Aos Técnicos Anselmo (in memorian), Charles, Carlão, Jorge, Marcelo e Valdete, da PUC-Rio, por toda ajuda e apoio logístico.

À minha querida tia e madrinha Nília, a quem posso atribuir meus primeiros flertes com a química.

A toda minha família, que de uma forma ou de outra sempre contribuiu para minha formação.

Ao amigo Noberto, sempre animando os passeios de elevador.

Ao Doutorando Eduardo Novaes Hering do CBPF/PUC-Rio e aos Doutores Maurício Pamplona do LABSEM/PUC-Rio e José Geraldo de Melo Furtado, do CEPEL, pelos esforços na tentativa de medição de condutividade elétrica das amostras de SnO₂.

A Dra Isabel Moreira, pela confiança e disponibilidade.

A todos os colegas do LAMIN e da CPRM, em especial a Gerda Gouvea, a Dra. Maria Alice, ao Dr. Sabino Loguercio, ao Dr. Fernando de Carvalho, a CAPTEC, e a Presidência, que me apoiaram desde minha admissão junto a Empresa e permitiram a conclusão dessa importante etapa da minha carreira profissional.

À banca examinadora composta pelos Doutores Ricardo Silva Aderne, Isabela Caldeira Leite Leocadio, Fatima Maria Zanon Zotin, Lucia Raddi de Araújo e Luíza Cristina de Moura.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

A Deus.

Resumo

Rocha, Renato Moutinho da; Moreira, Isabel Maria Neto da Silva (Orientadora). **Estudo comparativo de sistemas de microemulsão e de precipitação na síntese de SnO₂ e da influência de métodos de preparação de catalisadores em propriedades físico-químicas de óxidos comerciais**. Rio de Janeiro, 2009. 126p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nanopartículas de dióxido de estanho foram obtidas a partir da reação de soluções aquosas de sais de estanho em sistemas de microemulsão e comparadas, em relação às suas propriedades texturais, estruturais e de condutividade elétrica, com nanopartículas do mesmo óxido obtidas pelo método convencional de precipitação. Foram realizadas alterações nos métodos utilizados a fim de se verificar a influência dos parâmetros de síntese, tais como: natureza da fase orgânica e do surfactante, tempo e temperatura de reação. Paralelamente, óxidos comerciais de titânio, alumínio e silício foram submetidos aos métodos de impregnação seca e de microemulsão. A influência desses métodos nas propriedades texturais, estruturais e no comportamento térmico desses óxidos foi estudada. As amostras obtidas foram caracterizadas por adsorção de N₂, difração de raios X, espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível e microscopia eletrônica de transmissão. Também foram realizadas análises de condutividade elétrica e de densidade aparente. As análises mostraram, no caso do óxido de estanho, que o método envolvendo microemulsões, apesar da grande dificuldade experimental, apresentou resultados semelhantes ao método convencional em relação ao tamanho de cristalito, à condutividade elétrica e à diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO. Entretanto, o método de precipitação gerou o óxido de estanho com maior área superficial, 245 m²g⁻¹. Para os óxidos comerciais, diferenças significativas na textura das amostras foram encontradas. No caso do óxido de titânio, os resultados indicam que o método de impregnação afeta a estrutura desse óxido de forma a permitir a transformação da fase (anatásio/rutilo) em temperaturas mais baixas.

Palavras-chave

Dióxido de estanho, dióxido de titânio, dióxido de silício, trióxido de alumínio, síntese, microemulsão, nanopartículas, propriedades físico-químicas.

Abstract

Rocha, Renato Moutinho da; Moreira, Isabel Maria Neto da Silva (Advisor). **Comparative study of microemulsion and precipitation procedures on SnO₂ synthesis and the influence of catalysts preparation methods on the physicochemical properties of commercial oxides.** Rio de Janeiro, 2009. 126p. Doctor Thesis - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Tin oxide nanoparticles have been obtained from the reaction of aqueous solutions of tin salts in microemulsion systems and compared with the same oxide nanoparticles obtained by the precipitation conventional method. Changes have been made in the methods used in order to verify the influence of synthesis parameters, such as: organic phase and surfactant nature, reaction time and temperature. In addition, titanium, aluminum and silicon commercial oxides have been subjected to dry impregnation and microemulsion methods. The influence of the method used in the textural and structural properties, and thermal behavior of these oxides have been studied. The samples have been characterized by adsorption of N₂, X-ray diffraction, diffuse reflectance spectroscopy in the UV-visible range, and transmission electron microscopy. Furthermore, electrical conductivity and apparent density analysis have been performed. Despite difficult encountered in microemulsion systems experiments, tin oxide thus obtained is similar to the conventional method on crystallites size, electrical conductivity and the difference of energy between HOMO-LUMO orbitals results. However, precipitation method generated tin oxide with larger surface area, approximately 245 m²g⁻¹. For commercial oxides, significant differences on texture of the samples have been found. In the case of TiO₂, the results also indicate that the dry impregnation method affects the structure so that phase transformation (anatase to rutile) occurs at lower temperatures.

Keywords

Tin dioxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum trioxide, synthesis, microemulsion, nanoparticles, physicochemical properties.

Sumário

1 Introdução e Justificativa	20
2 Revisão Bibliográfica	22
2.1. Alguns conceitos sobre a química dos sistemas coloidais	22
2.1.1. Forças entre as unidades da fase dispersa	24
2.1.2. Efeito da interação fase dispersa / meio dispersante	24
2.1.3. Forças eletrostáticas	24
2.1.4. Repulsão estérica	25
2.1.5. Sistemas Micelares e Microemulsões	25
2.2. Obtenção de óxidos pelo método de microemulsão	28
2.3. Obtenção de SnO ₂	34
2.3.1. Síntese do SnO ₂ a partir do ataque do Sn ⁰ com HNO ₃	48
2.3.2. Resultados da síntese do SnO ₂ a partir do ataque do Sn ⁰ com HNO ₃	50
2.3.3. Síntese de SnO ₂ a partir de Sn ⁺⁴ e NH ₄ OH	52
2.3.4. Resultados da Síntese de SnO ₂ a partir de Sn ⁺⁴ e NH ₄ OH	55
2.3.5. Síntese a partir de Sn ⁺⁴ e dodecilamina	57
2.3.6. Resultados da síntese a partir de Sn ⁺⁴ e dodecilamina	59
3 Objetivos	63
4 Materiais e Métodos	64
4.1. Síntese de SnO ₂	64
4.1.1. Sínteses por precipitação	64
4.1.2. Sínteses por microemulsão	68
4.1.2.1. Síntese de SnO ₂ por microemulsão, com base no método de Chen e Gao (2004)	68
4.1.2.2. Síntese de SnO ₂ por microemulsão, com base no método de Song e Kim (2000)	71
4.2. Verificação dos efeitos dos métodos de preparação de	

catalisadores em suportes comerciais de SiO ₂ e de TiO ₂ .	73
4.2.1. Método de impregnação seca	75
4.2.2. Método de microemulsão	75
4.2.3. Verificação do comportamento Térmico	77
4.3. Técnicas de Caracterização	77
4.3.1. Adsorção de N ₂	78
4.3.2. Difração de raios X	78
4.3.3. Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível	79
4.3.4. Medições de condutividade elétrica	79
4.3.5. Microscopia eletrônica de transmissão	79
4.3.6. Medições de densidade aparente	80
5 Resultados e Discussão	81
5.1. Sínteses por precipitação	81
5.2. Sínteses por microemulsão	84
5.3. Comparação entre métodos de obtenção de SnO ₂	87
5.4. Verificação do efeito dos métodos de preparação de catalisadores em suportes comerciais de SiO ₂ , e de TiO ₂	94
5.4.1. Sílica OX 50	94
5.4.2. Sílica Aerosil 200	101
5.4.3. Dióxido de Titânio	107
6 Conclusões	117
7 Referências Bibliográficas	118

Lista de figuras

Figura 1 – Esquema simplificado de unidade de fase dispersa adsorvida por uma camada polimérica compacta.	25
Figura 2 - Esquema simplificado de uma microemulsão em função da temperatura e da concentração de água (Eriksson, 2004).	27
Figura 3 - Mudanças na área específica em função da temperatura de calcinação para os óxidos obtidos pelos diferentes métodos: (a) microemulsão e (b) precipitação (Song e Kim, 2000).	32
Figura 4 - Esquema simplificado de reação em sistemas de microemulsão (Eriksson, 2004).	34
Figura 5 - Variação da condutividade elétrica dos sistemas (a) SnO ₂ e (b) Mo-Sn-O em função da pressão de O ₂ a 270 °C (Herrmann et al., 2002)	36
Figura 6 – Variação da área superficial do SnO ₂ em função do tempo de calcinação (Grass e Lintz, 1995)	36
Figura 7 - Desidratação do SnO ₂ em função do tempo de calcinação (Grass e Lintz, 1995)	37
Figura 8 - Desidratação do SnO ₂ em função da temperatura de calcinação (Grass e Lintz, 1995)	37
Figura 9 - Variação da área superficial do SnO ₂ em função da temperatura de calcinação (Grass e Lintz, 1995)	38
Figura 10 - Distribuição do tamanho de partículas da amostra	

- preparada a partir de grãos de estanho metálico (a) e a partir de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (b) (Popescu et al., 2001) 40
- Figura 11 - Isotermas de adsorção de N_2 das amostras secas, preparada a partir de Sn^0 (a) e preparada a partir de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (b). E das amostras calcinadas, preparada a partir de Sn^0 (c) e preparada a partir de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (d) (Sergent et al., 2002) 41
- Figura 12 - Diâmetro dos cristalitos em função da temperatura de calcinação para as amostras preparadas a partir do ataque ácido do Sn^0 com ácido nítrico (a) e a partir da reação do SnCl_4 com hidrazina (b) (Sergent et al., 2002). 42
- Figura 13 - Distribuição do tamanho de poros pelo método BJH para as amostras calcinadas preparadas a partir de Sn^0 (a) e a partir de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (b) (Sergent et al., 2002). 42
- Figura 14 - Variação da E_g em função da temperatura de calcinação para as amostras preparadas a partir do ataque do Sn^0 com HNO_3 (a) e da reação entre SnCl_4 e hidrazina (b) em função da temperatura de calcinação (Sergent et al., 2002) 43
- Figura 15 - Tamanho de partícula e distribuição de partícula do SnO_2 (Wang, Y et al., 2002) 44
- Figura 16 - Isotermas de adsorção de N_2 para o SnO_2 calcinado a 300 °C (▲), 350 °C (■) e a 400 °C (●) (Zhou et al., 2003) 46
- Figura 17 – Difractogramas do SnO_2 mesoporoso da amostra: (a) sem calcinação; (b) calcinada a 300 °C, (c) Calcinada a 350 ° e (d) calcinada a 400 °C (Zhou et al., 2003) 46
- Figura 18 – Fluxograma simplificado da síntese de SnO_2 a partir

do ataque do Sn^0 com HNO_3 .	49
Figura 19 - Difractogramas das amostras preparadas a partir do ataque de Sn^0 com HNO_3 : $\text{Sn}(0)\text{-A-1}$ (a), $\text{Sn}(0)\text{-A-2}$ (b), $\text{Sn}(0)\text{-A-3}$ (c) e $\text{Sn}(0)\text{-A-4}$ (d)	51
Figura 20 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV / d\log(D) \times D$ relativas às amostras $\text{Sn}(0)\text{-A-1}$ (■), $\text{Sn}(0)\text{-A-2}$ (●), $\text{Sn}(0)\text{-A-3}$ (▼) e $\text{Sn}(0)\text{-A-4}$ (▲)	52
Figura 21 - Fluxograma simplificado da síntese de SnO_2 a partir da reação de Sn^{+4} com NH_4OH	53
Figura 22 - Difractogramas das amostras preparadas a partir da reação entre Sn^{+4} e NH_4OH : Sn(IV)-B-1 (a), Sn(IV)-B-2 (b), Sn(IV)-B-3 (c)	56
Figura 23 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV / d\log(D) \times D$ relativas às amostras Sn(IV)-B-1 (□), Sn(IV)-B-2 (○) e Sn(IV)-B-3 (△).	56
Figura 24 - Fluxograma simplificado da síntese de SnO_2 a partir da reação de Sn^{+4} com dodecilamina	58
Figura 25 - Difractogramas das amostras preparadas a partir da reação entre Sn^{+4} e DDA: Sn(IV)-D-1 (a) e Sn(IV)-D-2 (b)	60
Figura 26 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas às amostras Sn(IV)-D-1 (△) e Sn(IV)-D-2 (○).	60
Figura 27 - Esquema simplificado da preparação das amostras AI, BI e Til.	75

Figura 28 - Esquema simplificado da preparação das amostras AM, BM e TiM.	76
Figura 29 - Difractogramas das amostras Sn(II)-A-T1 (a) e Sn(II)-A-T2 (b).	81
Figura 30 - Difractogramas das amostras Sn(II)-A-96h (a) e Sn(IV)-B-96h (b).	83
Figura 31 - Espectros de DRS das amostras Sn(II)-A-96h (a) e Sn(IV)-B-96h (b)	84
Figura 32 - Curvas de distribuição do volume de poros na forma $dV / d\log(D) \times D$ relativas às amostras: Sn(II)-A-96h (a) e Sn(IV)-B-96h (b).	84
Figura 33 – Curvas de distribuição do volume de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas às amostras ME-1 (a) e ME-2 (b).	85
Figura 34 - Difractogramas das amostras ME-1 (a) e ME-2 (b)	86
Figura 35 - Espectros de DRS das amostras ME-1(a) e ME-2 (b)	87
Figura 36 - Curvas de distribuição do volume de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas às amostras Sn(0)-A-1 (a), ME-2 (b) e Sn(IV)-B-96h (c).	88
Figura 37 - Difractogramas das amostras Sn(0)-A-1 (a), Sn(IV)-B-96h (b) e ME-2 (c).	89
Figura 38 - Sequência de imagens, mostrando o padrão de difração (a), imagem em campo claro (b), e imagem em alta	

resolução (c) da amostra Sn(0)-A-1	90
Figura 39 - Padrão de difração (a), imagem em campo claro (b), e imagem em alta resolução (c) da amostra Sn(IV)-B-96h.	90
Figura 40 - Comparação de quatro padrões de difração obtidos sequencialmente de uma mesma região da amostra Sn(IV)-B-96h mostrando a formação de anéis difusos e de “spots”.	91
Figura 41 - Padrão de difração (a), imagem em campo claro (b), e imagem em alta resolução (c) da amostra ME-2.	92
Figura 42 - Espectros de DRS das amostras Sn(0)-A-1 (a), Sn(IV)-B-96h (b) e ME-2 (c).	92
Figura 43 - Posições dos limites de absorção de energia determinados pela construção das curvas $[F(R) \times hv]^2$ vs hv para as amostras Sn(0)-A-1 (a), Sn(IV)-B-96h (b) e ME-2 (c).	94
Figura 44 - Difrátogramas das amostras A (a), Al (b) e AM (c)	95
Figura 45 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras A (■), Al (●) e AM (▲)	96
Figura 46 - Difrátogramas das amostras A (a) e AT (b)	97
Figura 47 - Difrátogramas das amostras Al (a) e AIT (b)	97
Figura 48 - Difrátogramas das amostras AM (a) e AMT (b)	98
Figura 49 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras A (■) e AT (▲)	98

Figura 50 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras AI (■) e AIT (▲)	99
Figura 51 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras da AM (■) e AMT (▲)	100
Figura 52 - Difratogramas das amostras de B (a), BI (b) e BM (c)	101
Figura 53 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras B (■), BI (●) e BM (▲)	102
Figura 54 - Difratogramas das amostras B (a) e BT (b)	103
Figura 55 - Difratogramas das amostras BI (a) e BIT (b)	104
Figura 56 - Difratogramas das amostras BM (a) e BMT (b)	104
Figura 57 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas às amostras B (■) e BT (▲).	105
Figura 58 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras BI (■) e BIT (▲).	106
Figura 59 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras BM (■) e BMT (▲).	106
Figura 60 - Ficha cristalográfica do TiO_2 relativas aos planos cristalinos da fase anatásio	108
Figura 61 - Ficha cristalográfica do TiO_2 relativas aos planos cristalinos da fase rutilo.	109
Figura 62 - Difratogramas das amostras Ti (a), TiI (b), e TiM(c)	109

Figura 63 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras Ti (■), Til (●) e TiM (▲)	110
Figura 64 - Células unitárias das fases Rutilo e Anatásio. (ZIOLLI e JARDIM., 1998)	111
Figura 65 - Difractogramas das amostras Ti (a), Ti700 (b) e Ti900 (c).	112
Figura 66 - Difractogramas as amostras Til (a), Til700 (b) e Til900 (c).	113
Figura 67 - Difractogramas das amostras TiM (a) e TiM700 (b).	114
Figura 68 - Difractogramas das amostras de Ti700 (a), Til700 (b), e TiM700 (c).	114
Figura 69 - Difractogramas das amostras Ti (a), Ti1h500 (b), Ti1h600 (c) e Ti1h700 (d).	115
Figura 70 - Difractogramas das amostras Til (a), Til1h500 (b), Til1h600 (c), Til1h700 (d).	116

Lista de tabelas

Tabela 1 – Classificação de sistemas coloidais	23
Tabela 2 - Variação da área superficial e tamanho médio de partícula do SnO ₂ com a temperatura de calcinação (Popescu et al., 2001)	39
Tabela 3 - Efeitos da recalcinação no tamanho da partícula (amostra 5 mol L ⁻¹) (Cirera et al., 1999)	47
Tabela 4 - Parâmetros de síntese e resultados obtidos para as amostras de SnO ₂ preparadas a partir do ataque do Sn ⁰ com HNO ₃ .	52
Tabela 5 - Parâmetros de síntese e resultados obtidos para as amostras de SnO ₂ preparadas a partir da reação de Sn ⁺⁴ com NH ₄ OH.	57
Tabela 6 - Parâmetros de síntese e resultados obtidos para as amostras de SnO ₂ preparadas a partir da reação de Sn ⁺⁴ com NaOH na presença de DDA.	61
Tabela 7 - Valores de condutividade elétrica	93
Tabela 8 - Densidade aparente, área específica, porcentagem de mudança da área específica para as amostras A, AI e AM.	96
Tabela 9 - Densidade aparente, área específica e diâmetro médio de poro para as amostras A e AT.	99

Tabela 10 - Densidade aparente, área específica e diâmetro médio de poro para as amostras AI e AIT.	100
Tabela 11 - Densidade aparente, área específica e diâmetro médio de poro para as amostras AM e AMT.	101
Tabela 12 - Densidade aparente e área específica para as amostras B, BI e BM	103
Tabela 13 - Densidade aparente e área específica de poro para as amostras B e BT.	105
Tabela 14 - Densidade aparente, área específica e diâmetro médio de poro para as amostras BI e BIT.	107
Tabela 15 - Densidade aparente e área específica e diâmetro médio de poro para as amostras BM e BMT700.	107
Tabela 16 - Densidade aparente e área específica para as amostras Ti, Til e TiM	110

1

Introdução e Justificativa

Materiais nanoestruturados, normalmente definidos na faixa de 1 a 100 nm, têm atraído muita atenção devido às propriedades físicas e químicas particulares que apresentam, tais como: propriedades óticas, magnéticas, eletrônicas, texturais e de reatividade de superfície (Alivisatos, 1996). Essas propriedades diferenciadas com relação às de compostos de mesma natureza, mas constituídos por partículas maiores, são devidas ao tamanho das partículas. A alteração dessas propriedades é chamada de “efeito quântico de tamanho”, e sua origem está relacionada ao confinamento de elétrons em pequenas regiões do espaço, com conseqüente alteração na estrutura eletrônica e nas ligações químicas do material (Maciel et al., 2003).

Por exemplo, catalisadores de ouro sempre foram caracterizados por baixa atividade, entretanto, Haruta et al. (1989) mostraram que, quando em escala nanométrica, esses catalisadores apresentavam elevada atividade na oxidação do CO a baixa temperatura, e relacionaram essa atividade justamente à faixa de tamanho das partículas. A partir de então, pesquisadores vêm buscando obter catalisadores formados por nanopartículas a fim de melhorar ou modificar a atividade ou a seletividade para uma reação particular.

Os óxidos metálicos são uma classe importante de materiais, sendo úteis para uma série de aplicações, tais como sensores de gases e na fabricação de catalisadores: dióxido de titânio, alumina, sílica, e zircônia, entre outros, são compostos amplamente utilizados tanto como catalisadores quanto como suportes catalíticos. Já os óxidos de estanho são muito empregados como sensores de monóxido de carbono, e vêm, atualmente, se destacando também como suporte de catalisadores para diversas reações de oxidação, como por exemplo, a oxidação do metanol (Niwa et al., 1995, Medeiros et al., 2000, Liu e Iglesia, 2002, e Liu et al., 2003).

Os métodos químicos mais comuns de síntese de suportes para catalisadores envolvem as técnicas sol-gel e de precipitação (Bhagwat et al., 2002). Entretanto, o método sol-gel envolve alcóxidos, que são precursores caros e muito reativos (Yamagata, 2004). Além disso, ambos os métodos não promovem, sem a presença de surfactantes, a formação de partículas com

tamanho controlado (Adachi et al., 2000, Pavasupree et al., 2005, e Park et al., 2005).

De uma forma geral, as propriedades dos óxidos metálicos, tais como tamanho e morfologia das partículas, estrutura cristalina, distribuição do tamanho dos poros, condutividade elétrica, e área superficial estão inter-relacionadas e, frequentemente, dependem dos métodos de preparação utilizados e de seus respectivos parâmetros experimentais (Ristic et al., 2002). Com o intuito de se melhorar as propriedades físico-químicas dos óxidos metálicos, levando-se em consideração a finalidade a que se destinam, os mais diversos métodos de obtenção desse óxido vêm sendo descritos na literatura. De fato, as propriedades estão relacionadas às variações efetuadas nos métodos durante as preparações, como por exemplo, dos precursores utilizados, da temperatura e da atmosfera de tratamento, do pH das soluções, e do uso de meio aquoso ou orgânico.

Recentemente, nanopartículas suportadas em óxidos metálicos suportados têm sido obtidas utilizando-se sistemas coloidais, mais especificamente microemulsões, as quais parecem favorecer a obtenção de amostras em escala nanométrica e bem homogêneas quanto à distribuição do tamanho (Kim et al., 1998, Ingelsten et al., 2002, Hayashi et al., 2002, e Agrell et al. 2003). Entretanto, apesar da crescente e marcante importância do desenvolvimento de métodos de síntese de catalisadores e suportes catalíticos nanoestruturados, poucos trabalhos referentes à obtenção de óxidos metálicos por esses sistemas de microemulsão estão descritos na literatura. Assim sendo, nesse trabalho pretende-se estudar e desenvolver métodos de preparação de óxidos metálicos por microemulsão e por outros métodos descritos na literatura a fim de se obter materiais com propriedades diferenciadas.

2

Revisão Bibliográfica

Nesta etapa são apresentados aspectos da química de sistemas coloidais necessários para um melhor entendimento dos sistemas de microemulsão. Também são apresentados alguns trabalhos relacionados à obtenção de óxidos metálicos usando-se esses sistemas.

2.1. Alguns conceitos sobre a química dos sistemas coloidais

Segundo Castellan (1986), uma dispersão coloidal pode ser definida como uma suspensão de partículas finamente divididas, de 1 a 1000 nm de diâmetro, denominada fase dispersa ou, simplesmente, colóide, em um meio contínuo, chamado de meio ou fase dispersante. As definições de outros autores, como por exemplo, de Shaw (1975) e de Everett (1988), vão ao encontro do que Castellan (1986) propõe, porém acrescentam outros conceitos e classificações. Shaw (1975) sugere uma subdivisão dos tipos de sistemas coloidais, conforme mostra a Tabela 1. Para Everett (1988), sistemas coloidais podem ser definidos como uma classe intermediária de materiais, que está entre os sistemas “molecularmente” dispersos e os sistemas com partículas dispersas, ou seja, embora um componente (fase dispersa), na faixa de 1 a 1000 nm, esteja finamente disperso no outro (meio dispersante), o grau de subdivisão não se aproxima de misturas moleculares simples. Além disso, Castellan (1986) classifica géis como sistemas coloidais estáveis e liofílicos, ou seja, aqueles nos quais o meio dispersante e a fase dispersa possuem grande afinidade; e sóis, como sistemas menos estáveis e liofóbicos, nos quais, praticamente, não há afinidade entre o meio dispersante e a fase dispersa, enquanto que para Everett (1988), sóis são sistemas coloidais de finas partículas sólidas em meio líquido, e géis, sistemas coloidais de macromoléculas em meio líquido.

Tabela 1 – Classificação de sistemas coloidais. Shaw (1975).

Fase dispersa	Fase dispersante	Nome do sistema coloidal	Exemplos
Líquido	Gás	Aerossol líquido	Névoas, sprays líquidos
Sólido	Gás	Aerossol sólido	Fumaça, poeira
Gás	Líquido	Espuma	Espumas em soluções de sabões
Líquido	Líquido	Emulsão	Leite, maionese
Sólido	Líquido	Sol ou suspensão coloidal	Ouro coloidal, pasta de dente
Gás	Sólido	Espuma sólida	Poliestireno expandido
Líquido	Sólido	Emulsão Sólida	Pérola
Sólido	Sólido	Suspensão sólida	Plásticos pigmentados

Castellan (1986) sugere que a estabilidade das dispersões coloidais esteja diretamente relacionada às cargas elétricas, que fazem com que a fase dispersa tenda a ficar em suspensão, enquanto Shaw (1975) realça a importância da energia de superfície que esses sistemas apresentam. Para Everett (1988), uma dispersão coloidal representa um estado de maior energia que o estado dos mesmos materiais quando estes estão simplesmente agregados. Portanto, a questão principal para a estabilidade de uma dispersão coloidal é o quê, ou quais parâmetros, interferem nas barreiras de energia que impedem a quebra do estado coloidal. Como exemplos são citados: a temperatura, a pressão, e o meio dispersante, dentre outros. Ainda segundo seus conceitos, uma característica importante de sistemas dispersos é a grande área da interface entre a fase dispersa e o meio dispersante. Afastar os componentes da fase dispersa entre si, e mantê-los afastados, apesar de ser imprescindível para a manutenção do sistema coloidal, requer energia, pois há, originalmente, forças de atração entre suas unidades.

Como se observa, diferentes autores conceituam sistemas coloidais, sóis, e géis, de formas distintas entre si. No presente trabalho, optou-se pelas definições mais recentes de Everett (1988). Assim, a fase dispersa pode ser qualquer sistema composto por unidades com tamanhos entre 1 e 1000 nm, sejam partículas, gotículas, etc. que estejam contidas em um outro meio, chamado de meio dispersante. Alguns dos parâmetros associados à estabilidade dos sistemas coloidais são discutidos adiante.

2.1.1. Forças entre as unidades da fase dispersa

A energia de atração entre duas unidades da fase dispersa que se afastam diminui muito mais lentamente do que entre unidades menores, como por exemplo, moléculas simples. A separação entre as unidades é mais difícil no início, quando ainda estão muito próximas. Somente após cerca de 10 nm de afastamento, as interações começam a desaparecer mais rapidamente. Devido a este efeito, chamado de *efeito de retardamento*, ao se manter as unidades da fase dispersa afastadas umas das outras, mantêm-se uma menor energia no sistema e conseqüentemente, a estabilidade da dispersão coloidal.

2.1.2. Efeito da interação fase dispersa / meio dispersante

O cálculo das forças de interação entre a fase dispersa e o meio dispersante e sua relação com a natureza das suas unidades formadoras tem sido, majoritariamente, um problema teórico. Mas, de uma forma geral, quanto mais similares quimicamente são o meio dispersante e a fase dispersa, maior é a interação e mais difícil a estabilização da dispersão coloidal.

2.1.3. Forças eletrostáticas

As superfícies das unidades da fase dispersa podem se tornar carregadas eletricamente por alguns mecanismos, tais como: ionização devido a variações de pH, adsorção diferenciada de íons de cargas contrárias, ou dissolução também diferenciada de íons de cargas contrárias que constituem a unidade da fase dispersa. Normalmente, todas as unidades da fase dispersa de um sistema coloidal apresentam a mesma carga elétrica, o que as mantém em suspensão, uma vez que sofrem repulsão elétrica continuamente. Portanto, qualquer alteração no meio dispersante, seja pela adição de eletrólitos, seja pela variação de pH, que altere as cargas elétricas superficiais das unidades da fase dispersa, levam a alterações na estabilidade de sistemas coloidais.

2.1.4. Repulsão estérica

Supondo que uma camada polimérica compacta, que não se desloque devido a colisões, esteja adsorvida a uma unidade da fase dispersa, conforme mostrado na Figura 1, sua presença poderá afetar a interação entre duas unidades da fase dispersa, basicamente, de dois modos distintos: se a camada polimérica for semelhante quimicamente ao meio dispersante não haverá influência na interação entre as unidades da fase dispersa, porém a distância entre os dois centros será maior, o que proporcionará uma menor atração do que quando não houver adsorção da camada polimérica. Por outro lado, se a camada polimérica for semelhante ao núcleo da unidade da fase dispersa, haverá apenas um efeito de aumento desta unidade, que, por sua vez, promoverá uma atração mais intensa entre as unidades da fase dispersa se comparada a uma situação em que estas unidades não estejam adsorvidas. Portanto, apenas quando a camada polimérica possuir propriedades semelhantes ao meio dispersante haverá aumento da estabilidade dos sistemas coloidais.

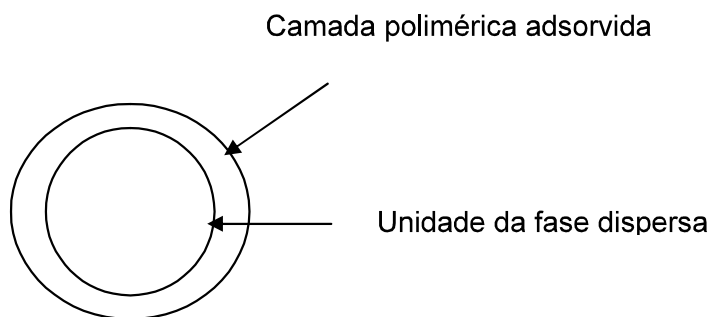


Figura 1 – Esquema simplificado de unidade de fase dispersa adsorvida por uma camada polimérica compacta.

2.1.5. Sistemas Micelares e Microemulsões

Segundo Everett (1988), sistemas micelares são colóides de associação, ou seja, sistemas coloidais nos quais há formação das unidades da fase dispersa, mas as estruturas formadas são usualmente levadas, por fatores energéticos e geométricos, a um tamanho reduzido, de poucos nanômetros. Alguns fatores que favorecem a estabilidade desses sistemas são: a) tensão

superficial da fase dispersa e do meio dispersante baixas, que pode ser obtida através da adição de surfactantes; b) repulsão das duplas camadas elétricas entre as unidades da fase dispersa, obtida, por exemplo, utilizando-se agentes emulsificantes iônicos; c) volume relativamente pequeno da fase dispersa, para favorecer a formação de gotículas pequenas; d) gotículas pequenas, pois são mais estáveis que gotas grandes em função da razão área / volume; e e) viscosidade do meio dispersante elevada, o que diminui o número de colisões, retardando uma possível floculação e/ou sedimentação.

Dos possíveis sistemas coloidais existentes descritos anteriormente, as emulsões têm papel destacado neste trabalho, haja vista o processo de síntese de óxidos metálicos que se baseia nos sistemas de microemulsões que, além de serem sistemas micelares, podem ser considerados emulsões nas quais a fase dispersa encontra-se em tamanho bastante reduzido.

Uma microemulsão pode ser definida como um sistema contendo água, um líquido imiscível em água, genericamente chamado de óleo, e um surfactante. Os surfactantes são moléculas que possuem duas regiões distintas: uma apolar, e a outra, polar ou iônica. Essas moléculas podem, por exemplo, provocar a estabilidade de uma emulsão ao formar um filme adsorvido em torno das unidades da fase dispersa, diminuindo sua energia interfacial e impedindo sua coalescência e floculação, e, como consequência, como “templates” de componentes inorgânicos durante procedimentos de sínteses (Wang, Y et al. 2001). Ao se aumentar a cadeia apolar de um surfactante, a tendência é que micelas sejam formadas mais facilmente. Por exemplo, segundo Everett (1988), o aumento de dois grupamentos metila na cadeia de um surfactante pode reduzir dez vezes a concentração micelar crítica, que é a concentração de surfactante na qual começa a haver formação de micelas.

A estrutura interna de uma microemulsão, em uma temperatura fixa, é determinada pela razão entre seus componentes. Conforme ilustra a Figura 2, uma variação na proporção entre os componentes permite obter desde um sistema bifásico até um sistema contendo gotículas muito pequenas, ou seja, a microemulsão. Quando se tem mais água que óleo, a temperaturas baixas, a microemulsão é formada por micelas normais, onde a extremidade hidrofílica do surfactante fica orientada para a parte exterior. Nesse caso, o sistema é denominado microemulsão óleo-em-água. Com o aumento da quantidade de óleo, a microemulsão é destruída, perdendo, portanto, a aparência macroscópica homogênea, e a solução resultante dependerá da temperatura e da concentração

do surfactante (solução bifásica ou bicontínua). Ao se utilizar concentrações elevadas de óleo (próximo a 100%), tem-se novamente uma solução com aparência homogênea, ou seja, novamente uma microemulsão, agora denominada microemulsão água-em-óleo, formada por micelas reversas, nas quais a extremidade hidrofílica do surfactante fica orientada para a parte interior, também chamadas de micelas reversas (Eriksson, 2004).

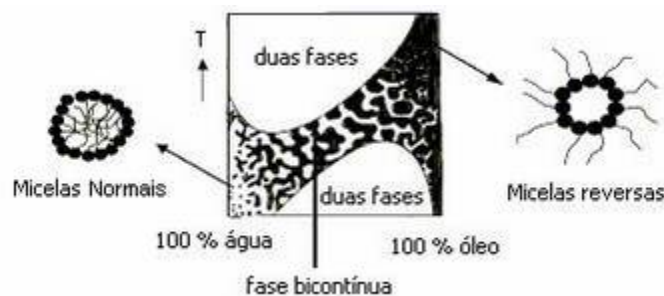


Figura 2 - Esquema simplificado de uma microemulsão em função da temperatura e da concentração de água (Eriksson, 2004).

As microemulsões podem ser descritas, portanto, como sistemas homogêneos, isotrópicos e estáveis de uma fase aquosa em uma fase orgânica contínua. As gotículas formadas possuem tamanhos na faixa de 1 a 150 nm de diâmetro. Quando um íon de um metal é incorporado na fase aquosa da microemulsão, por exemplo, estará em uma reduzida região aquosa rodeada por óleo e, então, reações químicas podem ocorrer quando essas gotículas, contendo os reagentes (íons) desejados, colidem umas com as outras. Para que haja contato entre as fases aquosas há necessidade da ruptura da estrutura das gotículas, ou seja, desestabilização do sistema coloidal. Para isso, normalmente são utilizadas substâncias altamente polares, capazes de romper essas estruturas, permitindo o contato dos reagentes dos seus interiores. Cada uma dessas gotículas pode, então, ser considerada um “reator” em tamanho nanométrico, originando, possivelmente, partículas sólidas nanométricas.

Para a preparação de óxidos metálicos utilizando-se esse método, por exemplo, são preparadas microemulsões dos íons precursores, normalmente de sais ou hidróxidos, seguindo-se uma posterior mistura das microemulsões e quebra das estruturas, seja pela adição de um solvente polar, ou mesmo por agitação mecânica intensa. Após a reação, seguem-se as etapas de lavagem, secagem e calcinação em temperaturas apropriadas, levando à formação do óxido desejado na forma de pó. Como as reações ocorrem em domínios

nanométricos, são esperadas uma maior homogeneidade e um menor tamanho e grau de aglomeração das partículas assim formadas (Porta, 2002).

