



**Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química**

**SÍNTESE SELETIVA DA METIL VINIL CETONA USANDO
CATALISADORES NANOPARTICULADOS DE SnO₂ E MgO.**

Humberto Vieira Fajardo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Química

Florianópolis

2004

“Qualquer fórmula matemática que expresse uma lei da natureza é um hino de louvor a Deus”.

Maria Mitchell

Agradecimentos

- A Deus
- Aos meus pais, Geraldo Humberto e Maria Aparecida, por tantas coisas que é impossível enumerar.
- Aos meus irmãos Hugo e Raquel, pelo amor, amizade e apoio sempre, em todas as horas, independentemente da distância.
- Ao Prof. Dr. Luiz Probst, pela orientação sempre com liberdade e respeito, com sugestões e encaminhamentos precisos durante a realização do trabalho.
- Ao colega Antoninho, pela valiosíssima ajuda, fundamental para a realização deste trabalho.
- Ao colega Neftalí, pela grande ajuda, sobretudo com análises de caracterização dos catalisadores realizadas no LIEC - UFSCar.
- Aos amigos do LABOCATH, Rusi e Silvia, pelas ajudas no dia a dia.
- Aos professores Norberto e Lúcia, pela disponibilidade sempre em ajudar.
- Aos meus familiares, pelo enorme carinho e apoio sempre.
- Aos meus amigos, Meira, Fio, Sólis, Nandão, Didi, pela certeza de contar com vocês sempre, independentemente de qualquer questão geográfica.
- Ao Conselho Nacional de desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo apoio financeiro.

Enfim, para todos os que participaram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Sumário

<i>Lista de Tabelas</i>	VIII
<i>Lista de Figuras</i>	IX
Resumo	XI
Abstract	XIII
Capítulo 1	1
<i>Introdução</i>	1
1.1 Histórico	2
1.2 Catálise	4
1.3 Reação Catalítica	6
1.4 Catalisadores.....	7
1.4.1 Classificação dos Catalisadores.....	8
1.4.1.1 Catalisadores sem Superfície Definida.....	8
1.4.1.2 Catalisadores com Superfície Definida	8
1.4.1.3 Catalisadores Mássicos.....	9
1.4.1.4 Catalisadores Suportados.....	9
1.4.1.5 Catalisadores Ácidos	9
1.4.1.6 Catalisadores Básicos	10
1.4.1.7 Catalisadores Bifuncionais	11
1.5 Reação de Condensação Aldólica	12
1.6 Compostos α , β Insaturados	13
1.6.1 Metil Vinil Cetona (3-Buten-2-ona).....	13
1.7 Referências	17
Capítulo 2	20
2. Objetivos.....	21
Capítulo 3	23
<i>Materiais e Métodos</i>	23
3.1 Preparação dos catalisadores	24
3.1.2 Nanotecnologia.....	25
3.1.3 O Dióxido de Estanho – SnO ₂	27
3.2 Obtenção do dióxido de estanho.....	29
3.2.1 Obtenção do SnO ₂ pelo método químico dos precursores poliméricos.....	29
3.2.2 Obtenção do SnO ₂ pelo método físico de mistura mecânica de óxidos	31
3.3 Caracterização das amostras à base de SnO ₂	32
3.3.1 Determinação de Área Superficial Específica – Método de B.E.T.	32
3.3.2 Análises de Difração de Raios-X (DRX)	33

3.3.3 Microscopia Eletrônica de transmissão (MET).....	33
3.3.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS).....	35
3.3.5 Espectroscopia Raman.....	36
3.3.6 Medidas de Adsorção de CO ₂ – Determinação de Sítios Básicos.....	36
3.3.7 Testes Catalíticos.....	37
3.3.7.1 Aparelhagem e condições utilizadas nos testes catalíticos.....	37
3.3.7.2 Ativação dos catalisadores.....	38
3.3.7.3 Temperaturas Reacionais.....	38
3.3.7.4 Composição da Mistura Reacional.....	38
3.3.7.5 Fluxo Reacional.....	39
3.3.7.6 Análise dos Principais Produtos Reacionais.....	39
3.4 Óxido de magnésio – MgO.....	40
3.4.1 Obtenção do MgO.....	42
3.4.2 Moagem do MgO comercial em moinho mecânico de alta energia.....	42
3.5 Caracterização do MgO.....	43
3.5.1 Análises de Difração de Raios-X (DRX).....	43
3.6 Referências.....	44
Capítulo 4.....	47
<i>Resultados e Discussão</i>	47
4.0 Resultados Experimentais.....	48
4.1 Caracterização das Amostras de SnO ₂ Obtidas Pelo Método Químico dos Precursores Poliméricos.....	49
4.1.1 Difração de Raios-X (DRX).....	49
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	52
4.1.3 Espectroscopia de Fotoemissão de Raios-X (XPS).....	54
4.1.4 Área Superficial Específica - (BET).....	57
4.1.5 Adsorção de CO ₂ – Determinação de sítios básicos.....	58
4.1.6 Espectroscopia Raman.....	60
4.2 Caracterização das Amostras de SnO ₂ Obtidas Pelo Método Físico de Mistura Mecânica.....	62
4.2.1 Difração de Raios-X (DRX).....	62
4.2.2 Área Superficial Específica (BET).....	65
4.2.3 Adsorção de CO ₂ – Determinação de sítios básicos.....	66
4.3 Caracterização das Amostras de MgO Preparadas por Mistura Mecânica em Moinho de Alta Energia - Processo de Amorfização.....	69
4.3.1 Difração de Raios-X (DRX).....	69
4.3.2 Área Superficial Específica (BET).....	70
4.3.3 Adsorção de CO ₂ – Determinação de Sítios Básicos.....	71
4.4 Estudo da Atividade Catalítica das Amostras a Base de SnO ₂	73
4.4.1 Catalisadores Obtidos Pelo Método dos Precursores Poliméricos.....	73
4.4.2 Catalisadores Obtidos Pelo Método Físico de Mistura Mecânica.....	84
4.5 Estudo da Atividade Catalítica das Amostras de MgO.....	90
4.5.1 Catalisadores a Base de MgO Obtidos Pelo Processo de Amorfização....	90

4.6. Referências	93
Capítulo 5	97
5. Conclusão	98

Lista de Tabelas

Tabela 4.1.1.1 Tamanho de cristalitos para as amostras puras e dopadas com Ce, La e Y, respectivamente, nas diferentes temperaturas de calcinação.....	51
Tabela 4.1.4.1. Valores de área superficial e tamanho de cristalito das amostras a base de SnO² tratadas em 550 e 1000°C.....	57
Tabela 4.1.5.1. Quantidade total e irreversível de CO₂ adsorvida pelas amostras puras e dopadas com Ce, Y e La, em 27 e 300 °C.....	58
Tabela 4.2.3.1. Quantidade total de CO₂ adsorvida pelas amostras (MM) puras e dopadas preparadas pelo método físico de mistura mecânica, em 27 °C.....	66
Tabela 4.3.2.1. Valores de área superficial para as amostras moídas mecanicamente em diversos intervalos de tempo <i>t</i>.....	71
Tabela 4.3.3.1. Quantidades total e irreversível de CO₂ adsorvida pelas amostras amorfizadas de MgO.....	71
Tabela 4.4.1.1. Valores de conversão para os diferentes catalisadores a base de SnO₂ calcinados em 550°C e 1000°C.....	75
Tabela 4.4.1.2. Valores de seletividade dos principais produtos reacionais em função dos diferentes catalisadores.....	78
Tabela 4.4.1.3. Valores de conversão e seletividade dos principais produtos reacionais em função dos diferentes catalisadores e condições de relação molar entre os reagentes.....	83
Tabela 4.4.1.4. Valores de conversão e seletividade dos principais produtos reacionais em função da temperatura reacional.....	84
Tabela 4.4.2.1. Valores de conversão e seletividade dos principais produtos reacionais em função dos diferentes catalisadores em 300°C.....	86
Tabela 4.4.2.2. Valores de conversão e seletividade dos principais produtos reacionais em função das diferentes temperaturas reacionais.....	88
Tabela 4.4.2.3. Valores de conversão e seletividade dos principais produtos reacionais em função do fluxo reacional.....	89
Tabela 4.5.1.1. Valores de conversão e seletividade dos principais produtos reacionais em função dos diferentes catalisadores.....	90

Lista de Figuras

Figura 3.1.1. As diversas operações unitárias.....	25
Figura 4.1.1.1. Padrão de difração de raios-X das nanopartículas de SnO₂, obtidas pelo método químico dos precursores poliméricos, não dopadas e dopadas com as terras raras, calcinadas nas diferentes temperaturas.	49
Figura 4.1.1.2. Variação do tamanho de cristalito das amostras a base de SnO₂ em função da temperatura de calcinação.	51
Figura 4.1.2.1. Imagens de transmissão das nanopartículas (SnO₂, La-SnO₂, Ce-SnO₂, Y-SnO₂) calcinadas em 900°C.	53
Figura 4.1.3.1. Resultado de XPS para as amostras a base de SnO₂ dopadas com Y, La e Ce, respectivamente, submetidas a diferentes temperaturas de calcinação... 54	
Figura 4.1.3.2. Formação da camada de segregação na superfície da partícula de SnO₂ como função do tratamento térmico imposto.....	56
Figura 4.1.4.1. Variação dos valores de área superficial específica em função da temperatura de calcinação para as amostras puras e dopadas com as terras raras.	57
Figura 4.1.6.1. Espectros Raman das nanopartículas de SnO₂ pura e dopadas calcinadas em 550°C (Figura 4.1.6.1a) e 1100°C (Figura 4.1.6.1b).	60
Figura 4.2.1.1. Padrão de difração de raios-X das nanopartículas de SnO₂ obtidas pelo método físico de mistura mecânica dopadas com as terras raras, calcinadas nas diferentes temperaturas.	62
Figura 4.2.1.2a. Valores de tamanho de cristalito dos materiais análogos (precursores poliméricos (PP) e mistura mecânica (MM)) em função da temperatura de calcinação.....	64
Figura 4.2.1.2b. Valores de tamanho de partícula dos materiais análogos (precursores poliméricos (PP) e mistura mecânica (MM)) em função da temperatura de calcinação.....	64
Figura 4.2.2.1. Variação dos valores de área superficial específica em função da temperatura de calcinação para os catalisadores obtidos pelo método de mistura mecânica.	65
Figura 4.2.2.2. Comportamento das áreas superficiais das amostras puras e dopadas preparadas pelo método físico de mistura mecânica de óxidos (MM) e pelo método químico dos precursores poliméricos (PP) em função do tratamento térmico imposto.	66
Figura 4.2.3.1a. Tendência da variação da capacidade de adsorção apresentada pelos materiais obtidos pelo método dos precursores poliméricos.....	67

Figura 4.2.3.1b. Tendência da variação da capacidade de adsorção apresentada pelos materiais obtidos pelo método de mistura mecânica.....	68
Figura 4.3.1.1. Padrões do MgO submetido a diversos intervalos de tempo de moagem.....	69
Figura 4.4.1.1. Valores de conversão em função da área superficial específica para os diferentes catalisadores.....	75
Figura 4.4.1.2. Valores de conversão em função da variação da composição molar entre os reagentes (metanol/acetona) para os diferentes catalisadores.	81
Figura 4.4.1.3. Valores de seletividade dos principais produtos reacionais em função das diferentes condições de relação molar entre os reagentes para os diferentes catalisadores.	83
Figura 4.4.2.1. Valores de conversão para as amostras obtidas por ■ mistura mecânica e □ precursores poliméricos calcinadas em 550°C.....	87
Figura 4.5.1.1. Valores de conversão e seletividade para as amostras de MgO submetidas ao processo de moagem nos diferentes intervalos de tempo.	91

Resumo

Neste projeto, foi estudada a influência do método de obtenção nas propriedades catalíticas das amostras a base de SnO₂ e MgO usadas como catalisadores na reação de condensação entre o metanol e a acetona. As amostras foram caracterizadas por meios de área superficial específica (BET), adsorção química de CO₂ – determinação de sítios básico, difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de fotoemissão de raios-X (XPS) e espectroscopia Raman.

As partículas ultrafinas de dióxido de estanho, puras e dopadas com as terras raras Ce, Y e La, respectivamente, foram preparadas empregando-se diferentes métodos: o método químico dos precursores poliméricos e o método físico de mistura mecânica de óxidos. As amostras de MgO (puras) foram submetidas ao processo de amorfização, em moinho mecânico de alta energia.

As diferentes fases cristalinas presentes e a formação de uma camada de segregação após o tratamento térmico em elevadas temperaturas (para as amostras de SnO₂ dopadas, obtidas pelo método dos precursores poliméricos) levaram a formação de materiais com propriedades catalíticas interessantes, principalmente na obtenção com elevada seletividade do composto α , β insaturado, metil vinil cetona, a partir da reação de condensação. Os resultados mostram que a dopagem, a segregação e o tamanho de partícula afetam diretamente o comportamento catalítico (atividade e seletividade) da amostra a base de óxido de estanho. Para as amostras obtidas pelo método físico de mistura mecânica de óxidos, nenhuma camada de segregação devido ao tratamento térmico imposto foi observada, sugerindo que os dopantes não estejam distribuídos de forma homogênea pela matriz SnO₂, acarretando num comportamento catalítico diferente do apresentado pelos materiais análogos obtidos pelo método

químico dos precursores poliméricos, frente a reação de condensação. Os resultados obtidos para as amostras de MgO, confirmam a habilidade do processo de amorfização em moinho mecânico de alta energia de modificar as propriedades catalíticas básicas e/ou a força dos sítios básicos presentes na superfície do catalisador frente aos resultados de conversão e seletividade, na reação de condensação, apresentados por estes materiais em função do processo de amorfização.

A avaliação da influência de parâmetros reacionais diversos nos permitiu selecionar como a condição mais adequada para a obtenção da metil vinil cetona com alta seletividade (~65%), uma relação molar metanol:acetona igual a 2:1, temperatura reacional de 300°C e fluxo reacional de 60cm³/min; resultados melhores proporcionados pelas amostras a base de SnO₂ obtidas pelo método químico dos precursores poliméricos.

Abstract

Aldol condensation between methanol and acetone, catalyzed by magnesium oxide and undoped and rare earths (Ce, Y and La respectively) doped tin oxide nanoparticles is presented. Nanoparticle catalysts based on SnO₂ were processed by two different methods; the polymeric precursor method and high-energy mechanical milling. MgO catalysts were prepared by high-energy mechanical milling of commercial MgO powders. The samples were characterized by means of N₂ adsorption/desorption isotherms (specific surface area (BET)), X-ray diffraction (XRD), CO₂ chemisorption, X-ray photoemission spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectroscopy.

The sample morphology and catalytic performance in the aldol condensation were modified by the processing and rare earth doping. The SnO₂-based nanoparticles were shown to be active and selective catalysts for the condensation between methanol and acetone in order to obtain the α,β -unsaturated compound, methyl vinyl ketone. The rare earth-doped SnO₂ catalysts improved the activity for acetone conversion and selectivity into methyl vinyl ketone, keeping the high selectivity levels obtained by the undoped SnO₂. These results were due to the modified chemical composition, doping concentration and structural changes on the surface of SnO₂ nanoparticles. These observations also suggest that the modification of the SnO₂ catalyst by the addition of Ce, Y and La by the polymeric precursor method leads to a significant increase in the base strength (basic sites) of the catalysts through the segregation of a layer of rare earth compound, which depends on the annealing temperature of the catalyst. In the SnO₂ samples prepared by the high-energy mechanical milling no segregation layer was observed indicating that in these samples the dopants

are not homogeneously distributed within the SnO₂ matrix, resulting in poorer selectivity values into methyl vinyl ketone.

The catalytic activity and the surface basicity of the MgO samples were strongly influenced by the time of mechanical milling (amorphization process). Such milling leads to the formation of nanocrystalline materials. The results confirm the ability of the high-energy mechanical milling method to modify the catalytic basic properties or basic strength on the catalyst surfaces.

On analysing all the results, the methanol/acetone molar ratio of 2, reaction temperature of 300°C and reaction flow of 60cm³/min were selected due to its highest conversion and selectivity to methyl vinyl ketone values.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Histórico

A velocidade de reações químicas pode ser alterada pela presença de pequenas quantidades de substâncias, que não fazem parte da estequiométrica da reação. Tal fenômeno conhecido intuitivamente há milênios, foi sempre posto em prática em diversos processos químicos, como a produção de álcool, a partir do açúcar, por fermentação. A preparação do éter sulfúrico, conhecida pelos alquimistas, era feita tratando-se álcool com ácido sulfúrico, que, por sua vez, era preparado pela combustão do enxofre com nitrato de sódio [1].

Até a descoberta da natureza da combustão, por Lavoisier, e a elaboração da teoria de Dalton, nenhuma base científica havia para a interpretação dos fenômenos envolvidos. Mitscherlich, em 1834, estudou diversos fenômenos de eterificação, e especificamente a preparação contínua do éter a partir de álcool e ácido sulfúrico. Observando que o álcool, em contato com o ácido sulfúrico a 140°C, se “desdobra” em éter e água, afirmou: “decomposição e combinações, produzidas de tal modo, se processam em grande número. A esse processo chamaremos decomposição e combinação por contato”. Mitscherlich foi, portanto, o primeiro autor a tentar sistematizar e definir fenômenos de contato, verificando que essas substâncias não sofrem qualquer mudança, e sim que elas provocam reações químicas. Em 1836, em função do trabalho de Mitscherlich, Berzelius interpretou este feito, atribuindo-o a uma força catalítica, e designou o termo catálise, para descrever processos em que pequenas quantidades de certas substâncias originam extensas transformações químicas sem serem consumidas.

A natureza cinética do fenômeno só seria reconhecida no início do século XX após os trabalhos de Wilhelm Ostwald, que lhe valeram o Prêmio Nobel em 1909. Ostwald definiu catalisador como uma substância capaz de alterar a velocidade de uma reação química sem aparecer nos

produtos [1,2]. Em 1922 Franz Fischer e Hans Tropsch conduziram a síntese de hidrocarbonetos a partir de monóxido de carbono e água, utilizando catalisadores a base de Fe e Co. O desenvolvimento desse processo adquiriu relevante importância, principalmente durante a Segunda Guerra Mundial, onde houve um aumento significativo na demanda de hidrocarbonetos.

A revolução industrial provocada pela catálise começou por volta de 1930, quando o petróleo foi introduzido como matéria-prima em lugar do carvão. O craqueamento catalítico do petróleo, utilizando $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, foi desenvolvido por Engène Houdry por volta de 1936, e é certamente um dos mais importantes processos químicos já desenvolvidos, e veio a se tornar incrivelmente relevante durante a Segunda Grande Guerra, quando houve uma súbita demanda por gasolina de aviões [1-4].

Atualmente a catálise é responsável pela grande maioria dos processos químicos e petroquímicos da grande indústria (polimerização estereoespecífica, dealquilação de aromáticos, isomerização catalítica, craqueamento catalítico), mais de 80% dos produtos industriais passam por um ou mais processos catalíticos para sua fabricação [1,5].

1.2 Catálise

A catálise pode ser apresentada como o conjunto dos processos e conhecimentos que se tem para aumentar a velocidade das reações químicas ou modificar o caminho delas, sem usar radiações ou alteração de parâmetros reacionais clássicos de temperatura, pressão, concentração. Daí infere-se que o uso de catalisadores, considerado como uma das variáveis (além da temperatura, pressão, composição e tempo de contato), permite controlar a velocidade e direção de uma reação química [1,2,4].

A catálise é homogênea quando os reagentes e os catalisadores fazem parte de uma fase única, gasosa ou líquida, os produtos, entretanto, podem pertencer a uma fase diferente. A catálise heterogênea, chamada também de catálise de contato, implica numa transformação química onde o catalisador, quase sempre um catalisador sólido, reagentes e produtos estão em fases diferentes. A reação se desenvolve sobre pontos específicos da superfície do sólido, chamados sítios catalíticos; a velocidade da reação, em casos ideais, é diretamente proporcional ao número desses sítios. Este número cresce geralmente com a área específica ou total do catalisador [4].

Para a indústria, a catálise heterogênea é mais vantajosa e de maior importância. O emprego de catalisadores líquidos acarreta diversos problemas técnicos e ambientais, como corrosão, formação de rejeitos e separação dos produtos obtidos, do catalisador e dos solventes utilizados. Tais problemas são minimizados com o uso de catalisadores sólidos, que facilitam a separação dos produtos e, em muitos casos, podem ser regenerados e reutilizados, provocam pouca ou nenhuma corrosão, são de fácil manuseio e possibilitam fácil reinício de processos contínuos em reações de leito fixo, possuem alta estabilidade térmica e apresentam também, altas atividades e seletividades perante vários tipos de reação [6,7].

A síntese da amônia, o craqueamento e a reforma catalítica para produção de gasolina e de aromáticos; na petroquímica as reações de hidrogenação, hidratação, oxidação; e finalmente, na redução da poluição resultante da indústria automotiva são, portanto, algumas citações onde se utilizam catalisadores sólidos. Devido a sua aplicação, a pesquisa de novos catalisadores e o melhoramento da qualidade dos já empregados continuam sendo uma área interessante e promissora, não somente em laboratórios industriais, mas também no meio acadêmico [8].

1.3 Reação Catalítica

O ato catalítico é formado de várias etapas químicas que ocorrem durante o contato dos reagentes com o catalisador e apresenta-se geralmente como uma sucessão de processos elementares. O catalisador intervém no mecanismo, mas é regenerado no fim de cada ciclo reacional. Cada processo é geralmente reversível e se produz nos sítios ativos. A introdução do catalisador no sistema proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o que se traduz numa diminuição da energia de ativação, com o conseqüente aumento da velocidade reacional [1,2,4].

O primeiro passo desse mecanismo é a difusão dos reagentes da fase fluída até o sítio ativo; ela é seguida pela adsorção dos reagentes, que conforme a natureza das forças envolvidas distingue-se entre dois tipos: adsorção física onde não há alteração química das moléculas adsorvidas (envolve forças de van der Waals) e o calor de adsorção é pequeno, e adsorção química que envolve formação de ligações químicas e o calor de adsorção é da ordem de grandeza dos calores de reação. A adsorção química diz-se não-dissociativa quando a molécula é adsorvida sem fragmentação. Quando a molécula é adsorvida com dissociação em dois ou mais fragmentos que se ligam à superfície, o processo é dito dissociativo. Na adsorção química as moléculas a serem transformadas vão trocar ligações químicas com o sítio, ativando assim ligações específicas. Essas espécies ativadas podem, devido à pequena mobilidade, se juntar e formar um complexo ativado, precursor dos produtos da reação. Depois de um último rearranjo dos elétrons, os produtos da reação saem da superfície do catalisador numa etapa de dessorção, liberando então os sítios para a adsorção de novas moléculas de reagentes. A eliminação dos produtos da esfera de atuação do catalisador por difusão no meio reacional é a última etapa do processo catalítico [2,4].

1.4 Catalisadores

Os catalisadores são substâncias que em pequenas quantidades, aumentam a velocidade de uma reação para se atingir o equilíbrio químico, sem serem consumidos no processo [1,2].

Um catalisador deve ser ativo, seletivo, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato, suficientemente resistente ao atrito, pouco friável, possuir uma atividade longa (vida útil longa) e se, por qualquer fenômeno, perdê-la, ser possível restaura-la ao nível inicial, economicamente, por meio de uma reação química facilmente exeqüível [1].

A atividade é uma medida da eficiência do sólido em transformar moléculas de reagente em moléculas de produto. Uma medida absoluta da atividade catalítica seria o número de moléculas que reagem na unidade de tempo, por cada sítio ativo; contudo, é geralmente difícil determinar inequivocamente o número de sítios ativos do catalisador. Em geral, os catalisadores desativam, ou seja, sofrem uma perda de atividade ao longo de sua vida útil. Dentre as causas dessa desativação estão: o envenenamento, provocado por uma adsorção química forte de impurezas da alimentação sobre os centros ativos do catalisador, ocasionando a diminuição do número desses centros; a incrustação ou deposição de material não reativo sobre a superfície do catalisador, obstruindo o acesso ao interior da estrutura (porosa); e transformações no estado sólido, incluindo-se aí as reações químicas entre as diversas fases sólidas ou das fases sólidas com componentes da fase gasosa, as transformações estruturais e a sinterização, provocando a diminuição da área superficial do material.

Um bom catalisador deve ser seletivo para a reação de nosso interesse. A seletividade do catalisador exprime a preferência na formação de um produto desejado, em comparação a todos os produtos obtidos.

Pretendendo-se que o catalisador favoreça um dos produtos possíveis, já que na maioria dos processos existe a possibilidade de ocorrerem reações secundárias, a seletividade é, porquê não, a propriedade mais importante do catalisador. A formulação do catalisador determina fundamentalmente a sua seletividade. Uma vez conhecido o mecanismo reacional, pode se definir as condições, as quais deve obedecer o catalisador, para favorecer a reação. Quando essas condições forem diferentes para as várias reações possíveis, o catalisador que satisfizer os requisitos de apenas uma delas será seletivo para essa reação particular [1,2,4].

1.4.1 Classificação dos Catalisadores

Uma primeira classificação de catalisadores pode ser feita em função da sua superfície. Dentro deste contexto se classificam em catalisadores sem superfície definida e catalisadores com superfície definida [1].

