



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE

DE

DOUTORADO

**SrSnO₃:Cu obtido pelo método dos
precursores poliméricos, para a redução
catalítica de NO com CO.**

Danniely de Melo Ribeiro

João Pessoa - PB- Brasil

Dezembro/2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**SrSnO₃:Cu obtido pelo método dos precursores
poliméricos, para a redução catalítica de NO
com CO.**

Danniely de Melo Ribeiro*

Tese apresentada ao Corpo Docente do
Programa de Pós-Graduação em Química
da Universidade Federal da Paraíba, em
cumprimento às exigências para obtenção
do Título de Doutora em Química.

Orientadores:
Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos
*Bolsista: CAPES

João Pessoa - PB- Brasil

Dezembro/2011

R484s *Ribeiro, Danniely de Melo.*

SrSnO₃: Cu obtido pelo método dos precursores poliméricos, para a redução catalítica de NO com CO/ Danniely de Melo Ribeiro. - - João Pessoa : [s.n.], 2011.

133f. : il.

Orientadores: Ary da Silva Maia e Iêda Maria Garcia dos Santos.

Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN.

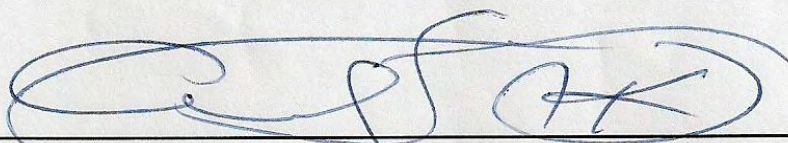
1. Química. 2. Perovskita. 3. Cobre. 4. Precursores poliméricos - Métodos. 5. Redução catalítica de NO.

UFPB/BC

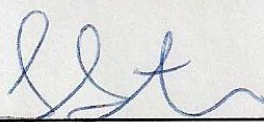
CDU: 54(043)

SrSnO₃:Cu obtido pelo método dos precursores poliméricos, para a redução catalítica de NO com CO.

Aprovada pela banca examinadora:



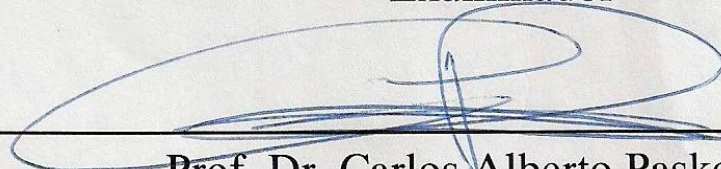
Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Orientador/Presidente



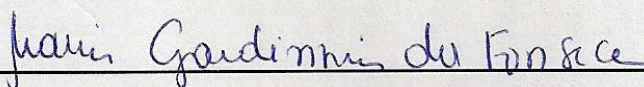
Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
2^a. Orientadora



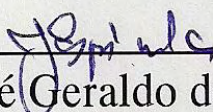
Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez
Examinador



Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas
Examinador



Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca
Examinadora



Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola
Examinador

DEDICATÓRIA

*Dedico a **DEUS**.*

*Aos meus pais: **Rosivan e Margareth**,*

Pelo apoio incondicional!

*Ao meu esposo **Eduardo**;*

*E ao meu amado filho **KAUÊ**, a razão
do meu viver!*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, pelo dom da vida;

À minha maravilhosa família e aos meus parentes, pelo apoio, amor, incentivo e companheirismo;

Aos meus orientadores, professor Dr. Ary da Silva Maia e a professora Dr^a Iêda Maria Garcia dos Santos, pela valiosa orientação e principalmente pela paciência, apoio e confiança, depositados em mim, sem os quais esse trabalho não seria realizado;

Ao professor Dr. Antonio Gouveia de Souza, pela oportunidade e apoio;

Ao professor Dr. Raul Rosenhain, pelo apoio, ajuda e disponibilidade sempre.

Ao professor Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González e a Cristiane Sierra-Pereira pela realização dos testes catalíticos;

Ao professor, Dr. Severino Jackson e todos de suas equipes, pelas análises realizadas;

Aos amigos do LACOM, Rosa, Soraia, Fagner, Márcia, Mary, André, Andréa, Alex, Guilherme, Kleber, Fátima, Ana Rosa, Anderson, Arnayra, Suellen, Laís, Yolanda, Sarah, Ana Flávia, Jandilson, Ângela, Geuza, Marileide, Christiano, Poliana, Aline, Rebeca, Nataly, Kassandra, Jaqueline, João Jarllys, Augusto e Jefferson, enfim, a todos que fazem parte da família LACOM;

Aos técnicos do LACOM, Lúcia, Evaneide e Edvaldo, pelo inestimável apoio e por aqueles que executaram as demais análises utilizadas neste trabalho;

Ao técnico do LSR, Sr. Itânio (CT), pela execução da análise de DRX utilizada neste trabalho;

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Química, pelos ensinamentos;

Aos secretários do LACOM e da coordenação de pós-graduação em química, Dalva e Marcos Pequeno, pela ajuda e amizade;

Aos professores que participaram da qualificação e da banca examinadora;

Ao órgão CAPES, FINEP, PETROBRÁS pela bolsa de estudo concedida e pela ajuda e incentivo que vem dando ao LACOM;

Enfim, a todos que contribuíram de forma direta e indireta, para a realização deste trabalho.

OBRIGADA POR TUDO!!!

RESUMO

Danniely de Melo Ribeiro; Orientadores: Prof. Dr. Ary da Silva Maia, Prof^a. Dr^a. Iêda Maria G. Santos.

O estanato de estrôncio (SrSnO_3) é uma perovskita com estrutura ortorrômbica ($Pbnm$), que tem sido bastante estudado devido a aplicações tecnológicas potenciais, tais como: capacitores termicamente estáveis, sensores de vários gases, incluindo CO , NO_x , Cl_2 , H_2 e umidade. Atualmente vem sendo estudado como material promissor na área de catálise. Neste trabalho, materiais $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ (x , y ou $x+y = 0$; 1; 5 e 10 % em mol de cobre) foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e caracterizados por análise termogravimétrica (TG/DTA), difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IR), na região do Ultravioleta-visível, espectroscopia Raman, área superficial específica (BET) e em seguida os materiais foram avaliados no processo catalítico para a redução de NO com CO . Os materiais obtidos apresentaram estrutura perovskita ortorrômbica a 700 °C, com SrCO_3 e SnO_2 como fases secundárias. A introdução do cobre na estrutura tornou os materiais mais desorganizados a curto alcance, conforme espectroscopias de infravermelho e Raman. Nos espectros de infravermelho foi observado o desdobramento da banda ν_3 (500 – 700 cm^{-1}), podendo ser associado à presença de dois tipos de simetria em torno do estanho. Nos espectros de UV-Vis podem ser observadas bandas referentes às transições d-d dos íons Cu^{2+} e com o aumento da temperatura de calcinação e da quantidade do cobre foram observadas bandas referentes a transições proibidas dos íons Cu^+ . A atividade catalítica do SrSnO_3 foi melhorada com a inserção do cobre na estrutura, sendo as amostras com 5% de cobre as que apresentaram as melhores conversões, chegando até 100% de NO a N_2 e 100% de CO a CO_2 a 550 °C. Este resultado foi tão bom quanto, ou melhor, que os catalisadores à base de lantânio. A área superficial não foi o único parâmetro determinante para a redução do NO e oxidação do CO . Outros fatores foram mais importantes para o bom desempenho catalítico, como os defeitos, que proporcionam mais sítios ativos para a adsorção de NO e CO , como também a existência de íons Cu^+ e a reação redox ($\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$) que beneficiam a adsorção e a redução de NO com CO .

Palavras chaves: SrSnO_3 , cobre, perovskita, método dos precursores poliméricos, redução catalítica de NO .

ABSTRAT

**Danniely de Melo Ribeiro; Advisors: Prof. Dr. Ary da Silva Maia, Prof^a.
Dr^a. Iêda Maria G. Santos.**

Strontium stannate (SrSnO_3) is a perovskite with orthorhombic structure ($Pbnm$), which has been extensively studied due to its potential technological applications, such as: thermally stable capacitors, sensors for various gases, including CO , NO_x , Cl_2 , H_2 and humidity. Nowadays, it has been studied as a promising material to be used as a catalyst. In this work, $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ (x, y ou $x+y = 0; 1; 5$ e 10% mol the copper) powders were synthesized by the polymeric precursor method and characterized by thermogravimetric analysis (TG/DTA), X-ray diffraction (XRD), infrared (IR) and ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, Raman spectroscopy, specific surface area (BET) and then powders were evaluated in the catalytic reduction of NO with CO . The powders ($\text{SrSnO}_3\text{:Cu}$) had orthorhombic perovskite structure at 700°C , with SrCO_3 and SnO_2 as secondary phases. The introduction of copper in the structure leads to a higher short range disorder, as evidenced by the infrared and Raman spectra. In the Infrared spectra, the splitting of the ν_3 band ($500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$) was observed, which can be associated to the presence of two types of symmetry around the tin. In UV-Vis spectra bands related to d-d transitions of Cu^{2+} ions were observed besides related to forbidden transitions of Cu^+ ions for higher calcination temperatures and copper amounts. The catalytic activities of SrSnO_3 was improved by copper addition into the structure, whereas samples with 5% of copper presented the highest conversions, reaching 100% of NO into N_2 and 100% of CO into CO_2 at 550°C . This result is as good or even better than lanthanum based catalysts. The surface area was not a determining factor for NO reduction and CO oxidation. Other factors were more important for a high catalytic performance, as defects, that lead to more active sites for NO and CO adsorption, besides the presence of Cu^+ and redox reaction ($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$) that improve adsorption and NO reduction by CO .

Keywords: SrSnO_3 , copper, Perovskite, polymeric precursor method, NO catalytic reduction

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	1
1.0 - INTRODUÇÃO	2
1.1 - ÓXIDOS DE NITROGÊNIO (NO_x)	5
1.1.1 - ÓXIDO NÍTRICO (NO)	6
1.1.2 - DECOMPOSIÇÃO DE NO_x	9
1.2 - PEROVSKITAS	13
1.2.1 - ESTANATOS DE METAIS ALCALINOS TERROSOS	19
1.3 - PEROVSKITA APLICADA NA CATÁLISE DE NO	24
1.4 - MÉTODOS DE SÍNTESE	29
CAPÍTULO II	35
2.0 - OBJETIVO	36
2.1 - OBJETIVO GERAL	36
2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37
CAPÍTULO III	38
3.0 - MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 - REAGENTES UTILIZADOS	39
3.2 – MÉTODOS	40
3.2.1 – PREPARAÇÃO DO CITRATO DE ESTANHO	40
3.2.2 – PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS	41

3.3 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	45
3.3.1 - ESTABILIDADE TÉRMICA	45
3.3.1.1 – ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTA)	45
3.3.2 – ORDEM A CURTO ALCANCE	45
3.3.2.1 – ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)	45
3.3.2.2 - ESPECTROSCOPIA RAMAN	46
3.3.2.3 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL	46
3.3.3 – ORDEM A LONGO ALCANCE	46
3.3.3.1–DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	46
3.3.3.2 - PARÂMETROS DE REDE E CÁLCULO DOS ÂNGULOS DE INCLINAÇÃO DOS OCTAEDROS.	47
3.3.3.3 – DIÂMETRO MÉDIO DO CRISTALITO.	47
3.3.4 – CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL	48
3.3.4.1 – ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (MÉTODO BET)	48
3.3.5 – TESTES CATALÍTICOS	49
3.3.5.1 – REAÇÃO DE NO COM CO	49
 CAPÍTULO IV	 51
 4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	 52
 4.1 – SÍNTESE DOS CATALISADORES	 52
4.1.1 – ESTABILIDADE TÉRMICA (TG/DTA)	52
4.1.1.1 – ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTA)	52
4.1.2 – ORDEM A CURTO ALCANCE	56
4.1.2.1 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)	56
4.1.2.2 – ESPECTROSCOPIA RAMAN	64
4.1.2.3 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-Vis)	71

4.1.3 – ORDEM A LONGO ALCANCE	78
4.1.3.1–DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	78
4.1.3.2 – PARÂMETROS DE REDE E ÂNGULOS DE INCLINAÇÃO DOS OCTAEDROS.	83
4.1.4 – PROPOSTA DE FORMAÇÃO DE DEFEITOS PONTUAIS	86
4.1.5 – CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL	88
4.1.5.1 – ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (MÉTODO BET)	88
<u>4.2 – TESTES CATALÍTICOS</u>	<u>90</u>
4.2.1 – REAÇÃO DE NO COM CO	90
4.2.2 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO APÓS OS TESTES CATALÍTICOS	95
4.2.3 – ESPECTROSCOPIA RAMAN APÓS OS TESTES CATALÍTICOS	97
4.2.4 – DIFRAÇÃO DE RAIOS –X (DRX)	100
<u>CAPÍTULO V</u>	<u>103</u>
<u>5.0 – CONCLUSÕES</u>	<u>104</u>
<u>CAPÍTULO VI</u>	<u>106</u>
<u>6.0 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</u>	<u>107</u>
<u>CAPÍTULO VII</u>	<u>108</u>
<u>ANEXO A</u>	<u>109</u>
<u>CAPÍTULO VIII</u>	<u>110</u>
<u>7.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	<u>111</u>

FIGURAS

Figura 1.1 – Representação geométrica da ligação do complexo NO no metal [14].	8
Figura 1.2 – Representação da dissociação da molécula do NO [14].	9
Figura 1.3 – Estrutura cristalina da perovskita cúbica [49].	16
Figura 1.4 – Representação da vista de cima e da lateral das estruturas ortorrômbica <i>Pnma</i> (esquerda) e tetragonal <i>Imma</i> (direita) [53].	17
Figura 1.5 – Esquema dos possíveis ângulos de rotação dos octaedros do sistema ortorrômbico [56].	18
Figura 1.6 – Variação dos parâmetros de rede com a quantidade de dopante [55].	22
Figura 1.7 – Estrutura ortorrômbica do SrSnO_3 (<i>Pbnm</i>) [64].	22
Figura 1.8 – Esquema representativo do orbital molecular do SnO_6 [48].	24
Figura 1.9 – Principais reações do método dos precursores poliméricos.	32
Figura 3.1 – Fluxograma de preparação do Citrato de Estanho.	41
Figura 3.2 – Fluxograma de preparação dos sistemas $\text{SrSnO}_3\text{:Cu}$ pelo método dos precursores poliméricos.	44
Figura 3.3 – Ilustração da unidade utilizada para a realização dos testes catalíticos [22].	50
Figura 4.1 – Curvas (a) TG e (b) DTA do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 1; 5$ e 10% em mol).	53
Figura 4.2 – Curvas (a) TG e (b) DTA do sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0; 1; 5$ e 10% em mol).	54
Figura 4.3 – Curvas (a) TG e (b) DTA do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ ($x+y = 0; 1; 5$ e 10% em mol).	55
Figura 4.4 – Espectros na região do infravermelho do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 1; 5$ e 10% em mol), calcinados a: (a) 700°C , (b) 800°C e (c) 900°C .	59
Figura 4.5 – Espectros na região do infravermelho do sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0; 1; 5$ e 10% em mol), calcinados a: (a) 700°C , (b) 800°C e (c) 900°C .	61
Figura 4.6 – Espectros na região do infravermelho do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ ($x+y = 0; 1; 5$ e 10% em mol), calcinados a: (a) 700°C , (b) 800°C e (c) 900°C .	62
Figura 4.7 – Espectros Raman do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 1; 5$ e 10% em mol), calcinados a: (a) 700°C , (b) 800°C e (c) 900°C .	67
Figura 4.8 – Espectros Raman do sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0; 1; 5$ e 10% em mol), calcinados a: (a) 700°C , (b) 800°C e (c) 900°C .	69

Figura 4.9 – Espectros Raman do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ ($x+y = 0; 1; 5$ e 10% em mol), calcinados a: (a) 700°C , (b) 800°C e (c) 900°C .	71
Figura 4.10 – Espectros de absorbância na região do Ultravioleta-vísivel do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 1; 5$ e 10% em mol), calcinados a: (a) 700°C , (b) 800°C e (c) 900°C .	72
Figura 4.11 – Espectros de absorbância na região do Ultravioleta-vísivel do sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0; 1; 5$ e 10% em mol), calcinados a: (a) 700°C , (b) 800°C e (c) 900°C .	74
Figura 4.12 – Espectros de absorbância na região do ultravioleta-vísivel do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ ($x+y = 0; 1; 5$ e 10% em mol), calcinados a: (a) 700°C , (b) 800°C e (c) 900°C .	75
Figura 4.13 – Deconvolução do espectro UV-vis da amostra SrSnO_3 pura calcinada a 900°C . Insert: amostra $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ ($x+y = 10\%$ mol), calcinada a 900°C .	76
Figura 4.14 – Difrátogramas de Raios-X do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 1; 5$ e 10% em mol), calcinados a: (a) 700°C , (b) 800°C e (c) 900°C .	80
Figura 4.15 – Difrátogramas de Raios-X do sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0; 1; 5$ e 10% em mol), calcinados a: (a) 700°C , (b) 800°C e (c) 900°C .	81
Figura 4.16 – Difrátogramas de Raios-X do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ ($x+y = 0; 1; 5$ e 10% em mol), calcinados a: (a) 700°C , (b) 800°C e (c) 900°C .	82
Figura 4.17 – Conversão de (a) NO a N_2 (%) e (b) CO a CO_2 (%) do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$.	92
Figura 4.18 – Conversão de (a) NO a N_2 (%) e (b) CO a CO_2 (%) do sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$.	93
Figura 4.19 – Conversão de (a) NO a N_2 (%) e (b) CO a CO_2 (%) do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$.	94
Figura 4.20 – Espectros na região do infravermelho do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ ($x = 1; 5$ e 10% em mol) calcinados 800°C , após a reação de redução do NO com CO.	96
Figura 4.21 – Espectros na região do infravermelho do sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 1; 5$ e 10% em mol) calcinados 800°C , após a reação de redução do NO com CO.	96
Figura 4.22 – Espectros na região do infravermelho do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ ($x+y = 1; 5$ e 10% em mol) calcinados 800°C , após a reação de redução do NO com CO.	97
Figura 4.23 – Espectros Raman do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ ($x = 1; 5$ e 10% em mol), calcinados 800°C , após a reação de redução do NO com CO.	98
Figura 4.24 – Espectros Raman do sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 1; 5$ e 10% em mol), calcinados 800°C , após a reação de redução do NO com CO.	99

Figura 4.25 – Espectros Raman do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ ($x+y = 1$; 5 e 10% em mol), calcinados 800 °C, após a reação de redução do NO com CO.	99
Figura 4.26 – Difratoformas de Raios-X do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ ($x = 1, 5$ e 10 % em mol), calcinado 800 °C, após a reação de redução do NO com CO.	100
Figura 4.27 – Difratoformas de Raios-X do sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 1, 5$ e 10 % em mol), calcinado 800 °C, após a reação de redução do NO com CO.	100
Figura 4.28 – Difratoformas de Raios-X do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ ($x+y = 1, 5$ e 10 % em mol), calcinado 800 °C, após a reação de redução do NO com CO.	101

TABELAS

Tabela 1.1 – Exemplos de reações catalíticas nas quais a perovskita é empregada.	14
Tabela 1.2 – Característica estruturais de estannatos, ASnO_3 [63].	21
Tabela 1.3 – Valores da energia do gap, para estannatos de metais alcalinos terrosos.	21
Tabela 1.4 – Perovskitas aplicadas na conversão de NO com CO, adaptada de VIEIRA [74].	26
Tabela 1.5 – SrSnO_3 sintetizados pelo método da reação no estado sólido.	31
Tabela 3.1 – Reagentes utilizados nas sínteses dos estannatos.	39
Tabela 3.2 – Quantidades de reagentes utilizados na preparação das resinas.	42
Tabela 4.1 – Dados das curvas de análise térmica do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, ($x = 0, 1, 5$ e 10 % em mol).....	54
Tabela 4.2 – Dados das curvas de análise térmica do sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$, ($y = 0, 1, 5$ e 10 % em mol).....	55
Tabela 4.3 – Dados das curvas de análise térmica do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$, ($x+y = 0, 1, 5$ e 10 % em mol).....	56
Tabela 4.4 – Modos vibracionais ν_2 e ν_3 de diferentes perovskitas [94].	58
Tabela 4.5 – Frequências vibracionais de diversas perovskitas.	63
Tabela 4.6 – Valores experimentais da energia do “gap”, dos estannatos de acordo com a composição e em função da temperatura.....	77
Tabela 4.7 – Parâmetros de rede do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ em função da temperatura.	84
Tabela 4.8 – Parâmetros de rede do sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ em função da temperatura.....	85
Tabela 4.9 – Parâmetros de rede do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ em função da temperatura. ...	85
Tabela 4.10 – Valores das áreas superficiais dos estannatos de metais alcalinos terrosos.....	89
Tabela 4.11 – Valores das áreas superficiais, do diâmetro das partículas e do diâmetro do cristalito das perovskitas: $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$, sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos e calcinadas a 800 °C.	90

Capítulo I

Introdução

1.0 - INTRODUÇÃO

O ar, a água e o solo são recursos indispensáveis na terra, sendo seus constituintes consumidos ou reciclados através de ciclos naturais. A atmosfera tem certa capacidade depuradora que, em condições naturais, garante a eliminação dos materiais nela descarregados pelos seres vivos. O desequilíbrio do sistema natural autoregulado conduz ao acúmulo na atmosfera de substâncias nocivas à vida, causando diversos problemas ambientais, fazendo nascer à necessidade de uma ação preventiva, capaz de assegurar a qualidade do ar.

Como consequência, um dos grandes problemas que o homem tem encontrado devido ao seu desenvolvimento é a poluição atmosférica. O aumento da industrialização e do tráfego de veículos automotivos tem sido acompanhado por um impacto negativo na qualidade do ar e na saúde humana [1].

Os problemas de poluição atmosférica estão relacionados com o aumento nas concentrações daqueles compostos considerados prejudiciais, como por exemplo, monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), dióxido de carbono (CO₂), compostos orgânicos voláteis (VOC) e os compostos halogenados e tem tornado o futuro do ar no planeta e da saúde humana preocupantes.

Os poluentes atmosféricos podem ser primários (CO, NO_x, HCs e material particulado), emitidos diretamente de fontes identificáveis e secundários (O₃, HNO₃, H₂O₂, etc), produzidos na atmosfera pela interação entre os poluentes primários e componentes naturais da atmosfera, sendo os óxidos de nitrogênio (NO_x) um dos principais precursores.

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) são considerados poluentes atmosféricos altamente prejudiciais, pois além de serem tóxicos e irritantes ao sistema respiratório humano, eles contribuem para a chuva ácida, a destruição da

camada de ozônio, o aumento do efeito estufa e neblina fotoquímica, assim como doenças respiratórias. Eles são provenientes tanto de fontes não naturais como também naturais [2, 3]. Com o objetivo de reduzir a emissão de poluentes na atmosfera, a busca por novos processos, economicamente mais favoráveis, tem crescido muito rapidamente e cada vez mais pesquisadores e diversos centros de excelência têm voltado sua atenção para esta linha de pesquisa. Neste contexto, uma das áreas que tem apresentado uma crescente evolução é a catálise ambiental.