2.2.Obtenção de óxidos pelo método de microemulsão

Masui et al. (1998) prepararam óxidos mistos de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ pelo método de microemulsão. Em seus estudos, foram preparadas duas microemulsões com fases aquosas de soluções distintas, uma de nitrato de cério e de zircônio, e outra de amônia. Ambas as microemulsões foram preparadas utilizando-se ciclohexano como fase orgânica, polioxietileno (10) octilfenil éter (OP-10) como surfactante, e álcool n-hexílico como co-surfactante para, segundo os autores, facilitar a dissolução do OP-10 na fase orgânica. Após mistura, sob agitação, das duas microemulsões que continham as fases aquosas de cério e zircônio e de amônia, houve formação de um sistema coloidal. As partículas assim obtidas foram separadas por centrifugação e lavadas com álcool metílico, água deionizada e acetona, e o precipitado obtido foi seco. Como resultado, as partículas de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ apresentaram-se uniformes, com alta área superficial, $285 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, e tamanho médio de partícula de 4 nm. Os autores utilizaram esses óxidos para preparação de catalisadores suportados em Al_2O_3 que foram testados na oxidação de CO e comparados com o desempenho do catalisador $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ preparado pelo método convencional de precipitação. O catalisador preparado por microemulsão, mesmo quando tratado a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h, apresentou uma atividade muito superior ao catalisador preparado pelo método de precipitação, apresentando uma conversão de 50 % do CO em temperaturas da ordem de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ mais baixas. Os autores concluíram que essa maior atividade está, muito provavelmente, relacionada aos menores tamanhos de partículas de $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ obtidos pelo método de microemulsão.

Lee et al. (1999) produziram ZrO_2 pela mistura de duas microemulsões. Os autores utilizaram duas microemulsões água em óleo com fases aquosas, uma de amônia e a outra, de oxiacetato de zircônio. Como fase orgânica, foi utilizado heptano e como surfactantes, Span 85 (Sorbitan trioleato, $\text{C}_{60}\text{H}_{108}\text{O}_6$), Arlacel 83 (Sorbitan sesquioleato, $\text{C}_{66}\text{H}_{130}\text{O}_{18}$), Span-80 (Sorbitan monooleato, $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6$), e Span-40 (Sorbitan monopalmitato, $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_6$). Em seus trabalhos verificaram a influência do tipo e da concentração dos surfactantes, a razão volumétrica e a concentração das fases aquosa e orgânica, e o tempo de formação da microemulsão. Os autores observaram que a variação dos

surfactantes afeta a estabilidade das microemulsões e a morfologia das partículas de ZrO_2 obtidas. Entretanto, os autores não deixam claro qual a razão para a observação desses efeitos.

Wu et al. (2005) sintetizaram óxidos mistos de $Ce_{0,67}Zr_{0,33}O_2$ pelos métodos de microemulsão, sol-gel, tratamento hidrotérmico e co-precipitação. No método de microemulsão, foram utilizadas soluções dos nitratos dos metais correspondentes, como fase aquosa, e hexano, como fase orgânica. Entretanto os autores não citam o surfactante utilizado e nem a substância usada para reagir com as soluções que continham os metais e formar os óxidos de interesse. A amostra preparada por microemulsão, quando comparada com as preparadas pelos outros métodos, foi a única que manteve suas propriedades redox após tratamento térmico a 950 °C por 20 h, possivelmente devido a sua alta área superficial e a sua homogeneidade estrutural, o que levou os autores a inferirem que o método de microemulsão destaca-se na síntese de óxidos de CeO_2 - ZrO_2 quando essas propriedades são desejadas.

Bai et al. (2005) prepararam CeO_2 com morfologias diferentes a partir da decomposição térmica a 80 e 180 °C de hidroxicarbonatos de cério, que, por sua vez, foram preparados por uma rota de microemulsão, seguida de centrifugação, lavagem com água deionizada e com etanol, secagem a 80 °C e calcinação a 450 °C por 2 h em N_2 e também por 2 h em ar. Os autores utilizaram duas microemulsões com fases aquosas distintas, uma, de nitrato de cério, e a outra, de ureia. Em ambas as microemulsões utilizaram nonilfenoletoxilato (TX-10) como surfactante, ciclohexano como fase orgânica, e n-butanol, como co-surfactante. Desta forma foram obtidas partículas de CeO_2 com distribuição homogênea de tamanho e diâmetros da ordem de 15 nm.

Partículas de TiO_2 foram preparadas por Li e Wang (1999) através do método de microemulsão. Como fase orgânica foi utilizado ciclohexano, e, como surfactante não-iônico, uma mistura de éteres poli(oxietileno)₅ nonilfenólico (NP5) e poli(oxietileno)₉ nonilfenólico (NP9). Duas microemulsões foram preparadas: uma contendo solução aquosa de $TiCl_4$, e outra contendo solução aquosa de NH_4OH . Para o preparo das microemulsões, a fase orgânica, o surfactante e a fase aquosa foram misturados a 13 °C. Posteriormente, as microemulsões contendo $TiCl_4$ e NH_3 foram misturadas, levando à formação de partículas de TiO_2 . Utilizando esse método, os autores obtiveram uma distribuição de tamanho de partículas na faixa de 2 a 12 nm, com tamanho médio igual a 5 nm.

Zhang e Gao (2002) prepararam TiO_2 através da hidrólise de alcóxido de titânio em micelas. Para isso, uma solução de $Ti(OC_3H_7)_9$ em isopropanol foi

lentamente adicionada, sob agitação, em uma microemulsão água em óleo preparada a partir de Span 80, como surfactante, tolueno, como fase orgânica e água. O precipitado formado foi lavado, repetidamente, com água deionizada, seco e calcinado a 350 e 500 °C para produzir TiO₂. Segundo os autores, foram obtidas partículas em escala nanométrica, na faixa de 20 a 50 nm,

Hong et al. (2003) também sintetizaram nanopartículas de TiO₂ pelo método de microemulsão. Para obtenção do precipitado de TiO₂, os autores partiram da hidrólise do TTIP (tetraisopropóxido de titânio) em uma microemulsão contendo, como fase aquosa, uma solução de TTIP, como fase orgânica, ciclohexano e, como surfactante, AOT (dioctil sulfosuccinato de sódio). Em seus estudos também foram preparadas partículas de TiO₂ - SiO₂ a partir da hidrólise do TEOS (tetra-etil-ortossilicato) como fonte de sílica e do TTIP, como fonte de titânio, utilizando o mesmo sistema de microemulsão descrito para o preparo do TiO₂. As reações de hidrólise ocorreram a 30 °C. O precipitado foi centrifugado, lavado com etanol e seco a 105 °C por 12 h. Posteriormente, a partir do precipitado seco, foram geradas cinco amostras calcinadas por 3 h cada uma e diferenciadas pelas temperaturas de calcinação: 400, 500, 600, 700 e 800 °C. As amostras de TiO₂ - SiO₂ apresentaram valores de área específica, obtidos pelo método BET, e de tamanho de partículas da ordem de 200 m²g⁻¹ e de 10 nm, respectivamente, para a amostra calcinada a 500 °C.

Wang, J et al. (2004) sintetizaram TiO₂. Para isso, os autores partiram de duas microemulsões com fases aquosas distintas, uma contendo solução de TiCl₄ e a outra contendo solução de NH₄OH. Em ambas as microemulsões foram utilizados ciclohexano e NPE-10 (nonilfenoletoxilato) como fase orgânica e surfactante, respectivamente. As microemulsões foram, então, misturadas sob forte agitação por 1 h. Os autores observaram a formação de Ti(OH)₄ e, então, adicionaram 10 mL de solução de NaCl, também sob agitação por 1 h, a fim de facilitar a recristalização dos cristais de TiO₂, já que, segundo os autores, a adição do NaCl diminui a temperatura de transição entre as fases anatásio e rutilo do TiO₂. Após essa etapa, a amostra foi dividida e calcinada a 550 e a 750 °C por 3 h. Desta forma, foram obtidos fios finos de TiO₂ com diâmetros de 100 nm e pouco mais de 1 mm de comprimento, observados por microscopia eletrônica de transmissão.

Zhang et al. (2004) sintetizaram Al₂O₃ através da hidrólise de tri-sec-butóxido de alumínio na presença do surfactante CTAB (brometo de cetil-trimetil-amônia) utilizando a técnica de microemulsão. A fase orgânica, 1,3,5-trimetilbenzeno (TMB), foi adicionada a uma solução aquosa de CTAB e

etanol sob agitação para formar a microemulsão. Posteriormente, foi adicionado o tri-sec-butóxido de alumínio à microemulsão e o pH ajustado em 9 com solução de hidróxido de amônio. A mistura foi agitada em temperatura ambiente por 24 h. O material assim obtido foi lavado com água destilada, seco em vácuo por 12 h e mantido sob refluxo por 10 h a 80 °C para extração do surfactante, após adição de etanol acidificado. Então, o produto foi calcinado a 500 °C por 3 h em ar. O material resultante apresentou mesoporos, com estrutura desordenada e com tamanho de partícula da ordem de 20 nm e estreita distribuição, além de uma alta área superficial, 407 m²g⁻¹.

Herrig e Hempelmann (1996) prepararam óxidos metálicos de TiO₂ e ZrO₂ e ternários de BaTiO₃, BaZrO₃, SrTiO₃ e SiZrO₃ com tamanhos de partículas nanométricos usando o método de microemulsão. As microemulsões utilizadas consistiam em ciclohexano, água e polioxietileno lauril éter (Brij-30), como surfactante. Após lenta adição da microemulsão sobre uma solução contendo os alcóxidos dos metais de interesse, ocorreu uma reação de policondensação, seguida de formação de gel e, então, a mistura foi agitada por 15 min. Dessa forma, os autores obtiveram para os óxidos formados, tamanhos de cristalitos na faixa de 9 a 19 nm, utilizando a técnica de difração de raios X, e o tamanho das partículas, em torno de 20 nm, por microscopia eletrônica de varredura. Foi observada uma estreita distribuição de tamanho de partícula para o óxido ternário de BaTiO₃, que fora sintetizado utilizando-se baixas temperaturas por microemulsão.

Song e Kim (2000) sintetizaram SnO₂ a partir do método de microemulsão e de precipitação. Para o primeiro método, foram utilizados dioctil sulfosuccinato de sódio (AOT), como surfactante e n-heptano, como fase orgânica. Os autores prepararam dois tipos de microemulsão (tipo 1 e tipo 2) que se diferenciaram pelas fases aquosas, a tipo 1 contendo uma solução aquosa de SnCl₄, e a tipo 2, uma solução de NH₃. Foi utilizada uma razão molar água / surfactante igual a 15 e a razão entre os volumes de fase aquosa e de fase orgânica foi de 0,054 para os dois tipos de microemulsão. Após agitação de cada uma das misturas, separadamente, até formação das respectivas microemulsões tipo 1 e tipo 2, estas foram misturadas e mantidas sob agitação por 3 h. O precipitado obtido, após floculação com acetona e centrifugação a 8500 rpm por 30 min, foi lavado com n-heptano para eliminar o excesso de AOT, seco a 100 °C por 24 h e calcinado por 2 h a 600 °C. A amostra assim preparada apresentou partículas com arranjos compactos e uniformes, com diâmetros na faixa de 30-70 nm, obtidos por microscopia eletrônica de varredura, e valor de área superficial igual

a $86 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, obtido pelo método BET. A Figura 3 mostra as mudanças nos valores de área superficial em função da temperatura de calcinação para as amostras obtidas pelos métodos de precipitação e de microemulsão. Os autores observaram que o SnO_2 preparado pelo método da microemulsão apresenta um pequeno aumento da área superficial em função da temperatura de calcinação na faixa de 200 até 600 °C e, após, uma diminuição continuada da área superficial até 800 °C. Song e Kim (2000) sugerem que, para a amostra preparada pelo método de microemulsão, o pequeno aumento na área superficial na faixa de temperaturas de calcinação de 200 a 600 °C se deve à saída do surfactante AOT dos poros do SnO_2 . Esse estudo também mostra que há diferenças na distribuição de volume de poros, sendo uma distribuição monomodal, com poros maiores para a amostra preparada por precipitação, e bimodal com poros menores, para a amostra preparada por microemulsão. Os autores acreditam que os resultados obtidos em seus estudos podem ser explicados devido ao fato de que, quando se usa o método da microemulsão, o SnO_2 é formado de um modo mais controlado, em domínios nanométricos. Por outro lado, SnO_2 formado pelo método de precipitação, é obtido através do crescimento e agregação das partículas e conseqüente precipitação, dificultando o controle do tamanho de suas partículas.

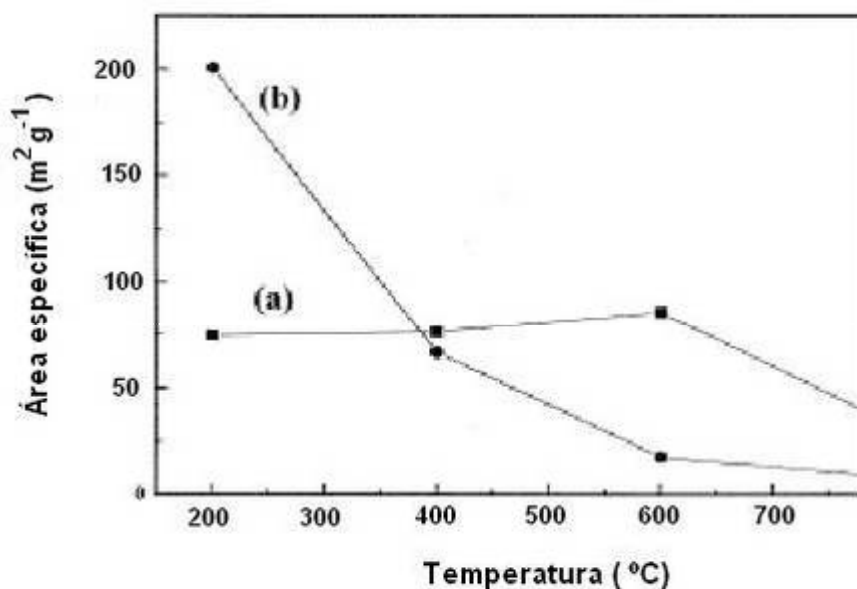


Figura 3 - Mudanças na área específica em função da temperatura de calcinação para os óxidos obtidos pelos diferentes métodos: (a) microemulsão e (b) precipitação (Song e Kim, 2000).

Chen e Gao (2004) prepararam SnO₂ nanoestruturado através da técnica de microemulsão controlando-se a temperatura da reação. O preparo da microemulsão seguiu o procedimento típico, em que CTAB, usado como surfactante, e ureia são dissolvidos em uma mistura de n-pentanol / n-hexano e, posteriormente, adiciona-se uma solução aquosa de SnCl₄, obtida a partir da dissolução de SnCl₄.5H₂O em água destilada. Após agitação por 45 min, a microemulsão obtida é mantida, em autoclave, a 130 °C por 6 h (1ª amostra), 130 °C por 15 h (2ª amostra) e a 150 °C por 15 h (3ª amostra). Os precipitados foram levados a um evaporador rotativo sob pressão reduzida para remoção dos reagentes orgânicos e repetidamente lavados com água e etanol para remoção do surfactante e outras impurezas. Os produtos foram, então, secos a 100 °C por 2 h. Dessa forma, os autores obtiveram SnO₂ com diâmetros de partículas da ordem de 3 nm, medidos por microscopia eletrônica de transmissão e área superficial variando de 118 a 169 m²g⁻¹, calculadas pelo método BET.

Assim, verifica-se que o procedimento de obtenção de óxidos metálicos pelo uso de microemulsões pode ser descrito da seguinte forma: preparam-se duas microemulsões, cada uma formada pela adição, sob agitação intensa e contínua, de uma fase aquosa, um surfactante, uma fase orgânica. Essas duas microemulsões diferenciam-se no conteúdo das fases aquosas, uma contém o íon do metal de interesse e, a outra, o agente precipitante, que é a substância usada para reagir com o íon do metal de interesse e, após secagem ou calcinação, formar o óxido desejado. Após a mistura, sob agitação, dessas duas microemulsões, adiciona-se, lentamente, uma substância polar para que haja o rompimento da estrutura micelar e, assim, os conteúdos das microemulsões (íon do metal e agente precipitante) entrem em contato de forma gradual, permitindo a reação química de interesse. A Figura 4 ilustra, de forma simplificada, as etapas envolvidas no referido processo.

Ao longo dos últimos anos, vários pesquisadores vêm utilizando os mais variados métodos de obtenção de SnO₂, haja vista a importância que esse óxido vem adquirindo devido a suas mais diversas aplicações, desde pigmento para tintas até sensores de gás (Toledo-Antônio et al., 2003 e Zhu et al., 2001). Recentemente, esse óxido vem se destacando devido ao seu desempenho como suporte para catalisadores em algumas reações, como a redução seletiva de NO por hidrocarbonetos, a oxidação seletiva de metanol a formaldeído, etc. Dentre os métodos mais empregados podem ser citados os seguintes: a coprecipitação, o método sol-gel, a condensação de fase gasosa, pirólise e

oxidação de Sn^0 (Maciel et al., 2003). Além desses, cabe citar os que empregam precursores poliméricos e rotas hidrotérmicas. Os resultados obtidos de alguns desses estudos resultam em diferenças nas propriedades físico-químicas dos óxidos, que são mostradas a seguir.

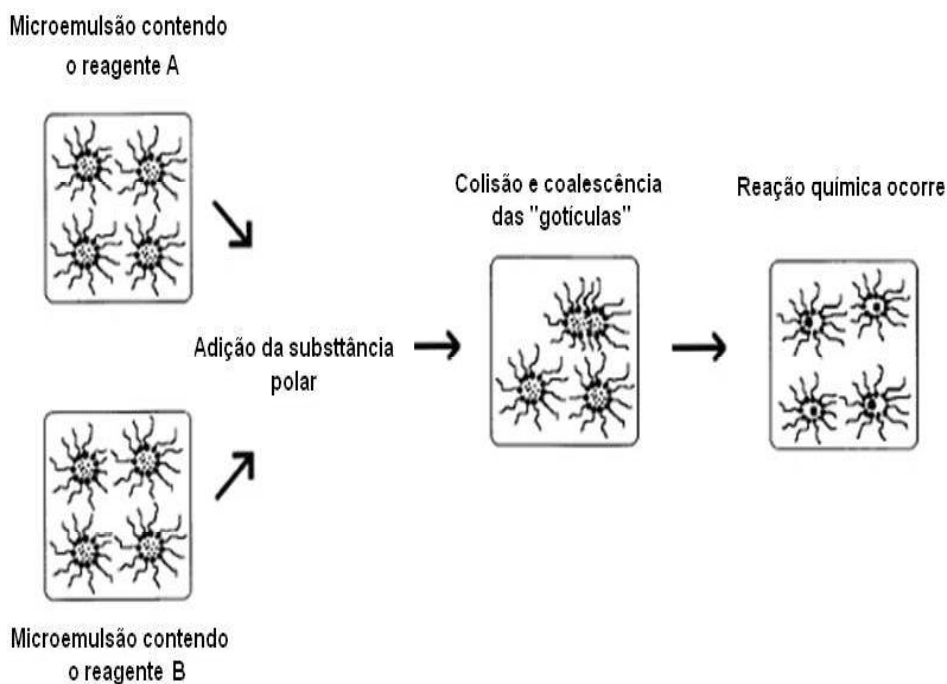


Figura 4 - Esquema simplificado de reação em sistemas de microemulsão (Eriksson, 2004).

2.3. Obtenção de SnO_2

Donaldson e Fuller (1968) estudando as propriedades do SnO_2 como trocador de íons partiram da adição de ácido nítrico quente (35 % em peso) sobre estanho metálico de alta pureza. O precipitado formado foi filtrado, lavado com água destilada até o pH das águas de lavagem atingir valores entre 5 e 6 e, então, o precipitado foi seco a 30 °C. Em seus estudos, não foram citadas as propriedades texturais e estruturais do óxido após calcinação assim como a temperatura utilizada durante o ataque ácido na etapa de preparo das amostras.

Na análise dos efeitos da estrutura e do suporte de catalisadores de molibdênio na oxidação seletiva de dimetil éter (DME) para formação de

formaldeído, Liu et al. (2003) prepararam o suporte SnO₂ a partir da adição de amônia a uma solução de cloreto de estanho IV. O precipitado formado foi lavado com água deionizada até remoção de todo Cl⁻ e, após impregnação seca com (NH₄)₂Mo₂O₈, seco 120 °C. O sólido resultante foi tratado em fluxo de ar seco a 500 °C por 3 h. Porém, em seu trabalho, não foram apresentados resultados tais como área superficial e tamanho de partícula do SnO₂ antes da impregnação com o sal de molibdênio.

Em estudos para caracterização de sistemas Mo-Sn-O, Herrmann et al. (2002) prepararam catalisadores à base de SnO₂ através da adição lenta e simultânea de duas soluções, uma de SnCl₄, e outra de NH₄OH, em uma solução de (NH₄)₂Mo₇O₂₄. O pH foi mantido igual a 10 durante toda a precipitação. O sólido obtido foi seco a 110 °C e calcinado a 500 °C por 16 h. Usando o mesmo procedimento para o preparo do catalisador, os autores prepararam uma amostra de SnO₂. Os valores de área superficial e de tamanho de partícula obtidos para a amostra de SnO₂ foram 34 m²g⁻¹ e 9,0 nm. Os autores observaram uma diferença significativa da condutividade elétrica a 270 °C em função da pressão parcial de O₂ para os sistemas preparados, apesar da presença de cristais de SnO₂ em ambos, conforme Figura 5. Os autores sugerem que a presença de espécies de Mo no sistema Mo-Sn-O pode inibir a redução do SnO₂. Desta forma, as espécies de Mo dispersas seriam aquelas responsáveis pelo comportamento elétrico desse sistema.

Investigando a influência da temperatura de calcinação do SnO₂ na preparação de catalisadores para oxidação de CO em baixas temperaturas, Grass e Lintz (1995) sintetizaram óxido de estanho IV a partir da adição de grãos de estanho metálico em ácido nítrico em temperatura ambiente. O precipitado formado foi lavado e seco a 80 °C por uma noite. Então, a amostra foi calcinada em temperaturas na faixa de 350 a 1000 °C, por períodos de 1 a 60 h. Em seus estudos, verificaram que ao se prolongar o tempo de calcinação de 1 para 60 h, mantendo-se a temperatura constante e igual a 350 °C, a área superficial diminuiu aproximadamente de 100 para 25 m²g⁻¹, não havendo desidratação completa do óxido, conforme Figuras 6 e 7.

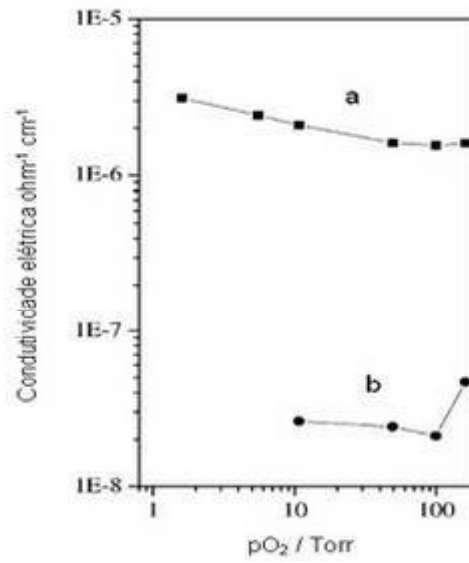


Figura 5 - Variação da condutividade elétrica dos sistemas (a) SnO₂ e (b) Mo-Sn-O em função da pressão de O₂ a 270 °C (Herrmann et al., 2002)

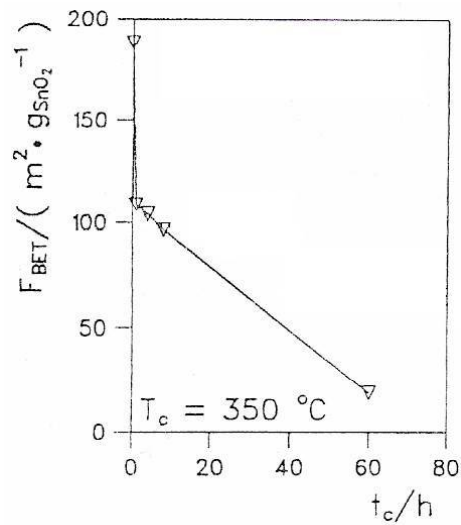


Figura 6 – Variação da área superficial do SnO₂ em função do tempo de calcinação (Grass e Lintz, 1995)

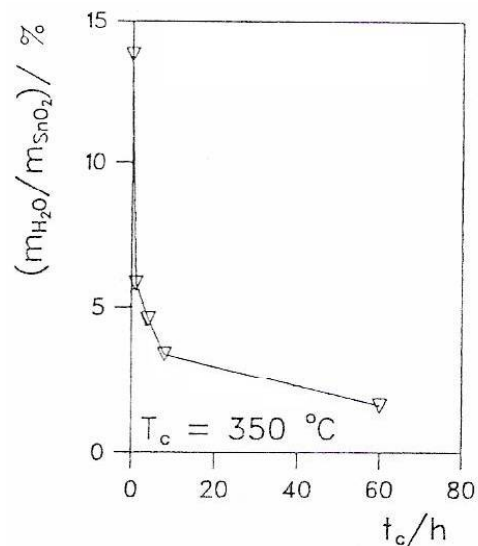


Figura 7 - Desidratação do SnO_2 em função do tempo de calcinação (Grass e Lintz, 1995)

Quando os autores mantiveram o tempo de calcinação constante e igual a 1 h e mudaram a temperatura de calcinação de 350 para 600 °C, eles verificaram variações maiores que as anteriores para a área superficial e para o teor de água. A área superficial, neste caso, diminuiu de aproximadamente 190 para 25 m^2g^{-1} , porém, nessas condições, houve desidratação completa do óxido, conforme Figuras 8 e 9. Os resultados indicaram que um aumento tanto no tempo quanto na temperatura de calcinação levam a uma diminuição da área superficial e do teor de água dos óxidos formados e que uma elevação na temperatura de calcinação tem um impacto muito maior que o prolongamento da calcinação.

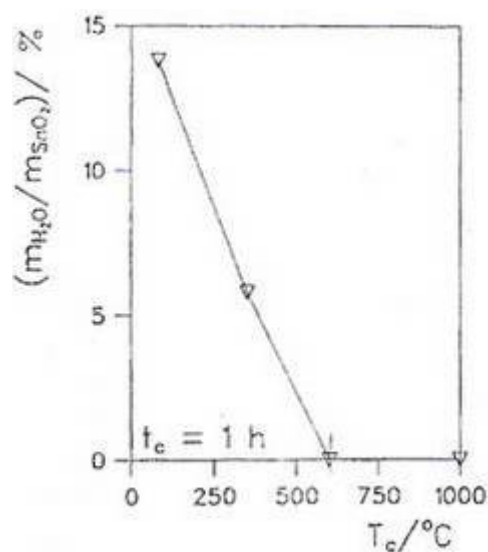


Figura 8 - Desidratação do SnO_2 em função da temperatura de calcinação (Grass e Lintz, 1995)

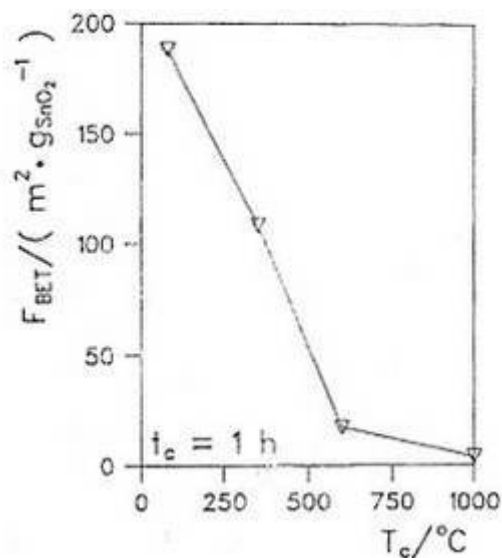


Figura 9 - Variação da área superficial do SnO₂ em função da temperatura de calcinação (Grass e Lintz, 1995)

Em estudos espectroscópicos e de condutividade elétrica do SnO₂, Popescu et al. (2001) prepararam nanopartículas de SnO₂ a partir da adição de grãos de estanho metálico em ácido nítrico com aquecimento e agitação por 12 h sem citar, em nenhum momento, a temperatura utilizada. O precipitado foi separado por centrifugação, lavado com água destilada até pH 5-6 e seco a 120 °C por 6 h. Segundo os autores, outras amostras foram preparadas usando-se o mesmo procedimento e, após secagem, foram calcinadas a 200, 300, 400 e 500 °C, nesse caso, sem informarem o tempo e a atmosfera de calcinação. Tanto para a amostra não calcinada como para a calcinada a 400 °C foi obtido SnO₂ com sistema cristalino tetragonal correspondente ao da cassiterita. A amostra não calcinada apresentou área específica de 174 m²g⁻¹ e tamanho médio de partícula de 3,1 nm. A Tabela 2 mostra os valores de área superficial e de tamanho médio de partícula obtidos para as amostras preparadas nas diferentes temperaturas de calcinação. De acordo com os resultados pode-se verificar um aumento do tamanho do cristal e uma diminuição da área específica à medida que se aumenta a temperatura de calcinação.

Tabela 2 - Variação da área superficial e tamanho médio de partícula do SnO₂ com a temperatura de calcinação (Popescu et al., 2001)

Temperatura de calcinação / °C	Área superficial / m ² g ⁻¹	Tamanho médio de partícula / nm
200	165	4,2
300	152	5,0
400	90	5,5
500	62	6,2

No mesmo trabalho, Popescu et al. também prepararam partículas de SnO₂ ainda menores, com tamanho médio de 1,6 nm, através da adição de solução 20 % de hidrazina (N₂H₄) a uma solução de SnCl₄.5H₂O (0,6 mol L⁻¹, 100 mL, pH 11). O precipitado branco obtido foi mantido por 1 semana a 100 °C sob agitação. Após lavagem com água destilada até eliminação dos íons Cl⁻, o óxido foi disperso novamente em etanol, formando uma suspensão coloidal. Após centrifugação, o sólido obtido foi seco a 120 °C por 4 h. Uma outra amostra foi preparada usando-se o mesmo procedimento e, após secagem foi calcinada a 500 °C por 12 h. Pela análise estatística dos resultados de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra não calcinada preparada por esse método, o tamanho médio de partícula foi de 1,6 nm. Enquanto que, para a amostra não calcinada preparada a partir de grãos de estanho metálico e ácido nítrico, o valor obtido foi de 2,5 nm, conforme mostra a Figura 10. Pelo método que usa a hidrazina, a área superficial obtida após calcinação a 500 °C foi de 230 m² g⁻¹, enquanto que para a amostra sem calcinação foi de 260 m² g⁻¹, o que corresponde a uma diminuição de 11 %. Já para o método envolvendo estanho metálico e ácido nítrico houve uma queda de 64 % na área específica após a calcinação, indicando que o método que usa a hidrazina apresenta uma estabilidade térmica muito maior. Esta estabilidade térmica foi explicada pelos autores através do modelo sugerido por Lifshits e Slezov (1959), no qual o crescimento do cristal é controlado pela diferença entre o potencial químico das partículas grandes e pequenas. Durante o tratamento térmico, as partículas de SnO₂ com tamanhos mais uniformes crescem mais lentamente que aquelas que têm tamanhos mais variados.

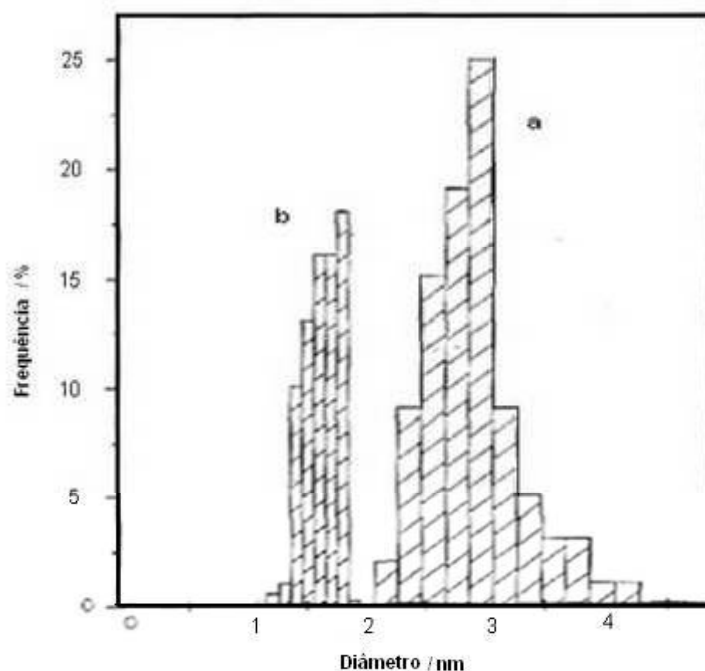


Figura 10 - Distribuição do tamanho de partículas da amostra preparada a partir de grãos de estanho metálico (a) e a partir de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (b) (Popescu et al., 2001)

Estudando as propriedades estruturais, texturais e semicondutoras do SnO_2 , Sergent et al. (2002) prepararam amostras utilizando dois métodos, a partir da oxidação de Sn^0 em HNO_3 , a fim de se obter um sólido livre de cloro, e a partir da neutralização de solução aquosa de SnCl_4 pela adição de hidrazina e consequente precipitação do óxido do metal. No primeiro método, uma solução aquosa de HNO_3 (400 mL, 34 % em volume) foi misturada com estanho metálico de alta pureza. A mistura foi aquecida sob agitação e com refluxo por 10 h. O precipitado foi separado por centrifugação, lavado com água destilada até pH igual a 6, seco a 80 °C por 24 h e a 120 °C por 15 h e calcinado a 600 °C por 10 h em fluxo de oxigênio. No segundo método, o SnO_2 foi preparado pela adição de uma solução aquosa de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (300 mL, 0,6 mol L⁻¹) à solução de hidrazina monohidratada ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (180 mL, 26 % em volume, pH = 11,0). A solução de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi gotejada sobre a solução de hidrazina sob agitação a temperatura ambiente e com refluxo por 10 dias. O precipitado foi separado por centrifugação, lavado com água destilada e etanol, seco a 110 °C por 12 h e calcinado a 600 °C por 10 h em fluxo de oxigênio. Dessa forma, algumas diferenças entre as amostras foram observadas. Após secagem, a amostra preparada a partir de Sn^0 apresentou como resultado de ensaios de adsorção de N_2 uma isoterma do Tipo I, conforme Figura 11a, indicando a presença de microporos e, após calcinação a 600 °C, uma isoterma do Tipo IV, conforme

Figura 11c, o que sugere a perda dos microporos e a formação de mesoporos. Já a amostra preparada a partir da solução de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ apresentou uma isoterma do Tipo II, conforme Figura 11b antes da calcinação, apresentando, provavelmente, microporos junto com mesoporos e, após a calcinação a $600\text{ }^\circ\text{C}$, apenas mesoporos, conforme Figura 11d. A área específica da amostra preparada a partir do ataque do estanho metálico com ácido nítrico variou de $174\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, antes da calcinação a $600\text{ }^\circ\text{C}$, para $24\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, após a calcinação, o que representa uma diminuição de 86 %. A variação na área específica da amostra preparada com o uso de hidrazina e cloreto estânico foi de 258 para $101\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, após a calcinação a $600\text{ }^\circ\text{C}$, ou seja, uma queda de 60 %. Conforme mostra a Figura 12, os tamanhos de cristalito variaram de 2,7 a 9,7 nm e de 2,7 a 4,1 nm para as amostras preparadas a partir de Sn metálico e de SnCl_4 , respectivamente.