1.4.1.1 Catalisadores sem Superfície Definida

Os catalisadores sem superfície definida são aqueles constituídos de um gás, um líquido geralmente viscoso ou um material vítreo depositado sobre um suporte inerte ou ativo em relação aos outros constituintes ou ao substrato catalítico. Como exemplos o ácido fosfórico (filme líquido cataliticamente ativo) sobre quartzo (suporte inativo) e o ácido sílico-fosfórico, proveniente da reação entre ácido fosfórico e diatomácea (sílica) [1].

1.4.1.2 Catalisadores com Superfície Definida

Os catalisadores com superfície definida são sólidos nos quais a natureza e o valor da área superficial constituem a propriedade fundamental, característica de sua atividade. Alguns exemplos são o níquel, alumina e a sílica-alumina [1].

Em função das condições experimentais de operação, os catalisadores podem apresentar-se de diferentes formas.

1.4.1.3 Catalisadores Mássicos

O catalisador mássico é geralmente um aglomerado formado de grãos da fase ativa, quase pura, de dimensões maiores do que alguns milímetros. As composições da superfície e do interior das partículas são pouco diferentes ou pelo menos, tem natureza química semelhante. Toda a sua massa é constituída por substâncias ativas. O Fe, utilizado na síntese da amônia, é um exemplo de catalisador mássico [1,2].

1.4.1.4 Catalisadores Suportados

Os catalisadores suportados são aqueles onde a natureza da superfície das partículas, contendo a fase ativa, é quimicamente diferente do interior; esse interior ou suporte é geralmente um composto que sozinho não pode fazer a transformação química desejada. Os catalisadores suportados possuem maior utilização industrial. O suporte confere ao catalisador porosidade e resistência mecânica. Se for inativo do ponto de vista catalítico o catalisador será dito monofuncional e, se ativo, o catalisador será bifuncional. O Pd sobre mordenita, utilizado na hidroisomerização de hidrocarbonetos, é um exemplo desse tipo de catalisador [1,2,4].

Do ponto de vista da função química que representam, os catalisadores podem ser classificados como ácidos, básicos e bifuncionais.

1.4.1.5 Catalisadores Ácidos

Catalisadores ácidos são assim classificados por possuírem sítios ácidos de Brønsted (sítios possuidores de prótons) e/ou sítios ácidos de Lewis (receptores de elétrons). A força e o número desses sítios, e a

morfologia do suporte (área superficial, diâmetro de poros) determinam a acidez do material [2,4].

As reações promovidas por esses catalisadores envolvem como intermediários, carbocátions, formados no contato do substrato com os sítios ácidos. A seletividade para um produto desejado depende também, da natureza do sítio ácido envolvido [9]. As reações promovidas pelos catalisadores ácidos são muito importantes para a síntese de diversos produtos químicos de grande interesse, produzidos em pequena e grande escala. O craqueamento catalítico, sempre seguido por reações de transferência de hidrogênio, isomerização e ciclização, processado por catalisadores ácidos ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, zeólitas do tipo Y e HZSM-5 modificadas com a adição de alguns cátions), é uma das reações mais importantes na indústria petroquímica, pois permite aumentar o índice de octanagem da gasolina, e sua importância tende a se acentuar mais ainda com a utilização crescente de petróleos pesados [1,4,10].

1.4.1.6 Catalisadores Básicos

Em oposição aos catalisadores ácidos estão os catalisadores básicos. São assim classificados por possuírem sítios básicos de Brønsted (sítios receptores de prótons) e/ou sítios básicos de Lewis (sítios doadores de par eletrônico), apesar da natureza desses sítios ainda não estar totalmente esclarecida [4,7]

Novos catalisadores sólidos básicos têm sido desenvolvidos aumentando sua aplicação nos processos catalíticos na indústria de química fina e especialidades. Tais processos apresentam atividade e seletividade elevadas, menor formação de rejeitos e, possível substituição de reagentes tóxicos e redução dos custos de produção [6,7]. Dentre eles se destacam os óxidos mistos de alumínio e magnésio, utilizados na condensação do citral com a acetona, para a produção da ionona, um composto importante na

indústria de perfumes e farmacêutica. O composto 4-metil tiazol (4-MT) é um intermediário na síntese do tiabendazol, um fungicida usado para controlar a deterioração de frutos cítricos, para tratar doenças em sementes de batata e como anti-helmíntico. O 4-MT pode ser produzido sobre catalisadores sólidos básicos como MgO e CaO. Merece também destaque a utilização da zeólita MCM-41 na obtenção de cromenos e cumarinas, utilizados no preparo de fármacos com ação anti-hipertensivas e anticoagulantes [6,7,11].

1.4.1.7 Catalisadores Bifuncionais

Os catalisadores bifuncionais são sólidos complexos, apresentando dois ou mais tipos de sítios de natureza diferentes, cada um permitindo a obtenção de um dos intermediários (carbocátion e carboânion) da reação. Por isso, em alguns casos, a utilização de catalisadores bifuncionais, onde ambas as funções são bem balanceadas, pode apresentar seletividades nunca alcançadas em reações catalisadas por catalisadores monofuncionais. A utilização de catalisadores a base de alumino-fosfatos (ALPO), propicia a obtenção de atividade e seletividade maiores que os alumino-silicatos (catalisadores ácidos), para a produção do jasminaldeído, muito usado na indústria de aromas, a partir da condensação do benzaldeído com o heptanal [11].

Segundo *Tanabe, K. e Hölderich, W. F.* [12], 127 processos industriais utilizam catalisadores com propriedades ácido-básicas, sendo que apenas 10 são catalisados por materiais básicos e 14 por materiais bifuncionais. Este levantamento mostra que os catalisadores ácidos têm sido muito utilizados industrialmente. No entanto, na medida em que novos catalisadores básicos são desenvolvidos, novas possibilidades de aplicação comercial têm surgido, se tornando um desafio para os pesquisadores da área.

1.5 Reação de Condensação Aldólica

Duas moléculas de um aldeído, ou de uma cetona, podem combinar-se uma com a outra, com formação de um β -hidroxialdeído, ou uma β -hidroxicetona. Esta reação é conhecida por condensação aldólica. Em cada caso, o produto da reação resulta da adição de uma molécula do aldeído (ou da cetona) a uma segunda molécula, de tal modo que o átomo de carbono α da primeira fique ligado ao átomo de carbono carbonílico da segunda. Essas reações podem ser catalisadas tanto por bases, como também podem se processar sobre catalisadores ácidos [13].

Reações de condensação de aldeídos e cetonas são amplamente usadas em síntese orgânica, principalmente pelo fato de levarem a formação de ligação carbono-carbono [14]. Mais de 1,5 milhões de toneladas de produtos de condensação são produzidas industrialmente todos os anos, utilizando catalisadores básicos homogêneos no processo. Estima-se para esses compostos que 30% do preço de venda se devem à purificação do produto, recuperação e tratamento de rejeitos [12,15]. Dentro deste contexto, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para tais processos, é uma ferramenta eficaz no desenvolvimento de tecnologias limpas, devido às inúmeras vantagens oferecidas em relação aos catalisadores homogêneos.

1.6 Compostos α , β Insaturados

Os β -hidroxialdeídos e β -hidroxicetonas provenientes de condensações aldólicas desidratam-se facilmente. Tanto a facilidade, como a orientação da eliminação são determinadas pelo fato de o alceno obtido ser particularmente estável, visto a ligação dupla carbono-carbono estar em conjugação com a ligação dupla carbono-oxigênio da carbonila. Os produtos insaturados obtidos, que apresentam a ligação dupla carbono-carbono entre os átomos de carbono α e β , são denominados compostos carbonílicos α , β insaturados [13].

A síntese catalítica de compostos α , β insaturados a partir de olefinas, tem sido por muito tempo, uma das principais metas da indústria petroquímica. Os métodos mais recentes estão baseados na utilização de compostos C_1 , em lugar de olefinas, e consistem num acoplamento cruzado, desidratação e desidrogenação, promovidos cataliticamente por óxidos semi-condutores e/ou refratários (MgO , ZnO , Al_2O_3 e SiO_2), ativados ou não por metais de transição (Al , Ni , Cu , Fe e Cr) [16]. Diversos trabalhos relatam a reação de aldolização em fase líquida, mas apenas alguns poucos foram realizados em fase gasosa. No entanto, diversos produtos de importância industrial são obtidos através de reações catalisadas em fase gasosa: o metilmetacrilato, a acroleína e derivados e as vinil cetonas são alguns exemplos [17].

1.6.1 Metil Vinil Cetona (3-Buten-2-ona)

A metil vinil cetona é a cetona α , β insaturada mais simples. A degradação fotoquímica do isopreno (2-metil-1,3-butadieno), emitido por algumas espécies de eucaliptos, por radicais OH na presença de óxidos de nitrogênio (NO_x) e pelo ozônio presente na atmosfera, produz, dentre os principais compostos, a metil vinil cetona [18]. É um composto

amplamente utilizado como intermediário em diversos processos importantes de síntese orgânica (incluindo reações de Michael, reações de Diels-Alder, reações de Mukaiyama-Michael), são bastante utilizadas em reações para obtenção de éteres, por possibilitarem a formação de nova ligação carbono-oxigênio; faz parte, também, como intermediário de uma das rotas de síntese da vitamina A [19-23].

Os polímeros derivados da metil vinil cetona têm se transformado em importantes materiais por possuírem propriedades eletrocondutoras e fotossensíveis [16].

Alguns trabalhos na literatura relatam processos utilizados para a obtenção da metil vinil cetona, mais em fase líquida do que em fase gasosa.

Em seu trabalho *Fielding, B. C.* [24] descreve um processo de obtenção de aldeídos e cetonas insaturados a partir de olefinas, em fase líquida. As olefinas com três ou mais átomos de carbono são oxidadas por meio de sais de mercúrio em solução de percloroetileno, resultando no aldeído ou cetona correspondente. Se olefinas com a dupla ligação no meio da cadeia fossem utilizadas, haveria preferência para obtenção da cetona saturada. Um rendimento de 72% por peso de metil vinil cetona foi alcançado pela oxidação do 1-buteno e nenhum traço de Hg foi encontrado no final do processo.

Ember, G. e Hackensack, N. J. [25], relatam a obtenção da metil vinil cetona pela reação do formaldeído com a acetona na presença de ácido forte (orgânico ou inorgânico), em fase líquida. Uma razão igual em partes por peso dos reagentes foi utilizada, contudo um excesso de acetona pode ser utilizado no processo, com rendimento de 82% de metil vinil cetona, baseado no formaldeído.

Utilizando sais de mercúrio como catalisadores, *Conaway, R. F.* [26], promoveu a obtenção da metil vinil cetona pela hidratação do monovinilacetileno. A adição de agentes oxidantes ao catalisador

provocava um aumento significativo de atividade, ao mesmo tempo em que aumenta o rendimento para metil vinil cetona, variando de 48 a 85% de acordo com as condições reacionais. Em contrapartida a adição de agentes inibidores de oxidação na mistura reacional, impede a polimerização da vinil cetona formada.

Hassouni, R. e colaboradores [17] estudaram a aldolização da acetona com metanol sobre catalisadores a base de Cu-SiO₂, Ag-SiO₂ (alcalinizados ou não) e ZnO, em fase gasosa. Os catalisadores Cu-SiO₂, Ag-SiO₂ foram preparados por impregnação convencional do sal do metal na sílica. O ZnO foi preparado por precipitação do nitrato de zinco em solução de amônia. Os melhores resultados, nas condições ótimas encontradas para a reação, foram apresentados pelo catalisador 3% Ag-SiO₂ alcalinizado com K₂CO₃ (K/Ag = 1), com conversão de 54% e seletividade de 34% para a metil vinil cetona.

Kurokawa, H. e colaboradores [27] reportam a síntese da metil vinil cetona, a partir de metanol e acetona, em fase gasosa, utilizando catalisadores a base de MgO ativados com metais de transição. As amostras foram preparadas por impregnação do MgO com a solução do nitrato do metal correspondente. O catalisador 3,1% Fe-MgO apresentou o melhor resultado, atingindo 12% de conversão e 55% de seletividade para a metil vinil cetona. Outros produtos de interesse como a butanona e o isopropanol foram também evidenciados no processo.

Huang, M. e colaboradores [28] trabalhando com zeólitas do tipo A, X e Y, materiais com valores de área superficial bastante elevados em relação aos óxidos metálicos, alcalinamente modificadas, na reação entre metanol e acetona em fase gasosa, perceberam que a medida em que a força básica (de Lewis) aumenta, a formação da metil vinil cetona era favorecida. O melhor resultado foi obtido com a zeólita A-30, onde valores de 30% de

conversão e 70% de seletividade para a metil vinil cetona foram alcançados.

1.7 Referências

- [1] Ciola, R.; *Fundamentos da Catálise*. Editora Moderna, São Paulo, 1981.
- [2] Figueiredo, J. L.; Ramôa, F. R.; *Catálise Heterogênea*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- [3] Lindström, B.; Pettersson, L. J. *A brief history of catalysis*. **CATTECH**, v.7, 130, 2003.
- [4] Instituto Brasileiro de Petróleo. *Manual de Catálise*. Rio de Janeiro, IBP/Comissão de Catálise, 1984.
- [5] Hölderich, W. F.; Rosöler, J.; Heitmann, G.; Liebens, A. T. *The use of zeolites in the synthesis of fine and intermediate chemicals*. **Catalysis Today**, v.37, 353, 1997.
- [6] Veloso, C. O.; Monteiro, J. L. F. *Aplicações da catálise básica à química fina*. **Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise**, Angra dos reis – RJ, v.2, 1168, 2003.
- [7] Hattori, H. Solid base catalysts: generation of basic sites and application to organic synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v.222, 247, 2001.
- [8] Valentini, A. Dissertação de Mestrado, 1999. *Estudo das modificações das propriedades eletrônicas do níquel, induzidas pelo suporte e aditivos, gama-alumina e gama-alumina/óxido de cério, através da cinética de hidrogenação competitiva benzeno/tolueno*. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.
- [9] Wilson, K.; Clark, J. H. *Solid acids and their use as environmentally friendly catalysts in organic synthesis*. **Pure and Applied Chemistry**, v.72, 1313, 2000.
- [10] Corma, A.; García, H. *Organic reactions catalyzed over solid acids*. **Catalysis Today**, v.38, 257, 1997.
- [11] Ono, Y. *Solid base catalysts for the of fine chemicals*. **Journal of Catalysis**, v.216, 406, 2003.

- [12] Tanabe, K.; Hölderich, W. F. *Industrial application of solid acid–base catalysts*. **Applied Catalysis A: General**, v.181, 399, 1999.
- [13] March, J.; *Advanced Organic Chemistry – Reaction, Mechanisms and Structures*, 4th ed., Wiley: New York, 1992.
- [14] Lippert, S.; Baumann, W.; Thomke, K. *Secondary reactions of the base-catalyzed aldol condensation of acetone*. **Journal of Molecular Catalysis**, v.69, 199, 1991.
- [15] Kelly, G. J.; King, F.; Kett, M. *Waste elimination in condensation reactions of industrial importance*. **Green Chemistry**, v.4, 392, 2002.
- [16] Ueda, W.; Yokoyama, T.; Moro-Oka, Y.; Ikawa, T. *Catalytic synthesis of vinyl ketones over metal oxide catalysts using methanol as the vinylating agent*. **Journal of the Chemical Society - Chemical Communications**, v.1, 39, 1984.
- [17] Hassouni, R.; Cressely, J.; Idriss, H.; Kiennemann, A. *Synthesis of methylvinylketone from methanol on Cu, Ag and Zn catalysts*. **Abstracts of the 1^o International Symposium Catalyse Heterogène et Chime Fine**, Poitiers, France, v.1, 118, 1988.
- [18] Pimentel, A. S.; Arbilla, G. *Kinetic analysis of the gas-phase reactions of methyl vinyl ketone with the OH radical in the presence of Nox*. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.9, 551, 1998.
- [19] Ranu, B. C.; Bhar, S. *Surface-mediated solid phase reaction: dramatic Improvement of Micheel reaction on the surface of Alumina*. **Tetrahedron**, v.48, 1327, 1992.
- [20] Suzuki, T.; Torii, T. *Catalytic asymmetric Michael reactions using a chiral rhodium complex*. **Tetrahedron: Asymmetry**, v.12, 1077, 2001.
- [21] Nie, J.; Kobayashi, H.; Sonoda, T. *Copper (II) bis((trifluoromethyl) sulfonyl) amide. A novel Lewis acid catalyst in Diels-Alder reactions of ciclopentadiene with methyl vinyl ketone*. **Catalysis Today**, v.36, 81, 1997.

- [22] Ranu, B. C.; Saha, M.; Bhar, S. *Surface-mediated solid phase reaction Mukaiyama-Michael addition of silyl enol ethers to methyl vinyl ketone on the surface of alumina*. **Tetrahedron Letters**, v.34, 1989, 1993.
- [23] Choudary, B. M.; Kantam, M. L.; Reddy, C. R. V.; Rao, K. K.; Figueras, F. *The first example of Michael addition catalysed by modified Mg–Al hydrotalcite*. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.146, 279, 1999.
- [24] Fielding, B. C. *Production of unsaturated aldehydes and ketones*. The Patent Office London 1,029,374. 1966.
- [25] Ember, G.; Hackensack, N. J. *Acid catalyzed, liquid phase preparation of methyl vinyl ketone*. U. S. Patent 3,928,457. 1975.
- [26] Conaway, R. F. *Process for the manufacture of methyl vinyl ketone*. U. S. Patent 1,967,225. 1934.
- [27] Kurokawa, H.; Ueda, W.; Moro-Oka, Y.; Ikawa, T. *Selective catalytic C-C bond formation on magnesium oxide to produce α , β unsaturated compounds*. **Abstracts of the 1^o International Symposium Catalyse Heterogène et Chime Fine**, Poitiers, France, v.1, 110, 1988.
- [28] Huang, M.; Zielinski, P. A.; Moulod, J.; Kaliaguine, S. *Vapour-phase reaction of methanol with acetone over alkali containing zeolites*. **Applied Catalysis A: General**, v.118, 33, 1994.

Capítulo 2

Objetivos

2. Objetivos

A síntese catalítica de compostos α , β insaturados a partir de olefinas, tem sido por muito tempo, uma das principais metas da indústria petroquímica. Os métodos mais recentes estão baseados na utilização de compostos C_1 , em lugar de olefinas, e consistem num acoplamento cruzado, desidrogenação e desidratação, promovido cataliticamente por óxidos semicondutores e/ou refratários, ativados ou não por metais de transição. Diversos trabalhos relatam a reação de aldolização em fase líquida, mas apenas alguns poucos foram realizados em fase gasosa. No entanto, diversos produtos de importância industrial são obtidos através de reações catalisadas em fase gasosa.

Este estudo visa à preparação de catalisadores a base de MgO e catalisadores nanoparticulados a base de SnO₂ ativados ou não por terras raras, notadamente Y, La e Ce. Serão empregados diferentes métodos de preparação; o método químico dos precursores poliméricos e o método físico de mistura mecânica de óxidos, para as amostras a base de SnO₂, visando a obtenção de materiais nanoestruturados com elevadas áreas superficiais, verificando de que forma os dopantes se incorporam na matriz SnO₂ e suas implicações nas propriedades morfológicas e conseqüentemente nas propriedades catalíticas do material. As amostras de MgO serão submetidas ao processo de amorfização, em diferentes tempos de moagem, através da mistura mecânica em moinho de alta energia, objetivando a obtenção de materiais com maiores áreas superficiais e com o intuito de melhorar as propriedades físico-químicas do material, principalmente basicidade, em virtude dos defeitos na superfície devido ao processo de amorfização a que serão submetidas. A verificação da influência dos diversos parâmetros de preparação, através da caracterização desses materiais pelo emprego das técnicas disponíveis: determinação de área superficial específica (BET), difração de raios-X (DRX) para a

caracterização microestrutural e das fases existentes, espectroscopia de fotoemissão de raios-X (XPS) para caracterização da superfície identificando os elementos mais expostos, espectroscopia Raman para identificação de modos vibracionais na superfície, microscopia eletrônica de transmissão (MET) para confirmar o caráter nanoestrutural das amostras e adsorção química de CO₂ para verificação da natureza dos sítios catalíticos (densidade de sítios básicos) existentes. Visa ainda a otimização das melhores condições reacionais em fase gasosa (temperatura reacional, fluxo reacional, relação molar entre os reagentes), a determinação da atividade, seletividade e estabilidade desses catalisadores na formação principalmente do composto α , β insaturado, metil vinil cetona, a partir da reação de condensação entre o metanol e a acetona. O uso do metanol (composto C₁), como precursor, para produzir “in situ” o formaldeído mostra-se mais interessante na síntese das vinil cetonas, tanto do ponto de vista prático, maior reatividade e seletividade, quanto do ponto de vista fundamental, estudo cinético, mecanístico e caracterização dos sítios responsáveis pela atividade catalítica, já que, o uso do formaldeído, quando dado por uma de suas formas convencionais (solução aquosa, dimetil acetal formaldeído), resulta em sérias dificuldades técnicas.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Preparação dos catalisadores

A preparação de catalisadores foi, durante muito tempo, considerada uma arte que, por meio de fórmulas misteriosas, era possível obter substâncias capazes de catalisar determinadas reações químicas. Nas últimas décadas, as bases teóricas de preparação dos catalisadores têm sido estudadas e desenvolvidas, sendo, nos dias de hoje, considerada uma ciência. De um modo geral, quando se deseja preparar um catalisador, é necessário que haja uma seleção entre os diversos materiais de base, e depois, uma escolha criteriosa do método de preparação adequado. As principais propriedades de um catalisador, atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica estão intimamente ligadas à sua composição e tecnologia de preparação [1].

Existem diversos métodos de preparação com diferentes parâmetros para preparar-se um catalisador. Entretanto, a preparação da maior parte deles pode sempre ser decomposta em uma série de etapas elementares ou operações unitárias que, sem se repetir identicamente, apresentam analogias que podem ser descritas de uma maneira geral [2]. Preparar um catalisador implica, então, na realização de certas operações unitárias segundo um encadeamento dado. A ordem dentro da qual se efetuarão as diversas operações unitárias é bastante variada dentro da prática, enquadrando-se dentro de um objetivo traçado para se conseguir o melhor resultado final. Os catalisadores preparados para este estudo seguiram rotas de preparação enquadradas nas operações unitárias.

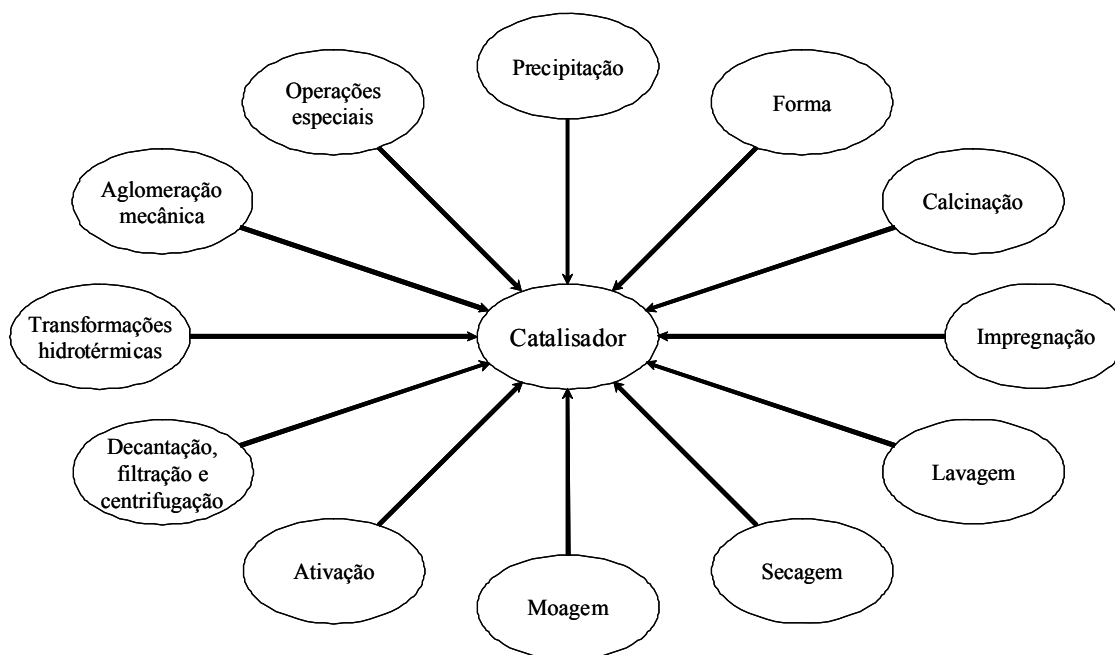


Figura 3.1.1. As diversas operações unitárias.

3.1.2 Nanotecnologia

A nanociência figura-se como uma das áreas mais atraentes e promissoras para o desenvolvimento tecnológico neste século. Para confirmação desta tendência é suficiente que se faça uma busca em qualquer um dos principais periódicos de alcance internacional, onde pode ser verificado um aumento gradativo do número de trabalhos envolvendo nanoestruturas e nanotecnologia. Na literatura científica são encontrados diversos termos relacionados a nanociência, dentre os vários podemos citar nanopartículas, nanocristais, nanofios, nanofitas, nanotubos, nanocompósitos. Na realidade, todos estes são ou estão relacionados com materiais nanoestruturados, os quais apresentam características estruturais bem definidas [3].