Os catalisadores são utilizados nos escapamentos de automóveis e na indústria, com a finalidade de diminuir a poluição causada pela emissão de gases nocivos à saúde, produzidos no interior do motor do automóvel, nos processos de combustão em caldeiras e fornos, entre outros.

O catalisador acelera as reações químicas que transformam os poluentes (monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, hidrocarboneto, entre outros) em compostos menos prejudiciais ao meio ambiente.

O abatimento dos gases NO_x não ocorre espontaneamente, mas pode ser realizada utilizando catalisadores apropriados. Vários sistemas catalíticos são estudados para o abatimento de NO_x , a maioria é baseada nos metais nobres [4], em zeólitas modificadas com metais de transição [5] e em compostos de óxidos mistos [6].

Por sua vez, os compostos com estrutura do tipo perovskita (ABO_3) são considerados alternativas interessantes na substituição destes materiais, pois apresentam uma melhor estabilidade térmica em altas temperaturas, menor custo, grande versatilidade e excelente propriedade redox [6, 7].

Estes óxidos são caracterizados por possuírem uma estrutura capaz de acomodar uma grande concentração de defeitos e por exibirem propriedades do estado sólido que são relativamente fáceis de controlar e modificar, mediante substituições na composição química, originando propriedades catalíticas interessantes. Esses sólidos são mecânica e quimicamente estáveis a altas

emperaturas, em determinadas condições de reação e apresentam propriedades condutoras e dielétricas importantes [8].

Muitos trabalhos reportados na literatura para a remoção de NO contêm o lantânio no sítio A da perovskita e cobalto, níquel, manganês ou ferro no sítio B [6, 7, 9]. Estes catalisadores apresentam uma boa atividade catalítica, porém nem sempre uma boa seletividade para N_2 [10].

Com o intuito de descobrir novos compostos cataliticamente ativos e seletivos para abatimento de NO, perovskita com o Sn^{4+} no sítio B e a substituição do lantânio por elementos da família dos metais alcalinos terrosos têm sido estudados [10]. Os estanatos de metais alcalinos terrosos $ASnO_3$ (A= Ca, Sr e Ba) vêm despertando bastante interesse dos pesquisadores, pois apresentam excelentes propriedades físico-químicas, de fundamental importância para as reações catalíticas. Nos processos de oxidação de substâncias poluentes, como NO, por exemplo, os catalisadores à base de estanatos de metais alcalinos terrosos ($ASnO_3$) são promissores, tendo uma boa atividade catalítica [10].

Até os dias de hoje, vários trabalhos foram relatados na literatura sobre a síntese dos estanatos de metais alcalinos terrosos puros e, dopados com ferro e níquel. Porém, ainda são pouquíssimos os trabalhos publicados visando à aplicação em catálise, mas especificamente para o abatimento de NO.

Os estanatos de metais alcalinos terrosos $ASnO_3$ apresentam uma maior capacidade de adsorção/dessorção e conseqüentemente redução de NO_x , quando comparados aos zirconatos e titanatos. O $BaSnO_3$ apresenta o melhor resultado, capturando uma maior quantidade de NO_x , 17 mg/g enquanto que o $SrSnO_3$ 13 mg/g [10].

De acordo com a literatura, compostos à base de cobre ou perovskitas dopadas com cobre são excelentes catalisadores para diferentes substâncias gasosas orgânicas e inorgânicas, como hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio (NO_x) e monóxido de carbono [11].

Com base na literatura, neste trabalho foram estudados sistemas com estrutura perovskita, onde o sítio B foi ocupado pelo Sn^{4+} e o sítio A foi ocupado por um elemento da família dos metais alcalinos terrosos, o Sr^{2+} . Foi sintetizado estanato de estrôncio puro e também com adição de cobre no sistema, uma vez que perovskitas contendo cobre tem apresentado uma das melhores atividades para a redução de NO com CO [9].

1.1 - ÓXIDOS DE NITROGÊNIO (NO_x)

Os óxidos de nitrogênio, denominados NO_x , são o óxido nítrico (NO), o óxido nitroso (N_2O) e o dióxido de nitrogênio (NO_2). Os NO_x podem ser formados naturalmente mediante atividade bacteriana no solo, queima de biomassa (fundamentalmente queima de florestas provocada por fontes naturais) e atividade vulcânica. Porém as emissões de origem antropogênicas, principalmente os processos de combustão em instalações fixas ou móveis, são consideradas as mais importantes fontes de contaminação ambiental, sendo estimadas em quatro vezes maiores que as naturais [12]. Sendo assim, as emissões de NO_x no mundo são de 10 milhões de toneladas por ano, provenientes de fontes naturais e 40 milhões de toneladas por ano, de fontes antropogênicas [3].

De um modo geral, as fontes antropogênicas de emissão de NO_x representam 75% das emissões totais de NO_x para o meio ambiente, das quais 70% provêm de fontes móveis (veículos) e 30% de fontes estacionárias (Energia 80% e Indústria 20%) [13].

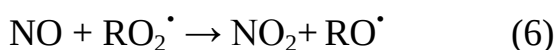
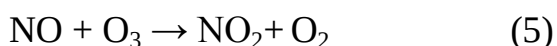
À temperatura ambiente, nitrogênio e oxigênio não reagem. Entretanto, em temperaturas mais elevadas em torno de 1000 °C essa reação ocorre, formando NO. Na presença de oxigênio em excesso, o NO é convertido a NO_2 , porém, em baixas temperaturas o NO pode ser convertido em N_2O [14].



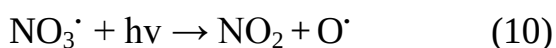
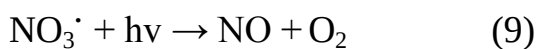
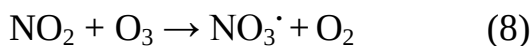
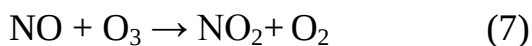
Entre os NO_x , o NO e o NO_2 são os que apresentam relevância quanto à poluição ambiental. Destes, mais de 95% das emissões estão sob a forma de NO e 5% de NO_2 [14].

1.1.1 - Óxido nítrico (NO)

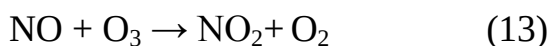
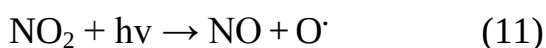
O NO em baixa concentração é considerado praticamente inofensivo ao ambiente e à saúde humana, tendo muita relevância em diversas funções biológicas no corpo humano, como vasodilatador e neurotransmissor [14]. Reagem facilmente e rapidamente com oxigênio, ozônio e até com os radicais peróxidos presentes na atmosfera formando NO_2 (equações 4 a 6 respectivamente) [3].



Na estratosfera, o NO ao reagir com o O_3 , diminui a concentração do O_3 , contribuindo para a destruição da camada de ozônio. O O_3 na estratosfera atua como um filtro solar, impedindo ou reduzindo a passagem de radiação ultravioleta do sol, prejudicial à saúde humana, sendo a principal causa do câncer de pele. Na troposfera, a presença de ozônio em concentrações elevadas é prejudicial (concentrações maiores que 20-50 ppb) devido a seu alto poder oxidante, levando à formação de radicais nitratos e estes, por sua vez, reagem rapidamente com a luz solar, como é mostrado nas equações 7 a 10 [3].



Além disso, o O_3 é formado pela fotólise do NO_2 e por sua vez, reage rapidamente com NO , como é mostrado nas equações 11 a 13.



O NO possui 11 elétrons de valência, com uma configuração eletrônica: $\sigma 2s^2$, $\sigma^* 2s^2$, $\sigma 2p_x^2$, $(\pi 2p_y^2, \pi 2p_z^2)$, $(\pi^* 2p_y^1, \pi^* 2p_z^0)$ é uma das poucas moléculas estáveis com número ímpar de elétrons. A molécula do NO não apresenta uma estrutura bem definida que obedeça à regra do octeto, pelo menos 1 elétron deve estar desemparelhado. Devido ao elétron desemparelhado do orbital antiligante π a molécula é paramagnética e parcialmente cancela o efeito da ligação π , originando uma meia ligação. A ordem da ligação é 2,5 consiste com um comprimento de ligação de 1,15 Å que é intermediário entre uma ligação dupla de 1,20 Å e uma ligação tripla de 1,06 Å, como no caso das espécies NO^- e NO^+ respectivamente. O elétron desemparelhado do NO leva a um caráter anfótero à molécula, podendo doar 1 elétron para a superfície ou aceitar 1 elétron da superfície, diferente da molécula do CO que pode somente aceitar 1 elétron, mostrando que a química do NO é muito mais complexa [14].

O NO é uma molécula que pode adsorver molecularmente ou dissociativamente dependendo do metal. Nos metais nobres a adsorção do NO é molecular a temperatura ambiente. Porém, a dissociação do NO depende frequentemente da temperatura, da cobertura, do plano do cristal e dos defeitos

na superfície. NO pode adsorver na superfície do metal em diferentes geometrias, como: linear, angular ou em ponte, como mostra a Figura 1.1. Estudo da frequência vibracional tem mostrado que na geometria linear o estiramento da ligação N–O é maior que na angular, logo, a adsorção do NO na superfície, na forma angular facilita a dissociação da molécula de NO [14].

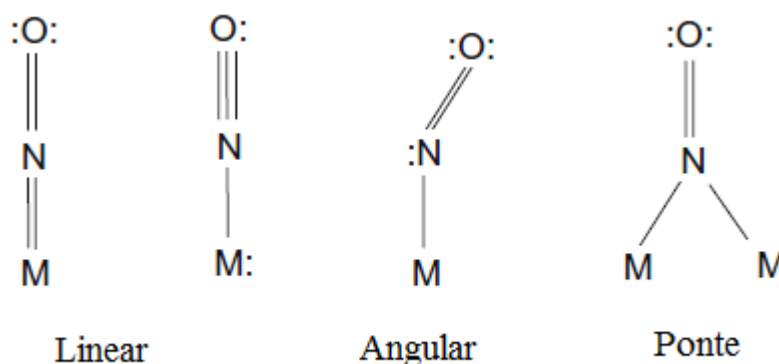


Figura 1.1 – Representação geométrica da ligação do complexo NO no metal [14].

JIANG et al. [15], estudaram a adsorção do NO e NO₂ e suas concentrações na superfície da Pt(110)-(1x2) por meio de técnicas de espectroscopia de alta resolução. Os autores relataram que o NO a temperatura ambiente adsorve molecularmente na superfície da Pt (110)-(1x2) com geometria de ligação linear e em ponte (energeticamente mais estável). Com uma pequena cobertura do NO na superfície, a geometria de ligação em ponte é predominante e com uma maior cobertura, a geometria de ligação linear prevalece. A transformação da geometria ocorre devido à interação repulsiva entre as moléculas de NO adsorvidas e com o aumento da temperatura, o comportamento se inverte. Os autores concluíram que a geometria de ligação em ponte, por apresentar uma frequência vibracional menor, facilita a dissociação da molécula do NO.

Na ligação metal-NO, o NO faz uma ligação 5σ com o metal, como no metal-CO, e uma retro-ligação toma lugar do orbital d do metal para o orbital 2π* do NO. Com isso a ligação metal-N pode ser mais forte e a ligação N–O

pode ser enfraquecida. A molécula de NO pode aceitar no seu orbital antiligante 1 elétron e torna-se NO^- que é um isoeletrônico do O_2 . O O_2 adsorve sempre com a geometria lateral que dissocia para formar $\text{M}=\text{O}$. Um comportamento semelhante pode ser observado quando o NO adsorve com geometria linear ou angular e torna-se NO^- , e então sua geometria muda para a geometria lateral e posteriormente se dissocia [14], como mostra a Figura 1.2.

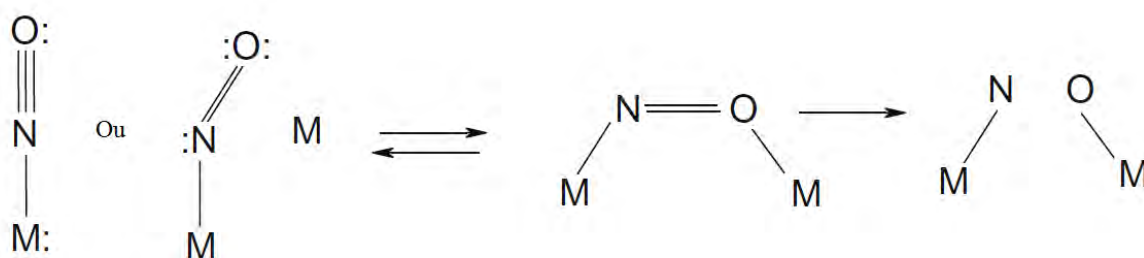


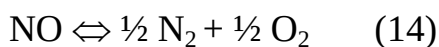
Figura 1.2 – Representação da dissociação da molécula do NO [14].

1.1.2 - Decomposição de NO_x

Desde 1960 estuda-se o desenvolvimento de catalisadores para decomposição de NO_x , principalmente a espécie NO, que é a mais abundante [13]. A tecnologia no controle da emissão destes gases tem melhorado constantemente.

A princípio, a reação de decomposição direta de NO é termodinamicamente favorável à baixa temperatura. Entretanto, essa reação não ocorre por razões cinéticas, já que a sua energia de ativação é muito alta, ~ 335 kJ/mol [12, 16]. Assim sendo, é necessário um catalisador para diminuir essa energia de ativação e facilitar a decomposição [13]. A decomposição direta de NO seria a solução mais atrativa no controle da emissão de NO, entretanto, o oxigênio da dissociação do NO adsorve fortemente na superfície do catalisador, resultando muito facilmente na desativação dos sítios (9, 17), sendo necessário o

uso de um agente redutor para minimizar este problema. A decomposição de NO é apresentada na equação 14.



Sendo: $\Delta H^\circ = -90,3 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta G^\circ = -86 \text{ kJ/mol}$

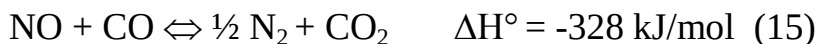
A redução de NO para N_2 pode ser eficiente utilizando vários tipos de agentes redutores tais como: amônia (NH_3), hidrocarbonetos, hidrogênio (H_2) e CO.

Normalmente, para a redução catalítica seletiva tendo amônia como agente redutor são utilizados catalisadores em forma de monólitos cerâmicos constituídos fundamentalmente por pentóxido de vanádio (V_2O_5), óxido de titânio (TiO_2), óxido de tungstênio (WO_3) e trióxido de molibdênio (MoO_3), ainda aplicado atualmente. Porém, existem inúmeros inconvenientes na utilização deste processo, tais como o elevado custo de operação e a emissão ao ambiente de excesso de NH_3 [3]. As desvantagens do uso da amônia como agente redutor tem incentivado a substituição da amônia por hidrocarbonetos, sendo propano e metano os mais empregados. O abatimento de NO com hidrocarbonetos é uma reação muito complexa [9]. O uso do CO como agente redutor tem sido focado por causa da necessidade também do controle da sua emissão [18].

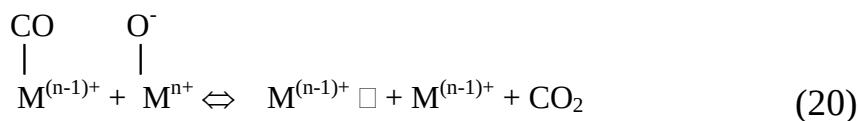
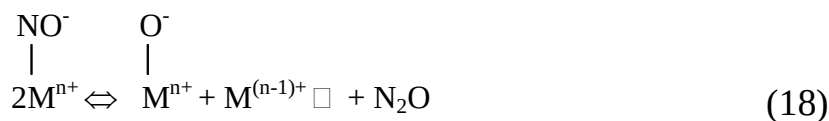
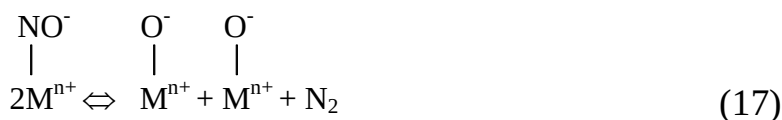
Vários sistemas com estrutura perovskita têm sido estudados como catalisadores para a reação de NO com CO [18-20]. As perovskitas exibem melhores atividades em comparação com muitos outros óxidos metálicos para a reação de redução de NO, mas a 500°C eles são menos ativos que as zeólitas modificadas com cobre [20].

A reação NO com CO é bastante estudada e com mecanismo simples de reação (equação 15). A reação tem sido classificada como um processo catalítico intrafacial, ou seja, uma reação que compreende um ciclo de oxidação-redução

do cátion metálico da superfície com o íon oxigênio da rede, que são sucessivamente removidos pelo agente redutor e restituídos pela decomposição do NO [18, 19].



Tem-se, portanto, que durante a reação de NO + CO, o metal do sítio ativo do catalisador é oxidado pelo NO e em seguida reduzido pelo CO, através da transferência de oxigênio do metal oxidado para o carbono, conforme equações 16 a 20. Como consequência, o comportamento do catalisador é relacionado com: (a) o estado de oxidação inicial do metal antes da reação (preferencialmente reduzido); (b) sua afinidade com o NO; (c) sua propriedade redox, isto é, a tendência do metal do sítio ativo ser oxidado pelo NO e reduzido pelo CO durante a reação [7].



$\square$ = Vacâncias de oxigênio

Na redução do NO com CO a principal espécie formada pela adsorção de NO é o íon nitrosil (NO^-), com alta reatividade em relação ao CO. A ligação (N-O) da espécie nitrosil é mais fraca do que na molécula do NO e somente uma ligação é quebrada para a dessorção de óxidos de nitrogênio, de modo que a temperatura da dessorção é frequentemente mais baixa [20].

ZHANG et al. [20] também afirmam que o NO adsorvido na superfície da perovskita ganha um elétron do metal formando a espécie nitrosil (NO^-), sendo esta a primeira etapa importante da reação de redução de NO na presença de CO. Em baixas temperaturas, a espécie adsorvida sobre a perovskita dissocia-se formando ambos os produtos N_2 e N_2O . O N_2O é mais estável que o NO em baixas temperaturas, mas apesar da ligação (N-O) do N_2O ser enfraquecida, somente se decompõe acima de 300°C . Com o aumento da temperatura a decomposição do N_2O é mais fácil que no NO, logo, a decomposição é melhorada com a introdução do agente redutor (CO) na reação.

Cabe ressaltar que vários estudos reportados na literatura a respeito da reação $\text{NO} + \text{CO}$, observam a formação de N_2O como intermediário da reação [18, 20, 21].

O mecanismo para a redução de NO a N_2 na presença de CO é usualmente, descrito na literatura como apresentado nas equações 21 a 28 [18].



Para cada catalisador e agente redutor, há um caminho diferente de reação [8].

Catalisadores com estrutura perovskita são bastante estudados para a reação de redução de NO, sendo a maioria dos trabalhos relatados na literatura baseados em lantânio no sítio A da perovskita e elementos da primeira série dos metais de transição no sítio B, tais como: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, LaCoO_3 , LaMnO_3 , $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ e $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. Logo, as lantanitas de cobre e ferro são consideradas as mais ativas para a redução catalítica de NO com CO [22].

ZHANG et al. estudaram $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ com estrutura perovskita para a redução de NO utilizando diferentes agentes redutores, o CO e um hidrocarboneto (C_3H_6). Os autores observaram que a principal espécie formada na redução de NO na presença de C_3H_6 foi a espécie nitrato (NO_3^-), enquanto para a redução de NO na presença de CO foi a espécie nitrosil (NO^-) e concluíram que o caminho para a redução catalítica de NO é completamente diferente para estes dois tipos de agente redutores [20, 23].

1.2 - PEROVSKITAS

O interesse inicial pelo estudo das perovskitas foi motivado por suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas. Desde então, as perovskitas têm demonstrado uma grande versatilidade de aplicações tais como: catálise [24], pigmento cerâmico [25], pilhas a combustível de óxido sólido [26], fotoluminescência [27], fotocatálise [28] e em uma grande variedade de reações catalíticas, como mostra a Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Exemplos de reações catalíticas nas quais a perovskita é empregada.

Reação catalítica	Óxidos sintetizados	Ref.
Oxidação total de composto orgânicos voláteis (COV).	$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$	[29]
Oxidação de tolueno.	$\text{LaCoO}_3 / \text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$	[24]
Oxidação de n-hexano.	$\text{LaCo}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$	[30]
Oxidação de metanol.	$\text{SrSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$	[31]
Conversão de metano a gás de síntese.	$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$	[8]
Oxidação total do etanol.	LaBO_3 (B= Mn, Ni, Fe)	[32]
Redução seletiva de NO por propeno.	$\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$	[23]
Combustão do metano oxidação de CO.	$\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	[33]
Redução de NO por CO.	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0$)	[19]
Redução de NO por H_2 .	$\text{La}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{A}'\text{BO}_{3\pm\delta}$ ($\text{A}' = \text{Ce}$ ou Eu ; $\text{B} = \text{Mn}$ ou Co) e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ ($\text{B} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ou Ni)	[34]
Decomposição direta de NO.	$\text{La}(\text{Ba})\text{Mn}(\text{In})\text{O}_3$	[17]

Como pode ser observado na Tabela 1.1, as perovskitas contendo terras-raras são bastante estudadas como catalisadores para vários tipos de reações, até os dias de hoje.

As perovskitas constituem uma família de compostos de estrutura cristalina semelhante ao mineral titanato de cálcio, CaTiO_3 , que possui estrutura ortorrômbica distorcida com grupo espacial *Pnma*. As perovskitas estão entre os minerais mais abundantes na superfície da terra e suas propriedades as tornam extremamente interessantes do ponto de vista científico e tecnológico. A família dos minerais perovskitas 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 [32].

Os mais abundantes e interessantes compostos com a estrutura da perovskita são os óxidos, porém alguns carbeto, nitreto, haletos e hidretos

também cristalizam com essa estrutura [35]. Muitos compostos reportados na literatura apresentam estrutura perovskita tais como: $\text{PrGa}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ [36], $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ [37], $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ [38], $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ [39] entre outras.

Nas perovskitas ABO_3 as posições A e B podem ser ocupadas por uma larga variedade de cátions metálicos de diferentes estados de oxidação [40].

Os cátions de maior raio iônico ocupam os sítios A e possuem número de coordenação 12. Estes cátions podem ser monovalentes, divalentes ou trivalentes, enquanto os cátions de menor raio iônico ocupam os sítios B, estão hexacoordenados (octaedros) e podem ser pentavalentes, tetravalentes ou trivalentes [41, 42, 43]. Esta estrutura tem uma capacidade incomum de aceitar um elevado número de diferentes tipos de defeitos [44]. Os octaedros BO_6 têm seus eixos orientados ao longo das arestas da célula unitária e estão unidos pelos vértices formando um arranjo tridimensional. Entre oito octaedros, ou seja, no grande interstício aniônico localiza-se o cátion A [35, 41, 45].