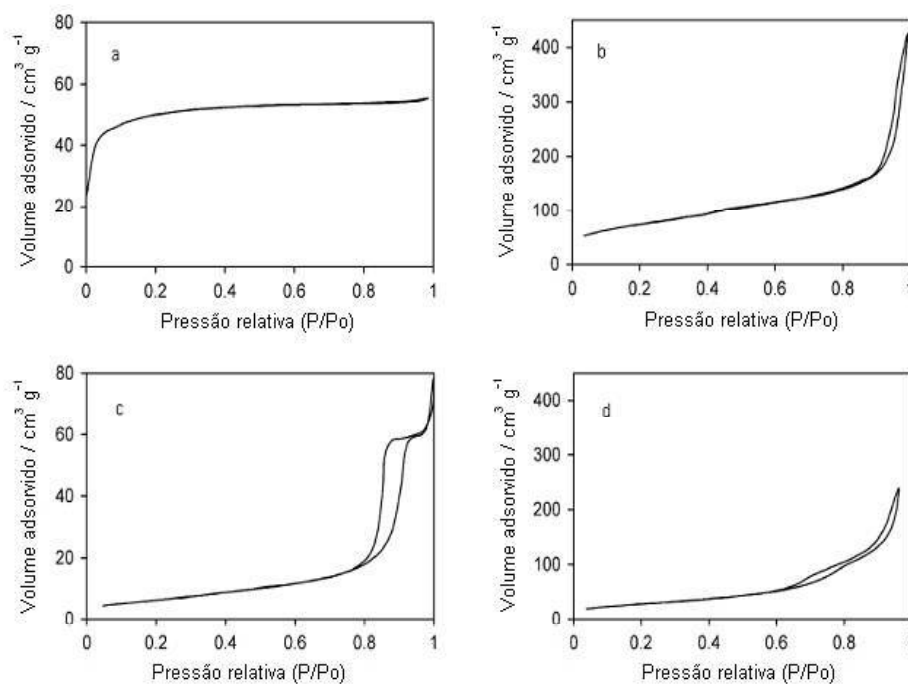


Figura 11 - Isothermas de adsorção de N_2 das amostras secas, preparada a partir de Sn^0 (a) e preparada a partir de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (b). E das amostras calcinadas, preparada a partir de Sn^0 (c) e preparada a partir de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (d) (Sergent et al., 2002)

Nesse mesmo trabalho, Sergent et al. verificaram que a distribuição do tamanho de poros a partir do método BJH para a amostra preparada usando-se Sn^0 mostrou-se monomodal, numa estreita faixa entre 8,0 e 16,0 nm, enquanto que para a amostra preparada a partir do $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi observada uma distribuição bimodal, com mesoporos numa estreita faixa de 4 a 10 nm, e numa faixa mais ampla de 10 a 38 nm, conforme Figura 13.

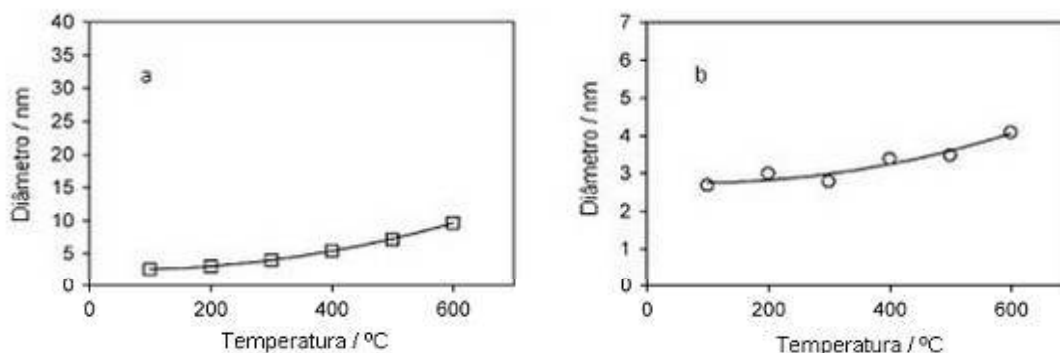


Figura 12 – Diâmetro dos cristaltos em função da temperatura de calcinação para as amostras preparadas a partir do ataque ácido do Sn⁰ com ácido nítrico (a) e a partir da reação do SnCl₄ com hidrazina (b) (Sergent et al., 2002)

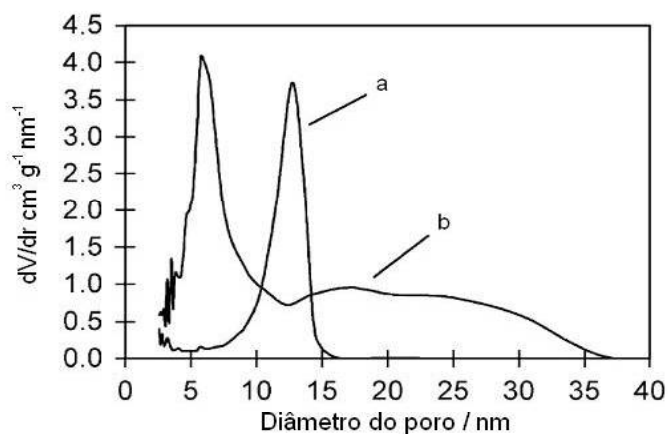


Figura 13 - Distribuição do tamanho de poros pelo método BJH para as amostras calcinadas preparadas a partir de Sn⁰ (a) e a partir de SnCl₄.5H₂O (b) (Sergent et al., 2002)

Segundo estes mesmos autores, as amostras de SnO₂ preparadas a partir de Sn⁰ e de SnCl₄.5H₂O não possuem vacâncias de oxigênio na superfície quando, após a calcinação, são resfriadas a temperaturas abaixo da temperatura ambiente. Para formação dessas vacâncias nas amostras assim resfriadas é necessário expô-las a temperaturas maiores que 400 °C sob vácuo. Neste caso, a quantidade de vacâncias formadas é a mesma para ambas as amostras. Quando os autores partiram do SnCl₄.5H₂O obtiveram um SnO₂ mais resistente à sinterização, com menor densidade aparente, maior área superficial e com composição química mais variável (não-estequiometria) após calcinação. Porém,

quando tratado sob vácuo a 500 °C, o SnO₂ preparado a partir do Sn⁰ apresenta uma maior densidade de vacâncias superficiais, mostrando que o método de preparo tem forte influência nas propriedades morfológicas e semicondutoras dos materiais pesquisados. Utilizando os resultados de espectroscopia de reflectância difusa (DRS) e o método de Karvaly, os autores calcularam a diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO, também chamada de “gap de energia” (E_g), ou seja, calcularam a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução das amostras de SnO₂ obtidas. Esses valores variaram de 2,82 a 3,65 eV e de 2,35 a 3,40 eV para as amostras preparadas a partir de Sn⁰ e SnCl₄, respectivamente, conforme Figura 14, indicando comportamentos semelhantes da E_g em função da temperatura para ambas as amostras.

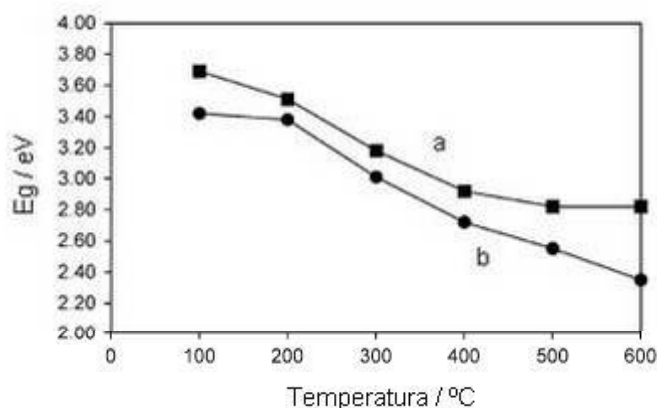


Figura 14 – Variação da E_g em função da temperatura de calcinação para as amostras preparadas a partir do ataque do Sn⁰ com HNO₃ (a) e da reação entre SnCl₄ e hidrazina (b) em função da temperatura de calcinação (Sergent et al., 2002)

Wang, Y et al. (2001) sintetizaram SnO₂ mesoporoso a partir de CTAB como “template” orgânico e SnCl₄.5H₂O e NH₄OH como precursores inorgânicos. Em seu trabalho, 5,0 g de CTAB foram misturados sob agitação a 50 mL de água deionizada até se obter uma solução homogênea que, então, foi misturada a 10 mL de uma solução, aproximadamente, 1,5 mol L⁻¹ de NH₄OH. Quando a mistura de CTAB e NH₄OH ficou homogênea, uma solução de Sn⁺⁴, obtida pela diluição de 3 g de SnCl₄.5H₂O em 50 mL de água deionizada, foi adicionada obtendo-se um valor de pH igual a 2,0. Desta forma, foi produzida uma suspensão de coloração branca. Após agitação por 5 h o produto foi mantido em repouso em temperatura ambiente por 72 h, filtrado, lavado com água destilada,

seco a temperatura ambiente e calcinado com fluxo de ar a 300, 350 e 400 °C por 1 h. Após análises por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e termogravimetria, os autores propuseram que a formação do SnO₂ mesoporoso ocorreu devido à presença de interações entre as ligações de hidrogênio do “template” com as espécies Sn⁺⁴ e OH⁻. Porém, nos seus estudos não são citados valores de área específica e nem de tamanho de partículas.

Já no estudo da preparação de óxidos metálicos com a utilização de um meio contendo CTAB como surfactante, Wang, Y et al. (2002), usando método de síntese muito semelhante ao descrito anteriormente, com tempo de reação de 96 h (tempo em que o precipitado formado permanece em contato com solução mãe) em temperatura ambiente, mostraram que o surfactante gera partículas dispersas ou aglomerados de partículas finas no processo de síntese. Assim, obtiveram SnO₂, submetidos a temperaturas de calcinação de 500 °C, com área superficial de 69,2 m²g⁻¹, tamanho médio de cristalitos, obtidos pela equação de Debye-Scherrer igual a de 11,1 nm, e tamanho médio de partícula, a partir de microscopia eletrônica de transmissão, de 18,2 nm. O perfil de distribuição do tamanho de partícula obtido pelos autores é mostrado na Figura 15. Analisando o SnO₂ como material base para sensores de gás, Wang, Y et al. (2004), baseados na mesma rota de síntese, porém com tempo de reação de 48 h, ainda obtiveram SnO₂ mesoporoso com áreas superficiais de 368, 343 e 134 m² g⁻¹ para temperaturas de calcinação de 300, 350 e 400 °C, respectivamente.

Zhou et al. (2003) sintetizaram SnO₂ mesoporoso a partir de DDA (dodecilamina) como surfactante e SnCl₄.5H₂O como precursor inorgânico em meio levemente alcalino. Para isto, 1,55 g de DDA foram misturados a 20 mL de

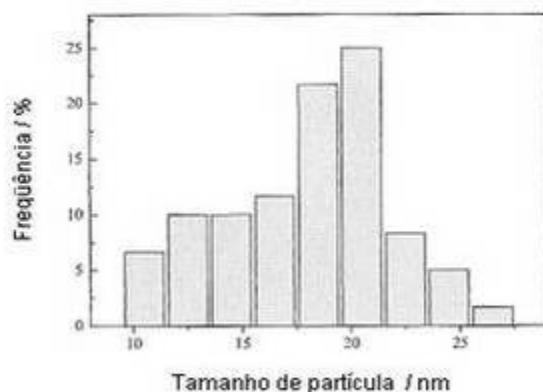


Figura 15 - Tamanho de partícula e distribuição de partícula do SnO₂ (Wang, Y et al., 2002)

água deionizada e 5 mL de n-propanol, com agitação. A mistura foi aquecida até formar uma solução homogênea. Foram dissolvidos 3,5 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em 15 mL de água e então adicionados à solução de DDA com agitação. Quando a mistura ficou novamente homogênea, foi adicionada, muito lentamente, uma solução de NaOH previamente preparada (1,65 g de NaOH em 10 mL de água). Após agitação por 5 h (pH=8,5), a mistura foi envelhecida de acordo com a seguinte sequência: em temperatura ambiente por 24 h, a 35 °C por 48 h, e a 50 °C por 48 h. O produto foi filtrado, lavado com etanol e, posteriormente, com água, e seco à temperatura ambiente. A remoção do surfactante ocorreu durante a calcinação em ar da seguinte forma: 1 h a 300 °C, 1 h a 350 °C e 1 h a 400 °C. Dessa forma, os autores obtiveram amostras com áreas superficiais de 359, 325 e 112 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, para as calcinações em 300, 350 e 400 °C, respectivamente. Além disso, obtiveram tamanhos médios de poros de 2,1 nm para a amostra calcinada a 300 °C e de 1,8 nm para aquela calcinada a 350 °C, não citando o valor para a amostra calcinada a 400 °C. A Figura 16 mostra as isotermas de adsorção de N_2 para o SnO_2 calcinado a 300 e 350 °C. Os autores observaram também que as isotermas do SnO_2 mesoporoso calcinado nessas temperaturas não apresentaram nenhuma histerese, indicando uma distribuição de tamanho de poros uniforme e poros sem constrições. Enquanto que para a amostra calcinada a 400 °C uma forte histerese é observada, que acreditaram estar relacionada com a formação de gargalos nos canais dos poros devido ao colapso da estrutura mesoporosa durante a calcinação. A Figura 17 mostra os difratogramas do SnO_2 para as diferentes temperaturas de calcinação. Através da análise dos difratogramas das amostras preparadas, os autores observaram que, para temperaturas de calcinação até 350 °C, na faixa de 2 a 10 graus, não há mudanças significativas, o que indica a remoção do surfactante sem haver colapso da estrutura. Mas, com o aumento da temperatura de calcinação a estrutura é gradualmente destruída, até não ser mais detectada a 400 °C.

Cirera et al. (1999), estudando a relação entre parâmetros estruturais do SnO_2 e sua aplicação como detector de CO e NO_2 , produziram partículas de SnO_2 estáveis com tamanhos entre 6 e 34 nm. Para sua obtenção, partiram da reação de pirólise do $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ usando temperaturas na faixa de 200 a 900 °C. Os autores prepararam uma solução com concentração na faixa de 0,1 a 5 mol L^{-1} de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em metanol. Para facilitar o acesso de oxigênio na amostra, pequenas gotas da solução de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foram depositadas em uma placa fina de silício ("wafer") e submetidas a um tratamento térmico que consistiu de 24 min de aquecimento até a temperatura de calcinação desejada numa taxa

de 20 °C min⁻¹ em mufla. As temperaturas de calcinação utilizadas foram na faixa de 200 a 900 °C. Os materiais foram recalcinados a 450 e a 1000 °C a fim de se verificar sua estabilidade térmica. A Tabela 3 mostra o efeito da recalcinação sobre o tamanho das partículas. Os autores verificaram que a amostra preparada a partir da solução 5 mol L⁻¹ de SnCl₄.5H₂O, calcinada a 500 °C não apresentou mudança de tamanho após recalcinação a 450 °C e, mesmo a 1000 °C, o tamanho médio de partícula atingiu um valor aceitável para aplicações como sensor de gases.

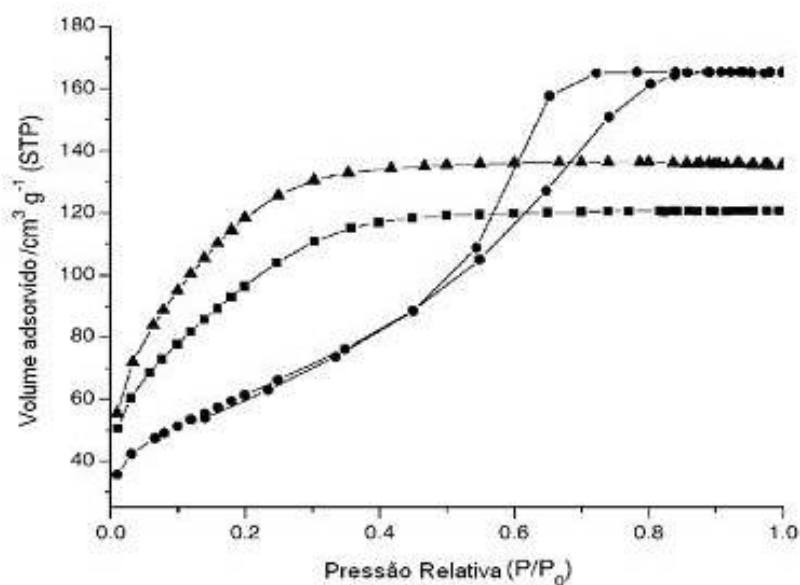


Figura 16 - Isotermas de adsorção de N₂ para o SnO₂ calcinado a 300 °C (▲), 350 °C (■) e a 400 °C (●) (Zhou et al., 2003)

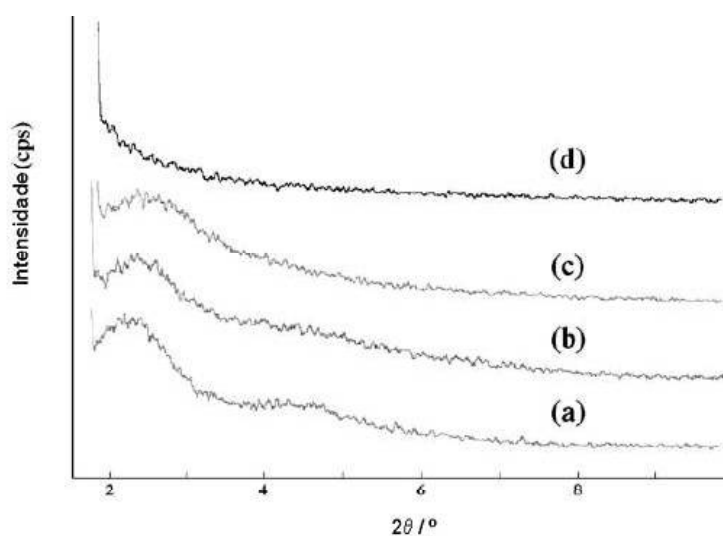


Figura 17 – Difratomogramas do SnO₂ mesoporoso da amostra: (a) sem calcinação; (b) calcinada a 300 °C, (c) calcinada a 350 °C e (d) calcinada a 400 °C (Zhou et al., 2003)

Tabela 3 - Efeitos da recalcinação no tamanho da partícula (amostra 5 mol L⁻¹) (Cirera et al., 1999)

Temperatura de calcinação / °C	Tamanho de partícula sem recalcinação / nm	Tamanho de partícula após recalcinação a 450 °C por 8 h / nm	Tamanho de partícula após recalcinação a 1000 °C por 8 h / nm
400	7,0	--	--
500	8,4	9,3	51,8
600	10,8	--	--
700	16,9	16,3	53,8
800	22,9	--	--
900	33,0	31,9	52,8

Embora não tratem especificamente da preparação de óxido de estanho IV, os dois trabalhos referenciados a seguir apresentam métodos de preparação que resultaram em óxidos com altas áreas superficiais. A possibilidade de adaptação desses métodos, ou parte deles, para a síntese de SnO₂ de alta área superficial torna relevante a apresentação dos mesmos.

Indicações da literatura para a síntese de ZrO₂ (Chuah et al. 1996) a partir de procedimento semelhante ao utilizado na reação de obtenção de SnO₂ pela reação entre Sn⁴⁺ com solução aquosa de NH₄OH, mostraram que um aumento do tempo de reação gera amostras com maior área específica, da ordem de 225 m²g⁻¹ para o óxido de zircônia, calcinado a 500 °C. De fato, Chuah et al. conseguiram aumentar a área superficial da zircônia obtida a partir da hidrólise de cloreto de zircônio com NH₄OH, através do aumento da etapa de envelhecimento, ou seja, prolongando o tempo em que o precipitado formado permanecia em contato, sob agitação, com a solução mãe. Além disso, Letichevsky et al. (2005) reportaram que óxidos mistos CeO₂-ZrO₂ preparados utilizando-se um tempo de reação elevado também apresentavam elevada área específica.

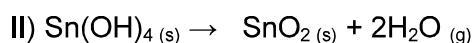
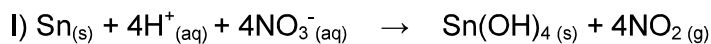
Em trabalhos anteriores (Rocha, 2005), foi verificada a influência de alguns parâmetros de síntese nas propriedades físico-químicas de amostras de SnO₂ obtidas por métodos descritos na literatura. Com a aquisição desse conhecimento e, conforme será descrito a seguir, conseguiu-se sintetizar SnO₂ de elevada área por um método até então não descrito, optou-se por relacionar, neste item, os resultados do trabalho anterior a fim de facilitar a comparação das

propriedades dessas amostras com as das amostras obtidas durante o trabalho de tese de doutorado. Naquele trabalho foram realizados esforços na tentativa de se sintetizar SnO₂ com alta área específica. Para isso, procurou-se avaliar os métodos de síntese de SnO₂ disponíveis na literatura. Dessa forma, foram sintetizados SnO₂ e efetuadas variações nos parâmetros das sínteses, como na temperatura da reação, na concentração das soluções, na temperatura de calcinação, etc. Até então, os procedimentos descritos na literatura para a síntese de óxido de estanho eram, basicamente: a) a partir do ataque de estanho metálico com ácido nítrico; b) a partir da reação de Sn⁺⁴ com solução aquosa de NH₄OH; e c) pela reação de Sn⁺⁴ com solução aquosa de NaOH na presença de dodecilamina. Alguns desses resultados são apresentados a seguir e serviram como base para o desenvolvimento de uma etapa inicial deste trabalho de tese de doutorado.

2.3.1. Síntese do SnO₂ a partir do ataque do Sn⁰ com HNO₃

Procedimento padrão

Este método baseou-se nos trabalhos de Donaldson e Fuller (1968), Grass e Lintz (1995), Popescu et al. (2001) e Sergent et al. (2002), nos quais grãos de estanho metálico são atacados por solução aquosa de ácido nítrico, liberando dióxido de nitrogênio e formando um precipitado branco de óxido de estanho di-hidratado (ou hidróxido de estanho IV). Após lavagem e secagem, o precipitado é calcinado, dando origem ao óxido de estanho IV desejado. A Figura 18 apresenta um fluxograma simplificado do método de síntese utilizado. As reações propostas para esse método de preparo de SnO₂ são mostradas a seguir:



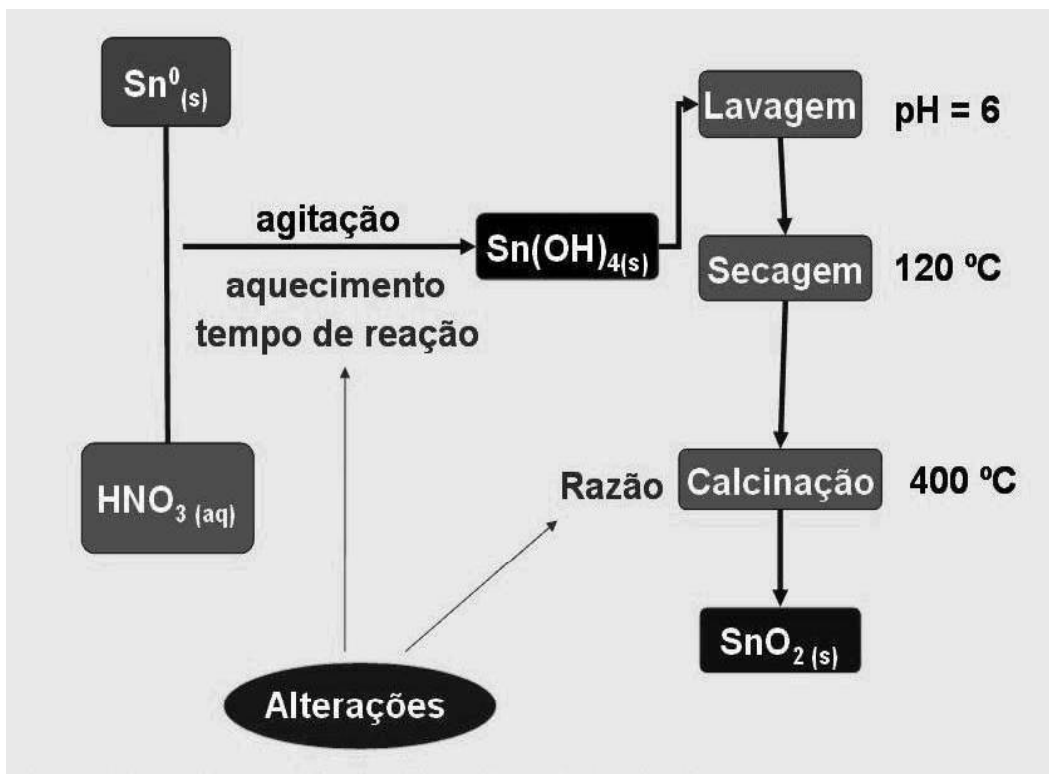


Figura 18 – Fluxograma simplificado da síntese de SnO_2 a partir do ataque do Sn^0 com HNO_3 .

Partindo-se dessas informações da literatura, uma primeira síntese foi realizada a partir da adição de 0,14 mol de estanho metálico (16,1018 g) a 0,96 mol de HNO_3 (aq) (160 mL, 6 mol L^{-1}) e mantendo-se a mistura sob agitação por 24 h em temperatura ambiente. Nos primeiros minutos de reação observou-se uma mudança na coloração da superfície dos grãos de Sn^0 de cinza para amarelo claro, enquanto a mistura tornava-se turva. Após aproximadamente 4 h, a mistura tornou-se acinzentada e, aparentemente, todo o metal se dissolveu. Mantendo-se a agitação, a coloração da mistura clareou lentamente até tornar-se totalmente branca após 6 h do início do experimento. O precipitado branco formado foi separado por centrifugação e lavado com água deionizada até o pH das águas de lavagem atingir valores entre 5 e 6. O sólido foi seco em estufa a 120 °C por uma noite e, a seguir, calcinado a 400 °C por 4 h, partindo-se da temperatura ambiente e utilizando-se uma taxa de aquecimento de 15 °C min^{-1} . Desta forma, foi obtido o óxido de estanho na forma de pó, que apresentou coloração amarelo-esverdeada. Essa amostra foi denominada Sn(0)-A-1.

1ª Síntese Modificada: Verificação do efeito da temperatura durante o ataque ácido ao Sn⁰.

Numa segunda síntese de SnO₂, aproximadamente 0,01 mol de estanho metálico (1,4324 g ± 0,0001 g) foi adicionado a 0,09 mol de HNO₃ (aq) (15 mL, 6 mol L⁻¹). Novamente a mistura foi mantida sob agitação durante 24 h, porém com aquecimento de 45 °C. O precipitado formado foi separado por centrifugação, lavado e seco conforme descrito no procedimento padrão. Uma parte do sólido assim obtido foi calcinada a 400 °C por 4 h, partindo-se da temperatura ambiente, com uma taxa de 15 °C min⁻¹. A amostra assim preparada foi denominada Sn(0)-A-2, e apresentou coloração amarelo-esverdeada. A outra parte do sólido foi utilizada no preparo a seguir.

2ª Síntese Modificada: Verificação do efeito da temperatura durante o ataque ácido ao Sn⁰ e da taxa de aquecimento durante a calcinação.

Numa terceira síntese, foi utilizada a outra parte do sólido preparado na etapa anterior, também obtida com aquecimento de 45 °C durante o ataque ácido, a qual foi calcinada a 400 °C por 4 h, partindo-se da temperatura ambiente, mas, desta vez, com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, originando a amostra denominada Sn(0)-A-3, de coloração amarelo-esverdeada.

3ª. Síntese modificada: Verificação do efeito da temperatura durante o ataque ácido do Sn⁰ e do tempo de reação.

Uma outra amostra foi sintetizada a partir da adição de, aproximadamente, 0,01 mol de estanho metálico (1,0407 g ± 0,0001g) a 0,6 mol de ácido nítrico (10 mL, 6 mol L⁻¹). Desta vez, a mistura foi mantida sob agitação durante 9 h e aquecida a 45 °C. O precipitado formado foi separado por centrifugação, lavado e seco conforme descrito no procedimento padrão, e calcinado, partindo-se da temperatura ambiente até 400 °C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹ e permanecendo em 400 °C por 4 h. Essa amostra foi denominada Sn(0)-A-4, e apresentou coloração amarelo-esverdeada.

2.3.2. Resultados da síntese do SnO₂ a partir do ataque do Sn⁰ com HNO₃

Os perfis das análises de difração de raios X obtidos para as amostras preparadas a partir do ataque de Sn⁰ com HNO₃ são mostrados na Figura 19. Nela pôde-se verificar que todas as amostras de SnO₂ obtidas a partir desse

método apresentaram reflexões que caracterizam apenas o sistema cristalino tetragonal da cassiterita, não sendo identificada nenhuma outra fase cristalina. Os resultados obtidos para o tamanho dos cristalitos a partir da relação de Debye-Scherrer e usando-se a reflexão mais intensa em 2θ igual a $26,6^\circ$ mostraram-se muito próximos. Para as amostras Sn(0)-A-1, Sn(0)-A-2, Sn(0)-A-3 e Sn(0)-A-4 esses valores foram de 6,1, 5,9, 6,4 e 6,4 nm, respectivamente.

Os valores de área específica foram 50, 55, 61 e 46 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, enquanto o diâmetro médio de poros foi de 64, 65, 63 e 62 Å, para as amostras Sn(0)-A-1, Sn(0)-A-2, Sn(0)-A-3 e Sn(0)-A-4, respectivamente. As suas curvas de distribuição de volume de poros são apresentadas na Figura 20, na forma $dV/d\log(D)$ versus o diâmetro médio de poros (D). Verificou-se que todas as amostras preparadas por esse método se apresentaram como materiais mesoporosos com textura homogênea e diâmetros de poros na faixa de, aproximadamente, 18 a 150 Å.

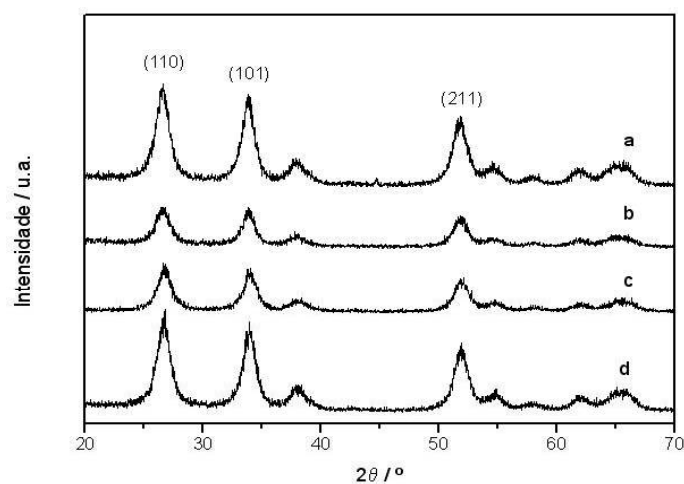


Figura 19 - Difratoogramas das amostras preparadas a partir do ataque de Sn^0 com HNO_3 : Sn(0)-A-1 (a), Sn(0)-A-2 (b), Sn(0)-A-3 (c) e Sn(0)-A-4 (d)

Esses resultados são dispostos na Tabela 4, juntamente com os parâmetros alterados durante as sínteses, mostrando que o SnO_2 obtido por esse método apresenta área específica não muito elevada e que as alterações efetuadas no procedimento padrão não promoveram um aumento significativo da área específica, conforme desejado.

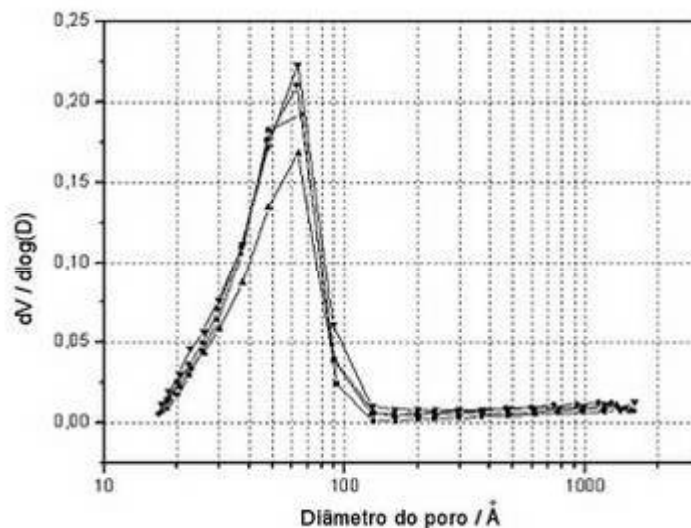


Figura 20 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas às amostras Sn(0)-A-1 (■), Sn(0)-A-2 (●), Sn(0)-A-3 (▼) e Sn(0)-A-4 (▲)

Tabela 4 - Parâmetros de síntese e resultados obtidos para as amostras de SnO_2 preparadas a partir do ataque do Sn^0 com HNO_3 .

Amostra	Tempo de reação / h	Temperatura / °C	Taxa da calcinação / °C min ⁻¹	Área específica / m ² g ⁻¹	Diâmetro médio de poros / Å	Tamanho de cristais / nm
Sn(0)-A-1	24	Ambiente	15	50	64	6,1
Sn(0)-A-2	24	45	15	55	65	5,9
Sn(0)-A-3	24	45	5	61	63	6,4
Sn(0)-A-4	9	45	15	46	62	6,4

2.3.3. Síntese de SnO_2 a partir de Sn^{+4} e NH_4OH

Procedimento padrão

O preparo das amostras deste método baseou-se nos trabalhos de Herrmann et al. (2002), Liu et al. (2003), nos quais uma solução aquosa de SnCl_4 é adicionada a uma solução aquosa de NH_4OH , formando um precipitado branco e gelatinoso de $\text{Sn}(\text{OH})_4$. Este precipitado é, então, lavado, seco e calcinado para originar o SnO_2 . A Figura 21 mostra o fluxograma simplificado do método de síntese utilizado. As reações propostas para esse método de preparo de SnO_2 são mostradas a seguir:

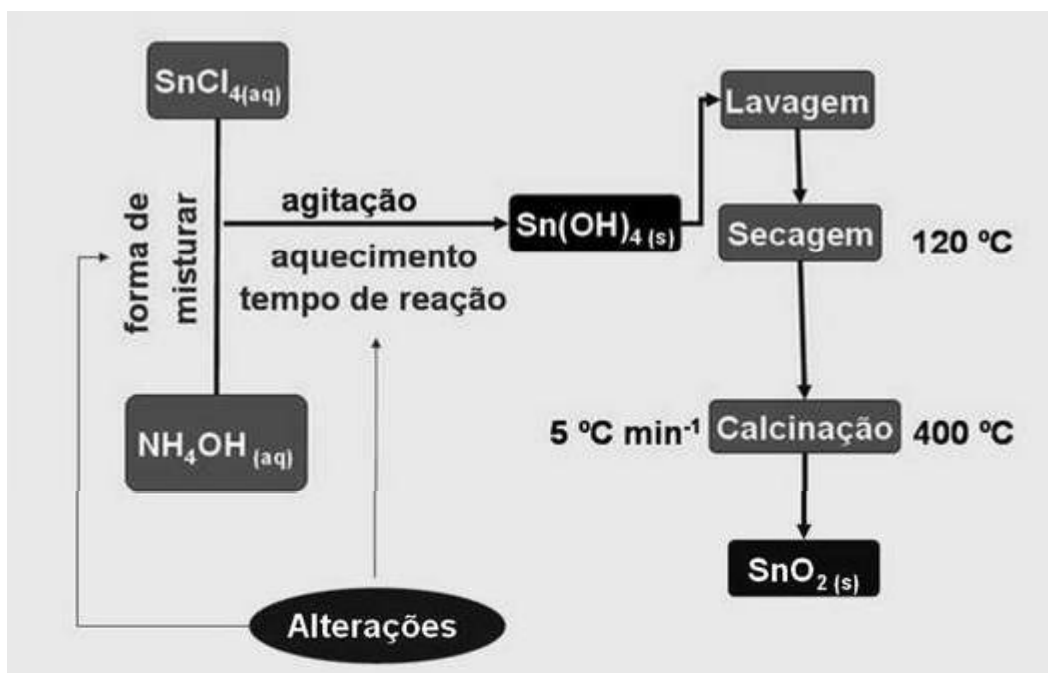
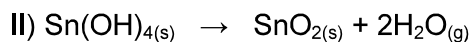
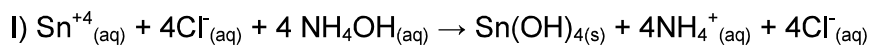


Figura 21 - Fluxograma simplificado da síntese de SnO_2 a partir da reação de Sn^{+4} com NH_4OH

Deve-se ressaltar que este método apresenta uma dificuldade experimental relacionada ao manuseio do SnCl_4 , o qual se apresenta, nas condições normais de temperatura e pressão, como um líquido bastante volátil e tóxico.

