



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Filtro Cerâmico - Uso como suporte do SrSnO_3 : para aplicação em catálise

Rosa Maria de Medeiros Marinho

**Tese de Doutorado apresentada a Universidade Federal
da Paraíba para obtenção do grau de Doutor**



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Filtro Cerâmico - Uso como suporte do SrSnO₃: para aplicação em catálise

Rosa Maria de Medeiros Marinho

**Tese de Doutorado apresentado ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica da
Universidade Federal da Paraíba,
em cumprimento as exigências para
obtenção do grau de Doutor**

Orientadores: Prof. Dr. Severino Jackson Guedes de Lima

Prof. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

João Pessoa - Paraíba

março de 2011

M338ff Marinho, Rosa Maria de Medeiros.

Filtro cerâmico - uso como suporte do SrSnO_3 : para aplicação em catálise / Rosa Maria de Medeiros Marinho. - - João Pessoa : [s.n.], 2011.
138f. : il.

Orientadores: Severino Jackson Guedes de Lima e Lêda Maria Garcia dos Santos.
Tese(Doutorado) – UFPB/CT.

1. Engenharia Mecânica. 2. Cerâmica porosa. 3. Fotocatálise. 4. Perovskita. 5.
Corante têxtil

UFPB/BC

CDU: 621(043)

**FILTRO CERÂMICO - USO COMO SUPORTE DO SrSnO_3 :PARA
APLICAÇÃO EM CATÁLISE**

por

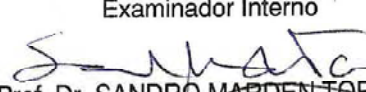
Rosa Maria de Medeiros Marinho

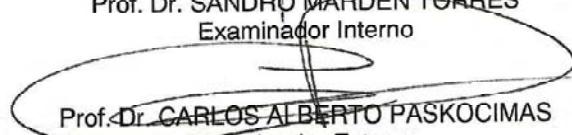
Tese aprovada em 14 de março de 2011

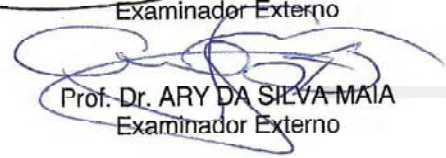

Prof. Dr. SEVERINO JACKSON GUEDES DE LIMA
Orientador


Prof. Dr. IEDA MARIA GARCIA DOS SANTOS
Orientador


Prof. Dr. RODINEI MEDEIROS GOMES
Examinador Interno


Prof. Dr. SANDRO MARDEN TORRES
Examinador Interno


Prof. Dr. CARLOS ALBERTO PASKOCIMAS
Examinador Externo


Prof. Dr. ARY DA SILVA MAIA
Examinador Externo

Dedico este trabalho aos meus pais Fernando e Joana, minha querida Bibia (in memoriam) cuja presença estará sempre viva em meu coração, que caminharam comigo ao longo dessa jornada, me ensinando a amar e respeitar o próximo.

Em especial, ofereço esta conquista a Prof^a Dr^a Iêda Garcia com a mais profunda admiração e respeito.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pelo dom da vida e a certeza da sua presença viva no coração de quem o procura.

Aos meus orientadores, Profa Dr^a Iêda Maria Garcia dos Santos e Prof. Dr. Severino Jackson Guedes de Lima, pela orientação, apoio, amizade e confiança, que depositaram em mim;

Ao Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza (Coordenador do LACOM), pela sua cordialidade e confiança para que eu desenvolvesse o trabalho de Tese no laboratório de combustíveis da UFPB;

Ao Prof. Dr. Ary Maia da Silva, por sua atenção e disponibilidade na realização dos testes catalíticos e nas discussões dos resultados;

Universidade Regional do Cariri (URCA), em nome do Departamento de Matemática Pura e Aplicada que concedeu a liberação para realização desse trabalho e em especial a secretária Fátima pelo incentivo e amizade.

À minha família, em especial aos meus irmãos Júnior, Diana, Fabiana e Fernanda e aos meus queridos sobrinhos Igor, Túlio, Tiago, Mel, Maria, Melina e Heitor que ainda vai nascer, a minha avó Rita Marinho, aos meus cunhados Toinho, Hidelfran e Jacilene por estarem presentes em minha vida em todos os momentos me alegrando e me fazendo ver a importância da família.

Aos meus queridos amigos do LACOM e do LSR: Dany, Cristiano, Anderson, Mary, André, Jeferson, Poliana, Márcia, Gabriel, Herbet, Jandilson, João, Maurinês, Silvana, Dora, Sávio, Daniele, Bruno, Soraia, Arnália, Manoel,

Vasco, Lécia, Ana Flávia, Cassandra, Fagner, Renata, Nataly, Raul, D. Lurdinha, Alone que estiveram presentes ao longo dessa jornada contribuindo com o meu crescimento científico e pessoal, e aos momentos de tantas alegrias e dificuldades que passamos juntos, muito obrigada a todos.

A Augusto Karol e Osvaldo Guedes, por toda amizade, paciência e confiança e o prazer de tê-los como amigos.

Aos meus amigos/as: Deborah, Cris, Cristina, Corrinha, Hênio, Cassimiro, Benhur, Rodolfo, Fred, Micheline, Betânia, Camila, Neta, Neuma, Adriana, Inácio, Som por desfrutarmos de uma grande amizade, e em especial a Francy e Cecília por ter me acolhido em sua casa nos momentos mais difíceis.

RESUMO

O presente trabalho consistiu na preparação de um filtro cerâmico catalítico, com base em uma cerâmica porosa reticulada usada como suporte para um catalisador com estrutura perovskita. O interesse nesses óxidos é devido à fácil modificação das suas propriedades catalíticas, em função da adequada seleção do cátion e também à sua estabilidade a altas temperaturas. O filtro cerâmico foi desenvolvido utilizando uma suspensão aquosa contendo matérias primas naturais (quartzo, feldspato e caulim) impregnada sobre uma espuma polimérica. Como catalisador foi utilizado o SrSnO_3 dopado com 10% Ni (em lugar do Sr^{2+} , do Sn^{4+} e em ambos), obtido pelo método dos precursores poliméricos. O filtro foi impregnado por 12 h na solução (SrSnO_3), com 1, 3 e 5 banhos, seco e posteriormente queimado em O_2 ($350\text{ }^\circ\text{C}$) e ar ($700\text{ }^\circ\text{C}$), para formação do filme de SrSnO_3 sobre o filtro. As amostras do filtro puro e impregnado ($\text{SrSnO}_3\text{:Ni}$) foram caracterizadas por fluorescência de raios X, difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman confocal, espectroscopia na região do infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura e EDS (espectroscopia de energia dispersiva). O resultado de DRX para o filtro puro apresentou as fases quartzo e mulita. Para o filtro suportado foi confirmada a presença da fase perovskita, sendo que com a dopagem observa-se diminuição na cristalinidade do filme a longo alcance. O MEV mostrou a deposição do filme sobre o filtro de forma não homogênea. As bandas alargadas (Raman e IV) não são identificadas facilmente, devido à sobreposição de picos tanto da matriz como do filme. Entretanto, é possível observar a entrada do Ni^{2+} no sítio do Sn^{4+} em todas as amostras. Com a introdução do Ni^{2+} no sistema observa-se uma desorganização a curto e longo alcance, confirmado no Raman e DRX. A partir dos testes fotocatalíticos, foi observado que o conjunto filtro:filme que chamamos de filtro catalítico mostrou atividade fotocatalítica na descoloração e na degradação do corante remazol amarelo, enquanto a fotólise e o uso do filtro puro permitem apenas a descoloração e com maior tempo de meia vida.

Palavras-Chave: Fotocatálise, perovskita, cerâmica porosa, corante têxtil

ABSTRACT

The present work consisted in the preparation of a ceramic filter, based on a reticulated porous ceramic, used as support for a catalyst with perovskite structure. The interest in these oxides is related to the easy modification of its catalytic properties, as a function of the adequate cation selection as well as to its high temperature stability. The ceramic filter was developed using an aqueous suspension containing natural raw materials (quartz, feldspar and kaolin) impregnated on a polymeric sponge. As catalyst, SrSnO₃ was used in pure form or doped with 10 % of Ni (replacing Sr²⁺, Sn⁴⁺ or both), obtained by the polymeric precursor method. The filter was impregnated for 12 h in solution (SrSnO₃), with 1, 3 and 5 baths, dried and sintered in O₂ (350 °C) and air (700 °C) atmospheres, leading to the formation of the SrSnO₃ film on the filter. Samples of pure and impregnated filters (SrSnO₃:Ni) were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction (XRD), Confocal Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, scanning electronic microscopy and EDS (energy dispersive spectroscopy). XRD results for the pure filter presented quartz and mulite. For the supported filter, the presence of the perovskita phase was confirmed, being observed the crystallinity decrease with doping. SEM showed the non homogeneous formation of the film deposited on the filter. Broad bands in Raman and infrared spectra were not easily identified due to superposition of the filter and film peaks. In spite of this, it was possible to observe the Ni²⁺ presence in Sn⁴⁺ site in all samples. Ni²⁺ doping led to a short and long range disorder, confirmed by Raman and XRD. According to the photocatalytic tests, it was observed that the system filter:film, the so called catalytic filter, presented photocatalytic activity in the discoloration and degradation of the yellow remazol dye, while photolysis and the of the pure filter led only to the discoloration, with a higher half life.

Key-words: Photocatalysis, perovskite, porous ceramic, textile dye

Sumário

1.	Introdução	1
2.	Objetivos	5
2.1.	Objetivo Geral.....	5
2.2.	Objetivos específicos.....	5
3.	Referencial Teórico	6
3.1.	Efluentes	6
3.2.	Catalisadores	8
3.2.1.	Fotocatálise	12
3.2.2.	Catalisadores aplicados à Fotocatálise	15
3.3.	Óxidos tipo Perovskita	16
3.3.1.	Estanato de Estrôncio – SrSnO_3	22
3.3.2.	Métodos de Síntese para obtenção do SrSnO_3	24
3.4.	Suporte Catalítico	27
3.4.1.	Filtro Cerâmico.....	32
3.4.2.	Método de Produção do Filtro Cerâmico	34
4.	Metodologia.....	39
4.1.	Produção do Filtro Cerâmico.....	39
4.2.	Preparação do Sistema Filtro:Catalisador.....	42
4.2.1.	Síntese do SrSnO_3	42
4.2.1.1.	Citrato de Estanho.....	43
4.2.1.2.	Síntese do $\text{SrSnO}_3\text{:Ni}$	44
4.2.2.	Impregnação da Solução $\text{SrSnO}_3\text{:Ni}$ (puro e dopado) sobre o Filtro Cerâmico	45
4.3.	Caracterização do Sistema Filtro:Catalisador.....	48
4.3.1.	Análise química por fluorescência de raios X (EFRX).....	48

4.3.2.	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)	48
4.3.3.	Espectroscopia Raman Confocal.....	49
4.3.4.	Difração de raios X (DRX).....	50
4.3.5.	Microscopia eletrônica de varredur (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	51
4.4.	Teste catalítico	52
5.	Resultados e Discussões	54
5.1.	Otimização do processamento do Filtro Cerâmico	54
5.2.	Otimização da deposição do catalisador no filtro cerâmico.....	58
5.3.	Caracterização do sistema filtro:catalisador.....	60
5.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	62
5.5.	Difração de raios-X (DRX)	70
5.6.	Espectroscopia Raman Confocal.....	78
5.7.	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)	88
5.8.	Avaliação da Fotocatálise	93
6.	Conclusão	101
7.	Referências Bibliográficas.....	103

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura cristalina da perovskita cúbica ABX_3 : (a) cátion A na origem; (b) cátion B (centro do octaedro) na origem. (PEREZ, 2000).	18
Figura 2. Modelo da estrutura ortorrômbica do $SrSnO_3$ (Pbnm), reportando os clusters octaedro SnO_6 e dodecaedro SrO_{12} (BOHNEMANNA et al. 2009).	23
Figura 3. Esquema representativo das reações desenvolvidas no Método dos Precursores Poliméricos.	26
Figura 4. Espuma cerâmica de Al_2O_3 desenvolvido pelo método de gelcasting (LUYTEN J. et al. 2009).	35
Figura 5. Espuma cerâmica produzida pelo método da bolha de espaços vazios/esferas ocas (LUYTEN et al. 2009).	35
Figura 6. Espuma cerâmica produzida pelo método de impregnação em espuma polimérica (LUYTEN et al. 2009).	36
Figura 7. Esquema do processo que envolve: produção do filtro, síntese $SrSnO_3:Ni$, impregnação suporte/perovskita e caracterização.	47
Figura 8. Estrutura molecular do corante remazol amarelo ouro (CERVANTE et al. 2009).	53
Figura 9. Resultado da resistência à compressão do filtro cerâmico da amostra C.	56
Figura 10. Resistência a compressão em relação a composição das massas.	56
Figura 11. DRX da matriz cerâmica (filtro).	58
Figura 12. Micrografias ilustrando filmes formados sobre o filtro em diferentes condições de viscosidade da resina e tempo de impregnação: (a), (b), (c), (d) e (f). ..	59
Figura 13. Micrografias ilustrando filmes formados sobre o filtro puro e com 1, 3 e 5 banhos: (a) Filtro Puro (b) $F1SrSnO_3$ (c) $F3SrSnO_3$ e (d) $F5SrSnO_3$	63
Figura 14. Micrografias ilustrando filmes formados sobre o filtro puro/ $SrSnO_3:Ni^{2+}$, com 5 banhos: (a) $5FNiSr$ (b) $5FNiSn$ e (c) $5FSrNiSn$	64

Figura 15. Micrografias e EDS ilustrando filmes formados sobre o filtro e os respectivos elementos, para 1 banho, de acordo com a seqüência acima: (a) Filtro puro (b) F1SrSnO ₃ (c) F1NiSn, (d) F1NiSr e (e) F1SrNiSn.....	67
Figura 16. EDS ilustrando filmes formados sobre o filtro e os respectivos elementos: (a) Filtro puro (b) F1SrSnO ₃ (c) F3SrSnO ₃ (d) F5SrSnO ₃	68
Figura 17. Mapeamento mostrando os elementos químicos presente no filtro cerâmico e no filme (SrSnO ₃).....	69
Figura 18. DRX do suporte/filme (a) Filtro Puro (FP) (b) FP/SrSnO ₃ – superfície (c) FP/SrSnO ₃ – centro.	71
Figura 19. Difractogramas de raios-X com ângulo rasante: (a) Filtro Puro (b) F1SrSnO ₃ (c) F3SrSnO ₃ e (d) F5SrSnO ₃	72
Figura 20. DRX dos sistemas FNiSr (a) Filtro Puro (b) 1FNiSr (c) 3FNiSr e (d) 5FNiSr	74
Figura 21. DRX dos sistemas FNiSn (a) Filtro Puro (b) 1FNiSn (c) 3FNiSn e (d) 5FNiSn.....	75
Figura 22. DRX dos sistemas FSrNiSn (a) Filtro Puro (b) 1FSrNiSn (c) 3FSrNiSn e (d) 5FSrNiSn.....	75
Figura 23. Avaliação da cristalinidade do material impregnado (filme) no filtro (a) FSrNiSn (b) FSrSnO ₃ (c) FNiSn e (d) FNiSr.....	77
Figura 24. Valores da largura à meia altura – FWHM (a) FSrNiSn (b) FSrSnO ₃ (c) FNiSn e (d) FNiSr.	78
Figura 25. Espectros de Raman confocal (a) filtro puro (b) F1SrSnO ₃ (c) F3SrSnO ₃ e (d) F5SrSnO ₃	80
Figura 26. Ampliação do Raman na região de 300 a 900 cm ⁻¹ da amostra F1SrSnO ₃	84
Figura 27. Espectros de Raman confocal para o sistema SrSnO ₃ :Ni com 1 banho (a) F1SrNiSn (b) F1NiSn (c) F1NiSr.....	85
Figura 28. Espectros de Raman confocal para o sistema SrSnO ₃ :Ni com 3 banhos...	87

Figura 29. Espectros de Infravermelho (a) Filtro Puro (F) (b) Sistema F/SrSnO ₃ (1 banho) (c) Sistema F/SrSnO ₃ (3 banhos) (d) Sistema F/SrSnO ₃ (5 banhos).....	90
Figura 30. Espectros de Infravermelho do sistema filtro/SrSnO ₃ com Ni ²⁺ em Sn ⁴⁺ com 3 banhos (a) Filtro Puro (F) (b) FNiSn (c) FNiSr (d) FSrNiSn.....	93
Figura 31. Espectros do remazol no UV-Vis, antes e após fotocatalise.	97
Figura 32. Ajuste linear para a degradação do corante remazol assumindo cinética de primeira ordem.....	99
Figura 33. Tempo de meia-vida para a degradação do corante remazol.....	100

Lista de Tabelas

Tabela 1. Exemplos de catalisadores heterogêneos e suas funções catalíticas (GOMES, 1999).....	9
Tabela 2. Composição da massa cerâmica.....	40
Tabela 3. Precursores utilizados na síntese do SrSnO ₃	42
Tabela 4. Variação da viscosidade (SrSnO ₃) e o tempo de impregnação (suporte/catalisador).....	45
Tabela 5. Catalisadores utilizados para o teste de descoloração do corante Remazol Amarelo Ouro RNL.....	52
Tabela 6. Caracterização mecânica dos filtros sinterizados	55
Tabela 7. Resultados de Espectroscopia de Fluorescência de raios-X do sistema: filtro puro/SrSnO ₃ (1, 3 e 5 banhos).....	61
Tabela 8. Resultados de Espectroscopia de Fluorescência de raios-X do sistema: filtro puro/Ni ²⁺ substituindo o Sr ²⁺ (1, 3 e 5 banhos).....	61
Tabela 9. Resultados de Espectroscopia de Fluorescência de raios-X do sistema: filtro puro/Ni ²⁺ substituindo o Sn ⁴⁺ (1, 3 e 5 banhos).....	61
Tabela 10. Resultados de Espectroscopia de Fluorescência de raios-X do sistema: filtro puro/Ni ²⁺ substituindo o Sr ²⁺ e o Sn ⁴⁺ (1, 3 e 5 banhos).....	62
Tabela 11. Freqüências (cm ⁻¹) das bandas de absorção do Raman confocal, com suas respectivas atribuições.....	82
Tabela 12. Freqüências (cm ⁻¹) das bandas de absorção do IR, com suas respectivas atribuições.....	89
Tabela 13. Eficiência na atividade fotocatalítica dos filtros catalíticos.....	94
Tabela 14. Absorbância do remazol em 410 nm para os tempos 0-3 h.....	97
Tabela 15. Parâmetros para o ajuste linear para ln(Abs _t /Abs _{t=0}) versus o tempo.....	98

1. Introdução

Os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e freqüentes, principalmente devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Com estes ingredientes os problemas devido à ação antrópica têm atingido dimensões catastróficas, podendo ser observadas através de alterações na qualidade do solo, ar e água. Sem dúvida, a contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna (KUNZ et al. 2002).

A poluição do meio ambiente por efluentes industriais tem aumentado gradativamente nas últimas décadas, tornando-se um grave problema social e ambiental. Em geral, os resíduos produzidos têm composição diversificada e frequentemente contêm poluentes tóxicos e resistentes aos sistemas convencionais de tratamento (SALGADO et al. 2009).

Dentro deste contexto, o setor têxtil apresenta um especial destaque, uma vez que o grande parque industrial instalado gera grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental KUNZ et al (2002).

Há uma crescente necessidade de aprimorar os processos de produção industrial, racionalizar as formas de utilização de energia e desenvolver métodos de obtenção de produtos com menor impacto ambiental, levando desta forma a inovações tecnológicas.

Essa necessidade deve-se ao fato de que cerca de 90% dos produtos de transformação da indústria química utilizam catalisadores em alguma etapa de sua produção. Essa utilização é ainda superior quando se considera as

reações de controle ambiental, como a utilização de catalisadores em veículos automotores, que é um importante exemplo do emprego de processos catalíticos no controle da emissão de poluentes.

O desenvolvimento desses novos materiais, para utilização nos mais diversos setores industriais, tem despertado enorme interesse por parte dos pesquisadores. Estes materiais, associados a novas estruturas, podem ser aplicados ao processo de catálise que ativam pequenas quantidades de substâncias, dando origem a transformações químicas sem serem consumidas no processo.

Por sua vez, as reações catalíticas heterogêneas, isto é, as que ocorrem com a participação de interface, constituem um dos tópicos mais importantes da físico-química de superfícies (SOJKA et al. 2000).

A atividade catalítica de uma superfície sólida depende da capacidade desta em adsorver as moléculas reagentes e da forma como essas moléculas são adsorvidas. Estas propriedades dependem da natureza do catalisador. Um dos principais fatores relacionados com a atividade catalítica é a área da superfície do catalisador. Quanto maior for a área, maior o número de moléculas adsorvidas e, assim, o catalisador atuará mais eficientemente.

A utilização de um suporte ou carreador para a fase ativa proporciona maior resistência mecânica e a distribuição homogênea do composto ativo, possibilitando a obtenção de elevados valores de área superficial ativa (ANJOS, 2004).

Uma alternativa aos pós tradicionalmente aplicados como suportes é a cerâmica porosa, que possui uma estrutura singular, resultante da associação adequada entre matérias-primas e processamento cerâmico (MULLER et al.

2009). O uso de materiais porosos como suporte para o catalisador pode ser uma excelente alternativa aos materiais normalmente utilizados, principalmente em função do seu baixo custo, facilidade de fabricação e permeabilidade, e principalmente devido à facilidade no manuseio e reuso do filtro cerâmico, já que os pós precisam ser filtrados para serem separados do meio, enquanto o filtro é facilmente retirado da solução, lavado e reutilizado.

Em relação aos catalisadores, óxidos tipo perovskita são excelentes candidatos, e particularmente adequados para despoluição de gases exaustores. Eles podem ser considerados catalisadores de valor alternativo com metais nobres suportados (LEONTIOU et al. 2003).

A perovskita é uma das estruturas encontrada com mais frequência na física do estado sólido, e acomoda a maioria dos íons metálicos na tabela periódica com um número significativo de diferentes ânions. Estes sólidos vêm ganhando importância considerável no campo da cerâmica eletrônica, refratários, geofísica, astrofísica, aceleradores de partícula, reatores de fusão, catálise heterogênea entre outros (VERMA et al. 2009).

As diversas técnicas utilizadas na síntese dos catalisadores e dos suportes catalíticos, encontradas na literatura, levam à obtenção de materiais alternativos com diferentes propriedades, podendo um mesmo material ser um catalisador de álcoois ou de hidrocarbonetos, dependendo apenas do processamento utilizado. Sendo assim, alguns dos parâmetros mais importantes a serem observados no momento da escolha do método de síntese, são os que levem a um melhor controle de área superficial, tamanho de partículas e baixo grau de aglomeração (ALBUQUERQUE, 2004).

Nessa perspectiva, a proposta desse trabalho será produzir e caracterizar cerâmica porosa reticulada (filtro cerâmico) a base de matérias primas naturais, e utilizá-lo como suporte para um catalisador, no sistema $\text{SrSnO}_3:\text{Ni}$, com estrutura perovskita, sintetizado usando o método dos precursores poliméricos. A impregnação será realizada a partir da resina (SrSnO_3), observando as propriedades do conjunto suporte/catalisador.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Produzir um filtro cerâmico a base de matérias-primas naturais, como suporte para catalisador do tipo perovskita (SrSnO_3) dopado com níquel pelo método dos precursores poliméricos.

2.2. Objetivos específicos

- Produzir a cerâmica porosa reticulada (filtro cerâmico);
- Desenvolver a resina polimérica ($\text{SrSnO}_3\text{:Ni}$), com e sem dopagem, pelo método dos precursores poliméricos; utilizando-a como fase ativa do catalisador;
- Otimizar o processo de deposição do catalisador ($\text{SrSnO}_3\text{:Ni}$) ao suporte catalítico;
- Caracterizar sistema suporte/catalisador por difração de raios X, fluorescência de raios X, espectroscopia infravermelho, espectroscopia Raman e MEV.
- Avaliar a atividade fotocatalítica do sistema SrSnO_3 puro e dopado com Ni depositado sobre o filtro cerâmico para descoloração e degradação do corante Remazol Amarelo Ouro RNL, variando o tempo de irradiação.

3. Referencial Teórico

3.1. Efluentes

As atividades na indústria têxtil envolvem vários processos, como por exemplo, cola das fibras, lavagem, descolagem, branqueamento, enxague, mercerização, tingimento e acabamento, que geram grandes quantidades de águas residuais. Esses efluentes possuem composições altamente variáveis com demanda bioquímica de oxigênio (DBO) relativamente baixa e alto índice de elementos químicos (MANTZVINOS et al. 2004). Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento (KUNZ et al. 2002). Além dos corantes, os efluentes geralmente contêm altas cargas de sais dissolvidos, surfactantes, sólidos suspensos e matéria orgânica (SALGADO et al. 2009).

Estima-se que aproximadamente 15% das substâncias corantes é perdida durante a síntese e o processamento, sendo boa parte delas encontrada em águas residuais devido ao tratamento inadequado. Além disso, um pouco mais da metade da produção mundial de corantes orgânicos é de corantes têxteis. A concentração dos corantes em águas residuais é geralmente menor do que qualquer outro produto químico encontrado nessas águas, mas devido a sua coloração forte este torna-se visível mesmo em concentrações muito baixas (PANTELIS et al. 2006).

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor têxtil. A elevada estabilidade biológica dos corantes dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento

convencionais (normalmente lodo ativo) empregados pelas indústrias têxteis. A contaminação de rios e lagos com estes compostos provocam, além da poluição visual, sérios danos à fauna e flora destes locais (CRISTOVÃO et al. 2009). Com suas intensas colorações, os corantes restringem a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações na biota aquática e causando toxicidade aguda e crônica destes ecossistemas (CATANHO et al. 2006).

Devido à extrema complexidade dos efluentes industriais e à diversidade de compostos organoclorados dos efluentes industriais, cada estudo de viabilidade de tratamento deve ser realizado de maneira isolada. Isto é, os processos desenvolvidos devem ser direcionados a um tipo particular de efluente, já que não existem procedimentos padronizados que possam ser aplicados no tratamento de um grande número de efluentes. Em função deste fato, muitas alternativas têm sido estudadas. De maneira geral, procura-se uma alternativa que permita não somente a remoção das substâncias contaminantes, mas sim a sua completa mineralização. Os principais métodos de tratamento de efluentes industriais são os processos biológicos (aeróbios, anaeróbios e enzimáticos), físicos (decantação, filtração e adsorção) e químicos (processos oxidativos avançados, POAS, como a fotocatalise e a ozonização) (FREIRE et al. 2000).

3.2. Catalisadores

Um catalisador é definido como sendo qualquer substância capaz de modificar a velocidade de uma reação química, mas que emerge inalterado do processo. Um catalisador usualmente altera a velocidade de reação, promovendo um mecanismo diferente para a reação. Todavia, este não afeta o equilíbrio porque acelera tanto a reação direta como também a reação reversa. A catálise é essencialmente um fenômeno físico químico e a capacidade de uma substância atuar como um catalisador depende da sua natureza química (GOMES, 1999).

Quanto à natureza físico-química, os catalisadores podem ser classificados com homogêneos ou heterogêneos. Catalisadores são ditos homogêneos se estes estão presentes na mesma fase dos reagentes, ou seja, presentes como solutos num líquido reacional. Por outro lado, catalisadores heterogêneos são aqueles presentes numa fase diferente daquela dos reagentes (GOMES, 1999).

A catálise heterogênea lida com reações que tomam lugar na interface entre um gás e um sólido ou entre um líquido e um sólido. A natureza do catalisador tem grande importância nas reações, sendo que várias categorias já foram testadas: metálicos, metais suportados, óxidos e misturas de óxidos, zeólitas, etc. Para cada catalisador há um caminho diferente de reação (GARCIA, 2003).

Com os recentes avanços na área da catálise heterogênea e com a necessidade de processos cada vez mais limpos e de alto rendimento na obtenção de produtos, a complexidade química e física dos catalisadores é cada vez maior. Na Tabela 1 encontram-se os vários tipos de catalisadores

heterogêneos existentes, classificados conforme a sua natureza química (GOMES, 1999).

Tabela 1. Exemplos de catalisadores heterogêneos e suas funções catalíticas (GOMES, 1999).

Classe	Função	Exemplos
Metais	Hidrogenação	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag
Óxidos e sulfuretos semicondutores	Oxidação	NiO, ZnO, MnO₂, Cr₂O₃, Bi₂O₃- MoO₃, WS₂
Óxidos Isolantes	Desidratação	Al₂O₃, SiO₂, MgO
Ácidos	Polimerização	H₃PO₄, H₂SO₄, SiO₂-Al₂O₃, Zeólitas
Células imobilizadas/enzimas	Hidrólise	arthrobacter, mortierella vinacea, glucose isomerase, penicillina amidase, pseudomona putida

Diversas reações químicas são processadas na presença de substâncias catalisadoras sólidas, sendo várias utilizadas em escala industrial (ADAMSON, 1997).

Em todos os processos de catálise heterogênea, pelo menos um dos reagentes deverá ficar retido na superfície do catalisador sólido por um período significativo. Este acúmulo de moléculas ou átomos na superfície do catalisador denomina-se de adsorção (BOND, 1987); (THOMAS et al (1997); (FIGUEIREDO et al.1989); (SOMORJAI, 1994).

A forma mais fraca de adsorção é a adsorção física, caracterizada pela ausência de ligação química entre o adsorvente e o substrato, que ocorre através de forças de interação moleculares, denominada também de adsorção de van der Waals (FIGUEIREDO et al. 1989); (SOMORJAI, 1994).

Em 1916, Langmuir introduziu outro tipo de interação denominada adsorção química, após ter verificado a existência de interações fortes de curto alcance entre o adsorvente e o substrato. A adsorção química não é sempre molecular, pois a ocorrência de ligações químicas com a superfície e a grande variação de entalpia pode levar à ruptura de ligações entre os átomos da molécula adsorvida. Este tipo de adsorção química denomina-se dissociativa. (BOND, 1987); (THOMAS et al. 1997).

As principais propriedades dos catalisadores (atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica) estão relacionadas à sua composição e tecnologia de preparação (KASPAR et al. 2003); (BARTHOLOMEV, 2001).

Um bom catalisador deve possuir uma grande atividade e estabilidade durante um longo período de tempo, mas a sua característica mais importante é a seletividade. A seletividade de um catalisador é definida pela capacidade de conversão de um reagente segundo um mecanismo de reação específico obtendo-se o(s) produto(s) desejado(s). A seletividade é tanto maior quanto menor é a formação de produtos secundários. Essas propriedades dependem principalmente da seleção entre os diversos materiais e os métodos de preparação (THOMAS et al. 1997).

A projeção de catalisadores com aglomerados metálicos, depositados em superfícies ativas, leva ao surgimento de diferentes tipos de reações

químicas nos processos catalíticos, decorrentes das interações entre os sítios ativos metálicos e os suportes do catalisador (MAMANI, 2009).

Dentre os métodos de preparação freqüentemente usados na obtenção desses catalisadores estão os métodos de impregnação e sol gel (BARTHOLOMEV, 2001).