De um modo geral, as perovskitas possuem uma estrutura bem definida, sendo que a ideal é a cúbica pertencente ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$ [46]. A estrutura cúbica é altamente simétrica em altas temperaturas e em baixas temperaturas apresenta distorções com perda da simetria. Comparativamente, poucas perovskitas têm esta estrutura ideal [47]. A Figura 1.3 representa a célula unitária cúbica da estrutura perovskita de duas maneiras diferentes, para uma melhor compreensão. Na estrutura cúbica, o ângulo de ligação B – O – B é de 180° , ou seja, os octaedros são colineares. Entretanto, esta estrutura aparece frequentemente distorcida, principalmente para as simetrias mais baixas, ortorrômbica, romboédrica, tetragonal, monoclínica e triclínica, sendo os dois últimos casos mais raros de ocorrer. As estruturas ortorrômbicas e romboédricas são as mais comuns nas perovskitas [35], sendo que cerca de 50% das estruturas perovskitas adotam a simetria ortorrômbica [48].

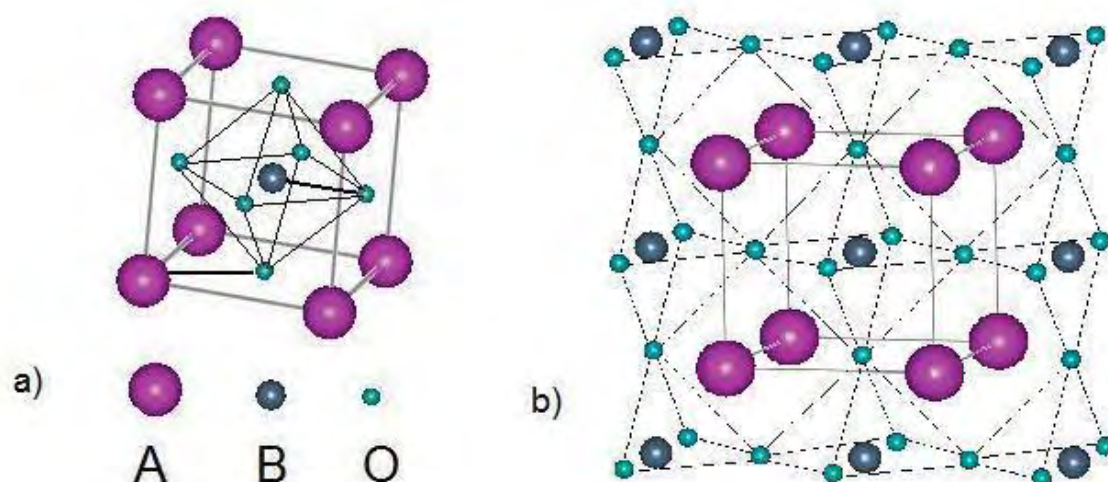


Figura 1.3 – Estrutura cristalina da perovskita cúbica [49].

As distorções da rede e as mudanças estruturais são regidas pela temperatura e/ou pressão e também por fatores químicos, tais como a combinação dos íons dos sítios A e B e de seus raios iônicos [50]. As distorções podem ocorrer devido a três mecanismos básicos: a distorção dos octaedros (BO_6) que é gerada pelo efeito Jahn-Teller; a inclinação ou rotação dos octaedros (BO_6); e pelo deslocamento do cátion 'B' dentro do octaedro. Estes tipos diferentes de distorção podem ocorrer separadamente ou em combinação [51]. Dos três tipos de distorção mencionados acima, a inclinação ou rotação e a distorção dos octaedros são as mais comuns [41, 42, 45]. Estas distorções são as responsáveis pelas diversas propriedades que esta estrutura apresenta, tornando-os materiais altamente úteis para aplicação tecnológica [52]. A Figura 1.4 representa a estrutura perovskita com os octaedros inclinados.

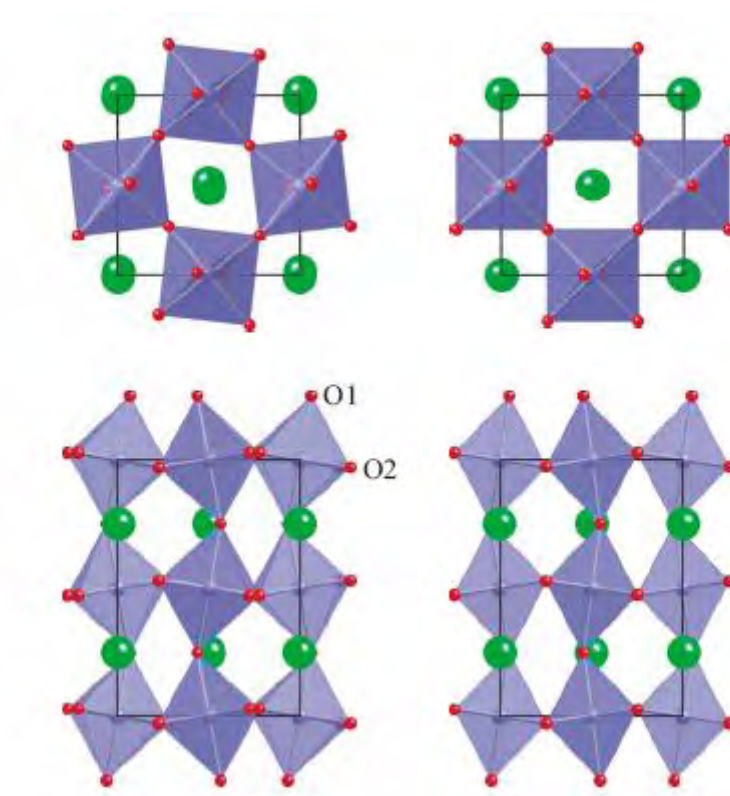


Figura 1.4 – Representação da vista de cima e da lateral das estruturas ortorrômbica *Pnma* (esquerda) e tetragonal *Imma* (direita) [53].

TARRIDA et al. [54], investigaram a influência da substituição dos cátions nos sítios A e B na distorção estrutural da perovskita dos compostos $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{ZrO}_3$ e $\text{Ca}(\text{Sn}_y\text{Zr}_{1-y})\text{O}_3$. Os autores observaram que a distorção na estrutura perovskita, caracterizada pela inclinação ou rotação dos octaedros BO_6 , aumenta suavemente à medida que diminui a substituição do Zr^{4+} (0,72 Å) pelo Sn^{4+} (0,69 Å) no sistema $\text{Ca}(\text{Sn}_y\text{Zr}_{1-y})\text{O}_3$ e diminui fortemente à medida que diminui a substituição do Sr^{2+} (1,44 Å) pelo Ca^{2+} (1,34 Å) no sistema $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{ZrO}_3$. Eles concluíram que o tamanho do cátion influencia na distorção dos octaedros.

As inclinações dos octaedros são comumente descritas usando a notação de Glazer, que especifica a rotação dos octaedros sobre os eixos cartesianos (x,y e z), tendo como referência a simetria cúbica. As rotações são descritas por 3

letras, cada qual com um subscrito. As letras significam as rotações em torno da direção dos eixos x , y e z e os subscritos indicam se as rotações estão em fase (+) ou anti-fase (-) ou em zero, que é utilizado quando não ocorrem rotações. A repetição das letras indica que as rotações sobre os eixos cartesianos são iguais em magnitude [55].

A estrutura ortorrômbica ($Pnma/Pbnm$) é comparada em termos de três ângulos designados θ , ϕ e Φ que representam rotações do octaedro sobre os eixos pseudocúbicos $[110]$, $[001]$ e $[111]$, respectivamente (Figura 1.5). A notação de Glazer indica a presença de duas inclinações anti-fase de igual magnitude (a_x^- e a_y^-) sobre os eixos pseudocúbicos $[100]$ e $[010]$, respectivamente. A inclinação $[110]$ ou θ deve ser considerada como resultado destas duas inclinações, enquanto a inclinação em fase c_z^+ é equivalente à inclinação $[001]$ ou ϕ . Em geral, se $a_x^- \approx a_y^-$, apenas os dois ângulos θ e ϕ são necessários para descrever a inclinação do octaedro sobre os três eixos ortogonais. As rotações $[001]$ e $[110]$ são equivalentes a uma única rotação Φ ao longo do eixo ternário $[111]$ [56].

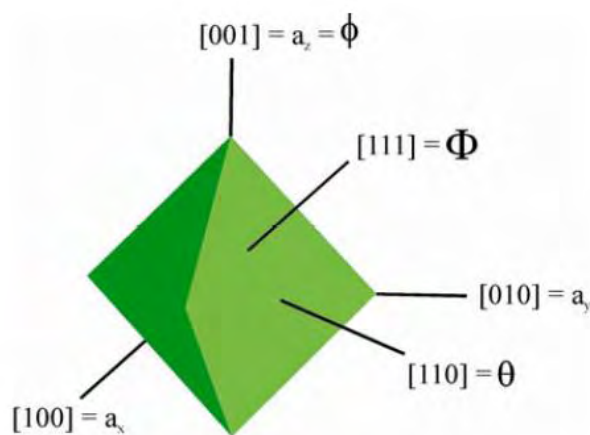


Figura 1.5 – Esquema dos possíveis ângulos de rotação dos octaedros do sistema ortorrômbico [56].

Um dos aspectos interessantes da estrutura perovskita é a possibilidade da substituição dos cátions nos sítios A e/ou B assumindo então a fórmula

estrutural $A_x A'_{1-x} B_y B'_{1-y} O_3$ [10, 11, 57], sem que haja uma mudança na estrutura perovskita [9, 20]. A substituição parcial do cátion B por B' de estado de oxidação e raio iônico semelhante pode melhorar a estabilidade da perovskita ou aumentar a eficiência redox. Também é bem conhecido que a natureza e a quantidade do cátion A a ser substituído pode estabilizar um estado de oxidação incomum do cátion B e/ou produzir vacâncias de oxigênio [6], ou seja, gerar defeitos estruturais para manter a eletroneutralidade do composto, características estas de fundamental importância na modificação de algumas propriedades físico-químicas [40]. Por outro lado, de acordo com CIAMBELLI et al. [33] a substituição do cátion por outro com o mesmo estado de oxidação, em princípio, pode não levar à ocorrência das modificações acima mencionadas, devido ao equilíbrio de carga inalterado.

BARBERO et al. [29], investigaram a série de catalisadores $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ para a oxidação total de compostos orgânicos voláteis e observaram um aumento da atividade catalítica na combustão do propano e do etanol para as amostras substituídas. Os autores acreditam que o desequilíbrio de carga gerado pela substituição do La^{3+} pelo Ca^{2+} é compensado pela oxidação do Fe^{3+} para Fe^{4+} e também pela formação de vacâncias de oxigênio.

1.2.1 - ESTANATOS DE METAIS ALCALINOS TERROSOS

Os estanatos $ASnO_3$ exibem propriedades físicas interessantes, muitas das quais são associadas com impurezas na rede cristalina ou defeitos estruturais [58]. Os estanatos de metais alcalinos terrosos são importantes materiais tecnológicos, devido às suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, despertando um crescente interesse devido a aplicações industriais, como: capacitores termicamente estáveis, sensores de vários gases, incluindo CO , NO_x ,

Cl₂, H₂ e umidade [59] e, mais recentemente, como catalisadores, visando reduzir a quantidade de substâncias poluentes produzidas, tal como o NO_x [60].

Apesar da importância tecnológica, os estanatos de metais alcalinos terrosos não são estudados tão intensamente quanto os titanatos correspondentes [61]. Não é conhecida, por exemplo, a estabilidade termodinâmica destes compostos ou de outros compostos nos sistemas pseudobinários AO-SnO₂. Surpreendentemente, somente um diagrama de fase parcial está disponível no sistema BaO-SnO₂, enquanto nenhum diagrama de fase foi encontrado para os análogos CaO-SnO₂ e SrO-SnO₂ [61, 62].

Todos esses três compostos apresentam estrutura perovskita clássica (BaSnO₃, CaSnO₃ e SrSnO₃). O BaSnO₃ tem estrutura perovskita cúbica ideal (grupo espacial $Pm\bar{3}m$). O SrSnO₃ e o CaSnO₃ possuem a estrutura ortorrômbica ($Pbnm$), ou seja, a estrutura cúbica distorcida. Nestes compostos, o ambiente octaédrico do Sn⁴⁺ é mantido, bem como, os seus arranjos tridimensionais, porém diferentes inclinações entre os octaedros promovem mudanças significativas no ambiente local do sítio A (Ca, Sr e Ba) e dos oxigênios [48, 63]. Esta distorção se repete periodicamente, de modo que a longo alcance, a estrutura está organizada.

De acordo com MOUNTSTEVENS et al. [55], a distância média da ligação Sn-O não muda sistematicamente à medida que o cátion A é substituído, mas uma diminuição contínua no ângulo Sn-O-Sn indica uma mudança no modo pelo qual os octaedros estão ligados. Como consequência, mudanças nas propriedades são observadas quando diferentes modificadores (sítio A) são adicionados nos estanatos. Para cátions de elevado caráter iônico, como o bário, o sistema tem grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (cúbica), que corresponde ao ângulo de 180° entre Sn-O-Sn. Com a adição de cátions de maior caráter covalente, a estrutura ortorrômbica é obtida e os ângulos diminuem com maior intensidade, como pode ser verificado na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 – Característica estruturais de estannatos, ASnO_3 [63].

Compostos	Estrutura	Grupo Espacial	Parâmetros de rede	Sn-O distância (Å)	Sn-O-Sn ângulo (°)
BaSnO₃	Cúbica	$Pm\bar{3}m$	a= 4,124	6 x 2,055	180
SrSnO₃	Ortorrômbica	$Pbnm$	a= 5,708 b=5,703 c=8,065	2 x 2,046 2 x 2,053 2 x 2,063	160,5 159,6
CaSnO₃	Ortorrômbica	$Pbnm$	a= 5,532 b=5,681 c=7,906	2 x 2,061 2 x 2,061 2 x 2,063	146,7 148,2

De acordo com MIZOGUCHI et al. [48], nos compostos de SrSnO_3 , CaSnO_3 e BaSnO_3 , a inclinação entre os octaedros promove uma forte diminuição da banda de condução, com um correspondente aumento do *gap*. Dados da literatura mostram a dependência dos valores de energia do *gap* com o cátion A, como pode ser observado na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 – Valores da energia do gap, para estannatos de metais alcalinos terrosos.

Compostos	$E_g(\text{eV})$ [48]	$E_g(\text{eV})$ [61]	$E_g(\text{eV})$ [63]
BaSnO₃	3,10	3,12	3,10
SrSnO₃	4,10	4,10	4,06
CaSnO₃	4,40	4,54	4,44

MOUNTSTEVENS et al. [55], sintetizaram os sistemas $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{SnO}_3$ e $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{SnO}_3$ sendo ($x = 0 - 1$) e estudaram a evolução estrutural em função da concentração do modificador a temperatura ambiente, usando difração de nêutrons. Os autores observaram, para o sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{SnO}_3$, a transição de fase cúbica ($Pm\bar{3}m$) para tetragonal ($I4/mcm$), de tetragonal ($I4/mcm$) para ortorrômbica ($Imma$) e de ortorrômbica ($Imma$) para ortorrômbica ($Pbnm$), com o aumento da concentração de Sr^{2+} na estrutura. Enquanto para o sistema $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{SnO}_3$ não foi observada mudança na simetria da estrutura com o aumento da concentração do dopante (Sr^{2+}), apenas um aumento nos valores dos parâmetros de rede. A substituição de Ba^{2+} pelo Sr^{2+} proporcionou uma desorganização no material, enquanto no lugar do Ca^{2+} uma maior organização.

A Figura 1.6 mostra os valores dos parâmetros de rede e a simetria da estrutura cristalina.

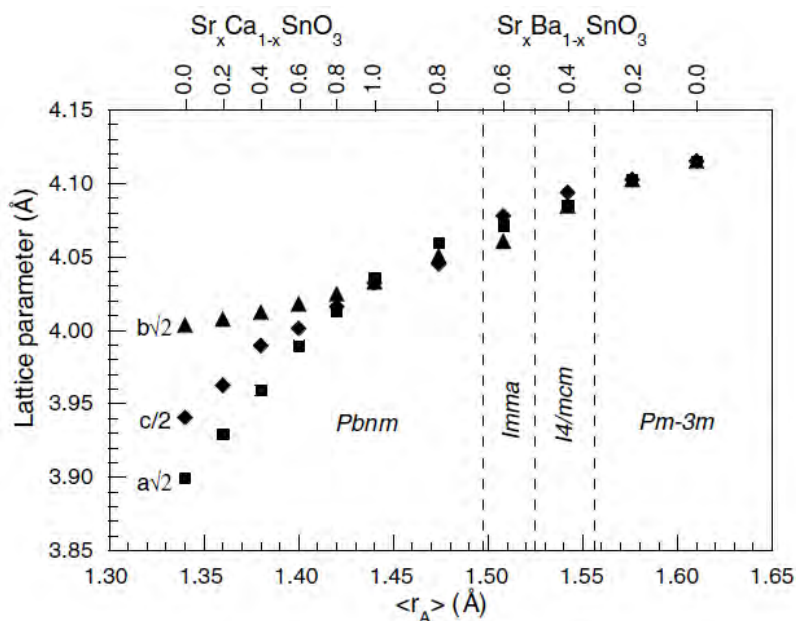


Figura 1.6 – Variação dos parâmetros de rede com a quantidade de dopante [55].

O SrSnO_3 apresenta estrutura perovskita ortorrômbica, com um alto grau de simetria pseudocúbica a temperatura ambiente, como pode ser observado na Figura 1.7, sendo que parâmetros de rede da simetria ortorrômbica são $a_c\sqrt{2}$, $a_c\sqrt{2}$ e $2a_c$. Recentemente, este material foi estudado como catalisador para a redução de NO com CO [11].

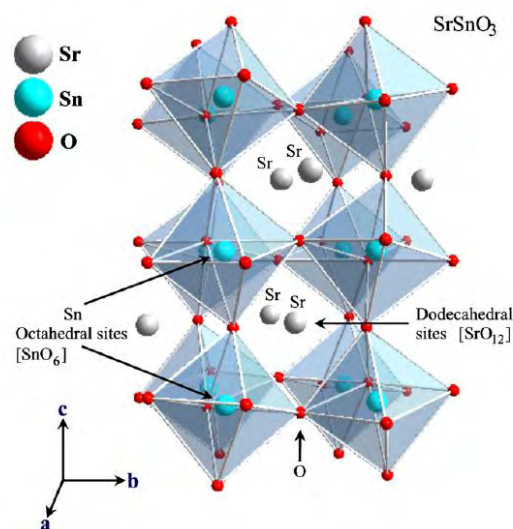
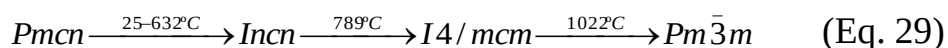


Figura 1.7 – Estrutura ortorrômbica do SrSnO_3 ($Pbnm$) [64].

De acordo com dados da literatura, o SrSnO_3 sofre transições de fase, mudando de ortorrômbica para tetragonal e de tetragonal para cúbica, com o aumento da temperatura e/ou da dopagem [65]. GLERUP et al. [66], sintetizaram SrSnO_3 e utilizaram a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a dilatometria para provar a existência de transições estruturais no SrSnO_3 com o aumento da temperatura. Foram observadas três temperaturas de transição de fase na perovskita: uma primeira referente a uma transição de fase contínua a 632 °C ortorrômbica-ortorrômbica (pseudotetragonal); a segunda referente a uma transição de fase descontínua a 789 °C ortorrômbica(pseudotetragonal)-tetragonal; e a terceira referente a uma transição de fase descontínua a 1022 °C tetragonal-cúbica. Tais transições de fase indicam um caráter de ordem-desordem do material. Todas as transições são representadas na Equação 29.



O estanato de estrôncio é um semicondutor do tipo-n com um ‘band gap’ acima de 3,0 eV [67], a banda de valência (HOMO) corresponde ao orbital não ligante 2p do O^{2-} e a banda de condução (LUMO) corresponde ao orbital antiligante resultante da interação dos orbitais 5s do Sn^{4+} / 2p do O^{2-} , como pode ser observado pela Figura1.8.

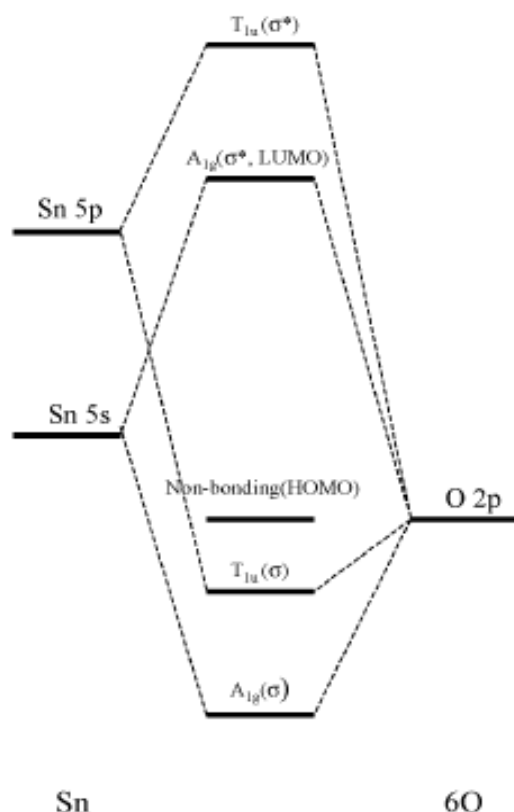


Figura 1.8 – Esquema representativo do orbital molecular do SnO_6 [48].

O Sr^{2+} é bastante eletropositivo, resultando em pouca contribuição para os estados eletrônicos próxima do nível de Fermi, sendo assim, o *band gap* depende primariamente das ligações entre os octaedros unidos na rede.

O orbital $2s$ do O^{2-} é normalmente omitido porque seu nível de energia é consideravelmente mais baixo que os orbitais $5s$ e $5p$ do Sn^{4+} e o $2p$ do O^{2-} , limitando o grau de mistura entre estes orbitais. Porém, o orbital $2s$ não é completamente inerte, ele tem sua contribuição. Os orbitais $5s$ e $5p$ do Sn^{4+} formam ligações covalentes com o $2p$ do O^{2-} , gerando estados ligantes e antiligantes. O orbital $5s$ do Sn^{4+} tem uma mistura energeticamente mais favorável com o orbital $2p$ do O^{2-} , que o orbital $5p$ do Sn^{4+} .

1.3 - PEROVSKITA APLICADA NA CATÁLISE DE NO

Vários materiais catalíticos foram investigados para a redução de NO, tais como: zeólitas Cu-ZSM-5 [5], metais nobres suportados [4], óxidos metálicos

[6] e compostos com misturas de óxidos [8]. Os compostos com estrutura do tipo perovskita são vistos como alternativas interessantes na substituição destes materiais, podendo apresentar uma excelente propriedade redox, uma boa estabilidade térmica e mecânica, baixo custo e menor sensibilidade ao envenenamento [6]. Assim, do ponto de vista da estabilidade estrutural e do custo do catalisador, os óxidos tipo perovskita são excelentes candidatos para o abatimento de NO [6].