Para a síntese de SnO_2 por esse método (procedimento padrão), preparou-se uma solução aquosa aproximadamente $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de SnCl_4 , que se apresentou incolor, diluindo-se $0,08 \text{ mol}$ de SnCl_4 (9 mL) em 300 mL de água fria. Rapidamente, com o auxílio de uma bureta, foi adicionado $0,27 \text{ mol}$ de NH_4OH (30 mL , 9 mol L^{-1}) à solução de SnCl_4 sob agitação. Houve formação de um precipitado branco gelatinoso instantaneamente e a mistura apresentou pH final igual a 9. O precipitado foi separado por centrifugação e lavado por 5 vezes com água deionizada. Após as lavagens, adicionou-se água ao precipitado e a

mistura foi mantida em repouso em temperatura ambiente por 5 dias. Em seguida, a solução sobrenadante foi removida com auxílio de evaporador rotativo e o sólido obtido foi seco a 115 °C por uma noite em estufa. Após secagem, o produto foi calcinado a 400 °C por 4 h com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, partindo-se da temperatura ambiente. Dessa forma, obteve-se o óxido de estanho IV na forma de pó amarelo-esverdeado. Esta amostra foi denominada Sn(IV)-B-1

1ª. Síntese Modificada: Verificação do efeito do modo de adição das soluções.

Como modificação desse método, foram preparados 100 mL de solução aproximadamente 4 mol L⁻¹ de NH₄OH através da diluição de 50 mL de NH₄OH concentrado (9 mol L⁻¹) em 50 mL de água deionizada. Além dessa solução, uma outra foi preparada adicionando-se 0,08 mol de SnCl₄ (9 mL) em 100 mL de água deionizada. Estas duas soluções foram vertidas rápida e simultaneamente em um béquer, formando um precipitado gelatinoso branco instantaneamente. O precipitado foi lavado até a água de lavagem atingir um valor de pH entre 6 e 7. Então, a amostra foi seca a 115 °C em estufa por uma noite, e, então, calcinada a 400 °C por 4 h, partindo-se da temperatura ambiente e seguindo-se taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Dessa forma, obteve-se uma outra amostra de óxido de estanho IV na forma de pó amarelo-esverdeado, denominada Sn(IV)-B-2.

2ª Síntese Modificada: Verificação do efeito do tempo de reação.

Esta alteração baseou-se no trabalho de Chuah et al. (1996). Em seus estudos, os autores prepararam zircônio de alta área superficial a partir da hidrólise de cloreto de zircônio com NH₄OH através da utilização de uma etapa de envelhecimento.

Preparou-se, então, uma solução 0,5 mol L⁻¹ de SnCl₄, adicionando-se 0,07 mol de SnCl₄ (8 mL) em 153 mL de água deionizada. Foi preparada também uma solução 5 mol L⁻¹ de NH₄OH pela diluição de 77 mL (0,63 mols) de NH₄OH concentrado em água deionizada totalizando um volume de 132 mL. Então, adicionou-se, gota a gota, a solução de SnCl₄ sobre a solução de NH₄OH com o auxílio de uma bureta, mantendo-se a mistura sob constante agitação. Verificou-se a formação imediata de um precipitado branco gelatinoso. Após a adição, o precipitado foi mantido sob agitação em um evaporador rotativo por 2 dias num banho de óleo a 100 °C. O pH foi monitorado e mantido igual a 10

utilizando-se solução aquosa 5 mol L^{-1} de NH_4OH . Após essa etapa de envelhecimento, o precipitado foi separado por centrifugação, lavado 10 vezes com água deionizada, sendo, posteriormente, seco em estufa por 24 horas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. O produto foi, então, calcinado com uma taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, partindo-se da temperatura ambiente e permanecendo em $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h, novamente obtendo-se o óxido de estanho IV na forma de pó, de coloração amarelo-claro. Essa amostra foi denominada Sn(IV)-B-3.

2.3.4. Resultados da Síntese de SnO_2 a partir de Sn^{+4} e NH_4OH

Os perfis de difração de raios-X das amostras de SnO_2 obtidas a partir desse método, ou seja, pela reação de Sn^{+4} com solução aquosa de NH_4OH , mostraram que todas se cristalizaram na fase cassiterita, não sendo identificada nenhuma outra fase cristalina, conforme mostrado na Figura 22. Os tamanho dos cristalitos para as amostras Sn(IV)-B-1, Sn(IV)-B-2 e Sn(IV)-B-3 foram de 5,2, 4,3 e 2,6 nm, respectivamente, com significativa variação de valores, diferentemente do método anterior, aquele em que se atacava estanho metálico com ácido nítrico.

Por outro lado, as análises de adsorção de nitrogênio apresentaram valores de área específica de 88, 132 e $142 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e de tamanho médio de poros de 60, 64 e 34 \AA para as amostras Sn(IV)-B-1, Sn(IV)-B-2 e Sn(IV)-B-3, respectivamente, mostrando que as amostras assim obtidas tinham área específica maiores que as amostras obtidas a partir da reação de estanho metálico com ácido nítrico. Com isso, verificou-se que a variação dos parâmetros da síntese, principalmente a temperatura e o tempo da reação, nesse caso, influenciou, além do tamanho do cristalito, o valor da área específica, e a distribuição de tamanho de poros, que é mostrada na Figura 23. A Tabela 5 mostra os parâmetros variados para a obtenção das amostras e os respectivos valores de área específica e de tamanho de cristais dos óxidos de estanho assim obtidos.

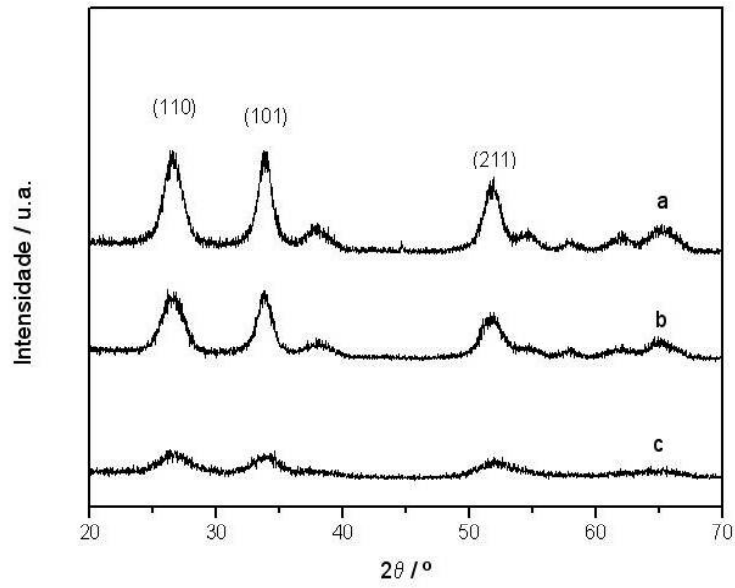


Figura 22 – Difractogramas das amostras preparadas a partir da reação entre Sn^{+4} e NH_4OH : Sn(IV)-B-1 (a), Sn(IV)-B-2 (b), Sn(IV)-B-3 (c)

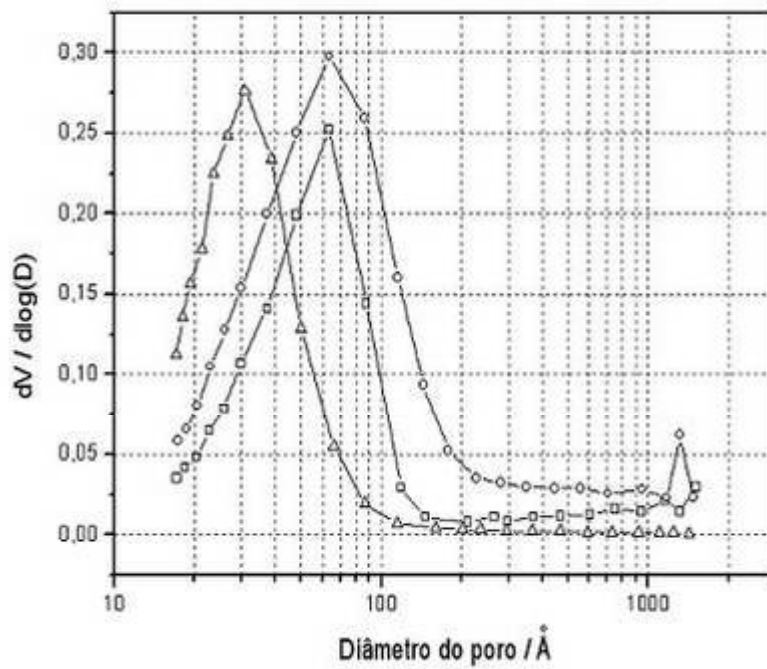


Figura 23 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas às amostras Sn(IV)-B-1 (\square), Sn(IV)-B-2(\circ) e Sn(IV)-B-3(\triangle).

Tabela 5 - Parâmetros de síntese e resultados obtidos para as amostras de SnO₂ preparadas a partir da reação de Sn⁺⁴ com NH₄OH.

Amostra	Misturação dos reagentes	Tratamento durante a reação	Área específica / m ² g ⁻¹	Diâmetro médio de poros / Å	Tamanho médio de cristais / nm
Sn(IV)-B-1	Rápido com auxílio de bureta	5 dias em repouso e temperatura ambiente	88	60	5,2
Sn(IV)-B-2	Transferência rápida para um terceiro recipiente	Sem tratamento (ppt separado logo em seguida)	132	64	4,3
Sn(IV)-B-3	Lento com auxílio de bureta	2 dias a 100 °C com agitação	142	34	2,6

2.3.5. Síntese a partir de Sn⁺⁴ e dodecilamina

Procedimento padrão

Este método teve como base o trabalho de Zhou et al. (2003) que utilizou a dodecilamina (DDA) como “template” para o preparo de SnO₂ de alta área superficial. Os autores misturaram uma solução aquosa de SnCl₄ com uma solução de DDA. Após homogeneização da mistura, foi adicionada uma solução aquosa de NaOH, havendo, então, formação de um precipitado branco gelatinoso de Sn(OH)₄. Este precipitado é, então, lavado, seco e calcinado para originar o SnO₂.

Para este método, propõe-se que a adição de DDA seja responsável pelo “aprisionamento” dos íons Sn⁴⁺. Durante a reação com as hidroxilas, acredita-se que os íons Sn⁴⁺ estejam mais distantes uns dos outros graças ao impedimento estérico causado pela sua complexação com a DDA. Desta forma, espera-se que sejam formadas espécies de Sn(OH)₄ menores e, conseqüentemente, com maior área específica. A Figura 24 mostra o fluxograma simplificado do método

de síntese utilizado. As etapas propostas para a obtenção do SnO_2 por este método são mostradas a seguir:

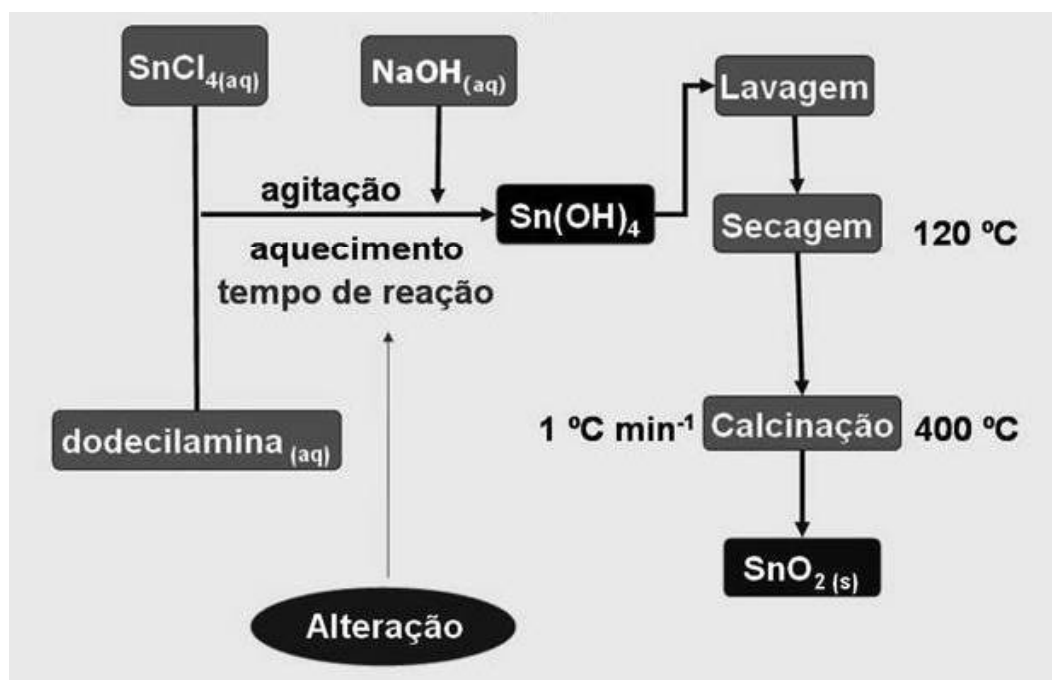
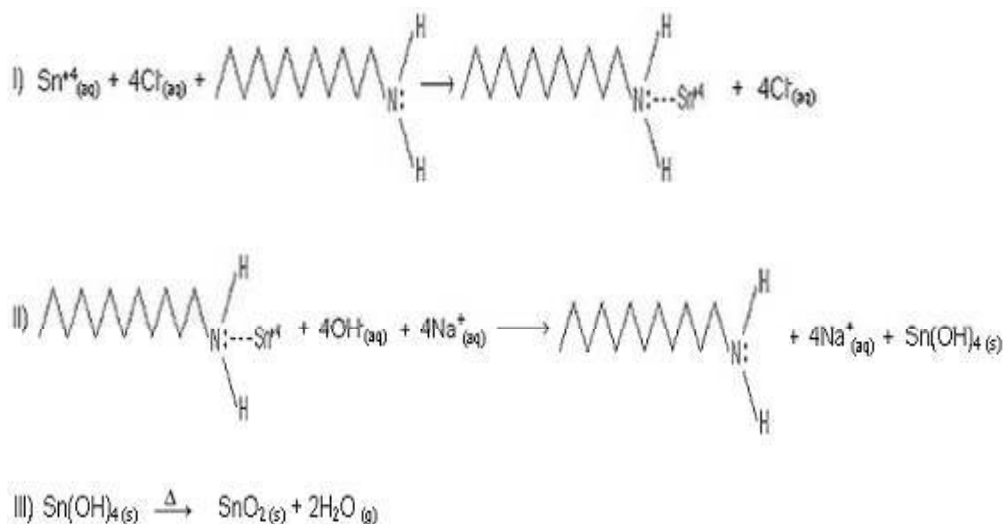


Figura 24 - Fluxograma simplificado da síntese de SnO_2 a partir da reação de Sn^{+4} com dodecilamina

Para a síntese padrão, 0,02 mol de DDA (3,8 g) foi misturado, sob agitação, a 49 mL de água deionizada e 12,3 mL de n-propanol. Formou-se, então, uma mistura turva, que foi aquecida até obter-se novamente um sistema homogêneo incolor. Em seguida, 0,026 mol de SnCl_4 (3,0 mL) foi diluído em

36,7 mL de água, e essa solução obtida foi então adicionada, sob agitação, à solução de DDA. Quando o sistema ficou novamente homogêneo, foi adicionada, muito lentamente (1 mL min^{-1}), uma solução aquosa $0,004 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH previamente preparada (4,0 g de NaOH em 24 mL de água) formando-se, lentamente, um precipitado branco. Após agitação por 5 h (pH final igual a 8,5) a mistura foi envelhecida por 5 dias na seguinte sequência: 24 h em temperatura ambiente, 48 h a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e 48 h a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. O produto obtido foi separado por centrifugação, lavado com etanol por 5 vezes, e, posteriormente, com água, por mais 5 vezes. Após secagem em temperatura ambiente, o produto foi calcinado sob fluxo de ar seco, partindo-se da temperatura ambiente e mantendo-se patamares de 2 h a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $150 \text{ }^\circ\text{C}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$, $250 \text{ }^\circ\text{C}$, $300 \text{ }^\circ\text{C}$, $350 \text{ }^\circ\text{C}$, e de 4 h a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, sempre com taxa de aquecimento de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Desta forma, obteve-se a amostra de óxido de estanho IV na forma de pó com coloração amarelo-esverdeada que foi denominada Sn(IV)-D-1.

Síntese Modificada: Verificação do efeito do tempo de reação

Uma outra amostra foi preparada a partir da reação de Sn^{+4} com dodecilamina seguindo-se o mesmo procedimento descrito anteriormente. A alteração foi realizada no tempo de reação. Os novos tempos utilizados foram de 6 h a temperatura ambiente, 13 h a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e 5 h a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, perfazendo um total de 24 h, 4 dias a menos que o tempo utilizado para a amostra Sn(IV)-D-1. A amostra de SnO_2 assim preparada foi denominada Sn(IV)-D-2 e apresentou coloração amarelo-claro.

2.3.6. Resultados da síntese a partir de Sn^{+4} e dodecilamina

Os resultados de caracterização por difração de raios X, mostrados na Figura 25, evidenciaram que as amostras de SnO_2 obtidas por este método também se cristalizam apenas na estrutura tetragonal da cassiterita. Foram encontrados tamanhos de cristalitos bem distintos e iguais a 6,3 e 3,6 nm para as amostras Sn(IV)-D-1 e Sn(IV)-D-2, respectivamente.

Apesar de serem mesoporosas, com distribuição de tamanho de poros homogênea, conforme mostrado na Figura 26, e se mostrarem sensíveis às variações efetuadas na síntese, as amostras preparadas por esse método não apresentaram área específica elevada, 68 e $82 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com tamanho médio de poros de 40 e 77 Å, para as amostras Sn(IV)-D-1 e Sn(IV)-D-2, respectivamente. Nota-se que, mesmo com o uso da DDA, esses valores de área específica são

bem inferiores aos 132 e 142 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ obtidos pelo método a partir da reação de Sn^{+4} com NH_4OH . A Tabela 6 mostra os parâmetros variados na obtenção das amostras de SnO_2 sintetizadas a partir da reação de Sn^{+4} com NaOH na presença de DDA, bem como os valores de tamanho de cristalito e de área específica.

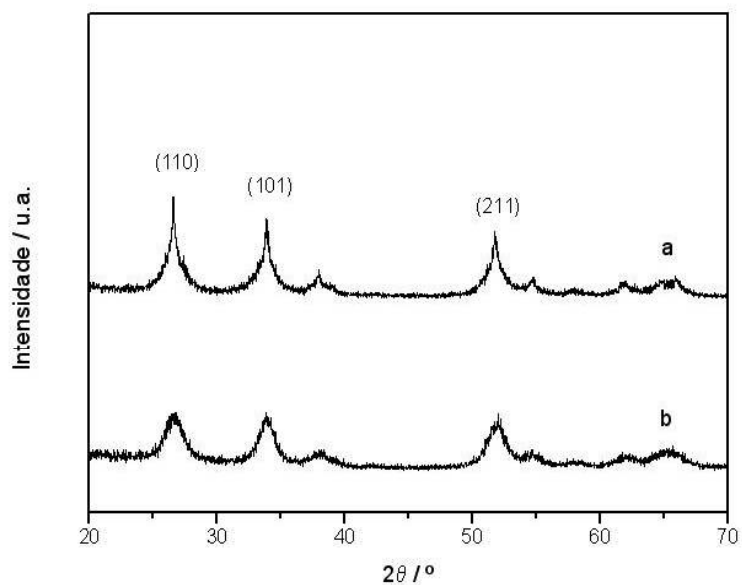


Figura 25 - Difratogramas das amostras preparadas a partir da reação entre Sn^{+4} e DDA: Sn(IV)-D-1 (a) e Sn(IV)-D-2 (b)

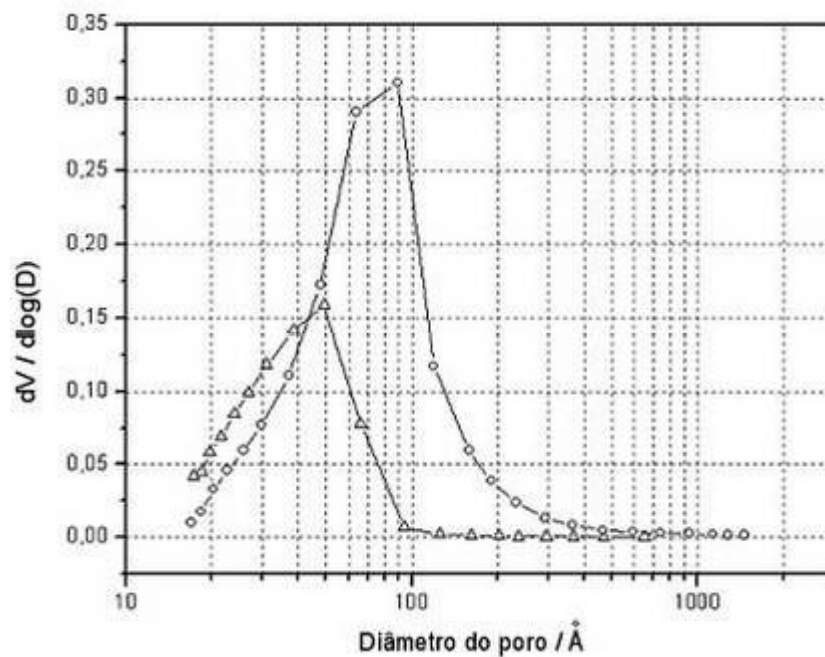


Figura 26 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas às amostras Sn(IV)-D-1 (Δ) e Sn(IV)-D-2(O).

Tabela 6 - Parâmetros de síntese e resultados obtidos para as amostras de SnO₂ preparadas a partir da reação de Sn⁺⁴ com NaOH na presença de DDA.

Amostra	Tempo de reação	Área específica / m ² g ⁻¹	Diâmetro médio de poros / Å	Tamanho médio de cristais / nm
Sn(IV)-D-1	temperatura ambiente por 24 h, 35°C por 48 h e 50°C por 48 h	68	44	6,3
Sn(IV)-D-2	temperatura ambiente por 6 h, 35 °C por 13 h , e 50 °C por 5 h	82	77	3,6

Portanto, com os resultados desse trabalho anterior, verificou-se que o método no qual se partiu da reação de solução aquosa de Sn⁴⁺ com solução aquosa de NH₄OH foi o que gerou as amostras de SnO₂ com maiores áreas específicas, sendo 142 m² g⁻¹, referente à amostra Sn(IV)-B-3, o maior valor obtido. Além disso, verificou-se também que as alterações nos parâmetros dessa síntese, principalmente com relação ao tempo de envelhecimento, influenciaram de forma significativa as propriedades físico-químicas dos óxidos obtidos. Sendo assim, procurou-se verificar o efeito de um tempo de envelhecimento maior durante a síntese nas propriedades físico-químicas do SnO₂ obtido.

Assim, verifica-se na literatura que existem alguns procedimentos de síntese de SnO₂ para diversas finalidades. Além disso, pode-se dizer que detalhes, tais como: a forma de adição, o tempo e a temperatura de reação, são responsáveis, aparentemente, por diferenças nas áreas específicas dos óxidos obtidos. Por outro lado, uma busca por áreas específicas elevadas para esse óxido induz ao desenvolvimento de materiais que apresentem partículas pequenas e com distribuição de tamanho de partículas uniforme, o que se espera conseguir com a utilização de métodos envolvendo sistemas de microemulsão.

Entretanto, além da reduzida quantidade de material encontrado na literatura sobre a síntese de óxido de estanho pelo método de microemulsão, verificou-se que, na maioria das vezes, as informações referentes aos procedimentos adotados não são suficientes para se esclarecer o porquê da utilização deste ou daquele surfactante ou fase orgânica, e os autores não deixam transparecer as quantidades ou proporções dos materiais utilizados. Além disso, nas vezes em que são fornecidas as proporções molares utilizadas, se tem dificuldade na determinação das massas de surfactante utilizadas, uma vez que sua massa molar nem sempre é bem definido, pois se tratam de

materiais poliméricos, como por exemplo, o BRIJ-30 (polioxietileno lauril éter). Dessa forma, deve-se considerar a crescente importância da utilização do óxido de estanho como sensor de gases, devido a sua alta sensibilidade, baixos peso e custo, e propriedades condutoras, assim como sua utilização como suporte catalítico e o fato do método de microemulsão ser bastante promissor no sentido de se obter partículas em escala nanométrica e de tamanhos homogêneos. Assim, nesse trabalho procurou-se utilizar esse método, variando-se alguns parâmetros de síntese, para se produzir óxido de estanho e fazer uma comparação com outros métodos que existem na literatura a fim de se verificar os efeitos nas propriedades dos óxidos obtidos.

3 Objetivos

Estudar os métodos de preparação de óxido de estanho por precipitação e por microemulsão, variando-se os parâmetros das sínteses, tais como: forma de mistura das soluções, tempo e temperatura de reação, e taxa de aquecimento durante a calcinação, para os métodos de precipitação; e natureza da fase orgânica e do surfactante e ausência ou presença do co-surfactante, para os métodos de microemulsão. Com isso, pretende-se obter uma visão comparativa entre as propriedades texturais, estruturais e de condutividade elétrica dos óxidos formados. Dessa forma, pretende-se contribuir para o desenvolvimento dos processos de síntese de óxidos nanoestruturados, com distribuição de tamanho de partículas homogênea e áreas específicas elevadas.

Pretende-se também estudar os efeitos dos métodos de preparação de catalisadores por impregnação seca e por microemulsão nas propriedades texturais, estruturais, assim como o comportamento térmico de suportes comerciais de SiO_2 e de TiO_2 , comumente utilizados como catalisadores.

4

Materiais e Métodos

4.1. Síntese de SnO₂

4.1.1. Sínteses por precipitação

4.1.1.1. A partir de Sn⁴⁺ e NH₄OH_(aq)

Resultados anteriores de Chuah et al., (1996) mostraram que o tempo de reação parece influenciar significativamente a área específica de óxidos preparados pelo método de precipitação. Sendo assim, procurou-se sintetizar o SnO₂ com um tempo de envelhecimento de 96 h visando-se uma área específica maior que 142 m²g⁻¹, que fora obtida com tempo de envelhecimento de 48 h. Assim, foram preparadas amostras de SnO₂ a partir da reação de Sn⁴⁺ com solução aquosa de NH₄OH, na qual foram utilizados os parâmetros de síntese que geraram a amostra com maior área específica (amostra Sn(IV)-B-3), ou seja, a mistura das soluções aquosas de Sn⁴⁺ e de NH₄OH foi efetuada pela adição lenta da primeira sobre a última com auxílio de bureta, mantendo-se a mistura reacional a 100 °C sob agitação, mas, desta vez, por um período de 96 h, conforme utilizado por Chuah et al. (1996). Nesta síntese, alterou-se apenas o tempo de envelhecimento e a amostra assim obtida foi denominada Sn(IV)-B-96h.

4.1.1.2. A partir de Sn²⁺ e HNO₃

Paralelamente à síntese citada anteriormente, procurou-se buscar e/ou desenvolver métodos de obtenção de SnO₂ de elevada área partindo-se de outros precursores de estanho, tendo em vista as dificuldades inerentes ao manuseio do SnCl₄ (l), e ainda a sua toxicidade e custo elevados. Uma busca na literatura levantou uma patente (Mathieu, 1984) que, a princípio parecia descrever a obtenção de SnO₂ a partir de SnCl₂.2H₂O (s) para posterior uso como suporte de catalisadores para oxidação de CO. Entretanto, o estudo dessa patente mostrou que os autores, na verdade, partiam de uma mistura do sal SnCl₂.2H₂O (s) com o próprio óxido de estanho (IV) (SnO₂) para formulação do

catalisador. Apesar disso, esse trabalho motivou a utilização do sal de Sn(II) como precursor, uma vez que esse composto é um sólido nas condições normais de temperatura e pressão, e, portanto, de fácil manuseio, além de apresentar menor toxicidade que o $\text{SnCl}_4(l)$. Assim, procurou-se agentes oxidantes que pudessem levar Sn^{2+} a Sn^{4+} em meio aquoso, para, com isso, se obter SnO_2 . Dentre os possíveis agentes oxidantes, foi escolhido o HNO_3 .

Uma busca na literatura (Greenwood e Earnshaw, 1997; Quagliano e Vallarino, 1979; Handbook of Chemistry and Physics, 2003; Material Safety Data Sheet, 2005) levou a informações divergentes com relação à solubilidade dos sais de estanho e ao seu comportamento químico quando em contato com a água. Valores de solubilidade de 118 g em 100 mL de H_2O a $0\text{ }^\circ\text{C}$ encontrados na literatura (Handbook of Chemistry and Physics, 2003; Material Safety Data Sheet, 2005), geraram a expectativa de uma solubilização considerável do sal, mesmo em temperatura ambiente. Entretanto, também foram encontradas informações que indicavam a formação de hidróxidos insolúveis quando o $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entra em contato com a água (Quagliano e Vallarino, 1979). Os mesmos autores citam ainda que, quando em contato com água, sais de Sn^{+4} também formam o respectivo hidróxido. Mas, em ensaios anteriores, na síntese de SnO_2 a partir de SnCl_4 e NH_4OH , observou-se que, quando se utilizou SnCl_4 , que é um líquido em temperatura ambiente, a mistura manteve-se homogênea e incolor, não havendo formação de precipitado e indicando que o sal se solubilizava em água. Nota-se, portanto, que as informações referentes à química dos sais de estanho encontradas na literatura não são tão claras.

Devido a essas informações variadas e divergentes sobre os sais de estanho e, principalmente, sobre o $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foi realizada uma série de testes preliminares a fim de se observar o comportamento desse sal quando misturado com água. Numa primeira tentativa de solubilização do sal em água, adicionou-se, sob agitação manual com bastão, uma determinada quantidade de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em um volume de água que, segundo a literatura (Handbook of Chemistry and Physics, 2003), era suficiente para total solubilização do sal. Após adição do sal, o pH da mistura caiu rapidamente para valores próximos de 2, e verificou-se que, aparentemente, o sal não se dissolvia, uma vez que a mistura tinha se tornado turva. De fato não se dispunha de informações suficientes para se saber se havia ocorrido formação de hidróxidos ou se a turbidez devia-se apenas ao sal de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em suspensão. Em seguida, adicionou-se mais água a fim de que houvesse solubilização do sal, mas nada ocorreu. Então, numa segunda tentativa, após a adição de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em água, uma solução

aquosa de HNO_3 foi adicionada, a fim de se oxidar os possíveis íons Sn(II) em solução, levando-os a Sn(IV) . Considerando essa possibilidade, adicionou-se, em seguida, uma solução diluída de NH_4OH na tentativa de formar-se um precipitado de hidróxido de Sn(IV) . Mesmo assim, a solução continuou turva e, de uma forma geral, não foram observadas mudanças na aparência da mistura.

Em uma outra tentativa, um procedimento semelhante foi realizado, porém, em vez de solução de HNO_3 , utilizou-se HNO_3 concentrado, na tentativa de se forçar a oxidação do íon Sn(II) . Mais uma vez não foram observadas alterações visuais. De fato, tanto o $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ quanto os hidróxidos de estanho (II) e (IV) são sólidos brancos, o que dificulta as observações.

Os testes descritos a seguir basearam-se nos procedimentos de síntese já utilizados, diferenciando-se apenas na forma como o Sn(IV) é introduzido no sistema. Anteriormente, utilizou-se diretamente um sal contendo esse íon, enquanto que, nesses testes, partiu-se de um sal do íon Sn(II) , que pela sua oxidação com HNO_3 gera o íon Sn(IV) , de interesse. Dessa forma o objetivo desses testes era gerar SnO_2 a partir da oxidação de Sn(II) com HNO_3 e posterior precipitação com NH_4OH .

1º Teste

Inicialmente, 2,5 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados a 1000 mL de água deionizada formando uma suspensão ($\text{pH} = 4$). Em seguida, foram adicionados, sob agitação manual, cerca de 4 mL de HNO_3 conc, levando o pH da mistura para valores entre 2 e 3. Então, a mistura, ainda turva, foi levada a um evaporador rotativo por, aproximadamente, 2 h com banho a 70 °C para redução de seu volume até 500 mL ($\text{pH} = 2 - 3$), mantendo-se o aspecto turvo da mistura. Após a mistura atingir a temperatura ambiente, foram adicionados, rapidamente, 13 mL de solução 5 mol L^{-1} de NH_4OH (excesso de, aproximadamente 150% em relação ao Sn^{+2}), o pH medido foi de 10 - 11. A suspensão foi, então, centrifugada e o corpo de fundo lavado, aproximadamente, 5 vezes e seco em estufa a 100 °C por uma noite. Após secagem, o sólido foi calcinado a 400 °C por 4 h com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} , partindo-se da temperatura ambiente. Essa amostra foi denominada Sn(II)-A-T1

2º Teste

Foram adicionados 2,5 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 250 mL de água deionizada formando uma suspensão bastante turva ($\text{pH} = 1$). A essa mistura foram adicionados, com agitação manual, cerca de 4 mL de HNO_3 conc, não alterando o

pH da mistura, que continuou turva. Então, a mistura foi levada a um evaporador rotativo por, aproximadamente, 1 h com banho a 70 °C, apenas para tentar se reproduzir o 1º Teste, sendo que desta vez, não houve redução significativa do volume. Após a mistura atingir a temperatura ambiente, foram adicionados, rapidamente, 13 mL de solução 5 mol L⁻¹ de NH₄OH (excesso de, aproximadamente 150 % em relação ao Sn⁺²), o pH medido foi de 10 - 11. Seguiu-se, então, o mesmo procedimento do 1º Teste. Essa amostra foi denominada Sn(II)-A-T2.

Assim, como resultados anteriores mostraram uma influência positiva do aumento do tempo de envelhecimento sobre a área específica, optou-se pela inclusão de uma etapa de envelhecimento de 96 h, idêntica a da amostra preparada utilizando-se Sn⁺⁴ e NH₄OH. A seguir é descrita a rota de síntese adotada para o método que parte de SnCl₂.2H₂O e HNO₃ com a etapa de envelhecimento .

Uma massa de 5,0 g de SnCl₂.2H₂O foi suspensa em 500 mL de água deionizada sob agitação magnética num erlenmeyer de 1 L, o pH encontrou-se entre 1 e 2. Após 10 minutos, foram adicionados 4 mL de HNO₃ concentrado sem que o pH se mostrasse alterado. Em seguida, foram adicionados 13 mL de NH₄OH 5 mol L⁻¹, o que levou o pH para um valor entre 10 e 11. A seguir, a mistura foi colocada para envelhecer durante 96 h, sob agitação, em um banho a 100 °C. Durante o processo de envelhecimento, o pH foi mantido entre 10 e 11, checando-se seu valor a cada 6 horas. Quando se verificou alteração no pH, geralmente para valores próximos de 8, foram adicionados 70 mL de NH₄OH 5 mol L⁻¹, levando o pH novamente para valores entre 10 e 11. Foi necessária a adição de um total de, aproximadamente, 140 mL de solução de NH₄OH, além dos 13 mL que já eram adicionados inicialmente. Após o processo de envelhecimento, a mistura foi centrifugada, e o precipitado branco foi lavado com água deionizada por três vezes para retirar o máximo de cloreto possível, o que foi monitorado através da reação dos íons Cl⁻ com solução de AgNO₃. Posteriormente, o precipitado foi seco a 120 °C durante uma noite e, a seguir, calcinado a 400 °C por 4 horas sob fluxo de ar seco ascendente, numa vazão de 30 mL min⁻¹, tendo seguido uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Essa amostra foi denominada Sn(II)-A-96h e apresentou coloração branca.