Muitos catalisadores utilizados em processos industriais são óxidos de metais ou estruturas suportadas, preparadas por impregnação (KASPAR et al. 2003). Esse processo não permite, em geral, o controle essencial dos sítios metálicos, obtendo-se assim catalisadores com superfície não uniforme. Este fato dificulta a caracterização e na maioria dos casos a análise da relação entre estrutura e desempenho é mal definida (MAMANI, 2009). Como resultado, os mecanismos catalíticos são entendidos somente a nível macroscópico. Portanto o processo da eficiência da catálise a nível molecular é um desafio (KOLLI, 2006).

Assim sendo, durante muitas décadas os investigadores não sabiam como os catalisadores funcionavam ao nível molecular, isto é, não se sabia qual o centro ativo do catalisador, a sua estrutura, o modo como as reações de superfície se processavam e o papel do catalisador heterogêneo nessas reações. No início dos anos 80, com o aparecimento de inúmeras técnicas em que se faz incidir feixes de elétrons sobre os materiais, os conhecimentos das reações na superfície foram significativamente alargados (ICHIKUMI et al. 1996).

Outra recente evolução são as nanopartículas catalíticas, que são catalisadores na dimensão nanométrica, muito eficientes, porque o processo de

catálise é fortemente dependente dos átomos que estão na superfície do material (MAMANI, 2009).

Os esforços realizados em pesquisa na área de catálise buscam em sua maioria, a simplificação dos processos ou mudança de sistemas, no qual a seletividade ou o rendimento é baixo ou o gasto de energia é muito elevado. Portanto, o desenvolvimento de processos que possibilitem as operações em temperaturas e pressões menores é atraente e compensador (ROY et al. 2008).

Sabe-se que o desenvolvimento de um catalisador que apresente bons resultados em um dado processo industrial requer um investimento elevado, sendo que, na maioria das vezes o estágio exploratório é conduzido em instituições de ensino e pesquisa, as quais preparam e testam os catalisadores em micro escalas, depois de definida a reação química (FINO et al. 2006).

3.2.1. Fotocatálise

Segundo DALLAGO et al (2005) devido a diversas implicações ambientais, novos processos de remoção e/ou degradação de compostos em efluentes têxteis têm sido testados. Os processos oxidativos avançados – POA's, como o tratamento com ozônio, fotocatálise heterogênea (SIRTORI et al. 2006) e via sistema Fenton (PERALTA-ZAMORA et al. 2005) baseiam-se no emprego de agentes oxidantes destinados a acelerar a degradação destes compostos (COLPINI et al. 2008).

Neste sentido, a fotocatálise pode ser uma forma eficiente e versátil de controle da poluição aquosa, modificando, degradando ou mineralizando compostos orgânicos através de processos em que o único reagente envolvido

é o elétron. Os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POA) vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo. Os POA’s dividem-se em sistemas heterogêneos e homogêneos, em que radicais são gerados com ou sem radiação ultravioleta. Entre estes, pode-se citar como heterogêneos, os processos que envolvem a utilização de semicondutores, originando a fotocatalise heterogênea (CERVANTES et al. 2009).

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Quando um semicondutor é irradiado com radiação ultravioleta, com uma energia maior que sua energia de *bandgap*, são gerados elétrons (e'_{CB}) na banda de condução e buracos (h°_{VB}) na banda de valência (MOURÃO et al. 2009). Os elétrons fotogerados podem reagir tanto com o corante quanto com elétrons receptores, por exemplo, moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do semicondutor ou dissolvidas na água, gerando um superóxido O_2^- . Os buracos fotogerados podem oxidar a molécula orgânica formando R^+ , ou reagir com OH^- ou H_2O oxidando estas espécies a OH . Outras espécies altamente oxidantes, como por exemplo, radicais de água oxigenada são responsáveis pela fotodecomposição heterogênea com semicondutores nos substratos orgânicos, tais como corantes.

Quando é utilizada luz solar ou uma fonte de luz artificial, é possível que ambos os mecanismos (foto-oxidação e fotossensibilização) ocorram, tornando difícil distinguir se o mecanismo de oxidação fotocatalítica é superior ao de oxidação fotossensibilizada (CERVANTES et al. 2009).

De acordo com MOURÃO et al. (2009), reações de foto-oxidação somente sob excitação eletrônica do substrato orgânico (molécula a qual se

pretende degradar) são denominadas reações de fotólise direta e implicam, na maioria dos casos, em transferência eletrônica do substrato no estado excitado para uma molécula receptora, geralmente o oxigênio molecular em solução. E para o mecanismo de fotocatalise indireta, pares elétron-buraco são fotogerados na superfície do catalisador.

Segundo RAUF et al (2009), em fotocatalise com semicondutores, a atividade fotocatalítica depende da excitação eletrônica do semicondutor e a consequente formação dos elétrons e buracos na banda de condução e valência, respectivamente. O aumento da quantidade de catalisador geralmente aumenta o número de sítios causando assim um número maior de radicais OH, os quais podem influenciar na descoloração do corante. A partir de um certo limite de quantidade de catalisador, a solução se torna turva e assim bloqueia a radiação UV e como consequência, a porcentagem de degradação começa a diminuir. Pode ser observado que o poder de oxidação está relacionado com os buracos fotogerados e que a recombinação das cargas deve ser evitada para que as reações de fotodegradação ocorram. Com isso, boa parte dos trabalhos relacionados nesta área se concentra no aumento da atividade fotocatalítica destes sistemas pela diminuição da recombinação ou também pela ampliação da banda de absorção do fotocatalisador para regiões do espectro de mais baixa energia.

3.2.2. Catalisadores aplicados à Fotocatálise

Segundo SALEIRO et al (2010) o dióxido de titânio apresenta boas propriedades como um material fotocatalítico para aplicação em processos de degradação. No entanto, o dióxido de titânio deve ser usado ancorado num suporte que apresente os seguintes requisitos: a) boa estabilidade mecânica; b) ser transparente à radiação UV; c) favorecer forte ligação físico-química com as partículas de TiO_2 , sem afetar negativamente a reatividade delas; d) apresentar alta área superficial; e) apresentar boa capacidade de adsorção para os compostos orgânicos a serem degradados; f) apresentar configuração física que favoreça a separação fase sólida-fase líquida; g) facilitar processos de transferência de massa; e h) ser quimicamente inerte.

Ainda de acordo com SALEIRO et al (2010), diversos materiais têm sido estudados como substrato para suportar o catalisador (TiO_2) para fotodegradação de poluentes tais como sílica, sílica gel, zeólitas, membranas cerâmicas, membranas de celulose microporosas, vidro pyrex, fibra de vidro, fibra ótica de quartzo, aço inoxidável, ferro anodizado e filmes de polietileno. O uso de cerâmica vermelha como suporte poroso para o catalisador pode ser uma excelente alternativa aos materiais normalmente utilizados, principalmente em função do seu baixo custo, facilidade de fabricação e permeabilidade.

Poucos trabalhos têm sido reportados na literatura sobre as propriedades fotocatalíticas do $SrSnO_3$. ZHANG et al (2007) estudaram a propriedade fotocatalítica do $MSnO_3$ (M = Ca, Sr, e Ba) na produção de energia através da hidrólise. O trabalho demonstrou a atividade fotocatalítica do $SrSnO_3$ na quebra da molécula da água para formar H_2 e O_2 . As altas

atividades podem estar relacionada com a distorção entre os octaedros SnO_6 e a forte interação elétron-rede no SrSnO_3 (ZANG et al. 2006). Outras perovskitas, como SrTiO_3 , foram estudadas para degradação de corantes (SONG et al. 2007) , entretanto não foi encontrado trabalhos na degradação de corantes com o SrSnO_3 .

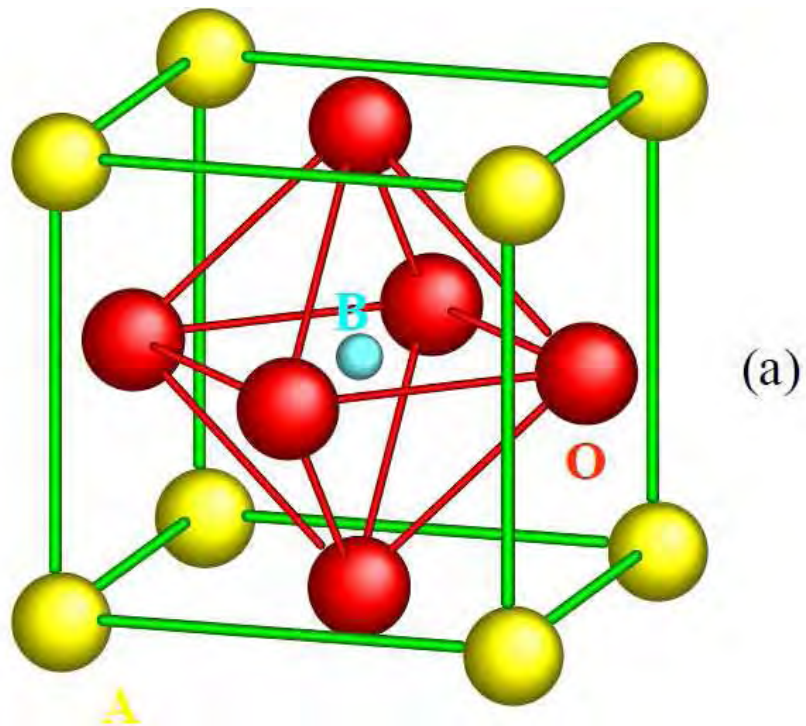
3.3. Óxidos tipo Perovskita

Os óxidos com estrutura perovskita constituem uma família de materiais cerâmicos cristalinos, cujo nome foi derivado do mineral de composição CaTiO_3 , que possui estrutura ortorrômbica distorcida com grupo espacial Pnma . A perovskita foi descoberta em 1830, nos montes Urais na Rússia pelo geólogo Gustav Rose, e foi nomeado em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Aleksevich Von Perovskite (DANNIELY, 2007). As perovskitas são materiais que combinam elementos metálicos com não-metálicos, usualmente oxigênio. Os compostos mais numerosos e interessantes com a estrutura da perovskita são os óxidos, porém alguns carbetos, nitretos, haletos e hidretos também cristalizam com essa estrutura. Os óxidos com esta estrutura apresentam a fórmula geral ABO_3 (sendo o cátion A maior que B) e demonstram alta atividade catalítica e boa estabilidade térmica até temperaturas da ordem de 1000 °C.

A estrutura cristalina geral da perovskita ABO_3 está ilustrada na Figura 1. O cátion localizado no sítio B é um metal de transição (ou uma mistura deles) e o cátion localizado no sítio A é um terra-rara (como La) e/ou metal alcalino terroso (como Sr). A simetria octaédrica ao redor do metal de transição

freqüentemente promove formação de bandas características de um semicondutor.

A estabilidade das perovskitas advém da energia de Madelung, determinada pela tendência do cátion a uma coordenação octaédrica e uma carga iônica elevada. Para a estabilidade desta estrutura, é necessário que o cátion A seja de tamanho grande. Os limites inferiores dos raios catiônicos nas perovskitas são $r_A > 0,9 \text{ \AA}$ e $r_B > 0,51 \text{ \AA}$. Se o raio do cátion B for menor, não alcança a distância ótima de separação em relação ao átomo de oxigênio, em que os octaedros são estáveis e a estrutura, no caso de um óxido simples, se estabiliza mediante uma coordenação menor (TWU et al.1993).



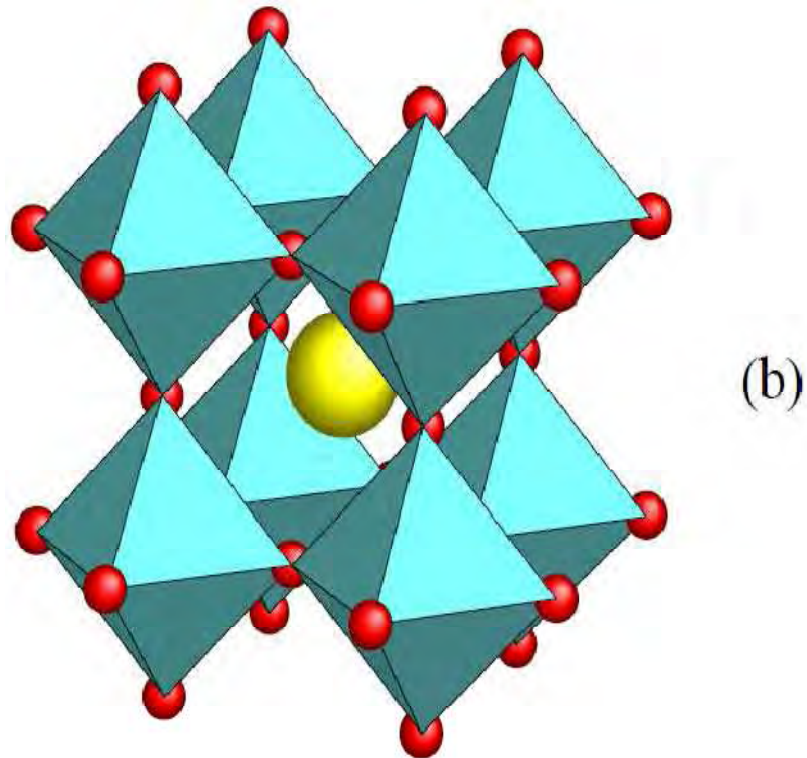


Figura 1. Estrutura cristalina da perovskita cúbica ABX_3 : (a) cátion A na origem; (b) cátion B (centro do octaedro) na origem. (PEREZ, 2000).

Com base em considerações geométricas, os limites toleráveis dos tamanhos dos íons foram definidos para a estrutura perovskita mediante um fator de tolerância t (ALVAREZ, 1999):

$$t = \frac{R_A + R_B}{\sqrt{2(R_B + R_O)}} \dots\dots\dots(1)$$

De acordo com esta equação, em que R representa o raio dos íons A, B ou do oxigênio, a estrutura perovskita é formada quando os valores do fator de tolerância estão entre 0,8 e 1,0. Para o valor de t aproximadamente igual a 1, a estrutura obtida é a cúbica ideal (ALVAREZ, 1999). No entanto, grande parte das perovskitas apresenta distorções dessa estrutural, formando redes romboédricas, ortorrômbicas e tetragonais (NASCIMENTO, 2007).

Tais distorções podem ser geradas por três mecanismos básicos: a distorção dos octaedros, gerada pelo efeito Jahn-Teller; a inclinação ou rotação dos octaedros, gerada pela substituição dos íons do sítio A por íons de raio iônico diferente; e pelo deslocamento dos íons nos sítios B. Estes diferentes tipos de distorção podem ocorrer separadamente ou em combinação (PEREZ, 2000); (HOWARD et al 2003); (SILVA, 2004); (VILLEGAS, 2006).

Uma outra condição fundamental, além da relação entre os raios iônicos é a eletronegatividade, ou seja, a soma das cargas dos íons A e B deve ser igual ao total de cargas dos ânions O^{2-} , para isso ocorrer, a distribuição de cargas deve ser: $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ ou $A^{3+}B^{3+}O_3$ (ALVAREZ, 1999).

A perovskita é bastante estável e assim, com uma escolha adequada dos cátions nos sítios A e B, pode suportar um grande número de vacâncias de íons oxigênio, que facilita significativamente o transporte iônico no seu *bulk* (PEREIRA, 2007). Também é possível realizar substituição parcial e não estequiométrica dos cátions A e B sem alterar a estrutura fundamental da perovskita (SILVA, 2004).

Essas substituições podem gerar uma grande variedade de compostos representados pela fórmula geral $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_{3 \pm \delta}$, onde δ representa o excesso de oxigênio em função da não estequiometria dessas espécies. A substituição dos sítios A e/ou B por outros cátions é acompanhada de modificações das propriedades catalíticas de alguns compostos (SONG et al 1999).

Propriedades importantes das perovskitas incluem a presença de defeitos nos sítios, o estado de valência incomum dos íons do metal de transição na estrutura e alta mobilidade dos íons de oxigênio, que conduzem a

compostos não estequiométricos (^aSPINICCI et al. 2001). O tamanho do íon do sítio A é bem conhecido por influenciar fortemente as propriedades magnéticas e de transporte de composto tipo perovskita (ZHANG et al. 2005).

Assim sendo, os óxidos tipo perovskita são caracterizados por possuírem uma única estrutura capaz de aceitar uma grande faixa de defeitos e por exibirem propriedades no estado sólido que são relativamente fáceis de controlar e modificar mediante trocas na composição química, dando lugar a propriedades catalíticas interessantes. Estes sólidos são altamente resistentes a altas temperaturas, estáveis mecânica e quimicamente em condições de reação e apresentam propriedades condutoras e dielétricas interessantes (LIMA, 2006).

As estruturas eletrônicas e as propriedades fotofísicas das perovskitas ABO_3 atraíram atenção considerável nas décadas passadas. A espectroscopia de fotoluminescência é útil para obter informações sobre as propriedades eletrônicas, óticas e fotoelétricas dos materiais. Algumas estruturas perovskitas foram estudadas extensivamente para aplicações óticas ou fotoeletrônicas tais como $ATiO_3$ (A = Ca, Sr, Ba, Pb) (ORHAN et al.2005) ABO_3 (A = Li, K; B = Nb, Ta) (YANG et al. 2004), $LaAlO_3$ KOTOMIN (2000), e $BaSnO_3$ (YANG et al 2004) etc.

Óxidos tipo Perovskita foram utilizados como catalisador pela primeira vez em 1970 por Meadowcroft para redução eletroquímica de oxigênio (LIMA, 2002). Esses óxidos atraíram atenção dos pesquisadores, devido ao seu elevado potencial em aplicações comerciais para várias reações: oxidação do CO e hidrocarbonetos leves, combustão do gás natural, redução de NO e SO_2 , hidrogenação de hidrocarbonetos, etc (LIU et al. 2002).

Perovskitas têm sido aplicadas em diversos processos catalíticos, como redução seletiva de óxido nítrico com propeno (HANSEN et al. 2001) , oxidação de CO e hidrocarbonetos (CIMINO et al. 2002); redução de NO com CO (HE et al.2007); (LEONTIOU et al. 2003) . Outras aplicações, tais como combustão do metano (NGUYEN et al. 2002); (SARACCO et al. 1999) , acoplamento oxidativo de alcanos (BUYEVSKAYA et al. 1994) hidrogenação e hidrogenólise de hidrocarbonetos e oxidação da amônia (SILVA, 2004), propriedade fotocatalítica do $M\text{SnO}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{e Ba}$) na produção de energia através da hidrólise ZHANG et al (2007), evidenciam a importância desses óxidos.

A natureza e a estequiometria dos cátions A e de B localizados nos sítios, determinam as propriedades físicas, por exemplo, ferroelétrica (KNbO_3 , BaTiO_3), ferromagnética ($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, SrRuO_3), supercondutividade ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) condutividade metálica ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$) e condutividade iônica ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_y\text{Mg}_y\text{O}_3$). As propriedades elétricas e magnéticas são interessantes devido às bandas eletrônicas estreitas (1-2 eV) entre o metal d e os orbitais p do oxigênio (RAO, 1999); (BHALLA et al. 2000); (PENA et al. 2001). Além disso, as perovskitas têm chamado atenção devido à existência da condução iônica e eletrônica misturadas, que encontra aplicação em muitas reações catalíticas (BHALLA et al. 2000).

Em resumo, as propriedades das perovskitas têm possibilitado o desenvolvimento e fabricação de diversos dispositivos tecnológicos. Estes sólidos estão ganhando atualmente importância considerável no campo da cerâmica elétrica, refratários, geofísica, astrofísica, aceleradores de partícula, reatores de fusão, catálise heterogênea, etc (VERMA et al. 2009).

3.3.1. Estanato de Estrôncio – SrSnO₃

Estanatos alcalinos terrosos do tipo A₂SnO₆ onde A = Ca, Sr, Ba são importantes materiais para a indústria eletrônica devido a suas propriedades dielétricas. Algumas de suas aplicações são capacitores de estabilidade térmica, sensores de umidade, sensores de gás, etc. (CERDA et al. 2002), (ZANG et al. 2006).

O A₂SnO₆ ideal consiste em um rede tridimensional dos octaedros SnO₆ regulares que compartilham os vértices formando um ângulo Sn-O-Sn de 180° em que o íon é cercado basicamente por 12 átomos de O²⁻. A inclinação dos octaedros SnO₆ em torno da linha central cristalográfica reduz a simetria de cúbica a ortorrômbica. A distância média de ligação Sn⁴⁺ - O²⁻ não muda monotonicamente com o aumento do tamanho do cátion, mas existe uma mudança de comportamento na região limite entre o tetragonal-ortorrômbico. Por outro lado, há uma mudança contínua no ângulo Sn - O - Sn, ou seja, na forma como os octaedros estão ligados. De acordo com o fator de tolerância, quando $t = 1$, o sistema tem grupo espacial Pm3m (cúbico), que corresponde ao ângulo de 180° entre Sn-O-Sn. Quando o fator de tolerância começar a diminuir, ou seja, para $t < 1$, os ângulos entre o Sn - O - Sn começam a diminuir, mas a média ainda é linear nas regiões de transição entre os grupos tetragonal-cúbico (I4/mcm-Pm3m). Quando ocorre a transição cúbica-ortorrômbico (Pm3m- Pbnm), os ângulos se tornam menores que 180° (MOUNSTEVENS et al. 2003).

Estruturas BaSnO₃, SrSnO₃ e CaSnO₃ têm sido descritas na literatura e classificadas como perovskitas. O BaSnO₃ tem estrutura cúbica, enquanto

SrSnO_3 e CaSnO_3 foram caracterizados como ortorrômbica, devido à inclinações dos octaedros (Figura 2). Nesses compostos, a coordenação Sn^{4+} não muda, bem como os arranjos tridimensionais do octaedro. Por outro lado, inclinações diferentes entre os octaedros levam a mudanças significativas na coordenação do cátion A (Ba, Sr ou Ca) (ALVES et al. 2009).

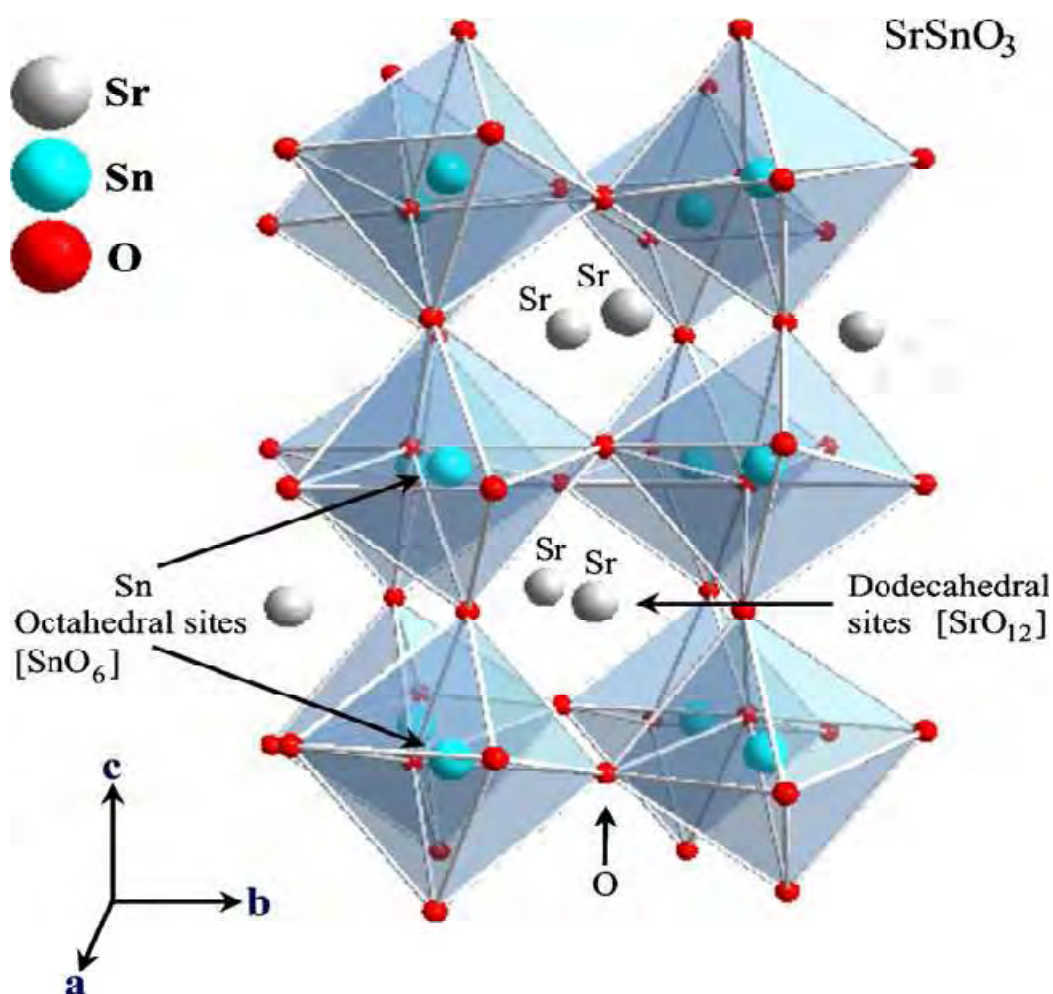


Figura 2. Modelo da estrutura ortorrômbica do SrSnO_3 (Pbnm), reportando os clusters octaedro SnO_6 e dodecaedro SrO_{12} (BOHNEMANNA et al. 2009).

A fase ortorrômbica faz parte do grupo espacial Pbnm, simetria O_h , com transição de fase para tetragonal e cúbica a temperaturas de 800 e 1000 °C,

respectivamente. Este sistema possui elevado grau de pseudo-simetria a temperatura ambiente. A presença de octaedros SnO_6 distorcidos favorece um maior número de transições eletrônicas nestes materiais (FERREIRA, 2007).

A estrutura SrSnO_3 possui a energia da banda de “gap” de um semicondutor, com a banda de valência (BV) composta O^{2-} :orbital 2p separado por uma banda de condução (BC) de hibridização $\text{Sn}:5s / \text{O}^{2-}:2p$, com uma energia proibida (E_g) 4.1 eV (MIZOGUCHI et al. 2004). É possível modificar a configuração do estanho pela substituição por um cátion com valência mais elevada, como terras raras (MOTT et al. 1979).

Os estاناتos de metais alcalinos terrosos, tais como MSnO_3 e M_2SnO_4 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$ e Ba) possuem grande aplicação em eletrônica, como em capacitores termicamente estáveis com baixa permissividade, além de sensores de vários gases, incluindo CO , NO_x e H_2O e catalisadores.

3.3.2. Métodos de Síntese para obtenção do SrSnO_3

As diversas técnicas utilizadas na síntese dos catalisadores e dos suportes catalíticos, encontradas na literatura, levam à obtenção de materiais alternativos com diferentes propriedades, dependendo apenas do processamento utilizado. Sendo assim, alguns dos parâmetros mais importantes a serem observados na hora da escolha do método de síntese são os que levem a um melhor controle de área superficial, tamanho de partículas e baixo grau de aglomeração. No presente trabalho, com a finalidade de melhorar as propriedades físicas e químicas, o SrSnO_3 foi preparado pelo método dos precursores poliméricos (ALBUQUERQUE, 2004).

Vários métodos de síntese vêm sendo estudados na obtenção das perovskitas. Para o estannato de estrôncio, em particular (SrSnO_3), podem ser citados: reação no estado sólido (ZHANG et al. 2007); (MIZOGUCHI et al. 2004); (MOUNTSTEVENS et al. 2003) com temperatura de tratamento em torno de $1200\text{ }^\circ\text{C}$, método hidrotermal (LU et al. 2004) e método dos precursores poliméricos (AZAD et al. 2000); (ZHANG et al. 2006); (ALVES et al. 2009).

O método dos precursores poliméricos, derivado do método Pechini, (LESSING, 1989) é baseado na capacidade de ácidos α -hidroxicarboxílicos, tais como: ácido cítrico, láctico e glicólico, ter de formar quelatos com vários cátions metálicos. Esses quelatos, quando misturados a um álcool polihidroxílico, como o etileno glicol e submetido a um aquecimento, ocorre uma reação de condensação entre o álcool polihidroxílico (etileno glicol) e o quelato, que se poliesterifica formando uma resina polimérica. O excesso ácido α -hidroxicarboxílico adicionado à solução possibilita uma maior ramificação da cadeia do éster, originando o poliéster ou polímero de cadeia longa, onde o cátion constituinte da matriz e os dopantes ficam homoganeamente distribuídos. A Figura 3 ilustra o método dos precursores poliméricos (CARRENÕ et al. 2002).

Os complexos de citratos de íons metálicos tendem a ser estáveis devido à forte coordenação do íon citrato com o íon metálico, envolvendo dois grupos carboxílicos e um hidroxílico. Os íons metálicos desejados são fornecidos por vários sais inorgânicos e a adição do etileno glicol à solução leva à formação de um éster que ao ser aquecido, sofre a reação de polimerização, formando uma resina orgânica, que se caracteriza por possuir os poliedros de coordenação definidos. Logo, a resina retém esses cátions

distribuídos de maneira homogênea ao longo da cadeia polimérica mesmo durante a queima. Em função de haver uma proximidade dos íons e a reação ser altamente exotérmica, o polímero pode ser tratado a temperaturas relativamente baixas (300-350 °C) com a formação de fases cristalinas, composição química homogênea e alta reatividade superficial para os pós (ZANETTI, 2000).



Figura 3. Esquema representativo das reações desenvolvidas no Método dos Precursores Poliméricos.

O método dos precursores poliméricos apresenta como vantagens (KAKIHANA et al. 1999):

- As temperaturas requeridas são mais baixas do que nos métodos convencionais, como o de reações no estado sólido;

- Homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular;
- Controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos;
- Obtenção de pós cerâmicos com partículas finas e simplicidade no processamento;
- Um método limpo, que depende grandemente das interações químicas entre os cátions e os precursores;
- Flexibilidade, pois o mesmo pode ser empregado na obtenção de diversos óxidos, com diferentes estruturas, por simples ajuste de variáveis;
- Redução de custos.

Embora o método de formação de polímeros possibilite a obtenção de pós inorgânicos dopados com elevada homogeneidade, apresenta como principal inconveniente a grande quantidade de matéria orgânica que deve ser eliminada na etapa de decomposição do polímero (NAZALI, 2005).

3.4. Suporte Catalítico

De uma forma geral, os catalisadores heterogêneos podem ser utilizados puros ou impregnados sobre uma matriz catalítica. O processo de impregnação da fase ativamente catalítica sobre a superfície da matriz é usualmente baseada na utilização de uma fase líquida contendo metais solubilizados, dispersos no meio reacional.

Os catalisadores suportados consistem em uma fase ativa e uma fase passiva, sendo a última feita de um material quimicamente e termicamente estável, como a alumina. Este suporte, ou fase passiva, permite que a fase ativa exista como nanopartículas resistentes à sinterização (ANJOS et al., 2004).

Para as perovskitas, a sua dispersão sobre um suporte é uma boa alternativa para aumentar tanto a área superficial quanto à resistência mecânica. A preparação das perovskitas suportadas que sejam estáveis em altas temperaturas apresenta dificuldades consideráveis, devido a reações entre a fase ativa e o suporte (BURCH et al. 2001) que pode levar a formação de outros compostos indesejáveis. Com isso, além da área maior, o suporte deve apresentar características físico-químicas que não interfiram negativamente na formação da perovskita sobre sua superfície e na atividade catalíticas destas (SANTOS, 2007).