As propriedades catalíticas dos óxidos tipo perovskita são estudadas desde a década de 50 na oxidação de CO. Depois em 1972, Libby mostrou a sua potencial aplicação na purificação de gases exaustores. Daí em diante os óxidos tipo perovskita foram reconhecidos como valiosos catalisadores para a redução catalítica de NO por CO [60]. Elas apresentam muitas vantagens quando comparadas com os óxidos simples, como elevada atividade catalítica, seletividade e estabilidade [67].

Tien-Thao et al. [68] reportaram que as perovskitas são sistemas complexos, pois contêm íons com misturas de valência, estequiometria variável e que tendo um metal de transição com estados de oxidação múltiplos, podem exibir diferentes tipos de sítios catalíticos ativos, para vários tipos de reações.

Alguns autores acreditam que os íons do sítio A são cataliticamente inativos e influenciam a estabilidade térmica da perovskita, enquanto íons do sítio B são cataliticamente ativos estando a uma distância relativamente grande ($\sim 0,4$ nm) um do outro, de modo que a perovskita tenha bastante espaço para que pequenas moléculas (CO, NO_x, CH₄, etc) interajam seletivamente em um único sítio ativo [68]. A seleção do cátion do sítio 'B' é de essencial importância na escolha do catalisador, como também na modificação de suas propriedades catalíticas, que são praticamente determinadas pela natureza desse cátion [19].

Para a redução de NO com CO, boa parte dos trabalhos publicados a respeito das perovskitas envolve o lantânio como modificador de rede, associado a metais de transição como formadores, como mostra a Tabela 1.4.

Tabela 1.4 – Perovskitas aplicadas na conversão de NO por CO, adaptada de VIEIRA (2011).

Perovskitas	Método	Conversão de NO (%)	Conversão de CO (%)	Ref.
LaFeO_3	Nitratos	100(500°C)	100(500°C)	[18]
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$	Nitratos	100(550°C)	100(550°C)	[18]
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$	Mistura de óxido	15(600°C)	18(600°C)	[21]
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{1-2y}\text{Cu}_y\text{Ru}_y\text{O}_3$	Mistura de óxido	100(400°C)	100(40°C)	[21]
LaFeO_3	Citratos	88(550°C)	88(550°C)	[22]
$\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$	Citratos	100(550°C)	100(550°C)	[22]
LaCoO_3	Mistura de óxido	93(500°C)	91(500°C)	[20]
LaMnO_3	Mistura de óxido	76(500°C)	76(500°C)	[20]
$\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$	Mistura de óxido	97(450°C)	100(450°C)	[20]
$\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$	Mistura de óxido	91(450°C)	94(450°C)	[20]
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$	Microemulsão	41(300°C)	26(300°C)	[69]
$\text{LaFeO}_3/\text{CeO}_2$	Microemulsão	80(300°C)	60(300°C)	[69]
LaFeO_3	Mistura de óxido	44(300°C)	34(300°C)	[70]
$\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$	Mistura de óxido	57(300°C)	42(300°C)	[70]
$\text{LaFe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$	Mistura de óxido	96(300°C)	86(300°C)	[70]
LaMnO_3	Co-precipitação	70(500°C)	60(500°C)	[71]
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	Co-precipitação	100(500°C)	90(500°C)	[71]
LaNiO_3	Co-precipitação	80(500°C)	85(500°C)	[71]
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$	Co-precipitação	100(500°C)	90(500°C)	[71]

Dos trabalhos já publicados, serão comentados, a seguir, aqueles que envolvem perovskitas dopadas com cobre.

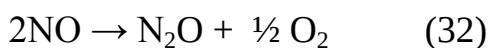
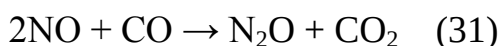
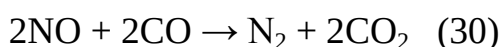
ZHANG et al. [20] sintetizaram LaCoO_3 e LaMnO_3 puros e dopados com Cu para a redução de NO com CO e observaram que os sistemas de LaCoO_3 apresentaram menores áreas superficiais, porém, uma maior conversão em N_2 . Os autores acreditam que este comportamento ocorre devido ao LaCoO_3 apresentar uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio, que facilita a adsorção dos reagentes e a dissociação dos produtos.

He et al. [72] estudaram a influência do método de preparação e da substituição nos sistemas $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$ ($\text{B} = \text{Cu}$ ou Ag). Os autores reportaram que as moléculas de NO podem ser adsorvidas na superfície da perovskita, sendo, um elétron transferido do cátion do sítio B para a molécula de NO, formando a espécie NO^- , com a concomitante oxidação do cátion B ($\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ e $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$). A existência de Cu^+ e a ação redox ($\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$) podem beneficiar a adsorção de NO e conseqüentemente a redução de NO por CO. Quando o tamanho do grão diminui (40-50nm) e a área superficial aumenta (13,9 ;17,9; 5,7 e 14,2 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), mais defeitos e maiores quantidades de íons Cu^+ na superfície são gerados e então a atividade catalítica para o abatimento de NO e CO é aumentada.

DAI et al. [73] investigaram vários catalisadores do tipo perovskita e correlacionaram a atividade catalítica com os defeitos estruturais (principalmente vacâncias de oxigênio) e a habilidade redox (principalmente do íons do metal de transição). Os autores concluíram que a geração de vacâncias de oxigênio favorece a ativação de O_2 e NO_x e a modificação do estado de oxidação do íon no sítio B promove o processo redox no catalisador, sendo que ambas as ações influenciam a mobilidade de oxigênio na rede. O efeito combinado destas ações gera materiais com bom desempenho catalítico para a reação de redução de NO com CO.

LEONTIOU et al. [18] investigaram o sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+})\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0-0,9$) para a redução de NO com CO e observaram a formação de N_2O como

intermediário da reação. A máxima conversão foi alcançada a 300°C, tendo sido proposta a reação em três possíveis rotas, como descrito nas equações 30 a 32. Em baixas temperaturas (< 350°C) o grau de conversão de N₂ foi baixo (< 5%), a razão X_{NO}/X_{CO} foi acima de 2 e a razão $CO_2/(N_2+N_2O)$ abaixo de 1. Logo, a rota 2 é predominante, mas a rota 3 também influenciou a reação. Em alta temperatura ocorre uma mudança para a rota 1, sendo a razão X_{NO}/X_{CO} próxima de 1 e a razão $CO_2/(N_2+N_2O)$ igual a 2, o que indica um aumento da conversão de N₂.



Estes resultados estão de acordo com o estudo de Busca et al. [12] que reportaram que a rota 3 é favorecida em baixas temperaturas, mas não em altas temperaturas e que o N₂O não é necessariamente um intermediário na redução de NO para N₂ a baixa temperatura.

A vacância de oxigênio nas perovskitas tem um papel importante no processo de redução catalítica de NO fornecendo os sítios de adsorção para NO e CO, bem como melhorando a dissociação de espécies NO adsorvidas, ou seja, aumentando a atividade catalítica [60].

ZHU et al. [19] estudaram o sistema La_{2-x}Sr_xCuO₄ (x = 0; 0,5 e 1,0) para a reação catalítica de NO+CO e observaram que a substituição do lantânio pelo Sr²⁺ no sistema produziu um aumento da quantidade de vacâncias de oxigênio. Logo, o sistema LaSrCuO₄ que apresentou a maior quantidade de vacâncias de oxigênio obteve uma maior atividade para a redução de NO com CO. Foi então correlacionada à adição do Sr²⁺ com a geração de vacâncias de oxigênio e com o aumento da atividade catalítica.

Nosso grupo de pesquisa vem investigando a atividade catalítica do sistema SrSnO_3 na redução do NO com CO. NASCIMENTO [60] investigou o sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ obtido pelo método dos precursores poliméricos, para a redução catalítica do NO pelo CO e observou que o Ni^{2+} , ao substituir o estanho, promoveu a geração das vacâncias de oxigênio. O autor concluiu que as vacâncias de oxigênio são as responsáveis pelo potencial catalítico do sistema, conseguindo conversões maiores do que outras perovskitas (manganitas de lantânio) obtidas por métodos convencionais [60]. VIEIRA [74] estudou o sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$ obtido pelo método dos precursores poliméricos, para a redução catalítica do NO pelo CO e observou que a substituição com o Fe^{3+} aumentou significativamente a conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 . O autor relatou que o melhor resultado obtido foi o do sistema com 20% de ferro, com uma conversão de 85 % de NO a N_2 , e 81 % de CO a CO_2 , ele observou que os resultados foram tão bons quanto às das ferritas de lantânio e melhores que os do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ [74].

1.4 - MÉTODOS DE SÍNTESE

O uso das perovskitas em processos catalíticos é bastante questionado por suas áreas superficiais específicas serem relativamente baixas ($< 10 \text{ m}^2/\text{g}$), quando comparadas com outros catalisadores. Pode-se dizer que a atividade catalítica dessas perovskitas não se deve unicamente a sua área específica, mas devido aos defeitos estruturais e eletrônicos gerados, que dependem do método de síntese e do tratamento subsequente (moagem, queima em O_2 , etc) [7, 60]. Os métodos mais usuais de síntese são: a reação em estado sólido e o método do citrato amorfo, que requerem altas temperaturas de calcinação, frequentemente acima de 1000°C . Isto conduz a uma área superficial bastante pequena, devido à sinterização entre as partículas. Em função disso, alguns métodos têm sido propostos para a preparação de óxidos do tipo perovskita com áreas superficiais

comparativamente altas, tais como o método dos precursores poliméricos. Estes métodos são caracterizados por calcinações a baixas temperaturas, que resulta em áreas maiores, entre 15 e 50 m²/g.

As propriedades catalíticas dos materiais dependem fortemente do método de preparação. O método de preparação influencia, principalmente, na dispersão da espécie ativa (homogeneidade), na área superficial, na estequiometria do oxigênio e no estado de oxidação dos cations. Para a aplicação como catalisador, o método utilizado, além de produzir óxidos com excelentes propriedades catalíticas, deve ser altamente reproduzível [22].

Em relação ao SrSnO₃, diversos métodos de síntese têm sido reportados na literatura para a sua obtenção, tais como: hidrotermal [75], co-precipitação e combustão [76], reação no estado sólido [48], sol-gel [11] e precursores poliméricos [65]. Todas estas técnicas têm suas vantagens e desvantagens, de acordo com o princípio químico envolvido em cada tecnologia [77].

O método convencional para a preparação destes materiais é a reação no estado sólido ou mistura de óxidos, que consiste na mistura estequiométrica dos reagentes e sua posterior homogeneização em um moinho seguida de calcinação em altas temperaturas. Este método apresenta algumas desvantagens que o tornam menos atrativo, como formação de fases secundárias, partículas com diversos tamanhos e o uso de temperaturas elevadas, que leva à volatilização de reagentes e à perda da estequiometria, dificultando a reprodutibilidade do método [77]. A Tabela 1.5 mostra alguns resultados relativos à estanatos de estrôncio sintetizados pelo método da reação no estado sólido.

Tabela 1.5 – SrSnO_3 sintetizados pelo método da reação no estado sólido.

Compostos	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Fases formadas	Ref.
$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{SnO}_3$ $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{SnO}_3$	1360 - 1400	24	SrSnO_3	[55]
$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{SnO}_{3-\delta}$	1200	24	SrSnO_3	[58]
SrSnO_3	1450	15	SrSnO_3	[63]
SrSnO_3	1200	8	SrSnO_3	[66]
SrSnO_3	1000	24	SrSnO_3 , Sr_2SnO_4 e SnO_2	[78]
$\text{SrSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$	1000-1300	24	SrSnO_3	[79]

WANG et al. [76] sintetizaram a perovskita SrSnO_3 pelo método da co-precipitação com calcinação a 1000 °C por 1 hora e observaram a formação da estrutura perovskita. O sistema não se apresentou monofásico, tendo havido a formação da fase cassiterita, SnO_2 .

NASCIMENTO [60], sintetizou SrSnO_3 puro e dopado com níquel pelo método dos precursores poliméricos e observaram, para o sistema puro, a formação da estrutura perovskita já a 700°C.

No presente trabalho, com a finalidade de melhorar as propriedades catalíticas, materiais com estrutura perovskita foram preparados pelo método dos precursores poliméricos, derivado do método Pechini [80].

O método Pechini é uma variação do processo sol-gel, tendo sido desenvolvido em 1967 por PECHINI (1967) e utilizado por Anderson, que o aplicou para sintetizar pós de perovskita [81]. Atualmente, após algumas modificações e aperfeiçoamentos, como variação na proporção dos materiais orgânicos utilizados na síntese (ácido cítrico:etileno glicol), na relação entre o material orgânico e os cátions envolvidos na síntese (ácido cítrico:metal) e no pH inicial da solução, foi denominado como o método dos precursores poliméricos. O método dos precursores poliméricos se baseia na obtenção de

poliésteres a partir de citratos e é utilizado na síntese de diversos óxidos policatiônicos.

O método dos precursores poliméricos consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos (dissolvidos como sais em uma solução aquosa) com um ácido carboxílico (preferencialmente o ácido cítrico) e, em seguida, ocorre uma reação de poliesterificação utilizando uma poliálcool (preferencialmente etileno glicol), promovendo, dessa forma, a polimerização. Vários sais de cátions podem ser usados, tais como, carbonatos, cloretos, hidróxidos, alcoóxidos e nitratos [81]. O aquecimento da resina, a aproximadamente 300 °C, provoca a ruptura do polímero (combustão de parte da matéria orgânica), resultando na formação do pó precursor, um material semi-carbonizado, de cor escura. Em seguida, um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação do material orgânico remanescente e a obtenção da fase desejada.

Sendo assim, o método pode ser resumido em três reações básicas [82] (Figura 1.9):

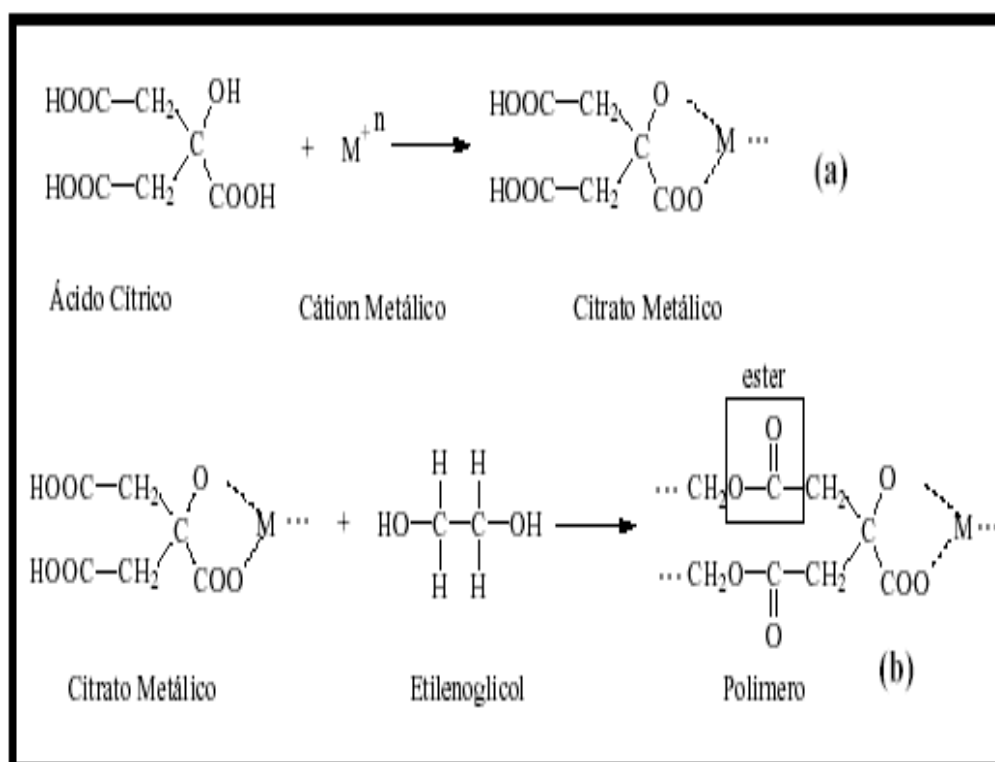


Figura 1.9 – Principais reações do método dos precursores poliméricos.

- (a) A complexação (quelação) entre os cátions metálicos e o ácido cítrico
- (b) A polimerização, em que os quelatos formados sofrem a poliesterificação quando tratado com poliálcool (etileno glicol), com a formação de uma rede polimérica estável.
- (c) A decomposição da rede orgânica formada para a obtenção do pó precursor.

O ácido cítrico e o etileno glicol é muito utilizado devido a três aspectos fundamentais [77]:

- a) Muitos cátions metálicos, exceto os monovalentes, formam estruturas estáveis em complexos quelados com o ácido cítrico;
- b) O complexo metal-ácido cítrico pode ser estabilizado em etilenoglicol, já que possui dois grupos hidroxilas, com uma grande afinidade de complexação com átomos metálicos;
- c) Como o ácido cítrico possui três grupos carboxílicos e o etilenoglicol duas hidroxilas diametricamente opostos, reações sucessivas de esterificação ocorrem para formar a resina poliéster.

O etileno glicol proporciona uma imobilização do complexo metal-ácido cítrico (quelato) em uma rígida rede polimérica altamente ramificada, reduzindo a segregação dos metais durante o processo de pirólise a altas temperaturas, garantindo uma composição final estequiométrica [39]. Isto é de vital importância para a síntese de óxidos multicomponentes com composição complexa [77].

A ideia principal do método é manter a estequiometria dos íons metálicos na resina polimérica, ou seja, que os íons metálicos estejam distribuídos atomisticamente por toda a estrutura polimérica, de forma que a ruptura da rede do polímero não comprometa a distribuição homogênea destes íons metálicos,

uma vez que essa distribuição determina a homogeneidade do óxido final [77]. Este método tem recebido atenção considerável por sua simplicidade.

O método dos precursores poliméricos, em relação a outras técnicas, apresenta as seguintes vantagens e desvantagens [77]:

Vantagens:

- Homogeneidade química dos multicomponentes em escala atômica;
- Temperaturas de calcinação relativamente baixas em relação ao método da reação no estado sólido ;
- Controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos;
- Pós-cerâmicos com partículas muito finas;
- Simplicidade de processamento;
- Maior reprodutibilidade;
- Flexibilidade.

Desvantagem:

Grande quantidade de matéria orgânica, que pode levar à formação de carbonato como fase secundária e de agregados. A síntese pode ser aprimorada com o processo de moagem e eliminação controlada do carbono [39].

Capítulo II

Objetivo

2.0 - OBJETIVO

A redução de compostos nitrogenados tem sido um dos grandes desafios na área da proteção ambiental e o tratamento catalítico pode reduzir significativamente essas emissões. Os metais nobres têm destaque por apresentar alta atividade e seletividade, entretanto, são metais caros e de fácil desativação. Os óxidos com estrutura perovskita têm apresentado um grande potencial para serem utilizados como catalisadores, especialmente nas reações de redução de NO.

Óxidos contendo cobre são excelentes catalisadores para diferentes reações gasosas, e de acordo com a literatura, perovskitas contendo cobre têm apresentado uma das melhores atividades para a redução de NO com CO.

A ideia de trabalhar com metais de transição não nobres, $\text{SrSnO}_3\text{:Cu}$, aliado a poucas informações na literatura sobre estannatos com estrutura tipo perovskita aplicada na reação de redução de NO motivou a realização deste trabalho.

A tese foi desenvolvida no Laboratório de combustíveis e materiais (LACOM) do Programa de química, que dispõe de uma ampla infra-estrutura. Todas as análises foram realizadas no próprio laboratório, com exceção do teste catalítico, que foi realizado no laboratório de catálise no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

2.1 - OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo geral desenvolver catalisadores $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ (x , y ou $x+y = 0$; 1; 5 e 10 % em mol de cobre), com estrutura perovskita, pelo método dos precursores poliméricos, para aplicação na redução de NO com CO.

2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar as propriedades físico-químicas dos catalisadores com estrutura perovskita $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ (x, y ou x+y = 0; 1; 5 e 10 % em mol de cobre);
- Avaliar a influência da substituição parcial do cobre nas propriedades estruturais e textural;
- Avaliar a influência da substituição parcial do cobre na redução de NO na presença do CO;
- Avaliar as modificações estruturais após o teste catalítico.

Capítulo III

Materiais e Métodos

3.0 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos o procedimento experimental utilizado no Laboratório de Combustíveis e Materiais, os reagentes e as técnicas de caracterizações, utilizados neste trabalho.

3.1 - REAGENTES UTILIZADOS

Os precursores utilizados nas sínteses dos estannatos de estrôncio dopado com cobre estão listados na Tabela 3.1, com suas respectivas características.

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados nas sínteses dos estannatos.

Reagentes	Fórmula química	MM (g.mol ⁻¹)	Pureza (%)	Fornecedor
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O	192,1	99,5	Cargill
Cloreto de estanho	SnCl ₂ .2H ₂ O	225,6	99,9	J.T.Baker
Hidróxido de amônio	NH ₄ OH	35,0	99,9	Sigma
Nitrato de cobre	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	241,6	99,0	Vetec
Nitrato de estrôncio	Sr(NO ₃) ₂	211,6	99,0	Vetec
Ácido nítrico	HNO ₃	63,0	65,0	Dinamica
Etileno glicol	C ₂ H ₆ O ₂	62,1	99,5	Vetec

Foram sintetizados Sr_{1-x}SnCu_xO₃, SrSn_{1-y}Cu_yO₃, Sr_{1-x}Sn_{1-y}Cu_{x+y}O₃ (x, y ou x+y = 0; 1; 5 e 10 % em mol de cobre), pelo método dos precursores poliméricos, utilizando duas etapas, a preparação do citrato de estanho e a preparação dos materiais, as quais serão descritas a seguir.

3.2 – MÉTODOS

3.2.1 – Preparação do citrato de estanho

Em um béquer contendo água destilada, sob agitação constante e a temperatura de aproximadamente 70°C, foi adicionada uma quantidade previamente calculada de ácido cítrico (654,0 g). Após a completa dissolução do ácido cítrico foi dissolvida estequiometricamente à massa do cloreto de estanho dihidratado (250,0 g), com um pH da solução aproximadamente 1. A relação entre o cloreto de estanho dihidratado e o ácido cítrico foi de 1 mol para 3 mol, respectivamente.

Em seguida, foi dado um choque térmico na solução, colocando-se o béquer imerso parcialmente em um recipiente contendo água gelada e bastante gelo, a fim de facilitar a precipitação do citrato de estanho.

Para a formação do precipitado foi necessária à adição de, aproximadamente 84,0 ml, de hidróxido de amônio (28-30%), o qual 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 Sn(OH)_4 . Com a formação do precipitado branco, citrato de estanho, a solução foi armazenada na geladeira. A relação entre o cloreto de estanho dihidratado e o hidróxido de amônio foi de 1 para 1 mol respectivamente.