4.1.2. Sínteses por microemulsão

As sínteses de SnO_2 pelo método de microemulsão foram baseadas, principalmente, em duas variações encontradas na literatura. Em ambas são formadas microemulsões a partir da mistura de um solvente orgânico, uma fase aquosa, e um surfactante. Para cada método, parâmetros como a natureza do solvente e do surfactante, ausência de co-surfactante, ou etapas de evaporação de solventes, foram alterados com a finalidade de se observar sua influência no método de síntese e/ou nas propriedades físico-químicas do SnO_2 obtido.

Os procedimentos baseados nos dois trabalhos que serviram como base, Song e Kim (2000) e Chen e Gao (2004), são descritos a seguir.

4.1.2.1. Síntese de SnO_2 por microemulsão, com base no método de Chen e Gao (2004)

Procedimento Padrão

Inicialmente, 68,25 g de surfactante CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$) e 6,25 g de ureia foram adicionados, sob agitação mecânica, em uma mistura de 175 mL de n-pentanol e 1550 mL de n-hexano. Após alguns minutos foi adicionada uma solução aquosa de SnCl_4 , obtida a partir da dissolução de 3,5 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em 100 mL de água destilada. Durante a execução do procedimento, observou-se que a completa dissolução do CTAB na mistura só ocorreu quando se adicionou a solução do sal de estanho. Nesse momento a mistura começou a se tornar límpida, indicando a formação de uma microemulsão. Durante cerca de 1 h, a velocidade de rotação do agitador mecânico foi aumentada lentamente a fim de se efetuar uma melhor mistura e de se manter a microemulsão. Entretanto, verificou-se que após 600 rpm, a microemulsão foi desestabilizada, perdendo-se essa síntese. Então, seguiu-se uma etapa de recuperação dos solventes utilizados através da sua separação, levando-se a mistura a um evaporador rotativo sob pressão reduzida de três a quatro vezes, em função do volume do balão do evaporador rotativo. Após, a mistura de solventes n-pentanol (ponto de ebulição igual a 138 °C) e n-hexano (ponto de ebulição igual a 69 °C) foi, então, submetida a sucessivas etapas de destilação fracionada durante os 4 dias seguintes. Com os solventes recuperados e purificados, uma nova síntese foi realizada. Após 45 min de agitação, com velocidade em torno de 400 rpm, parou-se a agitação e verificou-se a formação de um corpo de fundo, com aspecto branco gelatinoso. Parte da

mistura sobrenadante foi separada para posterior recuperação dos solventes e o restante foi levado para o evaporador rotativo a fim de se retirar os solventes. Após, levou-se o material sólido obtido para uma etapa de centrifugação/lavagem com água e etanol a fim de efetuar a remoção do surfactante. O produto foi, então, seco a 100 °C por 24 h e calcinado a 400 °C por 4 h, partindo-se da temperatura ambiente e utilizando-se uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹. Dessa forma, com uma perda 40% foi obtido apenas 0,9 g de amostra de SnO₂ com coloração amarelo-esverdeada, denominada ME-1. Para se obter massa suficiente para posterior caracterização, esse procedimento foi repetido por mais quatro vezes com perdas bastante semelhantes às encontradas nessa primeira síntese.

Ainda levando-se em consideração o método de Chen e Gao (2004), outras tentativas de investigação da influência de diferentes parâmetros nas propriedades dos óxidos obtidos, descritas a seguir, foram realizadas. Entretanto, na maioria dos casos, devido às altas perdas, as amostras obtidas não apresentaram quantidade suficiente para que pudessem ser caracterizadas. Além disso, para cada síntese com resultado, satisfatório ou não, as etapas de recuperação e purificação dos solventes fizeram-se necessárias.

Influência da remoção da utilização do evaporador rotativo

Mais uma síntese foi realizada, seguindo-se o procedimento padrão descrito anteriormente, tendo como alteração apenas a exclusão da etapa de remoção dos solventes orgânicos com o uso do evaporador rotativo. Ou seja, após misturação, o material sólido foi diretamente levado para a etapa de centrifugação / lavagem com água e etanol. Dessa forma, a amostra obtida apresentou coloração amarela após secagem a 100°C por 24 h e coloração preta, provavelmente devido a resíduos de material orgânico, após a calcinação a 400 °C por 4 h. A quantidade de amostra aqui obtida foi insuficiente para caracterização e como o resultado não se mostrou interessante, não houve repetição dessa síntese.

Influência da ausência do co-surfactante

Nessa etapa, a alteração realizada foi a não utilização do co-surfactante n-pentanol durante a síntese, o que acarretou a interrupção da agitação cerca de

10 min após a adição da solução de SnCl_4 devido à formação de um gel de coloração branca. A formação do gel dificultou muito a sua transferência para o balão do evaporador rotativo. Após evaporação dos solventes, o material sólido obtido havia aderido à parede do balão e só foi possível sua retirada com a adição de um volume de água destilada e novo período de agitação mecânica de cerca de 10 min, seguida de decantação. Na tentativa de centrifugação e lavagem, formou-se muita espuma e houve grande perda de amostra. Dessa forma, após calcinação a 400 °C, foi obtida amostra, de coloração amarelo-esverdeada, mas em quantidade insuficiente para sua caracterização. Verificou-se, portanto, que uma das funções do co-surfactante, nesse caso, é permitir a solubilização do surfactante e conseqüente formação de micelas.

Influência da natureza do surfactante

Nessa etapa, substituiu-se o surfactante catiônico CTAB por um surfactante aniônico, o AOT. Observou-se que o AOT se dissolveu mais facilmente que o CTAB em n-hexano. Inicialmente, parte da uréia, usada para a reação com o sal de estanho, não se dissolveu, mesmo após agitação por 10 min a 400 rpm. Somente após a adição da solução de SnCl_4 , a ureia se dissolveu completamente e a solução ficou turva. Observou-se também que a microemulsão assim formada continuava estável mesmo após aumento significativo da agitação. Após remoção dos solventes orgânicos no evaporador rotativo, o precipitado foi levado para centrífuga e, após algumas lavagens, o sobrenadante ficou turvo e foi guardado em um bécher, mantido em repouso. Uma quantidade muito pequena de precipitado foi obtida após lavagem e centrifugação e colocada para secar a 100 °C por uma noite. No dia seguinte, a solução de sobrenadante decantou, foi novamente centrifugada e colocada para secar a 100 °C durante um fim de semana. Mesmo após esse período de secagem, o material ainda continuava úmido e agregado, com aspecto semelhante a um sabão. Essa segunda parte foi colocada para calcinar em um reator maior, de fácil manuseio, já que a amostra não estava sob a forma de pó. Durante a calcinação, houve liberação de muita fumaça preta e, mesmo após seguir rampa de aquecimento e ficar 4h a 400 °C, ainda havia água dentro do reator. A amostra foi calcinada por mais 2 h a 400 °C seguindo a mesma rampa de aquecimento, com o termopar na posição correta, e, mesmo assim, a amostra ficou preta e aderida à parede do reator. Toda amostra foi perdida.

Devido aos problemas descritos anteriormente, mais uma síntese, substituindo-se o CTAB por AOT foi realizada. As dificuldades encontradas na etapa de lavagem e centrifugação foram as mesmas, havendo a divisão do material numa parte que conseguiu ser lavada e numa outra que foi colocada para decantar por um dia. Foi, então, dado prosseguimento nas etapas de síntese em separado, para o precipitado que fora lavado e para o material que fora colocado para decantar por um dia. Após as etapas de calcinação, gerou-se pouquíssima quantidade de amostra de coloração amarelo-escura.

Influência da natureza da fase orgânica

Nessa etapa foi utilizado ciclohexano (ponto de ebulição igual a 80 °C), um hidrocarboneto de cadeia fechada, com seis carbonos e menos volátil que o n-hexano (ponto de ebulição igual a 69 °C). Nesse caso, pareceu não haver formação de microemulsão, pois após a adição da solução de SnCl₄ não houve mudança na turbidez da mistura, o que ocorreu nas amostras preparadas com n-hexano. Mesmo assim, foi dado prosseguimento à síntese, levando a amostra para lavagem, centrifugação, secagem e calcinação, conforme condições padrão, gerando um material de coloração amarelo-esverdeada, em quantidade insuficiente para sua caracterização.

4.1.2.2. Síntese de SnO₂ por microemulsão, com base no método de Song e Kim (2000)

Procedimento padrão

Nesse método foi utilizado dioctil sulfosuccinato de sódio (AOT), como surfactante e n-heptano como fase orgânica. Foram preparados dois tipos de microemulsão, denominados de tipo 1 e tipo 2, que se diferenciaram pelos conteúdos de fases aquosas. A microemulsão tipo 1 contém uma solução aquosa de SnCl₄, e a tipo 2, uma solução de NH₄OH. Foi utilizada uma razão molar água / surfactante igual a 15 e uma razão entre os volumes de fase aquosa e de fase orgânica de 0,054 para os dois tipos de microemulsão.

A microemulsão tipo 1 foi preparada pela mistura de: a) uma solução formada pela adição de 3,4 g de SnCl₄.5H₂O em 100 mL de água destilada e b) uma solução formada de 1300 mL de heptano com 106,8 g de AOT.

A microemulsão tipo 2 foi preparada pela mistura de: a) uma solução formada pela diluição de 14,3 mL de NH_4OH (25%) em 100 mL de água destilada e b) 1,300 mL de heptano e 106,8 g de AOT.

Após agitação de cada uma das soluções, separadamente, até formação das microemulsões tipo 1 e tipo 2, estas foram misturadas mantidas sob agitação por 3 h. O precipitado obtido, após quebra da estabilidade do sistema com o uso de 2000 mL de acetona e centrifugação a 8500 rpm por 30 min, foi colocado em um evaporador rotativo para se retirar o excesso de solventes e centrifugado/lavado com n-heptano para eliminar o excesso de AOT. O material obtido foi, então, seco a 100 °C por 24 h e calcinado a 400 °C por 4 h, partindo-se da temperatura ambiente e utilizando-se uma taxa de aquecimento de 2 °C min^{-1} . Desta forma, com perdas da ordem de 17 %, foi obtido apenas 0,6 g de amostra na forma de pó, que apresentou uma coloração branca. A amostra preparada desta forma foi denominada ME-2. Para que se pudesse obter massa necessária para as caracterizações, mantendo-se o percentual de perda de amostra no nível obtido, foram necessárias mais cinco sínteses por esse método. Devido à pequena quantidade, vale ressaltar que após essa síntese, devido aos grandes volumes de solventes orgânicos utilizados, mais uma vez buscou-se sua recuperação e purificação através de seguidas etapas de destilação fracionada dos solventes n-heptano (ponto de ebulição igual a 98 °C) e acetona (ponto de ebulição igual a 56 °C).

Influência da natureza do surfactante

Nessa etapa, substituiu-se o surfactante aniônico AOT pelo surfactante catiônico CTAB. O procedimento foi idêntico ao descrito anteriormente, mantendo-se as razões molares dos surfactantes. Durante o preparo das microemulsões tipo 1 e tipo 2, verificou-se que o surfactante não se dissolveu por completo, permanecendo parte do que foi adicionado no fundo dos balões mesmo após o término da agitação de 3h. Como houve indício visual de formação de microemulsão, através da alteração da turbidez, as soluções foram misturadas de forma a se evitar o carreamento do corpo de fundo presente nas duas soluções. Após a adição de acetona, a mistura tornou-se bastante turva. Essa mistura foi colocada em um evaporador rotativo. A pequena quantidade de material obtido foi levado para centrifugação / lavagem com heptano, entretanto a grande quantidade de espuma formada gerou a perda da amostra.

Influência da natureza da fase orgânica

Nessa etapa foi utilizado ciclohexano no lugar do n-heptano. Assim como havia acontecido para a metodologia anterior, nesse caso, pareceu não haver formação de microemulsão em nenhuma das duas soluções. Sendo assim, a síntese foi suspensa.

4.2. Verificação dos efeitos dos métodos de preparação de catalisadores em suportes comerciais de SiO₂ e de TiO₂.

Dentre os diferentes tipos de catalisadores, os denominados suportados, ou seja, aqueles nos quais a fase ativa é uma substância dispersa sobre um suporte, geralmente inerte na reação, são os mais utilizados na indústria química devido a uma série de características que lhes são peculiares. Como exemplo, pode-se citar o fato de o suporte permitir uma maior estabilidade mecânica ou térmica e melhorar o contato do catalisador, ou da fase ativa, com os reagentes. Além disso, os suportes também podem interagir com a fase ativa formando espécies dispersas diferentes das comumente encontradas e que apresentem propriedades mais interessantes.

Um dos métodos mais comuns para se preparar catalisadores suportados é o método de impregnação seca. Esse método é um dos mais utilizados devido ao preço acessível, à sua praticidade e bons resultados e consiste na pulverização do suporte com a adição gota a gota de uma solução do íon que originará a fase ativa do catalisador. O volume da solução adicionada não deve ser maior que o volume de ponto úmido, que é o volume de poros do suporte, e no caso de suportes não porosos, é o volume suficiente apenas para recobrir sua superfície por adsorção. Este ponto é verificado quando, após a adição de uma gota, a mistura torna-se visualmente “molhada”. Então, faz-se sempre um teste preliminar para se saber qual é esse volume de solução. E, quando é feita impregnação seca, o gotejamento é interrompido imediatamente antes de se atingir o volume referente ao ponto úmido. Após a adição da solução, a mistura reacional deve ser seca e calcinada, a fim de se promover reação efetiva entre a fase ativa e o suporte. (Braun et al, 1999).

Em contrapartida, conforme se tem verificado na literatura e no próprio trabalho em andamento, o método que envolve sistemas de microemulsão, apesar de mais oneroso e de mais difícil execução, parece gerar materiais com características diferentes das obtidas pelos métodos mais comuns de preparo de

catalisadores. Portanto, procurou-se verificar como os procedimentos de preparação de catalisadores por impregnação seca e por microemulsão afetam as propriedades físico-químicas, tais como as propriedades texturais, estruturais e a estabilidade térmica de suportes comerciais.

Uma vez que nesse trabalho pretende-se estudar apenas os efeitos dos métodos de preparo nas propriedades dos suportes, em ambos os métodos estudados, utilizou-se apenas água deionizada em vez de uma solução contendo as espécies que seriam as fases ativas dos catalisadores.

Foram, então, utilizados três suportes comerciais, conforme descritos a seguir. As propriedades apresentadas foram fornecidas pelo fabricante (Degussa, 1993 e 1997).

Sílica OX 50 → é um material não poroso e de baixa cristalinidade, constituído por partículas esferoidais. Possui área específica da ordem de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e densidade aparente de, aproximadamente, $0,13 \text{ g mL}^{-1}$. Foi codificada no presente trabalho como amostra "A".

Sílica Aerosil 200 → Também é um material não poroso e de baixa cristalinidade, constituído por partículas esferoidais. Possui área específica da ordem de $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e densidade aparente de, aproximadamente, $0,05 \text{ g mL}^{-1}$. Foi codificada no presente trabalho como amostra "B".

TiO₂ P25 → Outro material não poroso, constituído por partículas esferoidais, contendo cerca de 70 % da fase cristalina anatásio e 30 % da fase rutilo. Possui área específica da ordem de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e densidade aparente de, aproximadamente, $0,13 \text{ g mL}^{-1}$. Foi codificada no presente trabalho como amostra "Ti".

As sílicas A e B são usadas em grande escala no desenvolvimento de biosensores e em fluidos eletro-reológicos. (Tsagkogeorgas et al, 2006) (Chenget al, 2006). A sílica A é utilizada na produção de vidros de sílica ultrapuros pelo método sol-gel, enquanto que a sílica B é bastante utilizada em tintas e revestimentos. Já o dióxido de titânio é utilizado no hidrotreamento de catalisadores e é um material semicondutor bem interessante por ter uma estabilidade fotoquímica alta e um custo baixo. O dióxido de titânio também é usado em diferentes aplicações ambientais, tais como, degradação fotocatalítica

de vários compostos tóxicos e a fotoseparação da água em hidrogênio e oxigênio. (Kaneko et al, 2002) (Bessekhouad et al, 2003).

4.2.1. Método de impregnação seca

Para esse método, cerca de 5 g de cada suporte foram colocados em uma cápsula de porcelana e adicionou-se água deionizada gota a gota, utilizando uma bureta, até se atingir o ponto úmido. Os volumes de água utilizados foram de 10,00, 12,30, e 2,80 mL para a Sílica OX 50, Sílica OX 200 e TiO_2 , respectivamente, conforme a diferença de porosidade e densidade aparente das amostras. Em seguida, os compostos foram colocados em estufa a 100 °C por uma noite e, posteriormente, levados ao forno para calcinação a 400 °C por 4 h, a partir da temperatura ambiente, após seguir taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} e com um fluxo de ar ascendente de 30 mL min^{-1} . Obtiveram-se então, as amostras impregnadas denominadas de, AI, BI e TI1 para os suportes Sílica OX 50, Sílica Aerosil 200 e TiO_2 , respectivamente. Na Figura 27 é apresentado um esquema simplificado da obtenção dessas amostras pelo método de impregnação seca.

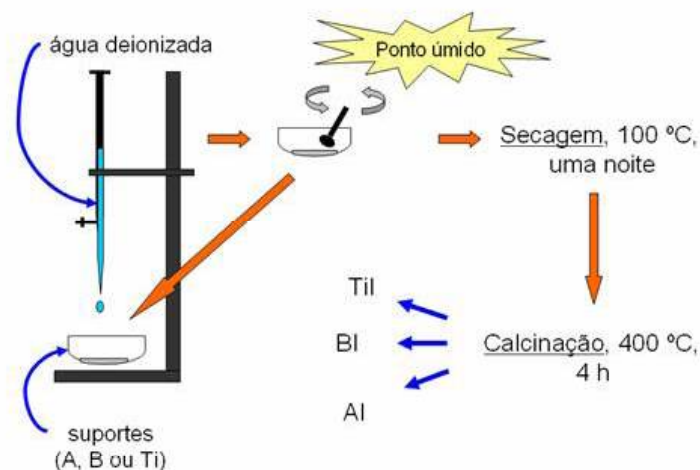


Figura 1 – Esquema simplificado da preparação das amostras AI, BI e TI1.

4.2.2. Método de microemulsão

Nesse método, baseado nos trabalhos de Herrig e Hempelmann (1996), procurou-se manter as mesmas condições e reagentes, a fim de não se causar interferência na estabilidade do sistema de microemulsão. Assim, para cada

suporte foi utilizado o seguinte procedimento: misturaram-se 37,5 mL de ciclohexano a 10,25 mL de polioxietileno 4 lauril éter (Brij 30), usado como surfactante, em um erlenmeyer. Foram, então, adicionados 7,5 mL de água deionizada sob agitação magnética e o sistema foi mantido sob agitação por um período de 4 h. Ao final desse período, adicionaram-se 1,5 g do suporte, e gotejaram-se 165 mL de Tetrahidrofurano (THF) na solução. Vale ressaltar que, no caso de preparo de catalisadores suportados utilizando-se sistemas de microemulsão, normalmente as espécies de interesse são provenientes de uma solução aquosa, portanto, para um melhor controle da dispersão dessas espécies sobre o suporte devem ser formadas micelas do tipo reversas. Essas micelas comportam-se de maneira a aprisionar pequenas quantidades das espécies de interesse. Após rompimento da micela, normalmente através da utilização de substâncias bastante polares, como o THF, as espécies de interesse são liberadas de forma mais ordenada. Terminado o gotejamento de THF, a solução foi centrifugada e o sobrenadante descartado. O precipitado foi seco por uma noite, a 150 °C e calcinado a 500 °C por 6 h, a partir da temperatura ambiente, após seguir taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ com um fluxo de ar ascendente de 30 mL min⁻¹. Obtiveram-se então, as amostras denominadas AM, BM e TiM. A Figura 28 apresenta, um esquema simplificado da utilização desse método.

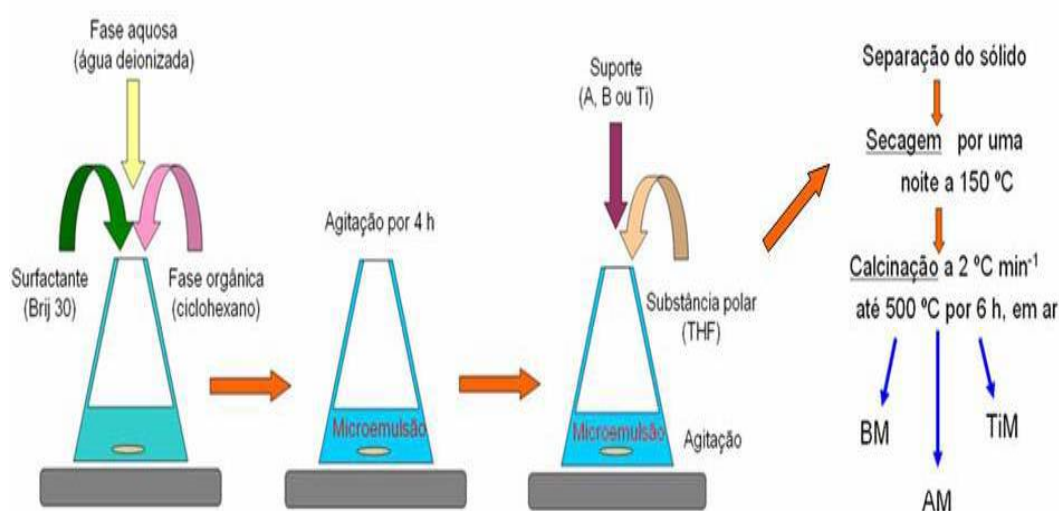


Figura 2 - Esquema simplificado da preparação das amostras AM, BM e TiM.

4.2.3. Verificação do comportamento Térmico

Os suportes comerciais Sílica OX 50, Sílica Aerosil 200 e TiO_2 , e as amostras originadas a partir desses óxidos pelos métodos de impregnação seca e de microemulsão foram submetidas a tratamentos térmicos a fim de se verificar suas estabilidades térmicas. Inicialmente as amostras foram tratadas a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h, a partir da temperatura ambiente, com uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e com fluxo de ar de 30 mL min^{-1} . Obtiveram-se então, as amostras denominadas de AT, BT e Ti900, resultantes do tratamento térmico dos suportes originais; as amostras AIT, BIT e TiI900, resultantes do tratamento térmico das amostras submetidas ao método de impregnação seca,; e as amostras AMT, BMT e TiM900, resultantes do tratamento térmico das amostras submetidas ao método de microemulsão.

As amostras do suporte TiO_2 submetidas aos métodos de impregnação seca e de microemulsão também foram tratados termicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h, a partir da temperatura ambiente, com uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ com um fluxo de ar de 30 mL min^{-1} . Foram obtidas, então, as amostras denominadas Ti700, TiI700 e TiM700.

Para investigar o perfil de mudança de fase cristalina do TiO_2 , as amostras de TiO_2 foram aquecidas por 1 h a $500\text{ }^\circ\text{C}$, a $600\text{ }^\circ\text{C}$ e a $700\text{ }^\circ\text{C}$ a partir da temperatura ambiente, após seguir taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ com um fluxo de ar de 30 mL min^{-1} , dando origem às amostras de Ti1h500, Ti1h600, Ti1h700, derivadas do suporte, às amostras TiI1h500, TiI1h600, TiI1h700, derivadas das amostras submetidas ao processo de impregnação seca, e ainda às amostras TiM1h500, TiM1h600 e TiM1h700, oriundas das amostras submetidas ao processo de microemulsão.

4.3. Técnicas de Caracterização

As amostras descritas no presente trabalho, obtidas pelo método de microemulsão e pelo método convencional de precipitação foram caracterizadas pelas técnicas de adsorção de N_2 , difração de raios X, espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível, condutividade elétrica, e microscopia eletrônica de varredura, de acordo com as descrições a seguir:

4.3.1. Adsorção de N₂

O volume de poros foi medido pelo método BJH (Barret-Joyner-Halenda) a partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. A área superficial foi determinada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller). Utilizou-se um equipamento modelo ASAP 2010 fabricado pela Micromeritics. As amostras foram introduzidas no equipamento ASAP 2010 para pré-tratamento, no qual foram submetidas a vácuo primário de 200 mmHg em temperatura ambiente, levando para isto, no máximo 2 h. Quando o vácuo primário, de 200 mmHg, foi atingido, o vácuo secundário, de 0,02 mmHg, e o aquecimento até 300 °C foram iniciados. Por fim, o sistema foi esfriado sob vácuo. Quando a temperatura ambiente foi alcançada a análise foi iniciada. Foram utilizadas as seguintes pressões padrão relativas para a determinação da área BET (p/p_0 , onde p é a pressão do gás aplicada, e p_0 é a pressão de saturação): 0,06, 0,08, 0,12, 0,16 e 0,20.

4.3.2. Difração de raios X

Para a determinação do tamanho dos cristalitos e para a identificação das fases cristalográficas presentes no material sintetizado foi utilizado um difratômetro da marca Philips, modelo Miniflex com radiação CuK α igual a 1,5418 Å (40 kV, 30 mA) e filtro de níquel. As amostras foram analisadas com ângulo inicial $2\theta = 10^\circ$ e final, igual a 70° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 0,8 s por passo. O diâmetro d_{RX} dos cristalitos foi obtido a partir da relação de Debye-Scherrer :

$$d_{RX} = \frac{K\lambda}{\Delta \cos \theta},$$

em que $K = 0,9$ é um fator de correção que leva em consideração a forma das partículas, $\lambda = 0,15418$ nm é o comprimento de onda da radiação CuK α utilizada, θ é o ângulo de Bragg e Δ é a largura a meia altura da intensidade do pico escolhido para o cálculo.

Foi utilizado também um difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex, com radiação CuK α igual a 1,5418 Å para a identificação das estruturas cristalinas das amostras de sílica e titânio, nesses casos as amostras foram analisadas com ângulo inicial $2\theta = 10^\circ$ e final igual a 80° , com passo de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 1 s por passo.

4.3.3. Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível

Os espectros na região do UV-visível foram registrados utilizando-se um espectrofotômetro Varian Cary 500 da Harrick Scientific com acessório de reflectância difusa de geometria "Praying Mantis". A faixa de comprimento de onda utilizada foi de 190 a 800 nm, a velocidade de varredura, de $0,4 \text{ nm min}^{-1}$ e a amostra usada como referência foi de BaSO_4 (sulfato de bário). As amostras foram introduzidas no suporte e analisadas sem pré-tratamento. Os espectros foram registrados usando-se a função de Kubelka-Munk $F(R)$, que é igual a $(1-R)^2/2R$ para uma camada de amostra de espessura muito pequena (aproximadamente 2 mm). A diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO foi obtida de acordo com o método de Karvaly, em que a porção linear da curva $[F(R)h\nu]^2 = f(h\nu)$ é extrapolada até zero de absorção.

4.3.4. Medições de condutividade elétrica

Algumas amostras também tiveram suas propriedades semicondutoras avaliadas. Para isso os pós obtidos foram compactados em prensa isostática (Autoclave Engineers Inc.) a 270MPa e passaram por um processo de sinterização num forno Lindberg/Blue a $1340 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3h, com taxa de aquecimento de $40^\circ\text{C min}^{-1}$. As medições foram efetuadas em eletrômetros Keithley 614 e 617 em conjunto com um analisador Wayne Kerr 3245. Como resultado, foi obtida a média de 4 medições para cada amostra sob as mesmas condições. As análises foram realizadas a $24,5 \text{ }^\circ\text{C}$ e 58% de umidade relativa do ar.

4.3.5. Microscopia eletrônica de transmissão

A análise das microestruturas de alguns dos óxidos sintetizados foram obtidas num Microscópio Eletrônico de Transmissão, marca JEOL, modelo JEM-2010, com 200 kV, e câmera CCD acoplada. Para identificação do tamanho e forma dos cristais foram obtidas imagens em campo claro e em campo escuro. Informações sobre a cristalinidade dos óxidos foram obtidas a partir de seus padrões de difração. Para o preparo das amostras seguiu-se o seguinte procedimento: aproximadamente 5 mg de óxido, na forma de pó, foi adicionada a cerca de 10 mL de álcool isopropílico num bécher de 50 mL. Essa suspensão foi, então, submetida a um banho de ultrassom de cinco minutos. Após esse tempo, foi coletada, com um conta-gotas de vidro, uma alíquota da parte mais próxima

da superfície da suspensão. Essa alíquota foi gotejada sobre uma grade de cobre com polímero, denominada porta-amostras, previamente colocada sobre um papel filtro. Após a evaporação do álcool a amostra foi analisada no microscópio.

4.3.6. Medições de densidade aparente

A medida da densidade aparente foi realizada utilizando-se uma proveta de 10 mL contendo uma massa conhecida (em torno de 1 g) da amostra. A amostra foi compactada através de repetidos choques mecânicos do sistema proveta / amostra contra a superfície da bancada de trabalho, até que o volume permanecesse constante. Esse volume foi medido e a densidade aparente calculada utilizando a relação: $d = \text{massa} / \text{volume}$.

5 Resultados e Discussão

5.1. Sínteses por precipitação

Os sólidos obtidos com os testes de SnCl_2 foram caracterizados por difração de raios X. Os difratogramas obtidos são mostrados na Figura 29. Comparando-se esses difratogramas com os padrões mais recentes de difração fornecidos pelo JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies) verificou-se que as amostras assim preparadas correspondiam ao SnO_2 , com estrutura da cassiterita, e sistema tetragonal, correspondente à referência nº 41-1445. Os tamanhos dos cristalitos, calculados a partir da equação de Debye-Scherrer, foram 5,0 e 3,6 nm para as amostras Sn(II)-A-T1 e Sn(II)-A-T2, respectivamente.

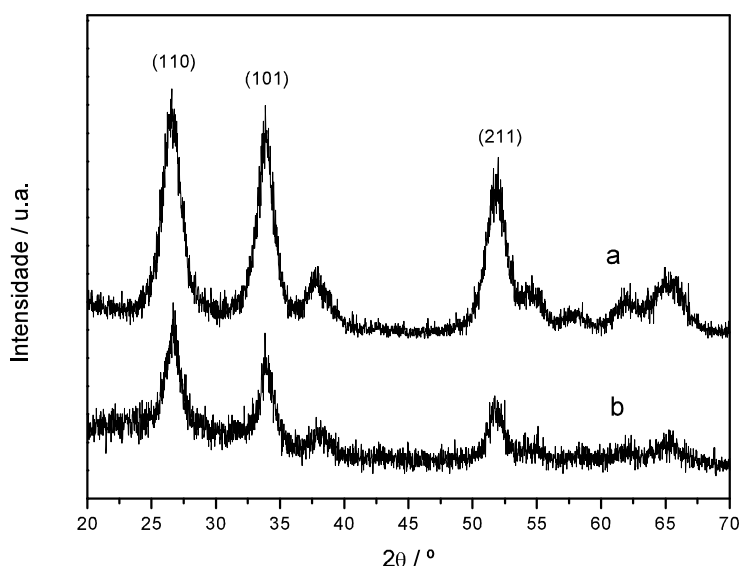


Figura 1 - Difratogramas das amostras Sn(II)-A-T1 (a) e Sn(II)-A-T2 (b).

A fim de se descartar a formação de mistura de óxidos de estanho nas amostras, foram realizadas comparações com os padrões de difração de raios X

de outros possíveis tipos do óxido, como por exemplo: SnO (JCPDS no 72-2324), Sn₂O₃ (JCPDS no 25-1259), Sn₃O₄ (JCPDS no 20-1293) e Sn₅O₆ (JCPDS no 18-1386), chegando-se a conclusão de que o método gerava apenas SnO₂ com difratogramas característicos da fase tetragonal da cassiterita. Como ambas as amostras, Sn(II)-A-T1 e Sn(II)-A-T2, preparadas a partir de um sal contendo Sn(II), foram identificadas como óxido de estanho na fase tetragonal da cassiterita, ou seja, como o mesmo composto sintetizado quando se partia de Sn(IV) e, considerando-se ainda, que a amostra Sn(II)-A-T2 apresentou um grau de cristalinidade menor, o que faz com que se espere a formação de partículas menores e áreas específicas mais altas, partiu-se para uma síntese baseada no 2º teste e descrita anteriormente. A amostra assim obtida, denominada Sn(II)-A-96h, é comparada com a amostra Sn(IV)-B-96h a seguir.

A Figura 30 mostra os difratogramas das amostras Sn(II)-A-96h e Sn(IV)-B-96h. Ambos os difratogramas sugerem a formação de óxido de estanho (IV) com baixa cristalinidade, característicos da fase tetragonal da cassiterita e com tamanhos de cristalito de 2,6 nm, e 2,3 nm, respectivamente.

Os espectros de DRS das amostras Sn(II)-A-96h e Sn(IV)-B-96h são mostrados na Figura 31. Para ambas as amostras observa-se o que parece ser uma única banda na faixa de 200 a 400 nm, com intensidades da função de Kubelka-Munk ($F(R)$) variando de 2 a 4 e de 4,5 a 8,5 para as amostras Sn(II)-A-96h e Sn(IV)-B-96h, respectivamente, com os máximos da banda em, aproximadamente, 260 nm. Essas reflexões acentuadas estão muito próximas das reflexões características da transição direta da banda de valência para a banda de condução das amostras estudadas (Sergent et al., 2002). De fato, essa banda pode representar a sobreposição de bandas em 210, 230, 250, 280 e 320 nm, sendo as bandas em 210 e 230 nm associadas às espécies de Sn⁺⁴ (Baronetti et al., 1985), enquanto que as bandas em 250, 280 e 320 nm devem ser correspondentes às valências intermediárias entre as espécies Sn⁺⁴ e Sn⁺² (Shen et al., 1994) ou a transições $s \rightarrow p$ característica dos íons Sn⁺² (Baronetti et al., 1985, Teegarden, 1966).

A Figura 32 mostra as curvas de distribuição de tamanho de poros das amostras Sn(II)-A-96h e Sn(IV)-B-96h, obtida pela reação de Sn⁺⁴ com NH₄OH. Observa-se que ambas as amostras são mesoporosas, mas a amostra preparada a partir de Sn⁺² apresenta tamanho médio de poro de cerca de 35 Å e área específica de 245 m²g⁻¹, enquanto que a que partiu de Sn⁺⁴ apresenta diâmetro médio de poros de cerca de 70 Å e área específica de 220 m²g⁻¹. Nota-se também uma diferença significativa nos perfis da distribuição do volume de

poros dessas amostras. Enquanto o perfil da amostra Sn(II)-A-96h apresenta-se monomodal, com diâmetro de poros concentrados numa faixa estreita, que vai desde, aproximadamente, 20 até 60 Å, indicando uma maior homogeneidade, a amostra Sn(IV)-B-96h apresenta perfil bimodal, com duas faixas distintas de diâmetros de poros, de 10 a 90 Å e de 100 a 500 Å.

A diferença entre as intensidades dos espectros de DRS obtidos para as amostras preparadas a partir do Sn^{+2} e a partir do Sn^{+4} é confirmada pelos resultados das técnicas de adsorção de N_2 e de difração de raios X. Por essas técnicas, também foram observadas apenas pequenas variações relacionadas às propriedades texturais e estruturais devidas às alterações durante as sínteses.

Portanto, o procedimento de síntese de SnO_2 , que não é descrito na literatura e foi desenvolvido na etapa inicial do trabalho de tese de doutorado, permitiu a obtenção da amostra com maior área superficial, $245 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Com o resultado de área específica bastante interessante, obtido para a amostra Sn(II)-A-96h e, principalmente, devido ao fato de o precursor utilizado ter sido o $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, um sal de fácil manuseio e bem menos tóxico que o SnCl_4 , verificou-se a reprodutibilidade deste síntese através de mais uma preparação, obtendo-se o mesmo valor de área específica.

