

SÍNTESE DE NANOCATALISADORES CERÂMICOS A BASE DE SnO₂ DOPADO COM Mo e Pt PELO MÉTODO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

A.M. dos Santos (1), M.M. Oliveira (1), J.S. Vasconcelos (1), J.H.G. Rangel (1)

(1) Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais / Departamento Acadêmico de Química / Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão – Campus São Luís Monte Castelo – Av. Getúlio Vargas, n. 4 – Monte Castelo – São Luís – MA – CEP 65030-005
profalexssan@hotmail.com

RESUMO

As propriedades físicas e químicas de materiais em escala nanométrica são de imenso interesse e crescente importância para futuras aplicações tecnológicas. Este trabalho abordou o estudo da influência do método hidrotermal assistido por micro-ondas para obtenção de nanopartículas a base de SnO₂ dopadas com platina e Molibdênio, com intuito de utilização como catalisadores. As diferentes fases cristalinas presentes e a formação de uma camada de segregação após o tratamento térmico em elevadas temperaturas, levaram a formação de materiais com propriedades catalíticas. Os pós obtidos foram caracterizados por meio da Difração de raios X (DRX), espectroscopia RAMAN e microscopia eletrônica de varredura (MEV) a fim de verificar as propriedades morfológicas e microestruturais. Além disso, os pós foram testados na conversão catalítica de óleo vegetal em biodiesel obtendo rendimentos acima de 90%.

Palavras-chave: Micro-ondas hidrotermal, conversão catalítica, SnO₂.

INTRODUÇÃO

A nanociência vem se destacando como uma das mais interessantes e promissoras áreas para o desenvolvimento tecnológico deste século, e está diretamente relacionada a materiais nanoestruturados [1]. Esses materiais

apresentam propriedades físico-químicas diferenciadas com relação às de outros materiais devido ao seu tamanho reduzido, as quais são conhecidas como “efeitos quânticos de tamanho (confinamento)”, cuja origem está diretamente relacionada ao tipo de ligação química no cristal [2]. Dentre essas propriedades, pode-se destacar as semicondutoras e as catalíticas, que são muito importantes devido às vastas aplicações tecnológicas.

Considerando-se as aplicações em catálise, óxidos nanoestruturados ocupam um lugar de destaque, principalmente quando apresentam elevada área específica [3]. Nos últimos anos, o intenso interesse despertado pela nanociência tem sido impulsionado pelo desenvolvimento de métodos de síntese capazes de controlar o tamanho das partículas formadas, destacando-se os óxidos metálicos, tal como o SnO₂ [4].

Dentre os vários métodos para obtenção do SnO₂ pode-se destacar o método hidrotermal assistido por micro-ondas. Pesquisas em escala laboratorial demonstram que a síntese hidrotérmica é um método potencialmente superior para produção de pós cerâmicos avançados e de baixo custo [5].

Estudos recentes apresentaram resultados de sintetização de compostos por meio desse método para aplicação em fotocatalise além de compostos tradicionalmente obtido por outros métodos tradicionais de preparação, tais como BaWO₄, BaZrO₃, SnO₂ e ZnO [6-10].

O SnO₂ possui excelentes propriedades catalíticas devido a sua seletividade. Aproveitando esta característica, a dopagem do SnO₂ pode possibilitar uma melhor atividade catalítica aumentando a área superficial e a seletividade da matriz.

A utilização de átomos de Mo e Pt como dopantes na rede do SnO₂, podem melhorar tais atividades catalíticas [11,12] e além disso a substituição do Sn na rede pode ser favorecida, pois os raios iônicos do Mo⁶⁺ (0,59 Å) e Pt⁴⁺ (0,63 Å) são próximos ao do Sn⁴⁺ (0,69 Å).

