

OBTENÇÃO DE SnO₂ NANOESTRUTURADO DE ALTA ÁREA ESPECÍFICA

Aluno: Raquel Henriques Flinker
Orientadora: Silvana Braun

Introdução

A nanociência vem se destacando como uma das mais interessantes e promissoras áreas para o desenvolvimento tecnológico deste século, e está diretamente relacionada a materiais nanoestruturados, ou seja, aqueles que se apresentam, pelo menos em uma dimensão, com tamanho da ordem de nanômetros (10^{-9} m) [1]. Esses materiais apresentam propriedades físico-químicas diferenciadas com relação às de outros materiais devido ao seu tamanho reduzido, as quais são conhecidas como “efeitos quânticos de tamanho (confinamento)”, cuja origem está diretamente relacionada ao tipo de ligação química no cristal. Dentre essas propriedades, pode-se destacar as semicondutoras e catalíticas, que são muito importantes devido às vastas aplicações tecnológicas.

Considerando-se as aplicações em catálise, óxidos nanoestruturados ocupam um lugar de destaque, principalmente quando apresentam elevada área específica. De fato, para catalisadores metálicos que utilizam esses óxidos como suportes, a possibilidade de obtenção de espécies ativas com diferentes reatividades depende das propriedades físico-químicas das partículas que compõem esses óxidos. Sendo assim, nos últimos anos, o intenso interesse despertado pela nanociência tem sido impulsionado pelo desenvolvimento de métodos de síntese capazes de controlar o tamanho das partículas formadas, donde se destacam os óxidos metálicos, como o SnO₂.

O óxido de estanho é utilizado nas mais diversas aplicações, desde pigmento para tintas até sensores de gás. Recentemente, esse óxido também vem se destacando devido ao seu desempenho como suporte para catalisadores em algumas reações, tais como, a redução catalítica seletiva de NO por hidrocarbonetos, a oxidação seletiva de éter dimetílico e de metanol a formaldeído, e a oxidação catalítica de CO, dentre outras.

Vários procedimentos de síntese de SnO₂ estão descritos na literatura, dentre os quais, podem ser citados vários métodos físicos ou químicos: sol-gel, condensação em fase gasosa, deposição química em fase vapor, pirólise, microemulsão, oxidação do metal, entre outras. De fato, em quaisquer desses métodos, é importante um controle dos parâmetros durante o procedimento de síntese. Entretanto, não existem trabalhos estudando a influência de desses parâmetros, tais como: tempo e a temperatura de reação, o modo de contato dos reagentes, o protocolo de calcinação, etc., na textura dos óxidos obtidos. [2]

Objetivos

Estudar o efeito dos parâmetros de síntese, tais como o tempo e a temperatura de reação, o modo de contato dos reagentes, 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

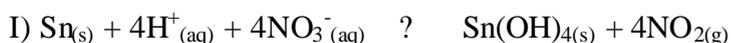
O projeto foi desenvolvido em, basicamente, duas etapas: síntese e caracterização.

1. Síntese dos SnO₂ a partir de diferentes procedimentos.

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

Procedimento padrão

Nesse método grãos de estanho metálico são atacados por solução aquosa de ácido nítrico, liberando dióxido de nitrogênio e formando um precipitado branco de óxido de estanho hidratado. Após lavagem e secagem, o precipitado é calcinado, dando origem ao óxido de estanho IV desejado. As reações propostas para esse método de preparo de SnO₂ são mostradas a seguir:



Partindo-se dessas informações da literatura, uma primeira síntese foi realizada a partir da adição de cerca de 0,14 mol de estanho metálico a 0,96 mol de HNO₃ (aq) e mantendo-se a mistura sob agitação por 24 h em temperatura ambiente. O precipitado branco formado foi separado por centrifugação e lavado com água deionizada até o pH das águas de lavagem atingir valores entre 5 e 6. O sólido foi seco em estufa a 120 °C por uma noite e, a seguir, calcinado a 400 °C por 4 h, partindo-se da temperatura ambiente e utilizando-se uma razão de aquecimento de 15 °C min⁻¹. Desta forma, foi obtido o óxido de estanho na forma de pó. Essa amostra foi denominada Sn-HNO₃-A.