Entre os materiais usados como suporte, podem ser citados a alumina, sílica e zircônia. O óxido de alumínio (Al_2O_3) é um composto químico de alumínio e oxigênio, também conhecido como alumina, é o principal componente da bauxita, principal fonte de alumínio. Industrialmente, a bauxita é purificada em óxido de alumínio através do processo de Bayer, e o óxido é depois convertido em alumínio metálico pelo processo Hall-Heroult. A alumina é o suporte mais utilizado para o processo de combustão, mas tende a perder sua alta área superficial quando submetida a severas condições operacionais. A perda da alta área da alumina se inicia em temperaturas até menores que 800°C , devido à eliminação de microporos. Mas é em temperaturas acima de 1000°C que ocorrem perdas significativas da área superficial, com a transição

da fase γ -alumina para a fase α -alumina de menor área superficial (SANTOS, 2007).

Zircônia é a denominação química do óxido de zircônio (ZrO_2). Esse óxido ocorre na natureza na forma de um mineral raro, chamado badeleíta, que cristaliza no sistema monoclinico. A zircônia tem mostrado grande destaque entre as cerâmicas avançadas, atraindo muito interesse de pesquisadores em seus vários campos de atuação. A zircônia pura apresenta três fases cristalinas à pressão ambiente, que são: monoclinica (m) até $1170^{\circ}C$, tetragonal (t) de 1170 até $2370^{\circ}C$ e cúbica (c) de 2370 a $2680^{\circ}C$. A zircônia apresenta elevada resistência quando na fase tetragonal, mas a fase estável a temperatura ambiente é a monoclinica (KURANAGA et al. 2005) . O uso do óxido de zircônio em vários processos catalíticos tem crescido muito, tanto como fase ativa quanto como suporte, promovendo estabilidade térmica e química, acoplando propriedades ácido-base e capacidade de armazenar oxigênio. Catalisadores para exaustão de gases em automóveis e reações de oxidação foram beneficiadas pela adição de zircônio, tendo metais nobre, óxidos metálicos ou perovskitas como fase ativa (CIMINO et al. 2002).

A sílica é também um material muito utilizado como suporte de catalisadores. A forma mais usual da sílica é a sílica sintética (SiO_2) amorfa e suas propriedades superficiais são determinadas pela natureza dos grupos silanos, Si-OH, presentes na superfície. Na superfície da sílica, os sítios ácido/base de Lewis somente aparecem após a ativação a temperaturas elevadas, a acidez de Bronsted é baixa e os grupos siloxano (Si-O-Si) são poucos reativos (CÒNSUL, 2007).

Nesse contexto, a superfície da sílica pode ser modificada quimicamente substituindo os grupos hidroxila da superfície por outros grupos funcionais, com o intuito de alterar suas propriedades como adsorvente, estudar detalhes da estrutura da superfície ou alterar a acidez, entre outras propriedades. Uma das formas de modificar a superfície de sílicas é através do uso de reações de enxerto, sendo possível combinar as características desejáveis das sílicas comercialmente disponíveis, como área específica, porosidade e granulometria, com a funcionalidade química da superfície de outros óxidos. As propriedades físicas originais da matriz sílica não devem ser profundamente alteradas, visto que as reações de enxerto devem produzir monocamadas de óxido disperso, isto é, filmes bidimensionais dos óxidos enxertados na superfície da sílica.

A modificação da sílica, através de reações de enxerto com vários óxidos inorgânico, tem sido utilizada na obtenção de novos materiais com propriedades adsorventes, sensores eletroquímicos e catalisadores. Em geral, os óxidos de alumínio, titânio e zircônio, enxertados na superfície da sílica, aumentam a acidez da superfície e propiciam melhores resultados em alguns processos catalíticos. Outros métodos de síntese modificada com óxidos metálicos têm sido propostos, como por exemplo, a deposição física de precursores metálicos, seguida de calcinação (CÒNSUL, 2007).

Além de partículas, cerâmicas porosas também podem ser usadas como suporte. Segundo PENG et al. (2004) suportes catalíticos a base de espumas cerâmicas para reatores estruturados promovem área superficial externa maior, menor variação de pressão e maior transferência de calor do que partículas empacotadas, especialmente para reações que depende da superfície externa.

Por uma vez FINO et al. (2004) utilizou óxidos mistos $MnO_x.CeO_2$ e $V_2O.WO_3.TiO_2$ suportados em filtros (comerciais) catalíticos em processo de remoção de partículas de gases combustíveis (como exemplo: resíduos de incineradores, combustores de carvão de leito fluidizado, motores a diesel, etc.) e simultaneamente diminuir os poluentes químicos como os óxidos de nitrogênio, dióxidos, componentes orgânicos voláteis, material carbonáceo, etc, por reação catalítica. O resultado apresentou uma boa atividade (aproximadamente 80%) na conversão desses óxidos de nitrogênio e também do benzeno.

MEYTAL et al. (2002) estudou diferentes tipos de matrizes (suportes) utilizados na produção de catalisadores, do tipo metálicos (Pt, Pd, Co), óxidos simples e mistos (CuO, FeO) e zeólitas (ZSM-5). O catalisador é aplicado sobre a forma de uma camada fina diretamente no material de constituição do filtro, que pode ser tanto rígido (tubos de filtros fabricados com grânulos sinterizados) ou flexível (cerâmicas ou tecidos de fibras metálicas). Observou a mudança na atividade catalítica resultante da suportaçãõ de fibras de carbono e vidros.

As seguintes propriedades são fundamentais para que os filtros catalíticos possam ser explorados: (FINO et al. 2004)

- Estabilidade termoquímica e mecânica;
- Elevada eficiência na separação do pó; que não deve penetrar na estrutura do filtro, uma vez que levaria à obstrução do poro e/ou a desativação do catalisador;
- Elevada atividade catalítica para alcançar quase que completa redução de alta velocidade superficial.

- Baixa queda de pressão.
- Baixo custo.

3.4.1. Filtro Cerâmico

A crescente busca por novos materiais tem possibilitado o desenvolvimento de novas tecnologias para obtenção de materiais cerâmicos com uma vasta aplicação em diferentes segmentos da indústria. Um exemplo desses materiais é a cerâmica reticulada que é caracterizada por apresentar espaços interconectados através de uma teia cerâmica (ADLER et al. 1999).

As propriedades da matriz cerâmica e a estrutura dos poros podem variar dependendo do tipo de aplicação. No caso de isolantes térmicos, por exemplo, é necessária uma porosidade fechada. Já os filtros ou as membranas requerem porosidade aberta. O tamanho da célula e o grau de reticulação dependem do método de produção (PENG et al.2000).

As cerâmicas porosas possuem um grande potencial de uso em muitas aplicações que requerem propriedades químicas, térmicas e mecânicas específicas, tornando o uso de materiais metálicos ou poliméricos inadequados. Alguns exemplos dessas aplicações são: na indústria metalúrgica, para remoção de impurezas de metais fundidos (SHINGO, 1993); no setor automobilístico, para o controle de emissão de partículas de gases provenientes de motores a diesel (ALVIN, 1996); como suportes para imobilização de biomassa em tratamento de águas residuais (TULLIANI et. al. 1999); como suportes catalíticos (ORTEGA et al. 2001) e para implantes em reposição óssea (RICHARDSON et al. 2003).

As cerâmicas reticuladas foram desenvolvidas a partir da década de 60 e tiveram um destaque nos anos 80 na filtração de metais fundidos. Em seguida, ganharam espaço sendo utilizadas na combustão catalítica, filtração de aerossóis, recuperação de vapor e no reaproveitamento de energia solar (RICHARDSON et al. 2000).

O uso bem sucedido da cerâmica reticulada nessa variedade de aplicações é possível devido à estrutura singular que apresenta resultante da associação adequada entre matérias-primas e processamento cerâmico.

Os principais critérios de avaliação dos filtros cerâmicos são a permeabilidade, eficiência da retenção de impurezas e a resistência mecânica. Idealmente o filtro deveria remover o máximo de impurezas com a mínima resistência ao fluido de arraste. Esta característica pode ser obtida pelo aumento do volume de vazios na estrutura (porosidade) (INNOCENTINI et al. 1998).

A microestrutura desses materiais pode conter muitos defeitos decorrentes do processamento. A análise da microestrutura revela filamentos ocultos, originados pela eliminação da esponja orgânica, além de microtrincamento, porosidade e outros tipos de defeitos internos (DAM et al. 2000).

Esses parâmetros são influenciados de modos distintos para uma determinada estrutura celular. Poros grandes favorecem a permeabilidade, mas reduzem a coleta das inclusões. Poros pequenos, por sua vez, aumentam a eficiência da retenção das inclusões sólidas, mas também aumenta a queda de pressão através do filtro. A resistência mecânica de cerâmicas porosas, geralmente diminui com o aumento da porosidade ao passo que a permeabilidade aumenta. (SALVINI et al. 2002).

3.4.2. Método de Produção do Filtro Cerâmico

Nos últimos anos cerâmicas porosas têm sido desenvolvidas por diferentes técnicas de fabricação (COLOMBO, 2002). Os três métodos que serão apresentados nesse trabalho partem de uma pasta fluida cerâmica que é transformada em uma espuma cerâmica sólida. O método mais convencional para produção da estrutura cerâmica é o método de impregnação em espuma polimérica (SEPULVEDA et al. 1999). Outra alternativa é o gelcasting (SEPULVEDA et al. 2002). e por fim o método da bolha dos espaços vazios/esferas ocas (LUYTEN et al. 2009)

O gelcasting consiste em uma polimerização de compostos orgânicos na pasta cerâmica, com posterior eliminação térmica das cadeias poliméricas, originando poros interconectados SEPULVEDA (1997).

No trabalho de LUYTEN et al. (2009), foi desenvolvida uma espuma cerâmica de Al_2O_3 pelo método de “gelcasting” conforme apresentado na Figura 4, para aplicação em um projeto de reciclagem de alumínio (Al), na separação de componentes intermetálicos do alumínio. Em contraste com a produção das espumas pelo método da impregnação em espuma polimérica, as espumas obtidas pelo “gelcasting” possuem estruturas densas, mas o tamanho da célula só pode ser variado de forma limitada.

Outra rota de produção da espuma cerâmica é o método da bolha de espaços vazios/esferas ocas, que consiste no preenchimento de diferentes formas orgânicas ou poliméricas, com uma suspensão cerâmica. Após o empacotamento em um molde, as bolhas/esferas revestidas são unidas por um segundo preenchimento da suspensão cerâmica. Esse método permite a

produção de formas diferentes. O importante é que núcleos vazios sejam preenchidos pela pasta cerâmica (THIJS et al. 2003).

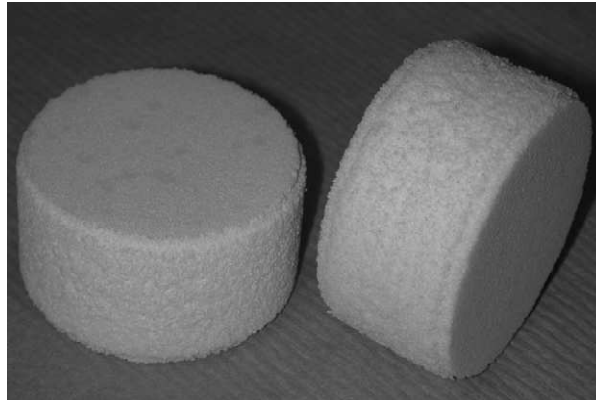


Figura 4. Espuma cerâmica de Al_2O_3 desenvolvido pelo método de gelcasting (LUYTEN J. et al. 2009).

Uma aplicação desse método foi apresentado por LUYTEN et al. (2009) para reprodução de ossos do corpo humano (Figura 5). Essas espumas são produzidas com materiais do tipo: fosfatos de cálcio como hidroxílico e TCP beta, e metais como Ti, Ti6Al4V, aço inoxidável e NiTi. Um dos objetivos é imitar a força e o módulo de elasticidade do osso.

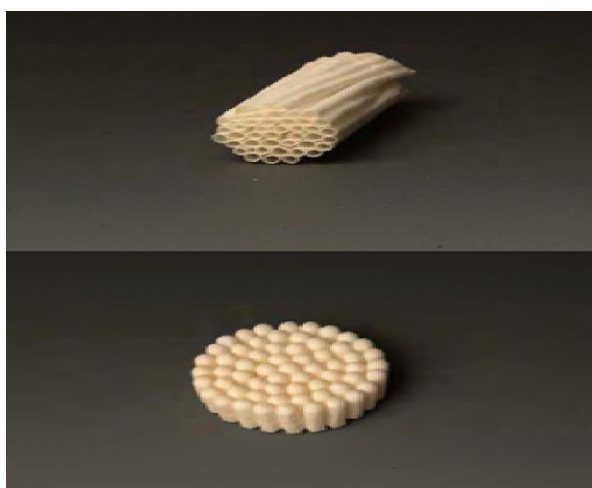


Figura 5. Espuma cerâmica produzida pelo método da bolha de espaços vazios/esferas ocas (LUYTEN et al. 2009).

O método desenvolvido nesse trabalho de tese é o de impregnação em espuma polimérica, que consiste na impregnação de uma suspensão cerâmica em uma espuma polimérica com forma e porosidade definidas, e a subsequente eliminação do material orgânico por tratamento térmico.

LUYTEN et al. (2009) prepararam filtros a base de mulita (Figura 6) pelo método de impregnação em espuma polimérica, com poros relativamente grandes, para utilizar como filtro para fuligem de carros com motor a diesel.

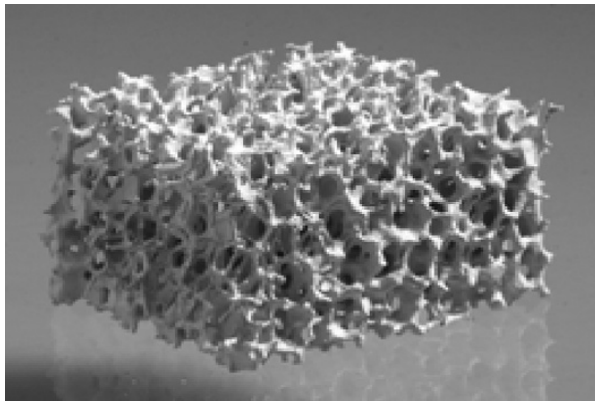


Figura 6. Espuma cerâmica produzida pelo método de impregnação em espuma polimérica (LUYTEN et al. 2009).

O processo de impregnação em espuma polimérica tem menor custo, com relação ao gelcasting, e também permite maior controle da porosidade da peça cerâmica, além de ser de mais fácil manuseio. As etapas do processo de impregnação em espuma polimérica podem ser resumidas em: seleção da espuma polimérica com porosidade desejada, preparação da suspensão cerâmica, imersão da esponja com porosidade definida na suspensão cerâmica, remoção do excesso da suspensão na espuma, secagem, tratamento térmico para eliminação da espuma polimérica e sinterização da peça cerâmica (SCHWARTZWALDER et al. 1963).

Nesse método é comum o uso de substâncias que levem a propriedades reológicas da barbotina que facilitem a impregnação e aderência na espuma polimérica. Estas substâncias são: (i) ligante, que tem a capacidade de prover resistência mecânica após remoção do solvente e evitar o colapso da peça após a pirólise da espuma; (ii) um agente reológico que tem a finalidade de promover tixotropia e pseudoplastia, facilitando a impregnação da suspensão cerâmica na esponja; (iii) antiespumante, que evita a formação de bolhas na suspensão cerâmica; (iv) um agente floculante, que promove aderência entre a suspensão cerâmica e a espuma orgânica (v) e defloculante, que evita aglomeração entre partículas, permitindo uma maior concentração de sólidos (SAVIO-WOYANSKY et al. 1992).

As propriedades das cerâmicas porosas reticuladas são dependentes dos materiais cerâmicos, do tipo e das variáveis de processamento, como temperatura e razão de aquecimento, entre outros. Os materiais comumente utilizados para produção de cerâmicas reticuladas são a cordierita, carbetto de silício, mulita, alumina, mistura de aluminossilicatos, etc. (SALVINI et al. 2001).

Na maioria dos processos de produção das cerâmicas reticuladas, a matéria-prima é dispendiosa e a temperatura empregada para sinterização das peças é superior a 1200 °C. Além disso, os custos com a matéria-prima, além dos aditivos utilizados na preparação das suspensões para preparação de cerâmicas porosas pela técnica de impregnação em espuma polimérica, muitas vezes oneram os custos.

Uma alternativa para estes materiais é empregar matérias-primas naturais, com propriedades reológicas adequadas à técnica de impregnação, com temperatura de sinterização inferior a 1200 °C, que é a temperatura

nominal de fornos de baixa temperatura, e com propriedades de inércia e resistência mecânica após queima.

Já foi relatado que a mistura de argilominerais, como a caulinita ($\text{Al}_4\text{S}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), feldspatos ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ e KAlSi_3O_8) e quartzo (SiO_2), apresenta propriedades tixotrópicas e pseudoplásticas que facilitam a moldagem, além de prover resistência mecânica após secagem, o que elimina o uso de ligantes, agentes reológicos, espumantes e floculantes, tornando esses sistemas uma alternativa economicamente viável para a confecção de cerâmicas porosas reticuladas (ALBUQUERQUE et al. 2006).

A função da caulinita é promover tixotropia e pseudoplastia nas barbotinas, reduzindo os custos com aditivos reológicos. Os feldspatos são fluxantes usados em cerâmicas brancas e vidrados de silicatos, reduzindo a temperatura de sinterização. O quartzo é usado em cerâmica branca refratária e composições vítreas, atuando como o esqueleto da peça cerâmica.

Dados da literatura indicam que é possível a obtenção desse filtro, com propriedades adequadas ao uso como suporte, a partir de uma mistura adequada de quartzo, feldspato e caulim, e com o uso de uma temperatura de sinterização igual a 1200 °C (ALBUQUERQUE et al. 2006). Além disso, o novo conceito de filtros cerâmicos catalíticos tem sido concebido, na perspectiva de ser aplicado na remoção simultânea de cinzas/fumaça e óxido de nitrogênio ou combinação de filtração de combustão catalítica de partículas de diesel.

Nessa perspectiva, o presente trabalho propõe desenvolver um filtro cerâmico, utilizado como suporte para catalisador do tipo perovskita dopado com níquel pelo método dos precursores poliméricos.

4. Metodologia

O trabalho de Tese foi desenvolvido em três etapas:

- ✓ Produção da cerâmica porosa reticulada utilizando matérias primas naturais, pelo processo de impregnação em espuma polimérica.
- ✓ Síntese do SrSnO_3 a partir do método dos precursores poliméricos, impregnado sobre o filtro cerâmico.
- ✓ Avaliação da atividade fotocatalítica do sistema suporte/ SrSnO_3 :Ni para descoloração do corante Remazol Amarelo Ouro RNL, variando o tempo de irradiação.

4.1. Produção do Filtro Cerâmico

A princípio foi realizada a otimização do filtro cerâmico para escolha da composição ideal (ALBUQUERQUE et al. 2006). A massa cerâmica foi obtida através de uma mistura manual das matérias-primas naturais feldspato, quartzo e caulim, solvente e defloculante (Poliacrilato de Sódio (PAA-NA)-disperlan). Essas matérias-primas reúnem as propriedades reológicas e tixotrópicas necessárias, dispensando o uso de aditivos reológicos que aumenta o custo do produto. As matérias-primas foram adicionadas aos solvente/defloculante até formar uma pasta homogênea, conhecida como barbotina, misturadas em um moinho de bolas na proporção 3:1 em um recipiente de plástico, com três diferentes tamanho de bolas, variando o tempo de moagem de 4 a 12 h. As proporções sólidos:água usados foram de 50:50, 55:45, 57:43, tendo sido testadas 3 composições diferentes para cada proporção.

Na seqüência, a barbotina foi impregnada em uma esponja polimérica (poliuretano) de uso doméstico cortada em cubos, com tamanho de poros em média de 4 a 3 mm. A impregnação para produção do filtro cerâmico foi realizada por meio de imersão da esponja na suspensão (barbotina), e em seguida retirada o excesso da barbotina por meio de uma calandra. Após a impregnação, as peças foram secas ao ar por 2 h e em estufa por 24 h a 100°C.

A calcinação dos filtros foi realizada com dois patamares de queima, um a 250 °C por 4 h para eliminação da esponja polimérica e outro a 1200 °C por 2 h, com taxa de aquecimento de 2°C/mim para sinterização do filtro cerâmico, obtendo o mesmo formato da esponja.

A composição da massa cerâmica (Tabela 2) para a produção do filtro cerâmico foi desenvolvida para a proporção de 57/43 % v.v (sólido/solvente).

Tabela 2. Composição da massa cerâmica.

Matéria-prima (MP)	Massas (%)			Solvente (água) %	Defloculante %
	A	B	C		
Feldspato	43	47	55	43-50	0,5
Caulim	29	25	20		
Quartzo	28	28	25		

Foi realizada a caracterização do filtro cerâmico antes da impregnação, através do estudo da porosidade aparente (PA), retração linear e volumétrica e absorção de água (AA), seguindo o método empregado por Archimedes, determinado pelas seguintes equações:

- Absorção de água (AA):

$$AA/(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \cdot 100$$

- Porosidade Aparente (PA):

$$PA/(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \cdot 100$$

- Retração Linear (RL):

$$RL/(\%) = \frac{L_0 - L}{L} \cdot 100$$

Os ensaios de resistência à compressão dos filtros cerâmicos calcinados foram realizados em uma máquina de tração estática e dinâmica Servo Pulser EHF da Shimadzu 50 KN e câmara de aquecimento e refrigeração, do laboratório de solidificação rápida (LSR)-UFPB. Os corpos de prova eram irregulares com dimensão em torno de 36x31x29 mm, foi realizado com o objetivo de observar a eficiência do processo de sinterização dos filtros cerâmicos.

4.2. Preparação do Sistema Filtro:Catalisador

4.2.1. Síntese do SrSnO₃

A Tabela 3 apresenta os precursores utilizados na síntese do SrSnO₃ puro e dopado com 10 % em mol de Ni²⁺, no lugar do modificador (Sr²⁺), do formador (Sn⁴⁺), ou de ambos (0,05 em mol de Ni²⁺ em cada sítio).

Tabela 3. Precursores utilizados na síntese do SrSnO₃

Precursor	Fórmula Química	Pureza (%)	Fabricante
Cloreto de Estanho	SnCl ₂ .2H ₂ O	99,9	J. T. Backer
Nitrato de Estrôncio	Sr(NO ₃) ₂	99,0	Vetec
Nitrato de Níquel	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O		Vetec
Hidróxido de Amônio	NH ₄ OH	P.A	Vetec
Ácido Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O	99,5	Cargill
Ácido Nítrico	HNO ₃		
Etileno Glicol	HO.CH ₂ .CH ₂ .OH	99,5	Vetec

Os catalisadores foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos através de duas etapas: síntese do citrato de estanho e a síntese do SrSnO₃ (NASCIMENTO, 2008).

4.2.1.1. Citrato de Estanho

Em um béquer contendo água destilada, sob agitação constante e aquecimento entre as temperaturas 60 e 70 °C foi dissolvida uma quantidade estequiométrica de ácido cítrico. Em seguida, adicionou-se a massa calculada do cloreto de estanho dihidratado, até completa dissolução.

A reação entre o ácido cítrico e o cloreto de estanho dihidratado produz citrato de estanho (sólido). A relação entre o cloreto de estanho dihidratado e o ácido cítrico foi de um mol do cloreto para três mols do ácido. Um leve ajuste do pH, com a adição de hidróxido de amônio (calculado estequiometricamente como 1 mol do cloreto para 1 mol do hidróxido), e baixa temperatura (reação exotérmica), são as condições para que a cinética dessa reação seja facilitada. Dá-se um choque térmico, colocando o béquer contendo a solução imersa parcialmente em um recipiente contendo água e gelo.

O hidróxido de amônio (NH_4OH) foi adicionado lentamente com o auxílio de uma bureta. Nesta etapa, foi necessário o controle rigoroso do pH, o qual deveria permanecer menor ou igual a 3 para evitar a formação de $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ou Sn metálico. Depois de adicionado todo o hidróxido, o béquer contendo a suspensão foi armazenado na geladeira.

O citrato de estanho foi “lavado” várias vezes para eliminar todo o cloreto. A confirmação da eliminação desse cloreto deu-se através do chamado teste do cloreto, utilizando-se AgNO_3 . Após a filtração, colocou-se o filtrado em uma estufa durante 24 h a 60 °C. Retirada toda a água, o pó foi macerado e armazenado na geladeira para posterior padronização por gravimetria.

Para esta padronização, foram pesados três cadinhos de alumina vazios e em seguida os cadinhos contendo o citrato. Nas duas vezes os cadinhos foram levados ao forno a 1000 °C por 2 h, e então pesou-se cada cadinho mais o pó resultante dessa calcinação, SnO₂. Sabendo-se a massa de SnO₂ resultante após calcinação e o peso molecular do SnO₂, calcula-se a quantidade de estanho (em grama e mol) por grama de citrato de estanho.

4.2.1.2. Síntese do SrSnO₃:Ni

Foi utilizado o método dos precursores poliméricos para obtenção da solução de SrSnO₃.

Primeiro, preparou-se uma solução de ácido cítrico e nitrato de estrôncio, Sr(NO₃)₂, com pouca água, sob agitação constante em torno de 70 °C. Uma segunda solução foi preparada com o dopante, o ácido cítrico foi dissolvido em um pouco de água e foi adicionado o nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂.6H₂O) até completa dissolução, mantendo-se sob agitação e temperatura de 70 °C.

Dando seqüência, colocou-se no citrato de estanho em um pouco de água até formar uma pasta branca, adicionando-se o ácido nítrico (HNO₃) para abrir o citrato de estanho. Após completa dissolução, acrescentou-se a primeira solução referente ao citrato de estrôncio, e em seguida a solução de citrato de níquel. Por último adicionou-se o etilenoglicol (HO.CH₂.CH₂.OH). Após a mistura das soluções acima, mediu-se o pH, o qual apresentou-se bastante ácido, próximo de zero em todas as resinas, aumentando a temperatura para 90 °C. Controlou-se essa temperatura até a saída dos gases NO_x presente na

solução. O pH foi novamente medido a fim de confirmar que houve a polimerização. Normalmente, os valores encontrados variam de 3 a 4.

As soluções preparadas foram utilizadas para posterior impregnação nos filtros cerâmicos.

4.2.2. Impregnação da Solução $\text{SrSnO}_3\text{:Ni}$ (puro e dopado) sobre o Filtro Cerâmico

Após otimização do processamento do filtro e síntese da solução, foi realizada a otimização do processo de impregnação suporte/perovskita, a partir da variação da viscosidade da solução (SrSnO_3) e do tempo de impregnação da solução no filtro cerâmico, com o objetivo de fixar o catalisador no suporte. A tabela 4 apresenta as condições de impregnação.

Tabela 4. Variação da viscosidade (SrSnO_3) e do tempo de impregnação (suporte/catalisador).

Peças	Variação da Viscosidade (c.p)	Tempo de impregnação (h)
1	6	24
2	6	12
3	6	8
4	3	24
5	3	12
6	3	8

A impregnação ocorreu por imersão do filtro cerâmico na solução $\text{SrSnO}_3:\text{Ni}$, através de três banhos (1, 3 e 5). Em seguida as peças foram secas ao ar e em estufa a 110°C . A calcinação do filtro impregnado na solução SrSnO_3 (puro e dopado), ocorreu em duas etapas: a primeira em atmosfera de oxigênio a 350°C por 7 h, taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ para liberação do carbono, e a segunda a 700°C por 4 h em ar, taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

O filtro puro e os catalisadores foram identificados da seguinte forma:

- Filtro/matriz – F
- Filtro usado como suporte para o SrSnO_3 puro:
 - Filtro/ SrSnO_3 (1 banho) – F1 SrSnO_3
 - Filtro/ SrSnO_3 (3 banhos) – F3 SrSnO_3
 - Filtro/ SrSnO_3 (5 banhos) – F5 SrSnO_3
- Filtro usado como suporte para o SrSnO_3 dopado com 10% Ni^{2+} no lugar do Sr^{2+} :
 - Filtro/ $\text{Sr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{SnO}_3$ (1 banho) – F1NiSr
 - Filtro/ $\text{Sr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{SnO}_3$ (3 banhos) – F3NiSr
 - Filtro/ $\text{Sr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{SnO}_3$ (5 banhos) – F5NiSr
- Filtro usado como suporte para o SrSnO_3 dopado com 10% Ni^{2+} no lugar do Sn^{4+} :
 - Filtro/ $\text{SrNi}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{O}_3$ (1 banho) – F1NiSn
 - Filtro/ $\text{SrNi}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{O}_3$ (3 banhos) – F3NiSn
 - Filtro/ $\text{SrNi}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{O}_3$ (5 banhos) – F5NiSn
- Filtro usado como suporte para o SrSnO_3 dopado com 10% Ni^{2+} em ambos os sítios Sr^{2+} e Sn^{4+} :

- Filtro/ $\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (1 banho) – F1SrNiSn
- Filtro/ $\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (3 banhos) – F3SrNiSn
- Filtro/ $\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (5 banhos) – F5SrNiSn

Todo o processo envolvendo a metodologia do trabalho de Tese está descrito no fluxograma da Figura 7:

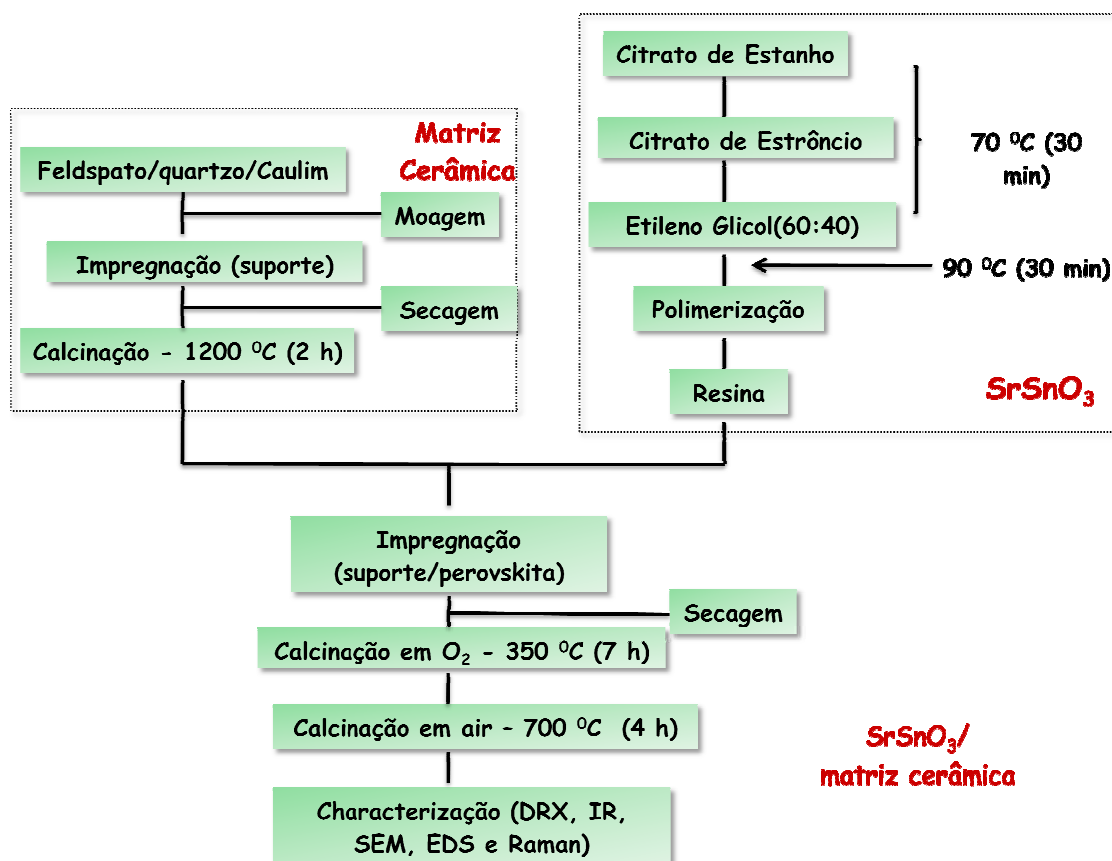


Figura 7. Esquema do processo que envolve: produção do filtro, síntese $\text{SrSnO}_3:\text{Ni}$, impregnação suporte/perovskita e caracterização.