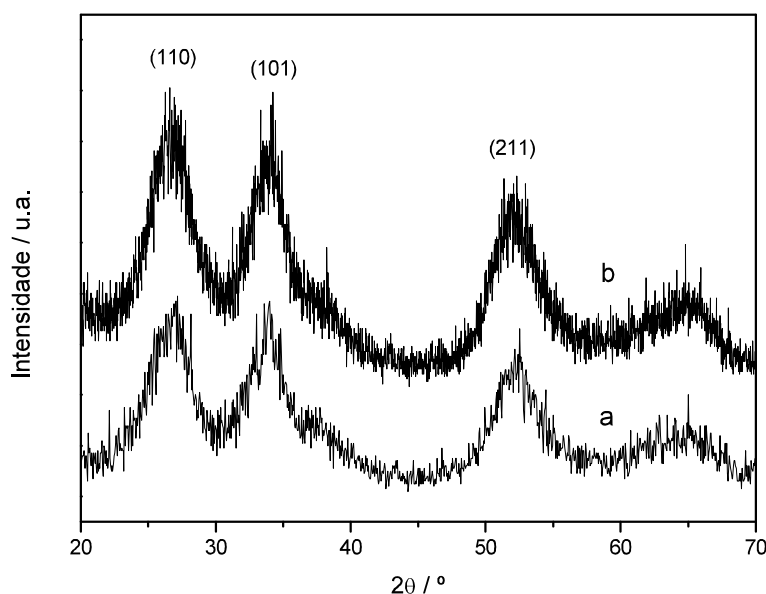


Figura 2 - Difratomogramas das amostras Sn(II)-A-96h (a) e Sn(IV)-B-96h (b).

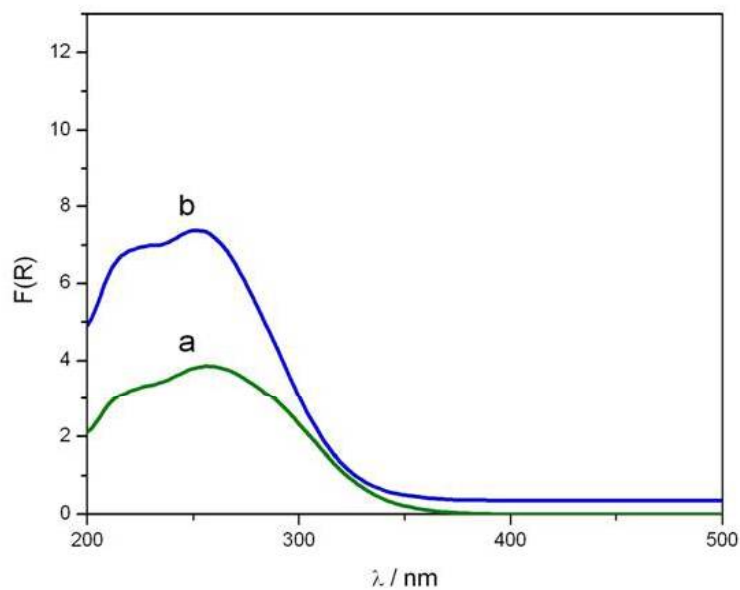


Figura 3 - Espectros de DRS das amostras Sn(II)-A-96h (a) e Sn(IV)-B-96h (b)

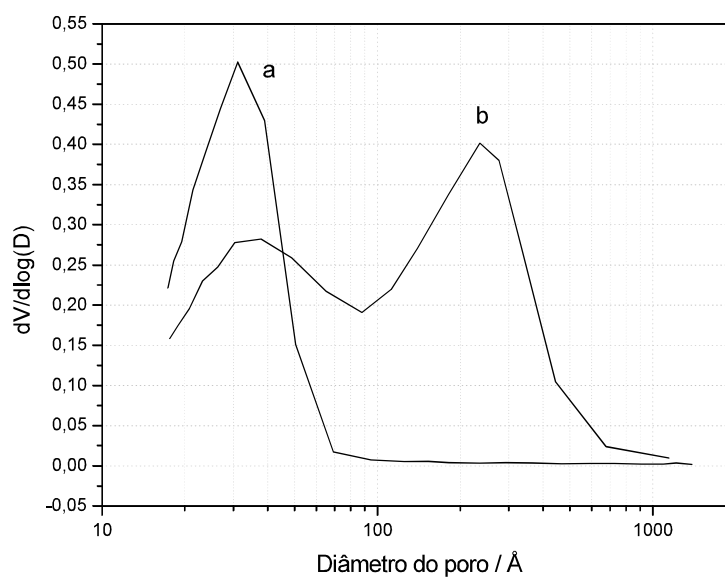


Figura 4 - Curvas de distribuição do volume de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas às amostras: Sn(II)-A-96h (a) e Sn(IV)-B-96h (b).

5.2. Sínteses por microemulsão

As amostras ME-1 e ME-2, preparadas com base nesse procedimento, apresentaram valores de área específica de 62 e 3 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente. O

diâmetro médio de poro obtido para a amostra ME-1 foi de 45 Å, enquanto que para a amostra ME-2 foi de 378 Å. A Figura 33 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de poros, na forma $dV/d\log(D)$ versus o diâmetro médio de poros (D), obtidas para as amostras preparadas por microemulsão. Verifica-se que a amostra ME-1 apresenta-se como um material mesoporoso, com textura homogênea e diâmetros de poros na faixa de, aproximadamente, 18 a 200 Å. Observa-se, nitidamente uma diferença significativa quando se comparam as duas curvas, o que é condizente com os valores obtidos para as áreas específicas e para os diâmetros médios de poros.

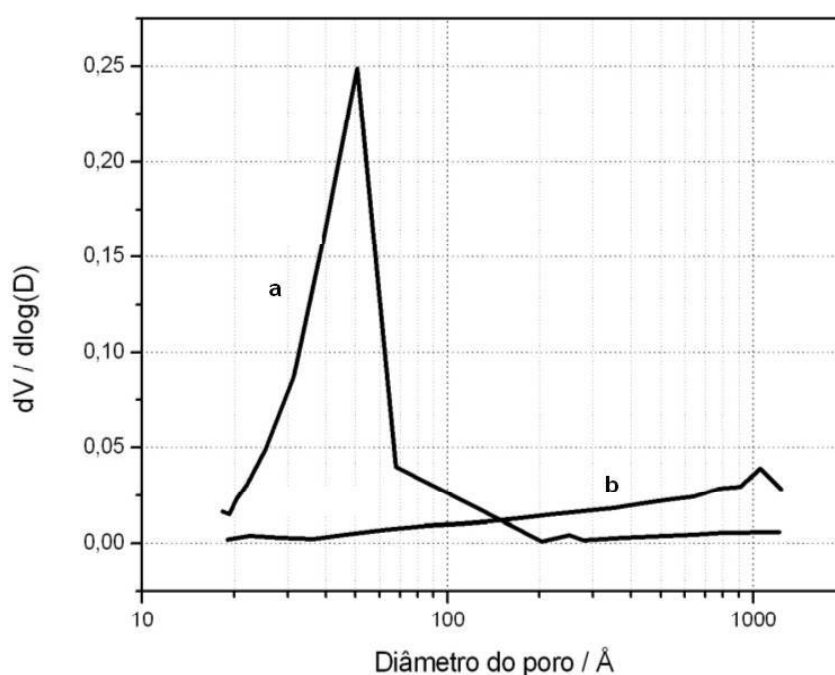


Figura 5 – Curvas de distribuição do volume de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas às amostras ME-1 (a) e ME-2 (b).

As propriedades estruturais das amostras de SnO_2 preparadas por microemulsão foram investigadas através da técnica de difração de raios X. A Figura 34 mostra os difratogramas das amostras ME-1 e ME-2. Verifica-se que ambos os difratogramas são característicos do sistema cristalino tetragonal da cassiterita, não sendo identificada nenhuma outra fase cristalina, apesar de o difratograma da amostra ME-2 apresentar reflexões menos intensas, características de um material menos cristalino. Com base nesses difratogramas, foram calculados os tamanhos dos cristalitos a partir da relação de Debye-Scherrer descrita anteriormente. Os tamanhos dos cristais obtidos, usando-se a

reflexão em $26,6^\circ$ foram da ordem de 5,4 e 2,1 nm, respectivamente para a amostra ME-1 e ME-2.

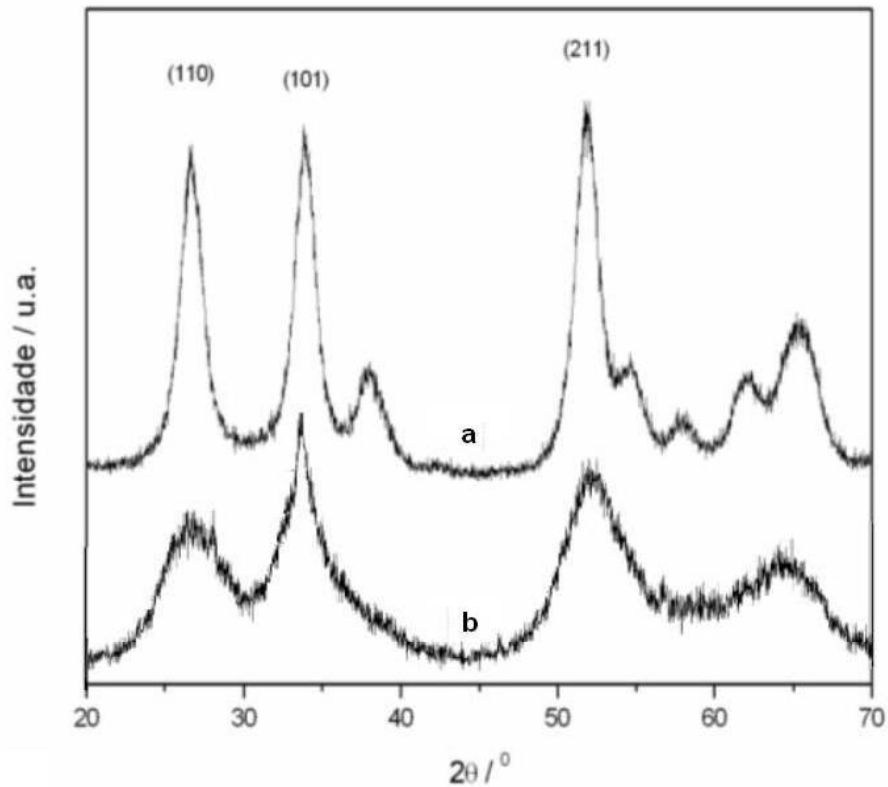


Figura 6 - Difratogramas das amostras ME-1 (a) e ME-2 (b)

Os espectros de DRS das amostras ME-1 e ME-2 são apresentados a seguir, na Figura 35. Observa-se comportamento semelhante ao obtido pelas amostras preparadas por outros métodos citados anteriormente. Nos espectros das amostras ME-1 e ME-2 mais uma vez observa-se uma única banda na faixa de 200 a 400 nm, com intensidades da função de Kubelka-Munk ($F(R)$) variando de 6 a 9,5 e de 6 a 12 respectivamente, com os máximos da banda em, aproximadamente, 260 nm. Novamente, essas reflexões se aproximam das reflexões da transição da banda de valência para a banda de condução das amostras estudadas (Sergent et al., 2002) e podem estar representando uma sobreposição de bandas.

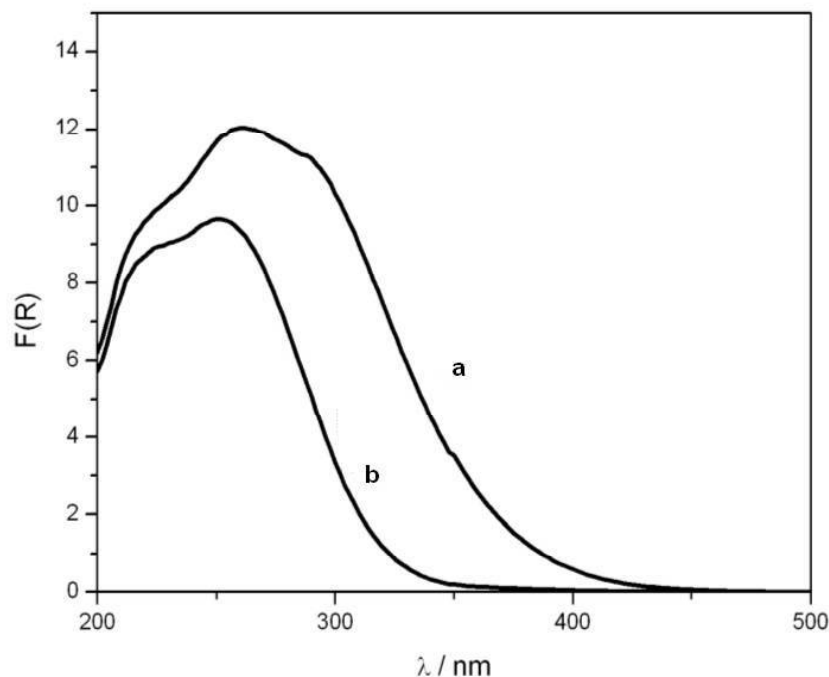


Figura 7 - Espectros de DRS das amostras ME-1(a) e ME-2 (b)

Pode-se dizer que fatores como a pequena quantidade de amostra obtida em relação ao grande volume de material utilizado, o preço elevado, a incompatibilidade dos reagentes, o tempo de recuperação dos solventes orgânicos, dentre outros, dificultaram muito a obtenção de óxido de estanho pelo método de microemulsão. Além disso, uma vez que no presente trabalho as alterações realizadas nos métodos de síntese não contribuíram para mudanças significativas das propriedades físico-químicas do óxido de estanho, estudos futuros envolvendo a relação entre surfactantes, co-surfactantes, fase orgânica e fase aquosa podem trazer melhor entendimento para utilização de sistemas de microemulsão na síntese de óxidos metálicos.

5.3. Comparação entre métodos de obtenção de SnO₂

Visando-se a comparação das amostras obtidas pelos métodos estudados no presente trabalho, foram escolhidas as três amostras que apresentaram o menor tamanho de cristalito, cada uma referente a um determinado método. As amostras escolhidas foram as seguintes: Sn(0)-A-1, Sn(IV)-B-96h e ME-2. Nessa etapa do trabalho serão apresentados os resultados das análises de condutividade elétrica e de microscopia eletrônica de transmissão dessas amostras a fim de se complementar as técnicas de análise para comparação.

Na Figura 36 são mostrados os perfis das curvas de distribuição de tamanho de poros, na forma $dV/d\log(D)$ versus o diâmetro médio de poros (D) das amostras: Sn(0)-A-1, Sn(IV)-B-96h e ME-2. Observam-se curvas bastante distintas, indicando uma forte influência do método de síntese na textura dos óxidos obtidos. A amostra Sn(0)-A-1 apresenta-se com textura homogênea, com diâmetro de poros na faixa de 18 a 100 Å. A amostra Sn(IV)-B-96h, preparada a partir de Sn^{+4} e NH_4OH , apresenta uma curva bimodal, com uma quantidade de poros muito maior que as demais, na faixa de mesoporos e, principalmente na faixa de 100 a 500 Å, enquanto que a amostra ME-2 não apresenta poros nessa faixa de classificação. As diferentes áreas específicas encontradas, 50, 220 e 3 m^2g^{-1} , respectivamente, para as amostras Sn(0)-A-1, Sn(IV)-B-96h e ME-2 devem-se principalmente à diferença na quantidade de mesoporos formados.

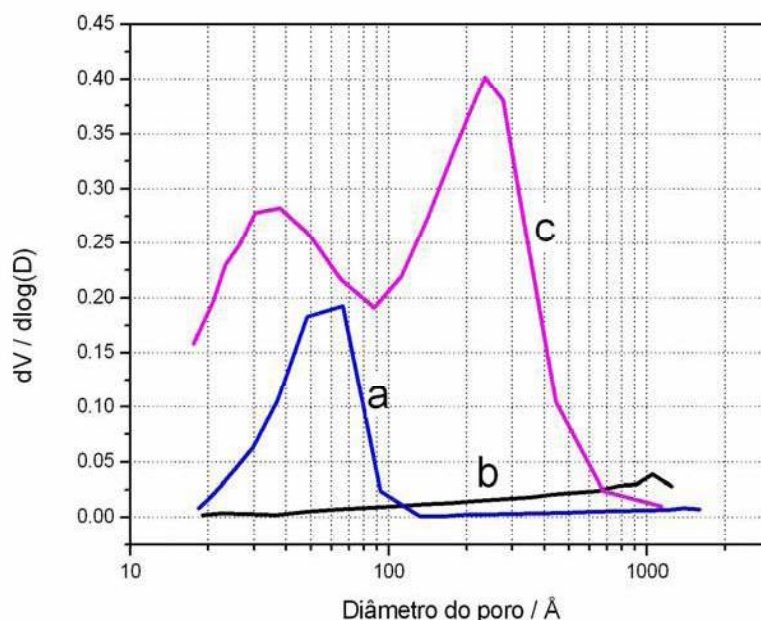


Figura 8 - Curvas de distribuição do volume de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas às amostras Sn(0)-A-1 (a), ME-2 (b) e Sn(IV)-B-96h (c).

Os resultados obtidos a partir da técnica de difração de raios X para as amostras Sn(0)-A-1, Sn(IV)-B-96h e ME-2 são mostrados na Figura 37. Observa-se que todos os difratogramas são característicos do sistema cristalino tetragonal da cassiterita, não se observando nenhuma outra fase cristalina. Esses compostos apresentam suas reflexões mais intensas em 2θ igual a 26,6, 33,9 e 51,8 °, que correspondem, respectivamente, aos planos da estrutura da cassiterita (1 1 0), (1 0 1) e (2 1 1). Entretanto, para as amostras Sn-(IV)-B-96h e

ME-2, percebe-se a formação de um material com cristalinidade não muito elevada, se comparada com a amostra Sn(0)-A-1, o que também se verifica pelos tamanhos de cristalititos encontrados: 6,1, 2,3 e 2,1 nm, respectivamente, para as amostras Sn(0)-A-1, Sn(IV)-B-96h e ME-2.

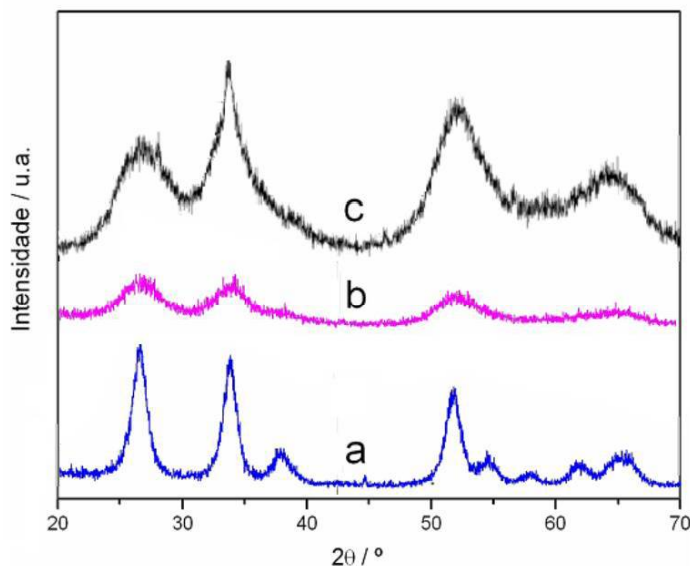


Figura 9 – Difratomogramas das amostras Sn(0)-A-1 (a), Sn(IV)-B-96h (b) e ME-2 (c).

A Figura 38 mostra o padrão de difração, uma micrografia em campo claro e uma imagem em alta resolução, obtidos por microscopia eletrônica de transmissão da amostra Sn(0)-A-1. Pode-se dizer que o método em que se partiu da adição de HNO_3 ao Sn^0 gerou um material policristalino, com grande número de partículas homogêneas e aglomeradas, em escala nanométrica e com estreita faixa de distribuição de tamanho, da ordem de 5 nm. O tamanho das partículas encontrado por essa técnica é condizente com o valor de 6,1 nm, obtido a partir dos picos do difratograma com a utilização da equação de Debye-Scherrer. Na imagem em alta resolução da Figura 38, podem ser observados os planos atômicos das partículas formadas e suas bordas, permitindo perceber a individualidade das partículas.

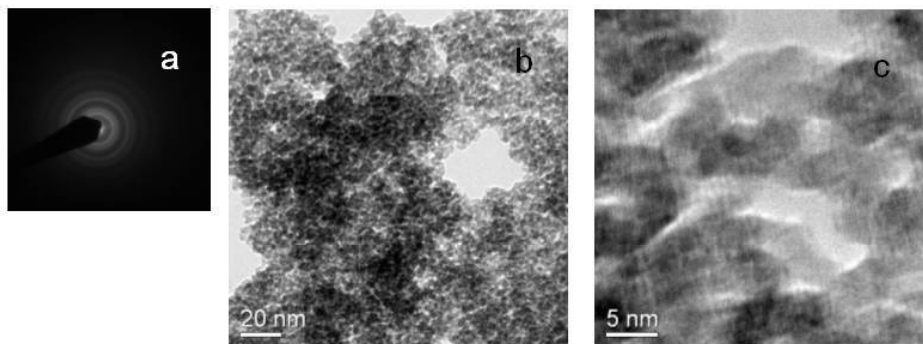


Figura 10 – Sequência de imagens, mostrando o padrão de difração (a), imagem em campo claro (b), e imagem em alta resolução (c) da amostra Sn(0)-A-1

Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra Sn(IV)-B-96h, preparada a partir da adição de NH_4OH à solução de Sn^{+4} , são mostrados na Figura 39. Observa-se, também nesse caso, a formação de um material policristalino com partículas aglomeradas e homogêneas, e com tamanho da ordem de 3 nm, ligeiramente inferior ao obtido pelo método de precipitação anterior. Quando calculado pela equação de Debye-Scherrer, o tamanho médio de cristalito obtido foi de 2,3 nm, bastante semelhante ao tamanho de partículas observado pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão. Na imagem em alta resolução podem ser observadas as diferentes direções dos planos atômicos das partículas formadas e suas bordas, o que permite a determinação do seu tamanho.

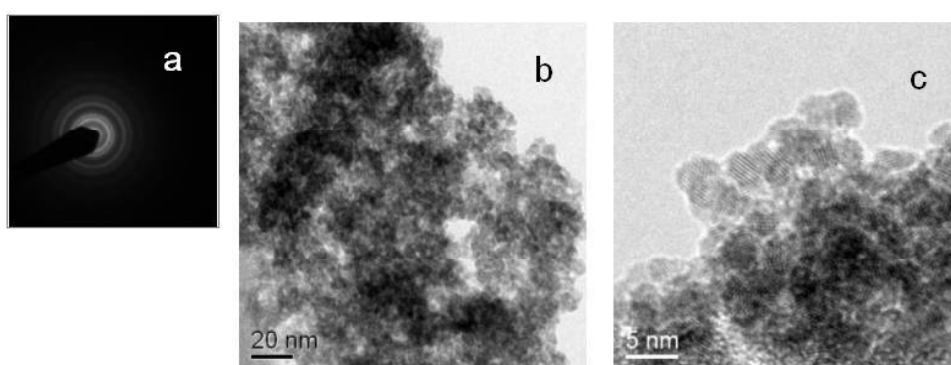


Figura 11 – Padrão de difração (a), imagem em campo claro (b), e imagem em alta resolução (c) da amostra Sn(IV)-B-96h.

Particularmente, essa amostra apresentou um comportamento interessante durante a obtenção das imagens e padrões de difração. Em regiões que se

mostravam homogêneas e com distribuição uniforme de tamanho de cristais, observou-se o surgimento de cristais da ordem de 50 a 100 nm, formados, provavelmente, devido à interação do feixe eletrônico altamente energético que incide sobre a amostra, utilizado na técnica. De fato, padrões de difração de uma mesma região, capturados em sequência, mostram a formação de cada vez mais “spots” proeminentes e de anéis mais difusos, indicando a coalescência das pequenas partículas e causando uma modificação pontual da cristalinidade do material, conforme mostrado na Figura 40.

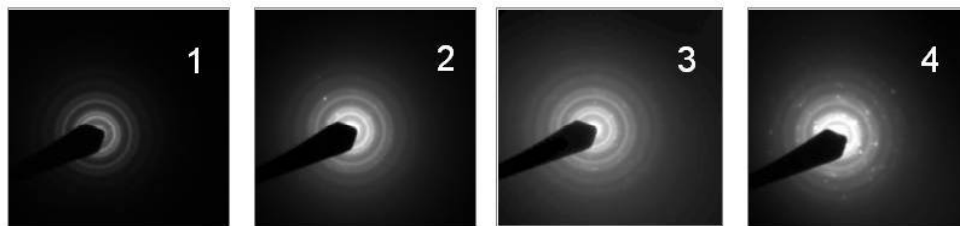


Figura 12 – Comparação de quatro padrões de difração obtidos sequencialmente de uma mesma região da amostra Sn(IV)-B-96h mostrando a formação de anéis difusos e de “spots”.

A Figura 41 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra ME-2. Pode-se dizer que essa amostra apresenta-se também como um material policristalino. Entretanto, apesar das semelhanças no que diz respeito ao tamanho de partícula e à cristalinidade encontrados entre essa amostra e aquelas preparadas por precipitação, nos resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão, mostradas na Figura 41, nota-se que os aglomerados formados no caso da amostra ME-2, são muito mais densos, ou seja, com menos espaços vazios, o que, possivelmente, é responsável pela grande diferença de área superficial encontrada entre os métodos. Vale lembrar que áreas acima de $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ são encontradas para o método de precipitação, enquanto que a área obtida para a amostra preparada pelo método de microemulsão foi de apenas $3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Além disso, para essa amostra, ao contrário do que se esperava, não foi obtida uma estreita faixa de distribuição de tamanho de partículas. Em determinadas regiões, são observados aglomerados de partículas com menos de 5 nm, enquanto que em outras regiões foram observadas partículas da ordem de 10 nm.

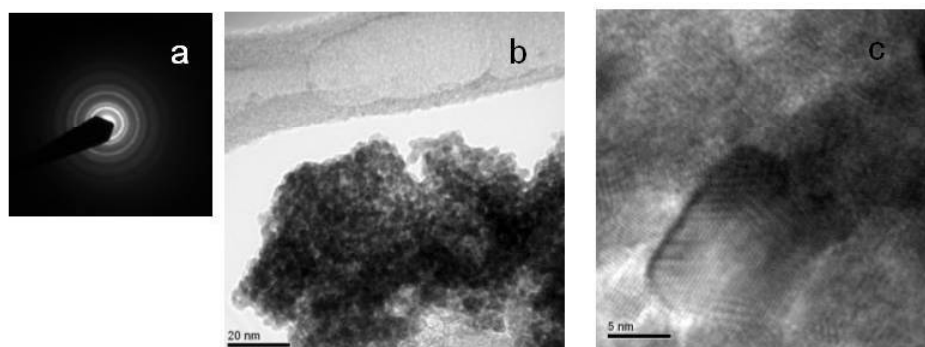


Figura 13 - Padrão de difração (a), imagem em campo claro (b), e imagem em alta resolução (c) da amostra ME-2.

A Figura 42 apresenta, para fins de comparação, os espectros de DRS para as amostras Sn(0)-A-1, Sn(IV)-B-96h e ME-2. Nota-se que, apesar dos diferentes métodos empregados na preparação do óxido de estanho, os espectros são bastante semelhantes e suas características, já foram discutidas anteriormente, apontam para a possibilidade de formação de espécies intermediárias entre Sn^{+4} e Sn^{+2} .

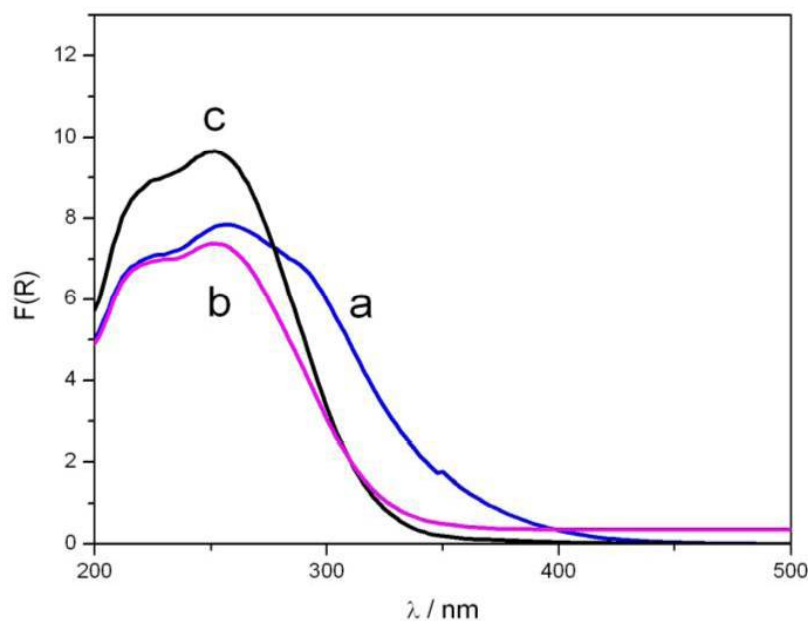


Figura 14 - Espectros de DRS das amostras Sn(0)-A-1 (a), Sn(IV)-B-96h (b) e ME-2 (c).

Sabe-se que a separação de energia entre estados fundamental e excitado pode ser calculada, de maneira aproximada, como a diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO. Nesta etapa, procurando-se obter informações referentes às propriedades condutoras das amostras de SnO_2 , preparadas pelos

diferentes métodos, os dados de seus espectros, obtidos pela técnica de espectroscopia de reflectância difusa, foram utilizados para a determinação da diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO (E_g) das espécies envolvidas utilizando-se o método de Karvaly.

A Figura 43 apresenta graficamente a determinação da diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO, ou, simplesmente E_g , que está diretamente relacionada com as propriedades condutoras das amostras analisadas e que é parâmetro importante na avaliação da utilização do SnO_2 como sensor de gases. Observa-se que a amostra Sn(IV)-B-96h, com valor de E_g em torno de 3,8 eV distingue-se das outras duas, com valores da ordem de 2,2 eV. A diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO encontrada para as amostras está bem próxima da faixa de valores encontrados na literatura quando o SnO_2 é utilizado como sensor de gases, que vai de 2,3 a 3,8 eV (Sergent et al. 2002; Duffy, 1990; Jarzebski e Marton, 1976; Summitt et al. 1964; e Zhang e Gao, 2003).

Considerando-se que E_g é a energia necessária para a transição da banda de valência para a banda de condução, quanto menor for E_g , mais fácil será promover um elétron de uma banda para a outra e, com isso, aumentar a condução desse material. Esse raciocínio também é pertinente mesmo para semi-condutores, como o óxido de estanho. Nesse sentido, pode-se fazer uma comparação entre os valores de E_g encontrados e os valores de condutividade elétrica, para as amostras Sn(0)-A-1, Sn(IV)-B-96h e ME-2, que são mostrados na Tabela 7. Verifica-se portanto, que os valores encontrados para as condutividades elétricas das amostras em questão estão de acordo com os resultados obtidos para E_g .

Tabela 1 - Valores de condutividade elétrica

Amostra	E_g (eV)	Condutividade ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
Sn(0)-A-1	2,1	0,39
Sn(IV)-B-96h	3,8	0,18
Sn(IV)-ME-2	2,2	0,33

Possivelmente, tanto a obtenção de valores de E_g abaixo dos encontrados na literatura quanto a condutividade elétrica mais baixa encontrada para a amostra Sn(IV)-B-96h estão associadas à formação de vacâncias de oxigênio durante o aumento de temperatura no processo de calcinação das amostras, já

que vacâncias desse tipo estão diretamente relacionadas à capacidade de formação de defeitos na estrutura cristalina dos óxidos (Henrich e Cox, 1994)

Conclui-se, portanto, que a amostra preparada pelo método de microemulsão, no qual se depositavam as maiores expectativas de obtenção de partículas em escala nanométrica, com distribuição de tamanho mais homogênea, e propriedades diferenciadas, é semelhante às obtidas por outros métodos.

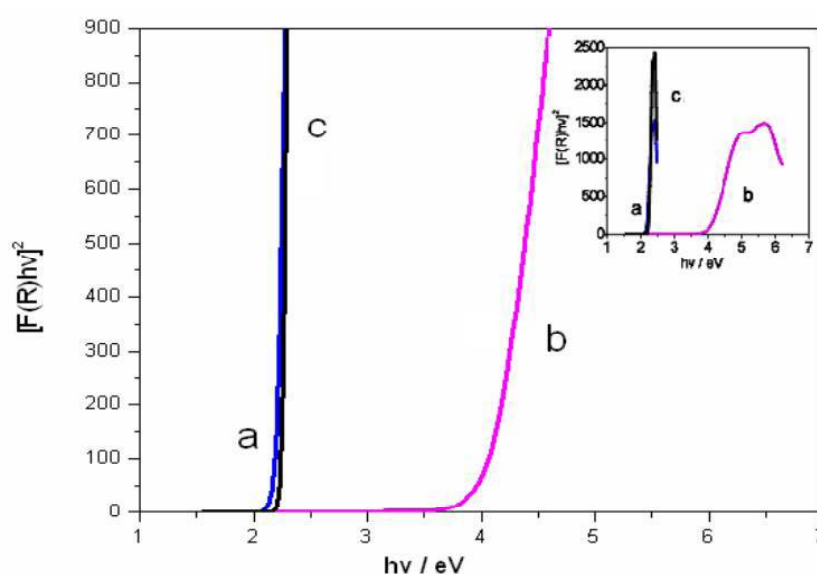


Figura 15 - Posições dos limites de absorção de energia determinados pela construção das curvas $[F(R) \times hv]^2$ vs hv para as amostras Sn(0)-A-1 (a), Sn(IV)-B-96h (b) e ME-2 (c).

5.4. Verificação do efeito dos métodos de preparação de catalisadores em suportes comerciais de SiO_2 , e de TiO_2

5.4.1. Sílica OX 50

Quando a amostra original de Sílica OX 50 foi submetida ao método de impregnação seca foi observado, após a etapa de gotejamento da água destilada, um aumento significativo de densidade. Após a etapa de secagem, a coloração branca, original da amostra, foi mantida. Entretanto, quando a amostra original foi submetida ao método de microemulsão, após a etapa de secagem, notou-se uma maior aglomeração das partículas e uma mudança na coloração,

passando de branco para um tom marrom. Sugere-se que essa alteração seja devida à utilização de compostos orgânicos e posterior secagem, durante o preparo da amostra.

A Figura 44 mostra os difratogramas das amostras A, AI e AM. Para essas amostras observa-se um padrão de difração característico de compostos muito pouco cristalinos, com modulação de intensidade muito fraca e difusa. De fato, segundo as informações do fabricante essas características já eram esperadas para a amostra de sílica A. Entretanto, como há semelhança dos difratogramas dessa amostra com os das amostras AI e AM, pode-se dizer que os métodos de preparação não influenciaram na cristalinidade da Sílica OX 50 original.

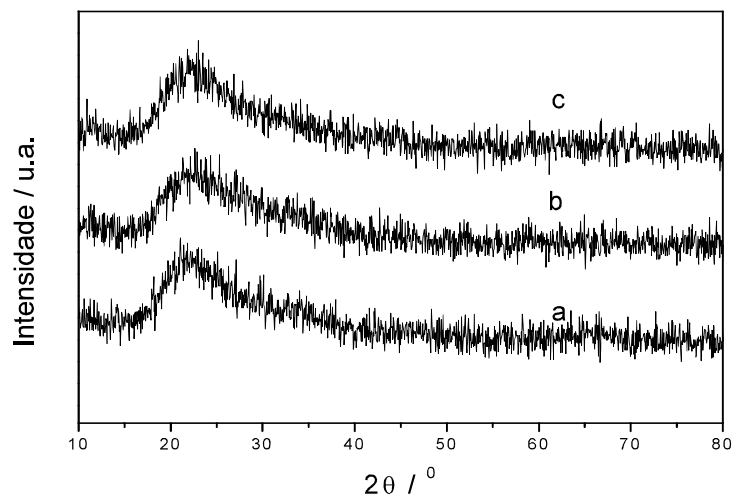


Figura 16 - Difratogramas das amostras A (a), AI (b) e AM (c)

A Figura 45 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de poros, na forma $dV/d\log(D) \times (D)$, em que D é o diâmetro médio de poro, para as amostras A, AI e AM. Observa-se que a curva referente à amostra A não é característica de materiais porosos, pois não tem picos definidos na região de diâmetro de poros analisada, conforme era esperado. Nota-se também que a curva referente à amostra AI é bimodal e o diâmetro de poros associado ao pico mais intenso está na faixa de 150 a 700 Å, sendo, portanto, o material considerado meso e macroporoso, conforme a classificação de Greeg e Sing (1982). Observa-se ainda um pico de menor intensidade, com macroporos na faixa de 700 a 900 Å. Já a curva referente à amostra AM, assim como a amostra A, não é característica de materiais porosos.