Foram realizadas outras sínteses seguindo-se, basicamente, esse procedimento, mas alterando-se fatores como temperatura, tempo da reação, e razão de aquecimento durante a calcinação, a fim de verificar como essas alterações influenciavam características físico-químicas do SnO₂.

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

Aproximadamente 0,01 mol de estanho metálico foi adicionado a 0,09 mol de HNO₃ (aq). Novamente a mistura foi mantida sob agitação durante 24 h, porém com aquecimento de 45 °C. O precipitado formado foi separado por centrifugação, lavado e seco conforme descrito no procedimento padrão. Uma parte do sólido assim obtido foi calcinada a 400 °C por 4 h, partindo-se da temperatura ambiente, com uma razão de 15 °C min⁻¹. A amostra assim preparada foi denominada Sn-HNO₃-B. A outra parte do sólido foi utilizada no preparo 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.*

Foi utilizada a outra parte do sólido preparado na etapa anterior, a qual foi calcinada a 400 °C por 4 h, partindo-se da temperatura ambiente, mas, desta vez, com uma razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, originando a amostra denominada Sn-HNO₃-C.

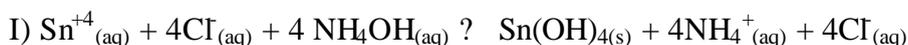
3^a. Síntese modificada: *Verificação do efeito da temperatura durante o ataque ácido do Sn⁰ e do tempo de reação.*

Uma outra amostra foi sintetizada partir da adição de, aproximadamente, 0,01 mol de estanho metálico a 0,6 mol de ácido nítrico. Desta vez, a mistura foi mantida sob agitação durante 9 h e aquecida a 45 °C. O precipitado formado foi separado por centrifugação, lavado, seco e calcinado conforme descrito no procedimento padrão. Essa amostra foi denominada Sn-HNO₃-D.

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

Procedimento padrão

O preparo das amostras deste método foi feita com a adição de uma solução aquosa de SnCl₄ a uma solução aquosa de NH₄OH, formando um precipitado branco e gelatinoso de Sn(OH)₄. Este precipitado foi, então, lavado, seco e calcinado para originar o SnO₂. As reações propostas para esse método de preparo de SnO₂ são mostradas a seguir:



Deve-se ressaltar que este método apresenta uma dificuldade experimental relacionada ao manuseio do SnCl₄, o qual se apresenta, nas condições normais de temperatura e pressão, como um líquido bastante volátil, e além disso, é bastante tóxico.

Para a síntese de SnO₂ por esse método (amostra padrão), preparou-se uma solução aquosa, aproximadamente, 0,25 mol L⁻¹ de SnCl₄, que se apresentou incolor. Rapidamente, com o auxílio de uma bureta, foi adicionado 0,27 mol de NH₄OH à solução de SnCl₄ sob agitação. Houve formação de um precipitado branco instantaneamente e a mistura apresentou pH final igual a 9. Durante o procedimento de centrifugação observou-se que após um determinado número de lavagens, o precipitado não mais se separava do sobrenadante. Dessa forma, a mistura foi mantida em repouso em temperatura ambiente por 5 dias. Em seguida, a solução sobrenadante foi removida com auxílio de rotavapor e o sólido obtido foi seco a 120 °C por uma noite em estufa. 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, então, o óxido de estanho IV na forma de pó. Esta amostra foi denominada Sn-NH₄OH-A

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

Como modificação desse método, foram preparadas uma solução, aproximadamente, 4 mol L⁻¹ de NH₄OH e outra 0,8 mol L⁻¹ de SnCl₄. Estas duas soluções foram vertidas rápida e simultaneamente em um béquer, formando um precipitado gelatinoso branco instantaneamente. O precipitado foi lavado até a água de lavagem atingir um valor de pH entre 6 e 7. Então, a amostra foi seca e calcinada conforme o procedimento padrão deste método, gerando a amostra denominada Sn-NH₄OH-B.