4.3. Caracterização do Sistema Filtro:Catalisador

4.3.1. Análise química por fluorescência de raios X (EFRX)

A análise química do filtro antes e após impregnação foi realizada no Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB através de um espectrômetro de fluorescência de raios-X (FRX) Shimadzu modelo XRF-1800.

As amostras utilizadas para análise de fluorescência de raios-X do filtro puro e do filtro/SrSnO₃:Ni foram quebradas e pulverizadas (malha 200 mesh), resultando em uma amostra na forma de pó.

4.3.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando um Espectrofotômetro de marca BOMEM, modelo MB-102. As amostras foram prensadas em pastilhas de KBr, e os espectros foram registrados na região entre 2000 e 400 cm⁻¹.

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada para identificar as unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas e para verificar as possíveis espécies químicas presentes. Ela foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (Lacom) da Universidade Federal da Paraíba.

A radiação infravermelha promove transições na molécula, entre os níveis de energia rotacional e vibracional, a partir do menor estado de energia eletrônica. Para os sólidos, essa técnica permite analisar a ordem a curta

distância entre os átomos. É possível observar a decomposição ou formação de cadeias orgânicas ou compostos inorgânicos através das bandas de vibrações características (SOUZA, 2009).

As amostras utilizadas para análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) do filtro puro e do filtro/SrSnO₃:Ni foram quebradas e pulverizadas (malha 200 mesh), resultando em uma amostra na forma de pó.

4.3.3. Espectroscopia Raman Confocal

A técnica de espectroscopia Raman foi empregada para determinar energias vibracionais de ligação metal-ligante. Os níveis de energia das moléculas, na espectroscopia Raman, são investigados pelo exame das frequências presentes na radiação espalhada pelas moléculas. Um feixe de radiação incidente, monocromática, passa pela amostra e observa-se a radiação difundida perpendicularmente à direção do feixe. Cerca de 1 em cada 10⁷ fótons do feixe incidente colide com as moléculas, cede parte de sua energia e é reemitido com energia mais baixa. Esses fótons espalhados constituem a radiação Stokes (frequência mais baixa que a original).

A determinação das energias vibracionais das amostras em estudo foram executadas por espectroscopia Raman Confocal, realizadas em um espectrômetro Scanning Near-field Optical Microscopy Sistem Alpha 300 S/Witec com laser de Nd: YAG de potencia 150 mW fornecendo uma luz de excitação com comprimento de onda de 514 nm, com uma resolução espectral de 4 cm⁻¹ e na faixa de 0–4000 cm⁻¹. Cada amostra foi irradiada com uma fonte intensa de radiação monocromática, na região visível do espectro. A frequência

desta radiação foi maior do que a frequência vibracional das moléculas, porém bem menor do que a frequência requerida para que ocorressem transições eletrônicas. A radiação espalhada (espalhamento Rayleigh) pela amostra foi então analisada no espectrômetro.

As medidas de Espectroscopia Raman Confocal foram realizadas no Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste – CETENE/PE. As análises foram realizadas com a peça inteira, utilizando parte da superfície externa do filtro puro e do conjunto filtro/SrSnO₃:Ni, sem serem pulverizadas.

4.3.4. Difração de raios X (DRX)

As caracterizações por Difração de raios X foram realizadas em um equipamento Siemens D-5000, utilizando a radiação K α Cu = 1,5406 Å, passo de varredura de 0,02 °s numa região de 2 θ de 15 a 75°. Esta técnica foi utilizada para a identificação de fases cristalinas do material e é muito utilizada também para a análise da organização estrutural a longo alcance. Os difratogramas obtidos pelos ensaios de difração de raios X foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de número 77-1798 para o SrSnO₃.

A técnica de Difração de raios X (DRX) foi realizada no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) no Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba. As peças inteiras (filtro puro e filtro/SrSnO₃:Ni) foram quebradas e pulverizadas (malha 200 mesh), para analisar a parte externa e interna do filtro puro e do conjunto filtro/SrSnO₃:Ni.

4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As caracterizações por MEV foram realizadas para o estudo da adesão do catalisador ao suporte. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca LEO, modelo 1430, pertencente ao Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da Universidade Federal da Paraíba, e também no CETENE-PE.

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite obter informações acerca da morfologia e tamanho dos grãos das amostras analisadas. Esta é uma técnica que fornece informações da textura, topografia e de superfície de pós ou de filmes.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas com a peça inteira utilizando parte da superfície externa do filtro puro e do conjunto filtro/SrSnO₃Ni, sem serem pulverizadas.

4.4. Teste catalítico

Os catalisadores utilizados nos testes catalíticos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Catalisadores utilizados para o teste de descoloração do corante Remazol Amarelo Ouro RNL.

Amostras	Nº de impregnações	Catalisador
Filtro puro	-	FP
Filtro puro (F)/ SrSnO ₃	3	F3SrSnO ₃
	5	F5SrSnO ₃
F/SrSn _{0,9} Ni _{0,1} O ₃	3	F3NiSn
	5	F5NiSn
F/Sr _{0,9} Ni _{0,1} SnO ₃	3	F3NiSr
	5	F5Nisr
F/Sr _{0,95} Sn _{0,95} Ni _{0,1} SnO ₃	3	F3SrNiSn
	5	F5SrNiSn

A influência do catalisador impregnado no suporte foi avaliada frente à descoloração do corante Remazol Amarelo Ouro RNL (Figura 8), cedido pela empresa DyStar através da fotocatalise. Nenhum tratamento foi realizado no corante antes de seu uso. A concentração da solução do corante utilizada para os ensaios foi de 10 ppm e a influência do tempo de irradiação (1, 2 e 3 h) também foi avaliada.

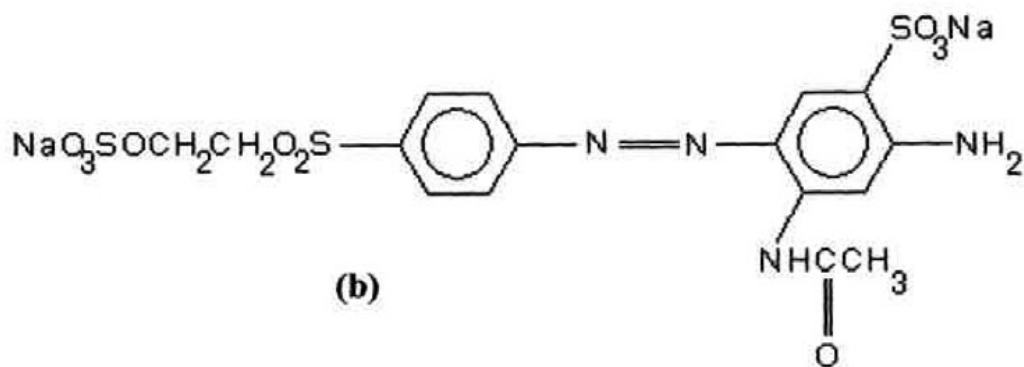


Figura 8. Estrutura molecular do corante remazol amarelo ouro (CERVANTE et al. 2009).

Sistema reacional

O sistema reacional consistiu de um reator confeccionado em madeira, o qual continha três lâmpadas UVC (potência de 30 W cada uma), na parte superior, porém apenas uma delas foi utilizada. 40 mL da solução do corante foram colocados em um tubo de vidro, o qual continha um sistema de refluxo, com a finalidade de simular o ambiente aquático.

Após o ensaio fotocatalítico os catalisadores foram colocados em ultrassom durante 10 minutos e secos em estufa a 100 °C por 1 h para, então, serem reutilizadas no próximo ensaio.

A descoloração fotocatalítica do corante foi monitorada por espectrofotometria UV-Vis em um espectrofotômetro da marca Shimadzu utilizando uma curva de calibração do corante. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Departamento de Química da UFPB.

5. Resultados e Discussões

5.1. Otimização do processamento do Filtro Cerâmico

Várias condições de variação de teor sólidos/água foram testadas para o desenvolvimento da composição de massa ideal. Para as formulações das massas variando a quantidade de sólidos entre 50% e 55%, os filtros não apresentaram uma boa resistência mecânica, ou seja, não se obteve o mesmo formato da esponja polimérica após calcinação, além de serem quebradiços. Para 57% de sólido, obteve-se a réplica da esponja polimérica, com uma melhor resistência mecânica. Atribui-se também a esse resultado o tempo de moagem (variando de 4 a 12 h), que é um fator essencial na diminuição do tamanho das partículas e com isso uma melhor sinterização da peça cerâmica, assim como a variação na quantidade das matérias-primas utilizadas.

Vários fatores são determinantes na produção do filtro cerâmico, tais como: a composição das matérias-primas que reúnem as propriedades reológicas e trixotrópicas necessárias para permitir a impregnação da barbotina na esponja polimérica, além de fazer com que o material depois de impregnado permaneça sobre a superfície da esponja. Outro ponto é o comportamento mecânico do material, que evita o colapso da estrutura. Essa resistência é decorrente da presença da caulinita, que em função da sua plasticidade promove resistência mecânica a verde ao filtro cerâmico, além da sinterização que está ligada à fase vítrea no sistema, devido principalmente à presença do feldspato que é um excelente fundente. Também deve-se controlar as

transições do quartzo, que podem fragilizar as peças cerâmicas, durante o resfriamento.

A Tabela 6 apresenta os resultados das caracterizações do filtro cerâmico, preparado de acordo com as formulações das massas, apresentadas anteriormente (Tabela 2).

Tabela 6. Caracterização mecânica dos filtros sinterizados

Amostras	Retração	Retração	Absorção	Porosidade
	Linear	Volumétrica	de água	Aparente
	(RL) %	%	(AA) %	(PA) %
A	9,3	21,8	41,8	39,9
B	3,5	16,5	83	46,2
C	14,5	24,4	22,6	30,7

A Figura 9 mostra o resultado da resistência do material, característico de cerâmica porosa em que o formato do filtro influencia no perfil da curva por não ser compacto de modo que a tensão máxima atingida aumenta e diminui (oscila). Considerando também que esta curva é característica de paredes celulares frágeis no contato com dispositivo do ensaio, bem como as paredes do interior do corpo cerâmico poroso.

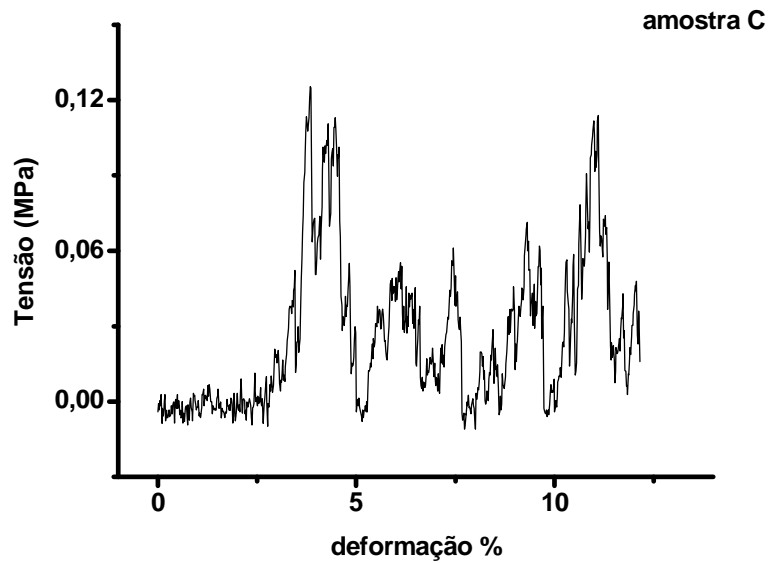


Figura 9. Resultado da resistência à compressão do filtro cerâmico da amostra C.

Nesse processo de otimização do filtro cerâmico foi escolhida a amostra C (filtro cerâmico) para ser utilizada como o suporte por apresentar resultados que promovem uma melhor densificação, que leva a uma maior resistência mecânica, de acordo com os resultados apresentados na Figura 10.

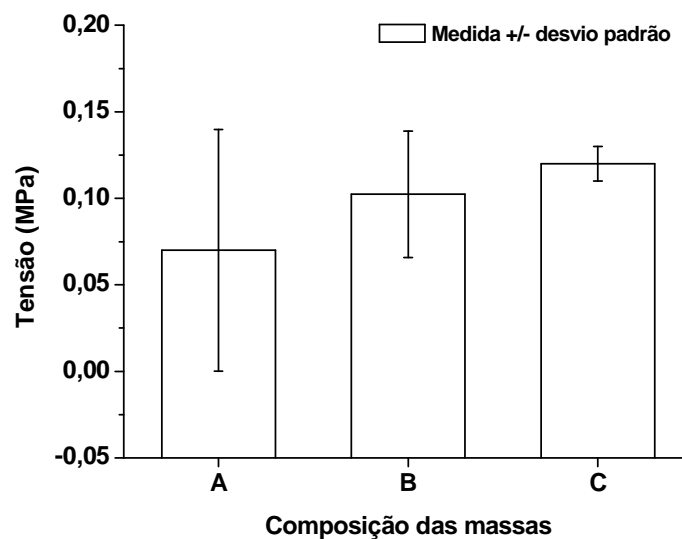


Figura 10. Resistência a compressão em relação a composição das massas.

O processo de sinterização do filtro cerâmico foi realizado em um patamar de calcinação por 2 h promovendo uma redução acentuada da porosidade aparente (PA) e, conseqüentemente, da absorção de água (AA) observada na amostra C. Entende-se que esse patamar foi importante no processo difusivo promovido pelo feldspato a 1200 °C, e deve-se também à reação entre feldspato e a caulinita, que ocorre acima de 1050 °C, assim como as transições do quartzo que se dissolve lentamente acima de 1250 °C (REED, 1995). Logo, a redução na porosidade do filtro cerâmico é influenciada pela temperatura e patamar de sinterização. A boa densificação também está relacionada com uma menor quantidade de quartzo presente no filtro (C), que contribui com a redução de trincas nas peças, e favorece a uma boa sinterização do filtro. Além disso, o resultado da retração linear e volumétrica aumentou em função de uma maior quantidade de fundente (feldspato) presente na composição (C), indicando que ocorreu um processo de sinterização mais eficiente, reduzindo a PA e a AA, aumentando a resistência mecânica da peça.

Cabe ressaltar que uma elevada quantidade de fundente na formulação foi necessária, devido à baixa temperatura de sinterização (1200 °C) dos filtros cerâmicos.

A Figura 11 mostra os picos de difração de raios-X referentes à matriz cerâmica (filtro), apresentando as distintas fases: SiO₂ (quartzo) com sistema hexagonal indexado segundo a ficha cristalográfica JCPDS 46-1045 e a mulita [Al₂(Al_{2,8}Si_{1,2})O_{9,54}], com sistema ortorrômbico indexada segundo a ficha cristalográfica JCPDS 84-1205. Essa variedade mineralógica é em função dos constituintes das matérias-primas que compõe o material cerâmico. Apesar de

a temperatura de sinterização ser relativamente baixa, ela foi suficiente para decompor a caulinita e o feldspato, promovendo a formação da mulita.

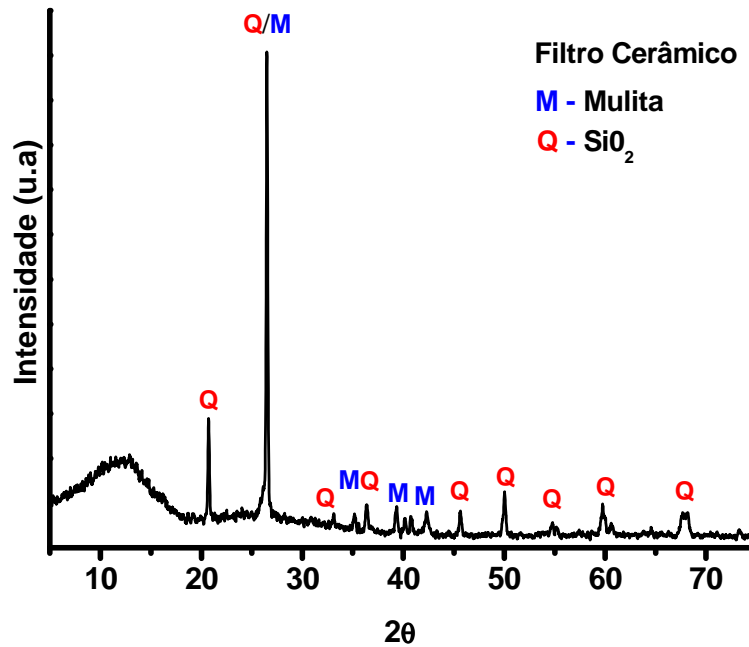
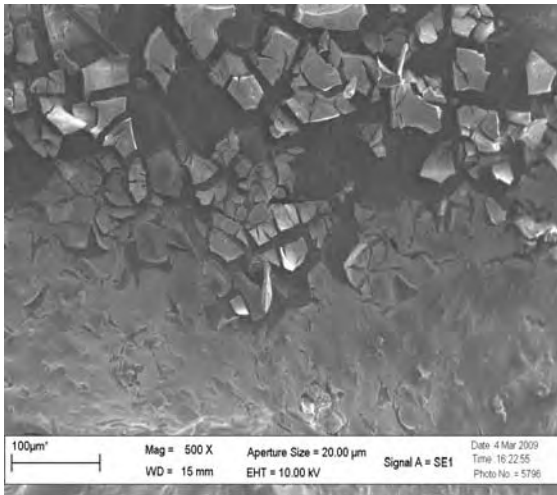


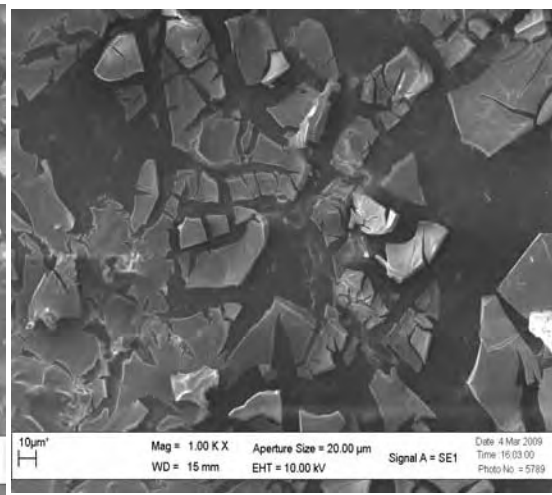
Figura 11. DRX da matriz cerâmica (filtro).

5.2. Otimização da deposição do catalisador no filtro cerâmico

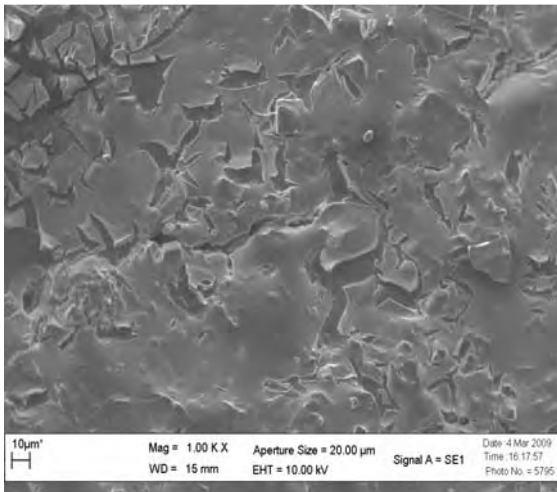
A partir da definição da composição ideal (C) foi realizada a otimização da impregnação da perovskita no suporte (Tabela 4). A Figura 12 mostra o resultado de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de acordo com as condições pré-estabelecidas de viscosidade e tempo de impregnação.



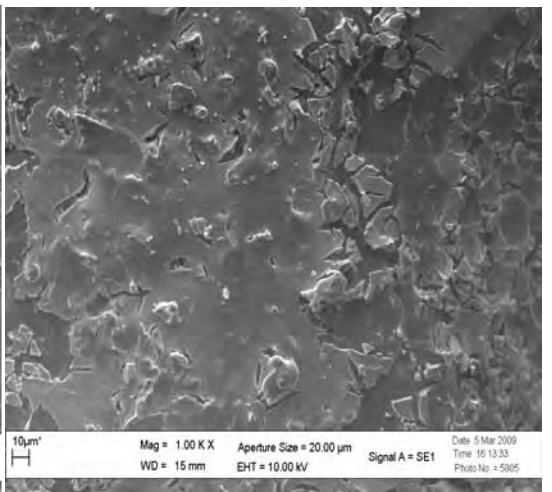
(a) Viscosidade (6 c.P) / 24 h



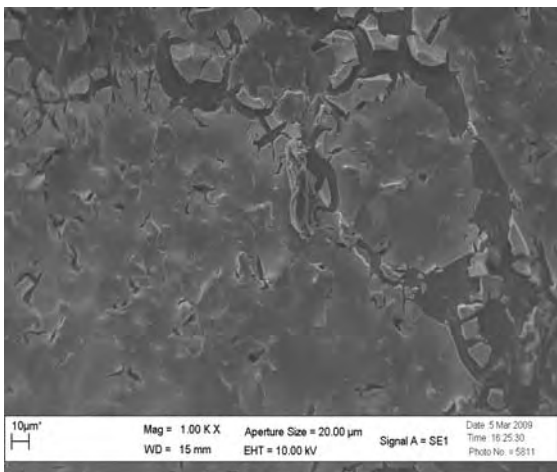
(b) Viscosidade (3 c.P) / 24 h



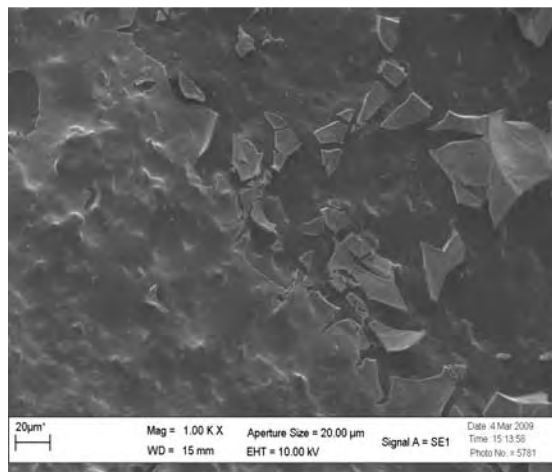
(c) Viscosidade (6 c.P) / 12 h



(d) Viscosidade (3 c.P) / 12 h



(e) Viscosidade (6 c.P) / 8 h



(f) Viscosidade (3 c.P) / 8 h

Figura 12. Micrografias ilustrando filmes formados sobre o filtro em diferentes condições de viscosidade da resina e tempo de impregnação: (a), (b), (c), (d) e (f).

A viscosidade definida para o trabalho foi de 3 cP e o tempo de impregnação foi de 12 h. Nessas condições observou-se uma melhor fixação do filme na superfície do suporte, com menos trincas e uma cobertura mais uniforme. Também foi realizada uma observação visual como o acúmulo de material nas laterais do filtro para maiores tempos de impregnação e precipitação de material. A viscosidade mais elevada levou a uma maior dificuldade de penetração da resina no centro da peça.

Em relação à deposição com o tempo de impregnação maior (24 h) pode ter ocorrido o ataque da resina, que é bastante ácida, ao filtro tornando-o mais rugoso, o que tornou o filme mais heterogêneo. Além disso, a formação de depósitos na resina pode comprometer a sua estabilidade.

5.3. Caracterização do sistema filtro:catalisador

Foi realizada a análise da fluorescência de raios-X para observar o teor do filme ($\text{SrSnO}_3\text{:Ni}$) depositado sobre o suporte. As Tabelas 7 a 10 mostram o percentual dos óxidos presentes no filtro puro e impregnado com o $\text{SrSnO}_3\text{:Ni}$ com e sem dopagem (1, 3 e 5 banhos). Observa-se o aumento na quantidade de SrSnO_3 depositado sobre o suporte à medida que cresce o número de banhos de 1 para 5. As Tabelas de 8 a 10 mostram a presença do Ni^{2+} no sistema SrSnO_3 .

Os resultados de fluorescência de raios-X para o Sr presente no SrSnO_3 não são confiáveis, uma vez que, o Si possui níveis de energia ($K_\alpha = 1,740$, $K_\beta = 1,829$) próximos ao do Sr ($L_\alpha = 1,807$, $L_\beta = 1,872$) podendo haver sobreposições. Além disso, a concentração de silício é bem superior à

concentração de estrôncio. Logo, a avaliação da eficiência da impregnação foi baseada no estanho (Sn).

Outra possibilidade de erro na quantificação dos elementos pode estar associada ao fato de que o corpo cerâmico ao ser moído na sua totalidade apresenta índices muito elevados de Al e Si, que também possuem níveis de energia próximos.

Tabela 7. Resultados de Espectroscopia de Fluorescência de raios-X do sistema: filtro puro/SrSnO₃ (1, 3 e 5 banhos).

Amostras	Filtro Puro (FP) – (%)			Perovskita (%)		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O + Na ₂ O	SnO ₂	SrO	NiO
FP	71	20	9	-	-	-
F1SrSnO ₃	70	20	9	0,4	0,1	-
F3SrSnO ₃	70	20	9	0,9	0,4	-
F5SrSnO ₃	70	20	9	0,9	0,3	-

Tabela 8. Resultados de Espectroscopia de Fluorescência de raios-X do sistema: filtro puro/Ni²⁺ substituindo o Sr²⁺ (1, 3 e 5 banhos).

Amostras	Filtro Puro (FP) – (%)			Perovskita (%)		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O + Na ₂ O	SnO ₂	SrO	NiO
FP	71	20	9	-	-	-
F1NiSr	71	20	9	0,3	0,3	0,02
F3NiSr	70	20	9	0,9	0,3	0,03
F5NiSr	69	20	9	1,6	0,3	0,03

Tabela 9. Resultados de Espectroscopia de Fluorescência de raios-X do sistema: filtro puro/Ni²⁺ substituindo o Sn⁴⁺ (1, 3 e 5 banhos).

Amostras	Filtro Puro (FP) – (%)			Perovskita (%)		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O + Na ₂ O	SnO ₂	SrO	NiO
FP	71	20	9	-	-	-
F1NiSn	70	20	9	0,2	0,2	0,02
F3NiSn	70	19	9	0,6	0,4	0,03
F5NiSn	70	20	9	0,5	0,3	0,02

Tabela 10. Resultados de Espectroscopia de Fluorescência de raios-X do sistema: filtro puro/ Ni^{2+} substituindo o Sr^{2+} e o Sn^{4+} (1, 3 e 5 banhos).

Amostras	Filtro Puro (FP) – (%)			Perovskita (%)		
	SiO_2	Al_2O_3	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	SnO_2	SrO	NiO
FP	71	20	9	-	-	-
F1SrNiSn	69	20	10	0,3	0,2	0,03
F3SrNiSn	70	19	9	1,0	0,5	0,03
F5SrNiSn	66	18	12	1,6	0,7	0,07

5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 13 a 15 apresentam as fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e as Figuras 15 e 16 as imagens de MEV com os respectivos espectros de EDS (espectroscopia por energia dispersiva).

Na Figura 13 (a), é apresentado o filtro puro (matriz) após sinterização. O mesmo apresentou uma morfologia rugosa em função da forma de processamento.

As análises obtidas através do MEV (Figuras 13(b,c e d)) mostram que o SrSnO_3 foi depositado sobre o filtro cerâmico, apresentando-se de forma não homogênea, devido à forma irregular do filtro cerâmico (matriz cerâmica). Em todas as amostras foi observada a presença de trincas no filme depositado. Uma das possíveis causas para esse comportamento é a diferença no coeficiente de dilatação dos dois materiais, que pode levar a uma elevada tensão no filme. Além disso, a transformação do quartzo de beta para alfa durante o resfriamento causa mudança de volume que pode vir a formar trincas no filme.

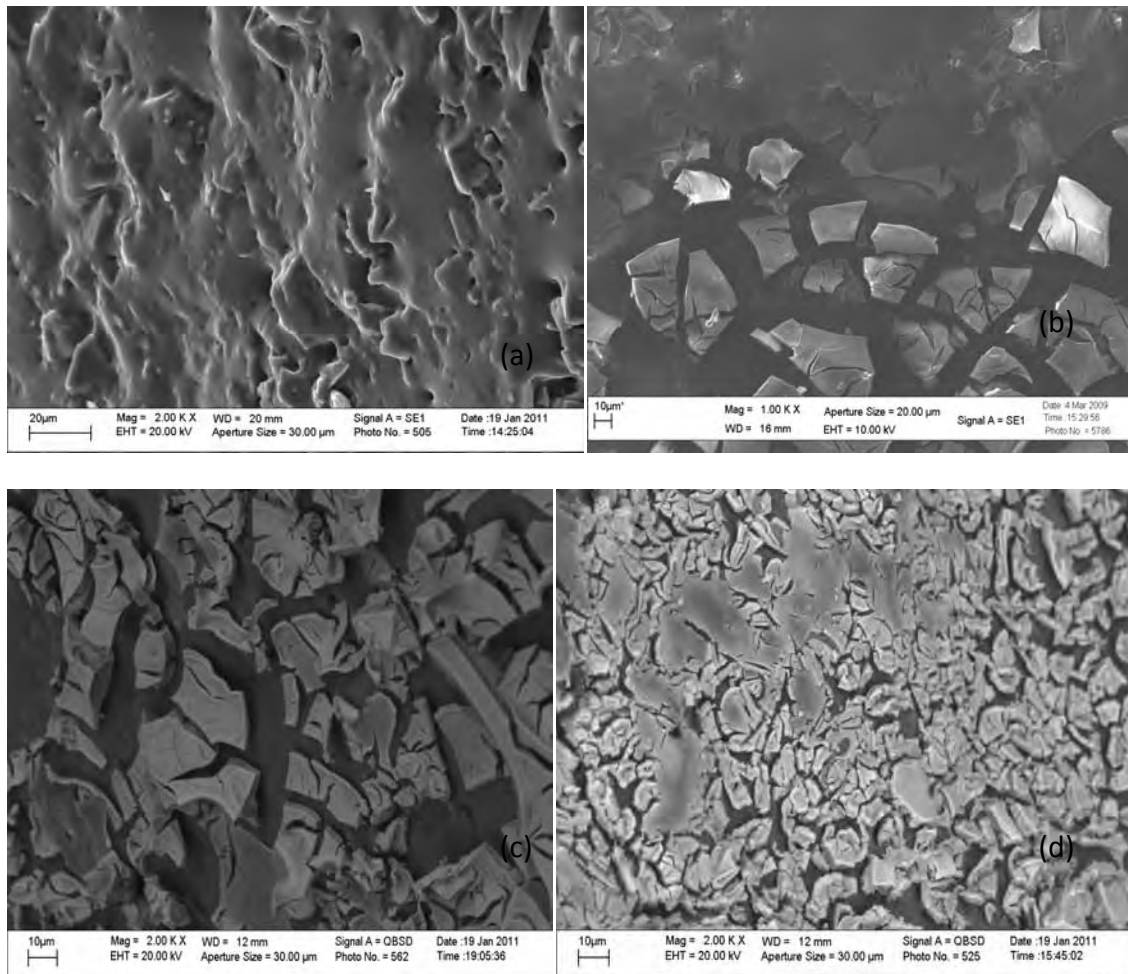


Figura 13. Micrografias ilustrando filmes formados sobre o filtro puro e com 1, 3 e 5 banhos: (a) Filtro Puro (b) F1SrSnO₃ (c) F3SrSnO₃ e (d) F5SrSnO₃

Apesar da heterogeneidade, foi possível evidenciar a formação de um filme (SrSnO₃), que promoveu a aparição de uma camada superficial, após o processo de calcinação, onde regiões mais espessas do filme levam a maior concentração de SrSnO₃ sobre a matriz, observado quando aumenta o número de deposições (1 a 5), como mostra a fluorescência de raios X. Observa-se também que o aumento no número de deposições (1 para 5) do filme sobre o filtro proporcionou uma maior homogeneidade do filme.