As propriedades físicas e químicas de materiais em escala nanométrica (normalmente definida no intervalo de 1-100nm) são de imenso interesse e crescente importância para futuras aplicações tecnológicas. Materiais nanoestruturados, geralmente, exibem propriedades

diferenciadas com relação aos demais materiais. Pode-se encontrar, na literatura, vários exemplos donde propriedades como magnética, óptica, ponto de fusão, calor específico e reatividade de superfície, podem ser afetadas pelo tamanho de partícula [3,4].

A relação entre propriedades e tamanho de partícula é conhecida desde o século XIX, quando Faraday mostrou que a cor de partículas coloidais de Au podia ser modificada, mudando o tamanho das partículas do metal [3]. No entanto, apesar da longa história que envolve este assunto, o interesse em nanopartículas foi significativo apenas nos últimos 10 anos. As atividades de pesquisas relacionadas a esta área foram impulsionadas pela habilidade para controlar as propriedades dos materiais pelo controle do tamanho das partículas, resultando no desenvolvimento de novas tecnologias.

As nanopartículas podem ser divididas em orgânicas e inorgânicas. As nanopartículas metálicas e óxidos são os principais representantes do grupo dos inorgânicos nanoestruturados. Os exemplos mais comuns de nanopartículas orgânicas são os componentes celulares e os vírus. Na literatura, contudo, encontram-se, mais facilmente, um número maior de trabalhos envolvendo nanopartículas inorgânicas que as orgânicas [5].

Muitas aplicações dos materiais estão diretamente relacionadas às suas propriedades estruturais. Em Ciências de Materiais, o tamanho das partículas figura-se como um parâmetro importante para explicar vários fenômenos físicos e químicos, tais como propriedades elétricas, magnéticas e catalíticas, apresentadas por um determinado material. As propriedades dos catalisadores, por exemplo, são melhoradas sensivelmente quando se utilizam materiais em escala nanométrica. Isto porque os catalisadores tradicionais (não-nanoestruturados) têm sua atividade bastante limitada pelo suporte. Com o uso das partículas nanométricas este problema foi superado, pois estes materiais possuem uma alta relação área/volume, que

resulta em grande número de átomos na superfície e nas fronteiras das partículas. Isto promove a formação de sítios ativos para adsorção de gases e/ou reações catalíticas.

Manter uma estrutura na escala nanométrica é uma tarefa muito difícil quando se está submetendo este material a um tratamento térmico. Vale lembrar, que o tratamento térmico é fundamental para determinadas aplicações. Esse processo térmico é que determina as propriedades físico-químicas (resistência mecânica, eletrônica, propriedades catalíticas etc) apresentadas pelo material [6]. Então, o controle do crescimento das nanopartículas é essencial para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades específicas. Conseqüentemente, tem-se uma vasta área de pesquisa interdisciplinar envolvendo métodos de sínteses, processos de controle de crescimento, e estabilidade dos materiais nanoestruturados contra crescimento de cristais durante o tratamento térmico ou no momento de uso a altas temperaturas. O conhecimento das propriedades dos materiais nanoestruturados, relacionadas à sua dimensão, é muito importante como base para o desenvolvimento de futuras aplicações tecnológicas. Assim, este campo de pesquisa está aberto para novas descobertas, tornando-se um desafio para os pesquisadores da área.

3.1.3 O Dióxido de Estanho – SnO₂

O dióxido de estanho, um óxido anfótero, semicondutor do tipo *n*, destaca-se pelo fato de ser aplicado em muitos campos, graças a algumas propriedades, tais como alta condutividade elétrica, alta transparência na região do visível, alta estabilidade térmica, mecânica e química. Os campos de aplicações deste material, que pode ser obtido tanto na forma policristalina como amorfa, dependendo da técnica de obtenção utilizada, incluem a construção de nariz eletrônico, dispositivos opto-eletrônicos, células solares, “displays” de cristal líquido, catalisadores e sensores de

gases. Sendo esta última uma de suas principais aplicações [3]. Alguns trabalhos, porém, foram encontrados com respeito ao uso de catalisadores a base de SnO₂.

Tsang, S. C. e colaboradores [7], *Fukui, K. e colaboradores* [8] e *Jinkawa, T. e colaboradores* [9], trabalhando com SnO₂, modificado pela adição de óxidos de alguns metais, na reação de oxidação do álcool etílico, chegam a um certo consenso de que as amostras contendo óxido de terras raras, por terem caráter básico, promovem a oxidação catalítica do álcool, privilegiando a desidrogenação, que leva a formação do aldeído, ao passo que as amostras dopadas com óxidos de caráter ácido favorecem a reação de desidratação, levando a formação do eteno. *Probst, L. F. D. e colaboradores* [6] reportaram um novo método de obtenção de partículas ultrafinas de SnO₂, dopadas ou não com terras raras, utilizadas como catalisadores na reação de decomposição do metanol em CO₂, H₂O e H₂. Ficou evidenciado que o efeito dos dopantes na reação de decomposição e nos valores de seletividade para o H₂, estava diretamente relacionado com a formação de uma camada de segregação do óxido das terras raras, na superfície das amostras de SnO₂. *Gonçalves, F. M. e colaboradores* [10] estudaram o efeito do Ce no sistema Mo-SnO₂, e verificaram que a adição do Ce modificava as propriedades texturais e aumentava sua atividade catalítica na reação de oxidação do etanol, favorecendo a seletividade para a formação do ácido acético e acetaldeído, por meio de alterações nas características ácido-base do material. *Valentini, A. e colaboradores* [11] avaliaram a influência da presença de um segundo dopante (Pd e Pt) nas propriedades estruturais e catalíticas da matriz Ce-SnO₂ como catalisadores na reação de oxidação do metanol, verificando que a adição dos dopantes, de acordo com o método de obtenção das amostras, promoveu interessantes modificações nas propriedades catalíticas da matriz, principalmente na atividade para a formação de CO₂ e H₂O como produtos.

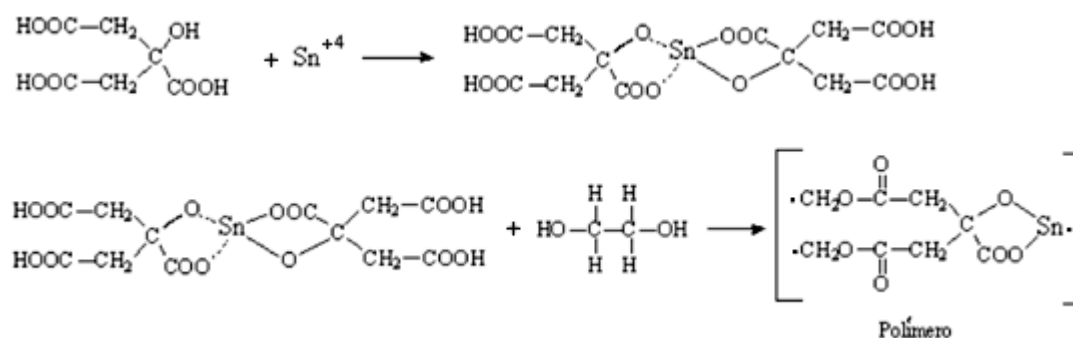
3.2 Obtenção do dióxido de estanho

Vários pesquisadores estão utilizando os mais diferentes métodos de obtenção de SnO₂ nanocristalino, principalmente, com o intuito de melhorar as propriedades físico-químicas desse material. Entre os métodos mais empregados pode-se citar a co-precipitação, sol-gel, condensação de fase gasosa, spray-pirólises, microemulsão, microondas, oxidação de Sn⁰ e rotas hidrotérmicas, entre outras. A co-precipitação e o sol-gel são, geralmente, preferidos pela facilidade de execução e bons resultados obtidos [3].

3.2.1 Obtenção do SnO₂ pelo método químico dos precursores poliméricos

Um outro método que vem sendo bastante utilizado para obtenção de nanopartículas de dióxido de estanho, em especial para SnO₂ dopado, é o dos precursores poliméricos, baseado no método Pechini [3,6]. Este consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos (dissolvidos em meio aquoso) com ácido carboxílico (geralmente o ácido cítrico) e posterior polimerização utilizando uma reação de poliesterificação com poliálcool (preferencialmente etilenoglicol). O cloreto de estanho é usado como material de partida junto com a reação de condensação (ácido carboxílico + poliálcool) e ocorre em temperaturas moderadas (menores que 100°C) em recipiente aberto sob agitação. Durante o aquecimento ocorre a reação de poliesterificação, resultando uma “resina” polimérica viscosa, solúvel em água (Esquema 1). Após esse estágio, o poliéster é calcinado à temperatura de aproximadamente 300°C para pirólise do polímero e conseqüente eliminação do material orgânico na forma de CO₂ e água. O material obtido é desagregado e calcinado novamente para eliminação do material orgânico residual. Agora, o material já está pronto

para os tratamentos térmicos com o intuito da obtenção da fase e da cristalinidade desejada.



Esquema 1. Reações químicas envolvidas na obtenção do precursor polimérico.

Para este trabalho, a solução aquosa do citrato do estanho foi preparada a partir do SnCl₂.2H₂O (Mallinckrodt Baker, USA; > 99.9% purity) e ácido cítrico (Merck, Germany; > 99.9% purity). Primeiramente, o cloreto de estanho foi dissolvido em uma solução do ácido cítrico, aproximadamente 2,5M. A razão molar ácido cítrico/metal foi fixada em 3/1. Em seguida, o citrato de estanho foi precipitado com adição lenta de hidróxido de amônio, controlando-se o pH para que não excedesse 3. O precipitado foi filtrado, lavado para eliminação de íons cloreto e seco em estufa na temperatura de aproximadamente 70°C.

Para a síntese das partículas de SnO₂ dopadas com as terras raras (Ce, Y e La respectivamente), uma solução aquosa do citrato das terras raras foi preparada a partir do nitrato das terras raras (Y-, Ce- and La-nitrates, Alfa Aesar, USA; > 99.9% purity) e ácido cítrico (Merck, Germany; > 99.9% purity), com uma razão molar ácido cítrico/metal de 3/1. A solução aquosa do citrato das terras raras foi misturada com a solução aquosa do citrato de estanho com o objetivo de se obter um nível de dopagem de 5% em mol em todos os casos, e portanto, misturadas nas quantidades apropriadas. Etileno glicol foi adicionado às soluções de citrato, com razão mássica de 40/60 em relação ao ácido cítrico em ambas

as misturas, para promover uma reação de polimerização. Depois de algumas horas de reação em temperatura entre 90 e 120°C, a resina sólida foi tratada em 300°C por 6 horas. Os precursores poliméricos foram tratados termicamente em duas etapas, inicialmente em 300°C por 6 horas para promover a pré-pirólise, e então em várias temperaturas (550 – 1100°C) por 2 horas para permitir que o material orgânico fosse completamente eliminado e promover a cristalização da fase SnO₂.

3.2.2 Obtenção do SnO₂ pelo método físico de mistura mecânica de óxidos

O método físico de mistura mecânica em moinho de alta energia é um conhecido processo empregado na preparação de metais e ligas nanoestruturados. Nos dias de hoje, sua utilização tem se tornado bastante popular nos processos de obtenção de materiais cerâmicos. Os objetivos da mistura mecânica incluem redução do tamanho de partícula, mesclagem de material e alterações na morfologia das partículas [12].

Materiais análogos aos obtidos pelo método químico dos precursores poliméricos (nível de dopagem de 5% em mol de terra rara), foram obtidos pelo método físico de mistura mecânica de óxidos.

A mistura dos óxidos comerciais (SnO₂ Aldrich Co. Germany; > 99% purity e CeO₂, La₂O₃ e Y₂O₃ Aldrich Co. Germany; > 99% purity, respectivamente) foi efetuada em um moinho mecânico de alta energia do tipo Atritor (Szegvari Attritor System 01HD). As amostras, misturas de óxidos (4g), foram inseridas num recipiente cerâmico revestido por um polímero, na presença de 60 mL de álcool isopropílico e 1000g de esferas à base de zircônia (ZrO₂) com diâmetro interno de 2mm. Foi empregada uma velocidade de rotação de 500rpm, durante 4 horas (a mesma para todos os experimentos). Posteriormente, as amostras foram calcinadas ao ar em 550 e 1000°C durante 2 horas.

3.3 Caracterização das amostras à base de SnO₂

As amostras foram caracterizadas por meios de medidas de Área Superficial Específica (método de B.E.T.), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS), Espectroscopia Raman, Isotermas de Adsorção de CO₂ (determinação de densidade de sítios básicos) e Testes de Atividade Catalítica.

3.3.1 Determinação de Área Superficial Específica – Método de B.E.T.

As análises das áreas superficiais específicas foram realizadas no aparelho Autosorb – 1C (Quantachrome Corporation), localizado no DQ da UFSC. As amostras foram previamente ativadas em 200°C sob vácuo, na estação de tratamento, durante 2 horas. Em seguida, foram submetidas às análises de adsorção/dessorção física de nitrogênio a 77K, na estação de análise. As áreas superficiais específicas (área total exposta por grama) foram determinadas pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) [13], cuja teoria admite a possibilidade de multicamadas de adsorção e que consiste em obter a capacidade da monocamada n_m^a (que representa a quantidade de adsorvido necessária para cobrir a superfície com uma camada mononuclear), a partir da isoterma de adsorção física, determinada experimentalmente, à qual se pode aplicar a equação de B.E.T.,

$$\frac{p}{n^a(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{c - 1}{n_m^a c} (p / p_0) \quad (1)$$

onde: $c = \exp [(E_L - E_1) / RT]$

$n^a =$ quantidade total adsorvida $= (n_m^a / S) \sum_0^\infty i s_i$

$S =$ área total $= \sum_0^\infty s_i$

$E_L - E_1$ = diferença entre o calor de condensação do gás e o calor de adsorção da primeira camada.

Uma vez que n_m^a representa a quantidade de adsorvido (adsorbato) necessária para cobrir a superfície com uma camada mononuclear, a área específica do sólido será: $S = n_m^a N a_m$, com N = número de Avogadro e a_m = área ocupada por uma molécula do adsorvido ($N_2 a_m = 16 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$).

3.3.2 Análises de Difração de Raios-X (DRX)

Para caracterização microestrutural das amostras foi utilizada a técnica de Difração de Raios-X (DRX), utilizando um Difratorômetro Siemens D5000, equipado com um monocromador de grafite e usando radiação $K\alpha$ do Cu, localizado nas dependências do DQ da UFSCar. A rotina padrão foi utilizada para avaliação das fases cristalográficas presentes e tamanhos de cristalito. As condições utilizadas para os ensaios de análises de rotinas foram varredura de 20 a 60°; tempo por passo de 1,0s e “step size” de 0,030°. O tamanho de cristalito foi calculado com base na equação de Scherrer,

$$D_{\text{drx}} = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}, \quad \beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (2)$$

na qual θ é o ângulo de difração, B é a largura a meia altura da reflexão de Bragg mais intensa da amostra de interesse e b é a largura a meia altura do padrão de sílica [14].

3.3.3 Microscopia Eletrônica de transmissão (MET)

A técnica mais utilizada para caracterização de nanopartículas é a microscopia eletrônica de transmissão. Esta técnica fornece diretamente informações visuais do tamanho, forma, dispersão, estruturas e morfologia

das nanoestruturas. Por MET é possível realizar rotinas com aumento ≥ 400.000 , com resolução típica de $\pm 2\text{\AA}$.

A grande vantagem do uso da MET é que esta fornece uma imagem real formada a partir da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra. Ou seja, um feixe de elétrons é acelerado, colimado por lentes, e atinge a superfície da amostra, alguns elétrons conseguem atravessar a superfície atingindo um anteparo sensível a elétrons. A diferença entre os campos atingidos ou não por elétrons forma a imagem; é comum, com MET de alta resolução, resolver as imagens dos planos atômicos de forma lúcida. A preparação de amostras também representa um ponto chave neste tipo de rotina de caracterização, amostras na forma de pós geralmente não apresentam dificuldades na preparação, porém as amostras de corpos sólidos tais como filmes finos, peças cerâmicas, polímeros, peças metálicas entre outros representam um desafio; exige paciência e cuidado para não danificar as amostras. As amostras em pós são, geralmente, dispersas numa suspensão e posteriormente depositadas em um porta-amostras (grades de cobre recoberta de carbono), evitando grandes aglomerados ou excesso de amostra [15].

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram realizadas em um equipamento Philips CM200, operando a 200kV. A distância de trabalho (“camara length”) utilizada foi 950mm. A resolução de linhas foi de 0,144nm para as imagens de alta resolução. As medidas foram realizadas no Instituto de Química da Unesp-Araraquara, com a colaboração do Prof. Yves Maniette. As amostras estudadas se encontravam na forma de pó e, por esta razão, não houve necessidade de preparação das mesmas.

3.3.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), hoje, representa uma poderosa técnica de caracterização de superfícies, com aplicações amplas abrangendo uma gama diferenciada de materiais. Como o próprio nome já sugere as análises de XPS baseiam-se no efeito fotoelétrico, ou seja, na interação entre uma onda eletromagnética e os elétrons (tratados no caso como partículas) constituintes da superfície. Um fóton de energia $h\nu$ penetra em uma superfície e é absorvido por um elétron ligado com energia de ligação E_1 . Este elétron, agora com excesso de energia, emerge do sólido com energia cinética ($h\nu - E_1$). A energia cinética é característica da origem do elétron emitido (elemento químico, orbital de origem, ligação química envolvida, estado de oxidação) e em teoria, a distribuição de energia dos elétrons fotoemitidos representa a distribuição de estados eletrônicos no sólido. Informações sobre tipos de ligações químicas, espécies químicas presentes, quantificação da composição da superfície, dentre outras, podem ser obtidas, tornando essa técnica altamente válida para a caracterização de materiais [16].

Os espectros de XPS foram obtidos utilizando um sistema comercial VG ESCA 3000, localizado nas dependências do DQ da UFSCar. A pressão base da câmara de análises foi na faixa de 10bar a 10mbar. Os espectros foram coletados usando radiação Mg $K\alpha$ (Al $K\alpha$ quando for o caso) e a resolução foi, para todos os casos, da ordem de 0,8eV. As amostras foram limpas por “sputtering” com íons de Ar a 3KeV e 5mA, para remover contaminações superficiais. As concentrações dos elementos superficiais foram calculadas utilizando a base de dados do sistema, depois de subtrair o “background”.

3.3.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é bastante utilizada para a caracterização de catalisadores. Para materiais que podem apresentar diferentes fases, a espectroscopia Raman é bastante útil para a determinação da forma cristalina, as quais apresentam espectros Raman bem diferentes. O efeito Raman é um fenômeno de espalhamento inelástico de luz. Um fóton incidindo numa molécula é aniquilado e após a perturbação da molécula, nesta colisão, um fóton com frequência diferente é gerado, sendo espalhado em qualquer direção. Este mecanismo envolve a interação do campo elétrico da radiação incidente com o momento dipolar induzido na molécula por este campo [17]. As medidas de espectroscopia Raman foram obtidas no aparelho RFS/100 Bruker FT-Raman, localizado nas dependências do DQ da UFSCar, com um laser Nd:YVO₄, com comprimento de onda de 1064nm e resolução espectral de 4cm⁻¹. Medidas obtidas em temperatura ambiente.

3.3.6 Medidas de Adsorção de CO₂ – Determinação de Sítios Básicos

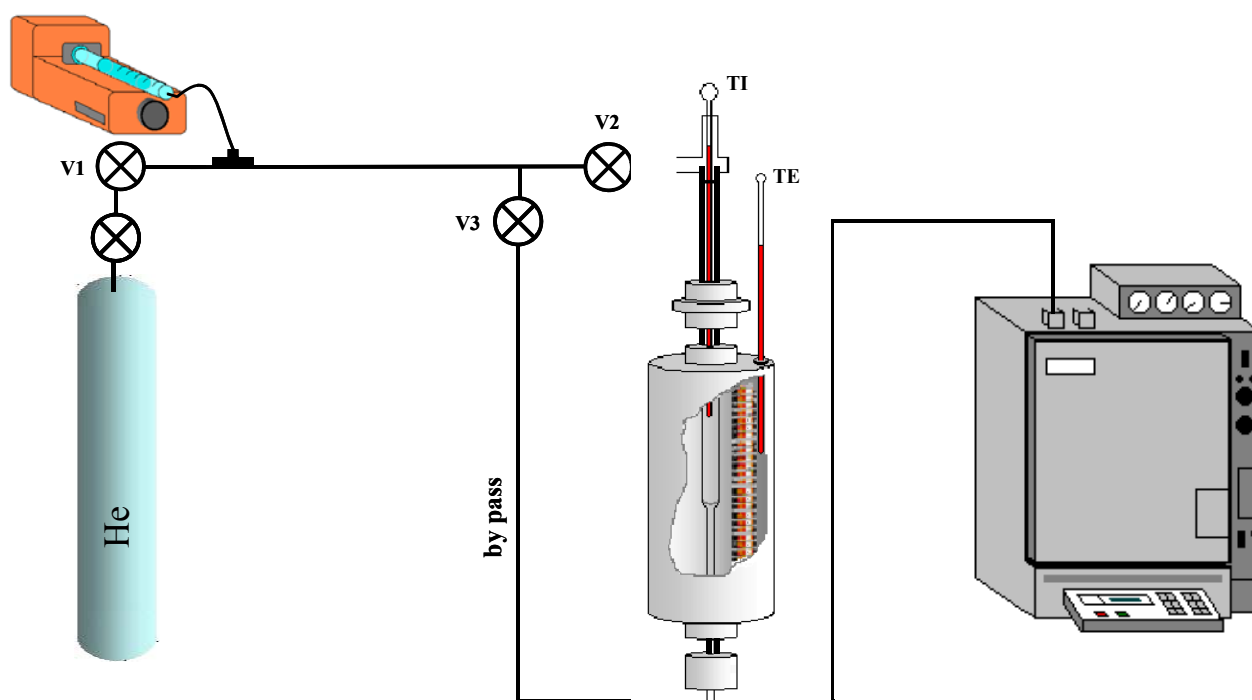
As medidas de adsorção de CO₂ foram realizadas no aparelho Autosorb – 1C (Quantachrome Corporation), localizado no DQ da UFSC. As amostras foram previamente ativadas em 200°C sob vácuo, na estação de tratamento, durante duas horas. Em seguida, as isotermas de adsorção química de dióxido de carbono foram adquiridas em duas temperaturas, 27 e 300°C, na estação de análise. Para cada temperatura de trabalho, duas isotermas de adsorção foram obtidas, a primeira relacionada a quantidade total de CO₂ adsorvida e a segunda, após a amostra ter sido submetida a um tratamento a vácuo, relacionada à quantidade reversível de CO₂ adsorvida. A quantidade irreversível de CO₂ adsorvida foi obtida a partir da diferença entre a quantidade total de CO₂ adsorvida e a quantidade reversível.

3.3.7 Testes Catalíticos

As amostras a base de SnO_2 , puras e dopadas, foram submetidas a testes de atividade catalítica na reação de condensação entre metanol e acetona.

3.3.7.1 Aparelhagem e condições utilizadas nos testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados sob pressão atmosférica em fase gasosa, utilizando-se um sistema reacional construído em nosso laboratório (LABOCATH).



Esquema 2. Linha reacional utilizada nos ensaios catalíticos.

A linha reacional foi confeccionada em tubos de cobre (1/4 de polegada). A mistura reacional metanol (VETEC P.A.) e acetona (VETEC P.A.) foi introduzida na linha reacional (que se mantinha totalmente aquecida por meio de uma resistência elétrica que a envolvia completamente, durante todo o processo) por meio de uma bomba de seringa (Razel Scientific Instruments, Inc., Model 88901). Foi utilizado He

(White Martins Gases Especiais SA 4.5) como gás de arraste. A mistura reacional passava então pelo reator de leito fixo (confeccionado em tubo de $\frac{1}{2}$ polegada de aço inoxidável), onde estavam acomodadas 100mg de catalisador (massa fixa utilizada em todos os testes) com temperatura controlada. A amostragem (em fase gasosa) realizou-se pela injeção de volumes constantes ($1\mu\text{L}$), coletados no ponto de coleta localizado no final da linha reacional. Os produtos reacionais foram, portanto, analisados em linha, por cromatografia gasosa. O monitoramento da temperatura reacional foi realizado mediante utilização de dois termopares, um encontrando-se internamente ao reator na altura do leito catalítico (temperatura reacional), e outro externamente ao reator (temperatura externa).

3.3.7.2. Ativação dos catalisadores

A ativação de cada catalisador foi realizada no próprio leito catalítico, com utilização sempre de 0,1g de catalisador, em temperaturas entre 350 - 400°C, durante 1 hora, preliminarmente à reação, sob fluxo de He de aproximadamente $45\text{cm}^3/\text{min}$.

3.3.7.3 Temperaturas Reacionais

Os testes catalíticos foram realizados nas temperaturas de 250°C, 300°C e 350°C.