O citrato de estanho foi “lavado” várias vezes com água destilada, sempre trocando o líquido sobrenadante, para a eliminação do cloreto. Para confirmar a eliminação desse cloreto foi realizado o chamado teste do cloreto, utilizando-se um pouco do líquido sobrenadante e acrescentando algumas gotas de AgNO_3 . Eliminado o cloreto, o precipitado foi filtrado e colocado em uma estufa a aproximadamente 60 °C por 24 horas. O material seco foi desaglomerado e armazenado em um recipiente no dessecador. O

citrato obtido foi calcinado a 700 °C para a obtenção do óxido de estanho (SnO_2), confirmado no difratograma de raios-X (Ver anexo A).

O método da preparação do citrato de estanho está representado na forma de fluxograma, na Figura 3.1.

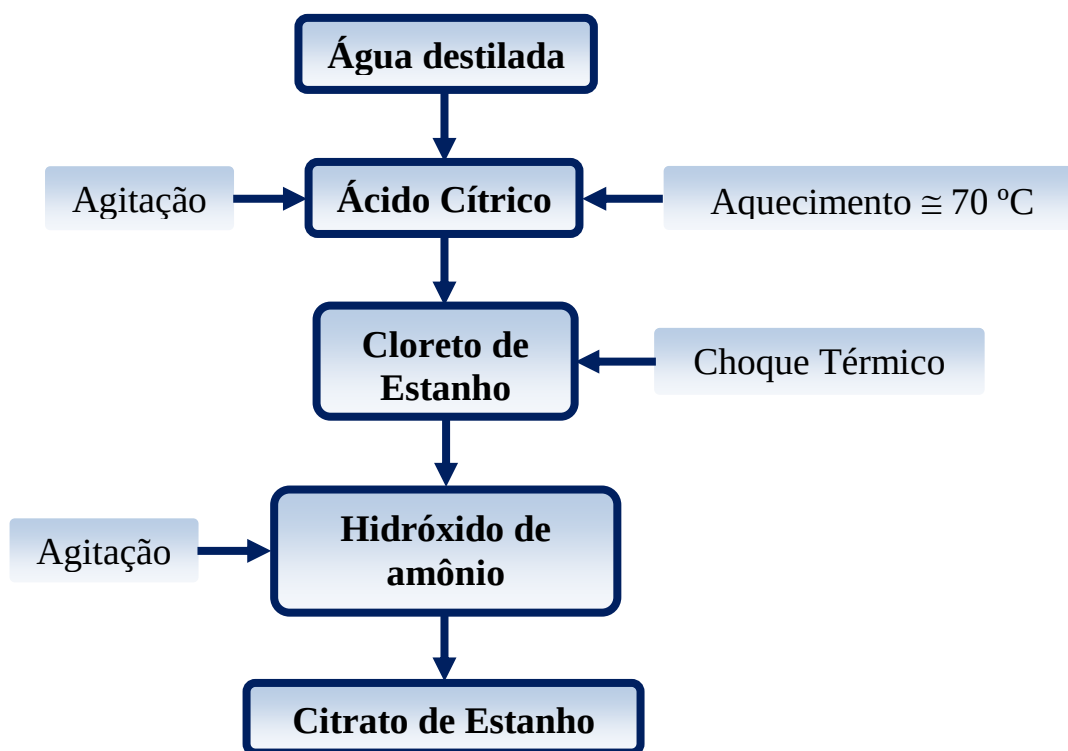


Figura 3.1 – Fluxograma de preparação do citrato de estanho.

3.2.2 – Preparação dos materiais

Os materiais sintetizados neste trabalho foram obtidos pelo método dos precursores poliméricos.

Inicialmente foi preparado o citrato de estrôncio. Em um béquer contendo etileno glicol foi adicionado o ácido cítrico e após a completa dissolução do ácido cítrico foi adicionado o nitrato de estrôncio, e então a solução foi reservada. Para os sistemas com a adição do dopante Cu^{2+} , foi preparada uma segunda solução, de citrato de cobre. Em um béquer contendo etileno glicol, foi adicionado o ácido cítrico e após a completa

dissolução do ácido cítrico foi adicionado o nitrato de cobre, sendo a solução reservada. A relação estequiométrica entre o ácido cítrico:metal foi de 3:1 em mol e entre ácido cítrico:etileno glicol foi de 60:40 em massa, para cada citrato foi utilizado a quantidade de ácido cítrico e etileno glicol correspondente ao metal. Todos os processos de preparação de citrato ocorreram sob agitação constante e temperatura de aproximadamente 70°C.

Em seguida, o citrato de estanho foi solubilizado em algumas gotas de ácido nítrico. Por fim, o citrato de estrôncio e cobre foram misturados ao citrato de estanho completamente solubilizado. Em seguida, foi adicionada a quantidade estequiométrica de etilenoglicol referente ao citrato de estanho. As quantidades dos reagentes utilizados para a síntese de 12,5 g de material precursor são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Quantidades de reagentes utilizados na preparação das resinas.

Sistemas	Ácido cítrico (mmol)	Citrato de estanho (mmol)*	Nitrato de estrôncio (mmol)*	Nitrato de cobre (mmol)*	Etileno glicol (mmol)
SrSnO_3	148	49,2	49,2	-	197
$\text{Sr}_{0,99}\text{SnCu}_{0,01}\text{O}_3$	148	49,2	48,7	0,50	197
$\text{Sr}_{0,95}\text{SnCu}_{0,05}\text{O}_3$	148	49,4	46,9	2,47	198
$\text{Sr}_{0,90}\text{SnCu}_{0,10}\text{O}_3$	149	49,6	44,6	4,96	199
$\text{SrSn}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_3$	148	48,8	49,3	0,50	196
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3$	157	47,2	49,7	2,48	199
$\text{SrSn}_{0,90}\text{Cu}_{0,10}\text{O}_3$	166	45,2	50,2	5,02	201
$\text{Sr}_{0,995}\text{Sn}_{0,995}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_3$	148	49,0	49,0	4,92	19,7
$\text{Sr}_{0,975}\text{Sn}_{0,975}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3$	152	48,3	48,3	2,48	198
$\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Cu}_{0,10}\text{O}_3$	157	47,4	47,4	4,99	200

*quantidade, em mmol, do metal

Após aproximadamente 15 minutos, a solução foi aquecida a uma temperatura de aproximadamente 90 °C, com o objetivo de promover a reação de esterificação, formando um gel polimérico, límpido e transparente, chamado de resina. Cada resina foi levada a um forno tipo mufla para uma calcinação primária, a 300 °C por 2 horas, para obtenção de uma resina expandida (pó precursor). Em seguida, o precursor foi desaglomerado com o auxílio de um almofariz, e peneirado em peneira de 100 mesh.

O pó precursor foi moído em meio alcoólico (etanol), em moinho tipo atritor, por 4 horas. Após o processo de moagem todos os materiais obtidos foram tratados a 300°C, com taxa de aquecimento de 1°C/min, por 7 horas em atmosfera de oxigênio. O pó resultante foi caracterizado por análise térmica (TG e DTA), em seguida, submetido a uma segunda calcinação de 700 a 900 °C com taxa de aquecimento de 5°C/min por 4 horas, em forno tipo mufla. Após esta calcinação, foram realizadas as caracterizações por difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IR), espectroscopia Raman, espectroscopia na região do UV-visível, área superficial específica e realizado os testes catalíticos. A Figura 3.2 ilustra o fluxograma de obtenção dos materiais $\text{SrSnO}_3\text{:Cu}$.

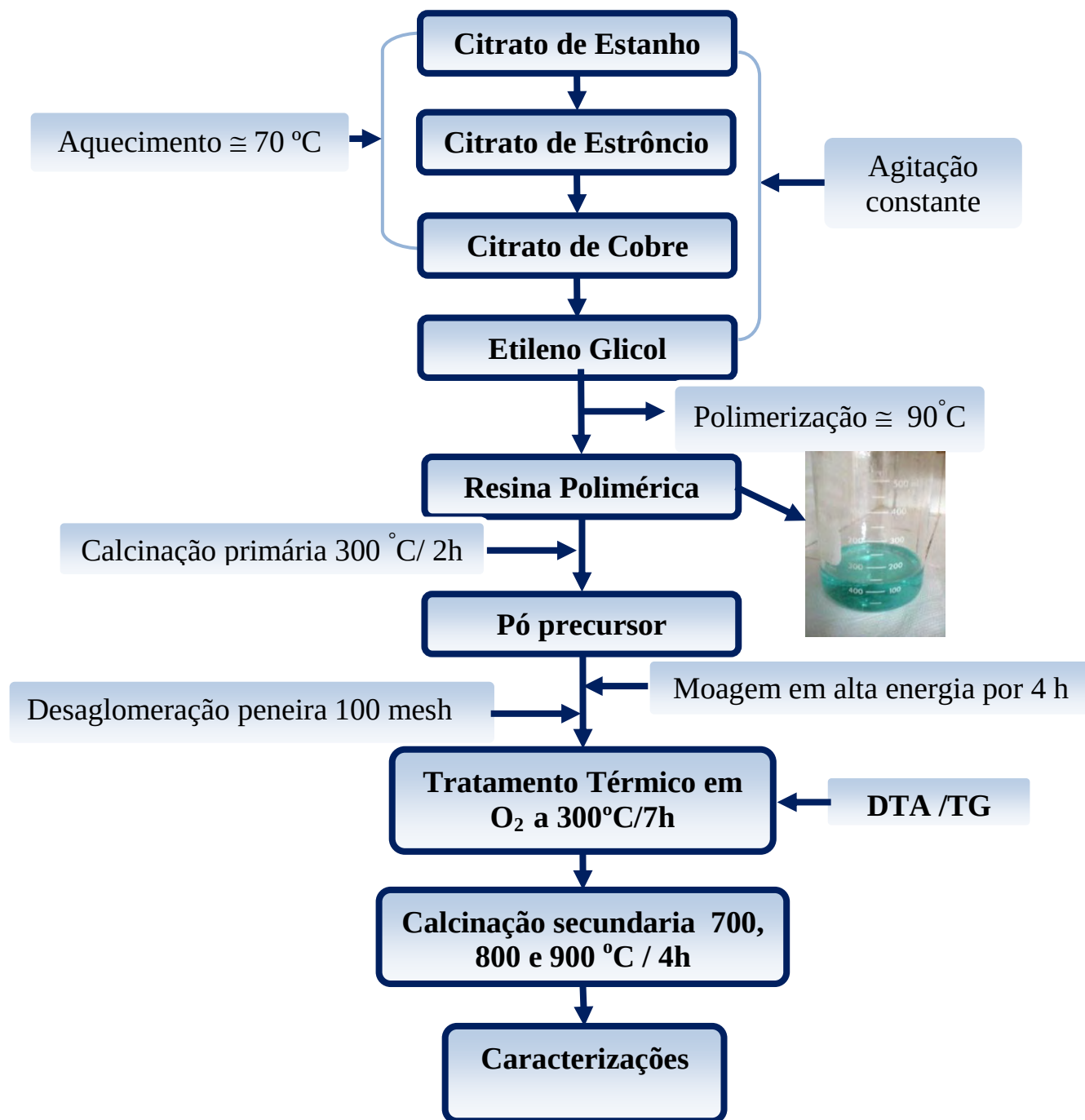


Figura 3.2 – Fluxograma de preparação dos sistemas $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}$ pelo método dos precursores poliméricos.

3.3 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 - Estabilidade térmica

3.3.1.1 – Análise térmica (TG/DTA)

A decomposição térmica das amostras estudadas foi realizada a partir da análise termogravimétrica/termo diferencial (TG/DTA) em equipamento modelo DTG-60H, marca SHIMADZU, em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 100 ml/min^{-1} . Foi utilizado um cadinho de alumina, contendo aproximadamente 10 mg de amostra, que foram analisadas em um intervalo de temperatura de 25 a $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, com razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$. O tratamento dos dados coletados foi realizado no programa TASYs. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) no Departamento de Química/CCEN da UFPB.

3.3.2 – Ordem a curto alcance

3.3.2.1 – Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

As bandas de infravermelho das matrizes sintetizadas foram obtidas em um espectrofotômetro, marca Bomem, modelo MB – 102, na região de $2000 \text{ a } 240 \text{ cm}^{-1}$. Na região entre $2000 \text{ e } 400 \text{ cm}^{-1}$ foi utilizado aproximadamente 1 mg de amostra dispersa em 50 mg de KBr, com homogeneização e prensagem na forma de pastilhas. Na região de $400 \text{ a } 240 \text{ cm}^{-1}$ foi utilizado aproximadamente 3 mg de amostra dispersa em 2 gotas de óleo mineral (NUJOL) e colocadas em disco de CsI. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) no Departamento de Química/CCEN da UFPB.

3.3.2.2 - Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos a temperatura ambiente utilizando um espectrofotômetro, marca RENISHAW, modelo InVia Raman microscope, usando um laser de Ar^+ , com potencia de 100 mW e comprimento de onda 514 nm. Foi utilizada a objetiva de 50x. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) no Departamento de Química/CCEN da UFPB.

3.3.2.3 - Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível

As transições eletrônicas das amostras sintetizadas foram analisadas em um espectrofotômetro de UV-visível, marca SHIMADZU, modelo UV-2550, com comprimento de onda na região entre 190-900 nm. As amostras foram colocadas em uma cubeta circular e prensadas. Os valores do gap de energia foram obtidos a partir dos espectros de absorbância, de acordo com o método de WOOD e TAUC [83], neste modelo, o “gap” ótico é calculado a partir dos dados da região de maior energia, fazendo uma extrapolação da reta ajustada ao eixo das abcissas. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) no Departamento de Química/CCEN da UFPB.

3.3.3 – Ordem a longo alcance

3.3.3.1–Difração de Raios X (DRX)

As medidas estruturais foram realizadas em um difratômetro de marca Siemens (modelo D-5000, Siemens), com passo de 0,02 e tempo de 1s, e radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda=1,5406$) com 2θ de 15 a 75°. Os resultados foram analisados e comparados com as fichas cristalográficas JCPDS. As

análises foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) no Departamento de Engenharia Mecânica/CT da UFPB.

3.3.3.2 - Parâmetros de rede e cálculo dos ângulos de inclinação dos octaedros.

Os parâmetros de rede da célula unitária da perovskita foram calculados a partir da ficha JCPDS 77-1798, utilizando os planos (200), (220), (312), (400) da simetria ortorrômbica. Foi utilizado o programa Rede 93, desenvolvido na Unesp – Araraquara, que se baseia no método dos mínimos quadrados (PAIVA-SANTOS, 1989).

Os ângulos de inclinações entre os octaedros, caracterizados pelos ângulos Φ , ϕ e θ foram calculados a partir dos parâmetros de rede de cada amostra, utilizando as equações 30-32, de acordo com a Figura 1.5.

$$\Phi = \cos^{-1} \sqrt{2} * (a^2/bc) \quad (30)$$

$$\phi = \cos^{-1} \sqrt{2} * (a/c) \quad (31)$$

$$\theta = \cos^{-1} (a/b) \quad (32)$$

Onde a, b e c são os parâmetros de rede experimental.

3.3.3.3 – Diâmetro médio do cristalito.

O tamanho médio do cristalito foi calculado a partir do pico de maior intensidade, referente ao plano de difração (200), utilizando o padrão interno de silício e a equação de Scherrer (33).

$$D_c = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (33)$$

Onde: D = diâmetro médio do cristalito; λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética, $\text{CuK}\alpha$; θ = ângulo de difração; β = largura a meia altura obtida a partir da Equação 34:

$$\beta^2 = (B^2 - b^2) \quad (34)$$

Onde: B = largura da meia altura (FWHM) relacionada à amostra; b = largura da meia altura do um padrão.

A largura a meia altura (FWHM) dos picos foi determinada usando o programa computacional PeakFit.

3.3.4 – Caracterização textural

3.3.4.1 – Área Superficial Específica (Método BET)

As medidas de área superficial específica foram calculadas de acordo com o método de BET, através de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K. As análises foram realizadas em um equipamento da marca BEL JAPAN modelo BELSORP II-MINI. Antes das medidas de adsorção/ dessorção, as amostras foram previamente tratadas termicamente a 150 °C por 2h em vácuo e com fluxo de N_2 ultra seco, para a eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) no Departamento de Química/CCEN da UFPB.

O diâmetro da partícula foi calculado a partir dos dados de área superficial específica, utilizando a equação 35.

$$D_p = \frac{6}{\rho_T S_{\text{BET}}} \quad (35)$$

Onde: D = diâmetro médio da partícula; S_{BET} = área superficial específica; ρ_{T} = densidade teórica.

3.3.5 – Testes catalíticos

3.3.5.1 – Reação de NO com CO

Os catalisadores preparados e caracterizados, óxidos do tipo perovskita, foram testados na reação de redução de NO em N₂ com CO, sendo a oxidação de CO a CO₂ também considerada. Inicialmente os catalisadores foram pré-tratados a 500 °C por 1 h com He (20 mL/min). Os testes catalíticos foram realizados, em um reator tubular de leito fixo acoplado a um forno tubular vertical com aquecimento controlado por intermédio de um termopar, em pressão atmosférica, utilizando 100 mg de catalisador diluído em sílica amorfa (Figura 3.3). A temperatura da reação foi variada de 300- 600 °C e aumentada em intervalos de 50 °C. O reator foi alimentado com fluxo gasoso contínuo (25 mL/min), ajustado por controladores de fluxo, de uma mistura reacional contendo 0,5% de NO e 0,5% de CO com balanço de He, ambos como uma mistura padrão de 1% mol/mol (gás/He). Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás, GC-17A SHIMADZU, equipado com detector de condutividade térmica. NO, N₂, CO e CO₂ foram separados a 50 °C, usando duas colunas empacotadas conectadas em série, uma Porapak N e uma peneira molecular 13 X. Os testes catalíticos foram realizados no laboratório de catálise no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

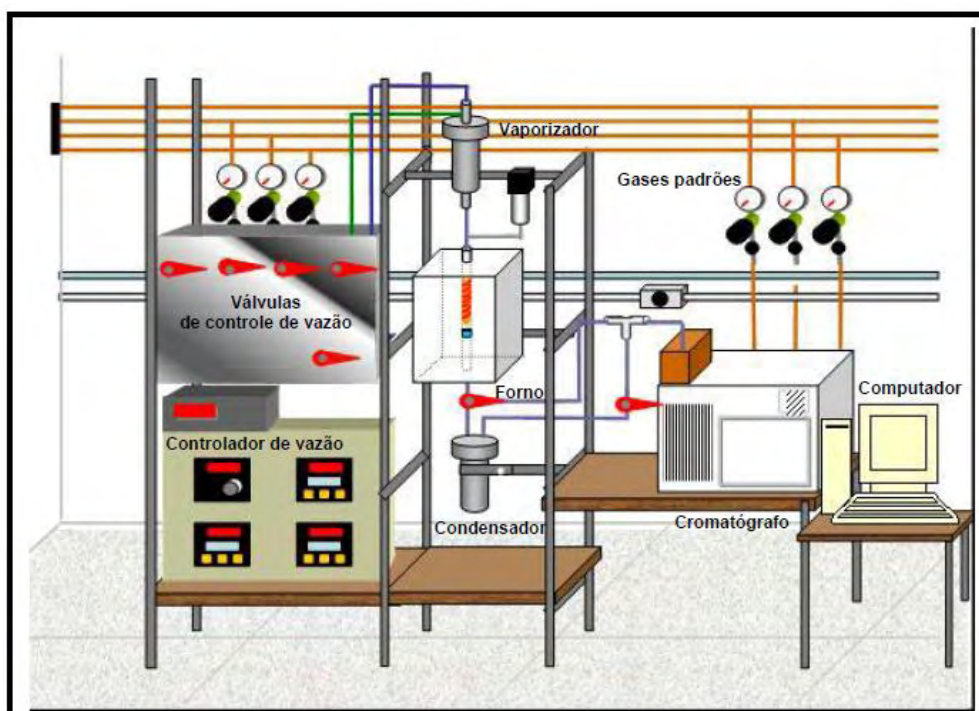


Figura 3.10 – Ilustração da unidade utilizada para a realização dos testes catalíticos [22].

As conversões catalíticas das perovskitas nas reações de redução de NO com CO foram calculadas de acordo com as equações 36 e 37.

$$\text{Conversão de NO a N}_2 (\%) = \frac{[N_2]_{\text{formado}}}{[N_2]_{\text{máximo}}} \cdot 100 \quad (36)$$

$$\text{Conversão de CO a CO}_2 (\%) = \frac{[CO]_{\text{inicial}} - [CO]_{\text{final}}}{[CO]_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (37)$$

O perfil cromatográfico da amostra $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ ($x+y = 10\%$ em mol), calcinada a $800\text{ }^\circ\text{C}$ pode ser visualizado no anexo A. Os demais perfis cromatográficos apresentaram comportamento semelhante.

Capítulo IV

Resultados e

Discussão

4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento deste estudo. Serão discutidas as caracterizações antes e após os testes catalíticos.

4.1 – SÍNTESE DOS CATALISADORES

4.1.1 – Estabilidade térmica (TG/DTA)

4.4.1.1 – Análise térmica (TG/DTA)

Com a finalidade de avaliar a decomposição térmica dos precursores e a estabilidade das amostras, foram realizadas análises térmicas. Para identificar melhor os processos associados a cada perda de massa, as curvas de TG foram analisadas em conjunto com as curvas de DTA.

As Figuras 4.1 a 4.3 ilustram as curvas de TG e DTA dos precursores $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ (x , y ou $x+y$ = 0; 1; 5 e 10 % em mol), sendo que todas apresentaram um comportamento muito semelhante. As curvas de TG/DTG apresentaram três etapas de decomposição térmica, com exceção da amostra com 10% de cobre, que apresentou uma quarta etapa. A primeira é referente à eliminação de água e gases adsorvidos na superfície do material, com um pico endotérmico na curva de DTA em torno de 75 °C. A perda de massa em temperatura baixa indica que a água está presente na superfície do material e não associada à estrutura. A segunda é referente à combustão da matéria orgânica, característica do método dos precursores poliméricos, associada com o pico exotérmico na curva de DTA entre 300-600 °C. A terceira é referente à decomposição do carbonato, com um pico endotérmico na curva de DTA em torno de 730 °C. A quarta é referente à decomposição de carbonato residual e foi associada com o pico

endotérmico na curva de DTA em torno de 1000 °C. O pico largo em torno de 1000 °C, observado na curva de DTA, é provavelmente devido à decomposição de carbonato, este pico é mais acentuado para as amostras com 5 e 10% de cobre, acredita-se que seja devido a redução do Cu^{2+} . Segundo a literatura um pico endotérmico amplo e intenso entre 1048 e 1063 °C é atribuído à redução do óxido de cobre II [84]. Acima de 700 °C não é observada uma variação significativa na perda de massa. Os dados da análise térmica estão apresentados nas Tabelas 4.1 a 4.3.

O precursor do SrSnO_3 puro perdeu cerca de 30% de material orgânico. Com a adição do cobre no sistema precursor SrSnO_3 a perda de massa diminuiu, acredita-se que o cobre facilite a saída da matéria orgânica durante a formação do precursor, restando menos material a ser eliminado no ensaio. Esse resultado é confirmado pelo DTA, em que é observado que o pico referente à combustão da matéria orgânica se desloca para temperaturas um pouco maiores, com a adição do cobre.