Na Figura 14, obtida a partir de amostras com 5 banhos para impregnação do SrSnO₃, é possível observar a presença de mais de uma

camada de filme sobre o filtro, confirmando a possibilidade de realizar mais impregnações para aumentar a espessura do filme depositado.

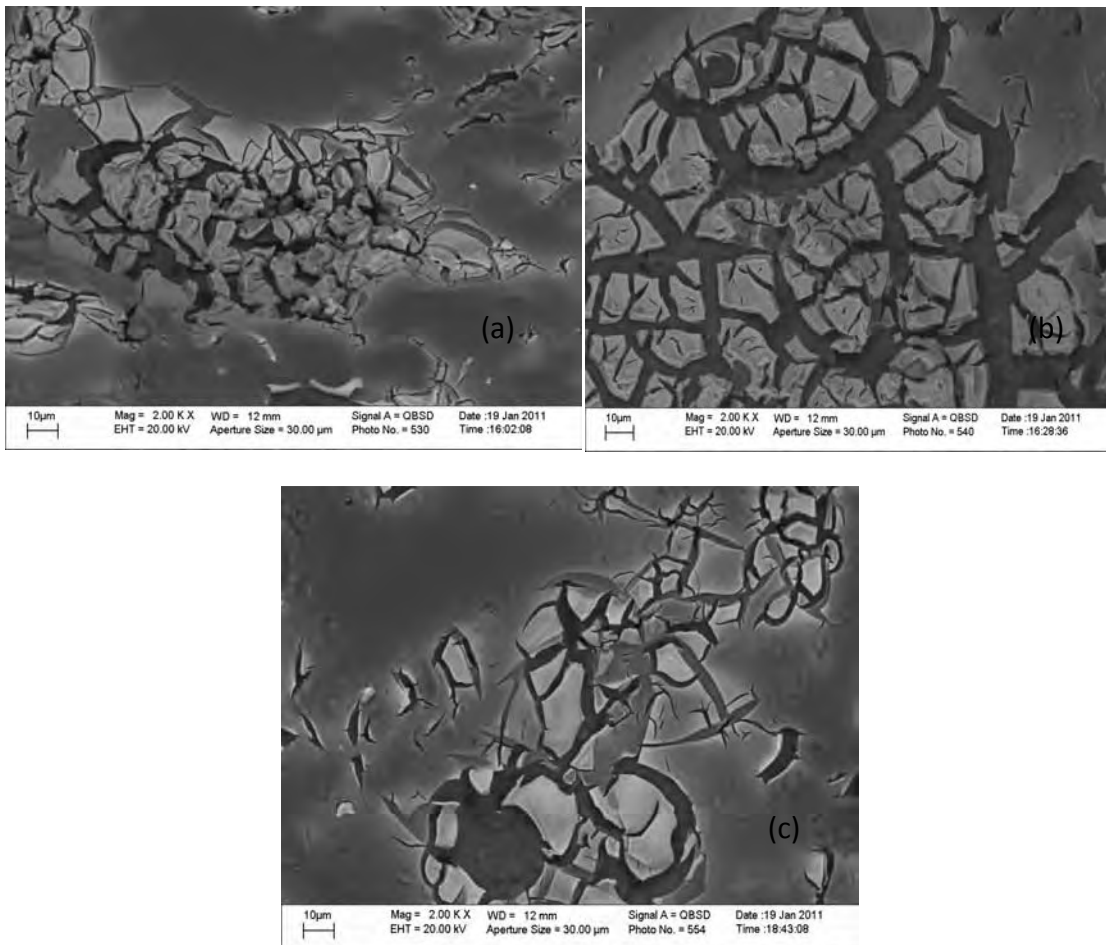
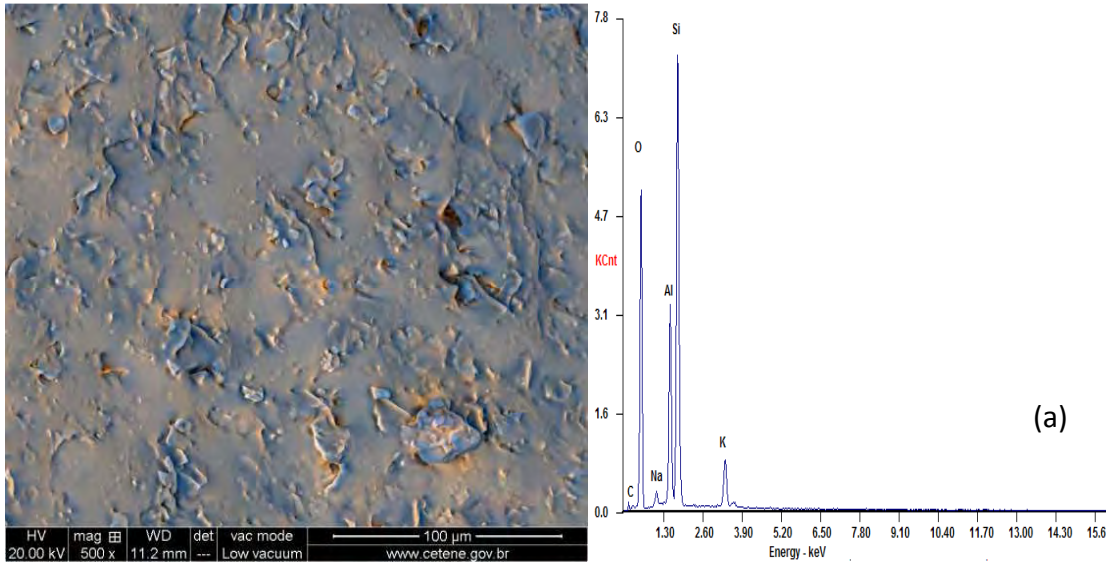


Figura 14. Micrografias ilustrando filmes formados sobre o filtro puro/ $\text{SrSnO}_3:\text{Ni}^{2+}$, com 5 banhos: (a) 5FNiSr (b) 5FNiSn e (c) 5FSrNiSn.

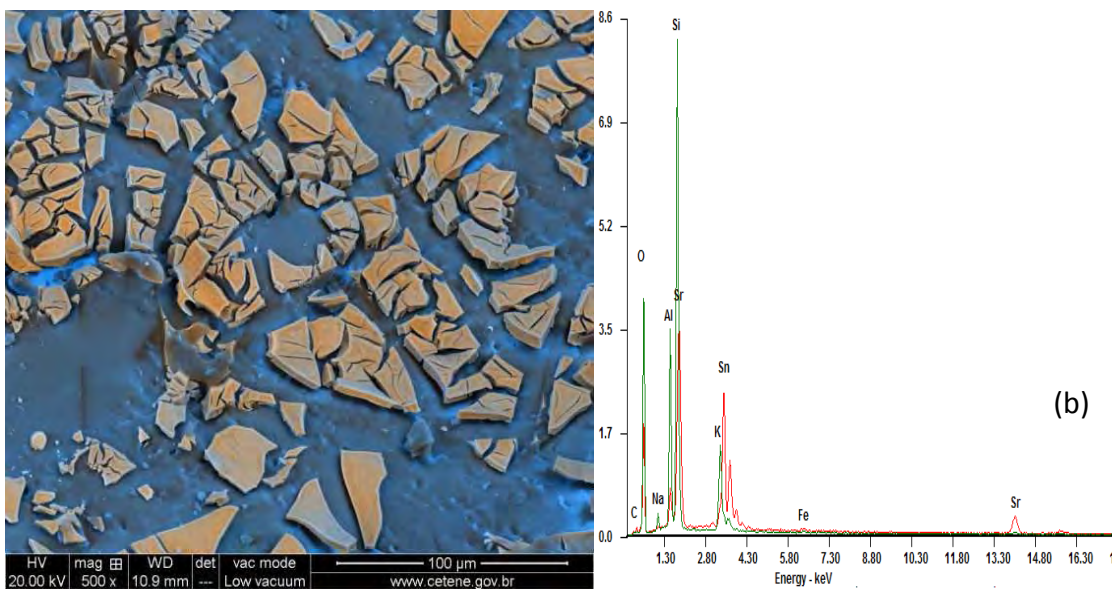
Por meio do espectro EDS a partir do filtro puro, foi possível observar os picos referentes aos elementos Si, Al, O, Na, K e C (Figura 15a) presentes na matriz cerâmica, confirmando os dados de fluorescência de raios X. Registra-se uma grande intensidade de silício, além, é claro, de oxigênio e alumínio, em conformidade com as matérias-primas usadas.

A partir das amostras com SrSnO_3 depositado sobre o filtro, foi realizado o EDS sobre a região do filtro e sobre o filme em sua superfície. Essa análise

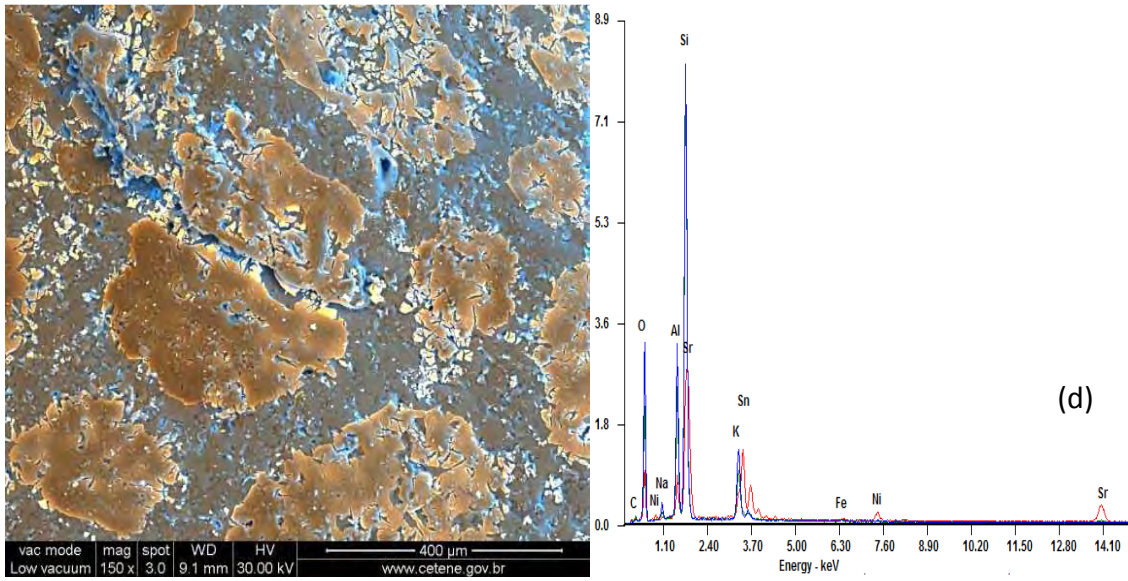
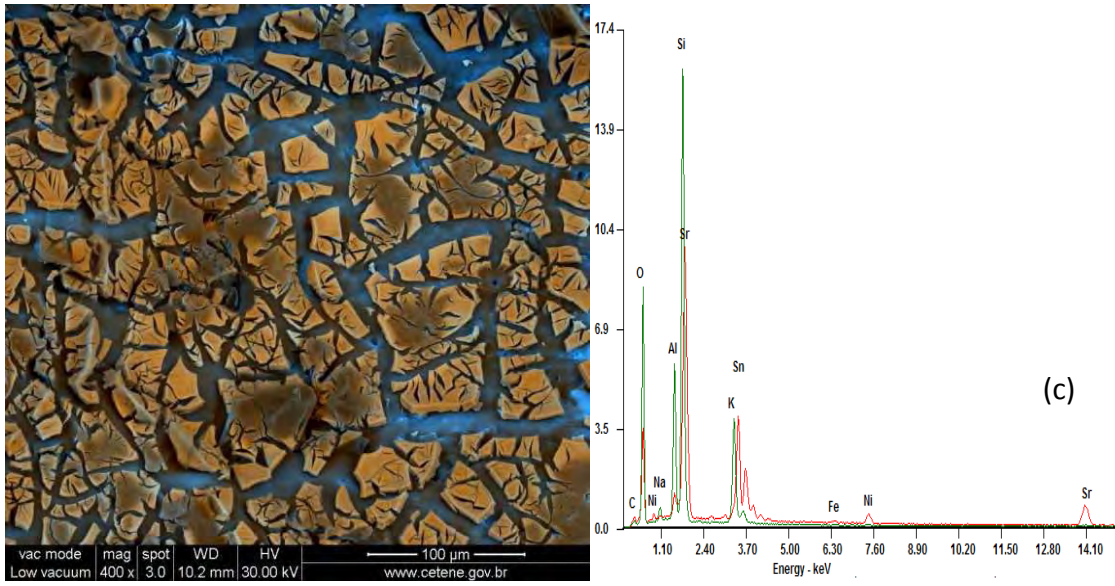
confirmou a presença de Sr, Sn localizados sobre o filme. Observa-se, ainda, a presença do Ni, nas amostras dopadas (Figuras 15 c-e).



(a)



(b)



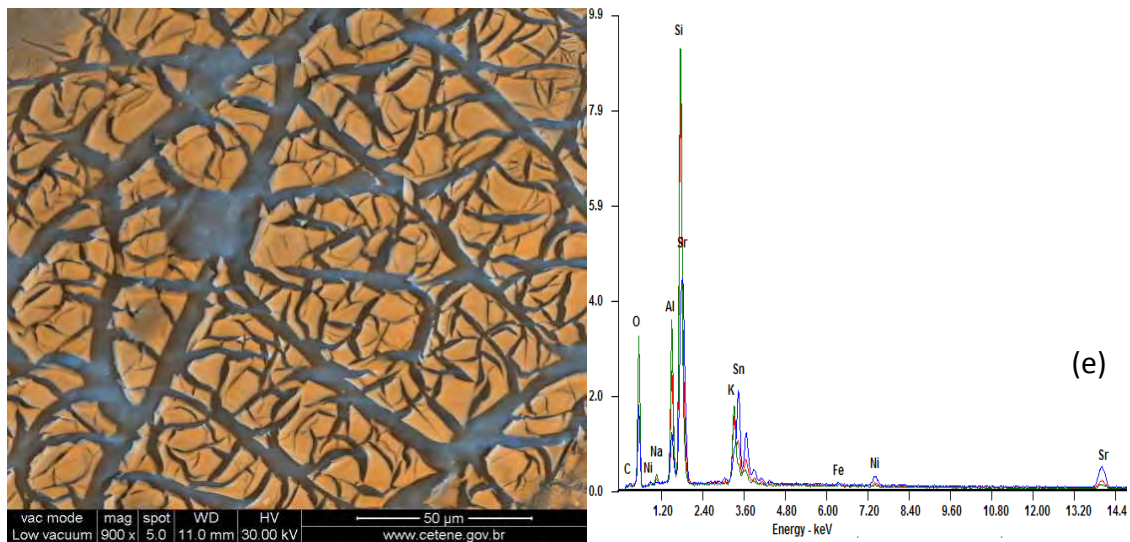
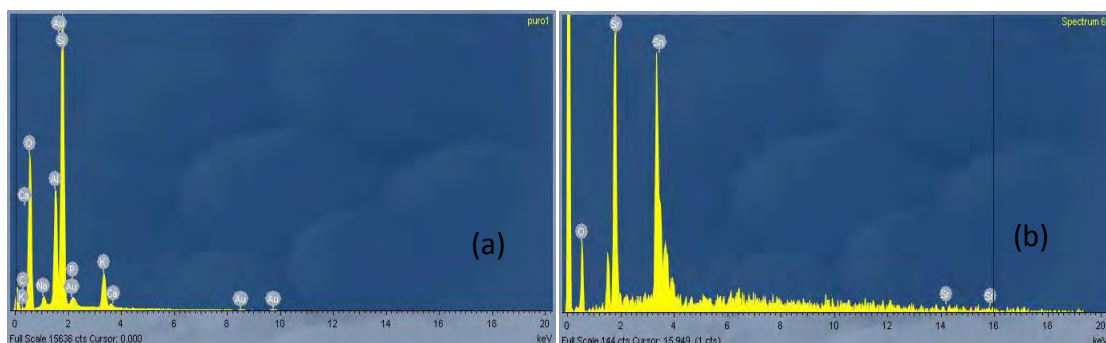


Figura 15. Micrografias e EDS ilustrando filmes formados sobre o filtro e os respectivos elementos, para 1 banho, de acordo com a seqüência acima: (a) Filtro puro (b) F1SrSnO₃ (c) F1NiSn, (d) F1NiSr e (e) F1SrNiSn.

Na Figura 16, observa-se os espectros EDS para a amostra SrSnO₃ depositada sobre o filtro, com diferentes quantidades de banhos. Não é possível comparar as intensidades dos picos, uma vez que há variações na espessura dos filmes formados, de modo que diferentes intensidades de pico são obtidas em diferentes regiões da amostra. Além disso, as análises foram realizadas a partir de amostras não pulverizadas, de modo que regiões com diferentes rugosidades e inclinações são analisadas em cada amostra, alterando o sinal dos raios X recebido no detector.



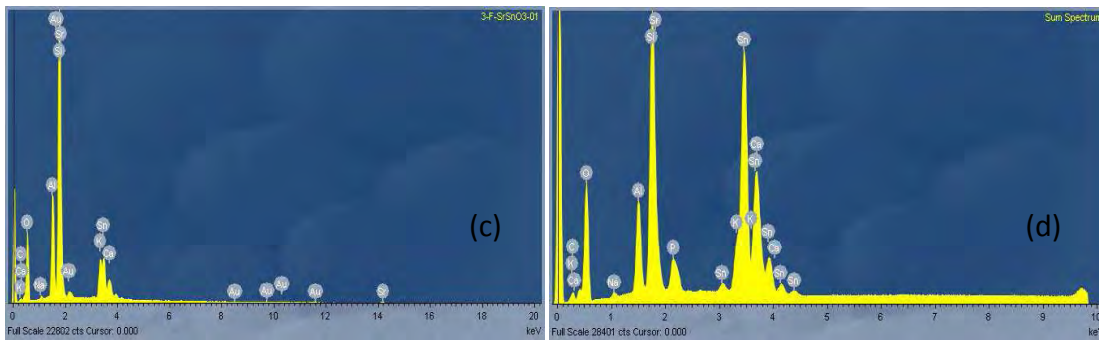


Figura 16. EDS ilustrando filmes formados sobre o filtro e os respectivos elementos: (a) Filtro puro (b) F1SrSnO₃ (c) F3SrSnO₃ (d) F5SrSnO₃.

O mapeamento obtido por EDS (Figura 17) confirmou a presença de estanho, estrôncio e oxigênio, característicos do estanato de estrôncio (SrSnO₃), na região do filme, enquanto a região do filtro é mais rica em silício e alumínio. Na Figura 16 além, dos picos referentes aos elementos Sr e Sn, foi também confirmada a presença do níquel (Ni). É importante observar a presença de sódio e potássio no filme, indicando que os respectivos cátions difundem para a perovskita, durante o processo de calcinação. Esse resultado confirma a formação do filme de SrSnO₃:Ni sobre a matriz cerâmica, tendo sido possível fazer a identificação dos elementos presentes, tanto da matriz quanto do catalisador.

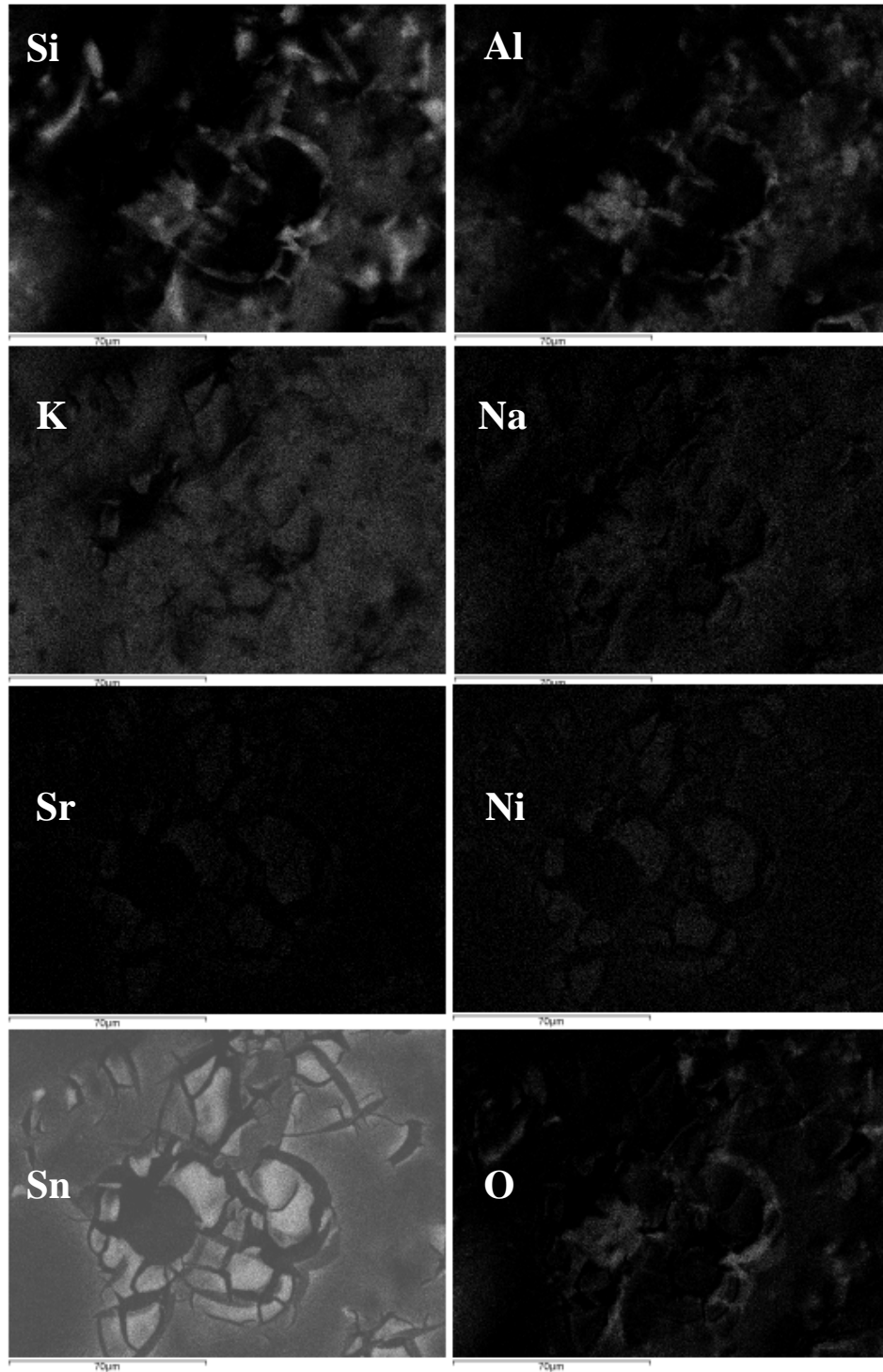


Figura 17. Mapeamento mostrando os elementos químicos presente no filtro cerâmico e no filme (SrSnO_3).

5.5. Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X do filtro cerâmico puro e do filtro suportado com o SrSnO_3 , estão apresentados na Figura 18. Percebe-se nesses difratogramas que a condição de calcinação utilizada foi suficiente para formação da fase do filtro (SiO_2 /mullita) e do filme SrSnO_3 (estrutura perovskita), indicando a formação da fase cristalina com uma alta organização a longo alcance. Na Figura 18(a) os picos de difração são referentes à matriz cerâmica (filtro), identificados anteriormente na Figura 11.

Em relação aos picos da perovskita, observa-se uma baixa intensidade, principalmente para a amostra obtida no centro do filtro (Figura 18c), indicando uma maior dificuldade de penetração da resina e conseqüente formação do filme nessa região. Em alguns estudos realizados com a impregnação de materiais suportados em uma matriz cerâmica, é difícil identificar cada material separadamente. Entende-se que o sinal do suporte se sobrepõe ao do filme em função da maior quantidade de material que está presente nessa matriz, uma vez que o feixe de elétrons atravessa o catalisador interagindo também com o suporte. Além disso, o coeficiente de absorção de massa de raios-X (μ/ρ) do estrôncio (119) e principalmente do estanho (265) são altos, comparados com o alumínio (48.7) e silício (60.3), reduzindo a intensidade nos picos de difração da perovskita.

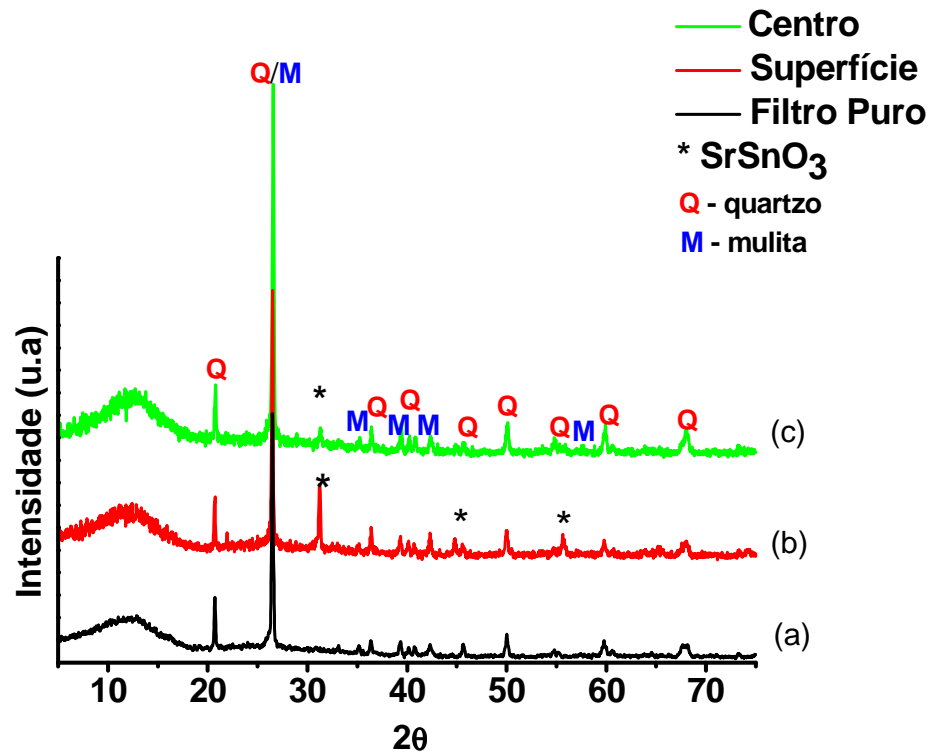


Figura 18. DRX do suporte/filme (a) Filtro Puro (FP) (b) FP/ SrSnO_3 – superfície (c) FP/ SrSnO_3 – centro.

A partir do DRX com ângulo rasante (Figura 19b, c e d), pode-se observar que todas as amostras do filtro suportado com o SrSnO_3 (1, 3 e 5 banhos), apresentam picos que não foram identificados na matriz cerâmica (Figuras: 18a ou 19a), sendo atribuído à formação da estrutura perovskita como única fase ortorrômbica e indexada segundo a ficha cristalográfica JCPDS 77-1798 para o SrSnO_3 , estando de acordo com dados da literatura.

ALVES et al. (2009) sintetizaram SrSnO_3 pelo método dos precursores poliméricos e observaram pelo DRX uma única fase com estrutura perovskita, com o pico de maior intensidade na região de $2\theta = 31.27$ (JCPDS 77-1798)

com simetria ortorrômbica, justamente o pico principal encontrado nesse trabalho para a perovskita.

A melhor definição dos picos obtidos no DRX de ângulo rasante indica que o filme formado é superficial, confirmando os resultados obtidos por MEV.

Verifica-se uma maior intensidade dos picos que caracterizam a perovskita, na região da superfície do filtro impregnado com SrSnO_3 , com 1 banho (Figura 19b) em relação à região analisada do filtro impregnado com SrSnO_3 , com 3 e 5 banhos (Figura 19c e d), respectivamente.

O aumento na quantidade de SnO_2 com o número de banhos observado na fluorescência de raio-X, indica que a menor intensidade dos picos não está relacionada à concentração da perovskita. Essa diminuição nos picos de difração pode ser atribuída à maior dificuldade de cristalização dos filmes mais espessos. Outro ponto é a maior dificuldade de eliminar os carbonatos.

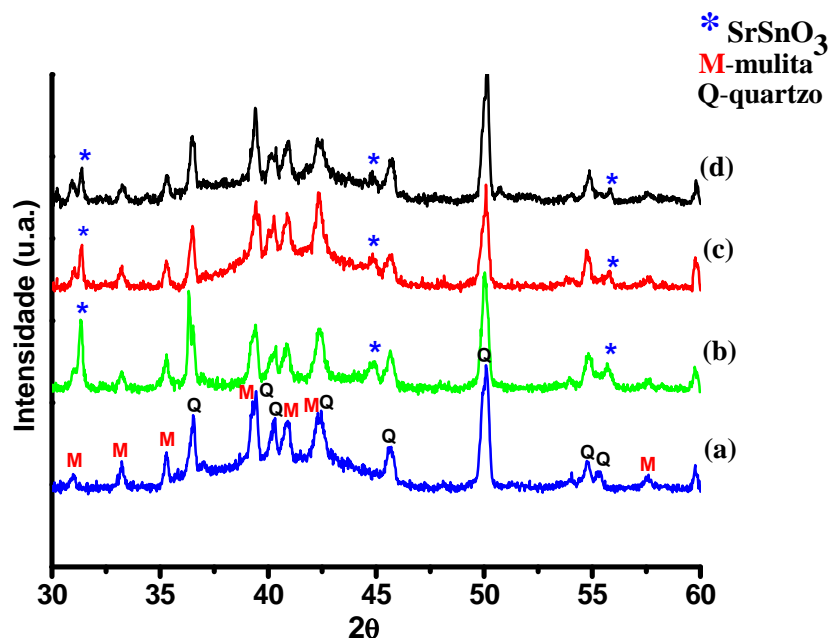


Figura 19. Difratomogramas de raios-X com ângulo rasante: (a) Filtro Puro (b) F1 SrSnO_3 (c) F3 SrSnO_3 e (d) F5 SrSnO_3 .

As Figuras 20, 21 e 22 mostram os difratogramas de ângulo rasante do filtro (matriz) impregnado com o SrSnO_3 dopado com níquel, com 1, 3 e 5 banhos. Observa-se que esses difratogramas exibem os mesmos picos de difração do filtro puro (Figuras 18a e 19a), assim como os picos de difração referentes à perovskita (Figura 19b a d).