3.3.7.4 Composição da Mistura Reacional

A mistura reacional foi composta de metanol (VETEC P.A.) e acetona (VETEC P.A.). A relação molar metanol/acetona foi avaliada para os valores de 2, 1 e $\frac{1}{2}$.

3.3.7.5 Fluxo Reacional

Os testes catalíticos foram realizados sob fluxo de 30cm³/min e 60cm³/min.

3.3.7.6 Análise dos Principais Produtos Reacionais

Na análise cromatográfica utilizou-se um cromatógrafo Shimadzu 14B GC Instruments, coluna capilar (apolar) CBP1 com 25m de comprimento e diâmetro interno de 0,22mm, tipo fase ligada, material sílica fundida, detector de ionização de chama. O N₂ (White Martins Gases Especiais SA 4.6) foi o gás de arraste utilizado. O cromatograma foi obtido isotermicamente até tempo de retenção de 5 minutos e, a partir daí, utilizando uma rampa de aquecimento de 5°C/min até 120°C. Para a elaboração dos gráficos e tabelas de consumo dos reagentes e formação dos produtos usados para avaliação da atividade e seletividade catalítica, foram utilizados padrões de metanol (VETEC P.A.), acetona (VETEC P.A.), álcool isopropílico (VETEC P.A.), metil vinil cetona (MERCK) e metil etil cetona (MERCK) para correção das áreas experimentais obtidas nos cromatogramas.

3.4 Óxido de magnésio – MgO

O óxido de magnésio, um óxido fundamentalmente básico, refratário, tem uma estrutura simples; o magnésio e o oxigênio estão coordenados octaedricamente. O sólido e a superfície têm um forte caráter iônico, bem representado como $Mg^{2+} O^{2-}$. Os íons O^{2-} e os grupos OH (derivado do $Mg(OH)_2$) presentes na superfície do MgO são básicos, e a química de sua superfície é dominada pela sua basicidade [18]. Óxidos de magnésio são largamente utilizados em diversos campos de aplicação tecnológica, como nas indústrias químicas e farmacêuticas, na agricultura e pecuária. São também bastante utilizados, tanto na forma pura quanto misturados a outros óxidos e como precursores de inúmeros materiais cerâmicos.

Em catálise, sua utilização está essencialmente relacionada aos sítios de caráter básico encontrados em sua superfície, o que o torna bastante eficiente em inúmeros processos catalíticos e como suportes para catalisadores metálicos [18]. Uma variedade de processos orgânicos são catalisados por MgO ou por catalisadores a base de MgO. Ultimamente, tais materiais têm sido utilizados em inúmeros processos de interesse industrial que envolvem reações de redução de compostos carbonílicos por transferência de hidrogênio, epoxidação de alcenos, desidrogenação-desidratação de álcoois [19-21], reações de condensação aldólica [22-25], acoplamento oxidativo do metano [26], entre outros. Ainda merece destaque a crescente aplicação desses catalisadores na indústria de química fina, proporcionando obtenção de elevada seletividade para os produtos de interesse, menor formação de rejeitos, redução dos custos de produção e possível substituição de reagentes tóxicos, já que, tradicionalmente, os produtos da indústria de química fina são produzidos, predominantemente, usando-se rotas de síntese não catalíticas [20,21]. Dentre estes podemos citar a produção de pseudoiononas, intermediário na síntese da ionona, muito utilizada na indústria de aromas e fragrâncias, a partir da

condensação do citral (3,7-dimetil-2,6-octadienal) com a acetona sobre óxidos mistos de Al e Mg, obtidos pela decomposição térmica de hidrotalcitas [27]. Nitroálcoois são obtidos através da reação nitroaldólica (reação de Henry) entre um nitrocomposto e um composto carbonilado em meio básico. Através de sua hidrogenação são obtidos β -aminoálcoois, intermediários na produção de compostos farmacologicamente relevantes, como os antibióticos clorafenicol e efedrina. O ajuste das condições experimentais e da basicidade dos catalisadores utilizados é muito importante neste tipo de reação, de modo que condensações aldólicas, reações de Cannizzaro e desidratações, que podem ocorrer paralelamente sejam evitadas, aumentando a quimio, régio e estereoseletividade. Catalisadores sólidos de MgO se destacam na reação nitroaldólica do propionaldeído com o nitrometano, produzindo o 1-nitro-2-hidroxi-butano. Flavonóides são compostos biosintéticos utilizados industrialmente como fármacos, devido à sua capacidade antioxidante, sua atividade antiviral e anticarcinogênica, e como fotoprotetores. A síntese da estrutura básica destes compostos (2-hidroxichalcona) é realizada através da condensação de Claisen-Schmidt entre 2-hidroxiacetofenonas substituídas e benzaldeídos substituídos formando-se cetonas α,β -insaturadas na presença de hidróxidos alcalinos ou etóxido de sódio. Óxidos mistos de Mg e Al derivados da calcinação de hidrotalcitas são catalisadores ativos e seletivos para a síntese de flavanonas e chalconas de interesse comercial a partir da condensação entre 2-hidroxiacetofenonas substituídas e benzaldeídos substituídos [20,21]. Portanto, várias reações de interesse comercial e científico estão sendo e devem ser estudadas na presença de catalisadores sólidos básicos, principalmente a base de MgO.

3.4.1 Obtenção do MgO

Diferentes métodos de obtenção do MgO são utilizados principalmente com o intuito de melhorar as propriedades físico-químicas do material obtido. Entre os métodos mais empregados pode-se citar a decomposição térmica do hidróxido de magnésio que pode ser obtido por diferentes formas (diferentes sais de magnésio, agentes precipitantes, condições de precipitação), decomposição térmica de sais de magnésio (carbonatos, nitratos, sulfatos), co-precipitação, sol-gel, decomposição térmica do MgCl₂, entre outros [19].

3.4.2 Moagem do MgO comercial em moinho mecânico de alta energia

Os óxidos de magnésio (pós) foram obtidos pelo método físico de mistura mecânica de óxidos. A mistura (moagem) do óxido comercial (MgO E. Merck, Germany; > 99% purity) foi efetuada em um moinho mecânico de alta energia do tipo Atritor (Szegvari Attritor System 01HD) durante 1, 20, 40 e 80 horas. As amostras foram inseridas num recipiente cerâmico revestido por um polímero, na presença de 60mL de álcool isopropílico e 1000g de esferas à base de zircônia (ZrO₂) com diâmetro interno de 2mm. Foi empregada uma velocidade de rotação de 500rpm (a mesma para todos os experimentos). Posteriormente as amostras foram secas ao ar em 150°C por 24 horas.

3.5 Caracterização do MgO

As amostras foram caracterizadas por meios de Área Superficial Específica (Método de B.E.T.), Difração de Raios-X (DRX), Isotermas de Adsorção de CO₂ (determinação de densidade de sítios básicos) e Testes de Atividade Catalítica.

3.5.1 Análises de Difração de Raios-X (DRX)

Para caracterização microestrutural das amostras foi utilizada a técnica de Difração de Raios-X (DRX), utilizando um Difractômetro Siemens D5000, equipado com um monocromador de grafite e usando radiação K α do Cu, localizado nas dependências do DQ da UFSCar. A rotina padrão foi utilizada para avaliação das fases cristalográficas presentes e tamanho de cristalito. As condições utilizadas para os ensaios de análises de rotinas foram varredura de 10 a 75°, tempo por passo de 1,0s e “step size” de 0,030°. O tamanho de cristalito foi calculado com base na equação de Scherrer.

As demais técnicas de caracterização e os testes catalíticos seguiram os mesmos procedimentos experimentais descritos anteriormente para as amostras a base de SnO₂.

3.6 Referências

- [1] Figueiredo, J. L.; Ramôa, F. R.; *Catálise Heterogênea*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- [2] Instituto Brasileiro de Petróleo. *Manual de Catálise*. Rio de Janeiro, IBP/Comissão de Catálise, 1984.
- [3] Maciel, A. P.; Longo, E.; Leite, E. R. *Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas*. **Química Nova**, v.26, 855, 2003.
- [4] Alivisatos, A. P. *Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots*. **Science**, v.271, 933, 1996.
- [5] Horn, D.; Rieger, J. *Organic nanoparticles in the aqueous phase - theory, experiment, and use*. **Angewandte Chemie International Edition**, v.40, 4330, 2001.
- [6] Carreño, N. L. V.; Maciel, A. P.; Leite, E. R.; Lisboa-Filho, P. N.; Longo, E.; Valentini, A.; Probst, L. F. D.; Paiva-Santos, C. O.; Schreiner, W. H. *The influence of cation segregation on the methanol decomposition on nanostructured SnO₂*. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.86, 185, 2002.
- [7] Tsang, S. C.; Bulpitt, C. *Rare earth oxide sensors for ethanol analysis*. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.52, 226, 1998.
- [8] Fukui, K.; Nishida, S. *CO gas sensor based on Au-La₂O₃ added SnO₂ ceramics with siliceous zeolite coat*. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.45, 101, 1997.
- [9] Jinkawa, T.; Sakai, G.; Tamaki, J.; Miura, N.; Yamazoe, N. *Relationship between ethanol gas sensitivity and surface catalytic property of tin oxide sensors modified with acidic or basic oxides*. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.155, 193, 2000.

- [10] Gonçalves, F. M.; Medeiros, P. R. S.; Appel, L. G. *The role of cerium in the oxidation of ethanol over SnO₂-supported molybdenum oxides*. **Applied Catalysis A: General**, v.208, 265, 2001.
- [11] Weber, I. T.; Valentini, A.; Probst, L. F. D.; Longo, E.; Leite, E. R. *Influence of noble metals on the structural and catalytic properties of Ce-doped SnO₂ systems*. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.97, 31, 2004.
- [12] Leite, E. R.; Santos, L. S. P.; Carreño, N. L. V.; Longo, E.; Paskocimas, C. A.; Varela, J. A.; Lanciotti, Jr., F.; Campos, C. E. M.; Pizani, P. S. *Photoluminescence of nanostructured PbTiO₃ processed by high-energy mechanical milling*. **Applied Physics Letters**, v.78, 2148, 2001.
- [13] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. **Journal of the American Chemical Society**, v.60, 309, 1938.
- [14] Klug, H.; Alexander, L.; *X-Ray Diffraction Procedures*. John Wiley and Sons, New York, 1954.
- [15] Willians, D. B.; Carter, C. B.; *Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Materials Science*. Plenum, New York, 1996.
- [16] Woodruff, D. P.; Delchar, T. A.; *Modern Techniques of Surface Science*. Cambridge University Press, 1994.
- [17] Sala, O.; *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. Editora UNESP, 1996.
- [18] Gates, B. C.; *Catalytic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.
- [19] Aramendía, M. A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, J. M.; Ruiz, J. R.; Urbano, F. J. *Influence of the preparation method on the structural and surface properties of various magnesium oxides and their catalytic activity in the Meerwein-Ponndorf-Verley reaction*. **Applied Catalysis A: General**, v.244, 207, 2003.

- [20] Ono, Y. *Solid base catalysts for the synthesis of fine chemicals*. **Journal of Catalysis**, v.216, 406, 2003.
- [21] Veloso, C. O.; Monteiro, J. L. F. *Aplicações da catálise básica à química fina*. **Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise**, Angra dos Reis – RJ, v.2, 1168, 2003.
- [22] Hattori, H. *Solid base catalysts: generation of basic sites and application to organic synthesis*. **Applied Catalysis A: General**, v.222, 247, 2001.
- [23] Zhang, G.; Hattori, H.; Tanabe, K. *Aldol addition of acetone, catalyzed by solid base catalysts: magnesium oxide, calcium oxide, strontium oxide, barium oxide, lanthanum (III) oxide and zirconium oxide*. **Applied Catalysis**, v.36, 189, 1988.
- [24] Rao, K. K.; Gravelle, M.; Valente, J. S.; Figueras, F. *Activation of Mg-Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions*. **Journal of Catalysis**, v.173, 115, 1998.
- [25] Ueda, W.; Yokoyama, T.; Moro-Oka, Y.; Ikawa, T. *Catalytic synthesis of vinyl ketones over metal oxide catalysts using methanol as the vinylating agent*. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v.1, 39, 1984.
- [26] Choudhary, V. R.; Rane, V. H.; Chaudhari, S. T. *Surface properties of rare earth promoted MgO catalysts and their catalytic activity/selectivity in oxidative coupling of methane*. **Applied Catalysis A: General**, v.158, 121, 1997.
- [27] Pérez, C. N.; Henriques, C. A.; Zonno, I. V.; Monteiro, J. L. F. *Influência da relação molar acetona/citral, da temperatura e do tempo de reação na condensação aldólica do citral com acetona catalisada por óxido misto de Mg e Al derivado de hidrotalcita*. **Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise no Mercosul**, Bento Gonçalves – RS, v.1, 706, 2001.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.0 Resultados Experimentais

Devido as diferentes naturezas das amostras, os resultados experimentais foram divididos em grupos de catalisadores (catalisadores a base de SnO₂ preparados pelos métodos químico e físico e catalisadores a base de MgO). Na primeira parte serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações físico-químicas (estruturais) dos materiais obtidos e em seguida os resultados dos testes catalíticos das amostras na reação de condensação.

4.1 Caracterização das Amostras de SnO₂ Obtidas Pelo Método Químico dos Precursores Poliméricos

4.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X foi utilizada para caracterização das fases existentes nos materiais obtidos, nanopartículas de SnO₂ não dopadas e dopadas com 5% em mol de terras raras (Y, La e Ce), respectivamente, e tratadas termicamente nas temperaturas de 550, 700, 800, 900, 1000 e 1100 °C.

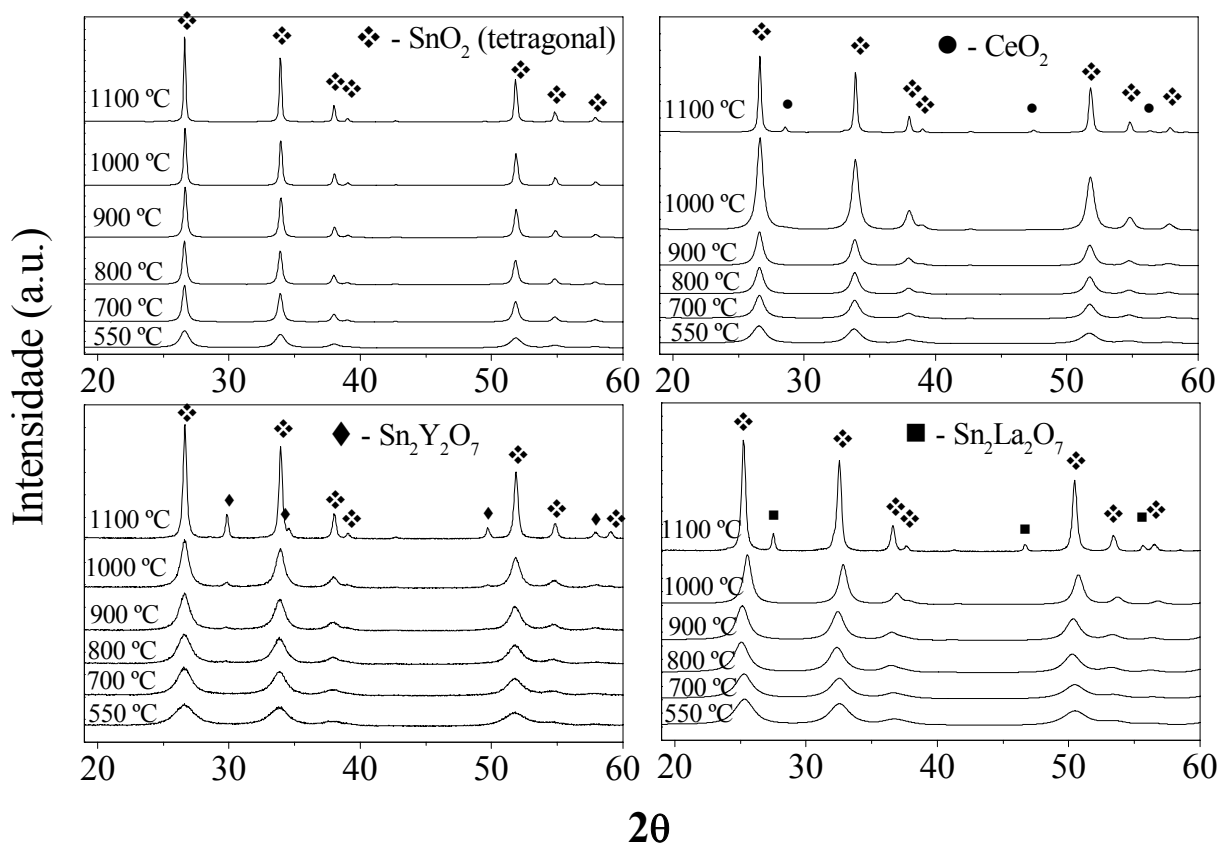


Figura 4.1.1.1. Padrão de difração de raios-X das nanopartículas de SnO₂, obtidas pelo método químico dos precursores poliméricos, não dopadas e dopadas com as terras raras, calcinadas nas diferentes temperaturas.

Os resultados de difração de raios-X (Figura 4.1.1.1) para as amostras de SnO₂ não dopadas, calcinadas no intervalo de temperatura de 550 a 1100°C por duas horas, indicam apenas a presença da fase cassiterita (tetragonal).

A análise dos resultados de difração de raios-X para as amostras dopadas com Y, mostra a presença de uma única fase até 800°C, observando-se apenas a fase cassiterita (tetragonal), indicando a formação de solução sólida. A partir de 900°C, observa-se picos de difração relacionados a fases secundárias, apontando para a segregação de uma segunda fase identificada como estanato de ítrio (Sn₂Y₂O₇).

Os padrões de difração de raios-X para as nanopartículas de SnO₂ dopadas com La indicam que as amostras são monofásicas quando tratadas até 1000°C, observando-se apenas a presença da fase cassiterita (tetragonal), indicando a formação de solução sólida. Quando tratadas a partir de 1000°C, observa-se picos de difração relacionados a fases secundárias, indicando a segregação de uma segunda fase identificada como estanato de lantânio (Sn₂La₂O₇).

Para as amostras dopadas com Ce e tratadas até 1000°C, os dados de difração de raios-X mostram apenas a presença da fase cassiterita indicando a formação de solução sólida. Quando tratadas a partir de 1000°C, observa-se picos de difração relacionados à presença de óxido de cério (CeO₂) [1,2].

Analisando-se o padrão de difração das amostras de SnO₂ dopadas observa-se que, em todos os casos, os picos apresentam-se alargados em relação aos picos identificados como de difração das amostras não dopadas.

Para acompanhar o crescimento das nanopartículas de SnO₂, verifica-se por meio da equação de Scherrer (Equação 2), a tendência da evolução do tamanho de cristalito com a temperatura (Figura 4.1.1.2).

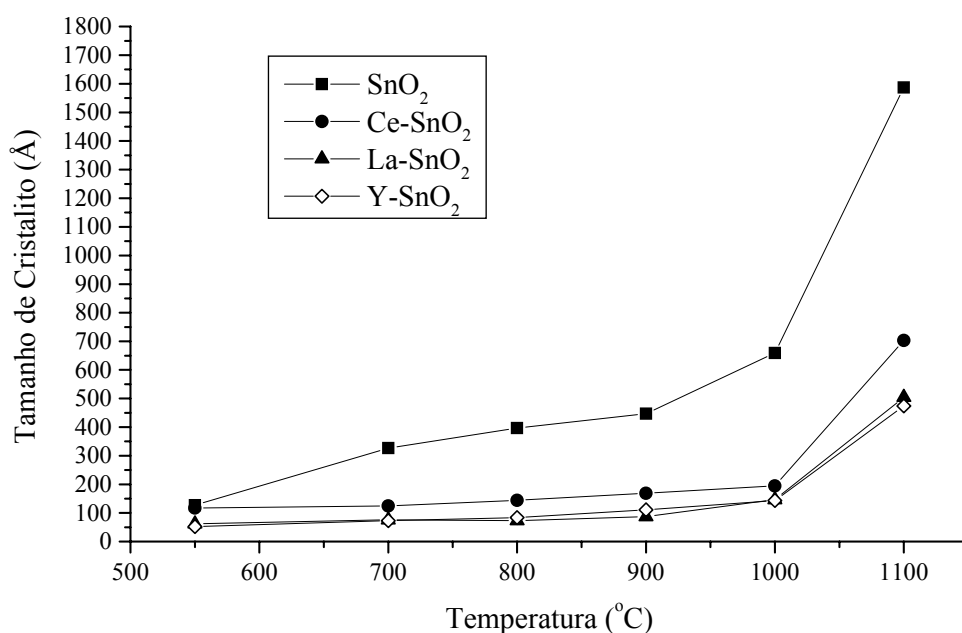


Figura 4.1.1.2. Variação do tamanho de cristalito das amostras a base de SnO₂ em função da temperatura de calcinação.

Observa-se que as amostras apresentam não só tamanho reduzido de cristalito (< 130Å em 550°C), como também, não muito acentuado, contudo as mesmas apresentam um perfil de crescimento com relação ao aumento da temperatura de calcinação, principalmente acima de 1000°C.

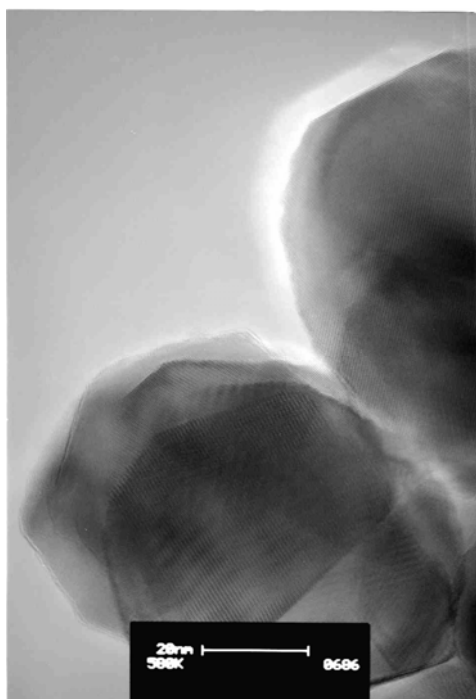
Tabela 4.1.1.1 Tamanho de cristalitos para as amostras puras e dopadas com Ce, La e Y, respectivamente, nas diferentes temperaturas de calcinação.

Amostras	Cristalitos (Å)					
	550°C	700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C
SnO ₂	127.3	326.5	396.9	447.1	659.5	1587.0
Ce-SnO ₂	117.2	124.4	144.2	168.9	194.5	703.4
La-SnO ₂	62.0	76.1	73.2	87.3	146.5	504.3
Y-SnO ₂	52.2	72.8	83.9	111.0	143.4	473.9

A partir dos dados de difração de raios-X observou-se que os valores dos tamanhos médios dos cristalitos das nanopartículas dopadas com Y, La e Ce, respectivamente, apresentaram-se bem menores que os valores para as amostras puras (Figura 4.1.1.2 e Tabela 4.1.1.1), sugerindo que os dopantes possibilitam a obtenção de partículas menores. Os três dopantes apresentaram comportamento semelhante com respeito ao crescimento do grão, sendo que o Y e o La apresentaram comportamento idêntico.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para se obter mais informações sobre influência dos dopantes na microestrutura do SnO₂ e buscar a confirmação do caráter nanométrico das amostras a base de SnO₂ foram feitas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão. O efeito dos dopantes na estabilidade do material contra o crescimento das partículas em temperaturas elevadas foi notável, como é mostrado pelos valores dos tamanhos de cristalito (Figura 4.1.1.2 e Tabela 4.1.1.1) e nas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (Figura 4.1.2.1) para as amostras pura e dopadas com as terras raras calcinadas em 900°C. Essas imagens revelam claramente que as amostras dopadas com as terras raras apresentam tamanhos de partícula menores que as amostras não dopadas [1,2].



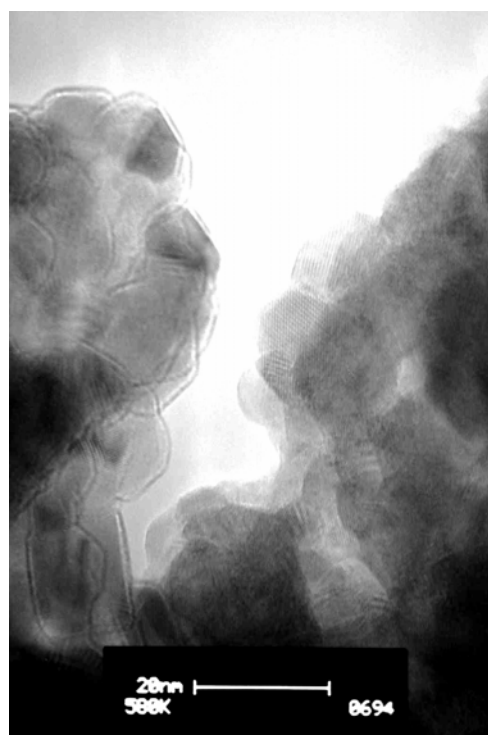
SnO_2



La-SnO_2



Ce-SnO_2



Y-SnO_2

Figura 4.1.2.1. Imagens de transmissão das nanopartículas (SnO_2 , La-SnO_2 , Ce-SnO_2 , Y-SnO_2) calcinadas em 900°C .