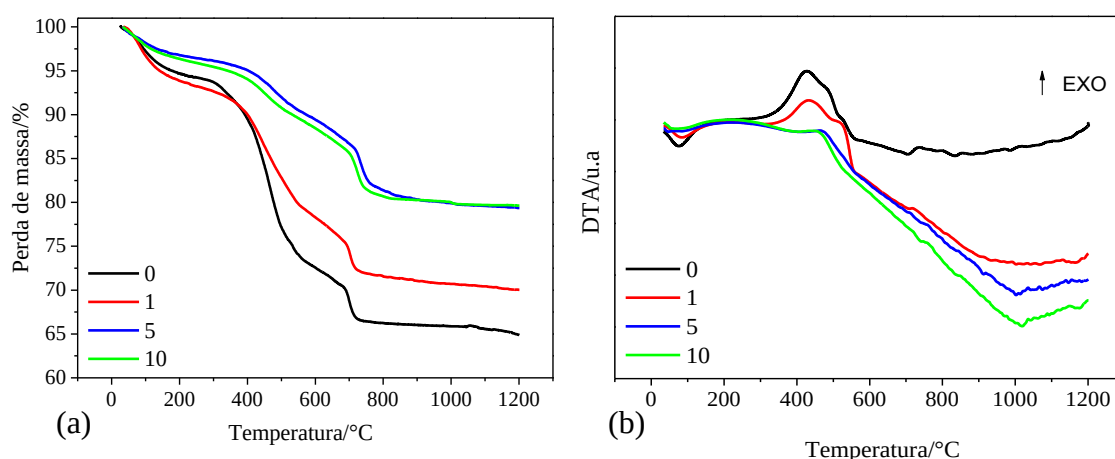


Figura 4.1 – Curvas (a) TG e (b) DTA do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 1; 5$ e 10 % em mol).

Tabela 4.1 – Dados das curvas de análise térmica do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, ($x = 0; 1; 5$ e 10 % em mol).

Amostras	Etapas	T (°C)	Perda de massa (%)	Temperatura dos picos de DTA (°C)
SrSnO₃	1	28,2 – 245,7	9,6	75,2 (Endo)
	2	245,7 – 599,1	13,5	423,8; 521,0 (Exo)
	3	599,1 – 801,5	7,7	707,1 (Endo)
Sr_{0,99}SnCu_{0,01}O₃	1	24,5 - 252,5	6,9	83,3 (Endo)
	2	274,0 - 588,6	14,3	431,6; 491,4 (Exo)
	3	613,7- 799,9	6,3	687,1 (Endo) 1164 (Endo)
Sr_{0,95}SnCu_{0,05}O₃	1	38,6 – 229,9	3,8	76,7 (Endo)
	2	283,8 – 572,2	7,4	467,2 (Exo)
	3	618,1 - 830,8	7,9	- 912,9; 1001,1 (Endo)
Sr_{0,90}SnCu_{0,10}O₃	1	23,2 – 253,2	4,5	54,4 (Endo)
	2	310,4 – 564,8	6,0	442,0 (Exo)
	3	564,8 – 849,1	8,8	708,1; 784,8 (Endo)
	4	961,1 – 1048,1	0,4	1004,0 (Endo)

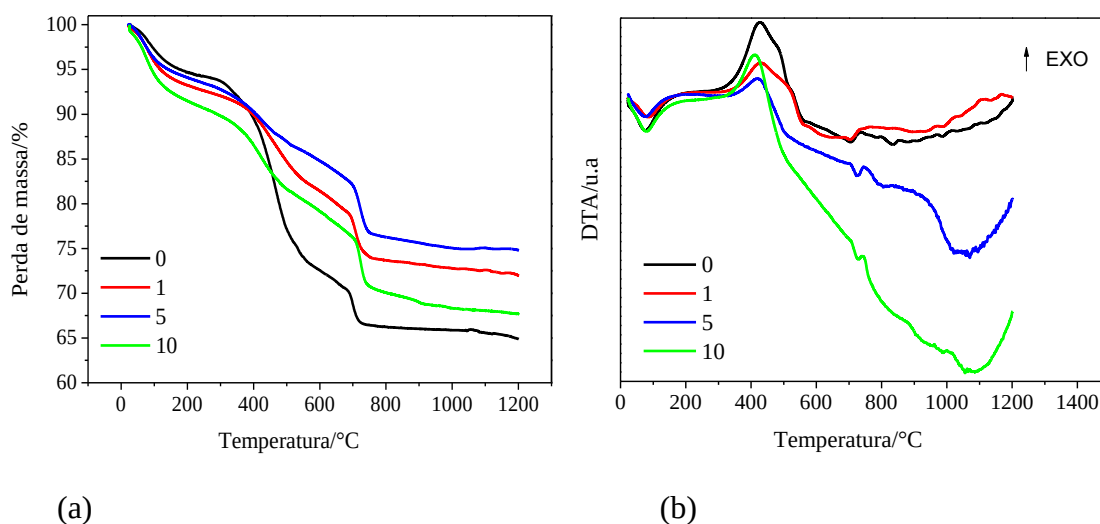
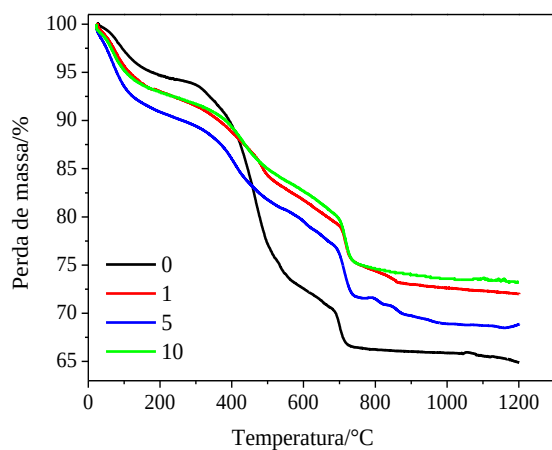


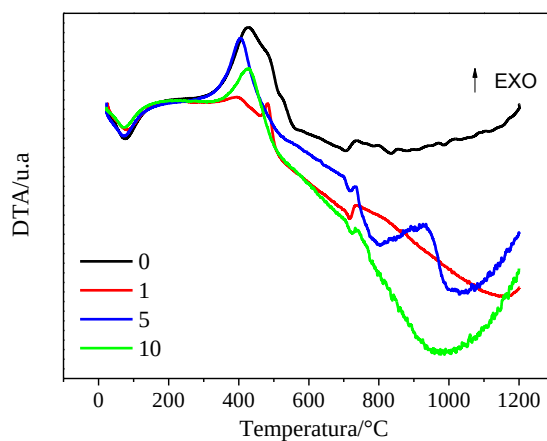
Figura 4.2 – Curvas (a) TG e (b) DTA do sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0; 1; 5$ e 10 % em mol).

Tabela 4.2 – Dados das curvas de análise térmica do sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$, ($y = 0; 1; 5$ e 10 % em mol).

Amostras	Etapas	T (°C)	Perda de massa (%)	Temperatura dos picos de DTA (°C)
SrSnO_3	1	28,2 – 245,7	9,6	75,2 (Endo)
	2	245,7 – 599,1	13,5	423,8; 521,0 (Exo)
	3	599,1 – 801,5	7,7	707,1 (Endo)
$\text{SrSn}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_3$	1	25,6 -239,2	6,9	84,5 (Endo)
	2	294,5 – 593,4	10,5	429,1; 474,6 (Exo)
	3	593,4 – 790,8	7,8	710,1 (Endo)
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3$	1	24,0 – 216,3	6,1	77,6 (Endo)
	2	255,3 – 574,7	8,0	421,5 (Exo)
	3	574,7 – 802,7	9,1	723,1; 744,7 (Endo) 1070,0 (Endo)
$\text{SrSn}_{0,90}\text{Cu}_{0,10}\text{O}_3$	1	25,3 – 282,3	4,2	41,7 (Endo)
	2	316,3 – 594,9	10,3	480,9 (Exo)
	3	594,9 – 774,4	7,9	713,4 (Endo) 953,0 (Endo)



(a)



(b)

Figura 4.3 – Curvas (a) TG e (b) DTA do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ ($x+y = 0; 1; 5$ e 10 % em mol).

Tabela 4.3 – Dados das curvas de análise térmica do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$, ($x+y = 0; 1; 5$ e 10% em mol).

Amostras	Etapas	T (°C)	Perda de massa (%)	Temperatura dos picos de DTA (°C)
SrSnO₃	1	28,2 – 245,7	9,6	75,2 (Endo)
	2	245,7 – 599,1	13,5	423,8; 521,0 (Exo)
	3	599,1 – 801,5	7,7	707,1 (Endo)
Sr_{0,995}Sn_{0,995}Cu_{0,01}O₃	1	24,4 – 224,0	6,8	76,6 (Endo)
	2	224,0 – 566,7	10,4	411,5; 482,1 (Exo)
	3	566,7 – 786,2	7,7	711,4 (Endo)
Sr_{0,975}Sn_{0,975}Cu_{0,05}O₃	1	24,9 – 231,1	9,6	72,8 (Endo)
	2	288,5 – 540,1	8,8	404,5 (Exo)
	3	540,1 – 796,2	9,3	717,0 (Endo) 805,4; 1030,5 (Endo)
Sr_{0,95}Sn_{0,95}Cu_{0,10}O₃	1	27,7 – 206,0	6,5	75,4 (Endo)
	2	295,2 – 572,7	8,5	431,2 (Exo)
	3	572,7 – 796,7	8,7	725,91 (Endo) 987,7 (Endo)

4.1.2 – Ordem a curto alcance

4.1.2.1 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho das amostras SrSnO_3 puras e dopadas com 1, 5 e 10 % de cobre, tratadas termicamente a 700, 800 e 900 °C, são apresentados nas Figuras 4.4 a 4.6.

Segundo HODJATI et al. [10], bandas referentes ao estiramento do carbonato são observadas em torno de 1750, 1430, 1060 e 850 cm^{-1} , sendo a primeira referente ao CO_2 adsorvido e as outras referentes a carbonato unidentado. De acordo com NYQUIST e KAGEL [85], as bandas referentes ao carbonato aparecem a ~1530-1320 (forte), 1100-1040 (fraca)

e 890-800 (média). No presente trabalho, essas bandas são observadas em ~ 1772 , ~ 1460 (forte), 1070 (fraca) e $\sim 860 \text{ cm}^{-1}$ (média), indicando que o carbonato de estrôncio está presente como fase secundária.

No sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, Figura 4.4, estas bandas são mais intensas quando comparadas as do SrSnO_3 puro e não é observada uma diminuição significativa com o aumento da temperatura de calcinação. Já para as amostras $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ e em $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$, as bandas de carbonatos apresentam uma menor intensidade, com exceção da amostra com 5% de cobre. Com o aumento da temperatura, observa-se uma diminuição na intensidade destas bandas, como esperado pelas curvas de DTA, em que estão presentes picos endotérmicos em temperaturas acima de 900°C , referentes à decomposição de carbonato.

Foi observada uma banda a aproximadamente 1630 cm^{-1} , indicando a presença de água na amostra. De acordo com NAKAMOTO [86] o grupo hidroxila pode ser distinguido do grupo aquoso, que apresenta modos vibracionais de deformação do grupo H-O-H próximos a 1600 cm^{-1} , enquanto o complexo hidroxila-metal M-OH exibe um modo vibracional em torno de 1200 cm^{-1} . Acredita-se que a água foi adsorvida da atmosfera pela amostra e/ou pelo KBr [87].

A estrutura perovskita ABO_3 perfeitamente cúbica ($Pm3m$) exibe três modos vibracionais opticamente ativos e um inativo, como mostrado pela representação irreduzível, $\Gamma_{\text{infravermelho}} = 3F_{1u}$ (ativo no IV) + F_{2u} (inativo no IV).

De acordo com KARLSSON et al. [88], para os materiais com estrutura perovskita cúbica, os três modos ativos são triplamente degenerados, sendo eles: ν_1 é atribuído ao modo de rede A- BO_3 ($80\text{-}140 \text{ cm}^{-1}$), ν_2 é atribuído ao modo de deformação O-B-O ($170\text{-}280 \text{ cm}^{-1}$) e ν_3 é atribuído ao modo de estiramento B-O ($490\text{-}680 \text{ cm}^{-1}$). No espectro de

infravermelho, as bandas referentes a estes modos vibracionais são bem definidas.

O modo torsional F_{2u} pode se tornar ativo em perovskitas com distorção estrutural da simetria cúbica ideal. Logo, as perovskitas que com distorção estrutural apresentam mais bandas, bandas mais alargadas e/ou com ombros. Dessa forma, os espectros de infravermelho dão uma idéia a respeito da organização a curto alcance da rede cristalina [88].

De acordo com LAST [89] os compostos com estrutura perovskita cúbica apresentam uma banda bem definida em torno de 500 cm^{-1} referente ao modo vibracional ν_3 . Para a estrutura tetragonal essa banda desloca-se um pouco para mais alta frequência, além de surgir um ombro em frequências mais altas. Na estrutura ortorrômbica, a banda bem definida referente ao modo vibracional ν_3 surge em torno de 660 cm^{-1} associado a um ombro em frequência mais baixa, como mostra a Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Modos vibracionais ν_2 e ν_3 de diferentes perovskitas [89].

Compostos	$\nu_3(\text{cm}^{-1})$	$\nu_2(\text{cm}^{-1})$
BaTiO₃ (cúbico)	495	-
BaTiO₃ (tetragonal)	517 e 495	-
BaTiO₃ (ortorrômbico)	520 e 495(ombro)	-
PbTiO₃ (tetragonal)	610 (ombro) e 535	-
KNbO₃ (ortorrômbico)	660 e 550 (ombro)	375
NaNbO₃ (ortorrômbico)	675 e 510 (ombro)	375

Para o presente trabalho, na amostra SrSnO_3 são observadas bandas em torno de 666 e 330 cm^{-1} , referentes às vibrações do modo de estiramento (Sn-O) e deformação (O-Sn-O). A banda em torno de 666 cm^{-1} é característica de perovskita ortorrômbica com distorção estrutural, ou seja, uma estrutura com distorção dos octaedros.

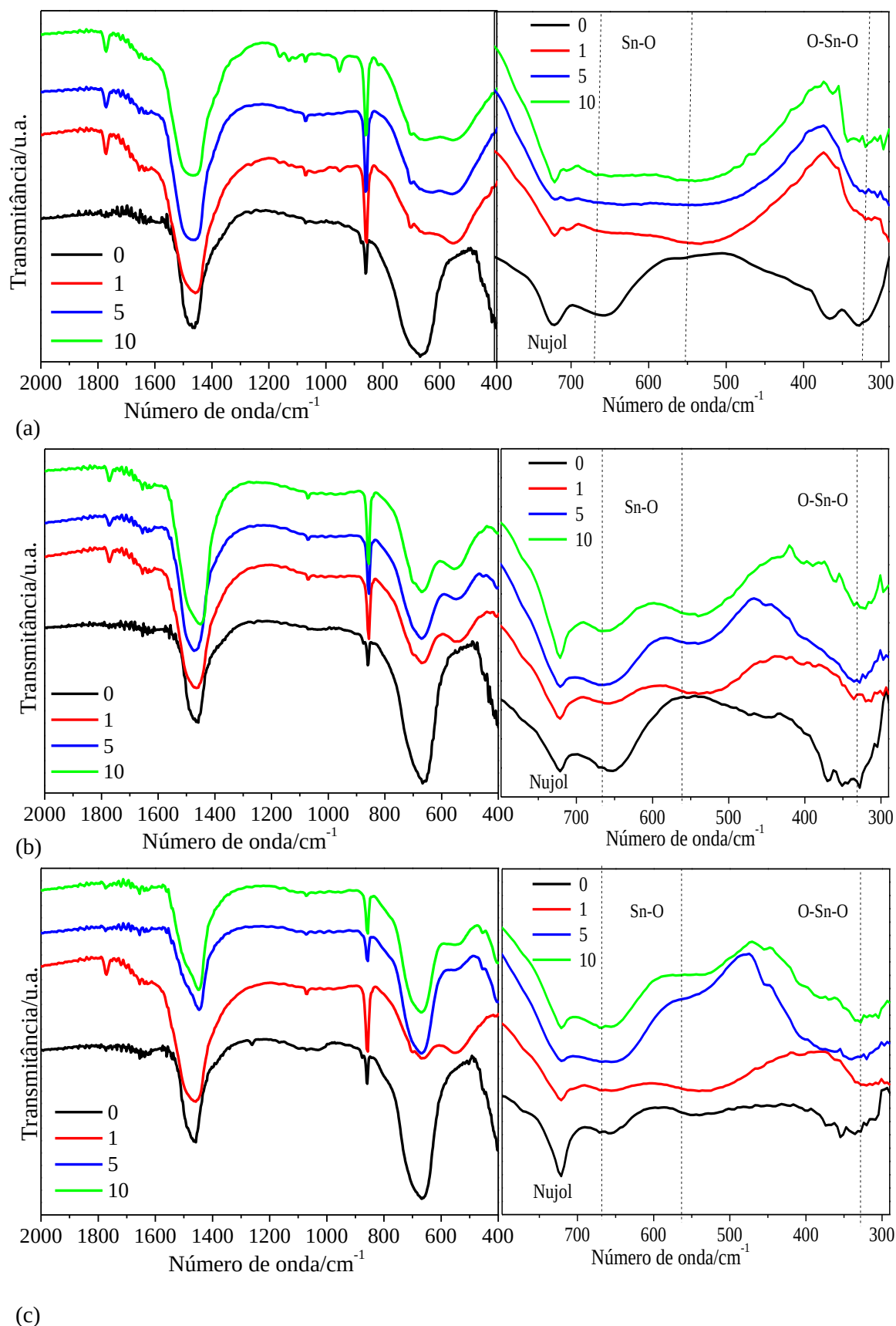


Figura 4.4 – Espectros na região do infravermelho do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 1; 5$ e 10 % em mol), calcinados a: (a) 700 °C, (b) 800 °C e (c) 900 °C.

Com a adição de cobre no sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, são observadas as bandas em torno 330, 550 e 660 cm^{-1} , a primeira referente ao modo de dobramento (O-Sn-O) e as outras duas referentes ao modo de estiramento (Sn-O) em diferentes ambientes de simetria, respectivamente. Estas bandas estão presentes em todos os espectros do infravermelho analisados. A banda em torno de 330 cm^{-1} praticamente não sofre deslocamento, nem em função da dopagem e nem em função da temperatura. Não foi possível observar o modo de rede do cátion neste trabalho, que surge em frequências abaixo de 200 cm^{-1} .

Nesse sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ (Figura 4.4(a) a 4.4(c)), foi observado o desdobramento do modo ν_3 , com bandas em torno de 550 e 660 cm^{-1} tendo praticamente a mesma intensidade. Esse resultado pode estar associado à presença de dois tipos de simetria em torno do estanho, indicando que a dopagem do cobre promove uma desorganização a curto alcance. Com o aumento da temperatura, a banda em torno 550 cm^{-1} diminui de intensidade, enquanto a banda em torno de 660 cm^{-1} aumenta, indicando uma diminuição na desorganização. A exceção é a amostra com 1% de cobre, calcinada a 900 °C, que apresenta ainda duas bandas de intensidades semelhantes.

No sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ (Figura 4.5(a) a 4.5(c)), a banda em torno de 550 cm^{-1} se apresenta menos evidente, indicando que uma das simetria é predominante.

Observa-se, ainda, a redução na banda do carbonato de estrôncio, em temperaturas mais elevadas, indicando uma maior facilidade na sua eliminação.

No sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ (Figura 4.6(a) a 4.6(c)), o comportamento é semelhante ao sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$.

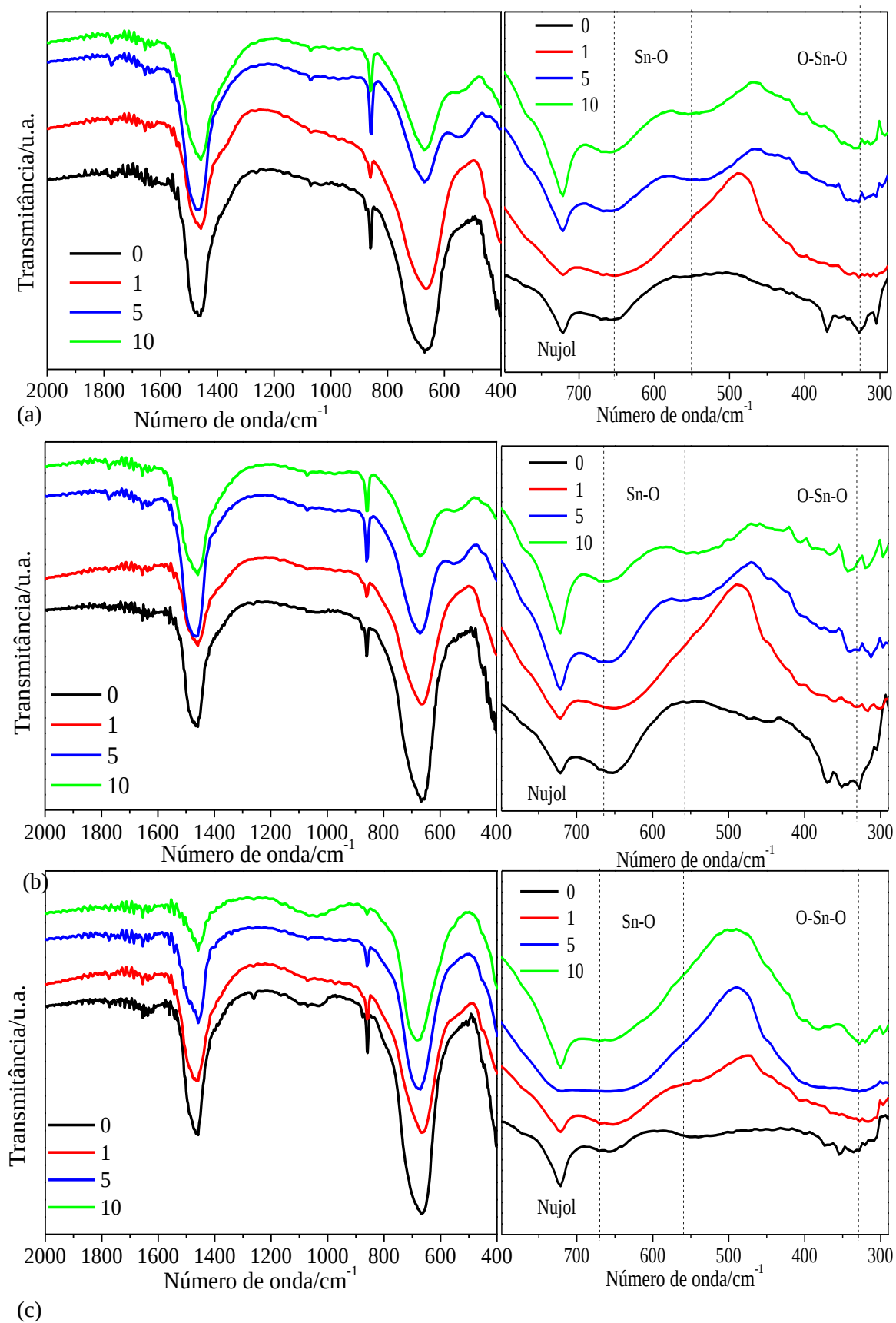


Figura 4.5 – Espectros na região do infravermelho do sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0; 1; 5$ e 10 % em mol), calcinados a: (a) 700 °C, (b) 800 °C e (c) 900 °C.