A Figura 20 mostra os difratogramas quando o Ni^{2+} entra no lugar do modificador de rede Sr^{2+} . É importante observar que as intensidades dos picos da fase SrSnO_3 diminuem com adição do Ni^{2+} , pela maior dificuldade de cristalização da perovskita. A dificuldade em identificar a fase perovskita, pode ser devido a uma diminuição na cristalinidade do filme (SrSnO_3) quando o níquel é adicionado ao sistema, provocando uma ligeira desordem a curto e longo alcance, já que a adição do metal (dopante), no caso níquel, gera defeitos mesmo que ele esteja substituindo um cátion de mesmo estado de oxidação (Sr^{2+}).

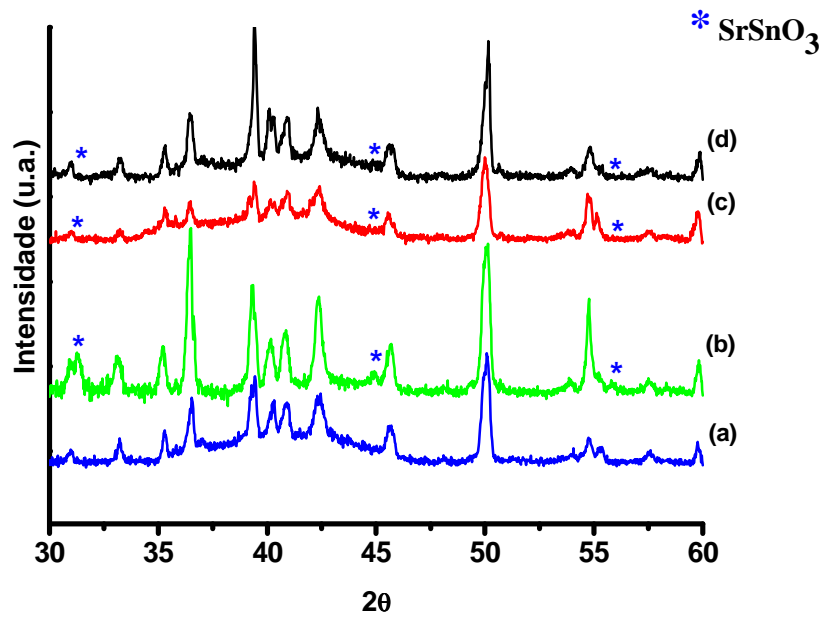


Figura 20. DRX dos sistemas FNiSr (a) Filtro Puro (b) 1FNiSr (c) 3FNiSr e (d) 5FNiSr

Na Figura 21, os difratogramas são referentes ao sistema quando o Ni^{2+} entra no lugar do formador de rede Sn^{4+} acontecendo o processo inverso em relação à intensidade do pico, ou seja, à medida que se aumenta a quantidade de banhos (3 e 5), os picos da perovskita vão ficando mais definidos. Para os difratogramas em que Ni^{2+} entra no lugar do formador Sn^{4+} e do modificador de rede Sr^{2+} (Figura 22) na mesma proporção, observa-se um crescimento ainda maior do pico principal da perovskita, sendo que os outros picos permanecem com intensidades baixas, indicando que ocorreu uma orientação preferencial do plano (2 2 0).

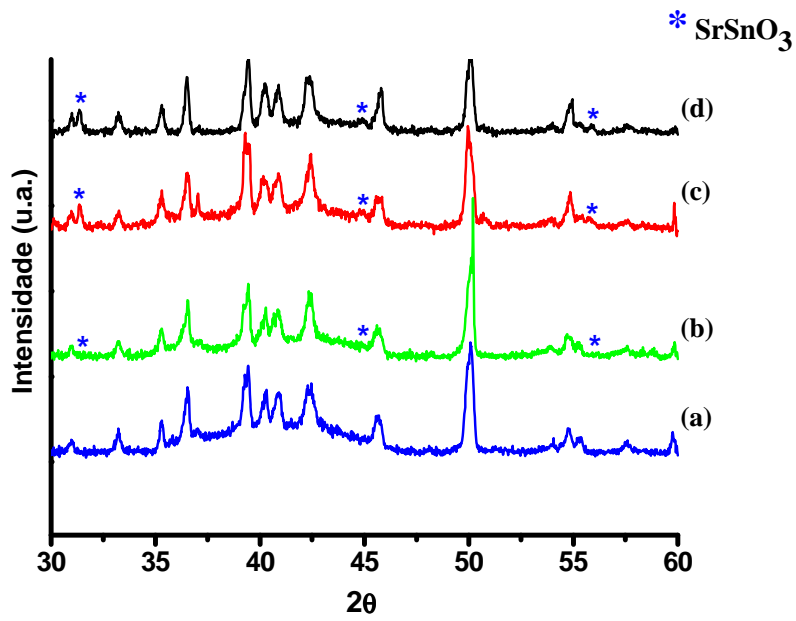


Figura 21. DRX dos sistemas FNiSn (a) Filtro Puro (b) 1FNiSn (c) 3FNiSn e (d) 5FNiSn.

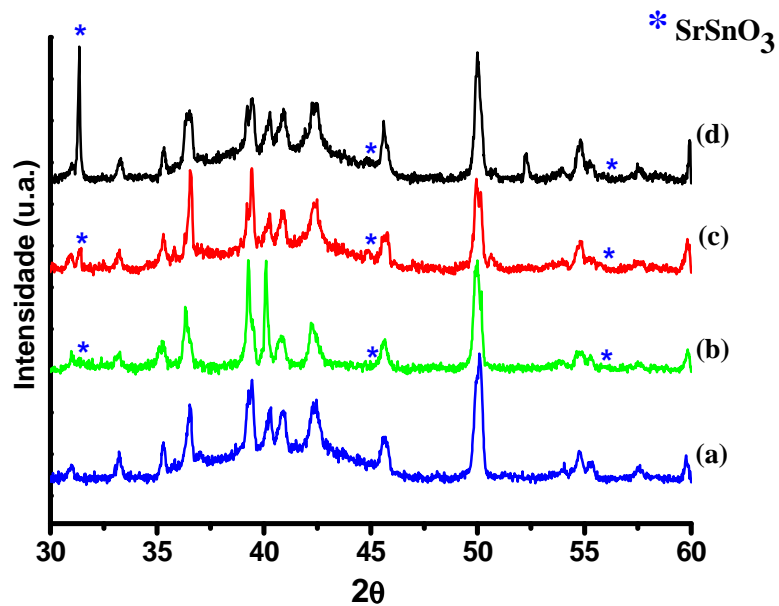


Figura 22. DRX dos sistemas FSrNiSn (a) Filtro Puro (b) 1FSrNiSn (c) 3FSrNiSn e (d) 5FSrNiSn.

A Figura 23 mostra a avaliação da cristalinidade do material impregnado (SrSnO_3) sobre o suporte, em relação ao pico de maior intensidade da perovskita dividido pelo pico de maior intensidade da mulita versus número de impregnações. Em quase todas as amostras, foi observada a redução na intensidade do pico, indicando que a dopagem dificulta a cristalização. Como observado anteriormente, quando o filme (SrSnO_3) puro é depositado sobre o filtro (Figura 23b), observa-se uma diminuição na intensidade do pico à medida que aumenta o número de banhos de 1 para 5. Entende-se que existe uma maior dificuldade na organização do sistema quando se aumenta o número de banhos, pois parte dessa perovskita encontra-se amorfa.

Esse comportamento é similar ao sistema em que o Ni^{2+} entra no lugar do modificador de rede Sr^{+2} (Figura 23d). Acredita-se que a substituição do Ni^{2+} no lugar do Sr^{2+} é mais difícil em função do Ni^{2+} ser menor e mais covalente, distorcendo a rede da perovskita.

Para o sistema no qual o Ni^{2+} entra no lugar do formador de rede Sn^{4+} (Figura 23c) e em ambos os sítios, Sr^{+2} e Sn^{+4} (Figura 23a) na mesma proporção, observa-se que o aumento do número de deposições (1 para 5) promoveu uma maior intensidade do pico da perovskita, em conformidade com o resultado de fluorescência de raio-X (Tabela 8), ou seja, a quantidade de material impregnado aumenta, assim como a cristalinidade da perovskita. O grande aumento na intensidade do pico da perovskita (Figura 22d) é devido à orientação preferencial já discutida anteriormente.

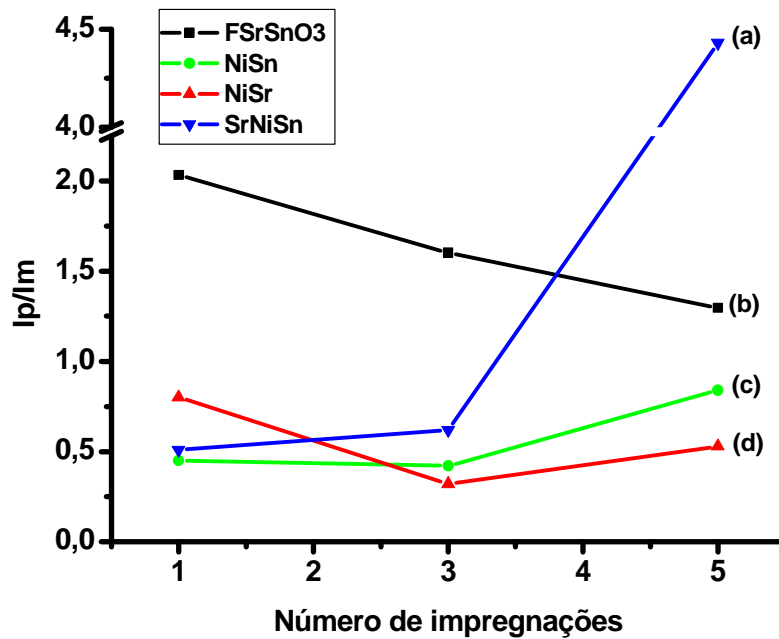


Figura 23. Avaliação da cristalinidade do material impregnado (filme) no filtro (a) FSrNiSn (b) FSrSnO3 (c) FNiSn e (d) FNiSr.

Com a finalidade de avaliar a organização dos sistemas a longo alcance, foram calculados os valores da largura à meia altura – FWHM (Figura 24). Tanto para o filtro suportado com o SrSnO₃ puro (Figura 24b), quanto o filtro suportado no sistema Ni²⁺ no lugar do Sr²⁺ (Figura 24d), foi observada uma diminuição na desordem a longo alcance no intervalo de 1 a 3 banhos, seguido de um pequeno aumento na deposição com 5 banhos. Um fator importante a considerar é a simetria da estrutura ortorrômbica do SrSnO₃ e os cátions Ni²⁺ e Sr²⁺ possuir mesma valência. Apesar de a substituição não gerar vacâncias, a maior covalência do Ni²⁺ aumenta a distorção da perovskita por aumentar a inclinação entre os octaedros de forma semelhante ao Ca²⁺ (MIZOGUCHI et al. 2004).

Nos sistemas onde o Ni^{2+} substitui o Sn^{4+} e em ambos os sítios (Figura 24a e 24c), observa-se um aumento na desorganização a longo alcance com o número de banhos provavelmente devido à maior dificuldade de eliminar carbonatos, que promove uma desorganização do sistema a longo alcance pela perda de estequiometria.

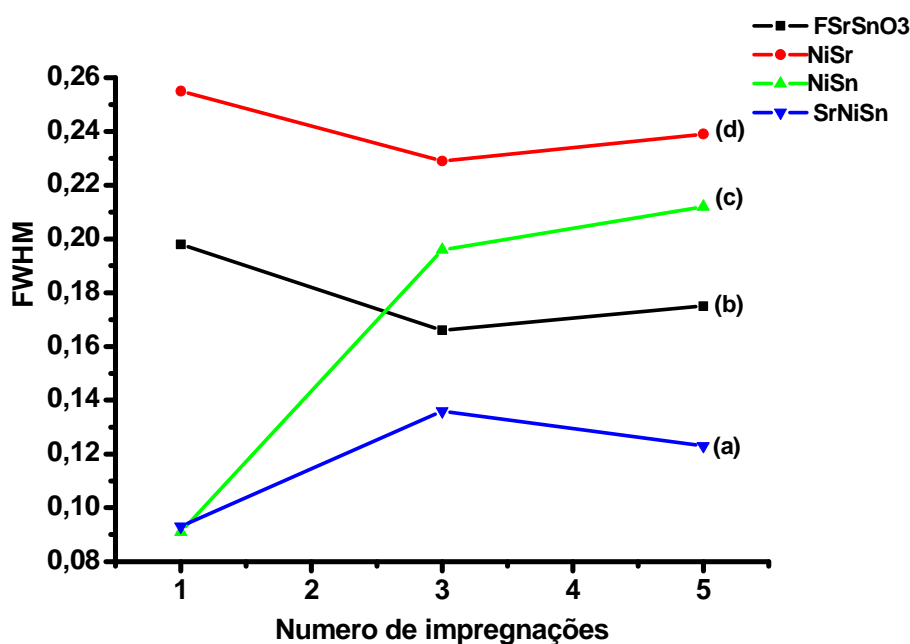


Figura 24. Valores da largura à meia altura – FWHM (a) FSrNiSn (b) FSrSnO₃ (c) FNiSn e (d) FNiSr.

5.6. Espectroscopia Raman Confocal

A espectroscopia Raman é apontada como umas das principais técnicas que, usadas isoladamente, permite o estudo de misturas heterogêneas de sólidos orgânicos ou inorgânicos, sendo particularmente adequada ao estudo de sistemas multifásicos e multicomponentes, mesmo em escala nanométrica.

Possui vantagens como ser uma técnica não destrutiva podendo ser aplicada a amostras de formas irregulares e tamanhos variados, com uma alta resolução espacial e espectral (MAZALI et al. 2009). Um aprimoramento desta técnica é conhecido como Raman confocal, que é mais adequado para análise do material em estudo, pois seleciona-se uma área específica para o direcionamento do feixe, podendo-se assim escolher uma área onde se possa observar a presença do filme como também da matriz separadamente, já que se trata de um material que possui multicomponentes.

A Figura 25 apresenta os espectros de Raman confocal a partir de medidas em pontos distintos da superfície, tanto da matriz cerâmica (Figura 25a) como na superfície do filtro suportado com o filme SrSnO_3 , com 1, 3 e 5 banhos (Figuras 25b, c e d) respectivamente.

Analisando o espectro referente à matriz cerâmica (filtro puro), mostrado na Figura 25(a), observa-se a presença de 7 bandas em 204, 268, 359, 406, 468, 700 e 812 cm^{-1} .

De acordo com estudo recente os picos em torno de 207, 267, 402, 465, 697, 807 e 1161 cm^{-1} são referentes ao quartzo α , sendo que o pico de maior intensidade é em 465 cm^{-1} , correspondente ao modo vibracional de estiramento simétrico do oxigênio nos anéis de seis membros dos tetraedros SiO_4 (PALMERI et al. 2009). Segundo YOSHIKAWA et al.(1997) a banda em 404 cm^{-1} está relacionada à deformação do silício tetraédrico SiO_4 . No presente trabalho essas bandas foram observadas com pequenos deslocamentos para maiores energias em torno de 204, 268, 406, 468, 700, e 813 cm^{-1} . Isso pode estar relacionado ao método de processamento adotado nesse trabalho, no

qual foram utilizadas matérias-primas naturais como também às ligações Si-O presentes na fase mulita, confirmadas pelo DRX (Figura 18a).

As intensidades dos picos de SiO₂ (quartzo) estão mais elevadas devido à grande quantidade de ligações Si-O presente, considerando ainda a fase mulita (aluminossilicato) que possuem também esse tipo de ligação.

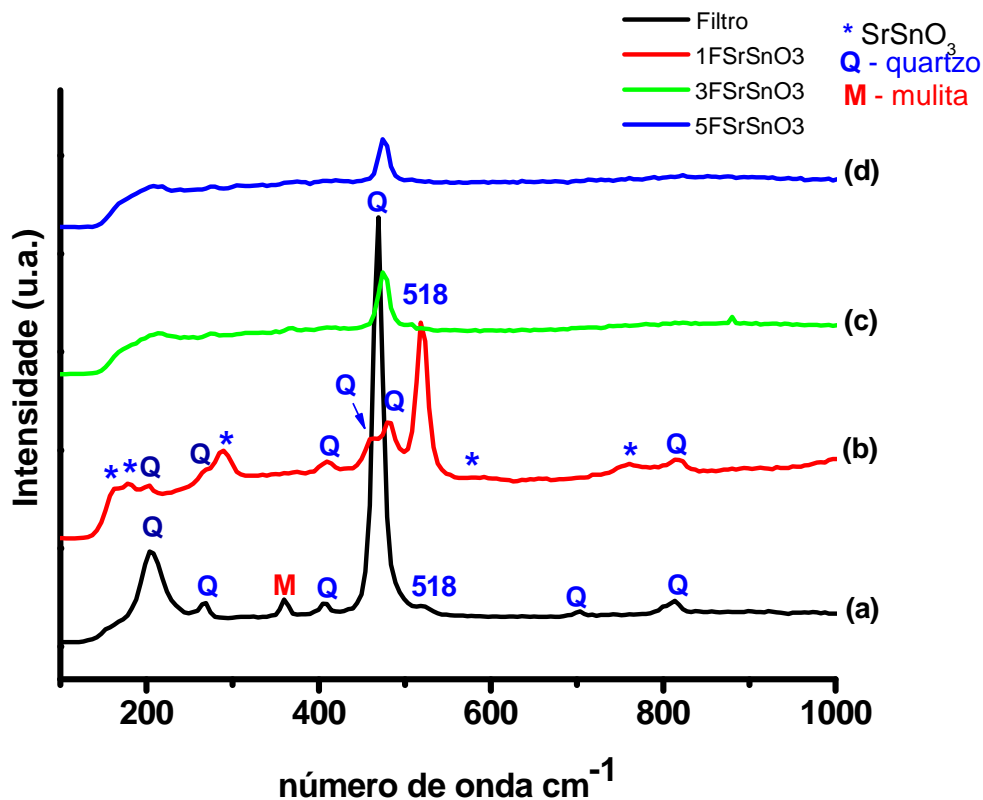


Figura 25. Espectros de Raman confocal (a) filtro puro (b) F1SrSnO₃ (c) F3SrSnO₃ e (d) F5SrSnO₃.

Como citado anteriormente o Raman confocal do filtro foi realizado como padrão para diferenciá-lo das bandas referentes ao filme (SrSnO₃) em sua superfície. Os espectros apresentados nas Figuras 25b, c e d mostram as bandas do filtro e do material suportado SrSnO₃ com 1, 3 e 5 banhos, respectivamente. Na Figura 25b observa-se a presença de algumas bandas do

suporte (201, 268, 289, 460, 479, 518 e 815 cm^{-1}), com menor intensidade e pequenos deslocamentos em relação ao filtro puro (Figura 25a). Isto indica que o filtro não muda sua estrutura, uma vez que, a temperatura de tratamento do filme suportado (700 $^{\circ}\text{C}$) é bem inferior ao tratamento térmico dado ao filtro puro (1200 $^{\circ}\text{C}$).

Por outro lado, a ligação química entre o filme e o suporte leva a uma mudança no pico principal do quartzo, a 465 cm^{-1} , que sofre um desdobramento com o surgimento de dois picos em torno de 460 e 479 cm^{-1} (Figura 25b). De acordo com PALMERI et al. (2009), picos em torno 485 e 608 cm^{-1} são atribuídos ao quartzo defeituoso, em que ocorre uma distorção no anel de seis membros do SiO_4 , característico dessa estrutura.

Ainda de acordo com PALMERI et al. (2009) o pico em torno de 521 cm^{-1} é atribuído à coesita, que é um polimorfo do quartzo. Como em seu trabalho, não foram observadas as outras vibrações referentes à coesita, Palmieri et al. atribuíram esse pico à inclinação dos ângulos Si-O-Si entre os tetraedros SiO_4 , de modo a assumir uma estrutura de anéis de quatro membros, característica da coesita. A presença desse pico associada à modificação do pico principal do quartzo confirma a formação de defeitos na estrutura.

No presente caso, foi observado um pico em 518 cm^{-1} (Figura 25b), que pode ser atribuído ao anel de quatro membros do SiO_2 observado na coesita. Esse comportamento é observado na avaliação do sistema a curto alcance, sendo que a longo alcance (DRX), não foi observada a presença desse pico. Esse fato, associado ao desdobramento do pico principal do quartzo, indica que houve a ruptura do anel de seis membros característico do quartzo, devido à ligação entre a superfície do substrato com o SrO_{12} e/ou SnO_6 da perovskita.

Essa ligação também pode ocorrer a partir da SiO₂ amorfa proveniente da decomposição da caulinita durante o tratamento térmico, sendo esta última possibilidade mais provável devido à menor estabilidade dessa fase em comparação ao quartzo.

Os resultados apresentados na Tabela 11 indicam os modos vibracionais referentes à perovskita, de acordo com a literatura. Esses resultados foram obtidos usando pós, enquanto no presente trabalho, obteve-se a formação do filme SrSnO₃ depositado sobre um filtro cerâmico, surgindo 5 bandas (162, 177, 290, 570 e 760 cm⁻¹). Existe dificuldade na visualização dessas bandas devido às bandas do filtro sobreporem as do filme.

Tabela 11. Frequências (cm⁻¹) das bandas de absorção do Raman confocal, com suas respectivas atribuições.

Modos	Zhang et al. 2006	Udwatte et al. 1998	Alves et al. 2009	Rodrigues et al. 2008	Tarrida et al. 2009	Presente trabalho SrSnO ₃
Sr-SnO ₃	- 119 150 168	90 (m) 109 (w) - -	151	91 118 151		162
O-Sn-O	220 257	225 (vs) 259 (m)	227	225 260	230 247 265 278	
Sn-O ₃ (torsão)	305 403	308 403 (w) -	406 -	307 404 516	354 442	290
Sn-O (estiramento simétrico)	511 596 713 890	573 (w) -	572 703	578 701 893		570 760
Sr-CO ₃		171 (w) 1076	182 1073 1124	177		177

Para a amostra SrSnO₃ (Figura 25b) a banda em torno de 162 cm⁻¹ é atribuída ao modo vibracional Sr-SnO₃, a banda em torno de 177 cm⁻¹ à presença de carbonato, em 290 cm⁻¹ ao modo torsional Sn-O₃, em 570 cm⁻¹ e 760 cm⁻¹ ao estiramento simétrico da ligação Sn-O. Nesses casos, foram também observados deslocamentos em relação aos dados reportados na literatura. Essas alterações devem ocorrer devido à adesão do filme (SrSnO₃) ao filtro ter proporcionado a deformação do poliedro SnO₆ e/ou SrO₁₂, assim como a deposição do SrSnO₃ sobre o suporte (matriz) formar um filme com tamanho de partícula em nanoescala.

Segundo TARRIDA et al. (2009) a região entre 450 e 600 cm⁻¹ é atribuído ao estiramento da ligação B-O da estrutura perovskita, no presente trabalho para melhor visualizar essa região a Figura 25b foi ampliada na região de 400 a 800 cm⁻¹ (Figura 26). Observa-se uma banda alargada em torno de 570 cm⁻¹ mostrando um indicativo da presença da perovskita.

As bandas referentes ao filtro dificultam a caracterização do filme, devido à grande diferença nas quantidades estequiométricas filtro/filme, assim como a boa adesão do filtro ao filme, como citado anteriormente.

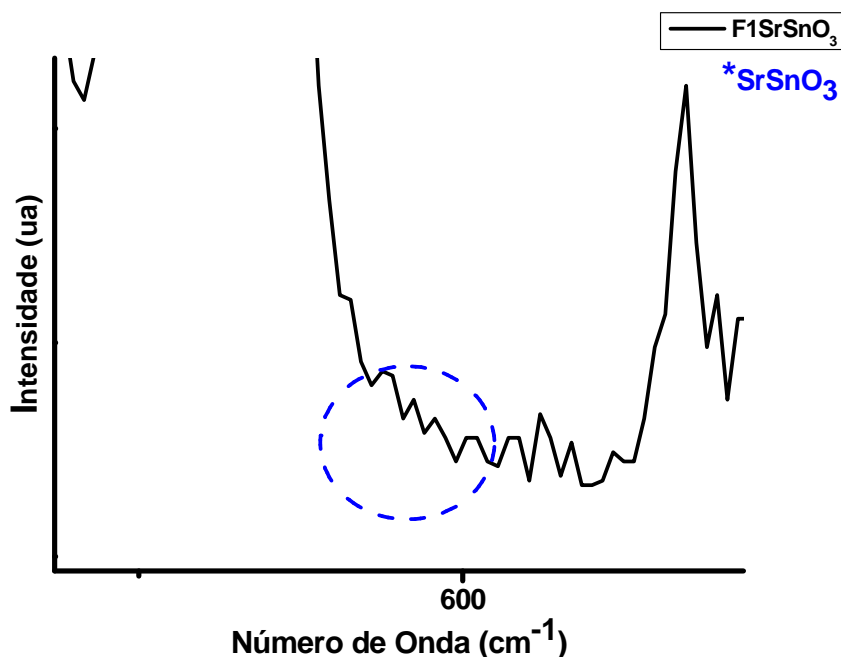


Figura 26. Ampliação do Raman na região de 300 a 900 cm^{-1} da amostra F1SrSnO₃

Quando níquel é adicionado ao sistema SrSnO₃ (Figura 27), nota-se grandes diferenças. A Figura 27c mostra os espectros de Raman com 10% de dopante Ni²⁺ no lugar do modificador Sr²⁺, com um banho. É observado um comportamento semelhante ao espectro de Raman matriz/SrSnO₃ (Figura 25b) com pequeno deslocamento para 168 cm^{-1} na região do modificador, além de uma diminuição nos picos de 90 – 400 cm^{-1} . Além disso, observa-se o deslocamento da banda na região de formador Sn⁴⁺ para 585 cm^{-1} , além do seu alargamento, formando uma banda até cerca de 610 cm^{-1} . Esse resultado indica uma sobreposição com a banda atribuída ao NiO₆, indicando que ambos cátions foram substituídos pelo Ni²⁺. Portanto, na substituição do Ni²⁺ no lugar do modificador Sr²⁺, houve uma desorganização a curto e a longo alcance.

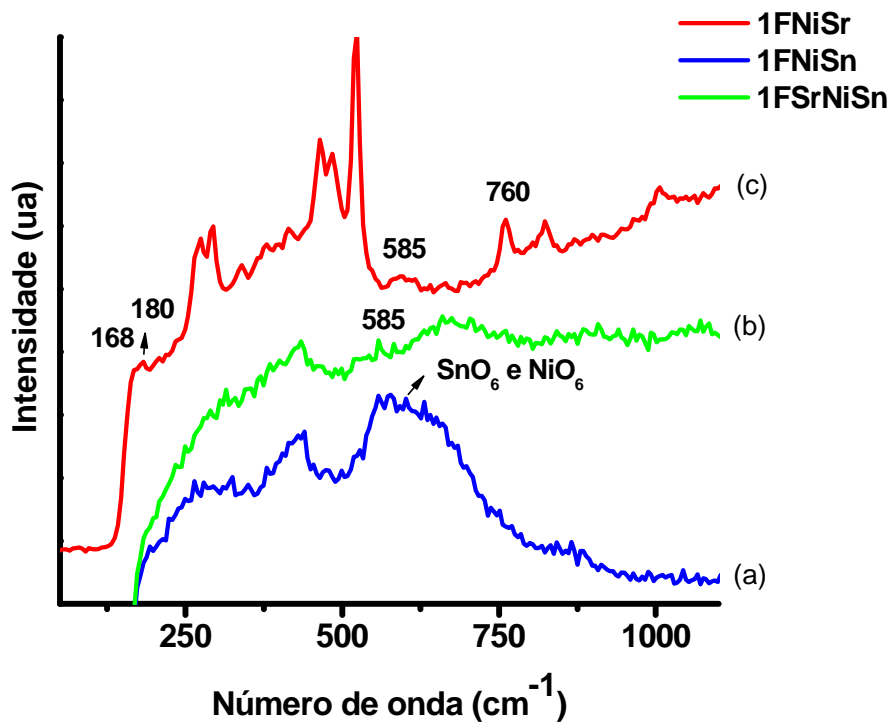


Figura 27. Espectros de Raman confocal para o sistema $\text{SrSnO}_3:\text{Ni}$ com 1 banho (a) F1SrNiSn (b) F1NiSn (c) F1NiSr.

Quando 10% Ni^{+2} é adicionado no lugar do Sn^{4+} (Figura 27a), observa-se alterações na região do formador de rede (Sn^{4+}), alterando o perfil do espectro, aparecendo regiões de bandas largas em torno de 570 cm^{-1} . A banda 439 cm^{-1} é atribuída ao modo vibracional do SiO_4 (O-Si-O) deslocado, correspondente a uma das fases da matriz cerâmica (quartzo), cujo pico de maior intensidade é em torno de 465 cm^{-1} . Na região em torno de 577 cm^{-1} , são observados picos atribuídos ao SnO_6 , e ao NiO_6 (MIRONOVA-ULMANE et al. 2007) em coordenação octaédrica, alterando a rede do Sn^{4+} . Essas bandas alargadas não são identificadas facilmente, entende-se que é devido à sobreposição de picos matriz e filme, além da desorganização a curto alcance da perovskita.

Na Figura 27b 10% Ni²⁺ foi substituído em lugar de Sr²⁺ e Sn⁴⁺. Observou-se uma maior desorganização nesse sistema, surgindo bandas ainda mais alargadas e de baixa intensidade, o que pode indicar uma maior desordem a curto alcance, devido à presença dos grupos (SrO₁₂), (NiO₁₂), (SnO₆) e (NiO₆) e ao maior caráter covalente das ligações Ni²⁺-O²⁻ (NASCIMENTO et al. 2008). É importante também observar que em função do Ni²⁺ adicionado no lugar do Sr²⁺ e do Sn⁴⁺, as bandas tanto no modificador quanto no formador de rede desaparecem, restando apenas uma banda alargada em torno de 585 cm⁻¹ atribuída ao estiramento simétrico Sn-O. Observa-se novamente uma banda 435 cm⁻¹, relativa ao modo SiO₄ da matriz deslocado. Com isso o sistema F1SrNiSn mostra uma maior desorganização a curto alcance, em relação ao observado nos outros sistemas.

Foi possível observar o sinal do Raman com maior intensidade no sistema SrSnO₃:Ni com 3 banhos (Figura 28). Segundo SINGH et al. (2008) os picos em torno de 223 e 260 cm⁻¹ são referentes à ligação O-Sn-O. No presente trabalho (Figura 28) essa banda foi identificada em torno de 230 cm⁻¹, e outra em torno de 180 cm⁻¹ referente à presença de carbonato (UDAWATTE et al 2000). Também foi observada uma banda larga na região em torno de 587 a 633 cm⁻¹, confirmando a sobreposição de picos, um a 573 cm⁻¹ referente SnO₃ da perovskita ortorrômbica (ZHANG et al.2006) e um outro a 635 cm⁻¹ atribuído ao NiO₆ (MIRONOVA-ULMANE et al. 2007). Esses dados confirmam que Ni²⁺ também substitui o Sn⁴⁺ mesmo quando colocado no lugar do Sr²⁺, porque diferença de tamanho e covalência é muito grande. O alargamento das bandas pode ser também devido a uma sobreposição do conjunto filtro/filme,

assim como aos defeitos estruturais gerados quando o Ni²⁺ entra na rede do SrSnO₃.

