

102-039

ÓXIDO DE ESTANHO SULFATADO PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE HETEROGÊNEA

Alves-rosa, M.A.(1); Santilli, C.V.(1); Pulcinelli, S.H.(1);

Instituto de Química/UNESP - Araraquara(1); Instituto de Química/UNESP - Araraquara(2); Instituto de Química/UNESP - Araraquara(3);

Óxidos metálicos sólidos com superfície ácida têm sido muito explorados em sistemas catalíticos visando substituir os catalisadores homogêneos convencionais para evitar problemas de corrosão e danos ambientais, e devido à fácil separação de reagentes e produtos da reação. A natureza ácida do SnO₂ sulfatado permite sua aplicação em diversas reações de interesse industrial, como as desidratações e transesterificações. As interações entre os grupos sulfato e as nanopartículas de SnO₂ estabilizam os cristalitos em pequenas dimensões, mantendo a superfície sem agregações e atuando como um direcionador da estrutura porosa. Grupos sulfato aumentam a acidez do óxido de estanho devido à formação de sítios ácidos de Brønsted e Lewis na estrutura, em que os grupos S=O atuam removendo elétrons e tornando maior a força ácida do Sn⁴⁺ por efeitos indutivos. O processo envolvido na inserção de grupos sulfato em óxidos compreende o ponto central na obtenção das características finais nos materiais. O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de uma nova rota para sulfatação direta do óxido de estanho, considerando que a maioria emprega o método de impregnação úmida que demanda maior tempo devido às diversas etapas envolvidas no processo. A preparação consiste em incorporar o sulfato durante a síntese das nanopartículas de óxido de estanho pelo processo sol-gel. Tetracloro de estanho pentahidratado (SnCl₄.5H₂O) foi dissolvido em etanol (1,5 mol/L) e as reações de hidrólise e condensação foram conduzidas em temperatura ambiente sob agitação magnética pela adição de água à solução precursora na proporção molar H₂O:Sn⁴⁺ de 100:1, seguida de aquecimento até 70°C e mantida sob agitação por 60 minutos. A sulfatação do óxido de estanho foi promovida pela adição de ácido sulfúrico à água empregada na síntese das partículas (no processo descrito acima) nas quantidades condizentes com as proporções Sn⁴⁺:SO₄²⁻ de 1:1, 5:1, 10:1 e 15:1. Os resultados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) mostraram o desdobramento dos modos de vibração em três bandas na região entre 960 e 1140 cm⁻¹ que correspondem à presença de sulfatos uni e bidentados ligados ao metal, comprovando a sulfatação do óxido de estanho. Estes grupos sulfatos quando ligados na estrutura atraem elétrons e formam fortes sítios ácidos de Lewis no metal. O diâmetro hidrodinâmico das partículas observado por espalhamento quase elástico de luz (QELS) sofre consideráveis mudanças quando sulfato é incorporado na síntese, e aumentam de tamanho em maiores quantidades de sulfato, de 20 nm na razão Sn⁴⁺:SO₄²⁻ 10:1 para 90 nm em 1:1 apontando a formação de diferentes tipos de partículas ou agregados. As análises por difração de raios X dos pós das cerâmicas secas a 100°C apontam picos de difração característicos do óxido de estanho. Áreas de superfície em torno de 130 m²/g são alcançadas pelo tratamento térmico do gel a 550°C. Desta maneira, o procedimento proposto de sulfatação direta das cerâmicas de óxido de estanho foi bem sucedido e com a presença de poros no material, aumentando a área de superfície e acessibilidade aos sítios ativos, apresenta potencial para emprego em catálise heterogênea.