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

Esta alteração baseou-se no trabalho de Chuah et al. [3]. Em seus estudos, os autores prepararam zircônia a partir da hidrólise de cloreto de zircônio com NH₄OH e conseguiram obter zircônia de alta área superficial através da utilização de uma etapa de envelhecimento, ou seja, um aumento no tempo da reação, durante o preparo da amostra.

No presente trabalho, foram preparadas 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 branco gelatinoso. Após a adição, o precipitado foi mantido sob agitação em um rotavapor por 2 dias num banho de óleo a 100 °C. O pH foi monitorado e mantido igual a 10, utilizando-se solução aquosa 5 mol L⁻¹ de NH₄OH. Após essa etapa de envelhecimento, o precipitado foi separado por centrifugação, lavado com água deionizada, sendo posteriormente seco em estufa por 24 horas a 100 °C. O produto foi, então, calcinado conforme o procedimento padrão obtendo-se o óxido de estanho IV na forma de pó. Essa amostra foi denominada 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 (BET) e distribuição de volume de poros (BJH) e de difração de raios-X (DRX).

Resultados

Os resultados das medições de área específica e distribuição de volume de poros mostraram que todas as amostras obtidas a partir do primeiro método, aquele que se utilizou do ataque do Sn⁰ com HNO₃, são mesoporosas (Figura 1), e apresentam valores de área específica bastante próximos. Esses resultados evidenciaram também que o SnO₂ obtido por esse método (amostra Sn-HNO₃-A) apresenta área específica baixa e que as alterações efetuadas no procedimento padrão não promoveram um aumento da área específica, conforme desejado.

Os difratogramas (Figura 2) permitiram a verificação do sistema cristalino tetragonal da cassiterita para todas as amostras preparadas por esse método. Também se verificou que os tamanhos de cristais, calculados pela equação de Debye-Scherrer, apresentam valores muito próximos.

Os valores de área específica e de tamanho de cristais estão dispostos na Tabela 1, juntamente com os parâmetros que foram alterados com relação ao procedimento padrão.

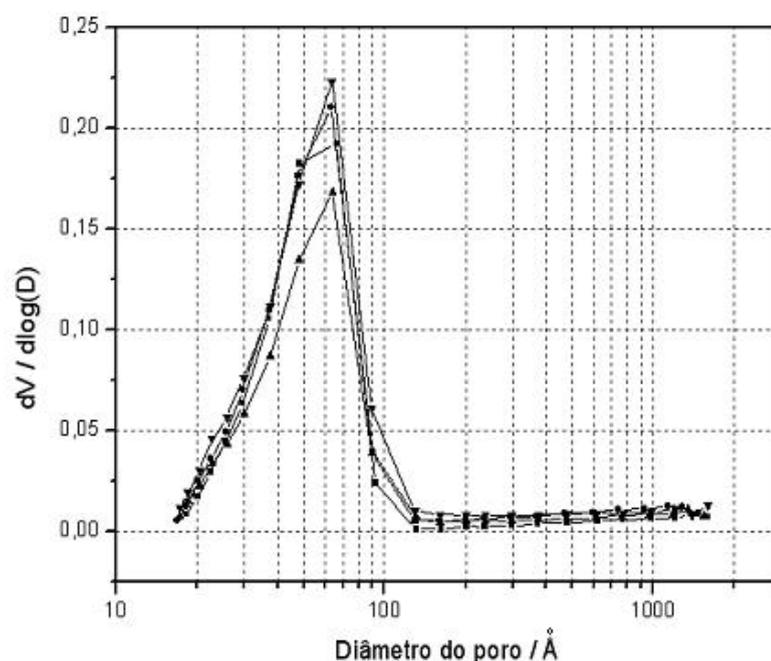


Figura 1: Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas às amostras Sn-HNO₃-A (∇), Sn-HNO₃-B (\circ), Sn-HNO₃-C (\square) e Sn-HNO₃-D (\blacktriangledown)