Sendo assim, este trabalho teve como objetivos sintetizar catalisadores cerâmicos heterogêneos a base SnO₂ dopado com Mo e Pt, por meio do método hidrotermal assistido por micro-ondas hidrotermal, e verificar sua eficiência na conversão de óleo vegetal em biodiesel.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram sintetizadas amostras de SnO₂ puro e dopado com molibdênio (Mo), nas proporções de 1,0; 1,5; 2,0 e 3,5 em %mol bem como com platina (Pt) nas mesmas proporções, e com a combinação de Mo e Pt, mantendo a concentração do dopante de 0,5% de PtO₂ e 1,0% de MoO₃.

O tetracloreto de estanho foi pesado, com uma quantidade de 5,92g e dissolvido em 10 mL água deionizada, em seguida, foi adicionado mais 70 mL de água a fim de diminuir a concentração. A solução foi mantida sob agitação constante por 10min. Após a agitação foi acrescentado os dopantes com 0,05g de Mo e/ou 0,02g de Pt por meio dos precursores (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O e H₂PtCl₆, respectivamente. Após a homogeneização da solução foi adicionado NH₄OH para que houvesse a formação do Sn(OH)₄, controlando o pH, mantendo-o entre 2 e 3. Em continuidade colocou-se a mistura em um copo de teflon com capacidade máxima de 140 mL e, em seguida, acoplou-se ao reator hidrotérmico, na qual iniciou-se o processo de obtenção do pó. O equipamento utilizado no método reacional foi um micro-ondas acoplado com um sistema hidrotérmico, modelo HMO-100, fabricado pelo laboratório CMDMC-LIEC/UFSCar. Os parâmetros físicos adotados para o processo reacional foram: temperatura de 140°C, pressão de 2,90 atm, razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹ e tempo de reação de 120 min.

Por fim a solução foi retirada do equipamento a qual passou por um processo de lavagem do precipitado, a fim de retirar o excesso de cloretos. Após a lavagem, o pó foi levado a uma estufa convencional para a secagem a 80°C.

As amostras foram submetidas à análise de DRX, usando um equipamento RIGAKU, D'MAX 2500PC, com radiação de cobre K α -Cu e varredura de 5° a 75°, para verificar a formação das fases desejadas.

As amostras de SnO₂ foram analisadas através de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG – MEV – LEO 1550 – Carl Zeiss). Para isso uma pequena quantidade do pó foi disperso em acetona com o auxílio de um ultra-som e uma gota foi pipetada num substrato de GaAs para análise, a fim de obter informações acerca da morfologia das amostras analisadas.

Os espectros Raman das amostras analisadas foram obtidos usando um espectrômetro tipo FT- Raman (*Fourier Transform Raman*) Bruker modelo RFS 100S com laser de Nd:YAG de comprimento de onda 1064 nm e potência de 100

mW, 60 scans, com resolução espectral de 4 cm^{-1} , para identificar as estruturas moleculares com base nos modos vibracionais.

Os materiais obtidos na forma de pós foram ativados a 200 °C por uma hora (1h) em forno mufla convencional. Foram então adicionados à mistura óleo vegetal/metanol (razão 1:11), sob agitação constante e temperatura controlada. A avaliação do catalisador heterogêneo foi realizada por meio da cromatografia por camada delgada.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1, são apresentados os difratogramas de raios X dos sistemas (a) $\text{SnO}_2 \cdot 1,0\% \text{Mo}$ e (b) $\text{SnO}_2 \cdot 0,05\% \text{Pt}$, na qual é observada a fase tetraédrica do SnO_2 como fase maioritária. No entanto, alguns picos apareceram que não coincidiram com os picos do SnO_2 , que podem estar relacionado com o efeito da adição de dopantes nas concentrações de $1,0\% \text{Mo}$ e de $0,5\% \text{Pt}$. Lima et al. [13] também verificaram a presença de picos diferentes referentes a fase monoclinica e tetragonal, resultando também na ausência de picos característicos da platina que ocorrem na região $2\theta = 40^\circ, 47^\circ$ e 67° .