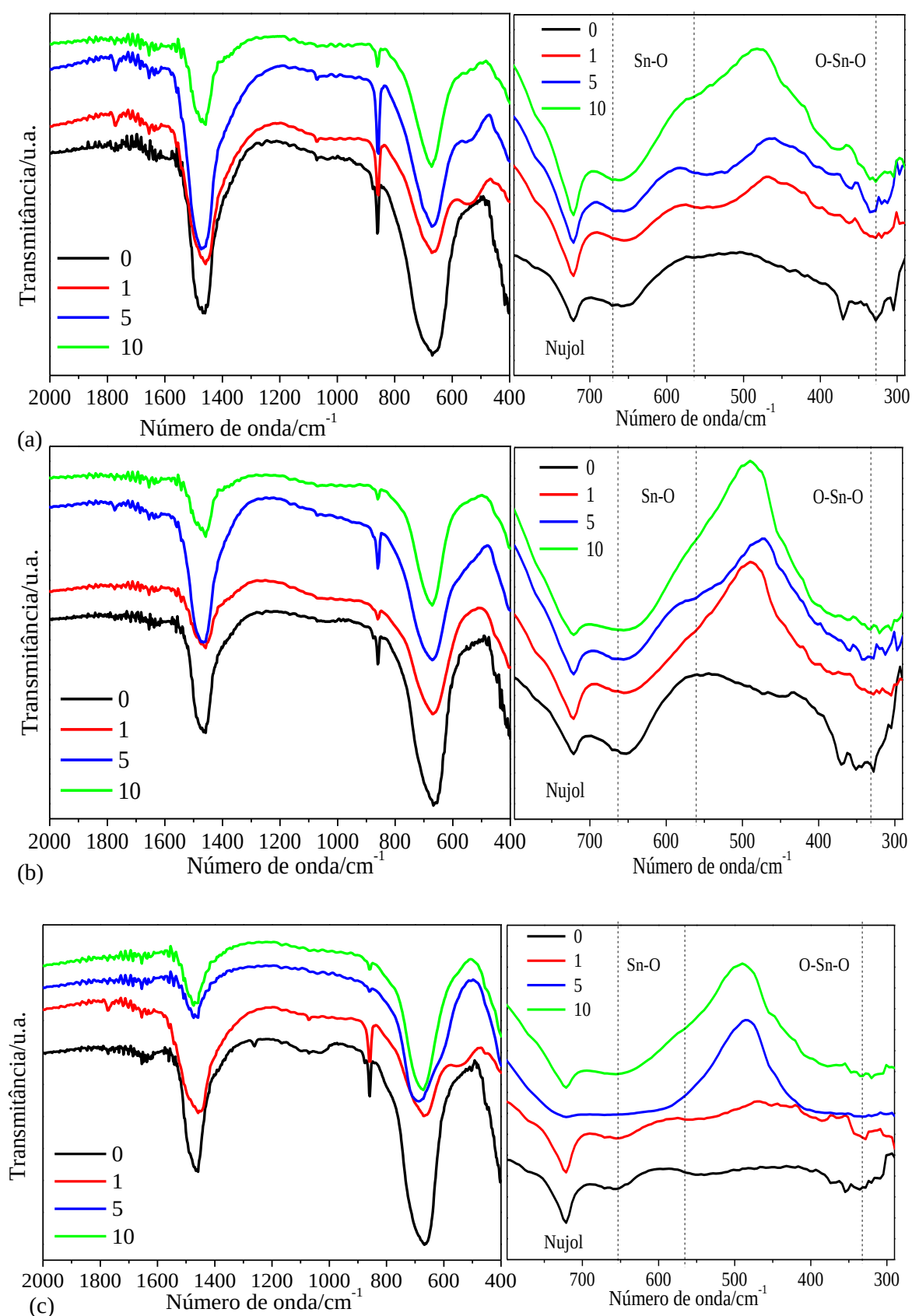


Figura 4.6 – Espectros na região do infravermelho do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ ($x+y = 0; 1; 5$ e 10% em mol), calcinados a: (a) 700 °C, (b) 800 °C e (c) 900 °C

Um ponto importante é o desdobramento da banda ν_3 , observada com a inserção do cobre na estrutura. A banda em 550 cm^{-1} normalmente surge na estrutura cúbica, estando associada a um octaedro pouco distorcido, enquanto a banda em 660 cm^{-1} é característica de estruturas ortorrômbricas, em que os octaedros estão distorcidos pelo efeito Jahn Teller ou pela sua inclinação (Tabela 4.5). A entrada do cobre causa o surgimento da banda em 550 cm^{-1} , provavelmente relacionada a um ambiente octaédrico menos distorcido. Essa banda é mais evidente no sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ em que uma maior quantidade de vacâncias de estrôncio é gerada no sistema, devido a maior formação de carbonato de estrôncio. Essas vacâncias, associadas à presença do cobre, podem levar a uma mudança na simetria do octaedro, com o consequente surgimento da banda em 550 cm^{-1} .

Tabela 4.5 – Frequências vibracionais de diversas perovskitas.

Compostos Vibrações (cm^{-1})	^{a, b} KNbO_3 [89]	^c $\text{BaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ [88]	^b $\text{HoMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ [90]	^b CaZrO_3 [91]	^{b, d} Neste trabalho SrSnO_3 : Cu
Modo de rede A(BO₆)	-	135	190	153	-
Torsional (B-O₃)	-	200	280	340	270
Deformação (O-B-O)	375	330	340	228	330
Estiramento (B-O)	550 (ombro) 660	550 680	600	515	550(ombro) 660

a. Região estudada entre $300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.

b. Estrutura perovskita ortorrômbrica.

c. Estrutura perovskita cúbica distorcida.

d. Região estudada entre $240\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.

4.1.2.2 – Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman revela informações sobre a ordem a curto alcance do material, enquanto o DRX informa a ordem a longo alcance.

De acordo com CERDÀ et al. [92] perovskitas ABO_3 com estrutura perfeitamente cúbica ($Pm3m$) exibem três modos opticamente ativos no infravermelho com simetria F_{1u} , logo, não são ativos no Raman. A formação de defeitos promove a diminuição da simetria da perovskita, favorecendo o surgimento de novos modos ativos no Raman [91]. Porém, nas perovskitas cúbicas não é observada espalhamento Raman de primeira ordem [63].

As perovskitas ortorrômbricas ($Pbnm$) apresentam 24 modos ativos no Raman, como mostrado na representação irreduzível, $\Gamma_{\text{Raman}} = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$. Porém, não são todos os modos que podem ser observados, devido à sobreposição de alguns modos previstos e/ou à baixa polarizabilidade dos átomos [63 e 93]. O espalhamento de segunda ordem é característico de uma estrutura ortorrômbrica distorcida [63].

De acordo com TARRIDA et al. [54], existem cinco áreas identificáveis no espectro da perovskita: em baixa frequência (abaixo de 190 cm^{-1}) associado ao modo de rede $A-BO_3$; entre $190-300\text{ cm}^{-1}$ relacionado ao modo ligação $O-B-O$; entre $300-450\text{ cm}^{-1}$ relacionado ao modo torsional BO_3 ; entre $450-600\text{ cm}^{-1}$ relacionado ao modo de estiramento $B-O$ e em maiores frequências (acima de 600 cm^{-1}) relacionado ao espalhamento de segunda ordem.

Segundo MOREIRA et al. [93], as bandas em torno de 89 e 223 cm^{-1} são atribuídas ao modo A_g , e correspondem a ligação do grupo $O-Sn-O$ dentro do plano ab e simultaneamente ao movimento dos íons Sr ao longo do eixo b e ao movimento do grupo $Sn-O-Sn$ ao longo do eixo c , respectivamente. Enquanto a banda em 259 cm^{-1} é também atribuída ao

modo A_g e corresponde a ligação O-Sn-O dentro do plano ab e ao movimento do grupo Sn-O-Sn perpendicular ao eixo c.

De acordo com LIN and LIU [94], o carbonato de estrôncio ($SrCO_3$) apresenta 10 modos ativos no Raman: 148, 183, 248, 263, 701, 711, 1073, 1079, 1446 e 1546 cm^{-1} . Enquanto os modos ativos referentes ao SnO_2 são observados em 475, 635 e 777 cm^{-1} [74].

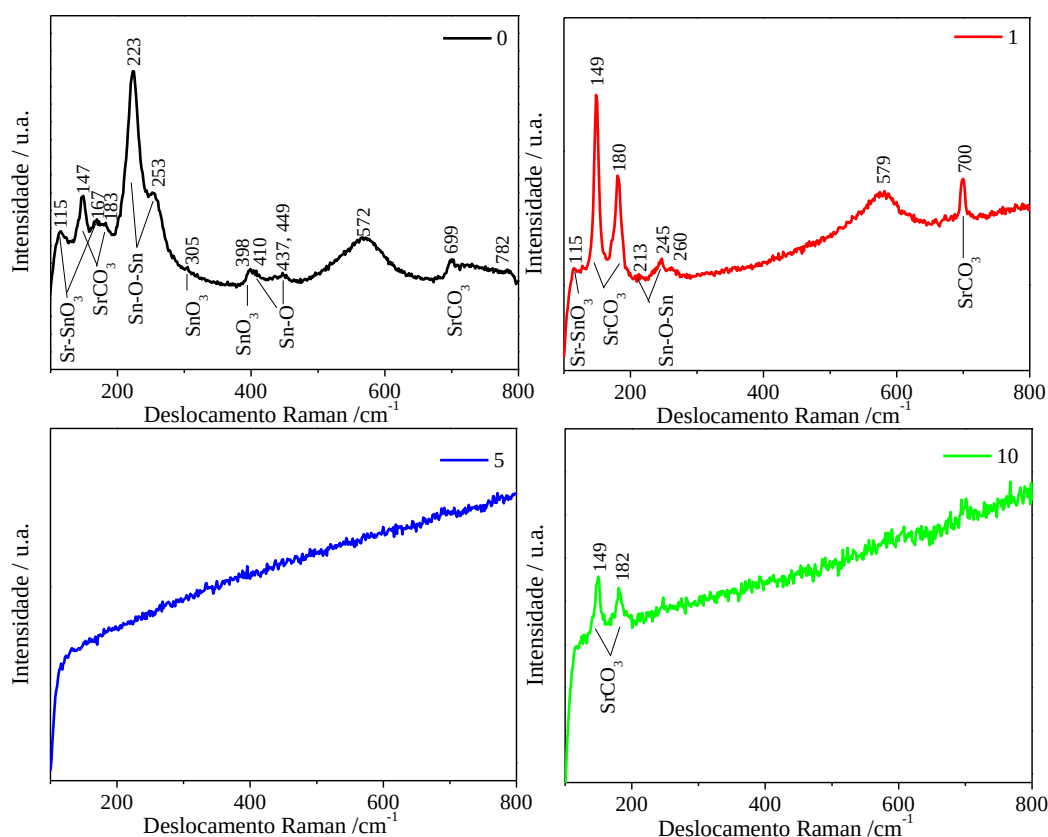
Os espectros Raman dos sistemas $SrSn_{1-y}Cu_yO_3$, $Sr_{1-x}SnCu_xO_3$, $Sr_{1-x}Sn_{1-y}Cu_{x+y}O_3$ (x, y ou $x+y = 0; 1; 5$ e 10% em mol de cobre), tratadas termicamente a 700, 800 e 900°C , na região entre $100\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, são apresentados nas Figuras 4.7 a 4.9. Em todos os sistemas foi observada a presença dos modos próximos a 148, 180 e 701 cm^{-1} referentes ao carbonato de estrôncio ($SrCO_3$), sendo que com o aumento da temperatura esses modos tendem a diminuir de intensidade. Não foram observados modos referentes ao SnO_2 , que pode ser devido a bandas alargadas nas regiões de 450 e 570 cm^{-1} . Foi observada também uma banda em torno de 570 cm^{-1} , acredita-se que seja aos íons Cl^- residual proveniente da síntese ou uma transição de segunda ordem.

Neste trabalho, para o sistema $SrSnO_3$ puro foi observada em média 9 modos ativos no Raman referentes à perovskita ortorrômbica, em torno de 113, 167, 223, 253, 305, 398, 410, 437 e 446 cm^{-1} [93]. As bandas em torno de 113 e 167 cm^{-1} são atribuídas aos modos B_{2g} e A_g , respectivamente, correspondendo ao modo de rede ($Sr\text{--}SnO_3$), as de maiores intensidades em torno de 223 e 253 cm^{-1} são atribuídas ao modo A_g e correspondem à ligação (Sn-O-Sn); em torno de 305 e 398 cm^{-1} são atribuídas aos modos B_{1g} , A_g e B_{2g} , respectivamente, e correspondem ao modo torsional (Sn-O₃); em aproximadamente 410, 437 e 446 cm^{-1} , a banda é atribuída ao modo B_{3u} e B_{3g} e corresponde ao modo estiramento Sn-O.

Com a adição do cobre no sistema $Sr_{1-x}SnCu_xO_3$, Figuras 4.7, foi possível observar o desaparecimento das bandas características da

perovskita, devido a um aumento na desorganização a curto alcance, que leva a uma perda de simetria, com exceção da amostra com 1% de cobre, que apresenta as bandas principais (223 e 253 cm^{-1}) da perovskita com uma baixa definição. Porém, com o aumento da temperatura e da quantidade de cobre pode ser observado o surgimento das bandas características da estrutura perovskita ortorrômbica, e também um alargamento nas bandas. Estas bandas alargadas são provavelmente ainda devido a uma desordem a curto alcance nos sistemas, com perda de simetria.

Neste sistema foi observado um pequeno deslocamento das bandas em torno de 223 e 253 cm^{-1} , referente ao movimento do grupo Sn-O-Sn. Acredita-se que este deslocamento foi devido à substituição parcial do estrôncio pelo cobre, que promoveu uma maior distorção na ligação Sn-O-Sn (e, portanto, entre os octaedros), devido à diferença no caráter covalente entre o estrôncio e o cobre.



(a)

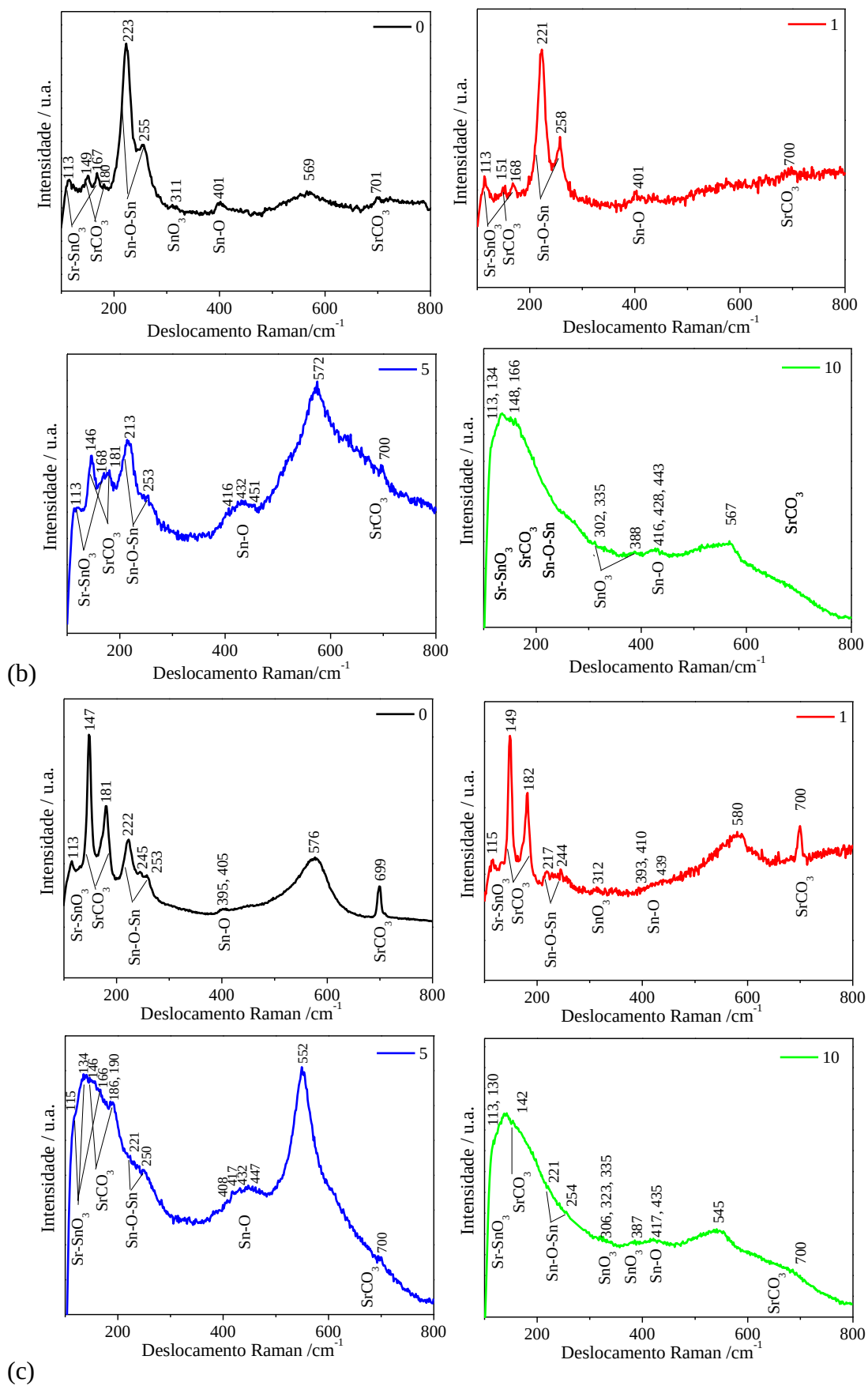
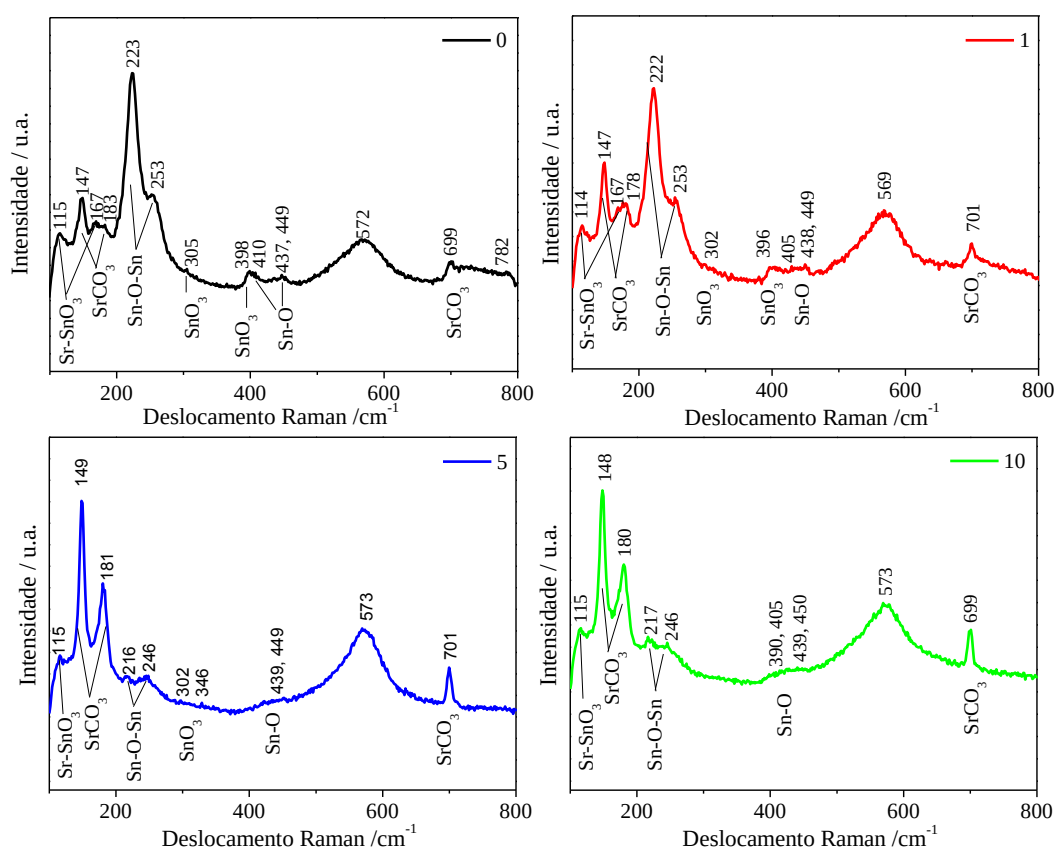


Figura 4.7 – Espectros Raman do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 1; 5$ e 10% em mol), calcinados a: (a) 700 °C, (b) 800 °C e (c) 900 °C.

No sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ Figura 4.8, foi observado que as bandas características da perovskita diminuíram de intensidade em relação ao sistema puro. Com o aumento da quantidade de cobre essas bandas apresentam uma baixa definição, e mais alargadas. Acredita-se que o aumento da quantidade de cobre promoveu um aumento na quantidade de defeitos, que leva a uma maior desorganização a curto alcance, com perda de simetria.

O sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ Figura 4.9, apresentou um comportamento semelhante ao sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$, para dopagens de 5 e 10% em todas as temperaturas e 1% a 900 °C.



