

PREPARAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS À BASE DE SnO_2 DOPADOS COM Ni

Hérica C. C. dos SANTOS (1); José Hilton Gomes RANGEL (2); Pedro Alberto P. PESSÔA (3); Luís Presley S. SANTOS (4); Elson LONGO (5)

(1) CEFET-MA, DAQ, Av. Getúlio Vargas N 04, 3218-9104, e-mail: hericacrys@gmail.com

(2) CEFET-MA, e-mail: hiltonrangel@cefet-ma.br

(3) CEFET-MA, e-mail: pedroalberto.quimica@gmail.com

(4) CEFET-MA, e-mail: presley@cefet-ma.br

(5) UFSCAR-LIEC

RESUMO

As principais propriedades dos catalisadores estão intimamente relacionadas à sua composição e tecnologia de preparação e isto depende da seleção entre os diversos materiais e dos métodos de preparação. O objetivo principal deste trabalho é produzir um catalisador heterogêneo a base de Sn dopado com Ni, utilizando o método dos precursores poliméricos, sendo que o trabalho foi realizado de forma experimental. Preparou-se amostras de Sn puras e dopadas com 1% e 5% de Níquel, utilizando o método anterior. Os pós foram tratados termicamente a diferentes temperaturas e caracterizados por DRX, MEV e Espectroscopia Raman. Os pós de SnO_2 indicam a formação da estrutura tetragonal e a presença do dopante no percentual utilizado não provoca alterações perceptíveis ao DRX. As análises de MEV exibem a tendência na diminuição do tamanho médio de partículas em decorrência da inclusão do dopante, levando-nos a crê que o dopante nos percentuais utilizados segregam no contorno de grão, fazendo com que o material dopado tivesse uma maior área superficial e se tornando um melhor catalisador. As análises comparativas das bandas Raman dos pós de SnO_2 não dopadas mostram a elevação do grau de cristalinidade e formação da fase cassiterita com o aumento da temperatura.

Palavras-chave: preparação, catalisadores, método dos precursores poliméricos.

1. INTRODUÇÃO

Os processos químicos consistem na transformação de matéria primas em produtos por meio de reações químicas. Reações com interesse industrial têm que ser rápidas, o que se consegue frequentemente à custa de um catalisador. Por outro lado, a escolha criteriosa do catalisador permite muitas vezes obter produtos intermediários, menos estáveis termodinamicamente. O uso de catalisadores é considerado como uma das variáveis que permite controlar a velocidade e direção de uma reação química. Não é portanto de se admirar que um grande número de processos químicos sejam catalíticos e que a maioria emprega catalisadores sólidos.

A preparação de catalisadores foi durante muitos anos considerada uma arte restrita aos alquimistas. Contudo, a partir do século passado, as bases teóricas da preparação dos catalisadores têm sido estudadas e desenvolvidas, podendo-se afirmar que a preparação de catalisadores é hoje um ramo da ciência. As principais propriedades dos catalisadores (atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica) estão intimamente relacionadas a sua composição e tecnologia de preparação. Essas propriedades dependem, principalmente, da seleção entre os diversos materiais e dos métodos de preparação. Dentro dos métodos de preparação frequentemente usados para obter esses catalisadores estão os métodos: impregnação e sol gel.

O método sol-gel proporciona misturas homogêneas de cátions em escala atômica, pós cerâmicos com elevada área superficial, filmes e fibras géis que são de grande importância tecnológica, a principal vantagem do método sol-gel, sobre os processos ou métodos convencionais, é a obtenção de sistemas homogêneos com alto grau de pureza que podem ser calcinados a temperaturas relativamente baixas, permitindo a síntese de óxidos com propriedades bem definidas e controladas.