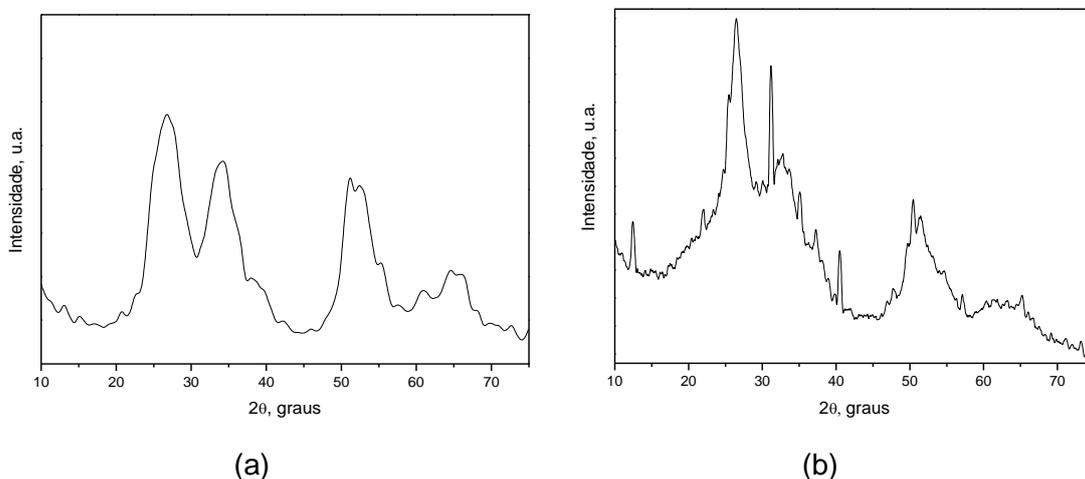


Figura 1. (a) Difratograma da amostra $\text{SnO}_2 \cdot 1,0\% \text{Mo}$ e (b) Difratograma da amostra $\text{SnO}_2 \cdot 0,5\% \text{Pt}$.

O difratograma do sistema $\text{SnO}_2 \cdot 1,0\% \text{Mo} \cdot 0,5\% \text{Pt}$, Figura 2, mostra a formação da fase cassiterita com estrutura rutilo, não apresentando fases secundárias.

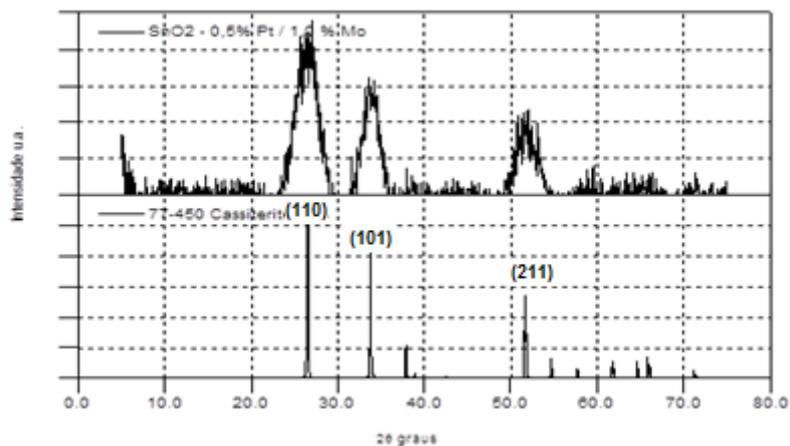


Figura 2. Análise comparativa da amostra SnO₂.1,0%Mo.0,5%Pt com a ficha catalográfica do SnO₂.

A morfologia do sistema SnO₂.1,0%Mo.0,5%Pt, é ilustrada na Figura 3. Pode-se observar a presença de pequenos aglomerados na superfície do grão resultado da alta reatividade das partículas nanométricas. Pode-se notar que os grãos apresentam formas e tamanhos irregulares. Observaram-se as mesmas formações de aglomerados nas outras composições.