4.1.3 Espectroscopia de Fotoemissão de Raios-X (XPS)

A Figura 4.1.3.1 mostra os resultados da análise de Espectroscopia de Fotoemissão de Raios-X para as amostras a base de SnO₂ dopadas com Y, La e Ce, respectivamente, submetidas a diferentes temperaturas de calcinação, evidenciando o efeito da variação da razão [terra rara]/[Sn] (na superfície da amostra) como função da temperatura de calcinação.

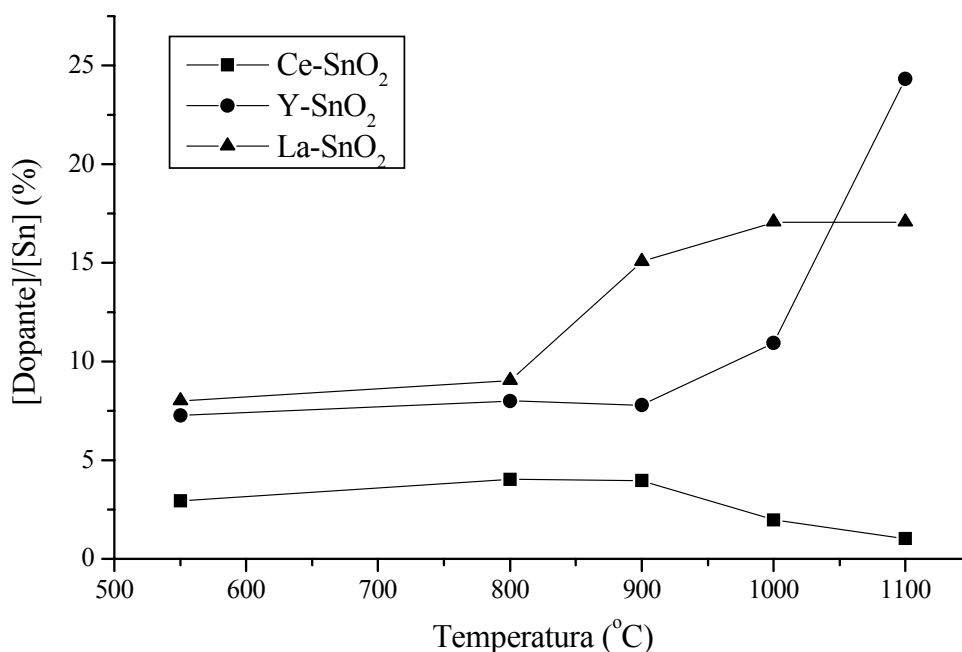


Figura 4.1.3.1. Resultado de XPS para as amostras a base de SnO₂ dopadas com Y, La e Ce, respectivamente, submetidas a diferentes temperaturas de calcinação.

Pode-se notar que há uma tendência geral de um aumento da concentração dos dopantes (Y, La e Ce) na superfície das amostras, com o aumento da temperatura de calcinação.

Os resultados para as amostras dopadas com Ce revelam uma tendência no comportamento, devido ao tratamento térmico, diferente dos observados para as amostras dopadas com Y e La. A partir dos resultados se observa um ligeiro aumento da razão [Ce]/[Sn] até 900°C, e uma diminuição acentuada no valor dessa razão é observada a medida em que se

aumenta a temperatura de calcinação (1000 – 1100°C). Este fato sugere que o Ce, nas amostras tratadas nas temperaturas mais baixas, deva ocupar as regiões mais externas dos cristalitos, ficando mais expostos à incidência de raios-X, e por isso, um aumento da concentração desse dopante é observado. Com o aumento da temperatura de calcinação o Ce é expulso do cristalito, formando uma fase segregada, identificada por DRX, como óxido de cério (CeO_2), indicando a formação de uma camada não homogênea localizada em alguns pontos na superfície das nanopartículas de SnO_2 .

Para as amostras dopadas com Y e La, respectivamente, é observado um comportamento diferente do observado para as amostras dopadas com Ce. A partir dos resultados de XPS observa-se um aumento contínuo da razão [terra rara]/[Sn] a medida em que se aumenta a temperatura de calcinação. Acredita-se que a baixas temperaturas de tratamento térmico o La e o Y estejam homogêneamente distribuído ao longo do cristalito e, a medida em que se aumenta a temperatura, ocorre a migração dos íons La e Y para a superfície. Neste caso, não ocorreria a formação da segunda fase, teríamos apenas a formação de um gradiente de concentração do dopante. Nas temperaturas superiores a 900°C ocorre a segregação de uma camada homogênea rica em La e Y, respectivamente, na superfície das nanopartículas de SnO_2 , identificadas como estanato de lantânio ($\text{Sn}_2\text{La}_2\text{O}_7$) e estanato de ítrio ($\text{Sn}_2\text{Y}_2\text{O}_7$). Em resumo, tem-se que o processo de segregação observado para os dopantes Y e La nas nanopartículas de SnO_2 é diferente daquele observado para o dopante Ce. Os dados indicam que este processo é mais favorecido para o Ce, o qual é segregado como CeO_2 . Percebe-se que quando o Ce já completou todo o processo de segregação, o La e o Y ainda se encontram em uma etapa intermediária do processo. Apenas em temperaturas superiores a 900°C as fases ricas em La e Y ($\text{Sn}_2\text{La}_2\text{O}_7$ e $\text{Sn}_2\text{Y}_2\text{O}_7$, respectivamente) começam a ser segregadas. Fica

evidenciado, pelos resultados de XPS, que uma superfície rica do dopante é formada durante o tratamento térmico imposto. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por difração de raios-X (DRX) e mostram a formação de estannatos (para as amostras dopadas com Y e La) e óxido de cério (para as amostras dopadas com Ce) durante o tratamento térmico imposto. Os resultados apresentados mostram que a superfície das nanopartículas de SnO₂ dopadas, são modificadas devido ao tratamento térmico, que promove o processo de segregação resultando em superfícies quimicamente diferentes (Figura 4.1.3.2) [1-3].

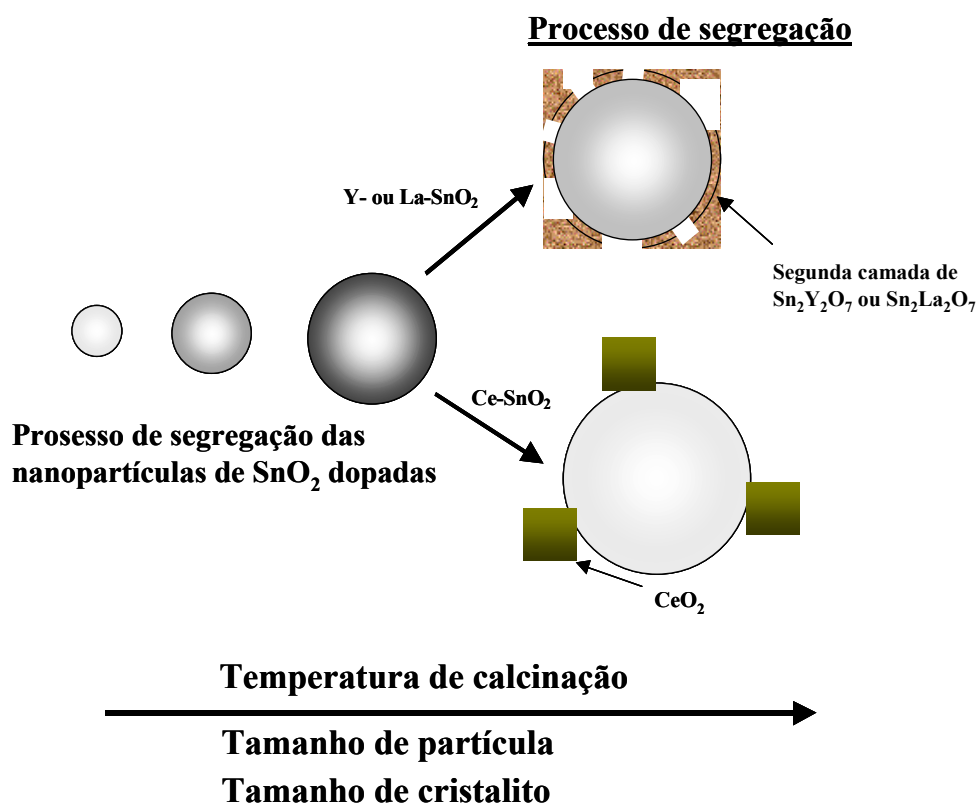


Figura 4.1.3.2. Formação da camada de segregação na superfície da partícula de SnO₂ como função do tratamento térmico imposto.

4.1.4 Área Superficial Específica - (BET)

Dando continuidade a caracterização das amostras, estudou-se o comportamento das áreas superficiais das nanopartículas em função da adição dos dopantes e do tratamento térmico. A Figura 4.1.4.1 mostra a variação dos valores de área superficial específica em função da temperatura de calcinação.

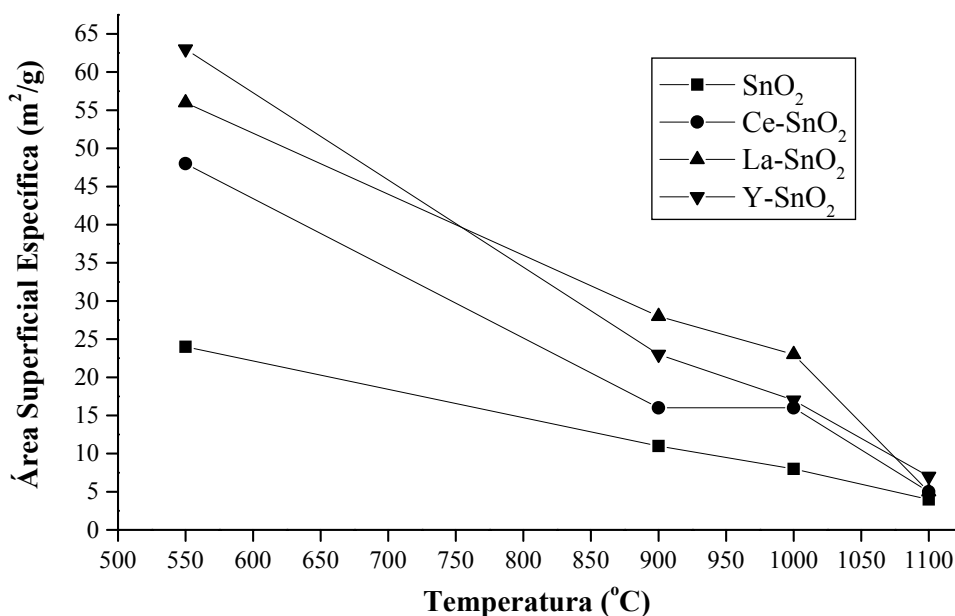


Figura 4.1.4.1. Variação dos valores de área superficial específica em função da temperatura de calcinação para as amostras puras e dopadas com as terras raras.

Os valores de área superficial apresentados na Tabela 4.1.4.1 mostram o decréscimo em função do aumento do tamanho de cristalito das amostras, decorrente do tratamento térmico.

Tabela 4.1.4.1. Valores de área superficial e tamanho de cristalito das amostras a base de SnO₂ tratadas em 550 e 1000°C.

Amostras	Área Superficial (m ² /g)		Cristalito (Å)	
	550°C	1000°C	550°C	1000°C
SnO ₂	24	8	127,3	659,5
Ce-SnO ₂	48	16	117,2	194,5
La-SnO ₂	56	23	62,0	146,5
Y-SnO ₂	63	17	52,2	143,4

A adição dos dopantes ao SnO₂ possibilita a obtenção de partículas menores o que se reflete numa área superficial maior para as amostras dopadas. Por outro lado, o aumento da temperatura de calcinação conduz o processo no sentido de se obter partículas de tamanhos superiores refletindo numa queda dos valores de área superficial.

4.1.5 Adsorção de CO₂ – Determinação de sítios básicos

O dióxido de carbono foi a molécula sonda utilizada para investigar (determinar) as propriedades básicas (alcalinas) das nanopartículas de SnO₂.

As isotermas de adsorção de CO₂ são bastante sensíveis à presença de grupos polares ou íons encontrados na superfície dos sólidos [4].

Os resultados das isotermas de adsorção de CO₂ a 27 e 300°C estão ilustrados na Tabela 4.1.5.1.

Tabela 4.1.5.1. Quantidade total e irreversível de CO₂ adsorvida pelas amostras puras e dopadas com Ce, Y e La, em 27 e 300 °C.

AMOSTRAS	TOTAL de CO ₂				QUANTIDADE IRREVERSÍVEL de			
	ADSORVIDO (μmol/m ²)				CO ₂ ADSORVIDA (μmol/m ²)			
	550°C		1000°C		550°C		1000°C	
	27°C	300°C	27°C	300°C	27°C	300°C	27°C	300°C
SnO ₂	0.54	0.34	0.81	0.93	0.20	--	0.13	0.16
Ce-SnO ₂	1.66	0.61	2.05	1.48	0.76	0.12	0.45	--
La-SnO ₂	3.36	1.26	4.08	1.37	1.11	--	1.45	--
Y-SnO ₂	3.23	0.94	1.92	1.08	1.32	0.12	1.04	0.18

De acordo com os resultados fica evidente que a capacidade de adsorção de CO₂ das amostras de SnO₂ pode ser significativamente afetada

pela adição de cada dopante e pelo tratamento térmico imposto. Para as amostras dopadas com Y e La, respectivamente, e tratadas em 550°C pode-se observar que a quantidade total de CO₂ adsorvida (a 27°C) é aproximadamente seis vezes maior que a quantidade total adsorvida pela amostra pura. Com o aumento da temperatura de calcinação das amostras, a quantidade total de CO₂ adsorvida é favorecida, tanto a 27°C como a 300°C. Com isso se observa que o aumento da temperatura de calcinação leva a mudanças significativas nas características dos sítios básicos das nanopartículas de SnO₂. Os resultados da quantidade irreversível de CO₂ adsorvida, obtidos a 300°C (temperatura similar a temperatura reacional), para as amostras dopadas com o Y, sugerem que o aumento da temperatura de calcinação promova um incremento na densidade de sítios com características alcalinas mais acentuadas. Fato este que pode estar relacionado com a camada de segregação formada na superfície dessas partículas devido ao tratamento térmico imposto [2]. Por outro lado, as amostras dopadas com Ce e La, calcinadas em 1000°C, apresentam comportamento distinto do apresentado pelas amostras dopadas com o Y. As isotermas obtidas em 300°C, não apresentam quantidades irreversíveis de CO₂ mensurável.

4.1.6 Espectroscopia Raman

Em adição aos dados provenientes das técnicas de caracterização obtidos até agora as amostras de óxido de estanho dopadas com terras raras e não dopadas foram caracterizadas por espectroscopia Raman. As Figuras 4.1.6.1a e 4.1.6.1b apresentam os espectros Raman das amostras calcinadas a 550 e 1100°C, respectivamente.

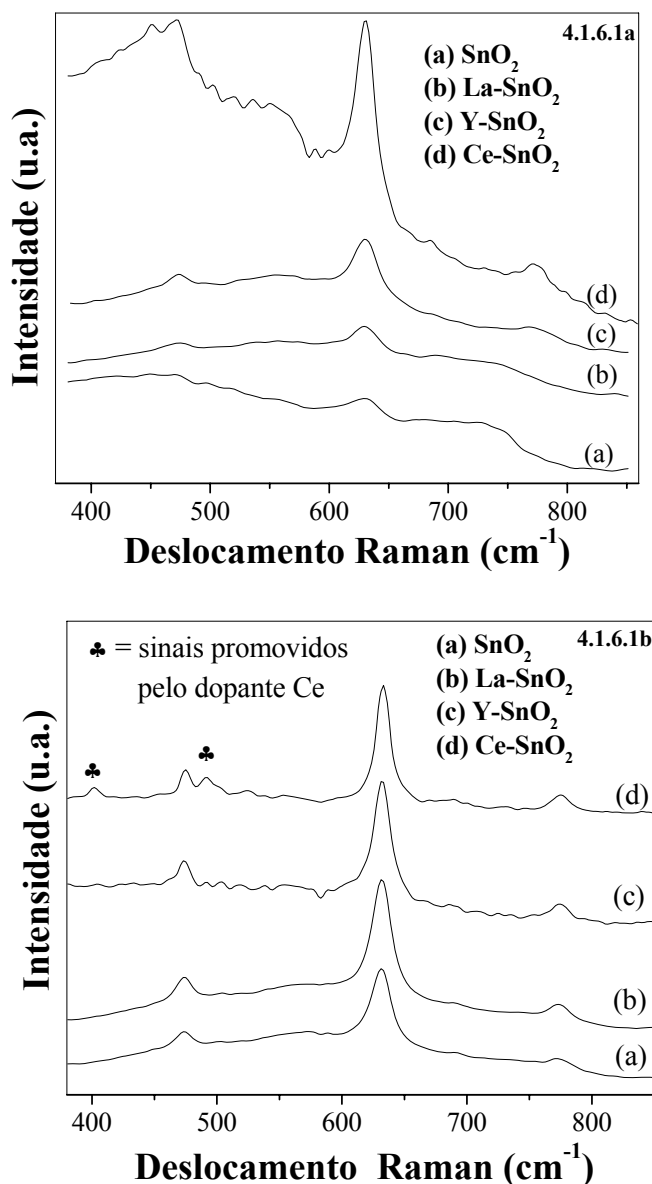


Figura 4.1.6.1. Espectros Raman das nanopartículas de SnO₂ pura e dopadas calcinadas em 550°C (Figura 4.1.6.1a) e 1100°C (Figura 4.1.6.1b).

A análise comparativa das bandas mostra as bandas mais intensas para as amostras tratadas a 1100°C, o que indica a formação de partículas nanocristalinas com maior tamanho de cristalito, como ilustrado na Figura 4.1.6.1b. A Figura 4.1.6.1a (amostras calcinadas em 550 °C) mostra a predominância de bandas características de efeitos (modos) de superfícies. A Figura 4.1.6.1b, correspondente as amostras calcinadas em 1100°C, mostra uma banda pronunciada, em aproximadamente 630 cm⁻¹, correspondendo ao modo A_{1g}, e duas bandas em 773 e 472 cm⁻¹, correspondendo aos modos B_{2g} e E_g, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com a literatura [5]. No espectro Raman da Figura 4.1.6.1b, foi também observado que as contribuições dos efeitos de superfície diminuíram com a mais alta temperatura de calcinação. Os perfis típicos das bandas das amostras não dopada e dopada com Ce (ilustradas na Figura 4.1.6.1b), não são similares. O espectro Raman da amostra dopada com Ce tratada a 1100°C mostra duas bandas adicionais em 401 e 491 cm⁻¹. Estas modificações nos modos vibracionais podem estar relacionadas com os diferentes estados eletrônicos promovidos pela segregação do CeO₂, em função do aumento da temperatura de calcinação. Modificações semelhantes no espectro Raman foram reportadas por *A. Cabot et al* [6], o que denota a influência do metal na estrutura do óxido de estanho, como função do tratamento térmico sofrido pelos materiais.

4.2 Caracterização das Amostras de SnO₂ Obtidas Pelo Método Físico de Mistura Mecânica

4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X foi utilizada para caracterização das fases existentes nos materiais análogos aos obtidos pelo método químico dos precursores poliméricos (nível de dopagem de 5% em mol de terra rara), obtidos pelo método físico de mistura mecânica de óxidos.

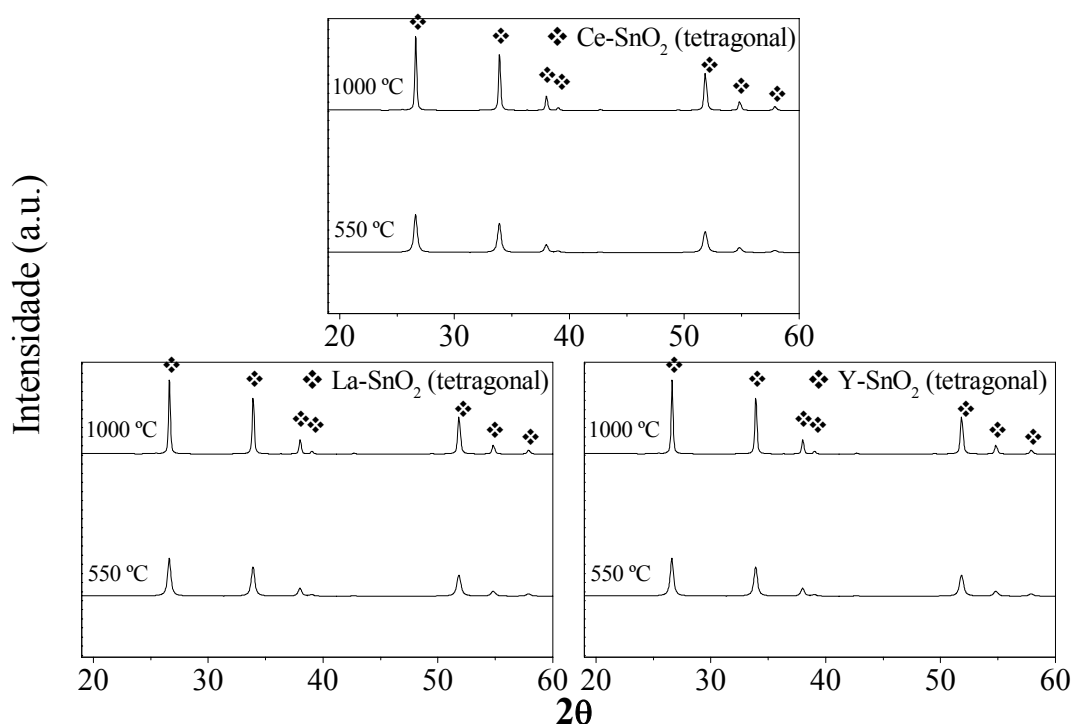


Figura 4.2.1.1. Padrão de difração de raios-X das nanopartículas de SnO₂ obtidas pelo método físico de mistura mecânica dopadas com as terras raras, calcinadas nas diferentes temperaturas.

Os padrões de difração de raios-X da evolução das fases das amostras dopadas e não dopadas, calcinadas em 550 e 1000°C (Figuras 4.2.1.1a, 4.2.1.1b e 4.2.1.1c), mostram a presença somente da fase cassiterita (SnO₂ tetragonal).

Picos de difração relacionados à presença de fases secundárias, observados nas amostras preparadas pelo método dos precursores poliméricos, em temperaturas superiores a 900°C, não foram observados. Esses resultados indicam a formação de solução sólida, para as amostras preparadas pelo método físico de mistura mecânica de óxidos, na faixa de temperatura estudada.

As Figuras 4.2.1.2a e 4.2.1.2b, ilustram os valores de tamanho de cristalito e tamanho de partícula, das amostras (materiais análogos) preparadas pelo método químico dos precursores poliméricos e pelo método físico de mistura mecânica de óxidos.

Os resultados mostram que a introdução dos dopantes leva a obtenção de materiais com tamanhos de partículas menores e um decréscimo no tamanho de cristalito. Os valores para as amostras obtidas pelo método físico de mistura mecânica de óxidos são significativamente diferentes (tamanhos de cristalito maiores) daqueles obtidos para as amostras preparadas pelo método químico dos precursores poliméricos, tanto para as amostras dopadas quanto para as não dopadas. As propriedades físicas mostradas nas Figuras 4.2.1.2a e 4.2.1.2b, sugerem que a rota química dos precursores poliméricos nos permite obter partículas de SnO₂ com crescimento limitado de grãos. Este retardo no crescimento das partículas pode ser atribuído principalmente aos efeitos de superfície e a rota de preparo utilizada. A inibição do crescimento dos grãos pode representar uma maneira de se obter materiais com interessantes propriedades catalíticas na superfície, desempenhando maior atividade e seletividade para uma determinada reação [2,7].

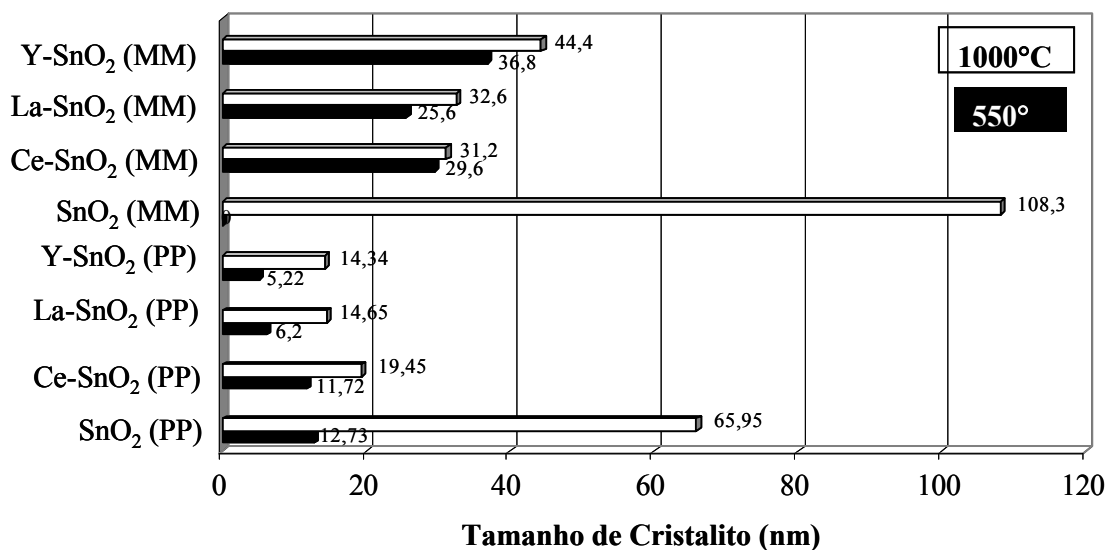


Figura 4.2.1.2a. Valores de tamanho de cristalito dos materiais análogos (precursores poliméricos (PP) e mistura mecânica (MM)) em função da temperatura de calcinação.