No processo catalítico de transesterificação os produtos são bastante estudados, especialmente utilizando ácidos ou álcalis. Na prática, prefere-se empregar a transesterificação em meio básico, pelo simples fato desta ser mais rápida do que a transesterificação em meio ácido. Entretanto estes sistemas têm dificultado a separação e também trazido alguns problemas, como corrosão ou saponificação. Uma solução para esses problemas que tem sido investigada com grande intensidade nos últimos anos é a substituição desses catalisadores homogêneos por similares heterogêneos. Os catalisadores heterogêneos apresentam vantagens significativas como: a) menor contaminação dos produtos; b) facilidade de separação do catalisador do meio reacional; c) possibilidade de reaproveitamento do catalisador; d) diminuição dos problemas de corrosão.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Vários métodos de preparação de catalisadores sólidos são encontrados na literatura. Rodela (2001) preparou uma série de amostras do sistema V_2O_5/Ti utilizando o método sol-gel com diferentes teores da fase ativa e calcinada em diferentes temperaturas. Abreu et al. (2004) estudaram o comportamento do óxido de estanho como catalisador na reação de transesterificação de óleos vegetais. Este catalisador foi obtido baseado num sistema catalítico de várias fases através da alcóolise de óleos vegetais.

Castro et al. (2003) fez alguns testes com o sistema $SnO_2 - NiO$ e observaram que a medida que aumentava-se a concentração do dopante ocorria o crescimento da área superficial.

A dopagem tende a influenciar o mecanismo de crescimento das partículas de SnO_2 . Dióxido de estanho dopado com manganês, obtido pelo método dos precursores poliméricos, apresentou considerável diminuição no tamanho médio de cristalito com o aumento da quantidade de Mn, e segregação no contorno de grão de amostras sinterizadas com aumento da temperatura. Por este mesmo método, Leite e colaboradores (2000) sintetizaram SnO_2 dopado com 5% em de Nb_2O_5 , observando também uma diminuição no tamanho médio de cristalito e, ainda, um aumento considerável na área superficial, mais que o dobro, quando comparada com o SnO_2 não dopado.

Gryglewicz (1999) utilizou alguns óxidos e hidróxidos de metais alcalinos terrosos na catálise heterogênea de óleos comerciais e observou suas implicações e limitações.

KIM et al. (2004) testaram catalisadores a base de Zn e Sn e estes foram mais adequados na reação otimizada do biodiesel quando comparados com o convencional catalisador homogêneo NaOH.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matérias-Primas

Na tabela I temos os reagentes utilizados no preparo do citrato de estanho e da resina polimérica.

Tabela 1: Matérias-primas

| Produto | Fórmula | Pureza | P.M. (g/mol) |
|----------------------|---|------------|--------------|
| Dicloreto de estanho | $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | P.A. | 225,65 |
| Ácido cítrico | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ | 99,5% P.A. | 192,13 |
| Etilenoglicol | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3$ | 99,5% P.A. | 62,07 |
| Ácido nítrico | HNO_3 | P.A. | 35,05 |

3.2 Citrato de Estanho

Colocou-se 39 mL de uma solução de amônia em 2L de uma solução aquosa de ácido cítrico (0,63 mol/L) e cloreto de estanho (0,21 mol/L) controlando-se o pH até ocorrer à precipitação do citrato de estanho, que foi então filtrado e lavado abundantemente. O precipitado branco foi seco em ar a 60°C durante 24 horas. Em seguida foi realizado a gravimetria do citrato de estanho, de acordo com o tratamento térmico ilustrado na Figura 1.

A gravimetria foi feita para se obter a relação exata da quantidade em grama de SnO_2 por grama de citrato.

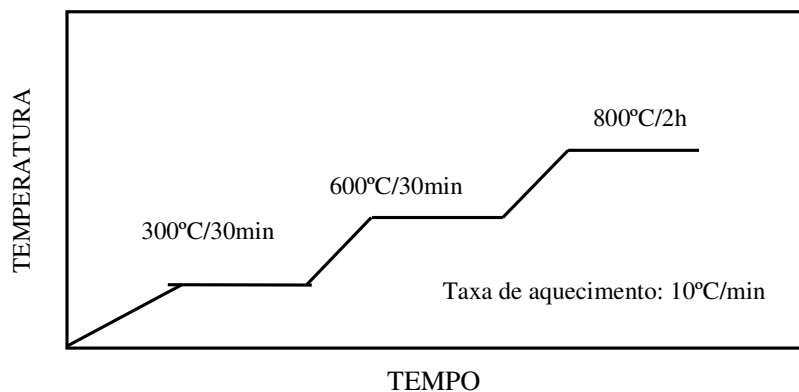


Figura 1. Tratamento térmico utilizado para gravimetria do citrato de estanho.