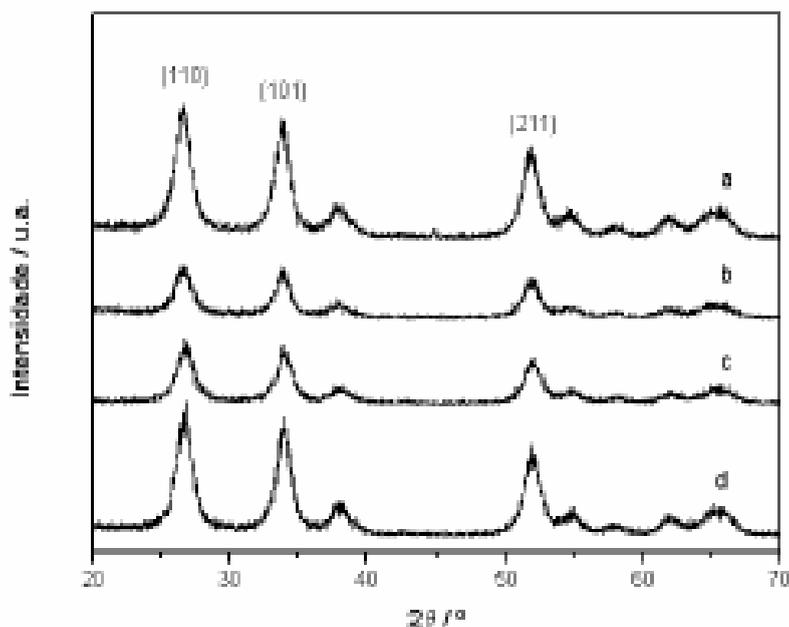


Figura 2 - Difratomogramas das amostras preparadas a partir do ataque de Sn⁰ com HNO₃: Sn-HNO₃-A (a), Sn-HNO₃-B (b), Sn-HNO₃-C (c) e Sn-HNO₃-D (d)

Tabela 1: Parâmetros de síntese e resultados obtidos para as amostras de SnO₂ preparadas a partir do ataque do Sn⁰ com HNO₃.

Amostra	Tempo de reação	Temperatura da reação	Razão de aquecimento na calcinação	Área específica / m ² .g ⁻¹	Tamanho médio de cristais /nm
Sn-HNO ₃ -A	24	Ambiente	15 °C min ⁻¹	50	6,1
Sn-HNO ₃ -B	24	45 °C	15 °C min ⁻¹	55	5,9
Sn-HNO ₃ -C	24	45 °C	5 °C min ⁻¹	61	6,4
Sn-HNO ₃ -D	9	45 °C	15 °C min ⁻¹	46	6,4

Considerando-se as amostras de SnO₂ obtidas pelo segundo método, ou seja, a partir da reação de Sn⁴⁺ com NaOH, os resultados de adsorção de nitrogênio evidenciaram que os valores de área específica são maiores que os das amostras obtidas a partir da reação de estanho metálico com ácido nítrico. Além disso, verificou-se que as amostras também são mesoporosas e que os parâmetros desta síntese de fato influenciam, tanto o valor da área específica, quanto a distribuição de tamanho de poros (Figura 3).

Os difratogramas (Figura 4) das amostras de SnO₂ obtidas a partir do segundo método mostraram que todas se cristalizaram na fase cassiterita.

A Tabela 2 mostra os parâmetros variados para a obtenção das amostras sintetizadas, e os respectivos valores de área específica e de tamanho de cristais de SnO₂ obtidos.