A Tabela 8 apresenta os valores referentes à densidade aparente e área específica dessas amostras. Nota-se que a amostra AI sofreu um aumento significativo da densidade aparente quando comparada à amostra A, o que está de acordo com a diminuição de espaços vazios de grandes diâmetros e a formação de meso e macroporos, observada em sua curva de distribuição de volume de poros. Já a amostra AM apresentou um aumento menos significativo de densidade aparente, o que parece não ser devido à formação de poros, mas sim à diminuição dos espaços vazios. Não se observou alteração na ordem de grandeza dos valores de área específica no caso da amostra AI. Para a amostra AM, observou-se uma diminuição de cerca de 39 %, o que em primeira análise, não seria esperado, haja vista a diminuição de espaços vazios nas amostras preparadas nos dois casos.

Com base nesses resultados, pode-se dizer que, o método de impregnação seca influencia muito mais significativamente que o método de microemulsão as propriedades texturais da Sílica OX 50, levando a formação de meso e macroporos.

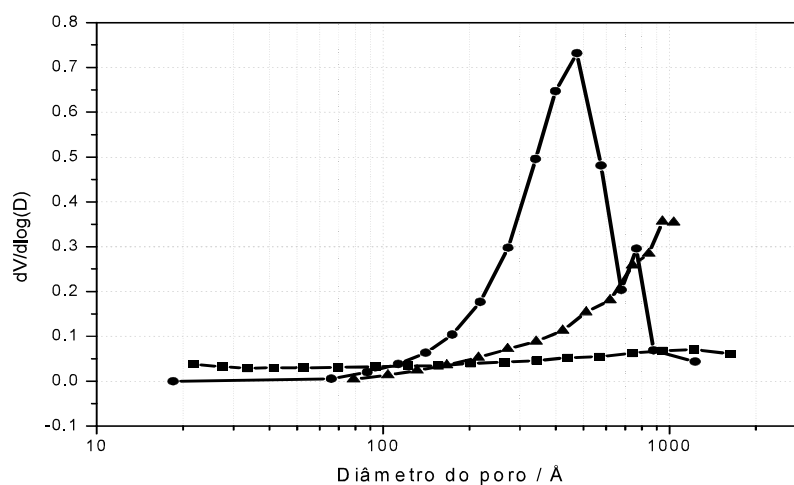


Figura 17 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras A (■), AI (●) e AM (▲)

Tabela 2 - Densidade aparente e área específica para as amostras A, AI e AM.

Amostra	Densidade aparente / g mL ⁻¹	Área específica / m ² g ⁻¹
A	0,14	38
AI	0,68	41
AM	0,31	23

Verificação do Comportamento Térmico nas amostras de Sílica OX 50

A Figura 46 mostra os difratogramas das amostras A e AT. Para essas amostras observa-se o mesmo padrão de difração característico de compostos muito pouco cristalinos. Com base na comparação desses dois difratogramas, observa-se que o tratamento térmico não influenciou a cristalinidade dessa sílica.

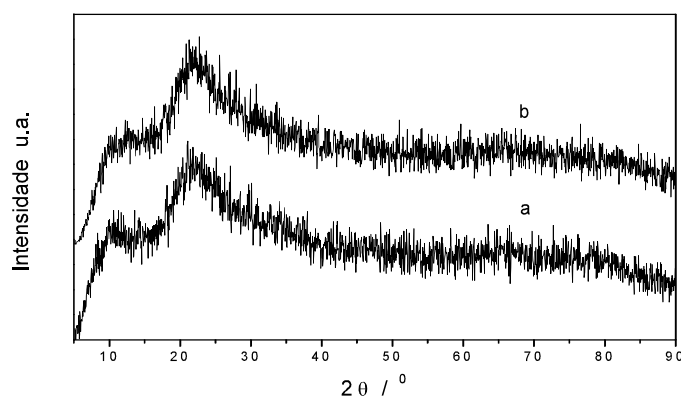


Figura 18 - Difratogramas das amostras A (a) e AT (b)

A Figura 47 mostra os difratogramas das amostras AI e AIT. A Figura 48 mostra os difratogramas das amostras da AM e AMT. Observa-se em ambas as figuras o mesmo padrão de difração característico de compostos muito pouco cristalinos observados em difratogramas anteriores e também se percebe que os tratamentos térmicos não influenciaram a cristalinidade dessa sílica preparada por ambos os métodos.

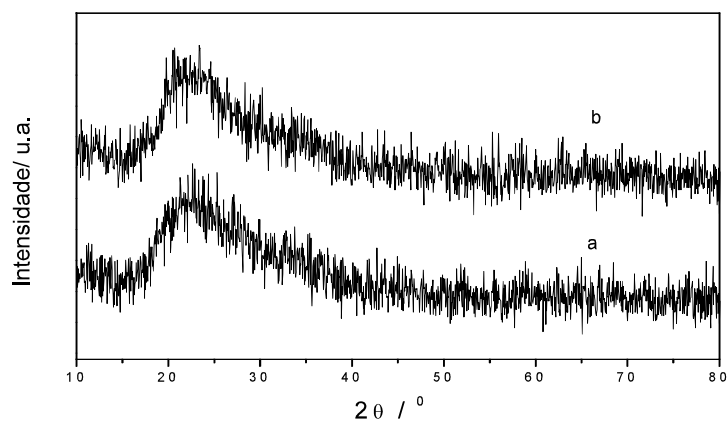


Figura 19 - Difratogramas das amostras AI (a) e AIT (b)

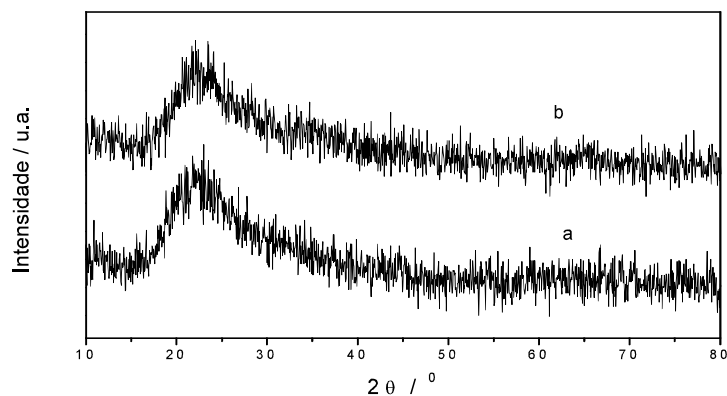


Figura 20 - Difratomogramas das amostras AM (a) e AMT (b)

A Figura 49 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de poros, na forma $dV/d\log(D)$ versus o diâmetro médio dos poros (D), obtidas para as amostras A e AT. Pode ser observado que as curvas para essas amostras não possuem picos bem definidos e por isso não podem ser classificadas como porosas. A Tabela 9 apresenta a densidade aparente e área específica dessas amostras. Os resultados obtidos mostram que as densidades aparentes e as áreas específicas não são afetadas significativamente com os tratamentos térmicos.

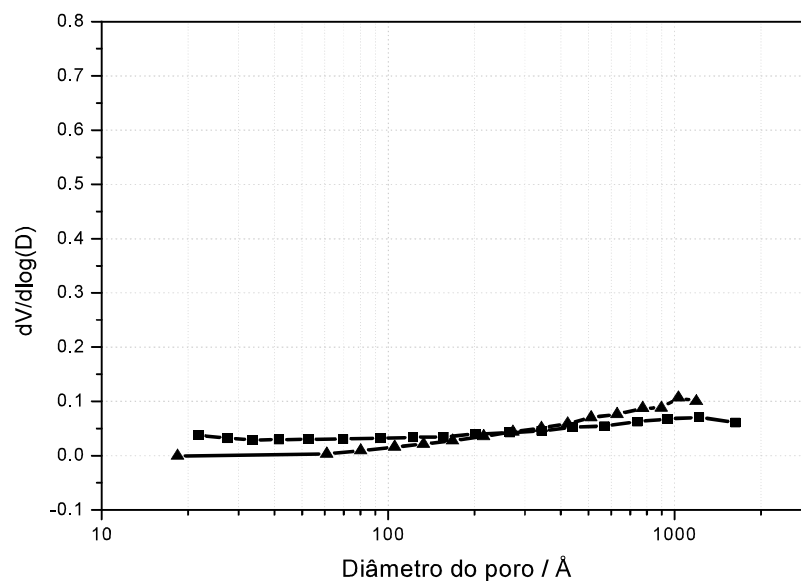


Figura 21 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras A (■) e AT (▲)

Tabela 3 - Densidade aparente e área específica para as amostras A e AT.

Amostra	Densidade Aparente / g mL ⁻¹	Área específica / m ² g ⁻¹
A	0,14	38
AT	0,15	28

A Figura 50 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de poros, na forma $dV/d\log(D)$ versus o diâmetro médio dos poros (D), obtidas para as amostras AI e AIT. As curvas se apresentam bastante semelhantes, indicando que o tratamento térmico não afetou significativamente a amostra AI. A Tabela 10 apresenta as densidades aparentes e áreas específicas das amostras AI e AIT. Pelos resultados encontrados, percebe-se que as densidades aparentes tendem a aumentar com o tratamento térmico, porém mudanças referentes às áreas específicas são sutis, o que sustenta a similaridade das curvas $dV/d\log(D)$ versus o diâmetro médio dos poros (D).

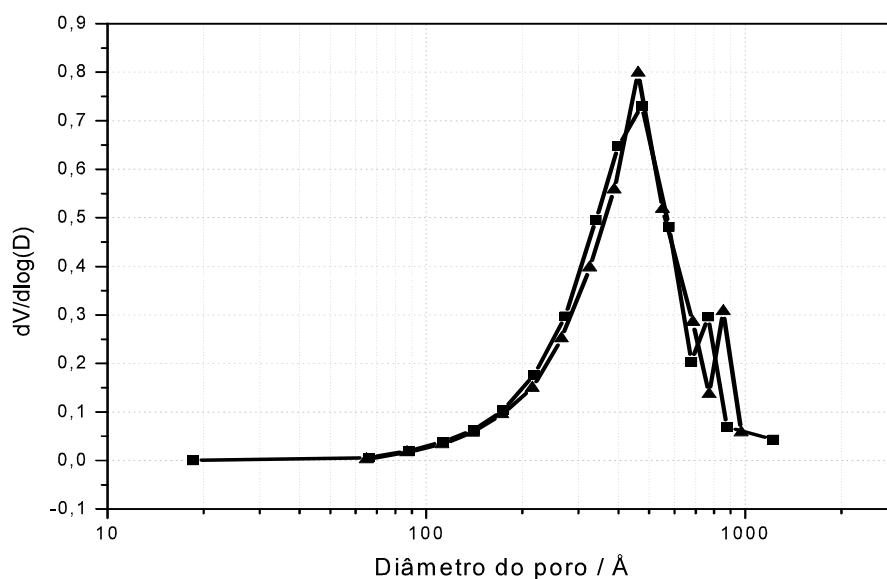


Figura 22 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras AI (■) e AIT (▲)

Tabela 4 - Densidade aparente e área específica para as amostras AI e AIT.

Amostra	Densidade Aparente / g mL ⁻¹	Área específica / m ² g ⁻¹
AI	0,68	41
AIT	0,76	35

A Figura 51 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de poros, na forma $dV/d\log(D)$ versus o diâmetro médio dos poros (D), obtidas para as amostras AM e AMT. Também por esse método, as curvas se apresentam bastante semelhantes, indicando que o tratamento térmico não afetou significativamente a amostra AM. A Tabela 11 apresenta as densidades aparentes e áreas específicas das amostras AM e AMT. Pelos resultados encontrados, percebe-se que as densidades aparentes, nesse caso, também tendem a aumentar com o tratamento térmico, porém mudanças referentes as áreas específicas são muito sutis, da mesma forma que para a amostra submetida ao método de impregnação seca, sendo condizente com a similaridade das curvas $dV/d\log(D)$ versus o diâmetro médio dos poros (D).

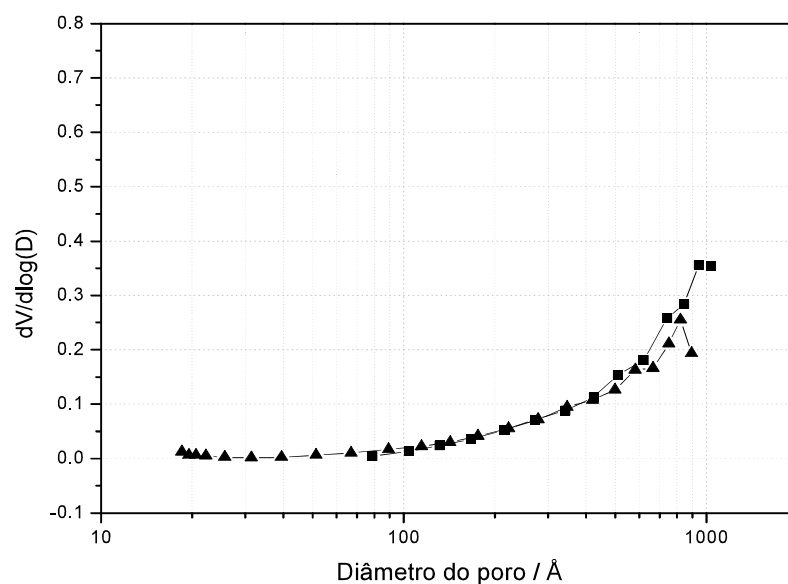


Figura 23 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras da AM (■) e AMT (▲)

Tabela 5 - Densidade aparente e área específica para as amostras AM e AMT.

Amostra	Densidade Aparente / g mL ⁻¹	Área específica / m ² g ⁻¹
AM	0,31	23
AMT	0,42	28

5.4.2. Sílica Aerosil 200

Durante a etapa de gotejamento, no processo de impregnação seca, a amostra de Sílica Aerosil 200 original mudou de aparência, passando de leve e semelhante ao algodão para uma aparência de pó de giz. Verificou-se também um aumento da densidade e a manutenção da cor branca original. Mais uma vez, após a etapa de secagem, no método de microemulsão, notou-se que essa mesma sílica, mudou de coloração, passando da cor branca para um tom marrom.

A Figura 52 mostra os difratogramas das amostras B, BI e BM. Assim como para as amostras de sílica anteriores, para essas amostras observa-se um padrão de difração característico de compostos muito pouco cristalinos, com modulação de intensidade muito fraca e difusa. Ao se observar a semelhança entre difratogramas, pode-se dizer que os métodos de preparação não influenciaram a cristalinidade dessa sílica.

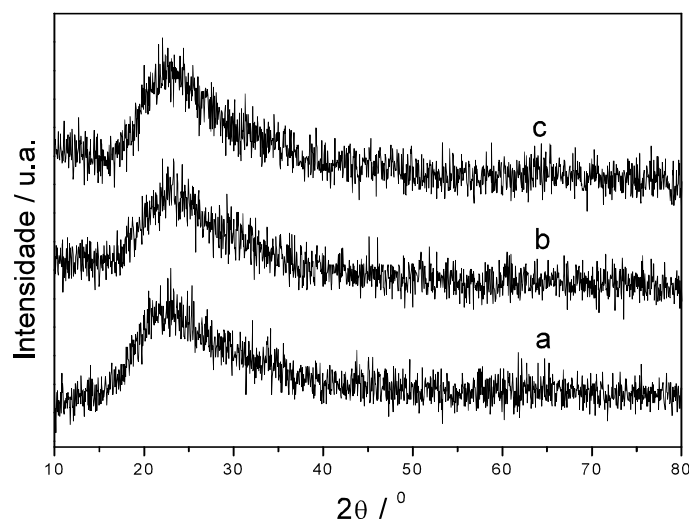


Figura 24 - Difratogramas das amostras de B (a), BI (b) e BM (c)

A Figura 53 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de poros, na forma $dV/d\log(D) \times (D)$, para as amostras B, BI e BM. Da mesma forma que a Sílica OX 50, a curva referente à amostra B mostra que esse material não é poroso, o que também já era esperado. Entretanto, a curva correspondente à amostra BI é mesoporosa, apresentando diâmetros de poros na faixa de 25 a 420 Å, com textura homogênea. A curva referente à amostra BM também não é característica de materiais porosos, assim como a Sílica Aerosil 200. A Tabela 12 apresenta os valores referentes à densidade aparente e área específica das amostras B, BI e BM. Nota-se que, de um modo geral, o comportamento da Sílica OX 50 é bem parecido com o da Sílica Aerosil 200. A amostra submetida ao método de impregnação, nos dois casos, foi a que sofreu um aumento mais significativo da densidade aparente e da área específica, o que é condizente com a formação de mesoporos. Mais uma vez, a área específica da amostra submetida ao método de microemulsão diminuiu de forma inesperada. Com base nesses resultados pode-se dizer que, também no caso da sílica Aerosil 200, o método de impregnação seca influenciou de maneira mais significativa as propriedades texturais do suporte.

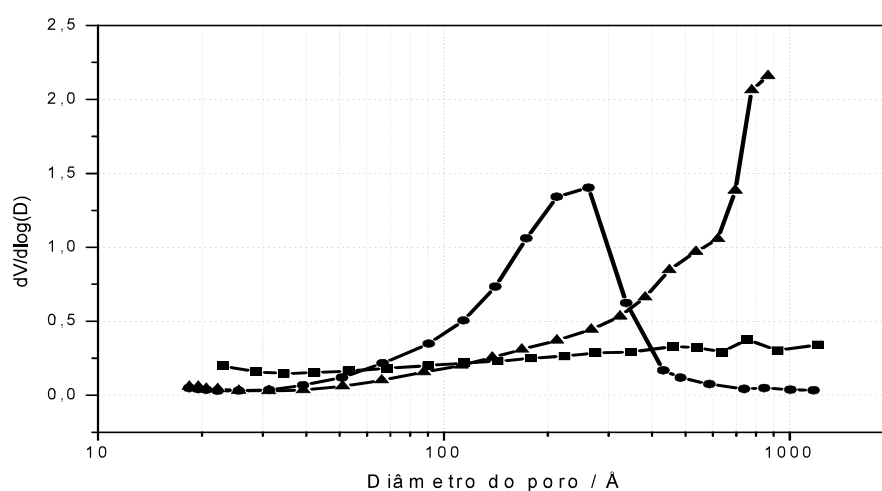


Figura 25 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras B (■), BI (●) e BM (▲)

Tabela 6 - Densidade aparente e área específica para as amostras B, BI e BM

Amostra	Densidade aparente / g mL ⁻¹	Área específica / m ² g ⁻¹
B	0,06	167
BI	0,46	205
BM	0,22	147

Verificação do comportamento térmico das amostras de Sílica Aerosil 200

A Sílica Aerosil 200 teve um comportamento muito parecido com o da Sílica OX 50 quando submetida ao tratamento térmico. Seu volume foi reduzido após o tratamento e sua cor também passou a ser creme assim que era retirada do forno, em temperaturas ainda altas, porém voltou a ter a sua coloração original, branca, depois que atingiu a temperatura ambiente.

A Figura 54 mostra os difratogramas das amostras B e BT. Observa-se o mesmo padrão de difração característico de compostos muito pouco cristalinos nesses difratogramas como nos difratogramas anteriores. Devido à semelhança das curvas, pode-se inferir que o tratamento térmico não influenciou a cristalinidade dessa sílica.

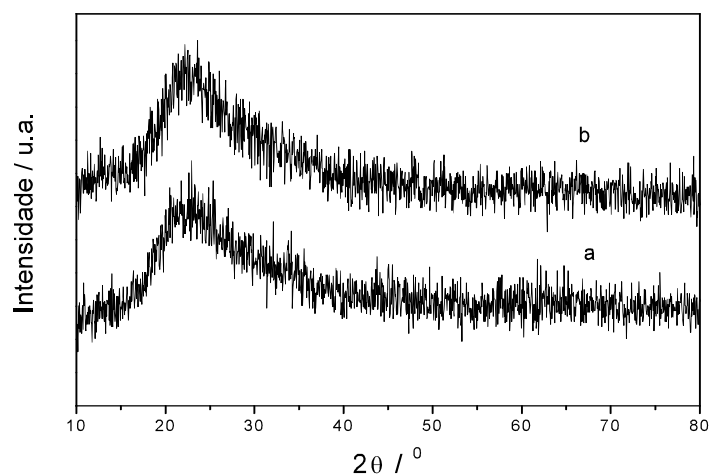


Figura 26 - Difratogramas das amostras B (a) e BT (b)

A Figura 55 mostra os difratogramas das amostras BI e BIT. A Figura 56 mostra os difratogramas das amostras BM e BMT. Todos os difratogramas

apresentam o mesmo padrão de difração característico de compostos muito pouco cristalinos e mostram também que os tratamentos térmicos não influenciaram a cristalinidade dessa sílica preparada por ambos os métodos.

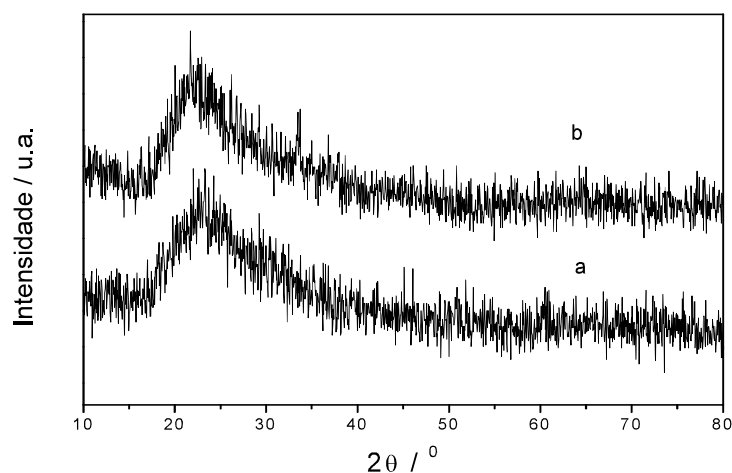


Figura 27 - Difratogramas das amostras BI (a) e BIT (b)

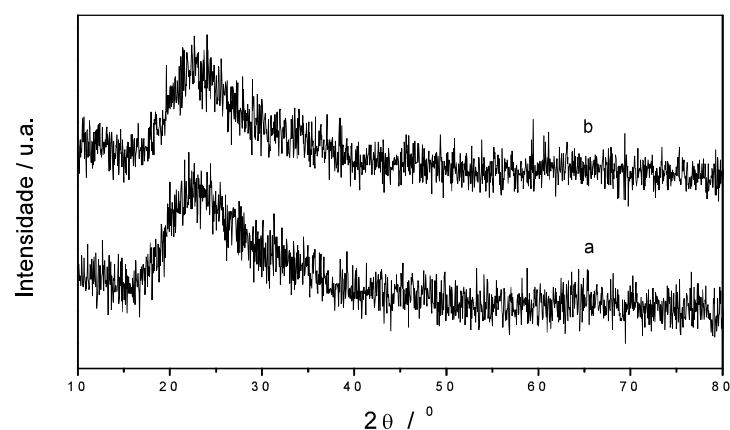


Figura 28 - Difratogramas das amostras BM (a) e BMT (b)

A Figura 57 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de poros, na forma $dV/d\log(D)$ versus o diâmetro médio dos poros (D), obtidas para as amostras B e BT. Observa-se que as curvas para essas amostras não possuem picos bem definidos e por isso não podem ser classificadas como porosadas, assim como as amostras da Sílica OX 50 original e submetidas ao mesmo método. A Tabela 13 apresenta a densidade aparente e área específica das amostras B e BT. Percebe-se que as densidades aparentes e as áreas específicas não são afetadas significativamente com os tratamentos térmicos e, dessa forma, pode-se inferir que, também nesse caso, o tratamento térmico não afeta significativamente o suporte.

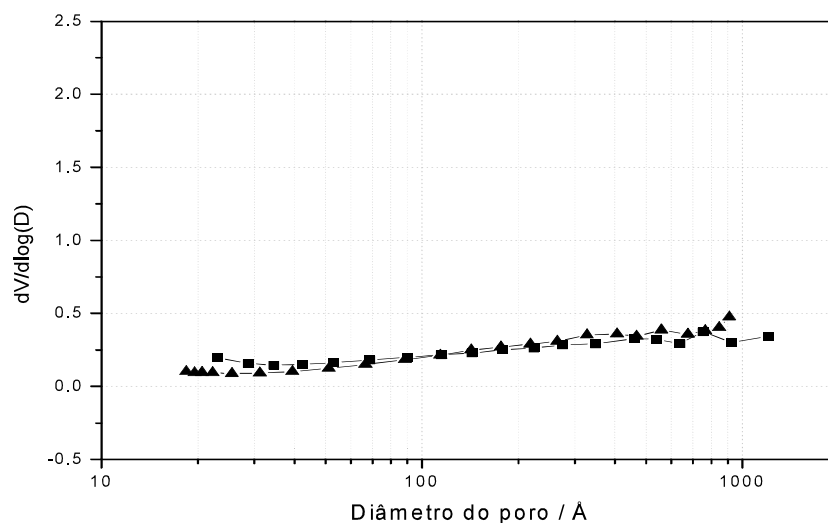


Figura 29 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas às amostras B (■) e BT (▲).

Tabela 7 - Densidade aparente e área específica para as amostras B e BT.

Amostra	Densidade Aparente / g mL ⁻¹	Área específica / m ² g ⁻¹
B	0,06	167
BT	0,05	170

As Figuras 58 e 59 apresentam as curvas de distribuição de tamanho de poros, na forma $dV/d\log(D)$ versus o diâmetro médio dos poros (D), obtidas para as amostras BI e BIT e para as amostras BM e BMT. Analisando cada uma das figuras, observa-se que as curvas são bem parecidas e com isso pode-se dizer que o tratamento térmico não afeta significativamente essas amostras. As Tabelas 14 e 15 apresentam as densidades aparentes e áreas específicas das amostras BI, BIT, BM e BMT. Percebe-se que as densidades aparentes tendem a aumentar com o tratamento térmico, porém as áreas específicas tendem a diminuir, possivelmente devido à coalescência das partículas formadoras do suporte com o aumento da temperatura e conseqüente redução dos vazios e/ou meso e macroporos.

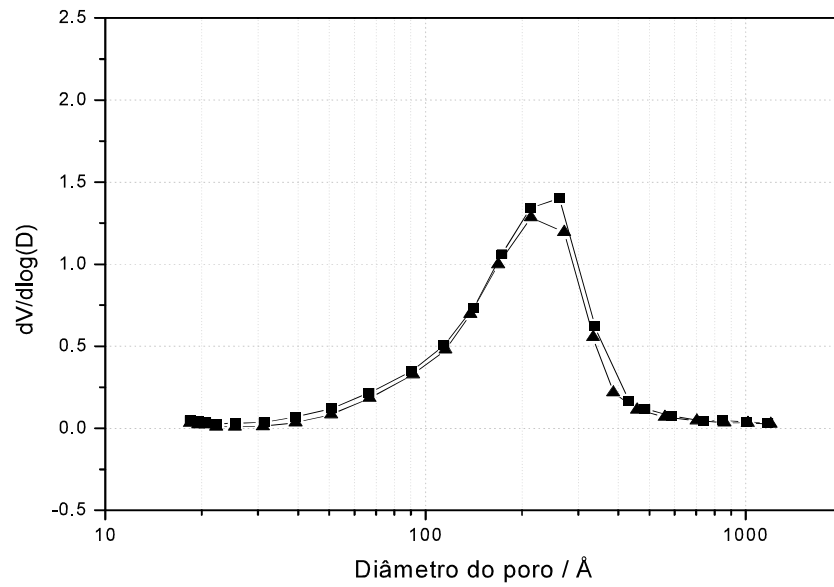


Figura 30 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras BI (■) e BIT (▲).

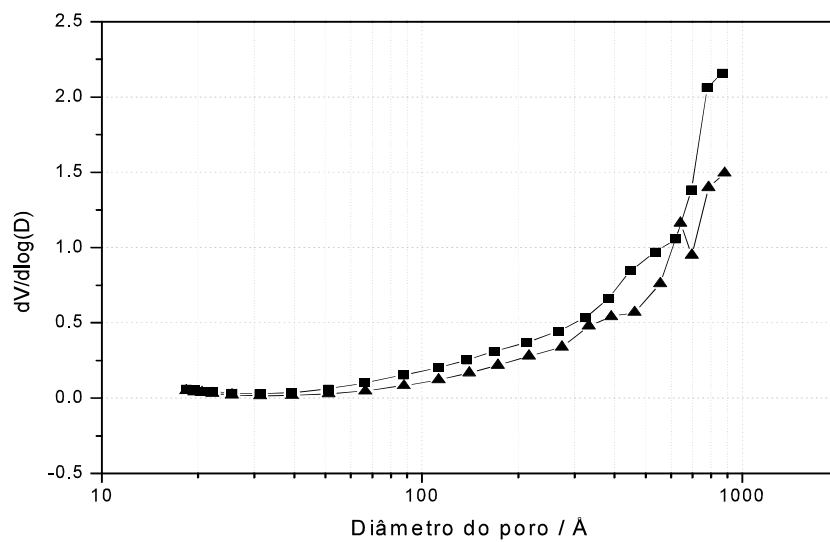


Figura 31 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras BM (■) e BMT (▲).

Tabela 8 - Densidade aparente e área específica para as amostras BI e BIT.

Amostra	Densidade aparente / g mL ⁻¹	Área específica / m ² g ⁻¹
BI	0,46	205
BIT	0,55	159

Tabela 9 - Densidade aparente e área específica para as amostras BM e BMT700.

Amostra	Densidade Aparente / g mL ⁻¹	Área específica / m ² g ⁻¹
BM	0,22	149
BMT700	0,25	112

Sendo assim, de uma forma geral, pode-se concluir que quando submetidas aos dois diferentes métodos de preparo de catalisadores, o comportamento das sílicas foi bastante semelhante. Os métodos utilizados não afetaram as propriedades estruturais estudadas, mesmo quando submetidas ao tratamento térmico. A impregnação alterou a textura das sílicas, que passaram a apresentar uma distribuição de volume de poros mais homogênea, com diminuição dos vazios entre as partículas, e consequente aumento da densidade aparente.

5.4.3. Dióxido de Titânio

Durante a etapa de gotejamento no método de impregnação seca foi observado que a amostra dióxido de titânio, que é originalmente branca, tornou-se levemente amarelada, mantendo essa coloração após a etapa de secagem. Além disso, algumas partículas se aglomeraram formando plaquetas e tornando a verificação do aumento de sua densidade bem visível. Após a etapa de secagem, a amostra que foi submetida ao método de microemulsão sofreu

alteração na sua cor e na sua textura, passando de um pó branco para um pó marrom, formado por pequenos aglomerados de partículas.

Nas Figuras 60 e 61 são mostradas as fichas cristalográficas do TiO_2 , onde podem ser observadas as intensidades relativas aos planos cristalinos correspondentes às fases anatásio e rutilo, respectivamente. Estas fichas foram utilizadas na identificação das fases cristalinas nas amostras de TiO_2 durante o estudo do efeito do tratamento térmico das amostras de TiO_2 . A Figura 62 mostra os difratogramas das amostras Ti, TiI e TiM. Pode-se verificar, para essas três amostras, reflexões mais intensas em 2θ igual a 25,3, 37,8 e 48,1° que correspondem, respectivamente, aos planos da (1 0 1), (0 0 4) e (2 0 0) fase cristalina anatásio, e reflexões menos intensas em 2θ igual a 27,4, 36,1, e 54,3 que correspondem, respectivamente, aos planos (1 1 0), (1 0 1) e (2 1 1) da fase cristalina do rutilo. De fato, as intensidades relativas dessas fases deve-se a composição original da amostra de TiO_2 , 70 % da fase anatásio. Os resultados obtidos para os tamanhos dos cristalitos a partir da relação de Debye-Scherrer para essas amostras foram bastante próximos, 20, 22 e 22 nm para as amostras Ti, TiI e TiM, respectivamente. Como os difratogramas são bastante semelhantes e os tamanhos dos cristalitos também são bem próximos, pode-se se concluir que os métodos de preparação não influenciaram na cristalinidade das amostras em questão.

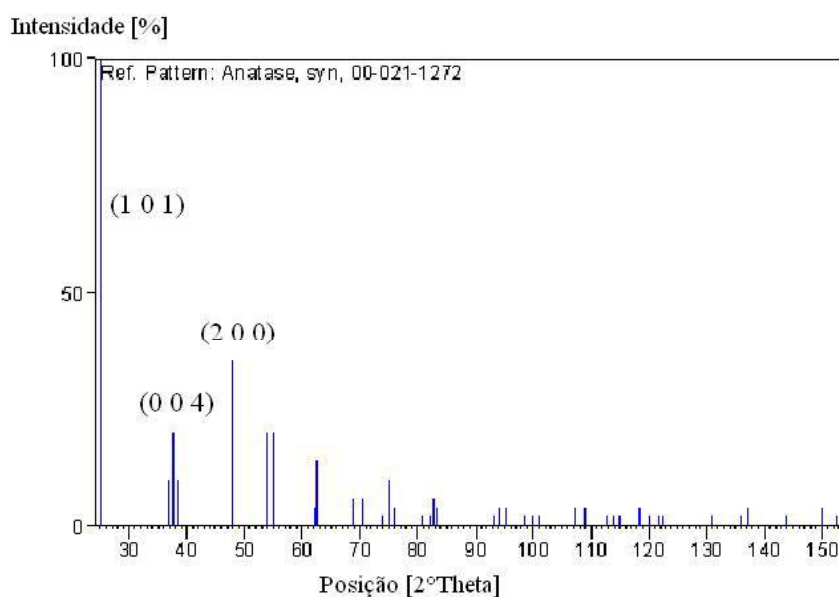


Figura 32 - Ficha cristalográfica do TiO_2 relativas aos planos cristalinos da fase anatásio

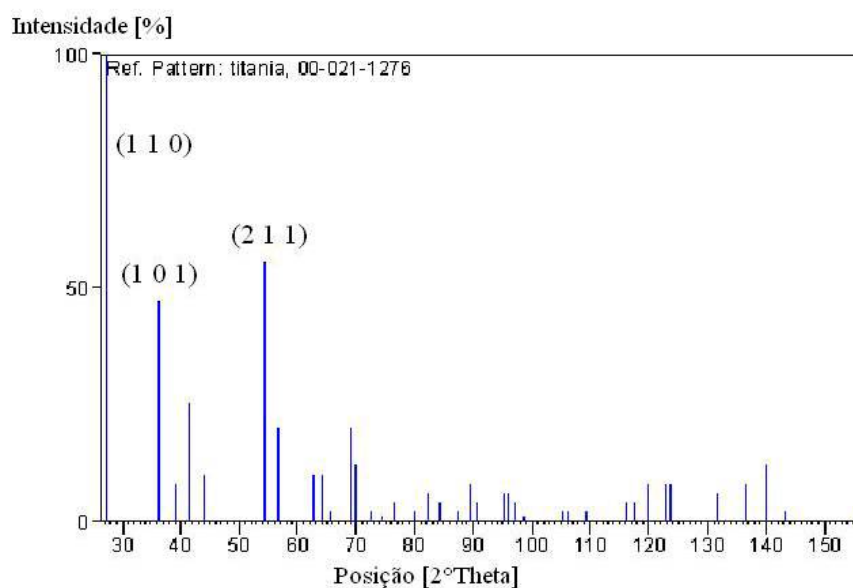


Figura 33 - Ficha cristalográfica do TiO_2 relativas aos planos cristalinos da fase rutilo.