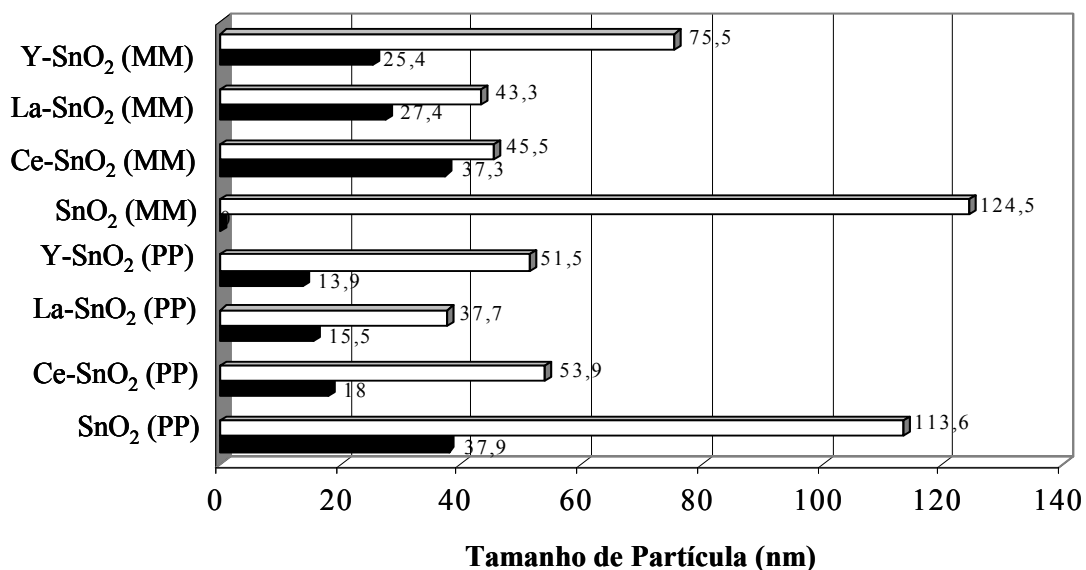


Figura 4.2.1.2b. Valores de tamanho de partícula dos materiais análogos (precursores poliméricos (PP) e mistura mecânica (MM)) em função da temperatura de calcinação.

4.2.2 Área Superficial Específica (BET)

A Figura 4.2.2.1 mostra a variação dos valores de área superficial específica em função da temperatura de calcinação.

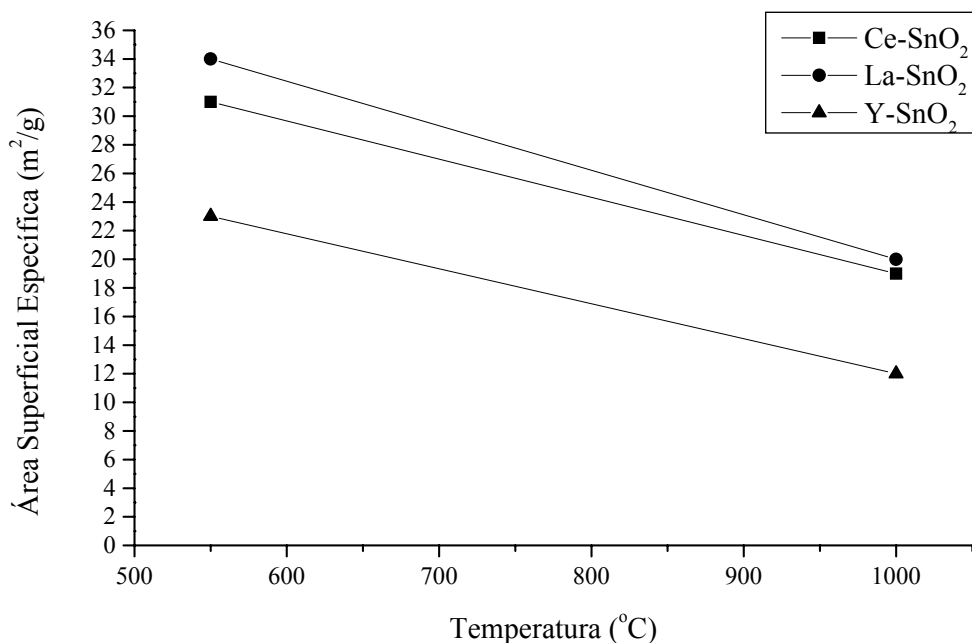


Figura 4.2.2.1. Variação dos valores de área superficial específica em função da temperatura de calcinação para os catalisadores obtidos pelo método de mistura mecânica.

Os valores de área superficial obtidos para as amostras preparadas pelo método físico de mistura mecânica de óxidos, apresentam comportamento semelhante daqueles obtidos para amostras preparadas pelo método químico dos precursores poliméricos, onde há um decréscimo nos valores de área superficial em função do aumento da temperatura de calcinação. Porém os valores das áreas superficiais das amostras obtidas pelo método físico apresentam-se bem menores comparativamente aos valores das amostras preparadas pelo método químico (Figura 4.2.2.2), respeitando as respectivas temperaturas de calcinação. Fato este, que pode estar relacionado aos efeitos de superfície apresentados pelos materiais, em virtude da rota de obtenção utilizada.

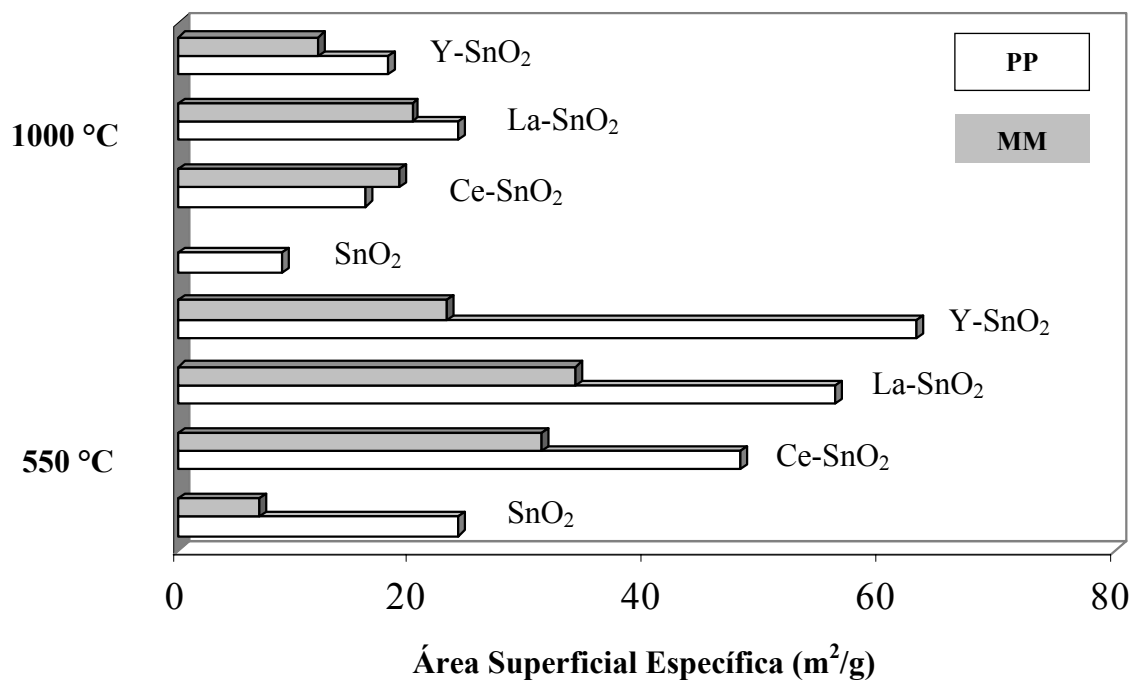


Figura 4.2.2.2. Comportamento das áreas superficiais das amostras puras e dopadas preparadas pelo método físico de mistura mecânica de óxidos (MM) e pelo método químico dos precursores poliméricos (PP) em função do tratamento térmico imposto.

4.2.3 Adsorção de CO₂ – Determinação de sítios básicos

Os resultados das isotermas (quantidade total) de adsorção de CO₂ a 27°C estão ilustrados na Tabela 4.2.3.1.

Tabela 4.2.3.1. Quantidade total de CO₂ adsorvida pelas amostras (MM) puras e dopadas preparadas pelo método físico de mistura mecânica, em 27 °C.

Quantidade Total de CO ₂ Adsorvida (µmol/m ²)		
Amostras	550°C	1000°C
SnO ₂	1.9	-
Y-SnO ₂	1.7	1.8
La-SnO ₂	1.4	1.3
Ce-SnO ₂	1.0	1.0

Os resultados mostram que não há uma variação efetiva na capacidade de adsorção de CO₂ das amostras preparadas pelo método físico de mistura mecânica de óxidos, em função da adição dos dopantes e do tratamento térmico imposto. Fato este que pode estar relacionado com a formação de solução sólida por esses materiais, confirmado pelas análises de DRX, devido ao método de obtenção utilizado, já que não se tem nessas amostras a contribuição das segundas fases segregadas na superfície.

As Figuras 4.2.3.1.a e 4.2.3.1.b mostram a tendência de variação da capacidade de adsorção apresentada pelos materiais análogos, considerando a adição dos dopantes e o tratamento térmico.

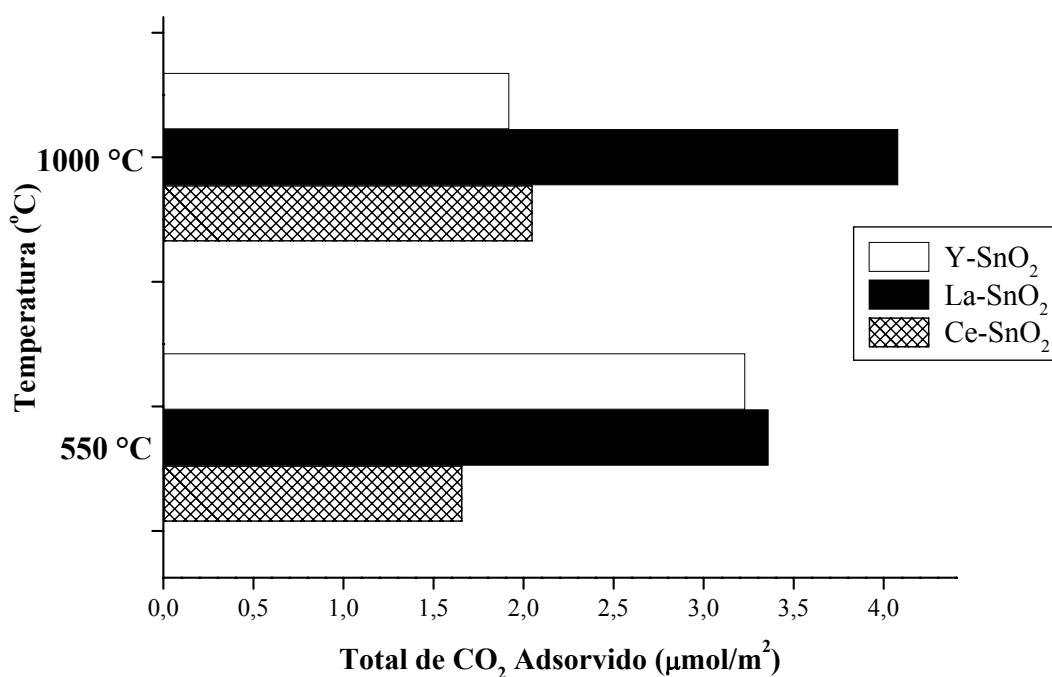


Figura 4.2.3.1a. Tendência da variação da capacidade de adsorção apresentada pelos materiais obtidos pelo método dos precursores poliméricos.

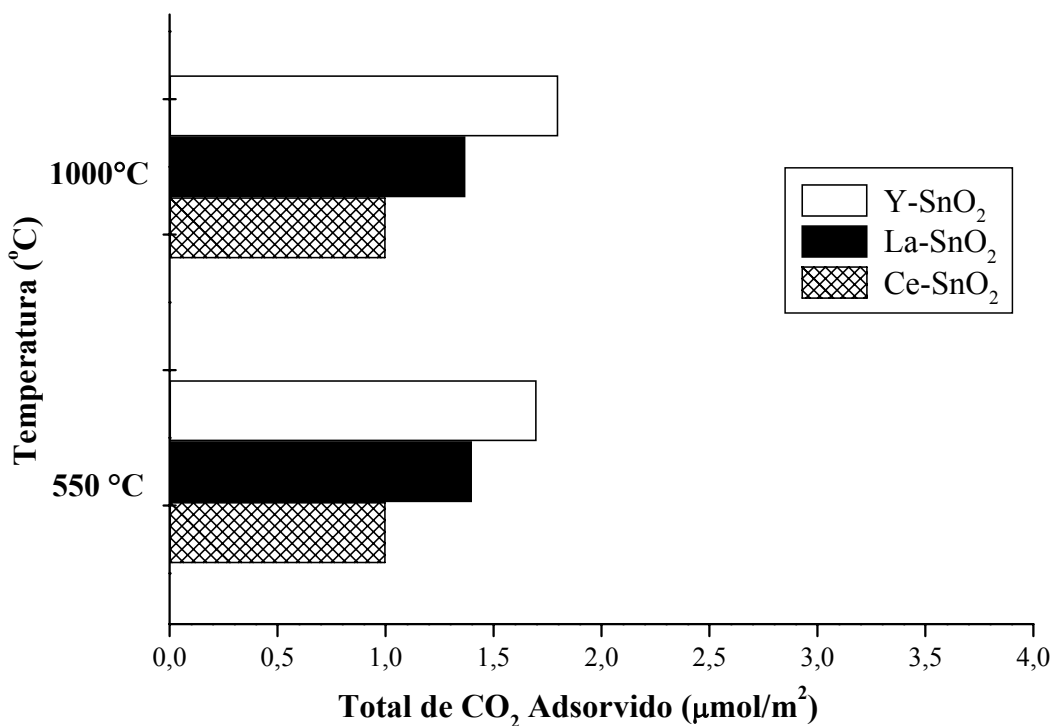


Figura 4.2.3.1b. Tendência da variação da capacidade de adsorção apresentada pelos materiais obtidos pelo método de mistura mecânica.

As amostras obtidas pelo método químico dos precursores poliméricos apresentam uma variação na capacidade de adsorção total de CO₂ devido à adição dos dopantes e ao tratamento térmico. Esse fato pode estar relacionado com a segregação de fases secundárias na superfície do material devido ao tratamento térmico. Já para as amostras obtidas pelo método físico, não há uma tendência de variação na capacidade de adsorção, que pode estar relacionado à formação de solução sólida por essas amostras [7].

4.3 Caracterização das Amostras de MgO Preparadas por Mistura Mecânica em Moinho de Alta Energia - Processo de Amorfização

4.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X foi utilizada para caracterização das fases existentes nos materiais obtidos a partir do MgO comercial, moído mecanicamente em diversos intervalos de tempo.

A Figura 4.3.1.1 mostra os padrões típicos do MgO, submetido a diversos intervalos de tempo de moagem.

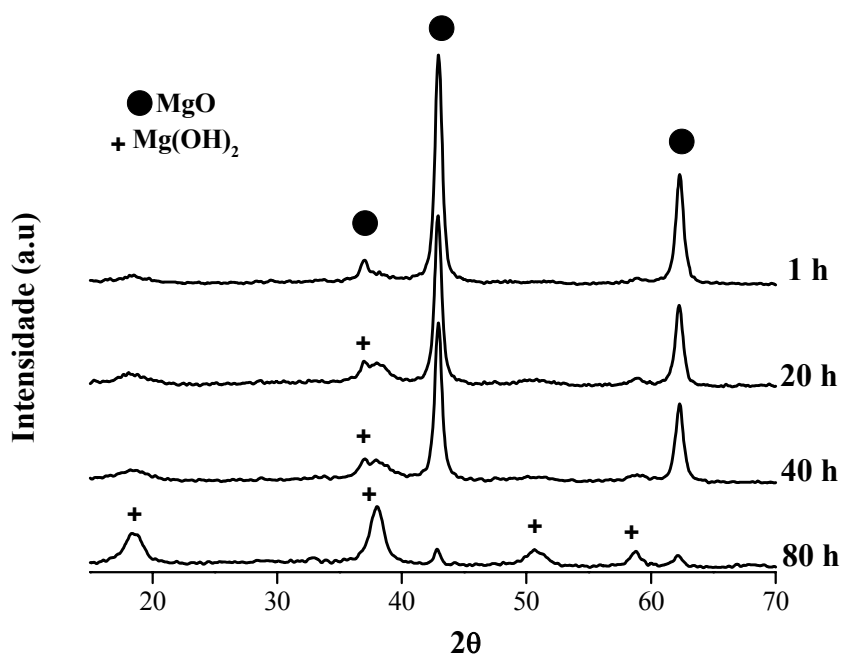


Figura 4.3.1.1. Padrões do MgO submetido a diversos intervalos de tempo de moagem.

Os picos das amostras moídas mecanicamente por 1 hora foram indexados como pertencendo ao MgO, de acordo com a literatura [8]. Utilizando a equação de Scherer (Equação 2) o tamanho médio dos grãos obtidos para estas amostras foi de aproximadamente 10nm.

A Figura 4.3.1.1 apresenta também o comportamento da estrutura cristalina das amostras quando submetidas a diferentes tempos de moagem mecânica (processo de amorfização). Um ponto importante que merece destaque se refere ao aparecimento de picos relacionados a fase $\text{Mg}(\text{OH})_2$, nas amostras submetidas a moagem a partir de 20 horas, além dos padrões referentes ao MgO . Os picos referentes a fase $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se tornam mais intensos a medida em que o tempo de moagem aumenta, acompanhado de um decréscimo dos picos referentes ao MgO .

De acordo com resultados experimentais e estudos de mecânica quântica antes reportados por alguns autores [9-12], vapor d'água pode estar quimicamente adsorvido na superfície do MgO . Nesse processo uma molécula de água interage com uma molécula de MgO , formando $\text{Mg}(\text{OH})_2$, sugerindo dessa forma a existência de grupos OH adsorvidos em Mg^{2+} . Nesse processo as amostras foram submetidas a moagem em moinho mecânico em solução de isopropanol, na temperatura ambiente, o que pode ter favorecido a ocorrência de tal fenômeno.

4.3.2 Área Superficial Específica (BET)

A Tabela 4.3.2.1 mostra os valores de área superficial para as amostras moídas mecanicamente em diversos intervalos de tempo.

A presença de outra fase como o $\text{Mg}(\text{OH})_2$, devido ao tempo de moagem a que é submetido o material, pode ser uma possível razão para explicar os valores de área superficial específica obtidos para as amostras. Na medida em que se aumenta o tempo de moagem há um aumento nos valores das áreas superficiais para as amostras, sugerindo que a presença dessa fase $\text{Mg}(\text{OH})_2$ favoreça a adsorção de N_2 , conseqüentemente maiores áreas para essas amostras. O valor da área superficial específica determinado para o MgO de partida foi de $129 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabela 4.3.2.1. Valores de área superficial para as amostras moídas mecanicamente em diversos intervalos de tempo *t*.

Área Superficial Específica (m²/g)				
Amostras	0	1h	40h	80h
MgO	129	136	187	346

4.3.3 Adsorção de CO₂ – Determinação de Sítios Básicos

O dióxido de carbono foi a molécula sonda utilizada para investigar as propriedades básicas (alcalinas) das amostras de MgO devido ao processo de amorfização (moagem). Os resultados das isotermas de adsorção de CO₂ a 27°C, estão ilustrados na Tabela 4.3.3.1.

Tabela 4.3.3.1. Quantidades total e irreversível de CO₂ adsorvida pelas amostras amorfizadas de MgO.

TOTAL CO₂ (μmol/m ²)				IRREVERSÍVEL CO₂ (μmol/m ²)			
MgO				MgO			
0	1h	40h	80h	0	1h	40h	80h
3.0	2.7	3.55	4.2	2.15	1.6	2.1	2.24

As isotermas de adsorção de CO₂ são muito sensíveis à presença de grupos polares ou íons na superfície do sólido, como grupos hidroxila [4,13-14]. A partir dos resultados obtidos, fica evidente que a capacidade de adsorção de CO₂, pode ser significativamente afetada pelo processo (tempo) de moagem. A quantidade total e irreversível de CO₂, determinada para o MgO de partida foi de 3,0 e 2,15 μmol/m², respectivamente.

É importante apontar para os resultados obtidos das quantidades irreversíveis de CO₂ para essas amostras. Os resultados sugerem que tempos mais altos de moagem propiciam um acesso mais facilitado da

molécula de CO₂ aos sítios adsorvedores (Mg²⁺ e O²⁻). Tais resultados estão também de acordo com os obtidos por DRX, em que indicam a presença de Mg(OH)₂ para as amostras submetidas a tempos de moagem mais altos, indicando que a basicidade das amostras é influenciada pelo tempo de moagem a que são submetidas, devido ao aparecimento da fase Mg(OH)₂.

Analisando as propriedades físicas e químicas das amostras nanoestruturadas de MgO amorfizadas, pode-se dizer que esses materiais apresentam propriedades diferentes daquelas não moídas. As perturbações estruturais estão diretamente relacionadas aos tipos de defeitos na superfície cristalina, provocados pelo processo de amorfização. Os resultados de DRX e quimisorção de CO₂, confirmam a habilidade do método de mistura mecânica de modificar propriedades texturais das amostras, refletindo-se nas propriedades catalíticas desses materiais, por exemplo, na força básica, na superfície desses óxidos.

4.4 Estudo da Atividade Catalítica das Amostras a Base de SnO₂

Esta etapa do trabalho está concentrada na avaliação das propriedades catalíticas das amostras a base de SnO₂. Busca-se entender qual a influência da presença dos dopantes na atividade catalítica das amostras, bem como o modo que a rota de preparação das amostras, a distribuição do metal (dopante), a relação molar entre os reagentes, a temperatura e o fluxo reacional, influenciam nesta atividade.

O conhecimento da estrutura das nanopartículas é um pré-requisito básico para se aperfeiçoar e entender as características catalíticas desses materiais; a influência da natureza dos sítios ativos na performance catalítica, em reações sensíveis aos diferentes tipos de centros ativos. A reação de condensação entre metanol e acetona, visando a obtenção principalmente da metil vinil cetona, propiciando a formação de ligação C-C, envolvendo etapas de desidrogenação/desidratação, é uma ferramenta interessante para esse fim.

4.4.1 Catalisadores Obtidos Pelo Método dos Precursores Poliméricos

Foram submetidos aos testes, catalisadores calcinados em 550°C e 1000°C, onde foram utilizadas as seguintes condições reacionais apresentadas no quadro abaixo.

	<i>Condição I</i>	
Temperatura Reacional	Fluxo Reacional	Ralação Molar Metanol:Acetona
300°C	60mL/min	2:1

<i>Condição II</i>		
Temperatura Reacional	Fluxo Reacional	Ralação Molar Metanol:Acetona
300°C	60mL/min	1:1 e 1:2

<i>Condição III</i>		
Temperatura Reacional	Fluxo Reacional	Ralação Molar Metanol:Acetona
250°C e 350°C	60mL/min	2:1

Os resultados de conversão obtidos para as amostras (nanopartículas) de SnO₂ puras e dopadas com 5% em mol de Ce, Y e La, respectivamente, e calcinadas em 550°C e 1000°C, sob a *Condição I*, apresentados na Tabela 4.4.1.1, mostram claramente que o tratamento térmico e o emprego dos dopantes apresentaram elevada influência na conversão do reagente (acetona). Este comportamento é seguido pelo aumento da área superficial específica (BET), devido a adição dos dopantes (terras raras) e ao tratamento térmico.

O catalisador Y-SnO₂ calcinado em 550°C, proporcionou maior conversão do reagente dentre as amostras testadas, tal comportamento corrobora com a maior área superficial obtida para esta amostra. Ao calcinar Y-SnO₂ em 1000°C ocorreu uma significativa queda da área superficial (vide Tabela 4.1.4.1), porém a queda na conversão catalítica não foi na mesma proporção, destacando assim a contribuição do Y na atividade catalítica específica.

Tabela 4.4.1.1. Valores de conversão para os diferentes catalisadores a base de SnO₂ calcinados em 550°C e 1000°C.