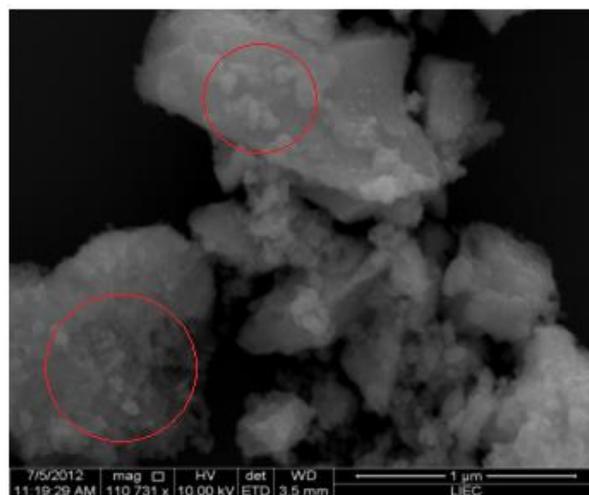


Figura 3. Micrografia do sistema SnO₂.1,0%Mo.0,5%Pt.

A técnica de Raman é capaz de oferecer informações estruturais sobre amostras amorfas ou de baixa cristalinidade [14]. Os espectros Raman das amostras de SnO₂ puro e com a adição de molibdênio e platina sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, estudadas neste trabalho, são mostradas na Figura 4.

De acordo com Longo et. al. [13], os modos vibracionais E_g , observado em 479 cm^{-1} , e A_{1g} , observado em 631 cm^{-1} , são característico das contrações e expansões da ligação Sn – O, e os modos vibracionais observados em 560 cm^{-1} , 426 cm^{-1} e 354 cm^{-1} são, respectivamente, B_{1u} , A_{2g} e E_u . Todos os picos de vibração analisados estão de acordo com os encontrados na literatura.

Abello et al. [14] identificaram através da espectroscopia Raman picos de vibração Sn-O característicos do SnO_2 em torno de $631\text{-}638\text{ cm}^{-1}$, referente ao modo de simetria (A_{1g}) e os picos de vibração em torno de $678\text{-}780\text{ cm}^{-1}$ referente ao modo de simetria (A_{2u}).

Pode-se notar que na região 776 cm^{-1} houve uma pequena variação no pico podendo ser causada pela influência dos dopantes, como estão em concentrações relativamente pequenas não houve uma mudança considerável na estrutura.