3.3 Preparação da Resina Polimérica

A síntese foi baseada no método dos precursores poliméricos. O ácido cítrico foi dissolvido com o mínimo de H_2O , a temperatura ambiente e em seguida adicionou-se o citrato de estanho sob intensa agitação. Quando bem homogênea a mistura, adicionou-se etilenoglicol na razão 40:60 em relação a quantidade total de ácido cítrico. Devido à baixa solubilidade do citrato no etilenoglicol, fez-se necessário a adição lenta de uma solução concentrada de ácido nítrico para dissolução completa e que facilitou a polimerização. A temperatura foi elevada até aproximadamente 90 °C para eliminação de NO_x .

O pó do material foi preparado a partir da pirólise da resina, por 2 horas, a 350 °C. O material carbonizado foi desagregado em almofariz de ágata. Em seguida, o material foi tratado termicamente nas temperaturas de 700 °C, 800 °C e 900 °C por tempos de 2 h.

3.4 Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados, com relação à cristalografia, por Difração de raios X (DRX) – para acompanhar a formação da fase. Na caracterização microestrutural utilizou-se a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – para estimar o tamanho da partícula e o aspecto morfológico.

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas para detecção dos modos vibracionais característicos e observação do grau de ordem e desordem, além da cristalinidade do material.

4. ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DE DADOS

4.1 Difração de Raios-X

A Figura 2 ilustra os difratogramas dos pós de SnO_2 tratados a diferentes temperaturas por 2 h. Os padrões de difração dos pós de SnO_2 indicam a formação da fase majoritária da matriz SnO_2 (cassiterita: ficha PDF nº 41-1445).

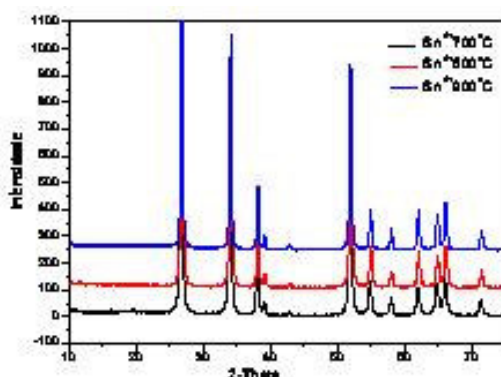


Figura 2: Difratogramas das amostras de Sn sem dopantes a diferentes temperaturas.

Na análise dos difratogramas de raios de X (Figura 3 e 4) percebeu-se que a adição dos dopantes em suas diferentes concentrações não influenciou na formação de várias fases, pode-se perceber que o Ni não provocou modificações visíveis na rede, dentro do limite de detecção do equipamento, observando-se apenas a fase cassiterita. A partir destes resultados pode-se afirmar que tais dopantes não influenciam na formação de uma segunda fase no material.

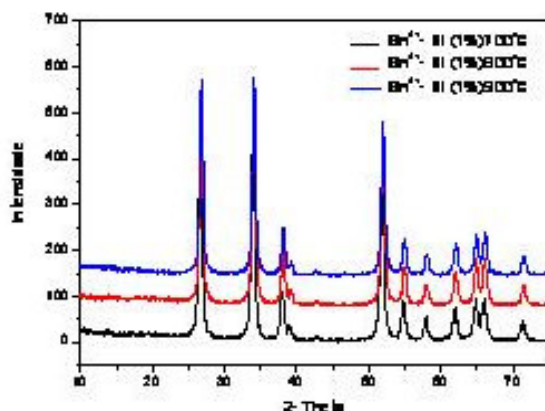


Figura 3: Difratogramas das amostras de Sn com 1% de Ni a diferentes temperaturas.

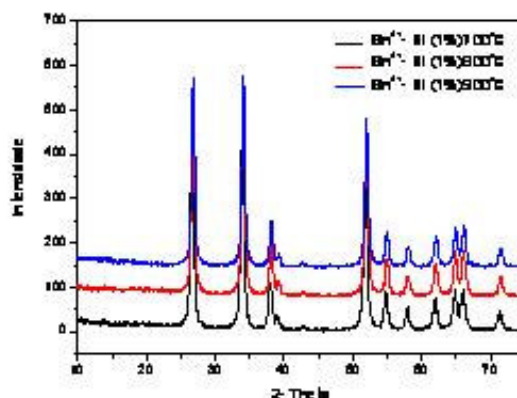


Figura 4: Difratomogramas das amostras de Sn com 5% de Ni a diferentes temperaturas.