Amostras	Conversão (%)	
	550°C	1000°C
SnO ₂	2.5	0.5
Y-SnO ₂	9.9	4.5
La-SnO ₂	7.3	4.8
Ce-SnO ₂	6.2	5.5

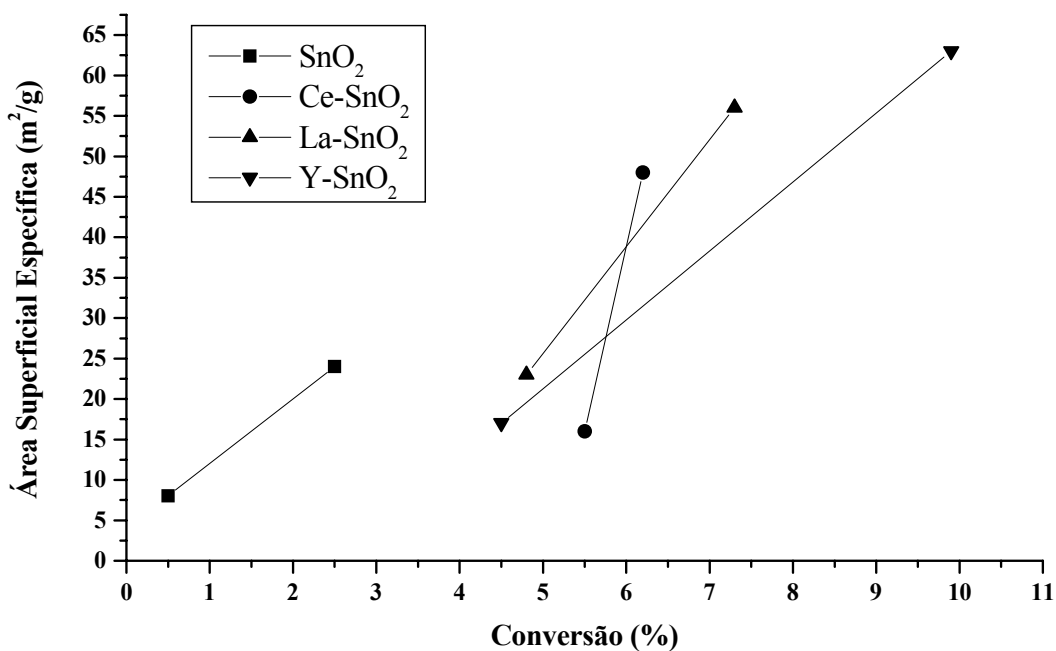


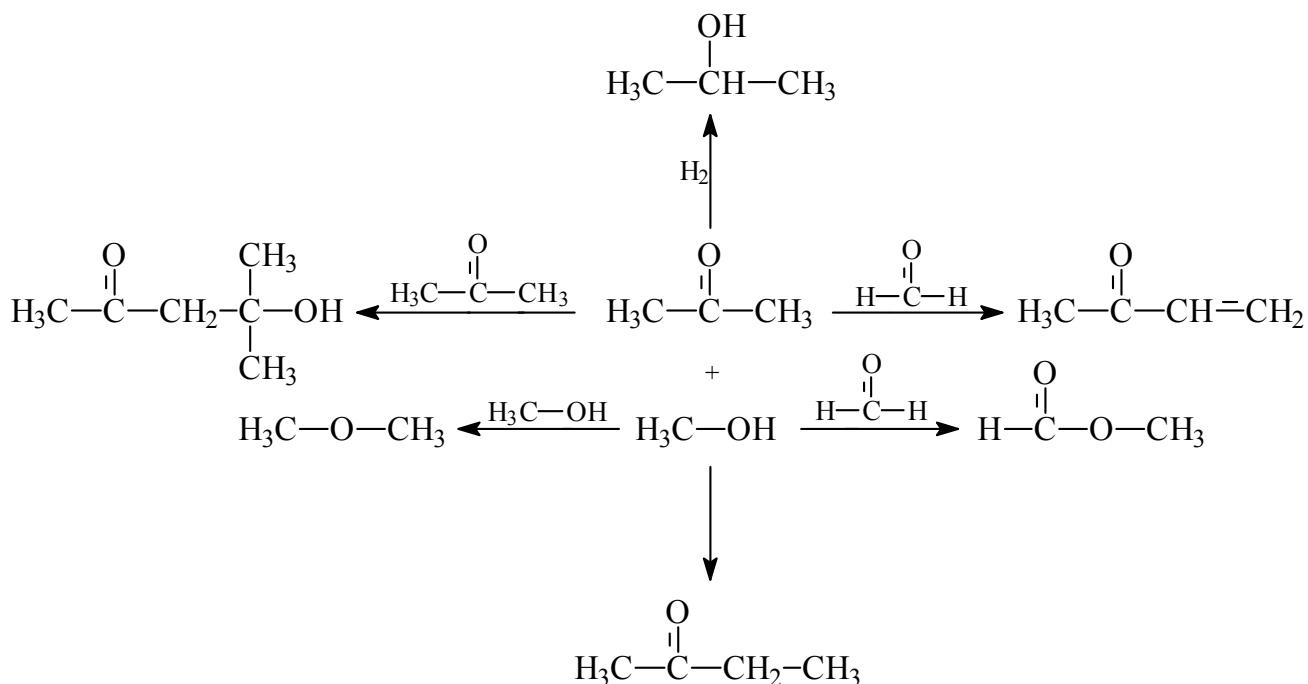
Figura 4.4.1.1. Valores de conversão em função da área superficial específica para os diferentes catalisadores.

A amostra dopada com La apresentou o menor decréscimo no valor da área específica, devido ao tratamento térmico (1000°C). No entanto a amostra dopada com Ce apresentou elevado decréscimo de área específica, comparável ao SnO₂ não dopado, devido ao tratamento térmico imposto, porém sua capacidade de conversão manteve-se praticamente inalterada,

passando de 6,2% para 5,5% de conversão, com um decréscimo de 33% de área específica, destacando-se deste modo, a contribuição efetiva do Ce na atividade catalítica específica para o sistema Ce-SnO₂. Com o aumento da temperatura de calcinação de 550 para 1000°C, todas as amostras apresentaram um decréscimo no valor de conversão da acetona. Por outro lado se, considerarmos a área superficial específica, veremos que todas as amostras dopadas com as terras raras apresentaram um aumento na atividade catalítica específica, o mesmo não foi observado nas amostras não dopadas (Figura 4.4.1.1) [2,7].

A análise das principais substâncias formadas (metil vinil cetona, metil etil cetona e álcool isopropílico) após o processo catalítico promovido pelas amostras à base de SnO₂ está apresentada na Tabela 4.4.1.2. Contudo, outros produtos da decomposição da acetona e do metanol (produtos de craqueamento), juntamente com produtos de condensação com maiores massas molares (advindos da auto condensação da acetona e auto condensação do metanol, principalmente 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona e éter dimetílico, respectivamente, polimerização da MVC e metilformiato que pode ser formado a partir da reação do formaldeído com o metanol) foram observados.

A reação de condensação aldólica entre acetona e metanol promovida pelos catalisadores à base de SnO₂, leva a formação de ligação carbono-carbono. Neste processo ocorrem, contudo, reações subseqüentes (desidrogenação/desidratação), que são efetivas para a vinilação da acetona em metil vinil cetona, ocorrendo também formação de metil etil cetona e álcool isopropílico, como principais produtos. Todavia, como já mencionado, produtos indesejáveis (produtos de craqueamento e condensação) podem ou não ser formados durante a atividade catalítica (Esquema 3).



Esquema 3. Formação dos principais produtos na reação de condensação aldólica entre metanol e acetona.

A seletividade para esta reação pode ser influenciada pelas características ácido-básicas presentes na superfície dos óxidos, durante o acoplamento cruzado entre o metanol e a acetona, e também pelo processo de desidrogenação/desidratação, preferencialmente nos sítios básicos. As amostras de óxido de estanho dopadas e não dopadas, obtidas em diferentes temperaturas de calcinação, apresentaram uma elevada seletividade para a formação do composto α,β insaturado, metil vinil cetona (MVC). Outros produtos evidenciados tais como, metil etil cetona (MEC) e álcool isopropílico (AIP), são também de grande interesse comercial devido a suas aplicações em processos de síntese orgânica [15-17].

Tabela 4.4.1.2. Valores de seletividade dos principais produtos reacionais em função dos diferentes catalisadores.

	Seletividade (%)							
	MVC		MEC		AIP		PCC	
	550°C	1000°C	550°C	1000°C	550°C	1000°C	550°C	1000°C
SnO₂	62.0	56.1	1.0	0.0	11.3	18.0	25.6	25.8
Ce-SnO₂	65.4	55.3	9.6	7.2	8.5	15.6	16.4	21.7
La-SnO₂	66.4	64.9	10.8	9.8	9.9	13.0	12.8	12.2
Y-SnO₂	63.2	65.1	12.8	5.8	5.0	23.1	18.9	5.9

MVC = metilvinilcetona, MEC = metiletilcetona, AIP = álcool isopropílico, PCC = produtos de condensação e craqueamento.

Conforme os dados da Tabela 4.4.1.2, a produção de MEC e AIP, pode ser também influenciada pelas condições térmicas de preparo e da composição química das amostras.

Os valores de seletividade para a vinilação da acetona, mostrados na Tabela 4.4.1.2, foram muito próximos para as amostras puras e dopadas, calcinadas em 550°C. Contudo os valores de seletividade para MEC e AIP, e mesmo para os produtos de condensação e craqueamento (PCC), para essas amostras foram bastante diferentes.

A amostra dopada com o La apresentou o maior valor de seletividade para MVC, e também a menor formação de PCC. Com o aumento da temperatura de calcinação das amostras de 550°C para 1000°C, um comportamento catalítico distinto foi observado, principalmente para a amostra dopada com o Ce, resultado das modificações na morfologia da superfície do material, que se refletiu nas propriedades catalíticas básicas para essas amostras. Este fato sugere que os mecanismos químicos que ocorrem nos sítios ativos (preferencialmente sítios básicos), e que guiam a

formação da MVC, são significativamente sensíveis às modificações da superfície do catalisador [2,7].

A amostra dopada com o Ce apresentou elevado decréscimo de área superficial, devido ao tratamento térmico imposto, porém sua capacidade de conversão manteve-se praticamente inalterada, destacando deste modo a contribuição efetiva do Ce na atividade catalítica específica para o sistema Ce-SnO₂. A amostra Ce-SnO₂ 1000°C apresentou uma queda na seletividade para MVC (menor valor obtido dentre todos os catalisadores), observando um acréscimo de subprodutos reacionais, fato que pode estar relacionado ao CeO₂ segregado na superfície do catalisador, observado por DRX, modificando sensivelmente o comportamento do material frente ao desempenho catalítico, devido à variação da composição da superfície da partícula e ao fato dessa amostra não apresentar um valor mensurável de quantidade irreversível adsorvida de CO₂ (relacionada aos sítios básicos mais fortes).

A habilidade de abstração do próton da molécula adsorvida na superfície do catalisador depende fundamentalmente de dois fatores: a força do sítio básico presente na superfície do catalisador e a acidez relativa do próton reagente. Nas cetonas os prótons α são capazes de reagir com bases fortes, gerando suas bases conjugadas estabilizadas por ressonância, o íon enolato. A reação de condensação aldólica entre acetona e metanol promovida pelos catalisadores a base de SnO₂, leva a formação de ligação carbono-carbono. Esse processo pode ocorrer via formação do intermediário formaldeído, formado a partir do metanol, pela desidrogenação, seguida pela condensação desse formaldeído com o intermediário aniônico formado pela desprotonação da acetona nos sítios básicos. As reações subseqüentes são então efetivas para a vinilação da acetona em metil vinil cetona [15-20]. As amostras dopadas com La e Y, calcinadas em 1000°C, desempenharam maiores valores de seletividade

para a MVC, acompanhado de menores formações de subprodutos reacionais. A amostra Y-SnO₂ apresentou um acréscimo de seletividade para MVC com o aumento da temperatura de calcinação do material, além de um significativo aumento para AIP. O decréscimo da seletividade para MEC (amostra Y-SnO₂) foi acompanhado da menor formação de produtos secundários (produtos de craqueamento e de condensação). Indicando, deste modo, que a formação de Sn₂Y₂O₇ na superfície da partícula, devido ao tratamento térmico, promove melhoras nas propriedades catalíticas desta amostra, apesar da menor capacidade de conversão apresentada em relação aos demais dopantes.

Uma menor variação de seletividade reacional, devido ao tratamento térmico, foi observado para a amostra La-SnO₂, fato este que se relaciona com os resultados de DRX, onde foi observado que o tratamento térmico até 1000°C não promoveu totalmente a formação de Sn₂La₂O₇, portanto, não modificando significativamente as propriedades do catalisador. De acordo com os resultados apresentados, os efeitos promovidos pelo crescimento do tamanho de cristalito em amostras nanoestruturadas a base de óxido de estanho dopadas com as terras raras Y, La e Ce na reação de condensação entre metanol e acetona, mostram que a formação de soluções sólidas de Sn₂Y₂O₇ e de Sn₂La₂O₇ devido ao aumento da temperatura de calcinação, como também CeO₂ segregado na superfície da amostra, modificaram sensivelmente o comportamento desses materiais frente ao desempenho catalítico, principalmente deste último com o CeO₂ segregado na superfície da amostra. Contudo foram observados elevados valores de seletividade para formação da MVC em todas as amostras. Outros produtos tais como álcool isopropílico e a metil etil cetona podem ser obtidos a partir deste processo catalítico, com seletividade menor, porem muito sensíveis ao tipo de catalisador [2,7].

Com o objetivo de se obter mais informações com respeito ao processo catalítico que envolve a reação entre o metanol e a acetona, sobre as amostras a base de SnO_2 obtidas pelo método dos precursores poliméricos, foram realizados testes sob outras duas condições: *Condição II e Condição III*.

Inicialmente foram submetidos aos testes catalíticos sob a *Condição II*, os catalisadores Y-SnO_2 calcinado em 550°C e o catalisador Ce-SnO_2 calcinado em 1000°C . O primeiro devido a maior atividade de conversão e o segundo devido a menor seletividade para a MVC em função do CeO_2 segregado na superfície.

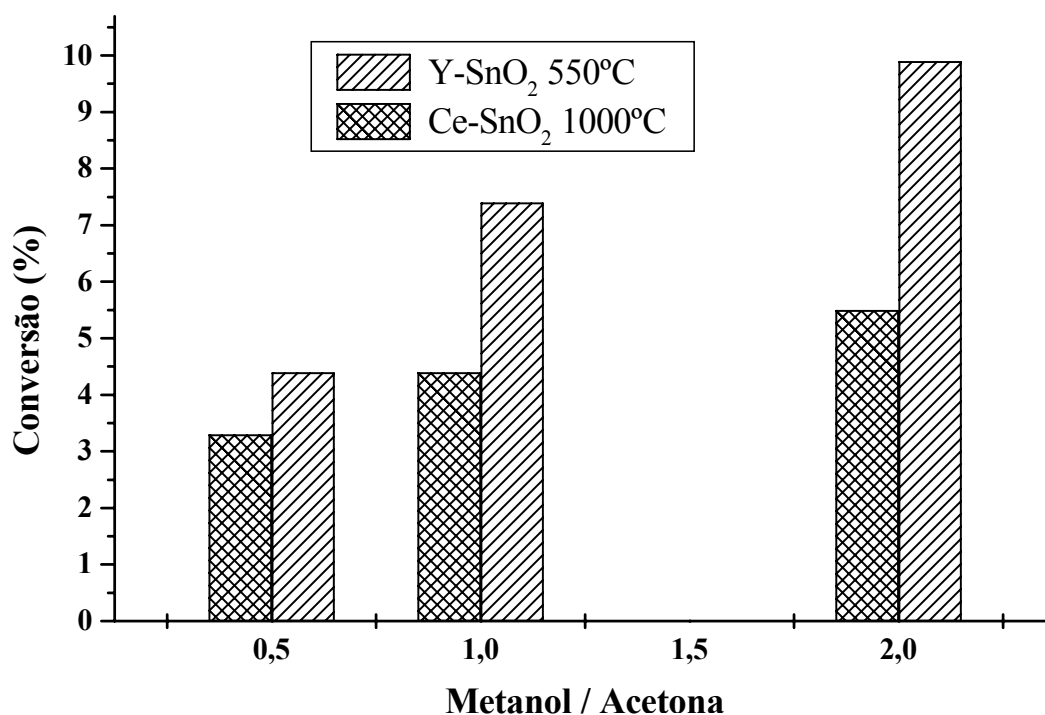


Figura 4.4.1.2. Valores de conversão em função da variação na composição molar entre os reagentes (metanol/acetona) para os diferentes catalisadores.

A Figura 4.4.1.2 mostra os valores de conversão obtidos para os diferentes valores de relação molar entre os reagentes, para os catalisadores testados. Os resultados mostram que a medida em que se aumenta a concentração da acetona no meio, observa-se um decréscimo da conversão

dos reagentes; sugerindo que ambos compitam pelo mesmo sítio catalítico. Este resultado está de acordo com a primeira etapa do mecanismo da reação de condensação aldólica, segundo o qual a formação do carbânion pela abstração do próton da acetona é catalisada por sítios básicos [20,21]. Com o incremento da quantidade de acetona no meio, mantendo-se constante a quantidade de catalisador, a razão acetona/sítio ativo é aumentada, o número de sítios básicos não seria suficiente para abstrair os prótons presentes na acetona, resultando em um decréscimo da conversão do reagente. Os melhores valores de conversão foram obtidos para a razão molar metanol:acetona igual a 2:1.

Pode-se observar (Tabela 4.4.1.3) que não somente os mais altos valores de conversão são alcançados pela razão molar metanol:acetona 2:1, mas também os valores mais altos de seletividade para a MVC. Este fato sugere que uma concentração mais baixa de metanol no meio contribui para menores valores de seletividade para MVC. Estes resultados apontam para o papel do metanol no processo. Com uma menor presença de metanol no meio há uma menor formação (*in situ*) de formaldeído, resultando em menores valores de seletividade para a metil vinil cetona. Observa-se pelos resultados apresentados na Tabela 4.4.1.3 e Figura 4.4.1.3, que a medida em que se aumenta a quantidade de acetona no meio, há uma queda da seletividade para MVC, e um aumento da seletividade para o AIP. Este fato, o aumento da quantidade do AIP no meio (produto da hidrogenação da acetona), sugere que haja transferência do hidrogênio do metanol para a acetona [22,23].

Tabela 4.4.1.3. Valores de conversão e seletividade dos principais produtos reacionais em função dos diferentes catalisadores e condições de relação molar entre os reagentes.

Amostras	Conversão (%)	Seletividade (%)				Metanol/Acetona
		MVC	MEC	AIP	PCC	
Y-SnO ₂ (550°C)	9.9	63.2	12.8	5.0	18.9	2:1
	7.4	60.4	8.6	14.1	16.9	1:1
	4.4	52.0	7.8	20.3	19.9	1:2
Ce-SnO ₂ (1000°C)	5.5	55.3	7.2	15.6	21.7	2:1
	4.4	47.2	6.4	19.1	27.3	1:1
	3.3	39.9	4.9	23.6	31.6	1:2

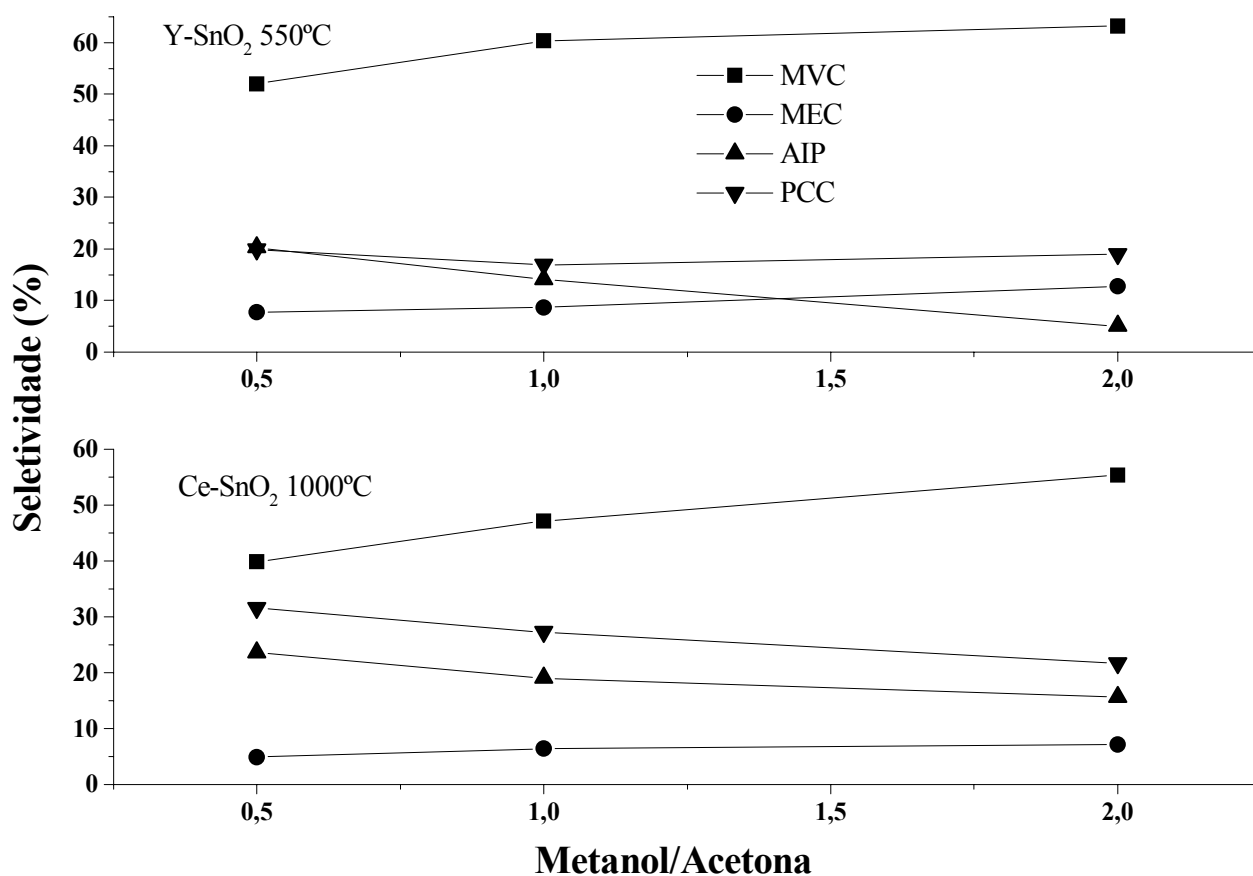


Figura 4.4.1.3. Valores de seletividade dos principais produtos reacionais em função das diferentes condições de relação molar entre os reagentes para os diferentes catalisadores.

Com o objetivo de avaliar a influência da temperatura no processo, ou seja, até que ponto uma variação na temperatura reacional influenciaria os valores de conversão e seletividade, o catalisador SnO₂ calcinado em 550°C foi submetido aos testes catalíticos realizados sob a *Condição III*.

Um motivo para a escolha deste catalisador foi o da conversão (valores pequenos) obtido com este material. De início vale mencionar que não houve valor mensurável de conversão para o teste realizado em 250°C. Os resultados dos testes catalíticos realizados sob a temperatura reacional de 350°C estão apresentados na Tabela 4.4.1.4.

Tabela 4.4.1.4. Valores de conversão e seletividade dos principais produtos reacionais em função da temperatura reacional.

Amostra	Conversão (%)	Seletividade (%)			
		MVC	MEC	AIP	PCC
SnO ₂ (550°C)	16.0	50.7	14.9	7.7	26.7

Para o teste realizado na temperatura de 350°C, houve um significativo aumento no valor da conversão. Contudo uma queda também significativa no valor da seletividade para MVC, acompanhado de uma maior formação de MEC principalmente e PCC foi encontrado, em comparação ao teste realizado em 300°C. Com o aumento da temperatura reacional, reações indesejáveis (reações de craqueamento principalmente envolvendo provavelmente o AIP) são favorecidas, se refletindo no detrimento dos valores de seletividade para a metil vinil cetona.

A avaliação da influência dos parâmetros nas condições reacionais, *Condições I, II, III*, nos permitiu selecionar a razão molar metanol:acetona 2:1, e a temperatura reacional de 300°C como a condição mais adequada para a obtenção principalmente da MVC com alta seletividade, através da inferior quantidade de subprodutos.

4.4.2 Catalisadores Obtidos Pelo Método Físico de Mistura Mecânica

Um estudo comparativo em termos de atividade catalítica das amostras a base de SnO₂ dopadas com Ce, Y e La, respectivamente, obtidas pelo método físico de mistura mecânica de óxidos a partir do SnO₂ comercial (Aldrich, 325 mesh, purity > 99.9 %), em relação as análogas

obtidas pelo método dos precursores poliméricos, foi realizado. Foram submetidos aos testes os catalisadores obtidos pelo método físico de mistura mecânica de óxidos calcinados em 550 e 1000°C, onde foram utilizadas as seguintes condições reacionais apresentadas no quadro abaixo.

	<i>Condição I</i>	
Temperatura Reacional	Fluxo Reacional	Ralação Molar Metanol:Acetona
250, 300 e 350°C	60mL/min	2:1

	<i>Condição II</i>	
Temperatura Reacional	Fluxo Reacional	Ralação Molar Metanol:Acetona
300°C	30mL/min	2:1

Os resultados dos testes catalíticos realizados sob a *Condição I*, na temperatura de 300°C, estão apresentados na Tabela 4.4.2.1.