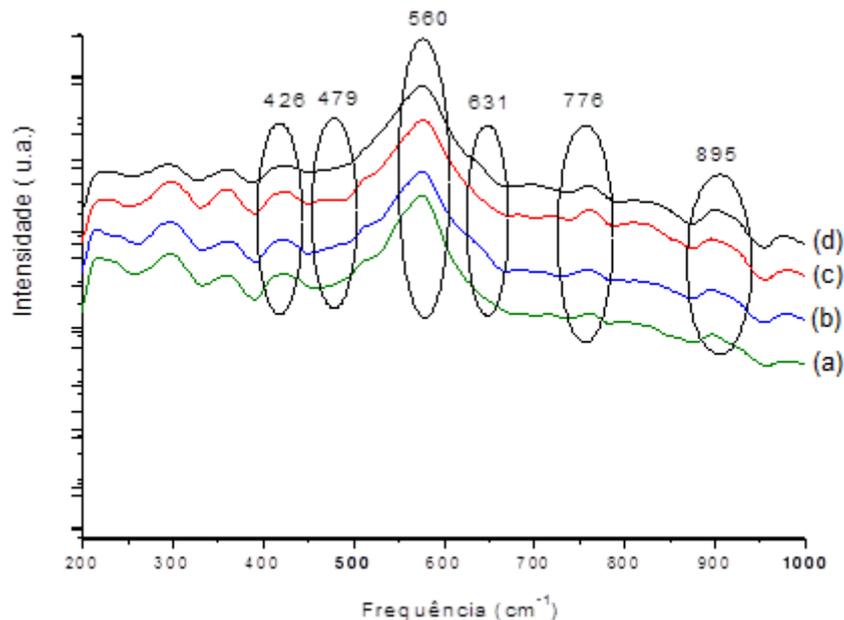


Figura 4. Espectroscopia Raman das amostras (a) SnO_2 puro, (b) $\text{SnO}_2.0,5\%\text{Pt}$, (c) $\text{SnO}_2.1,0\%\text{Mo}$ e (d) $\text{SnO}_2.1,0\%\text{Mo}.0,5\%\text{Pt}$.

Os catalisadores obtidos foram testados, a fim de quantificar o rendimento mássico dos sistemas SnO_2 puro, $\text{SnO}_2.1,0\%\text{Mo}$, $\text{SnO}_2.0,5\%\text{Pt}$ e $\text{SnO}_2.1,0\%.0,5\%\text{Pt}$.

Para esse teste foram adicionados 35 gramas de óleo de babaçu clarificado e 30 mL de álcool metílico, que equivale a uma razão molar de 1:11 e 1,0 grama de catalisador. Após a reação de transesterificação, formou-se uma mistura heterogênea com duas fases, uma superior composta por alquilésteres de cadeia longa, característico do biodiesel, e outra inferior, formada pela glicerina álcool e o catalisador. Tais fases foram separadas utilizando um funil de decantação.

Experimentalmente, o sistema SnO_2 .1,0%Mo.0,5%Pt apresentou o melhor resultado pela adição dos dopantes, onde provavelmente foi promovido uma maior área superficial e seletividade da amostra.

A Figura 5 ilustra o rendimento mássico das reações de transesterificação com presença de 1 g dos catalisadores de SnO_2 puro e dopados, 30 mL de metanol e tempo reacional de 16h.

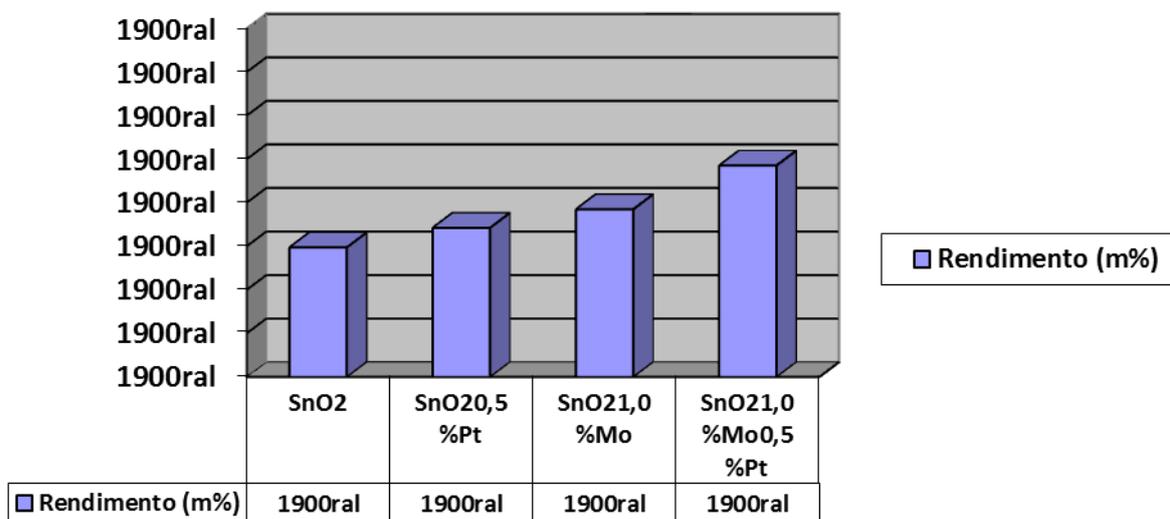


Figura 5. Rendimentos obtidos após a reação de transesterificação com diferentes catalisadores.

