

OBTENÇÃO DE SnO₂ NANOESTRUTURADO DE ALTA ÁREA ESPECÍFICA

Aluno: Raquel Henriques Flinker
Orientadora: Silvana Braun

Introdução

O óxido de estanho vem se destacando devido ao seu desempenho como suporte para catalisadores em algumas reações. Verifica-se que são poucos os trabalhos relatando métodos químicos de obtenção de SnO₂ [1]; além disso, não existem trabalhos estudando como os parâmetros de síntese podem influenciar a textura do óxido obtido. A ciência de formação de precipitados indica que esses parâmetros podem influenciar significativamente as propriedades texturais de sólidos.

Objetivos

Estudar o efeito dos parâmetros de síntese, tais como o tempo e a temperatura de reação, o modo de contato dos reagentes, o método de envelhecimento do precipitado formado, e o protocolo de calcinação, sobre a textura, ou seja, a área específica, a forma e o tamanho das partículas de SnO₂ obtido a partir de métodos químicos, esperando-se, com isso, obter óxido de estanho nanoestruturado e de elevada área específica.

Metodologia

O projeto foi desenvolvido em, basicamente, duas etapas: síntese e caracterização.

1. Síntese dos SnO₂ a partir de diferentes procedimentos.

1a. Síntese do SnO₂ a partir do ataque do Sn⁰ com HNO₃

Procedimento padrão

Neste método, grãos de estanho metálico foram atacados por solução aquosa de ácido nítrico mantendo-se a mistura sob agitação por 24 h em temperatura ambiente, liberando dióxido de nitrogênio e formando um precipitado de óxido de estanho di-hidratado. O precipitado foi separado por centrifugação e lavado com água deionizada até o pH das águas de lavagem atingir valores entre 5 e 6. O sólido foi seco a 120 °C por uma noite e, a seguir, calcinado a 400 °C por 4 h, partindo-se da temperatura ambiente e utilizando-se uma razão de aquecimento de 15 °C min⁻¹. A amostra obtida foi denominada Sn-HNO₃-A.

1^a. Síntese modificada: *Verificação do efeito da temperatura durante o ataque ácido do Sn⁰.*

O mesmo procedimento padrão foi realizado nessa síntese, porém a etapa de agitação durante 24h foi realizada a 45 °C. Antes da etapa de calcinação, a massa sólida obtida foi dividida em duas partes, sendo uma parte calcinada conforme o procedimento padrão (amostra Sn-HNO₃-B), e a outra foi utilizada no preparo da amostra a seguir.

2^a. Síntese modificada: *Verificação do efeito da temperatura durante o ataque ácido do Sn⁰ e da razão de aquecimento durante a calcinação.*

A amostra reservada foi calcinada a 400 °C por 4 h, partindo-se da temperatura ambiente, mas com uma razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ (amostra Sn-HNO₃-C).

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

Uma outra amostra foi sintetizada seguindo o mesmo procedimento padrão, mas desta vez, a mistura foi mantida sob agitação durante 9 h e aquecida a 45 °C (amostra Sn-HNO₃-D).

1b. Síntese de SnO₂ a partir da reação de Sn⁺⁴ com NH₄OH

Procedimento padrão

Neste método, uma solução aquosa 0,25 mol L⁻¹ de SnCl₄ foi adicionada rapidamente, com o auxílio de uma bureta, a uma solução aquosa 9 mol L⁻¹ de NH₄OH sob agitação, formando um precipitado de Sn(OH)₄. O meio racional apresentou pH final igual a 9. Após lavagem, adicionou-se água ao precipitado e a mistura foi mantida em repouso em temperatura ambiente por 5 dias. Em seguida, o sobrenadante foi removido com auxílio de rotavapor e o sólido obtido foi seco a 115 °C por uma noite. Após secagem, o produto foi calcinado a 400 °C por 4 h com razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, partindo-se da temperatura ambiente. Obteve-se o óxido de estanho IV (amostra Sn-NH₄OH-A).

1^a. Síntese modificada: *Verificação do efeito do modo de adição das soluções.*

Utilizou-se uma solução de aproximadamente 4 mol L⁻¹ de NH₄OH e outra de 0,8 mol L⁻¹ de SnCl₄. Estas duas soluções foram vertidas rápida e simultaneamente em um béquer, formando um precipitado instantaneamente, o qual foi lavado até a água de lavagem atingir um valor de pH entre 6 e 7. As etapas de secagem e calcinação foram conforme o procedimento padrão (amostra Sn-NH₄OH-B).

2^a. Síntese modificada: *Verificação do efeito do tempo de reação.*

Baseando-se no trabalho de Chuah et al. [2] preparou-se uma solução 0,5 mol L⁻¹ de SnCl₄ e uma solução 5 mol L⁻¹ de NH₄OH. Então, adicionou-se, gota-a-gota, a solução de cloreto de estanho IV sobre a solução de NH₄OH com o auxílio de uma bureta, mantendo-se a mistura sob constante agitação. Verificou-se a formação imediata de um precipitado. Após a adição, o precipitado foi mantido sob agitação em um rotavapor por 2 dias num banho a 100 °C. O pH foi mantido em 10 utilizando-se solução aquosa 5 mol L⁻¹ de NH₄OH. Após, o precipitado foi separado por centrifugação, lavado 10 vezes com água deionizada, seco por 24 h a 100 °C, e a seguir, calcinado conforme o procedimento padrão (amostra Sn-NH₄OH-C).

2. Caracterização das amostras de SnO₂ obtidas.

As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de adsorção de nitrogênio para medidas de área específica e distribuição de volume de poros e difração de raios-X (DRX).

Conclusões

Os resultados das medidas de área específica e distribuição de volume de poros mostraram que todas as amostras obtidas a partir do primeiro método apresentam difratogramas característicos do sistema cristalino tetragonal da cassiterita, são mesoporosas, e apresentam valores de área específica e de tamanho de cristais bastante próximos. Esses resultados evidenciaram também que o SnO₂ obtido por esse método apresenta área específica baixa e que as alterações efetuadas no procedimento padrão não promoveram um aumento da área específica, conforme desejado. Por outro lado, as amostras obtidas a partir do segundo método também se cristalizaram na fase cassiterita, embora os resultados de adsorção de nitrogênio evidenciaram que os valores de área específica são maiores que os das amostras obtidas pelo primeiro método. Além disso, verificou-se que os parâmetros desta síntese de fato influenciam tanto o valor da área específica quanto a distribuição de tamanho de poros.

Referências

- 1 - SERGENT, N.; GÉLIN, P.; PÉRIER-CAMBY, L.; PRALIAUD, H.; THOMAS, G.; Preparation and characterization of high surface area stannic oxides: structural, textural and semiconducting properties. **Sensors Actuators B**, 84, 176, 2002.
- 2 - CHUAH, G. K.; JAENICKE, S.; CHEONG, S.A., CHAN, K.S., The influence of preparation conditions on the surface area of zirconia. **Applied Catalysis A: General**, 145, 267, 1996.