Tabela 4.4.2.1. Valores de conversão e seletividade dos principais produtos reacionais em função dos diferentes catalisadores em 300°C

Amostras	Conversão (%)	Seletividade (%)			
		MVC	MEC	AIP	PCC
SnO ₂ Y 550°C	4.5	61.0	6.5	13.3	19.2
SnO ₂ Ce 550°C	4.7	57.0	6.5	8.8	27.7
SnO ₂ La 550°C	5.7	59.0	11.1	7.3	22.6
SnO ₂ Ce 1000°C	4.2	39.5	12.0	7.2	41.3
SnO ₂ La 1000°C	5.3	44.7	11.7	12.7	30.9
SnO ₂ Y 1000°C	4.3	48.2	10.5	14.8	26.5

Em ambos os casos, tanto para as amostras obtidas pelo método dos precursores poliméricos quanto para as obtidas pelo método de mistura mecânica de óxidos, a introdução das terras raras como dopante, levou a obtenção de materiais com tamanhos de cristalito e partículas menores com maiores áreas superficiais específicas, que se refletiu no aumento dos valores de conversão em relação ao SnO₂ puro. O valor de conversão obtido para o SnO₂ comercial foi de 1.5%, seguido de baixos valores de seletividade de 39.2% para MVC, 0.0% para MEC e 27.0% para o AIP. Os valores de tamanho médio de cristalito e área superficial específica foram 113.8nm e 7 m²/g, respectivamente. O aumento nos valores de conversão para essas amostras, embora menores que os obtidos pelas amostras preparadas pelo método dos precursores poliméricos (ilustrado na Figura 4.4.2.1), e os valores mais altos de seletividades apresentados em relação as amostras de SnO₂ não dopadas, mostram a ação positiva das terras raras (Ce, Y e La) como dopantes nas propriedades catalíticas destes materiais [7].

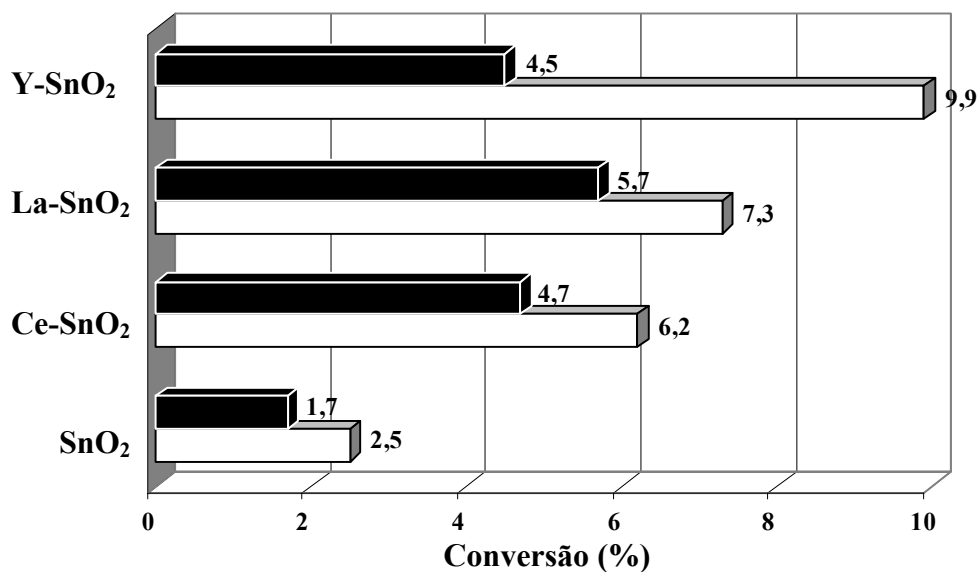


Figura 4.4.2.1. Valores de conversão para as amostras obtidas por ■ mistura mecânica e □ precursores poliméricos calcinadas em 550°C.

Óxidos básicos, como os óxidos de La e Y, introduzidos na matriz de SnO₂, promovem um aumento na atividade catalítica e na basicidade (quantidade total de sítios básicos) do material [24,25]. Para as amostras obtidas pelo método de mistura mecânica de óxidos, não se observou a formação de nenhuma camada de segregação, sugerindo que os dopantes nessas amostras não estão homogeneamente distribuídos na matriz SnO₂, o que pode ser o fator de influência nos valores de seletividades para MVC mais baixos proporcionados por essas amostras, principalmente para as amostras calcinadas em 1000°C. Este fato sugere que o controle da superfície e as modificações das nanoestruturas das partículas de óxido de estanho, puras e dopadas com as terras raras, podem ser usados para obter informações adicionais sobre as propriedades catalíticas desses materiais [7].

O catalisador Y-SnO₂ calcinado em 550°C, seguindo a *Condição I* foi submetido a testes catalíticos sob duas outras temperaturas reacionais

(250 e 350°C), em virtude do mais alto valor de seletividade para a MVC alcançado por este catalisador, dentre todos obtidos pelas amostras preparadas por mistura mecânica de óxidos.

Os resultados dos testes catalíticos estão apresentados na Tabela 4.4.2.2.

Tabela 4.4.2.2. Valores de conversão e seletividade dos principais produtos reacionais em função das diferentes temperaturas reacionais.

Amostra	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Seletividade (%)			
			MVC	MEC	AIP	PCC
	250	3.0	53.0	10.6	20.4	16.0
Y-SnO₂ (550°C)	350	25.3	47.1	15.5	1.7	35.7

Os resultados mostram que mesmo em temperatura mais baixa (250°C) o catalisador Y-SnO₂ (550°C) apresentou-se ativo, diferentemente da amostra pura preparada pelo método dos precursores poliméricos na mesma temperatura reacional. Este fato aponta para a contribuição do Y na atividade catalítica específica do material.

Para o teste realizado na temperatura de 350°C, houve um significativo aumento no valor da conversão. Contudo a queda no valor da seletividade para MVC não foi tão acentuada, ficando acima dos valores alcançados por algumas amostras obtidas por mistura mecânica de óxidos (Ce-SnO₂ 1000°C e La-SnO₂ 1000°C) destacando assim a contribuição do Y na atividade catalítica específica do material, acompanhado de uma maior formação de PCC. Com o aumento da temperatura reacional, reações indesejáveis (reações de craqueamento provavelmente envolvendo o AIP e formação de produtos de condensação principalmente) são favorecidas, em detrimento dos valores de seletividade para MVC.

Os resultados dos testes catalíticos com relação aos parâmetros reacionais relacionados a *Condição II*, estão apresentados na Tabela 4.4.2.3.

Tabela 4.4.2.3. Valores de conversão e seletividade dos principais produtos reacionais em função do fluxo reacional.

Amostra	Fluxo Reacional (mL/min)	Conversão (%)	Seletividade (%)			
			MVC	MEC	AIP	PCC
Y-SnO ₂ (550°C)	30	7.9	40.7	7.8	23.9	27.6

Os resultados mostram um aumento no valor da conversão em função da diminuição do fluxo reacional de 60 para 30 mL/min ou cc/min. Com o fluxo reacional mais baixo, o tempo de contato entre os reagentes e o catalisador é maior, dando margem a ocorrência de possíveis reações paralelas. Este fato se reflete, como esperado numa queda dos valores de seletividade principalmente para a MVC em função de um aumento dos valores do AIP e PCC, principalmente.

4.5 Estudo da Atividade Catalítica das Amostras de MgO

As amostras de MgO preparadas por mistura mecânica em moinho de alta energia, foram utilizadas na reação de condensação entre metanol e acetona, visando a obtenção principalmente da metil vinil cetona.

A basicidade na superfície desses materiais foi fortemente influenciada pelo processo de amorfização (moagem). Tais alterações na superfície do material através do aparecimento de grupos polares (grupos OH) e também alterações nos valores de área superficial específica influenciam o comportamento catalítico das amostras frente a reação de condensação entre metanol e acetona. Desta maneira tal reação nos permite obter maiores informações sobre a basicidade presente na superfície dos materiais, já que é sensível a presença de grupos polares na superfície das amostras.

4.5.1 Catalisadores a Base de MgO Obtidos Pelo Processo de Amorfização

Foram utilizadas nos testes catalíticos as amostras submetidas ao processo de moagem em diferentes intervalos de tempo: 1h, 40h e 80h. As condições reacionais seguiram os mesmos parâmetros utilizados para os testes catalíticos com as amostras a base de SnO₂, que apresentaram os melhores resultados, ou seja, temperatura reacional de 300°C, fluxo de 60mL/min e relação molar entre metanol:acetona de 2:1. Os resultados com os principais produtos reacionais estão apresentados na Tabela 4.5.1.1.

Tabela 4.5.1.1. Valores de conversão e seletividade dos principais produtos reacionais em função dos diferentes catalisadores.

Amostra	Conversão (%)	Seletividade (%)			
		MVC	MEC	AIP	PCC
MgO 1h	9.2	36.0	5.7	29.2	29.1
MgO 40h	10.3	32.1	6.6	34.0	27.3
MgO 80h	15.7	27.1	9.9	32.8	30.2

Os resultados sugerem que um maior tempo de moagem do material proporciona uma maior atividade catalítica, relacionada a intensificação da basicidade presente na superfície do material. O catalisador MgO processado (moído) por 80h, proporcionou maior conversão do reagente (acetona) dentre as amostras testadas, tal comportamento corrobora com a maior área superficial obtida para esta amostra. Sua maior atividade apresentada pode estar também relacionada ao fato de ter apresentado o mais alto valor de basicidade, ou seja, maior quantidade irreversível de CO₂ adsorvida. Fato este que pode estar relacionado a presença de grupos OH na sua superfície, identificados por DRX, devido ao processo de amorfização.

A Figura 4.5.1.1 ilustra o comportamento catalítico das amostras em função do tempo de moagem a que foram submetidas.

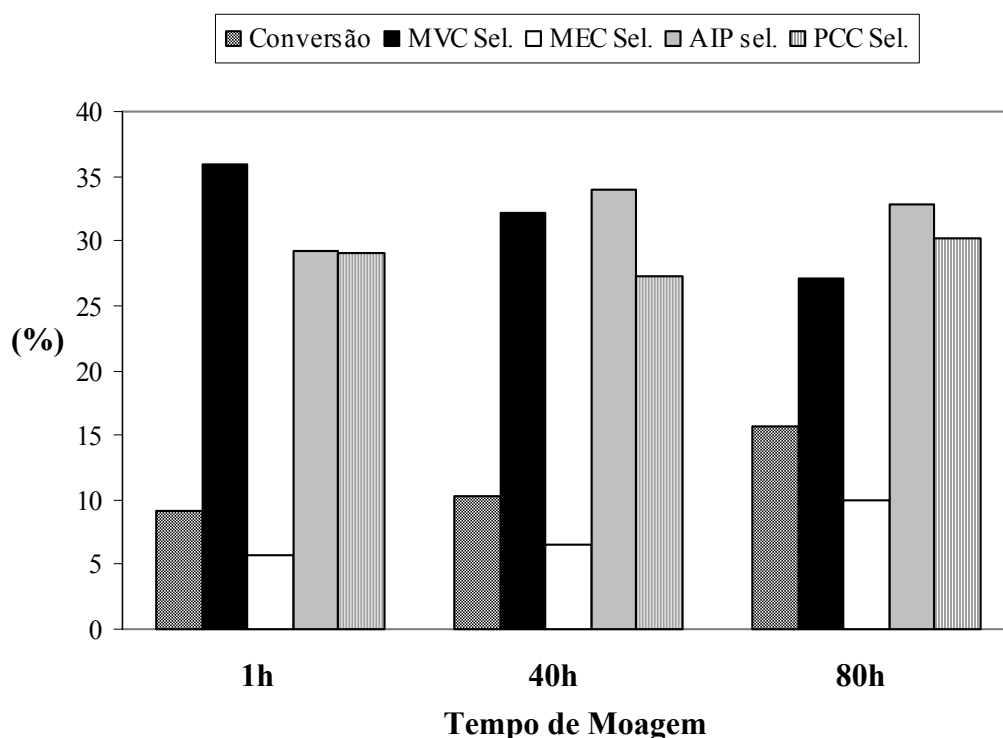


Figura 4.5.1.1. Valores de conversão e seletividade para as amostras de MgO submetidas ao processo de moagem nos diferentes intervalos de tempo.

Neste processo, grandes quantidades de isopropanol e metil etil cetona são formados juntamente com a metil vinil cetona. De acordo com os dados obtidos, a amostra MgO 1h, obteve o maior valor de seletividade para a MVC, seguido do menor valor de quantidade irreversível de CO₂ adsorvida (referente a força básica). As demais amostras apresentaram um comportamento de maior tendência a formação do álcool isopropílico.

A seletividade para esta reação pode ser influenciada pelas características ácido-básicas presentes na superfície dos óxidos, durante o acoplamento cruzado entre metanol e acetona, e pelo processo de desidrogenação/desidratação, preferencialmente nos sítios básicos. O papel dos sítios de força básica maior é abstrair o próton da acetona levando a formação do carbânion que pode reagir com o intermediário formado pela desidrogenação do metanol formando preferencialmente a metil vinil cetona. A formação da metil etil cetona pode se dar pela condensação de uma segunda molécula de metanol e o carbânion formado a partir da acetona. Já a formação do álcool isopropílico se dá fundamentalmente pela hidrogenação da acetona. Por isso catalisadores a base de MgO diferem entre si no comportamento catalítico em função dos sítios de natureza mais ou menos forte presentes em suas superfícies [26-28].

Os resultados indicam que as propriedades físicas e químicas das amostras de óxido de magnésio submetidas ao processo de moagem são dependentes e estão relacionadas às modificações na superfície. Os resultados também confirmam a habilidade do processo de mistura mecânica em modificar as propriedades catalíticas básicas em função das modificações na morfologia dos materiais, verificado pela reação de condensação.

4.6. Referências

- [1] Carreño, N. L. V.; Maciel, A. P.; Leite, E. R.; Lisboa-Filho, P. N.; Longo, E.; Valentini, A.; Probst, L. F. D.; Paiva-Santos, C. O.; Schreiner, W. H. *The influence of cation segregation on the methanol decomposition on nanostructured SnO₂*. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.86, 185, 2002.
- [2] Carreño, N. L. V.; Fajardo, H. V.; Valentini, A.; Maciel, A. P.; Pontes, F. M.; Probst, L. F. D.; Leite, E. R.; Longo, E. *Selective synthesis of vinyl ketone over SnO₂ nanoparticle catalysts doped with rare earths*. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.207, 89, 2004.
- [3] Leite, E. R.; Maciel, A. P.; Weber, I. T.; Lisboa-Filho, P. N.; Longo, E.; Paiva-Santos, C. O.; Andrade, A. V. C.; Pakoscimas, C. A.; Maniette, Y.; Schreiner, W. H. *Development of metal oxide nanoparticles with high stability against particle growth using a metastable solid solution*. **Advanced Materials**, v.14, 905, 2002.
- [4] Lemcoff, N. O.; Sing, K. S. W. *Adsorption of carbon dioxide on hydroxylated and dehydroxylated silicas*. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.61, 227, 1977.
- [5] Ristic, M.; Ivanda, M.; Popovic, S.; Music, S. *Dependence of nanocrystalline SnO₂ particle size on synthesis route*. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.303, 270, 2002.
- [6] Cabot, A.; Dieguez, A.; Romano-Rodriguez, A.; Morante, J. R.; Bârsan, N. *Influence of the catalytic introduction procedure on the nano-SnO₂ gas sensor performances: Where and how stay the catalytic atoms?* **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.79, 98, 2001.

- [7] Maciel, A. P.; Carreño, N. L. V.; de Lucena, P. R.; Leite, E. R.; Longo, E.; Fajardo, H. V.; Valentini, A.; Probst, L. F. D. *Processing effects of nanometric rare earth-doped tin oxides on the synthesis of methyl vinyl ketone*. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v.81, 211, 2004.
- [8] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1989, PDF # 07-0239, 45-0946, 25-1200, and 43-1002.
- [9] Razouk, R. I.; Mikhail, R. S. *The sorption of water vapor on magnesium oxide*. **Journal of Physical Chemistry**, v. 59, 636, 1955.
- [10] Longo, E.; Varela, J. A.; Santilli, C. V.; Whittemore, O. J. *Model of interactions between MgO and water*. **Advance In Ceramics**, v.10, 592, 1984.
- [11] Longo, E.; Varela, J. A.; Senapeschi, A. N.; Whittemore, O. J. *Mechanisms of water interaction with an MgO surface*. **Langmuir**, v.1, 456, 1985.
- [12] Anderson, P. J.; Horlock, R. F.; Oliver, J. F. *Interaction of water with the magnesium oxide surface*. **Transactions of the Faraday Society**, v.61, 2754, 1965.
- [13] Choudhary, V. R.; Rane, V. H.; Chaudhari, S. T. *Surface properties of rare earth promoted MgO catalysts and their catalytic activity/selectivity in oxidative coupling of methane*. **Applied Catalysis A: General**, v.158, 121, 1997.
- [14] Valente, J. S.; Figueras, F.; Gravelle, M.; Kumbhar, P.; Lopez, J.; Besse, J. P. *Basic properties of the mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcites containing different metallic compositions*. **Journal of Catalysis**, v.189, 370, 2000.
- [15] Ueda, W.; Yokoyama, T.; Morooka, Y.; Ikawa, T. *Catalytic synthesis of vinyl ketones over metal-oxide catalysts using methanol as the vinylating agent*. **Journal of the Chemical Society - Chemical Communications**, v.1, 39, 1984.

- [16] Kurokawa, H.; Ueda, W.; Morooka, Y.; Ikawa, T. *Selective catalytic C – C bond formation on magnesium oxide to produce α,β unsaturated compounds*. Abstracts of the 1^o International Symposium Catalyse Heterogène et Chime, Poitiers, France, 1988, 1, 110.
- [17] Hassouni, R.; Cressely, J.; Idriss, H.; Kiennemann, A. *Synthesis of methyl vinyl ketone from methanol on Cu, Ag and Zn catalysts*. Abstracts of the 1^o International Symposium Catalyse Heterogène et Chime, Poitiers, France, 1988, 1, 118.
- [18] Baumann, W.; Lippert, S.; Thomke, K. *Adsorption structures and mechanisms of hydrogen/deuterium exchange reactions of alcohols over oxidic catalysts*. **Journal of Molecular Catalysis**, v.68, 33, 1991.
- [19] Baumann, W. *Adsorption structures and mechanisms of hydrogen-deuterium exchange reactions of compounds with acidic protons*. **Journal of Molecular Catalysis**, v.69, 117, 1991.
- [20] March, J.; *Advanced Organic Chemistry – Reaction, Mechanisms and Structures*, 4th ed., Wiley: New York, 1992.
- [21] Pérez, C. N.; Henriques, C. A.; Zonno, I. V.; Monteiro, J. L. F. *Influência da relação molar acetona/citral, da temperatura e do tempo de reação na condensação aldólica do citral com acetona catalisada por óxido misto de Mg e Al derivado de hidrotalcita*. **Anais do 1^o Congresso de Catálise do Mercosul e 11^o Congresso Brasileiro de Catálise**, Bento Gonçalves – RS, v.1, 706, 2001.
- [22] Kijenski, J.; Glinski, M.; Reinhercs, J. *Hydrogen transfer over MgO. An alternative method for hydrogenation-dehydrogenation reaction*. Abstracts of the 1^o International Symposium Catalyse Heterogène et Chime, Poitiers, France, 1988, 1, 80.
- [23] Takezawa, N.; Kobayashi, H. *Hydrogen transfer reaction between ethanol and acetone over magnesium oxide*. **Journal of Catalysis**, v.73, 120, 1982.

- [24] Weber, I. T.; Valentini, A.; Probst, L. F. D.; Longo, E.; Leite, E. R. *Influence of noble metals on the structural and catalytic properties of Ce-doped SnO₂ systems*. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.97, 31, 2004.
- [25] Jinkawa, T.; Sakai, G.; Tamaki, J.; Miura, N.; Yamazoe, N. *Relationship between ethanol gas sensitivity and surface catalytic properties of tin oxide sensors modified with acidic or basic oxides*. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.155, 193, 2000.
- [26] Iglesia, E.; Barton, D. G.; Biscardi, J. A.; Gines, M. J. L.; Soled, S. L. *Bifunctional pathways in catalysis by solid acids and bases*. **Catalysis Today**, v.38, 339, 1997.
- [27] Di Cosimo, J. I.; Díez, V. K.; Xu, M.; Iglesia, E.; Apesteguía, C. R. *Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides*. **Journal of Catalysis**, v.178, 499, 1998.
- [28] Di Cosimo, J. I.; Apesteguía, C. R.; Gines, M. J. L.; Iglesia, E. *Structural requirements and reaction pathways in condensation reactions of alcohols on Mg_yAlO_x catalysts*. **Journal of Catalysis**, v.190, 261, 2000.

Capítulo 5

Conclusão

5. Conclusão

Neste trabalho foram apresentados os resultados alcançados na reação de condensação entre metanol e acetona promovida por amostras nanoestruturadas a base de SnO₂, dopadas com as terras raras Y, La e Ce, respectivamente, obtidas por dois processos distintos: o método químico dos precursores poliméricos, baseado no método Pechini, e o método físico de mistura mecânica de óxidos, como também para amostras de MgO submetidas a processo de amorfização em moinho mecânico de alta energia.

Os catalisadores se mostraram ativos e seletivos frente a reação de condensação, principalmente na formação do composto α,β insaturado, metil vinil cetona.

Para as amostras de SnO₂ obtidas pelo método dos precursores poliméricos, o emprego dos dopantes (Y, La e Ce), propiciou a obtenção de partículas de tamanho reduzido, e um acréscimo na capacidade de conversão, merecendo destaque a manutenção dos elevados valores de seletividade para a metil vinil cetona. Outros produtos, principalmente, metil etil cetona e álcool isopropílico, foram obtidos pelas amostras puras de SnO₂. O aumento da basicidade foi confirmado pelos valores de adsorção química de CO₂, notadamente para as amostras dopadas com as terras raras. O aumento da temperatura de calcinação propiciou a formação de soluções sólidas de Sn₂Y₂O₇, e de Sn₂La₂O₇ com modificação importante destes materiais frente ao desempenho catalítico. Participa deste comportamento, o CeO₂, segregado na superfície da amostra, refletindo num decréscimo dos valores de seletividade para a metil vinil cetona. Dessa forma, as propriedades texturais, como área superficial específica, força básica, distribuição de sítios básicos e propriedades catalíticas advindas, como atividade, seletividade e estabilidade, apresentadas pelas amostras a base de SnO₂, são profundamente influenciadas pela adição dos

dopantes, tamanho de cristalito e temperatura de calcinação. Positivamente, as amostras apresentaram elevados valores de seletividade para a formação da metil vinil cetona. Outros produtos evidenciados tais como álcool isopropílico e metil etil cetona, podem ser obtidos a partir deste processo catalítico, com seletividade menor, porém muito sensíveis ao tipo de catalisador.

Para as amostras de SnO₂, puras e dopadas, obtidas pelo método físico de mistura mecânico de óxidos, nenhuma camada de segregação, devido ao tratamento térmico imposto foi observada. Tal fato sugere que nessas amostras os dopantes não estão distribuídos homogeneamente pela matriz SnO₂, o que pode ser uma explicação para os valores mais pobres de conversão e de seletividade observados para a metil vinil cetona, em relação aos alcançados pelos catalisadores obtidos pelo método químico. Este fato sugere também, que o controle das superfícies e as modificações das nanoestruturas das partículas das amostras puras e dopadas, podem ser usados para se obter informações adicionais sobre as propriedades catalíticas desses materiais, já que diferenças na morfologia dos materiais foram observadas em função do método de obtenção empregado.

A avaliação da influência dos diversos parâmetros nos permitiu selecionar as condições reacionais mais adequadas para a obtenção seletiva da metil vinil cetona (~65%): uma relação molar metanol/acetona igual a 2, temperatura reacional de 300°C e fluxo reacional de 60 cm³/min, com os melhores resultados proporcionados pelas amostras obtidas pelo método químico dos precursores poliméricos.

Analisando as propriedades físicas e químicas das amostras de MgO processadas em moinho mecânico de alta energia, pode-se perceber claramente que esses materiais desenvolveram propriedades diferentes daquelas referentes aos materiais análogos que não sofreram processo de amorfização.

Através da análise de adsorção química de CO₂, pôde-se monitorar as perturbações estruturais, presença de grupos OH, referentes aos sítios básicos. Tais perturbações estruturais são ou estão diretamente relacionadas aos tipos de defeitos na superfície cristalina, promovidos pelo processo de amorfização. Os resultados confirmam a habilidade do processo de amorfização em moinho mecânico de alta energia de modificar as propriedades catalíticas básicas e/ou a força dos sítios básicos presentes na superfície do catalisador. Com isso novos sítios básicos e sítios básicos mais fortes são formados, em virtude do processo de amorfização a que são submetidas às amostras, o que se refletiu diretamente nos resultados dos testes catalíticos promovidos por essas amostras.

Finalmente queremos salientar que desenvolvemos um processo eficiente, via reação de condensação em fase gasosa, que pode, acreditamos ser estendido a outros sistemas similares.