Observa-se por meio da figura acima que o rendimento ficou acima de 90%.

A Figura 6 ilustra a análise cromatográfica por camada delgada, na qual comprovou a formação do biodiesel. Foi utilizado um papel com base de

alumínio (a) para deposição do óleo de babaçu (esquerda) e o suposto biodiesel (direita) e um decantador para separação das fases obtidas na transesterificação.

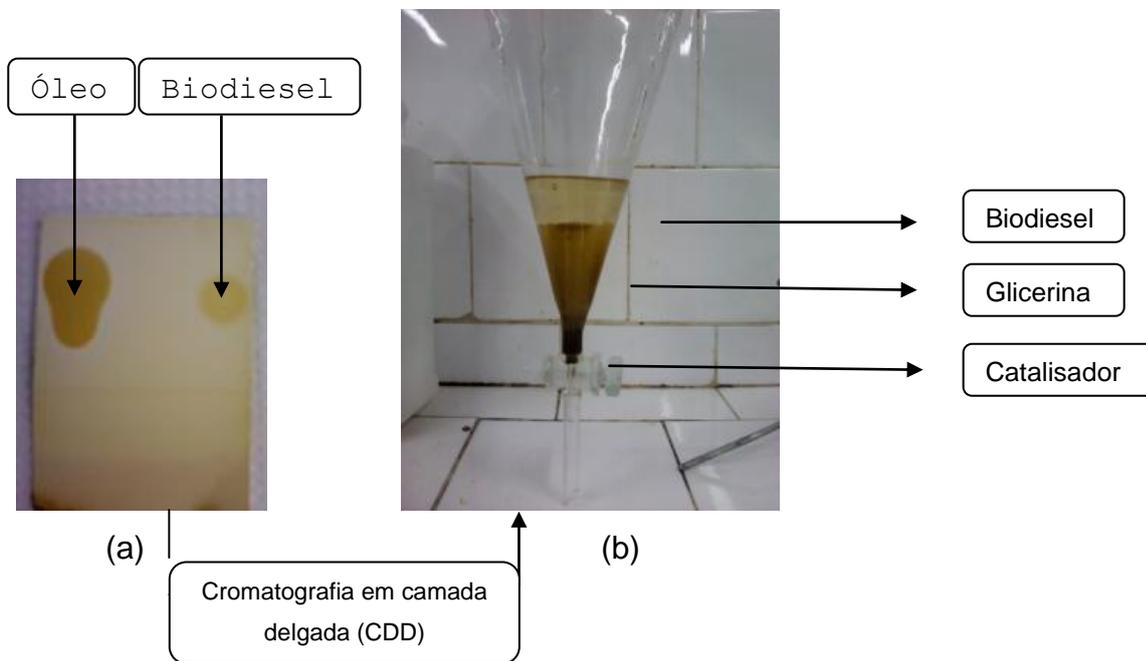


Figura 6. (a) Análise cromatográfica em camada delgada do biodiesel formado e (b) identificação das fases formadas na reação.

CONCLUSÃO

A análise de difração de raios X mostrou a formação da fase cassiterita, estrutura rutilo, no entanto algumas composições apresentaram picos discrepantes da fase devido a presença dos dopantes Pt e Mo. As micrografias dos sistemas estudados mostraram grãos heterogêneos e forma indefinida, formando aglomerados. Já os espectros obtidos pelo RAMAN mostraram picos de intensidades característicos da fase tetragonal do SnO_2 , apresentando modos vibracionais de intensidades de acordo com os encontrados na literatura. Notou-se que nos testes catalíticos a influência do dopante na rede do SnO_2 possibilitou um pequeno aumento no rendimento em massa do teor de conversão do biodiesel e a análise cromatográfica por camada delgada possibilitou a comprovação da formação de biodiesel no processo de transesterificação do óleo babaçu.