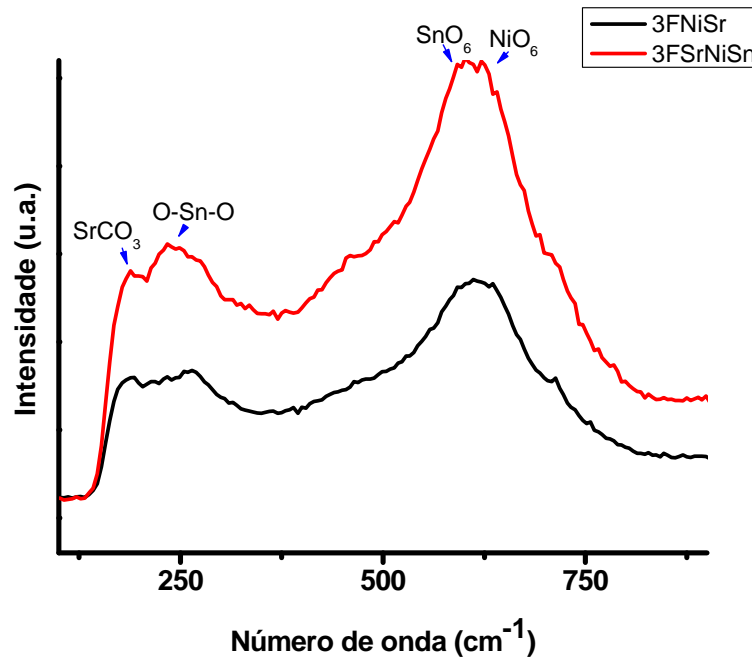
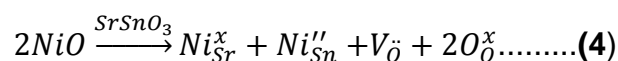
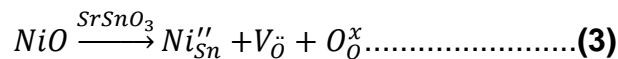
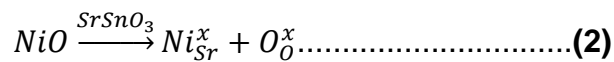


Figura 28. Espectros de Raman confocal para o sistema SrSnO₃:Ni com 3 banhos.

A substituição do Ni²⁺ no lugar do Sr²⁺ e do Sn⁴⁺ leva a uma maior desorganização no sistema provocada por defeitos, como observado através da notação de Kröger-Vinky:

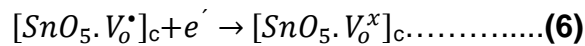
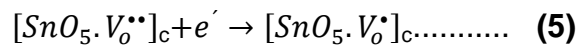


De acordo com NASCIMENTO (2008), para a equação 2, nenhuma mudança ocorre eletronicamente. Porém, as distorções provocadas pelo aumento do caráter covalente da ligação Ni²⁺-O²⁻ (mais direcional) quando

comparada a $\text{Sr}^{2+}\text{-O}^{2-}$ e as diferenças nas distâncias dessas ligações devem provocar mudanças nos ângulos de inclinação dos octaedros SnO_6 .

Quando se substitui íons divalentes Ni^{2+} (Equação 3 e 4) no lugar de íons tetravalentes Sn^{4+} na estrutura do SrSnO_3 , é necessário compensar cargas, e isso ocorre através da formação de vacâncias de oxigênio no SrSnO_3 . Essas vacâncias ocorrem da seguinte forma: neutra (V_o^x), uma carga positiva (V_o^*), duas cargas positivas (V_o^{**}).

Esse processo de formação de vacâncias de oxigênio leva a uma mudança na coordenação do estanho, de 6 para 5. Esses complexos podem atuar como ácidos e bases de Lewis, devido à variação na carga da vacância de oxigênio, como já observado na literatura (SALES, 2009). Essa variação ocorre da seguinte forma:



Essa variação na coordenação do Sn^{4+} , além da presença do Ni^{2+} em coordenação octaédrica pode variar a força e o comprimento das ligações B-O, que pode conduzir ao deslocamento das bandas em torno de 570 cm^{-1} .

5.7. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho, para a amostra da matriz cerâmica e da matriz/ SrSnO_3 com 1, 3 e 5 banhos, estão ilustrados na Figural 29, descritas na Tabela 12.

Tabela 12. Frequências (cm^{-1}) das bandas de absorção do IR, com suas respectivas atribuições.

Fases	IR
Quartzo (SiO_2) (NAKAMOTO, 1986; NYQUIST AND KAGEL, 1971)	1960 (w), 1613 (w), 1163 (s), 1087 (s), 913 (w), 799 (m), 780 (m) e 693 (m) cm^{-1}
Mulita (VOLL et al. 2002)	1168, 1131, 988, 909, 828, 737, 620, 578 e 482 cm^{-1}
Presente no trabalho (SiO_2 , Mulita)	1612 (q), 1180 (q, m), 1074 (q), 798 (q), 780 (q), 694 (q, m), 578 (m) e 472 (m) cm^{-1}

De acordo com NAKAMOTO (1986) existem quatro modos vibracionais do silício tetraédrico (SiO_4), sendo todos ativos no Raman, enquanto somente ν_3 e ν_4 (956 e 527 cm^{-1}) são ativos no infravermelho. No estado sólido, ν_3 e ν_4 podem dividir em duas ou três bandas por causa do efeito do sítio. Em alguns casos, os íons SiO_4 são distorcidos para o tetraedro achatado (D_{2d}) ou estrutura de menor simetria (C_2).

A ligação Si-O presente na matriz cerâmica pode ser tanto do quartzo (SiO_2) quanto da mulita, de modo que algumas bandas do espectro de infravermelho provavelmente pertencem a ambos. De acordo com a literatura o espectro referente ao filtro puro (Figura 29a), as bandas em torno de 1612, 1074, 780 e 694 cm^{-1} são atribuídas às vibrações do silício tetraédrico (SiO_4) presente no quartzo.

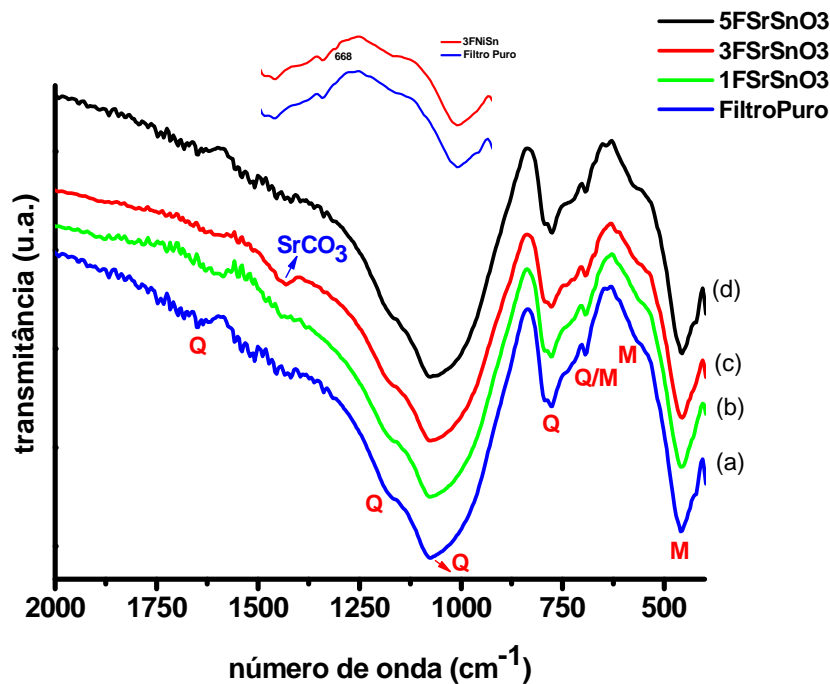


Figura 29. Espectros de Infravermelho (a) Filtro Puro (F) (b) Sistema F/SrSnO₃ (1 banho) (c) Sistema F/SrSnO₃ (3 banhos) (d) Sistema F/SrSnO₃ (5 banhos).

Segundo WANG et al (2009) para a mulita, os picos em 473 e 1094 cm⁻¹ são atribuídos aos modos vibracionais de estiramento e deformação do SiO₄, respectivamente. No presente trabalho, foi observada a banda em 472 cm⁻¹ referente ao modo vibracional de estiramento. A banda larga de 578 a 813 cm⁻¹ abrange o modo vibracional da ligação Al-O em coordenação tetraédrica e a ligação Al-O e Fe-O em coordenação octaédrica. No trabalho em estudo não aparece essa banda larga, já que não se trata da mulita pura, apenas a banda em torno de 578 cm⁻¹, que deve ser explicado em função das bandas do SiO₂ (quartzo) se sobreporem às bandas da mulita.

De acordo com WANG et al (2009) após tratamento térmico a 1100 °C, a mulita pseudo-tetragonal foi formada com o aparecimento característico dos

picos em 1124 e 1163 cm^{-1} , que correspondem as vibrações de estiramento do Si-O-Si e Si-O-Al, respectivamente. No presente trabalho a banda 1180 cm^{-1} deve estar relacionada aos tetraedros de alumínio e de silício.

Segundo WANG et al (2009) com a transformação da mulita pseudo-tetragonal a ortorrômbica a 1200 $^{\circ}\text{C}$, mais ligações de Si-O-Al são formadas, o que resulta no deslocamento dos picos. No presente trabalho, o DRX mostra a formação da mulita ortorrômbica à temperatura de 1200 $^{\circ}\text{C}$, o que justifica o deslocamento desses picos visto nos resultados de infravermelho.

É interessante observar que a banda em torno de 693 cm^{-1} é atribuída a vibração do tetraedro de silício (SiO_4) tanto do quartzo (SiO_2) quanto da mulita, indicando uma quantidade significativa de Si dentro da estrutura da matriz cerâmica.

Para análise de IR a dificuldade comum é a existência de “mistura de vibrações”. As vibrações que não são localizadas em um átomo isolado ou em um grupo pequeno de átomos, mas ao contrário implicam a participação simultânea de diversos átomos diferentes (cátions e/ou ânions) (NASCIMENTO, 2007).

Para a perovskita cúbica, os modos normais de vibração da rede são dados na representação irredutível:

$$\Gamma_{\text{total}} = 4F_{1u} + F_{2u} \quad (7)$$

Um dos modos F_{1u} corresponde ao modo acústico (fônon) e o modo F_{2u} é ótico (silencioso), isto é, não é ativo no IV ou Raman. Os três modos restantes F_i são ativos no IV, correspondendo, respectivamente, aos seguintes movimentos vibracionais: distância modular da ligação Sn-O (modo de

estiramento), movimento translacional dos átomos de estrôncio na rede do SnO_3 e do ângulo Sn-O (NASCIMENTO et al. 2008).

A Figura 29b, c e d, mostra o espectro do material impregnado com o SrSnO_3 com 1, 3 e 5 banhos, respectivamente. A região de 400 a 800 cm^{-1} do espectro da Figura 29b foi ampliada, para melhor visualização da banda referente ao SrSnO_3 .

De acordo com ALVES et al. (2009) as vibrações do grupo de estanho (SnO_3^{2-}) são observadas em bandas de intensidade elevada na faixa entre 300-400 cm^{-1} e em 600-700 cm^{-1} . Nesse trabalho, esta última foi observada em 668 cm^{-1} . A definição dessas bandas ocorreu após calcinação do filme (SrSnO_3) impregnado a matriz cerâmica.

O espectro da Figura 29c mostra uma banda em torno de 1445 cm^{-1} referente a presença de carbonato (SrCO_3), estando de acordo com a literatura (NYQUIST et al. 1971).

A Figura 30 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras dopadas com 10% de Ni^{2+} (matriz/ SrSnO_3) no sistema filtro/perovskita com 3 banhos, tendo em vista que os sistemas com 3 e 5 apresentaram o mesmo sinal. Para melhor observação das bandas do estanho de estrôncio (SrSnO_3), foi ampliada a região 400 a 800 cm^{-1} . Foi observado o mesmo comportamento do filme puro.

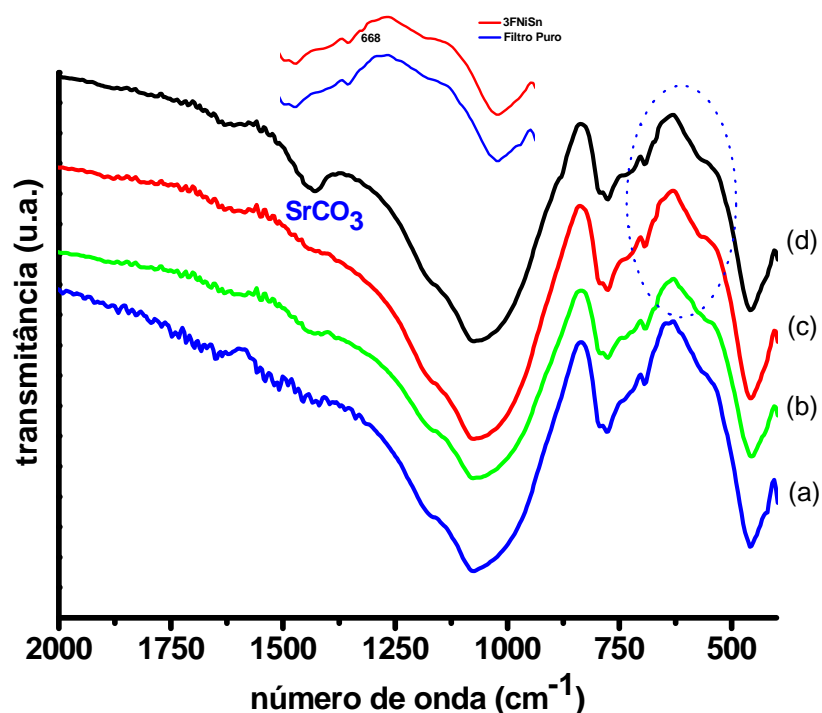


Figura 30. Espectros de Infravermelho do sistema filtro/SrSnO₃ com Ni²⁺ em Sn⁴⁺ com 3 banhos (a) Filtro Puro (F) (b) FNiSn (c) FNiSr (d) FSrNiSn.

5.8. Avaliação da Fotocatálise

A Tabela 13 mostra os resultados da atividade fotocatalítica para descoloração do corante utilizando o SrSnO₃ puro ou dopado com Ni²⁺, sendo todos os catalisadores suportados no filtro cerâmico, a partir de 3 e 5 banhos, denominado filtro catalítico. Observa-se que para o azocorante estudado, o método utilizado atingiu o mesmo percentual de descoloração para todos os catalisadores suportados no tempo de irradiação de 2 h. Outro fator importante obtido nos experimentos foi que a possibilidade do reuso do filtro catalítico, que foi utilizado várias vezes, após uma etapa simples de lavagem e secagem.

Outro ponto importante foi a influência do tempo de irradiação, sendo que alguns filtros catalíticos tiveram maior eficiência para o tempo de irradiação de 2 h, enquanto outros apresentaram maior eficiência após 3 h.

Tabela 13. Eficiência na atividade fotocatalítica dos filtros catalíticos

Amostras	Descoloração (%)			SnO ₂ (%)
	1 h	2 h	3 h	
Fotólise	20	20	30	-
Filtro puro	20	20	30	-
5 SrSnO₃	10	30	30	0,9
5 NiSr	10	30	20	1,6
5 NiSn	20	30	20	0,5
5 SrNiSn	20	30	30	1,6
3 SrSnO₃	10	30	30	0,9
3 NiSr	10	30	20	0,9
3 NiSn	20	30	60	0,6
3 SrNiSn	20	30	40	1,0

O filtro puro mostrou atividade fotocatalítica em torno de 20% para 1 e 2 h, com um aumento de 10% no percentual dessa atividade para um tempo de irradiação de 3 h.

Em relação à incorporação do catalisador, observa-se que a porcentagem de descoloração não está relacionada à quantidade de material suportado sobre o filtro, indicando que outros fatores são determinantes na atividade catalítica. Cabe ressaltar que a energia de excitação UVC (254 nm ou 4,88 eV) é suficiente para excitar os elétrons, uma vez que o *bandgap* do SrSnO₃ é de 4.1 eV, como apresentado na literatura (MIZOGUCHI et al. 2004).

Os catalisadores com 3 e 5 banhos para o sistema SrSnO₃ puro mostraram a mesma eficiência na descoloração do corante, para o tempo de

irradiação de 2 h. Comparando ao filtro puro, observa-se uma maior atividade. Apesar de as amostras observadas na Figura 19c e d, apresentarem uma boa cristalinidade, foi observado que o sistema com o SrSnO₃ puro não promoveu uma boa eficiência na descoloração do corante.

Os sistemas com 3 e 5 banhos nos quais Ni²⁺ substitui o Sr²⁺ também apresentam a mesma eficiência fotocatalítica para o tempo de irradiação de 1, 2 e 3 h, sendo comparável ao sistema não dopado. Os resultados dos difratogramas das Figuras 20c e d mostram que a introdução do Ni²⁺ no lugar do Sr²⁺ diminui a cristalinidade do material, desorganizando o sistema a longo alcance, interferindo na eficiência fotocatalítica do catalisador, pois aumenta os níveis de energia no *bandgap*, promovendo a recombinação elétron-buraco. Essa recombinação impede que reagentes sejam excitados (O₂, H₂O, OH⁻ ou o próprio corante), para promover a descoloração.

Para os sistemas em que o Ni²⁺ substitui o Sn⁴⁺ ou o Sn⁴⁺ e o Sr²⁺, com 3 e 5 banhos, foi obtido o melhor resultado na eficiência da descoloração do corante azo. Para essas substituições, observa-se uma boa cristalinidade, indicando que a entrada do dopante não dificulta o processo de organização do material. Além disso, defeitos como vacâncias de oxigênio, gerados a partir da substituição do Sn⁴⁺ pelo Ni²⁺, produzem sítios ativos que podem favorecer a adsorção do corante.

Em relação à organização a curto alcance, observa-se que a substituição dos dois sítios leva a sistemas mais ordenados que a substituição apenas no lugar do Sr²⁺, como indicado pela melhor definição das bandas no espectro Raman (Figura 28). Uma melhor organização a curto alcance favorece

o processo de adsorção, sendo mais um fator determinante na eficiência catalítica.

Cinética de fotodecomposição do Remazol RNL

No corante amarelo remazol (RNL) o grupamento azo (-N=N-) é conjugado com dois anéis aromáticos com substituintes amino, sulfona e acetamida, conferindo absorvância máxima em 410 nm para esse cromóforo (cuja cor complementar é o amarelo) e bandas de menores intensidades em 239 e 290 nm.

Na Figura 31 são mostrados os espectros UV-Vis dos corantes degradados sob fotólise e fotocatalise. Observa-se, para os espectros da fotólise e do filtro puro com tempo de irradiação 1, 2 e 3 h, um aumento nas bandas em torno 239, 290 nm e abaixo de 200 nm. Quando o SrSnO₃ puro ou dopado com Ni é depositado sobre o filtro cerâmico, ocorre uma diminuição na intensidade dessas bandas indicando a degradação do corante, já que essas bandas são indicativas da presença de aromáticos.

Esse fator é importante para que o material desenvolvido possa vir a contribuir com a despoluição dos efluentes que são jogados nos rios e lagos. Mais especificamente, busca contribuir com o tratamento de corantes que causam contaminação ao sistema aquático, devido à cor (grupo azo) e toxidez (aromáticos). Portanto, nesse trabalho foi possível observar tanto a quebra da molécula do grupo azo causando a descoloração do corante, como também a quebra do grupo aromático indicando a degradação do corante. Cabe ressaltar que essa degradação só foi possível a partir do catalisador depositado na superfície do filtro.

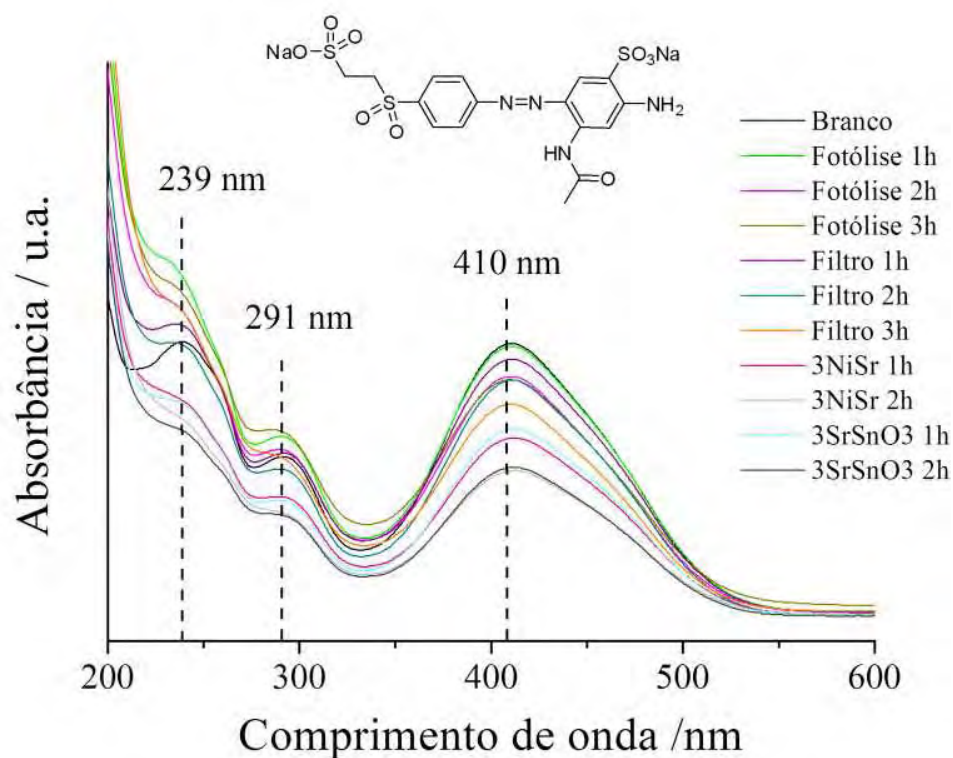


Figura 31. Espectros do remazol no UV-Vis, antes e após fotocatalise.

Na Tabela 14 são mostrados os valores de absorvância para o remazol tratado com os diferentes catalisadores nos tempos de 0 a 3h no comprimento de onda de 410 nm.

A cinética de descoloração desse corante pode ser determinada por espectroscopia no ultravioleta-visível, assumindo que a concentração do corante não degradado é proporcional a absorvância em 410 nm, $[\text{Remazol}] \propto \text{Absorvância}$.

Tabela 14. Absorvância do remazol em 410 nm para os tempos 0-3 h.

Amostra	Abs. Comp. Onda 410 nm			
	t = 0 h	t = 1 h	t = 2 h	t = 3 h
Branco	0.294	0.291	0.258	0.254
Filtro	0.294	0.277	0.254	0.228
3SrSnO3	0.294	0.201	0.159	-
3NiSr	0.294	0.191	0.155	-

Assumindo uma cinética de 1ª ordem para a descoloração do corante, tem-se as seguintes equações:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt ; [A] \propto \text{Absorbância}$$

$$\ln \frac{Abs_t}{Abs_{t=0}} = -kt ; \text{obtidos do ajuste linear}$$

Na Tabela 15 são mostrados os valores de $\ln(Abs_t/Abs_{t=0})$ para os tempos de 0-3 h e os parâmetros calculados pelo método dos mínimos quadrados. A amostra com melhor correlação foi a do filtro cerâmico ($R^2 = 0.98798$), enquanto a de menor ajuste para a cinética de primeira ordem foi a amostra sem catalisador (branco), correspondente à fotólise.

Tabela 15. Parâmetros para o ajuste linear para $\ln(Abs_t/Abs_{t=0})$ versus o tempo.

Amostra	$\ln(Abs_t/Abs_{t=0})$				Parâmetros ($y = Ax + b$)		
	t = 0 h	t = 1 h	t = 2 h	t = 3 h	A (-k)	R ²	t _{1/2} (h)
Branco	0	-0.01026	-0.13062	-0.14625	-0.0507	0.91272	13.7
Filtro	0	-0.05956	-0.14625	-0.25423	-0.0796	0.98798	8.7
3SrSnO3	0	-0.38027	-0.61468	-	-0.3219	0.97508	2.2
3NiSr	0	-0.43131	-0.64015	-	-0.3423	0.98770	2.0

Na Figura 32 são mostrados os ajustes lineares para o modelo adotado.

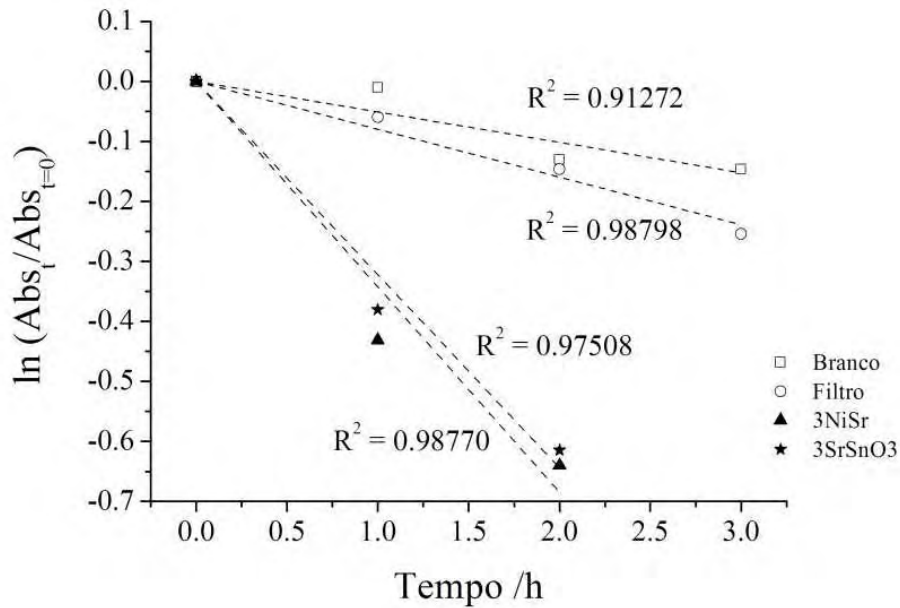


Figura 32. Ajuste linear para a degradação do corante remazol assumindo cinética de primeira ordem.

Como principal parâmetro de interesse, pode ser avaliado o tempo de meia-vida ($t_{1/2} = \ln 2/k$) – tempo necessário para redução de 50 % do corante, mostrado na Tabela 13 e Figura 33. Observa-se que a introdução do catalisador (SrSnO_3) sobre o filtro levou a um tempo de meia vida menor, indicando a necessidade de um tempo de irradiação menor para que ocorra a descoloração do corante remazol amarelo, comparado à fotólise e ao filtro sem a presença do catalisador.

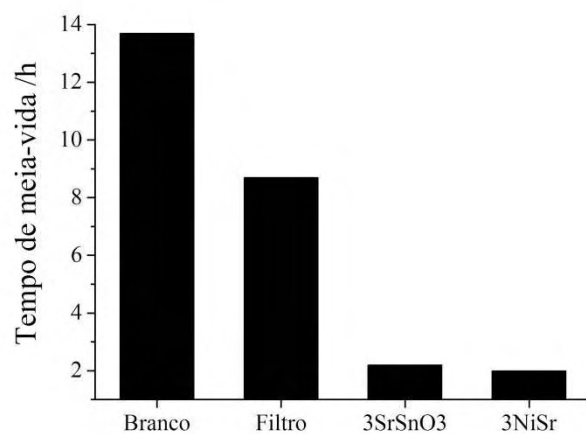


Figura 33. Tempo de meia-vida para a degradação do corante remazol.

6. Conclusão

O uso de matérias primas naturais levou a formação de um filtro cerâmico, com as fases SiO_2 e mulita, através do método de impregnação em espuma polimérica. Nesse filtro foi suportado um filme de SrSnO_3 dopado com Ni^{2+} , utilizando o método dos precursores poliméricos. O filme aderiu bem ao filtro, porém de forma não homogênea, pelo fato desse ter estrutura porosa e irregular. A ligação química entre o material do filtro e do filme foi demonstrada pela mudança nos picos característicos do espectro Raman dos dois materiais. Para o material suportado com o SrSnO_3 dopado com Ni^{2+} , observou-se uma diminuição na cristalinidade a longo e curto alcance, provocado pelos defeitos na rede da perovskita. Não foi possível direcionar o dopante Ni^{2+} para um determinado sítio, o que pode ser devido à grande diferença de covalência em relação ao Sr^{2+} e aos defeitos formados no caso do Sn^{4+} .

O uso do filtro cerâmico como suporte para o filme SrSnO_3 puro e com dopagem foi testado na fotodegradação do corante remazol amarelo - RNL. Quanto à incorporação do catalisador, observou-se que a porcentagem de descoloração não está relacionada à quantidade de material suportado sobre o filtro, indicando que outros fatores são determinantes na atividade catalítica. No presente caso, foi observada a influência da cristalinidade do material, da introdução do dopante Ni^{2+} no sítio do Sn^{4+} que favoreceu a adsorção do corante, e da ordem a curto alcance. Os resultados espectroscópicos indicaram que foi possível observar tanto a quebra da ligação química do grupo azo causando a descoloração do corante, como também a quebra do grupo aromático indicando a degradação do corante, observado apenas a partir do

catalisador depositado na superfície do filtro. Sem o catalisador depositado, observa-se apenas a descoloração do corante, com um tempo de meia vida significativamente maior. Portanto, o conjunto filtro:filme que chamamos de filtro catalítico mostrou atividade fotocatalítica na descoloração e na degradação do corante remazol amarelo.

7. Referências Bibliográficas

ADLER, J.; HEYMER, H., STANDKE, G.; Ceramic Net-Like Structures, **Forum of Technology**, DKG, 76 (9): 19-22, 1999.

ALBUQUERQUE, F. R.; Obtenção de cerâmicas porosas reticuladas a partir de matérias-primas naturais, Dissertação de Mestrado, UFPB/PB, 2004)

ALBUQUERQUE, F. R.; LIMA, S. J. A.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Processamento de cerâmicas reticuladas a partir de matérias-primas naturais, **Cerâmica** 52:,185-192, 2006.

ALVAREZ, S. P. P. – Catalisadores Del Tipo Perovskita para La Oxidación de CO Gas Natural- Tese de Doutorado, Universid Autonoma de Madrid, Madrid-Espanha, 1999.

ALVES, M. C. F., SOUZA, S. C., SILVA, M. R. S., PARIS, E. C., LIMA, S. J. G., GOMES, R. M., LONGO, E., SOUZA, A. G., SANTOS, I. M. G., Thermal analysis applied in the crystallization study of SrSnO₃, **J Therm Anal Calorim** 97:179–183, 2009.

ALVES, M. C. F.; SOUZA, S. C.; LIMA, H. H. S.; NASCIMENTO, M. R.; SILVA, M. R. S.; ESPINOSA, J. W. M., LIMA, S. J. G; LONGO, E.; PIZANINI, P. S.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Influence of the modifier on the short and long disorder of stannate perovskites, **J. of Alloys and Compounds** 476: 507-512, 2009.

ALVES, M. C. F.; NASCIMENTO, M. R., LIMA, S. J. G.; SOUZA, S. C.; LIMA, H. H. S.; SILVA, M. R. S.; ESPINOSA, J. W. M.,; LONGO, E.; PIZANINI, P. S.;

ALVIN, M. A., Advanced Ceramic Materials for Use in High-Temperature Particulate Removal Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35: 3384-3398, 1996.