Através dos difratogramas analisados, constata-se que o método dos precursores poliméricos foi eficaz na obtenção de resinas homogêneas.

4.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras de SnO₂ não dopadas tratadas termicamente em 700, 800 e 900 °C por 2 h são mostradas na Fig. 5. As análises comparativas das bandas Raman dos pós de SnO₂ não dopadas mostram a elevação do grau de cristalinidade e formação da fase cassiterita com o aumento da temperatura a partir dos picos observados em 474, 630 e 774 cm⁻¹, correspondendo aos modos vibracionais E_g, A_{1g} e B_{2g}, respectivamente. O modo E_g está relacionado a vibração do oxigênio no plano do oxigênio. Enquanto que os modos A_{1g} e B_{2g} estão relacionados com a contração e expansão dos modos vibracionais da ligação Sn – O⁽¹⁰⁾. Estes resultados estão de acordo com os resultados apresentados por difração de raios X (Fig. 1).

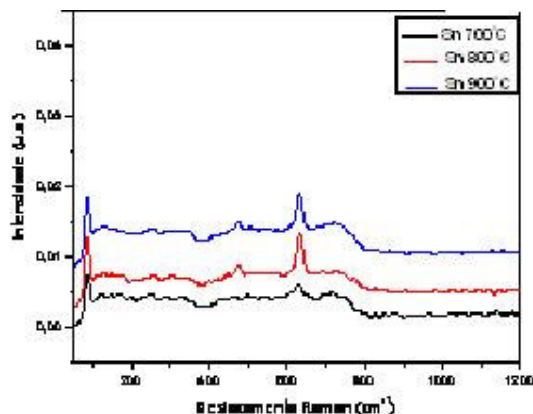


Figura 5: Espectro Raman das amostras de Sn a diferentes temperaturas.

Nas Figuras 6 e 7, tem-se os espectros raman de Sn dopados com Ni e percebeu-se que a adição de Níquel provocou a extinção da banda 747 cm⁻¹ correspondente ao modo B_{2g} e o desordenamento da estrutura cristalina, tendo como consequência a diminuição do grau de cristalinidade.

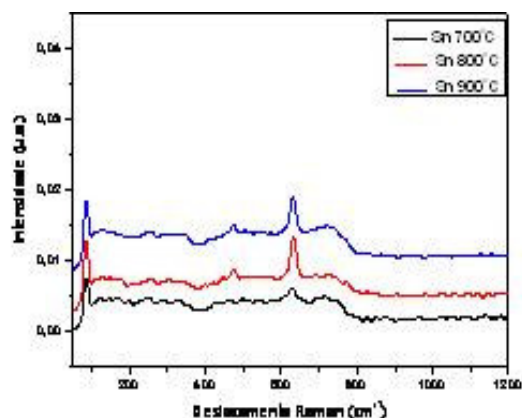


Figura 6: Espectro Raman das amostras de Sn com 1% de Ni a diferentes temperaturas.

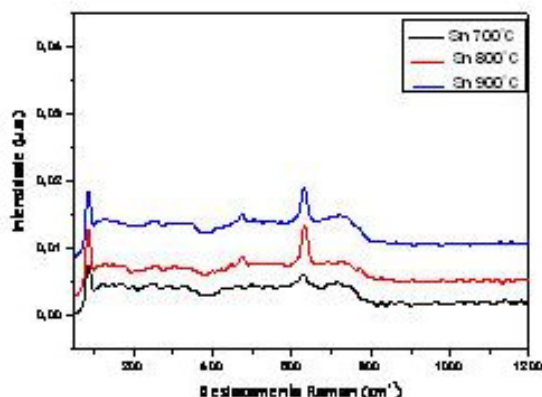


Figura 7: Espectro Raman das amostras de Sn com 5% de Ni a diferentes temperaturas.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 8a e 8b tem-se as micrografias dos pós de SnO₂ a temperatura de 900 °C por tempos de 2h. Observou-se diâmetro médio dos grãos nas amostras sem dopantes com valor de 79,38 nm e de 72,75 nas dopadas, percebendo-se que a adição de dopante provocou a diminuição do diâmetro médio do grão e consequentemente provocando o aumento na área superficial, sugerindo que os dopantes controlam o crescimento das partículas. Os resultados mostraram partículas nas formas de aglomerados cristalinos.