REFERÊNCIAS

1. ANDRIEVSKI, R. A.; GLEZER, A. M.; Size effects in properties of nanomaterials. **Scripta Materialia**, v. 44, p. 621-632, 2001
2. BARAUN, S.; FLINKER, R. H.; **Obtenção de SnO₂ nanoestruturado de alta área específica**. In. XIV SEMINARIO DE INICIAÇÃO CIENTIFICA DA PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, 2006. Disponível em: <http://www.puc-rio.br/ensinopesq/ccpg/download/seminariolC2006-v2.pdf>. Acesso em: 13 de fevereiro de 2013.
3. FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C.; Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catalise, **Revista Química Nova**, vol. 32, n. 7, p. 60-70, 2009.
4. STROPPIA, D. G.; BELTRÁN, A.; LEITE, E. L. Anomalous oriented attachment growth behavior on SnO₂ nanocrystals, **Chem. Commun**, vol. 47, p. 60-75, 2011.
5. LONGO, E.; MATOS, J. M.; CAVALCANTE, L. S., In. **31º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, São Paulo, SP, p. 45-50, 2010. Disponível em: <http://sec.s bq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T0836-1.pdf>. Acesso em: 19 de fevereiro de 2013.
6. FIROOZ, A. A.; MAHJOUN, A. K.; Hydrothermal Synthesis of ZnO/SnO₂ Nanoparticles with High Photocatalytic Activity. **Word Academy of Science**, v. 76, p. 140-153, 2011.
7. LIMA, F. J. L., **Síntese, processamento em hidrotérmal convectivo/micro-ondas e propriedades fotoluminescentes dos pós de BaWO₄**, 2008. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita - UNESP, São Paulo, 2008.
8. LONGO, E.; MORERA, L., Synthesis of Fine Micro-sized BaZrO₃ Powders Based on a Decaohedron Shape by the Microwave-Assisted Hydrothermal Method, **Revista Crystal Growth and Design**, v. 40, p. 70-87, 2009.
9. OLIVEIRA, A.L.M. **Nanoestruturas de Óxido de Zinco obtidas pelo Método Hidrotérmico de Micro-ondas Doméstico**. 2009. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2009.
10. SILVA, I.C., **Propriedades de Catalisadores de Mo-SnO₂ e o efeito da adição de sódio**. 2004. 80 f. Tese (Mestrado em Química), Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

11. LIMA, G.M., **Síntese e caracterização de complexos ditiocarbamatos de Sn (IV), In(III), Ga (III) e metais de transição**, 2008. 145 f. Dissertação (Doutorado), Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2008.
12. RANGEL, J.H.G . Síntese e caracterização estrutural de SnO₂ dopados com Ni. **Revista Holos**. v. 4, p. 27-30, 2011.
13. LONGO, E.; MENDES, L.M., SnO₂ nanocrystals synthesized by microwave-assisted hydrothermal method: towards a relationship between structural and optical properties, **Science Business Media**, v. 20, p. 120-133, 2012.
14. ABELLO L.; BOCHU B.; GASKOV, A, Structural characterization of nanocrystalline SnO₂ by X-ray and Raman spectroscopy. **Journal Solid State Chem**, v. 35, p. 78–85, 1998.

MICROWAVE HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF Mo AND Pt-DOPED SnO₂ CERAMIC NANOCATALYSTS

ABSTRACT

The physicochemical properties of nanoscale materials are of immense interest and increasing importance for future technological applications. This paper examines the influence of the microwave-assisted hydrothermal method to obtain Mo and Pt-doped SnO₂ nanoparticles for use as catalysts. The presence of different crystalline phases and the formation of a segregation layer after high-temperature heat treatments led to the formation of materials with catalytic properties. The resulting powders were analyzed by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) to determine their morphological and microstructural properties. The powders were also tested to check their performance in the catalytic conversion of vegetable oil into biodiesel, which resulted in yields exceeding 90%.

Keywords: microwave hydrothermal synthesis, catalytic conversion, SnO₂.