ANJOS, M. A., TAVARES, E. T., MENDES, A. S., Relatório sobre a inclusão da nanotecnologia no fundo setorial de petróleo e gás (CT-PETRO), Brasília 2004.

ARMOR, J. N.; Environmental catalysis, *Appl. Catal.*, B, 1: 221, 1992.

AZAD, A.M.; HASHIM, M; BAPTIST, S.; BADRI, A.; UI, H. A. Phase evolution and microstructural development in sol-gel derived MSnO_3 (M = Ca, Sr and Ba). *J Mater Sci.*,35:5475–83, 2000.

BARTHOLOMEV, C. H. *Applied Catalysis A* – v. 212, p. 17, 2001.

BELESSI, V.C.; BAKAS, T.V.; COSTA, C.N.; EFSTATHIOU, A.M.; POMONISA, P.J. Synergistic effects of crystal phases and mixed valences in La–Sr–Ce–Fe–O mixed oxidic/perovskitic solids on their catalytic activity for the NO+CO reaction, *Applied Catalysis B: Environmental* 28 13–28, 2000.

BHALLA, A.S.; GUO, R.; ROY, R. The perovskite structure –a review of its role in ceramic science and technology. *Mater. Res. Innovat.*, 4: 3-26, 2000.

BOND, G. C. Heterogeneous Catalysis, Principles and Applications, 2nd ed., Oxford University Press, New York, 1987.

BOHNEMANNA, J.; LIBANORIB, R.; MOREIRAB, M. L.; LONGO, E. High-efficient microwave synthesis and characterisation of SrSnO_3 , *Chemical Engineering Journal*, 155, 905–909, 2009.

BURCH, R.; HARRIS, P. J. F.; PIPE, C.; Preparation and characterization of supported $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3+x}$, ***Applied Catalysis A: General*** 210, 63-73, 2001.

BUYEVSAJA, O. V.; ROTHAEDEL, M.; ZANTHOFF, H. W.; BAERNS, M. Modeling and Simulation of Transient Adsorption and Reaction in Vacuum Using the Temporal Analysis of Products Reactor, ***J. Catal.*** 71: 150, 1994.

CARCÍA, M. A. G.; PITCHON, V.; KIENNEMANN, A. Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO_x abatement by using sorbing catalytic materials, ***Environment International*** 31: 445-467, 2005.

CARENÃO, N. L. V.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; LISBOAFILHO, P. N.; LONGO, E. Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Catalíticas e Magnéticas de Nanopartículas de Ni Dispersas em Matriz Mesoporosa de SiO₂, ***Química Nova***, 25, 6: 935, 2002

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J., Avaliação dos tratamentos eletroquímico na degradação de corantes têxteis, ***Quim. Nova***, 29, 983-989, 2006.

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H.; Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos, ***Quim. Nova***, 32, 2423-2428, 2009.

COLPINI, L. M. S.; ALVES, H. J.; SANTOS, O. A. A.; COSTA, C. M. M., Discoloration and degradation of textile dye aqueous solutions with titanium oxide catalysts obtained by the sol-gel method, ***Dyes and Pigments***, 76 525-529, 2008.

CRISTOVÃO, R. O.; TAVARES, A. P. M.; FERREIRA, L. A.; LOUREIRO, J. M., BOAVENTURA, R. A. R.; MACEDO, E. A., Modeling the discoloration of a mixture of reactive textile dyes by commercial laccase, **Bioresource Technology** 100, 1094–1099, 2009.

CERDA, J.; ARBIOL, J.; DEZANNEAU, G.; DIAZ, R.; MORANTE, J. R. Perovskite for high temperature gas sensor applications, **Sensors and Actuators B** 84: 21-25, 2002.

CERDA, J.; ARBIOL, J.; DEZANNEAU, G.; DIAZ, R.; MORANTE, J. R. Perovskite-type BaSnO₃ powders for high temperature gas sensor applications, **Sensors and Actuators B** 84, 21-25, 2002.

CIMINO, S.; COLONNA, S.; ROSSI D. S.; FATICANTI, M.; LISI, L.; PETTITI, I.; PORTA, P. Methane Combustion and CO Oxidation on Zirconia-Supported La, Mn Oxides and LaMnO₃ Perovskite, **J. Catal.** 205: 309, 2002.

CIMINO, S.; PIRONE, R.; LISI, L.; Zirconia supported LaMnO₃ monoliths for the catalytic combustion of methane, **Applied Catalysis B: Environmental** 35, 243-254, 2002.

COLOMBO, P. Ceramic foams fabrication, properties and applications. **Key Eng. Mater.**, 206-213: 1913-1918, 2002.

CÓNSUL, J. M. D. – Redução Catalítica Seletiva de Óxidos de Nitrogênio com Propeno sobre Catalisadores de Prata em Condições de Excesso de Oxigênio- Porto Alegre - RS, PPG-Q/UFRS, 2001.

CÓNSUL, J. M. D., Estudo de catalisadores de paládio e paládio-molibdênio na decomposição de NO, Tese de Doutorado, UFRS-RS, 2007.

DAM, C. Q., BREZNY, R., GREEN D. J. Compressive behavior and deformation-mode map of an open cell alumina, **J. Mater. Res.** 5 (1): 163-171, 1990.

DANNIELY, S. M.; Pigmentos Pretos a Base de Cobaltitas de Lantânio, João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química, Dissertação de Mestrado em Química/UFPB, 2007.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para remoção de corantes em meio aquoso, **Quim. Nova**, 28, 433-437, 2005.

DAMSON, A. W., Physical Chemistry of Surfaces, **Wiley interscience publication**, 5a Edição, New York, 1997.

Environmental Protection Agency (EPA), Office of communications, Education and Public Affairs Editorial Services Division, Abril, 1994.

ERISMANA, J. W.; GRENNFETB, P.; SUTTON, M. The European perspective on nitrogen emission and deposition, **Environment International** 29, 311 – 325, 2003.

FERREIRA, H. S; OLIVEIRA, S. J.; RANGEL, M. C, Redução Catalítica Seletiva de Óxidos de Nitrogênio sobre Hematita contendo Cobre, **Quim. Nova**, 30, 611-615, 2007.

FERREIRA, M. C.; Síntese e Caracterização do Sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, Programa de Pós-graduação em Química, UFPB - João Pessoa/Dissertação de Mestrado em Química, 2007.

FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial, ***Journal of Power Sources*** 87, 28–38, 2000.

FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R. Catálise Heterogênea, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.

FREIRE, R. S.; PELEGRINE, R. KUBOTA, L.; DURÁN, N.; ZAMORA, P. P. Novas tendências para tratamentos de resíduos industriais contendo espécies organoclorados. ***Quim. Nova***, 23, 504-511, 2000.

FINO, D.; RUSSO, N.; SARACCO, G.; SPECCHIA, V. Catalytic removal of NO_x and diesel soot over nanostructured spinel-type oxides, ***Journal of Catalysis*** 242, 38–47, 2006.

FINO, D.; RUSSO, N.; SARACCO, G.; SPECCHIA, V. Amultifunctional filter for the simultaneous removal of fly-ash and NO_x from incinerator flue gases, ***Chemical Engineering Science*** 59, 5329 – 5336, 2004.

FORNIA, L.; OLIVA, C.; BARZETTIA, T.; SELLI, E.; EZERETSB, A. M.; VISHNIAKOV, A. V. FTIR and EPR spectroscopic analysis of La^{1-} , Ce , CoO_3 perovskite-like catalysts for NO reduction by CO, ***Applied Catalysis B: Environmental*** 13, 3.543, 1997.

GARCIA, J. S. Perovskitas Preparadas pelo Método do Citrato como Catalisadores para Reação de Redução de NO com CO, São Carlos-SP, USP/IQ, 2003.

GARCÍA, M.A. G.; PITCHON V.; KIENNEMANN A. Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO_x abatement by using sorbing catalytic materials, ***Environment International*** 31:445– 467, 2005.

GARIN, F. Mechanism of NO_x decomposition, ***Appl Catal, A Gen***; 222:183– 219, 2001.

GOMES, J. R. B., Processos Químicos em Interfaces, Tese de Doutorado, DQ/Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 1999.

GÓMEZ, M. J. I.; PINERO, E. R.; GARCÍA, G. A; SOLANO, A. L.; LECEA, C. S. M. – ***Applied Catalysis B: Environmental*** 20, 267-275, 1999.

GOLDWASSER, M.R.; RIVAS, M.E.; PIETRI, E.; ZURITA, M.J. P.; CUBEIRO, M.L.; GINGEMBRE, L.; LECLERCQ, L.; LECLERCQ, G. Perovskites as catalysts precursors: CO₂ reforming of CH₄ on Ln_{1-x}Ca_xRu_{0.8}Ni_{0.2}O₃ (Ln = La, Sm, Nd), ***Appl. Catal.***, 225, 45, .2003.

HANSEN, K. K.; SKOU, E. M.; CHRITENSEN, H.; TUREK, T. Perovskites as Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Propene: Relationship between Solid State Properties and Catalytic Activity, ***J. Catal.***, 199: 132, 2000.

HODJATI S.; PETIT, C.; PITCHON, V.; KIENNEMANN, A. Absorption/desorption of NO_x process on perovskites Nature and stability of the species formed on BaSnO₃. **Appl Catal, B Environ**, 27:117– 26, 2000a.

HODJATI S.; PETIT, C.; PITCHON, V.; KIENNEMANN, A. The mechanism of the selective NO_x adsorption on 12-tungstophosphoric acid hexa-hydrate, **Stud Surf Sci Catal**,130:1265– 70, 2000b.

HODJATI, S.; VAEZZADEH K.; PETIR, C.; PITCHON V.; KIENNEMANN A. Absorption/desorption of NO_x process on perovskites: performances to remove NO_x from a lean exhaust gas - **Applied Catalysis B: Environmental** 26, 5–16, 2000.

HOEBINK, J. H. B. J.; HARMSSEN, J. M. A.; BALENOVIC, M.; BACKX, A. C. P. M.; SCHOUTEN, J. C. **Topics in Catalysis**,16, 319, 2001.

HONG, H.; LIU, M.; DAI, H.; QIU, W.; ZI, X. An investigation of NO/CO reaction over perovskite-type oxide La_{0.8}Ce_{0.2}B_{0.4}Mn_{0.6}O₃ (B = Cu or Ag) catalysts synthesized, **Catalysis Today** 126, 290–295, 2007.

HOWARD C. J., KENNEDY B. J. AND WOODWAR P. M., Ordered double perovskites - a group-theoretical analysis, **Acta Crystallographica B**, 59: 463-471, 2003.

HORIUCHI, T.; SAKUMA, K.; FUKUI, T.; KUBO, Y.; OSAKI, T.; MORI, T. Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃, **catalyst Appl. Catal.** 144, 111-120, 1996.

ICHIKUMI, N.; SHIARI, M.; IWASAWA, Y. **Catalysis Today**, 28, 49. 1996.

INNOCENTINI, M. D. M., SEPULVEDA, P., SALVINI, V. R., PANDOLFELLI, V. C. Permeability and Structure of Cellular Ceramics: A Comparison between two preparation techniques, **J. Am. Ceram. Soc.** 81(12): 3349-52, 1998.

ISHIHARA, T.; FUJITA H.; TAKITA Y. Effects of Pt addition for SrSnO₃-WO₃ capacitive type sensor on NO detection at high temperature, **Sensors and Actuators B** 52, 100–106, 1998.

KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M., Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method, Bulletin of **Chemistry Society of Japan**, 72,7: 1427, 1999.

KASPAR, J.; FORNASIERO, Nanostructured materials for advanced automotive de-pollution catalysts P. **Journal of Solid State Chemistry**, 171, 19, 2003.

KICKHOFEL, B. H. S. Atividade de Oxidação de Propano em Catalisadores Ambientais com Cobre/Al₂O₃ Suportados em Monolitos de Cordierita Dissertação de Mestrado, Porto Alegre - RS, PPG-EQ/UFRS, 2000.

KOLLI, T. Pd/Al₂O₃ Based automotive exhaust gás catalysts, Oulun Yliopisto, Oulu, 2006.

KOLTSAKIS, G. C.; KONSTANTINIDIS, P. A.; STAMATELOS, A. M., Applied Catalysis B., 12, 161, 1997.

KURANAGA, C.; RIBEIRO, F. S.; FILGUEIRA, M., Estudo da sinterização da zircônia dopada com óxidos de terras raras a 5 GPa de pressão, **Cerâmica** 5, 318, 163-167, 2005

KOTOMIN, E.A.; EGLITIS, R.I.; BORSTEL, G. J. Phys.: Condens. Matter, 12 , 557, 2000.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P., Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, **Quim. Nova**, 25, 78-82, 2002.

LESSING, P. A. Mixed-Cation Oxide Powders Via Polymeric Precursors, **American Ceramic Society Bulletin**, 68, 5: 10002, 1989.

LEONTIOU; A. A., LADAVOS; A. K.; POMONIS; P.J., Catalytic NO reduction with CO on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+})\text{O}^{3\pm\delta}$ perovskite-type mixed oxides ($x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.40, 0.60, 0.70, 0.80, \text{ and } 0.90$), **Applied Catalysis A: General** 241 133–141, 2003.

LIMA, S. M., Preparação e Caracterização de Perovskitas $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ para reforma do metano com CO_2 , Dissertação de Mestrado, São Carlos-SP, PPG-EQ/UFSCar, 2002.

LIMA, S. M.; Preparação e Aplicação de Óxidos tipo Perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ para obtenção de Gás de Síntese a partir do Metano, Programa de Pós-graduação em Química, UFSCar/ SP, Tese de Doutorado, 2006.

LIU, Y.; ZHENG, H.; LIU, J.; ZHANG, T. Preparation of high surface area $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr or Ca}$) ultra-fine particles used for CH_4 oxidation, **Chemical Engineering Journal**, 89, 213-221, 2002.

LU Z.; LIU J.; TANG, J.; LI Y. Hydrothermal synthesis of CaSnO_3 cubes. **Inorg Chem Commun.**, 7:731–3, 2004.

LUYTEN, J.; MULLENS, S.; COOYMANS, J.; WILDE, A. M; THIJS, I.; KEMPS, R. Different methods to synthesis ceramic foams, **Journal of European Ceramic Society** 29: 829-832, 2009.

LYON, R.K.; COLE, J.A.; KRAMLICH, J.C.; CHEN S.L. The selective reduction of SO₃ to SO₂ and the oxidation of NO to NO₂ by methanol, **Combust Flame**, 81:30– 9, 1990.

MAMANI. J. B. Estrutura e Propriedades de Nanopartículas Preparadas via Sol-Gel, São Paulo/SP, USP/IF, 2009.

MATATOV, M. Y.; SHEINTUCH, M. Catalytic fibers and cloths, **Applied Catalysis A: General** 231, 1–16, 2002.

MAZALI, I. O, ALVES, O. L., Estudo por Espectroscopia Micro-raman dos mecanismo de separação de fase em vidros fosfatos de metais de transição, **Quim. Nova**, 32, 7, 1956-1960, 2009.

MANTZVINOS, D.; PSILLAKIS, E.. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pretreatment, **J. Chem. Tech. Biotechnol.** 79, 431–454, 2004.

MOURÃO, H. J. L.; MENDONÇA, V. R., Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica, **Quim. Nova**, 32, 8, 2181-2190, 2009.

MIZOGUCHI, H.; ENG, H.W; WOODWARD, P..M. Probing the Electronic Structures of Ternary Perovskite and Pyrochlore Oxides Containing Sn⁴⁺ or Sb⁵⁺, **Inorg Chem.**, 43: 5, 2004.

MIRONOVA-ULMANE, N., KUZMIN, A., STEINS, I., GRABIS, J., SILDOS, I., PARS, M., Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO, **Journal of Physics:Conference** series 93, 012039, 2007.

MIZOGUCHI, H.; Hank W. E.; WOODWARD, P. M. Probing the Electronic Structures of Ternary Perovskite and Pyrochlore Oxides Containing Sn⁴⁺ or Sb⁵⁺, **Inorganic Chemistry**, 43: 1667-1680, 2004.

MOTT, N.F., DAVIS E.A. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, **Clarendon**, Oxford, 548-582, 1979.

MOUNSTSTEVENS, E. H.; ATTFIELD, J P.; REDFERN, S. A. T. Cation-size control of structural phase transitions in tin perovskites, **J. Phys.: Condens. Matter** 15: 8315–8326, 2003.

MULLER, D.; ACCHAR, W.; SILVA, G. M. C.; MOREIRA, E. A.; COURY, J. R.; INNOCENTINI, M. D. M.; HOTZA, D.; RAMBO, C. R. Processamento e caracterização de filtros cerâmicos fibrosos, Processamento e caracterização de filtros cerâmicos fibrosos, **Cerâmica 55**, 318-325, 2009.

NAKAMOTO, K.; Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds; 4^a ed.; John Wiley and Sons; New York, 1986.

NASCIMENTO, M. R. Síntese e Caracterização Catalítica do Sistema Sr_{1-x}Ni_xSnO₃, Tese de Doutorado, UFPB, João Pessoa-PB, 2007.

NASCIMENTO, M. R., SANTOS, M. R. C., LIMA, S.J. G., PINHEIRO, C. D., ESPINOSA, J. W. M., LONGO, E., SOUZA, A. G., SANTOS, I. M. G., Influência da adição de níquel na síntese do SrSnO₃, **Cerâmica 54**, 120-128, 2008.

NAZALI, I. O. Processos Químicos de Síntese de Pós Inorgânicos para a Produção de Cerâmicas Avançadas, **Revista Científica do Imapes**,3,3: 20, 2005.

NGUYEN, S. V.; SZABO, V.; TRONG, O. D.; KALIAGUINE, S. Mesoporous silica supported LaCoO_3 perovskites as catalysts for methane oxidation Microporous Mesoporous. **Mater.** 54: 51, 2002.

NYQUIST, R.; Kagel R. Infrared Spectra of Inorganic Compounds. London:AcademicPress, 1971.

OLIVEIRA, A. M., Decomposição de NO em Cobre Suportado sobre Zeólitas, Dissertação de Mestrado, Porto Alegre - RS, PPG-EQ/UFRS, 2002.

ORTEGA, F. S., ROCHA, K. M., ZAIT, M., PANDOLFELLI, V. C. Use of ceramic foam produced via gelcasting in bioreactor for anaerobic treatment of wastewater. **Cerâmica**, 47 (304): 1999-203, 2001.

PALMERI, R., FREZZOTTI, M. L., GODARD, G., DAVIES, R. J., Pressure-induced incipient amorphization of α -quartz and transition to coesite in an eclogite from Antarctica: a first record and some consequences, **J. metamorphic Geol.**, 27, 685–705, 2009.

PANG, G., JIN, H., LI, Y., WAN, Q., SUN, Y., FENG, S., Preparation and spectroscopy study of monodispersed metal oxide nanocrystals, **J. Mater SCI** 41,1429-1431, 2006.

PÂRVULESCU, V. I.; GRANGE, P.; DELMON, B. Catalysis Today, 46, 233-316, 1998.

PANTELIS A. P.; NIKOLAS, P. X.; DIONISSIOS, M., Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis, **Water Research**, 40, 1276 – 1286, 2006.

PERALTA,-ZAMORA, P. G. ; SOUZA, K. V. O.; ANGELO, R.; OLIVEIRA, M. A. C. Degradação de corantes reativos por processos Fenton envolvendo ferro imobilizado, **Química têxtil**, Brasil, 81, 28-36, 2005.

PENÃ, M.A; FIERRO, J.L.G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides, **Chem. Rev.** 101: 1981–2017, 2001.

PENG, H. X; FAN, Z.; EVANS, J. R. G. Factors affecting the microstructure of a fine ceramic foam. **Ceramics International** 26: 887-895, 2000.

PENG, Y.; RICHARDSON, J.T.; Properties of ceramic foam catalyst supports: one-dimensional and two-dimensional heat transfer correlations, **Applied Catalysis A: General** 266, 235–244, 2004.

PEREIRA, T. J., Síntese e Caracterização de catodos de Perovskitas La_{0,6}Sr_{0,4}FeyCo_{1-y}O₃, para Células a Combustível de Eletrólito Sólido (SOFC) operando em temperaturas intermediárias, Dissertação de Mestrado, UNESP/SP, 2007.

PEREZ, O. A. G., Estudos Estruturais a Baixas Temperaturas em Compostos com Estrutura Perovskita. Programa de Pós-graduação em Física. UNICAMP/SP, Tese de Doutorado, 2000.

Ph. COLOMBAM Structure of oxide gels and glasses by infrared and Raman scatteringas, **Journal of materials science** 24, 011-3020, 1989.

PIETRI, E.; BARRIOS, A.; GONZÁLEZ, O.; GOLDWASSER, M.; PÉREZ, M. Z, M. Cubeiro, J. Goldwasser, L. Leclercq, G. Leclercq and L. Gingembre, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 136, 381, 2001.

RAMACHANDRAN, B.; HERMANN, R.G.; CHOI, S.; STENGER, H. G.; LYMAN, C.E., SALE, J.W. Testing zeolite SCR catalyst under protocol conditions for NO_x abatement from stationary emission sources, *Catal Today*, 55:281– 90, 2000.

RAO, C.N.R., *J. Mater. Chem.* 9,1–14,1999.

REED, J. S. *Principles of Ceramics Processing*, 2nd Edition. New York: **John Wiley & Sons**, Inc. 1995.

RICHARDSON, J. T., REMUE, D., HUNG, J. K. Properties of ceramic foam catalyst supports: mass and heat transfer, *Appl. Cataly. A: Gen.*, 250: 319-329, 2003.

RICHARDSON, J. T.; PENG, Y.; REMUE, D.; Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop, *Applied Catalysis A: General* 204, 19–32, 2000.

ROY, S.; HEGDE, M.S.; SHARMA, S.; LALLA, N.P.; MARIMUTHU, A.; MADRAS, G. Low temperature NO_x and N₂O reduction by H₂: Mechanism and development of new nano-catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 84, 341–350, 2008.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S., Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution, **Chemical Engineering Journal** 151, 10–18, 2009.

SALEIRO, G. T. Saleiro; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha, **Cerâmica** 56 162-167, 2010

SALGADO, B. C., B.; NOGUEIRA, M., I., C.; RODRIGUES, K., A.; SAMPAIO, G., M., M.; BUARQUE, H., L., B.; ARAÚJO, R., S.; Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via procesos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂) **Eng Sanit Ambient**, 14, 1-8, 2009.

SIRTORI, C.; ALTVATER, P. K.; FREITAS, A. M.; PERALTA-ZAMORA, P. G., Degradation of aqueous solutions of camphor by heterogeneous photocatalysis, **Journal of Hazardous Materials** B129, 110–115, 2006.

SALES, H. B., SnO₂ Suportado em Argila para síntese de Biodiesel, Dissertação de Mestrado, DQ/UFPB, novembro 2009.

SOMORJAI, G. A. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, **John Wiley & Sons**, Inc., New York, 1994.

SALVINI, V. R., INNOCENTINI, M. D. M, RODRIGUES, J. A., PANDOLFELLI, V. C.: Fluência em Filtros Cerâmicos de Al₂O₃, **Cerâmica** 47, 304, 2001.

SALVINI, V. R.; INNOCENTINI, M. D. M., PANDOLFELLI, V. C., Correlação entre permeabilidade e resistência mecânica de filtros cerâmicos no sistema Al₂O₃-SiC, **Cerâmica** 46, 298, 2000.

SALVINI, V. R.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C - Influência das condições de processamento cerâmico na resistência mecânica e na permeabilidade dos filtros $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ - **Cerâmica** **48**, 307, 2002

SANTOS, L. F.; Perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ suportadas em alumina e zircônia aplicadas à Combustão do Metano, Dissertação de mestrado, PPGEQ-UFSCar, São Carlos-SP, 2007.

SARACCO, G.; GEOBALDO, F.; BALDI, G. Methane combustion on Mg-doped LaMnO_3 perovskite catalysts, **Appl. Catal.**, B 20: 277, 1999.

SAVIO-WOYANSKY, J., SCOTT, C. E., MINNEAR, W. P.: Processing of Porous Ceramics. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, 71 (11): 1674-1682, 1992.

SCHWARTZWALDER, K., SOMERS, V. Method of Making Porous Ceramic Articles, U. S. Pat. N° 3.090.094, May 21, 1963.

SEPULVEDA, P., BINNER, J. G. P.: Processing of Cellular Ceramics by Foaming and in situ Polymerisation of Organic Monomers. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 19: 2059-2066, 1999.

SEPULVEDA, P., BRESSIANI, A. H., BRESSIANI, J. C., MESEGUER, L, KONIG, B. J In vivo evaluation of hydroxyapatite foams, **J. Biomed. Mat. Res.**, 62 (4): 587-589, 2002.

SEPULVEDA, P., Gelcasting foams for porous ceramics. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, 76 (10): 61-65, 1997.

SHIN, S., HATAKEYAMA, Y., OGAWA, K. Catalytic decomposition of NO over brownmillerite-like compounds, Ca Fe O and Sr Fe O , **Mat. Res. Bull.**, 14(1): 133-136, 1979.

SHINGO, A. : Ceramic Foam Filters. U. S. Pat. N0 5.190.897, Mar 2, 1993.

SILVA, P. R. N. - Emprego de Óxidos Tipo Perovskita nas Oxidações do Propano e CO, **Quim. Nova**, 27, 35-41, 2004.

SINGH, M.; KARAN, N. K.; KATIYAR, R. s.; SCOTT, J. F.; JANG, H. M., New phase transitions in ceramic SrSnO₃: Raman scattering analysis and differential thermal analysis, *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 055210 (5pp) 2008.

SONG, k. S.; CUI, H. X.; KIM, S. D.; KANGS. K. Catalytic combustion of CH₄ and CO on La_{1-x}M_xMnO₃ perovskites, **Catalysis Today** 47: 155-160, 1999.

SOUNAK, R.; HEGDE, M.S.; MADRAS, G. Catalysis for NO_x abatement, **Applied Energy** 86, 2283–2297, 2009.

SOUZA, S. C. Estrutura e Fotoluminescência do Sistema SrSnO₃:Nd³⁺, Tese de Doutorado, DQ/UFPB, março 2009.

SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G., Influence of synthesis conditions on carbonate entrapment in perovskite SrSnO₃, **Materials Letters**, 63, 118–120, 2009.

SPINICCI, R., TOFANARI, A, FATICANTI, M., PETTITI, I., and PORTA, P., Hexane total oxidation on LaMO₃ (M = Mn, Co, Fe) perovskite-type oxides. **Journal of Molecular Catalysis A**, 176: 247-252, 2001.

SONG, S.; XU, L.; HE, Z.; CHEN, J. Mechanism of the photocatalytic degradation of C.I. reactive Black 5 at pH 12.0 using SrTiO₃/CeO₂ as the catalyst, ***Environmental Science & Technology***, 41,5846, 2007.

TARRIDA, M.; LARGUEM, H.; MADON, M. Structural investigations of (Ca, Sr)ZrO₃ and Ca(Sn, Zr)O₃ perovskite compounds, ***Phys Chem Minerals*** 36:403, 413, 2009.

TÁSCON, J.M.D.; TEJUCA, L.G.; ROSCHESTER, C.H. Surface interactions of NO and CO with LaMO₃ oxides, ***J Catal*** 1985; 95:558-66, 1996.

TAYLOR, K. C. Automobile catalytic converters, in: J. R. Anderson, M. Boudart (Eds). *Catalysis-Science and Technology*. Springer, Berlin, capitulo 2,119, 1984.

THIJS, I., LUYTEN, J., MULLENS, S., Producing ceramic hollow spheres, ***J. Am. Ceram. Soc.***, 87 (1): 170-172, 2003.

THOMAS, J. M.; THOMAS, W. J. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1997.

TRIMM, D. L. *Catalysis Today*, v. 49, p. 3, 1999.

TULLIANI, J., MONTANARO, L., BELLI, T. J., SWAIN, M. V. Semiclosed-Cell Mullite Foams: Preparation and macro and Micromechanical Characterization, ***J. Am. Ceram. Soc.***, 82 (4): 961-968, 1999.

TWU, J.; GALLAGHER, P. K., *Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides*, Marcel Dekker, INC., 1-2, 1993.

VALDERRAMA G.;GOLDWASSER M. R; NAVARRO C. U.; TATIBOUE J. M.; BARRAULT J.; BATIOU-DUPEYRAT, C.; MARTINEZ F. Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides, **Catalysis Today** 107–108: 785–791, 2005.

VERMA A. S; JINDAL, V. K.. Lattice Constant os cubic perovskites, **Journal of Alloys and Compounds** 485: 514-518, 2009.

VILLEGAS, A. E. C., Ordenamento Magnético e de carga nos compostos NdNiO₃ e EuNiO₃. Programa de Pós-graduação em Física, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/RJ, Tese de Mestrado, 2006.

VISWANATHAN, B. CO Oxidation and NO reduction on Perovskite oxides, **Catal Ver, Sci Eng.** 34:337-54, 1992.

VOLL D., LENGAUER, C., BERAN, A., SCHNEIDER, H., Infrared band assignment and structural refinement of Al-Si, Al-Ge, and Ga-Ge mullites, **Eur. J. Mineral**, 13, 591-604, 2001.

VOLL, D.; ANGERER, P.; BERAN, A.; SCHNEIDER, H. A new assignment of IR vibrational modes in mullite, **Vibrational Spectroscopy** 30, 237–243, 2002.

UDAWATTE, C. P.; KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Preparation of pure perovskite-type BaSnO powders by the 3 polymerized complex method at reduced temperature, **Solid State Ionics** 108, 23–30, 1998.

UDAWATTE, C. P.; KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Low temperature synthesis of pure SrSnO and the (Ba_x Sr_{1-x})SnO₃ solid solution by the polymerized complex method, **Solid State Ionics** 128, 217–226, 2000.

WANG, H., SEKINO, T., NIIHARA, K., FU, Z., Preparation of mullite-based iron magnetic nanocomposite powders by reduction of solid solution, **J Mater Sci** 44:2489–2496, 2009.

YANG, X.; WU, X.L.; FENG, Y.; LI, J.; JIANG, M. Forced polarization of α -sapphire induced by coated LiNbO₃ and LiTaO₃ films, **Appl. Phys. Lett.** 84:2623, 2004.

YOKOTA, K.; FUKUI, M.; TANAKA, T. Applied Surface Science 121/122, 273-277, 1997.

YOSHIKAWA, M.; IWAGAMI, K.; MORITA, N.; MATSUNOBE, T.; ISHIDA, H. Characterization of fluorine-doped silicon dioxide film by Raman spectroscopy, **Thin Solid Films** 310, 167-170, 1997.

ZANETTI, S. M. et al., Na alternative chemical route for synthesis of SrBi₂Ta₂O₉ thin films, **Journal of Materials Research**, 15 (10): 2091, 2000.

ZANG, W. F.; TANG, J.; YE, J. Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO₃ perovskite, **Chemical Physics Letters** 418: 174-178, 2006.

ZANG, W. F.; TANG, J.; YE, J. Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO₃ (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts, **J Mater Res.** 22:1859–71, 2007.

ZHANG, C., KIM, B.H., KIM, J.S.; PARK, Y.W., Lattice effects on magnetic and transport properties in La site doping La_{0.67}Sr_{0.33}CoO₃, **Physics Letters A**, 348: 58-65, 2005.

ZHU, J.; XIAO, D.; LI, J.; YANG, X.; WU, Y. Mechanism NO decomposition on perovskite (-like) catalysts, ***Chinese Science Bulletin***, 50 (7): 707, 2005.