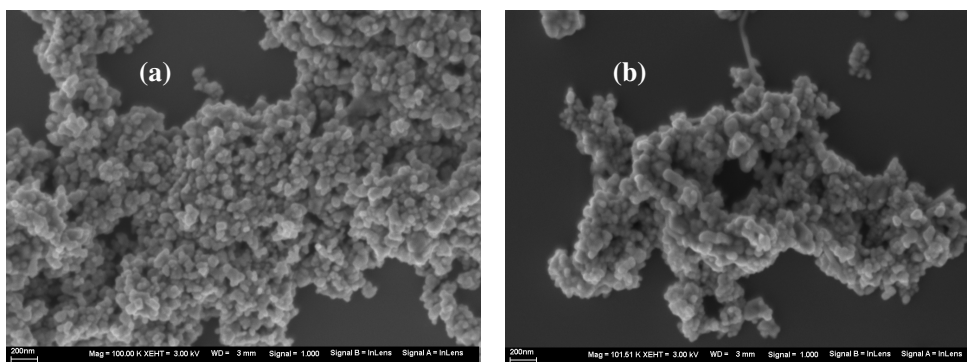


Figura 8: Micrografias obtida por MEV das amostras de SnO₂ a 900 °C/2h (a) 0% em mol de Ni, (b) 5% em mol de Ni.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A fase cristalina tetragonal da cassiterita SnO_2 foi obtida com sucesso através do método dos precursores poliméricos, corroborados com os resultados da Espectroscopia Raman;

As análises de difração de raios X demonstraram que os pós calcinados a 700 °C já exibiam fase cristalina bem definida e que o aumento da concentração de níquel (até 5%) não provocou grandes modificações na rede.

Nas análises raman, percebeu-se que, a adição de dopantes, provocou um desordenamento na estrutura cristalina. Sendo que este desordenamento contribui para o aumento de sítios ativos na superfície do catalisador.

A Microscopia Eletrônica de Varredura demonstra uma diminuição no diâmetro médio dos grãos com a adição de Níquel, o que pode ser atribuído a possível segregação nos contornos de grãos do SnO_2 .

REFERÊNCIAS

ABREU, F. R.; ALVES, M. B.; MACÊDO, C. S.; ZARA, L. F.; SUAREZ, P. A. Z. **New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction.** Journal of Molecular Catalysis: Chemical, 227, 263, 2004.

BERNANDI, M. I. B. **Desenvolvimento de filmes de SnO_2 .** 1998. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, 1998.

CASTRO, R. H. R.; HIDALGO, P.; MUCILLO, R.; GOUVÊA, D. **Microstruture e structure of $\text{NiO} - \text{SnO}_2$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ systems.** Applied surface science 214, 172, 2003.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise Heterogênea.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
GATES, B. C.; KATZER, J. R.; SCHUIT, G. C. A. **Chemistry of Catalytic Processes.** New York: McGraw-Hill Book Company, 1979.

GRYGLEWICZ, S. **Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts.** Bioresource Technology 70, 1999.

KERN, C. **Transesterificação do óleo de soja para a produção de biodiesel utilizado catalisadores heterogêneos.** Rio Grande do Sul: UNIVATES, 2005.

KIM, H. J.; KANG, B. S.; KIM, M. J.; PARK, Y. M.; KIM, D. K.; LEE, J. S.; LEE, K. Y. **Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst.** Catalysis Today, 93, 315-320, 2004.

LEITE, E. R.; WEBER, I. T.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; Adv. Mater. 12, 965, 2000.

RODELLA, C. B. **Preparação e Caracterização de Catalisadores de V_2O_5 Suportados por TiO_2 .** 2001. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, 2001.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMA, pela bolsa de Iniciação científica, ao LIEC da UFSCar pela realização das análises e ao CEFET-MA.