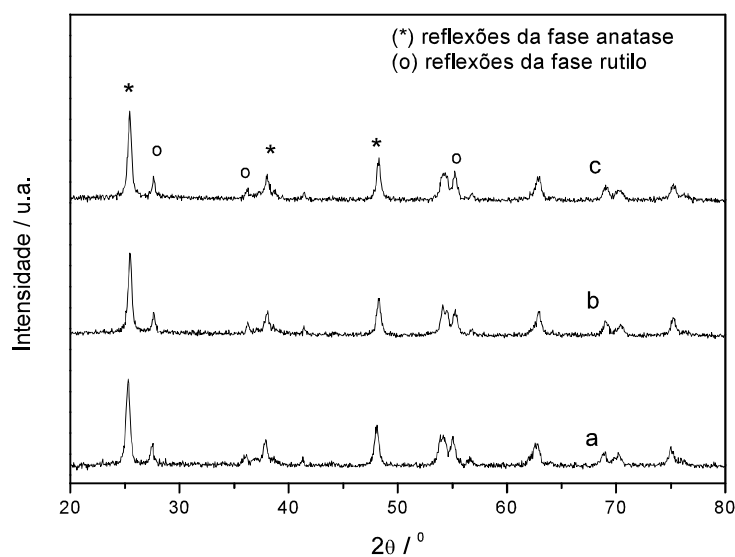


Figura 34 - Difratogramas das amostras Ti (a), TiI (b), e TiM(c)

A Figura 63 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de poros, na forma $dV/d\log(D)$ versus o diâmetro médio dos poros (D) obtidas para as amostras Ti, TiI e TiM. Enquanto que as amostras Ti e TiM não apresentaram curvas características de materiais porosos, a amostra TiI apresentou uma textura homogênea e poros concentrados na região de mesoporos, com diâmetros na faixa de 80 a 400. A Tabela 16 mostra a densidade aparente e a

área específica referentes às amostras Ti, TiI e TiM. As amostras submetidas aos dois métodos de preparação de catalisadores apresentaram aumento da densidade aparente. Apesar de a densidade aparente da amostra TiI ter aumentado significativamente, possivelmente devido à diminuição dos espaços vazios e à formação de mesoporos, observa-se uma diminuição de sua área específica, ao contrário do que vinha sendo observado nas amostras do presente trabalho até o momento. Possivelmente, essa aparente contradição se deve à quantidade de mesoporos formada ser muito inferior à quantidade de macroporos e vazios existentes antes da impregnação. Novamente, o método de impregnação apresenta uma maior influência nas propriedades texturais do suporte.

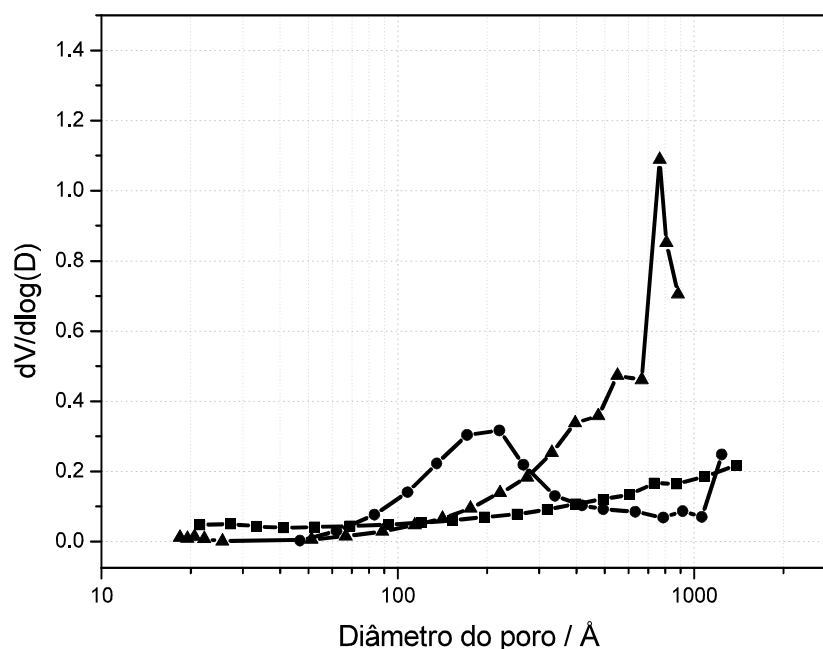


Figura 35 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras Ti (■), TiI (●) e TiM (▲)

Tabela 10 - Densidade aparente e área específica para as amostras Ti, TiI e TiM

Amostra	Densidade aparente / g mL^{-1}	Área específica / m^2g^{-1}
Ti	0,17	44
TiI	1,13	27
TiM	0,62	38

5.4.4. Verificação do comportamento térmico das amostras de TiO_2

As fases rutilo e anatásio, presentes no óxido de titânio utilizado no presente trabalho se diferenciam em alguns aspectos. A fase rutilo é termodinamicamente estável, enquanto que o anatásio existe como fase metaestável em temperaturas abaixo de, aproximadamente, 800 °C. Ambas as fases têm células unitárias tetragonais, conforme mostrado na Figura 64. A anatase tem densidade teórica de 3850 Kg m^{-3} e o rutilo de 4260 Kg m^{-3} (Santos et al., 2009).

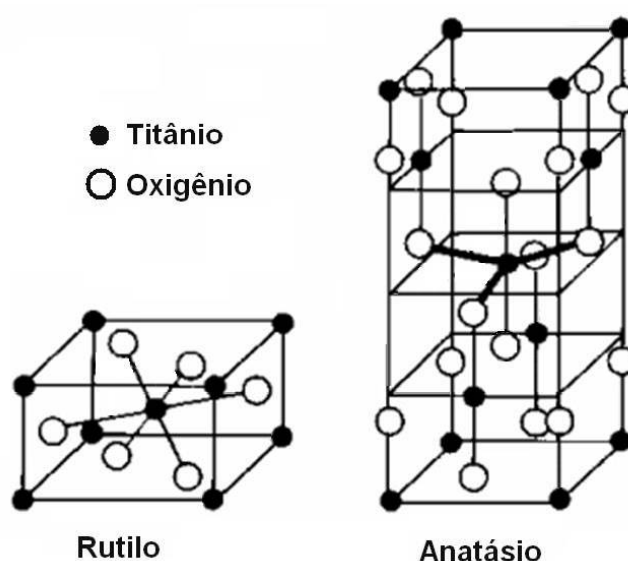


Figura 36 - Células unitárias das fases Rutilo e Anatásio. (Ziulli e Jardim., 1998)

A Figura 65 mostra os difratogramas das amostras Ti, Ti700 e Ti900. Observando-se atentamente, principalmente em regiões próximas a 2θ igual a 25 e 48 há indícios de que o difratograma da amostra Ti700 apresenta reflexões correspondentes tanto à fase cristalina anatásio quanto da fase cristalina rutilo assim como na amostra Ti, entretanto as reflexões correspondentes a anatásio são muito mais intensas na amostra original, enquanto que as reflexões correspondentes à fase cristalina rutilo são muito mais intensas na amostra tratada a 700 °C, significando que existe uma maior quantidade da fase cristalina anatásio na amostra Ti e uma maior quantidade da fase cristalina do rutilo na amostra Ti700, como era de se esperar. Essa alteração nas posições e intensidades relativas dos picos deve-se à mudança de fase cristalina, de anatásio para rutilo, em função do aumento da temperatura. O difratograma da

amostra Ti900 apresenta reflexões correspondentes apenas à fase rutilo, evidenciando a completa transformação e que a fase mais estável em temperaturas mais elevadas é rutilo. Os resultados obtidos para os tamanhos dos cristalitos a partir da relação de Debye-Scherrer para as amostras Ti, Ti700 e Ti900 foram, respectivamente, 20, 39 e 49 nm. Dessa forma, pode-se inferir que para a amostra original, ou seja, sem ter sido submetida a qualquer método de preparação, um aumento da temperatura propicia uma maior aglomeração das partículas e um conseqüente aumento dos tamanhos dos cristais, além da transformação de fase de anatásio para rutilo.

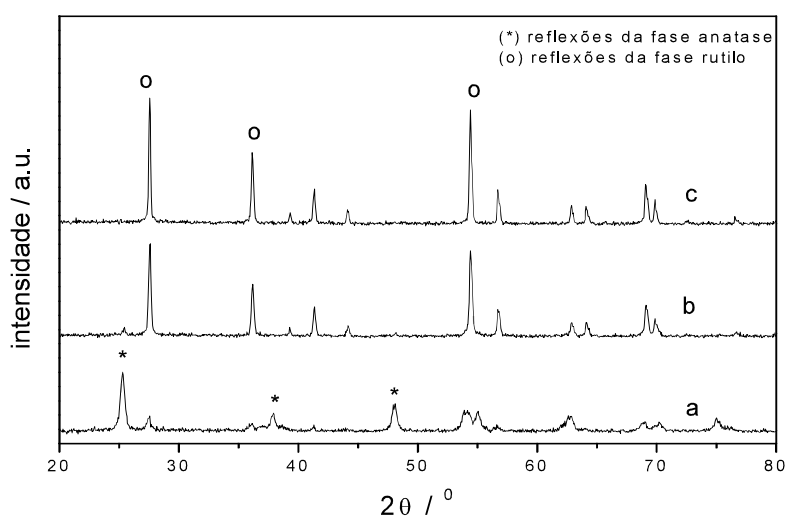


Figura 37 - Difratogramas das amostras Ti (a), Ti700 (b) e Ti900 (c)

A Figura 66 mostra os difratogramas das amostras Ti1, Ti1700 e Ti1900. É interessante observar que, nesse caso, já com tratamento térmico a 700 °C, não há indícios da presença da fase anatásio, como observado anteriormente para a amostra original. Observa-se que as reflexões correspondentes à fase rutilo são mais intensas para a amostra impregnada e tratada a 900 °C do que para a amostra impregnada e tratada a 700 °C, indicando que, embora aparentemente toda a fase anatásio já tenha se transformado nessa temperatura, a fase rutilo ainda pode se tornar mais cristalina. Os resultados obtidos para os tamanhos dos cristalitos, a partir da relação de Debye-Scherrer, para as amostras Ti1, Ti1700 e Ti1900 foram 22, 44, e 45 nm, respectivamente. Dessa forma pode-se verificar que um aumento na temperatura do tratamento térmico, nesse caso, também gerou um aumento da cristalinidade do material.

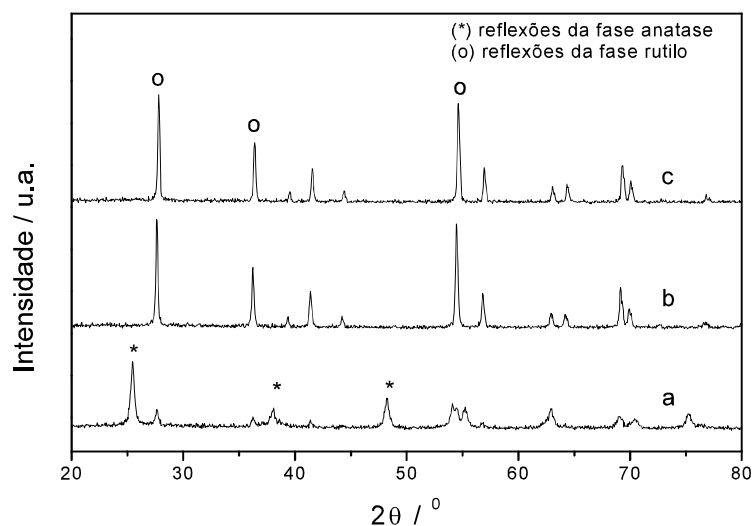


Figura 38 - Difratomogramas das amostras TiI (a), TiI700 (b), TiI900 (c).

Como para a amostra TiI700 observou-se que a mudança de fase já havia ocorrido, foi feita uma investigação na mesma temperatura, para a amostra submetida ao método de microemulsão. A Figura 67 mostra os difratogramas das amostras TiM e TiM700. Verifica-se que os difratogramas de ambas as amostras apresentam reflexões correspondentes tanto a fase cristalina anatásio quanto rutilo, porém as reflexões correspondentes a fase anatásio são muito mais intensas na amostra TiM. Observa-se, nesse caso que, mesmo com tratamento térmico a 700°C, a mudança de fase não ocorreu de forma completa e as reflexões correspondentes à fase anatásio estão ainda presentes e com intensidades significativas. Os resultados obtidos para os tamanhos dos cristalitos para as amostras TiM e TiM700 foram de 22 e 30 nm, respectivamente, semelhantes aos encontrados anteriormente e mais uma vez evidenciando o efeito do aumento da temperatura no aumento da cristalinidade do material.

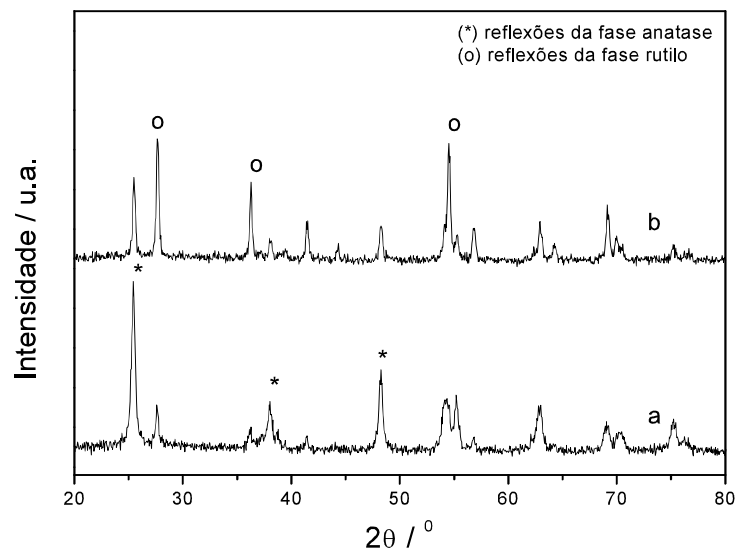


Figura 39 - Difratomogramas das amostras TiM (a) e TiM700 (b).

Ainda com o intuito de se estabelecer uma comparação entre as amostras de TiO_2 numa mesma temperatura e em função do método de preparação empregado, a Figura 68 mostra os difratogramas das amostras Ti700, TiI700 e TiM700, onde se observa que a amostra TiI700 só contém a fase rutilo o que não acontece com as outras amostras. Assim pode-se dizer que a temperatura tem uma influência maior na amostra impregnada e que a submissão ao método de impregnação seca, de certa forma, acelerou a mudança de fase. Já a amostra preparada por microemulsão é a que mais contém a fase anatásio. Quando se compara essa amostra ao suporte tratado termicamente percebe-se que a microemulsão retarda a mudança de fase

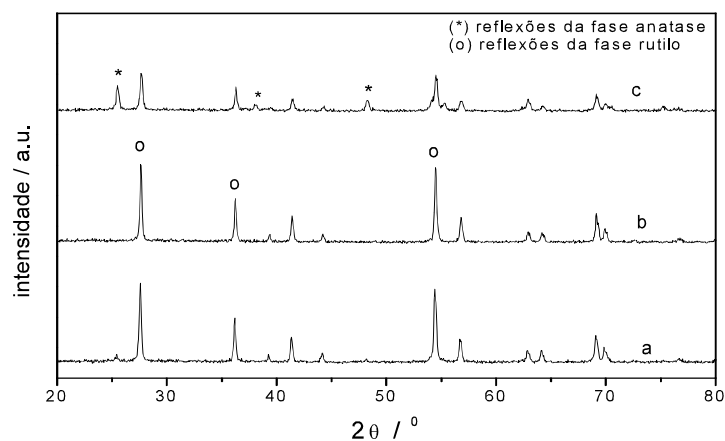


Figura 40 - Difratomogramas das amostras de Ti700 (a), TiI700 (b), e TiM700 (c)

Como foi verificada uma maior influência do método de preparação por impregnação seca no comportamento térmico das amostras, procurou-se traçar perfis de mudança de fase ao longo de diferentes temperaturas para as amostras original e submetida a esse método. As Figuras 69 e 70 mostram os perfis de mudança de fase das amostras de TiO_2 original e preparada por impregnação seca. Em ambos os casos, percebe-se os picos referentes à fase cristalina rutilo aumentam em função do aumento da temperatura, conforme era esperado. Entretanto, verifica-se que o método de impregnação faz com que a transformação de fase se complete em temperaturas mais baixas. No perfil da amostra submetida à impregnação seca observa-se que a $700\text{ }^\circ\text{C}$ houve uma mudança de fase completa o que não acontece para a amostra de TiO_2 original nessa mesma temperatura. Os resultados obtidos para os tamanhos dos cristalitos, a partir da relação de Debye-Scherrer, para as amostras foram 20, 22, 24, e 35 nm, respectivamente, para as amostras Ti, Ti1h500, Ti1h600 e Ti1h700. Foram obtidos tamanhos dos cristalitos ligeiramente maiores, de 22, 26, 41 e 45 nm, para as amostras Til, Til1h500, Til1h600, e Til1h700, respectivamente, o que mais uma vez mostra o aumento gradativo da cristalinidade com o aumento da temperatura.

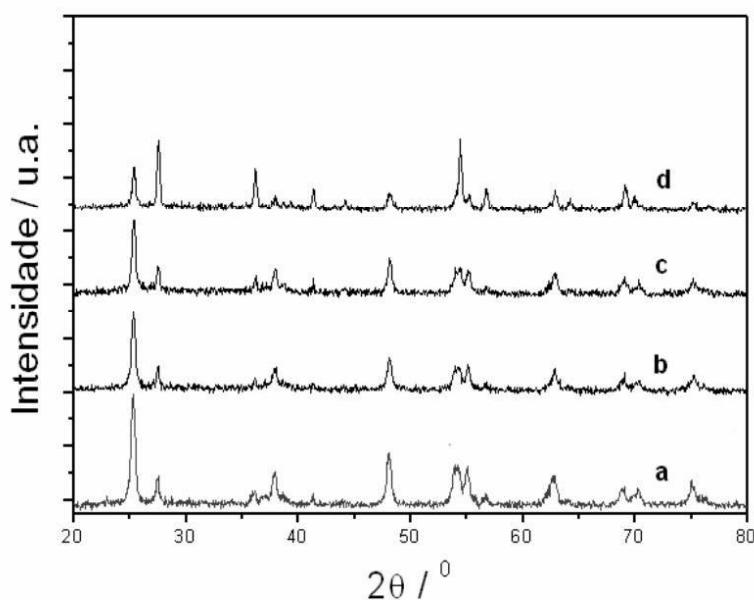


Figura 41 - Difractogramas das amostras Ti (a), Ti1h500 (b), Ti1h600 (c) e Ti1h700 (d).

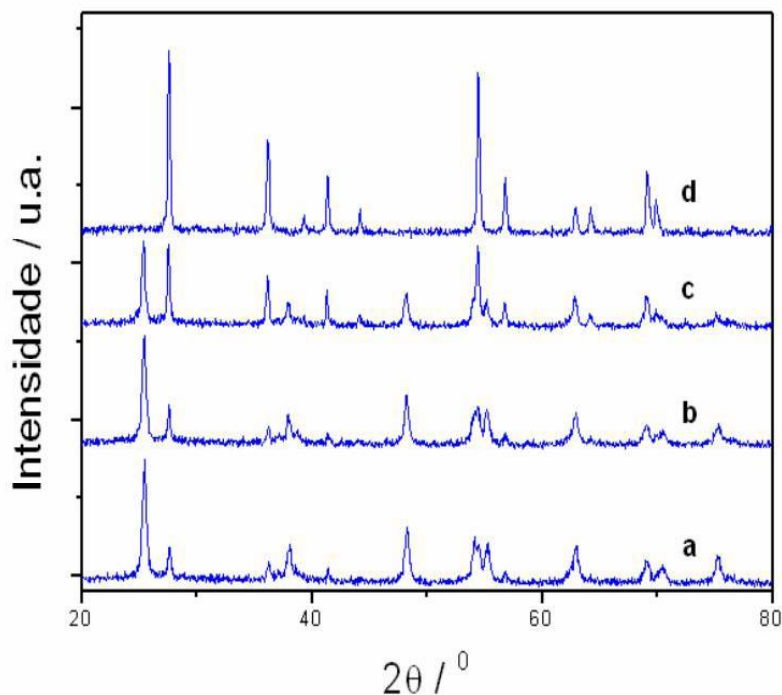


Figura 42 - Difratomogramas das amostras Til (a), Til1h500 (b), Til1h600 (c), Til1h700 (d).

Assim, pode-se dizer que o método de impregnação seca facilita a transformação de fase de anatásio para rutilo, provavelmente, devido à diminuição dos espaços entre suas partículas. Além disso, verificou-se que o método de impregnação seca também alterou a textura do óxido de titânio, que passou a apresentar mesoporos, com distribuição homogênea, e um aumento significativo da densidade aparente. Por outro lado, o método de microemulsão, apesar de diminuir a densidade, retarda a transformação da fase cristalina anatásio para rutilo.

6 Conclusões

Os resultados do presente trabalho parecem indicar que o método de microemulsão, apesar da grande dificuldade experimental e do alto custo dos reagentes, não se mostrou tão interessante, uma vez que os valores dos parâmetros estudados, tais como: área específica, tamanho de cristalito, condutividade elétrica e diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO não se mostraram tão diferentes daqueles obtidos pelo método de precipitação. Por outro lado, esse último método mostrou-se bastante promissor, devido a sua relativa praticidade e no que diz respeito à obtenção de altas áreas específicas para o óxido de estanho, da ordem de $245 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, para a amostra preparada a partir de Sn(II) e com tempo de envelhecimento de 96 h.

O estudo da influência dos métodos de preparo de catalisadores nos óxidos comerciais escolhidos neste trabalho vem mostrar que foram obtidas diferenças significativas na textura das amostras. O método de impregnação seca alterou a textura tanto das sílicas quanto do óxido de titânio estudados, que passaram a apresentar uma distribuição de volume de poros mais homogênea, com diminuição dos vazios entre as partículas, e um conseqüente aumento da densidade aparente. Entretanto, ambos os métodos utilizados não afetaram as propriedades estruturais das sílicas estudadas, mesmo quando submetidas ao tratamento térmico a $900 \text{ }^\circ\text{C}$. No caso do óxido comercial de titânio, através do estudo do comportamento térmico, verificou-se que o método de impregnação seca também afeta a estrutura desse óxido, de forma a permitir a transformação de fase anatásio para rutilo em temperaturas mais baixas. Por outro lado, o método de microemulsão, apesar de diminuir a densidade aparente da amostra comercial de óxido de titânio, retarda a transformação de fase.

Referências Bibliográficas

ADACHI, M., MURATA, Y., HARADA, M., YOSHIKAWA, S., **Formation of titania nanotubes with high photo-catalytic activity.**, Chem. Lett, **8**, 942, **2000**.

AGRELL, J., GERMANI, G., JÄRAS, S. G., BOUTONNET, M., **Production of hydrogen by partial oxidation of methanol over ZnO-supported palladium catalysts prepared by microemulsion technique.**, Applied Catalysis A: General, **242**, 233, **2003**.

ALIVISATOS, A. P., **Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots**, Science, **271**, 933, **1996**.

BAI, J., XU, Z., ZHENG, Y., YIN, H., **Shape control of CeO₂ nanostructure materials in microemulsion systems.**, Materials Letters, **2005 (IN PRESS)**.

BARONETTI, G. T., DE MIGUEL, S. R., SCELZA, O. R., FRITZLER, M. A., CASTRO, A. A., **Platinum-tin/alumina catalysts: studies of the impregnation step.**, Applied Catalysis., **19**, 77, **1999**.

BESSEKHOUCHE, Y.; ROBERT, D.; WEBER, J.V.; **Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions.**, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **157**, 47, **2003**.

BHAGWAT, SHAH, P., RAMASWAMY, V., **Synthesis of nanocrystalline SnO₂ powder by amorphous citrate route.**, Materials, Letters, **57**, 1604, **2002**.

BOND, G.C. **Heterogenous Catalysis: Principles and Applications**; Oxford; Clarendon Press; **1974**.

BRAUN, S.; Appel, L.G; Schmal, M., **Thermal Behavior of aluminas with different morphologies.**, Bri. Ceramic Trans, **98,81,1999**.

CASTELLAN, G. W., **Físico-química**, Livros Técnicos e Científicos, **1975**.

CHEN, D., GAO, L., **Novel synthesis of well-dispersed crystalline SnO₂ nanoparticles by water-in-oil microemulsion-assisted hydrothermal process.**, Journal of Colloid and Interface Science, **279**, 137, **2004**.

CHENG, Q.; PAVLINEK, V.; LENGALOVA, A.; LI, C.; BELZA, T.; SAHA, P., **Electrorheological properties of new mesoporous material with conducting polypyrrole in mesoporous silica.**, Microporous and Mesoporous Materials, **94**, 193, **2006**.

CHUAH, G. K., JAENICKE, S., CHEONG, S.A., CHAN, K. S., **The influence of preparation conditions on the surface area of zircônia.**, Applied Catalysis A:General, **145**, 267, **1996**.

DAVID, R. L., **Handbook of Chemistry and Physics.**, 83a ed, **2003**.

DONALDSON, J. D., FULLER, M. J., J., **Ion exchange properties of tin(IV) materials – I.**, Inorg. Nucl. Chem., **30**, 1083, **1968**.

ERIKSSON, S.; NYLEN, U.; ROJAS, S.; BOUTONNET, M., **Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis.**, Applied Catalysis A: General, **265**, 207, **2004**.

EVERETT, D. H., **Basic principles of colloid science**, Edição Cambridge: Royal Society of Chemistry, **1988**.

GRASS, K., LINTZ, H. G., **Preparation of catalysts VI, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts**, Elsevier Science B. V, **1995**.

GREEG, S. J., SING, K. S .W., **Adsorption, Surface Area and Porosity**, 2nd ed, 25; **1982**.

GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A., **Chemistry of the elements**,.2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, **1997**.

HARUTA, M., YAMADA, N., KOBAYASHI, T., IJIMA S., **Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide.**, Journal of Catalysis, **115**, 301, **1989**.

HAYASHI, H., CHEN, L. Z., TAGO, T., KISHIDA, M., WAKABAYASHI, K., **Catalytic properties of Fe/SiO₂ catalysts prepared using microemulsion for CO hydrogenation.**, Applied Catalysis A: General, **231**, 81, **2002**.

HENRICH, V. E., COX, P. A., **The surface science of metal oxides.**, 1^a ed, Cambridge University., **44**, 284, **1994**.

HERRIG, H., HEMPELMANN, R., **A colloidal approach to nanometer-sized mixed oxide ceramic powders.**, Materials Letters, **27** , 287, **1996**.

HERRMANN, J. M., VILLAIN, F., APPEL, L. G., **Characterization of Mo–Sn–O system by means of Raman spectroscopy and electrical conductivity measurements.**, Applied Catalysis A: General, **240**, 177,

2002.

HONG, S.S., LEE, M.S., PARK, S.S., LEE, G.D., **Synthesis of nanosized TiO₂/SiO₂ particles in the microemulsion and their photocatalytic activity on the decomposition of p-bitrophenol.**, Catalysis Today, **87**, 99, **2003**.

INGELSTEN, H. H., BÉZIAT, J. C., BERGKVIST, K., PALMQVIST, A., SKOGLUNDH, M., FALK, L. K. L., HOLMBERG, K., **Deposition of platinum nanoparticles, synthesized in water-in-oil microemulsions, on alumina supports.**, Langmuir, **18**, 1811, **2002**.

KANEKO, E.Y.; PULCINELLI, S.H.; TEIXEIRA DA SILVA, V.; SANTILLI, C.V.; **Sol-gel synthesis of titania-alumina catalyst supports.**, Applied Catalysis A: General, **235**, 71, **2002**.

KIM, W. Y., HAYASHI, H., KISHIDA, M., NAGATA, H., WAKABAYASHI, K., **Methanol synthesis from syngas over supported palladium catalysts prepared using water-in-oil microemulsion.**, Applied Catalysis A: General, **169**, 157, **1998**.

LEE, M.H., TAI, C.Y., LU, C.H., **Synthesis of spherical zirconia by precipitation between two water/Oil emulsions.**, Journal of the European Ceramic Society, **19**, 2593, **1999**.

LI, G.L., WANG, G.H., **Synthesis of nanometer-sized TiO₂ particles by a microemulsion method.**, Nanostructured Materials, **11**, 663, **1999**.

LIU, H., CHEUNG, P., IGLESIA, E., **Structure and support effects on the selective oxidation of dimethylether to formaldehyde catalyzed by MoO_x domains.**, Journal of Catalysis **217**, 222, **2003**.

LIU, H., IGLESIA, E., **Selective Oxidation of Dimethylether to**

Formaldehyde on Small Molybdenum Oxide Domains., Journal of Catalysis, **208**, 1, **2002**.

MACIEL, A. P., LONGO, E., LEITE, E. R., **Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas.**, Química Nova, **26**, Nº 6, 855, **2003**.

MARTURANO, M.; AGLIETTI, E.F.; FERRETTI O., **α -Al₂O₃ catalyst supports for synthesis gas production: Influence of different alumina bonding agents on support and catalyst properties.**, Materials Chemistry and Physics, **47**, 252, **1997**.

MASUI, T., FUJIWARA, K., PENG, Y., SAKATA, T., MACHIDA, K., MORI, H., ADACHI, G., **Characterization and catalytic properties of CeO₂-ZrO₂ ultrafine particles prepared by the microemulsion method.**, Journal of Alloys and Compounds, **269**, 116, **1998**.

Material Safety Data Sheet, **2005** (Consulta <http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/s6434.htm>. em dez/2005)

MEDEIROS, P.R.S., EON, J. G., APPEL, L. G., **The role of water in ethanol oxidation over SnO₂-supported molybdenum oxides.**, Catalysis. Letters. **69**, 79, **2000**.

NIWA, M., SANO, M., YAMADA, H., MURAKAMI Y., **Structure and Activity of Molybdenum Oxide Monoatomic Layer Formed on Tin Oxide.**, Journal of Catalysis, **151**, 285, **1995**.

PAVASUPREE, S., SUZUKI, Y., PIVSA-ART, S., YOSHIKAWA, S., **Synthesis and characterization of nanoporous, nanorods, nanowires metal oxides.**, Science and Technology of Advanced Materials, **6**, 224, **2005**.

PARK, Y. K., TADD, E. H., ZUBRIS, M., TANNENBAUM, R., **Size-controlled synthesis of alumina nanoparticles from aluminum alkoxides.**, Materials Research Bulletin, **40**, 1506, **2005**.

POPESCU, D. A., HERMANN, J. M., ENSUQUE, A., BOZON-VERDURAZ, F., **Nanosized tin dioxide: Spectroscopic (UV–VIS, NIR, EPR) and electrical conductivity studies.**, PCCP, **3**(12), 2522, **2001**.

PORTA, F., PRATI, L., ROSSI, M., SCARI, G., **Synthesis of Au (0) nanoparticles from W/O microemulsions.**, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, **211**, 43, **2002**.

QUAGLIANO, J. V., VALLARINO, L. M., **Química**, 3a ed. Guanabara Dois, **1979**.

RISTIC, M., IVANDA, M., POPOVIC, S., MUSIC, S., **Dependence of nanocrystalline SnO₂ particle size on synthesis route.**, Journal of Non-Crystalline Solids, **303**, 270, **2002**.

ROCHA, R.M., **Influência dos parâmetros de síntese sobre propriedades físico-químicas de SnO₂.**, Dissertação de Mestrado, Departamento de Química - PUC-Rio. **2005**.

SANTOS, F. P., CELESTINO, C. C., MELO, F. C. L., **Utilização de cerâmicas de tio₂ na esterilização de água.**, Revista de Educação e de Tecnologia Aplicadas à Aeronáutica., **1**, nº2, **2009**.

SERGENT, N., GÉLIN, P., PÉRIER-CAMBY, L., PRALIAUD, H., THOMAS, G., **Preparation and characterization of high surface area stannic oxides: structural, textural and semiconducting properties.**, Sensors and Actuators, B **84**, 176, **2002**.

SHAW, D. J., **Introdução a química dos colóides e de superfícies**, Ed. Blucher, **1975**.

SHEN, J., CORTRIGHT, R. D., CHEN, Y., DUMESIC, J. A., **Microcalorimetric and infrared spectroscopic studies of Al_2O_3 modified by tin oxides.**, *Catalysis Letters.*, **26**, 247, **1994**.

SIEGEL, R.W., **Cluster-Assembled Nanophase Materials.**, *Annual Review of Materials Science*, **21**, 559, **1991**.

SONG, K.C., KIM, J.H., **Synthesis of high surface area tin oxide powders via water-in-oil microemulsions.**, *Powder Technology*, **107**, 268, **2000**.

TEEGARDEN, K., **Halide lattices.**, *Lumin Inorg. Solids.*, **1966**, 53, **1966**.

TOLEDO-ANTÔNIO, J.A., GUTIÉRREZ-BAEZ, R., SABASTIAN, P.J., VÁZQUEZ, A., **Thermal stability and structural deformation of rutile SnO_2 nanoparticles**, *Journal of Solid State Chemistry*, **174**, 241, **2003**.

TSAGKOGORGAS, F.; OCHSENKÜHN-PETROPOULOU, M.; NIESSNER, R.; KNOPP, D., **Encapsulation of biomolecules for bioanalytical purposes: Preparation of diclofenac antibody-doped nanometer-sized silica particles by reverse micelle and sol-gel processing.**, *Analytica Chimica Acta*, 573-574, 133, **2006**.

WANG, J., SUN, J., BIAN, X., **Preparation of oriented TiO_2 nanobelts by microemulsion technique.**, *Materials Science and Engineering A*, **379**, 7, **2004**.

WANG, Y., MA, C.L., SUN, X.D., LI, H.D., **Preparation of nanocrystalline metal oxide powders with the surfactant-mediated method.**, *Inorganic Chemistry Communications*, **5**, 751, **2002**.

WANG, Y., MA, C.L., SUN, X.D., LI, H.D., **Synthesis of mesostructured SnO_2 with CTAB and hydrous tin chloride.**, *Materials Letters*, **51**, 285, **2001**.

WANG, Y., WU, X., LI, Y., ZHOU, Z., **Mesostructured SnO₂ as sensing material for gas sensors.**, Solid-State Electronics, **48**, 627, **2004**.

WU, X., FAN, J., RAN, R., YANG, J., WENG, D., **Effect of preparation method on the surface and redox properties of Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂ mixed oxides.**, Journal of Alloys and Compounds, **395**, 135, **2005**.

WU, X.; YANG, B.; WENG, D., **Effect of Ce–Zr mixed oxides on the thermal stability of transition aluminas at elevated temperature.**, Journal of Alloys and Compounds **376**, 241, **2004**.

YAMAGATA., C., **Influência das condições de síntese por precipitação nas características da zircônia estabilizada com MgO e aplicação no sistema ZrO₂-MgO-Y₂O₃.**, Tese de Doutorado., IPEN – USP., **2004**.

ZHANG, J., GAO, L., **Synthesis and characterization of nanoparticles tin oxide by sol-gel method.**, Journal of Solid State Chemistry, **177**, 1425, **2003**.

ZHANG, X., ZHANG, F., CHAN, K.Y., **The synthesis of large mesopores alumina by microemulsion templating, their characterization and properties as catalyst support.**, Materials Letters, **58**, 2872, **2004**.

ZHOU, S., LU, S., KE, Y., LI, J., **Synthesis of mesostructured tin oxide with neutral surfactant as a template in aqueous media.**, Materials Letters, **57**, 2679, **2003**.

ZHU, J.J., ZHU, J.M., LIAO, X.H., FANG, J.L., ZHOU, M.G., CHEN., **Rapid synthesis of nanocrystalline SnO₂ powders by microwave heating method.**, Materials Letter, **53**, 12, **2002**.

ZIOLLI, R. L., JARDIM, W. F., **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂.** *Quím. Nova*, **21**, 319, 1998.