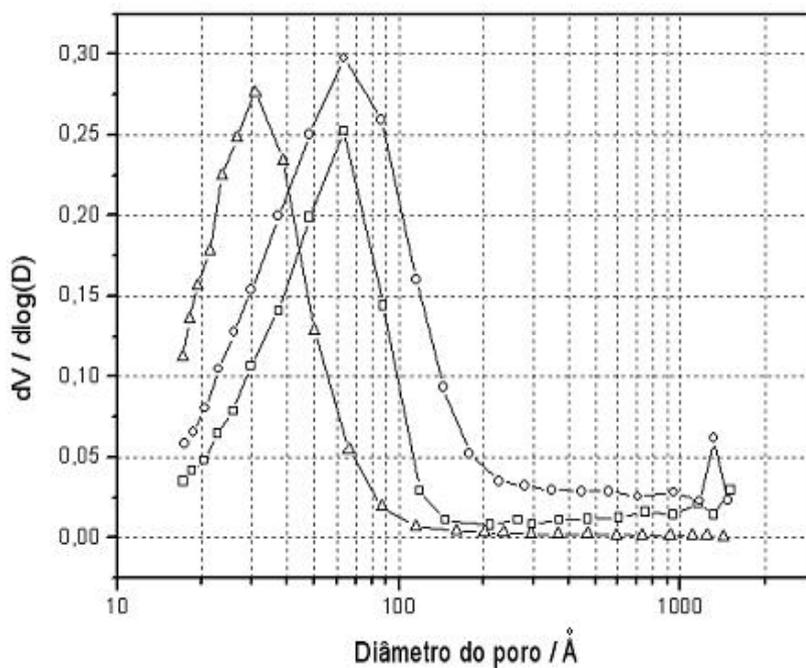


Figura 3 :Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas às amostras Sn-NH₄OH-A (?), Sn-NH₄OH-B(○) e Sn-NH₄OH-C(△).

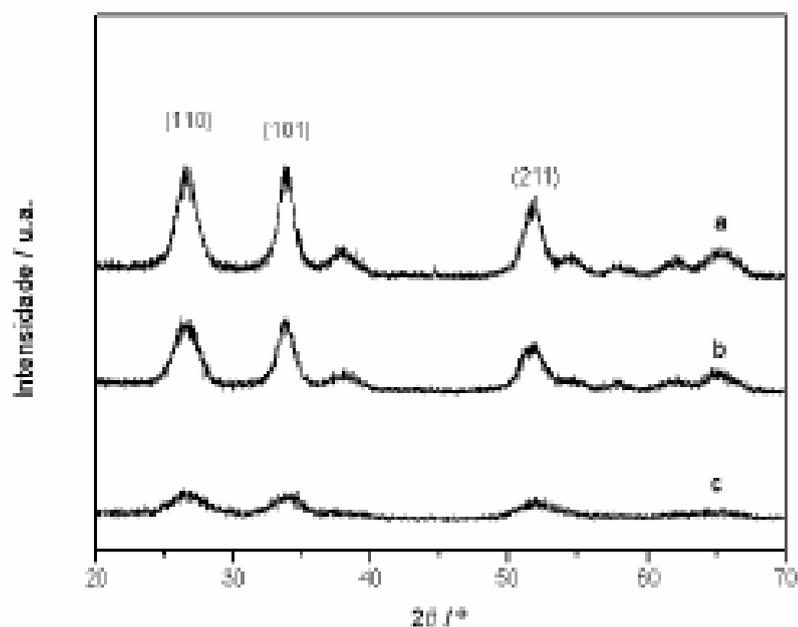


Figura 4 - Difratomogramas das amostras preparadas a partir da reação entre Sn⁺⁴ e NH₄OH : Sn-NH₄OH-A (a), Sn-NH₄OH-B (b), Sn-NH₄OH-C (c)

Tabela 2: Parâmetros de síntese e resultados obtidos para as amostras de SnO₂ preparadas a partir da reação de Sn⁺⁴ com NH₄OH.

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

Conclusões

O método de obtenção de SnO₂ a partir da reação entre Sn⁺⁴ e NH₄OH foi influenciado pelas alterações realizadas e apresentou o maior resultado de área específica (142 m² g⁻¹). A temperatura e o tempo da reação parecem ser os parâmetros que mais afetaram as propriedades dos SnO₂ no segundo método. Observou-se que todas as amostras são mesoporosas e apresentam difratogramas característicos do sistema cristalino tetragonal da cassiterita.

Referências

- 1 - ANDRIEVSKI, R. A.; GLEZER, A. M.; Size effects in properties of nanomaterials. **Scripta Materialia**, 44, 1621, 2001.
- 2 - 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.
- 3 - 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.