(a)

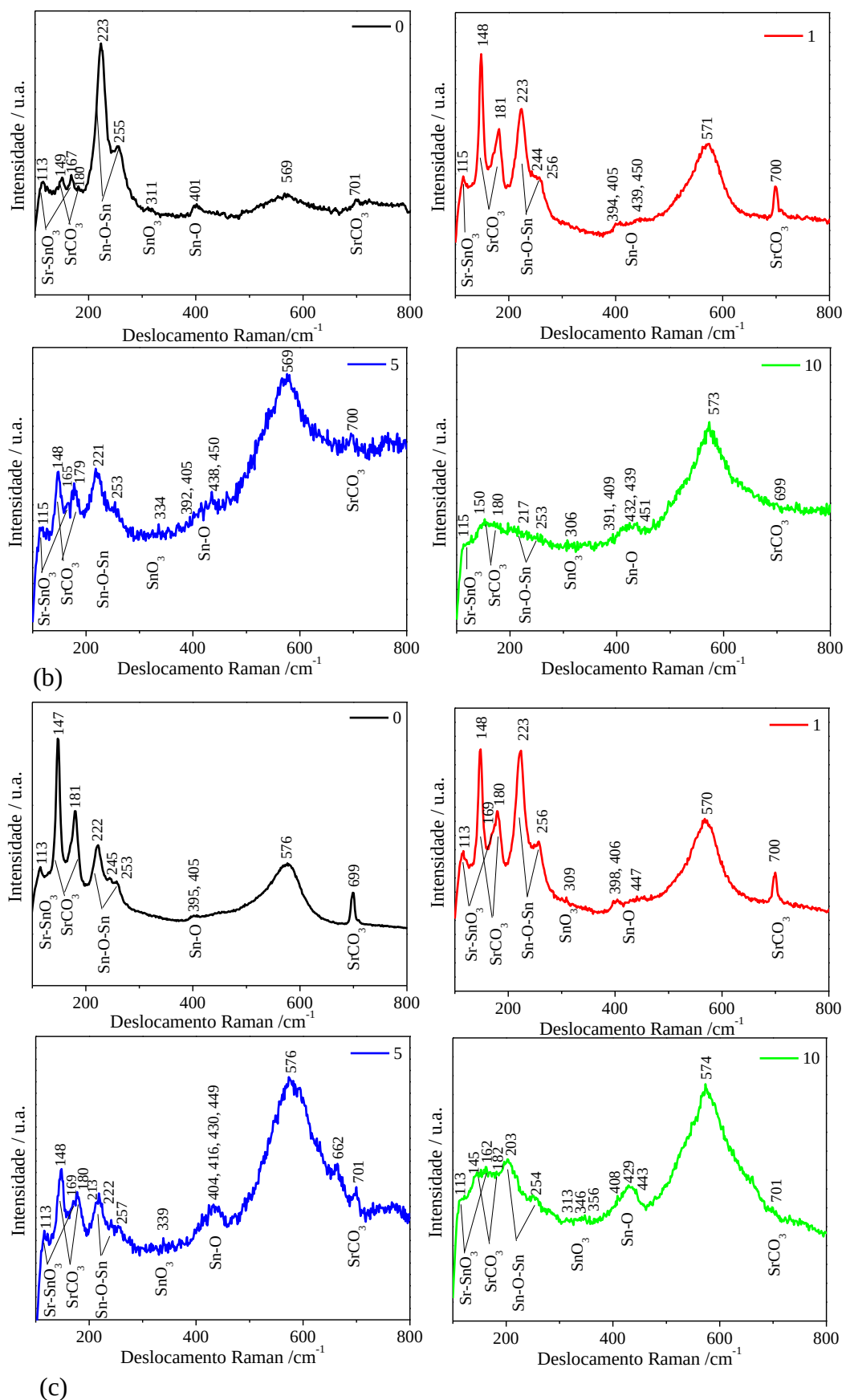
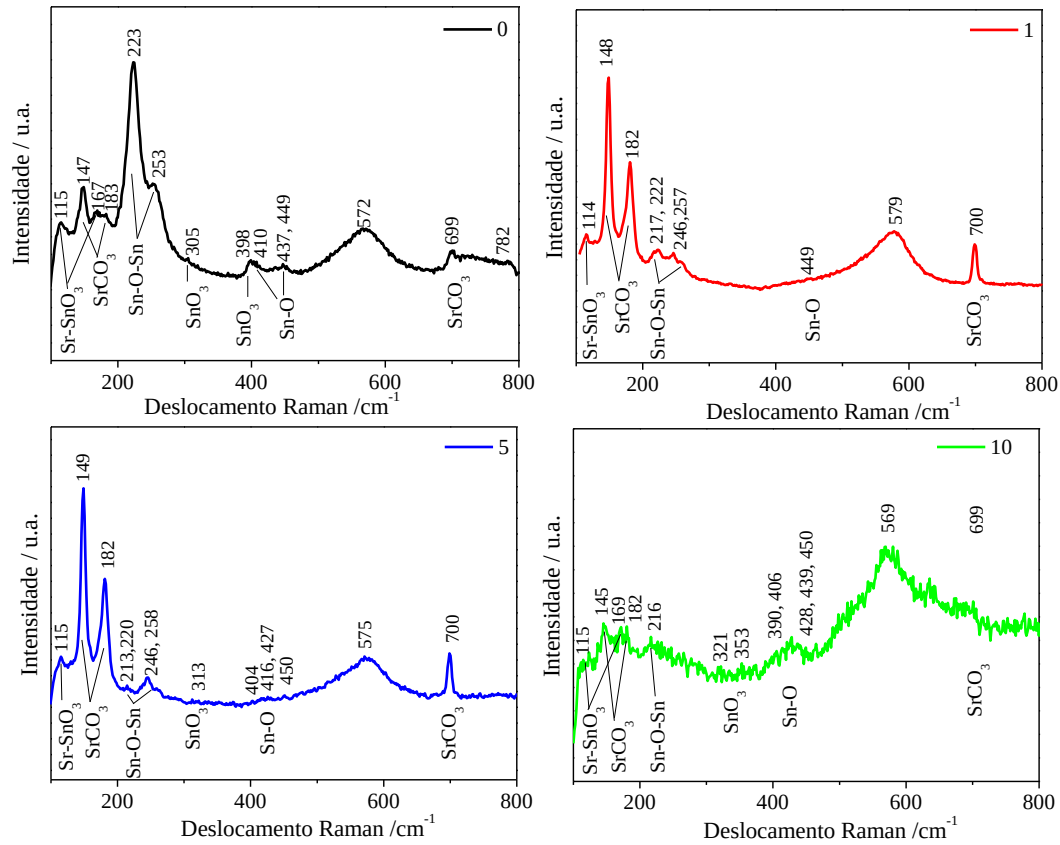
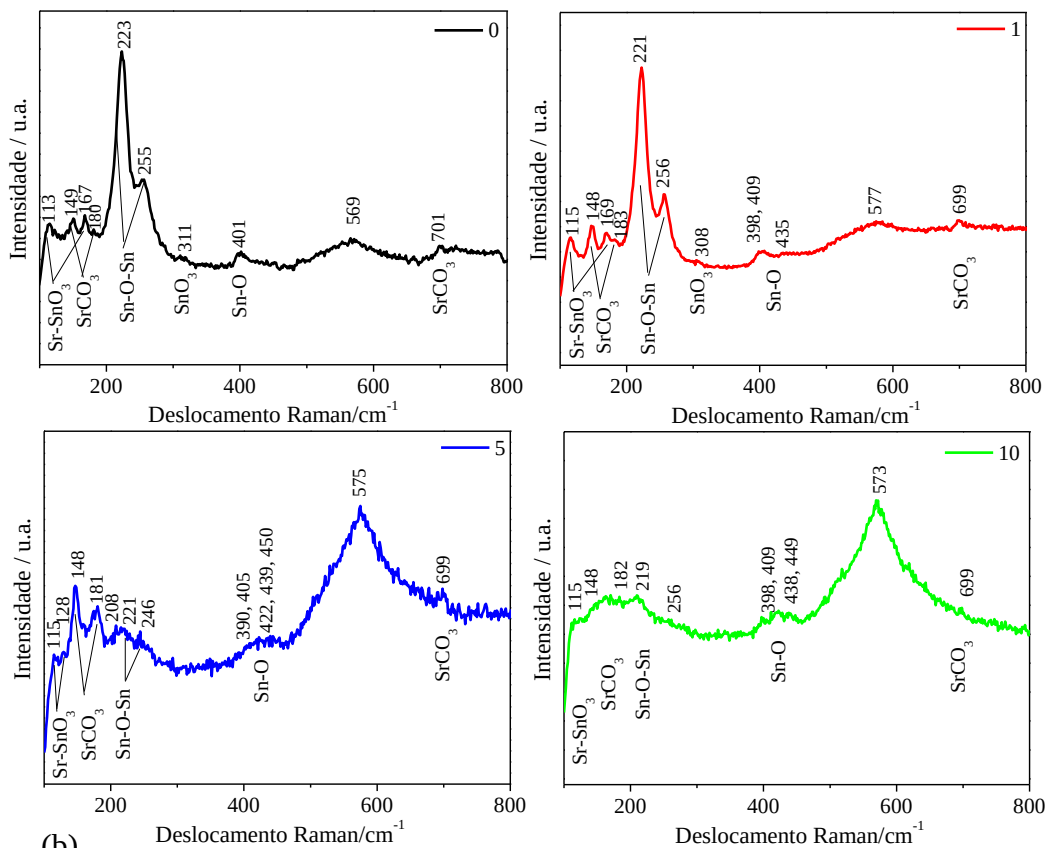


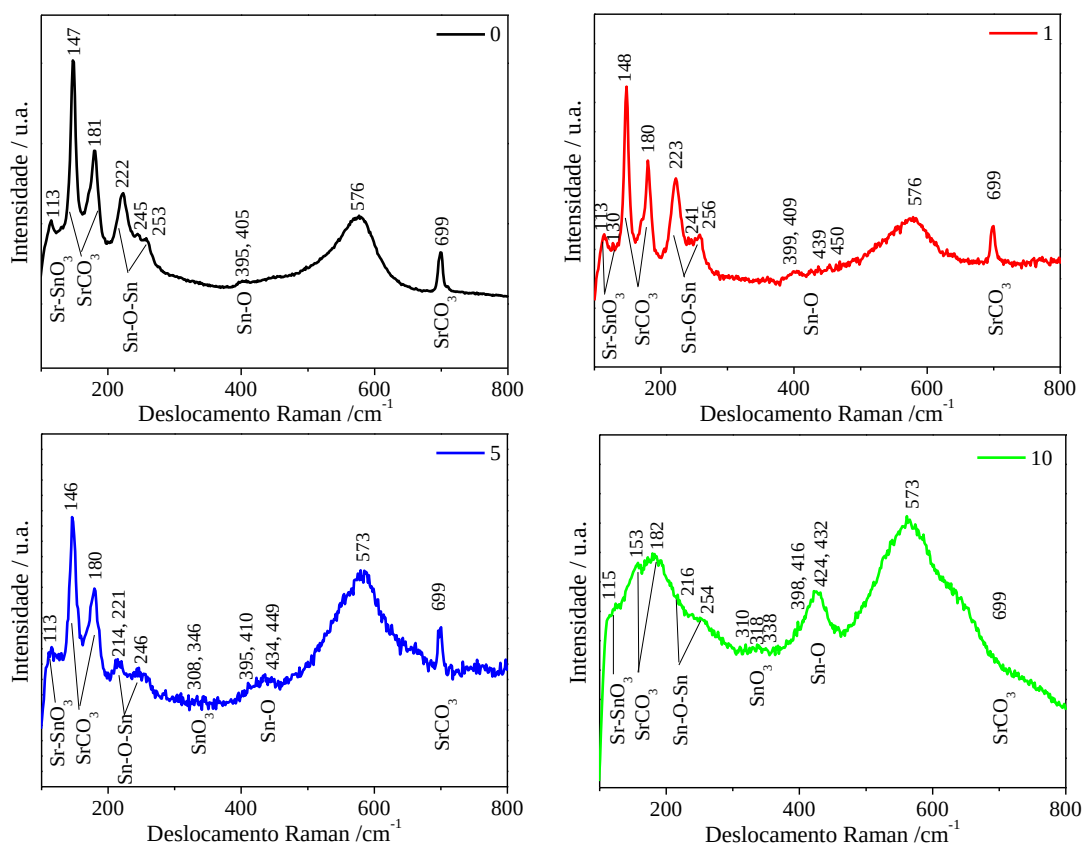
Figura 4.8 – Espectros Raman do sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0; 1; 5$ e 10% em mol), calcinados a: (a) 700°C , (b) 800°C e (c) 900°C .



(a)



(b)



(c)

Figura 4.9 – Espectros Raman do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ ($x+y = 0; 1; 5$ e 10% em mol), calcinados a: (a) $700\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $800\text{ }^\circ\text{C}$ e (c) $900\text{ }^\circ\text{C}$.

No sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ a inserção do Cu^{2+} promoveu uma maior desorganização a curto alcance, quando comparado com os sistemas $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$, como pode ser observado pela baixíssima definição das bandas características da perovskita ortorrômbica (223 e 253 cm^{-1}), especialmente a $700\text{ }^\circ\text{C}$, indicando uma maior dificuldade no processo de cristalização.

4.1.2.3 – Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-Vis)

A partir dos espectros de absorção na região do UV-vísível é possível obter informações acerca do estado de oxidação e da localização dos íons na rede. As Figuras 4.10 a 4.12 mostram as curvas de absorbância na região

do UV-visível dos sistemas $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{y+x}\text{O}_3$ calcinados a 700, 800 e 900 °C. A partir dos dados obtidos da deconvolução dos espectros de absorção de todas as amostras, foi possível observar as transições eletrônicas do cátion, conforme o exemplo da Figura 4.13.

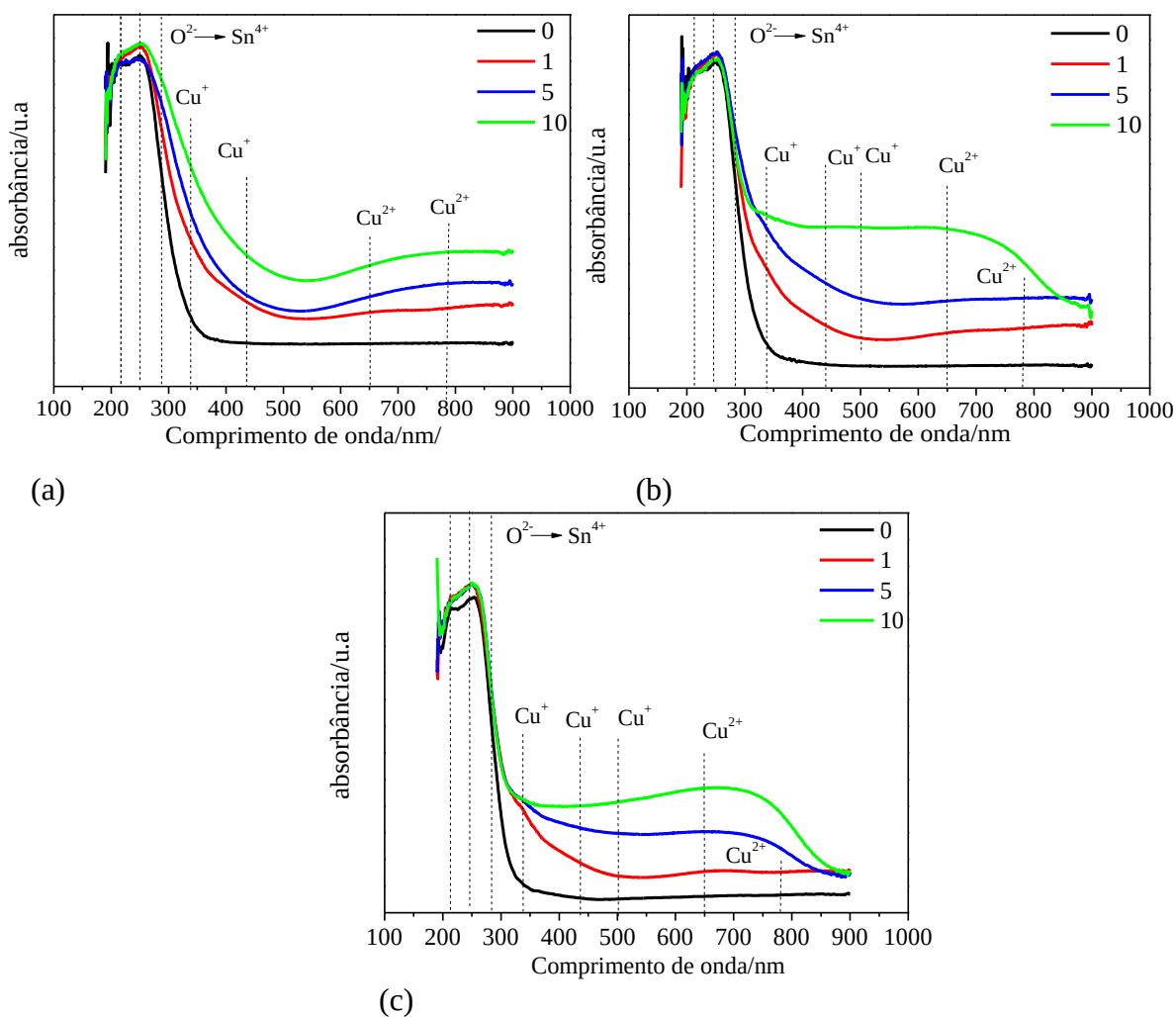


Figura 4.10 – Espectros de absorvância na região do Ultravioleta-vísível do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 1; 5$ e 10 % em mol), calcinados a: (a) 700 °C, (b) 800 °C e (c) 900 °C.

Os espectros de UV-vis apresentam, de uma maneira geral, o mesmo perfil. Todos os espectros possuem uma alta intensidade na região de menor comprimento de onda, entre 200 e 300 nm, enquanto que, entre 300 e 900 nm, o SrSnO_3 puro apresenta intensidade de absorção praticamente zero, o que é característico de materiais de coloração clara.

Em todos os sistemas são observadas duas bandas, a primeira em torno de 290 nm e a segunda por volta de 250 nm. De acordo com LIU et al. [95] as bandas em torno de 230 e 280 nm são referentes à transição de transferência de carga ligante metal (LMCT) $O^{2-} \rightarrow Sn^{4+}$.

É bem conhecido que o Cu^{2+} configuração eletrônica d^9 , em campo octaédrico perde a degenerescência e desdobra-se em e_g e t_{2g} , sendo e_g o nível mais baixo. Raramente o Cu^{2+} é encontrado em ambiente octaedral regular, devido ao efeito Jahn Teller. Em ambiente octaedral distorcido tetragonalmente, o nível e_g desdobra-se em $^2A_{1g}$ e $^2B_{1g}$ e o nível t_{2g} desdobra-se em ^2E_g e $^2B_{2g}$, sendo o estado fundamental o $^2B_{1g}$ [96, 97]. De acordo com a literatura, uma banda de absorção alargada entre 650-900 nm corresponde à transição $^2B_{1g} \rightarrow ^2B_{2g}$ dos íons Cu^{2+} . Esta banda alargada pode ser atribuída superposição de três transições eletrônicas d-d, correspondendo às transições $^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g$, $^2B_{1g} \rightarrow ^2A_{1g}$ e $^2B_{1g} \rightarrow ^2B_{2g}$ [96, 97].

No sistema $Sr_{1-x}SnCu_xO_3$ (Figura 4.10), é observado um aumento gradual na absorbância e o aparecimento de bandas em comprimento de onda acima de 600 nm, referentes às transições eletrônicas d-d dos íons Cu^{2+} em ambiente octaédrico. Com o aumento da concentração, essas bandas tornam-se mais intensas.

Na amostra com 10 % de cobre calcinada a 700 °C, começam a surgir as bandas em torno de 340 e 440 nm referentes à transição ($3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s^1$) do Cu^+ . Essas transições são proibidas, mas podem ocorrer devido à baixa simetria ao redor dos íons Cu^+ [97]. Com o aumento da temperatura e da quantidade de cobre é observado o surgimento de outra banda centrada em torno 500 nm também referente à transição proibida dos íons Cu^+ .

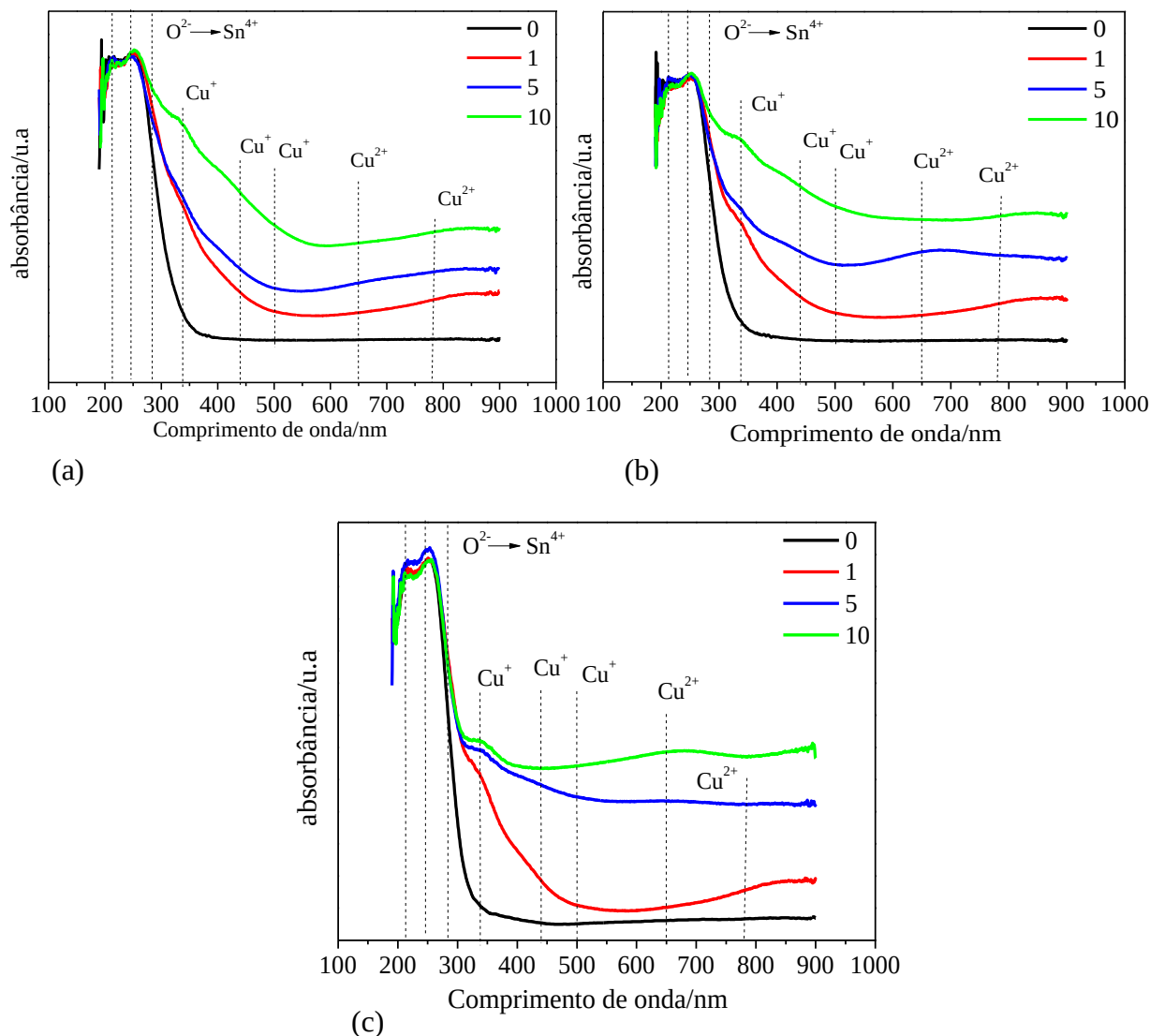


Figura 4.11 – Espectros de absorvância na região do Ultravioleta-vísivel do sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0; 1; 5$ e 10 % em mol), calcinados a: (a) 700°C , (b) 800°C e (c) 900°C .

O sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ (Figura 4.11) apresenta comportamento semelhante ao sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, porém com absorvâncias maiores, e bandas referentes à transição ($3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s^1$) em torno de 340 e 440 nm melhores definidas, indicando a presença de um sítio mais simétrico para o Cu^+ .

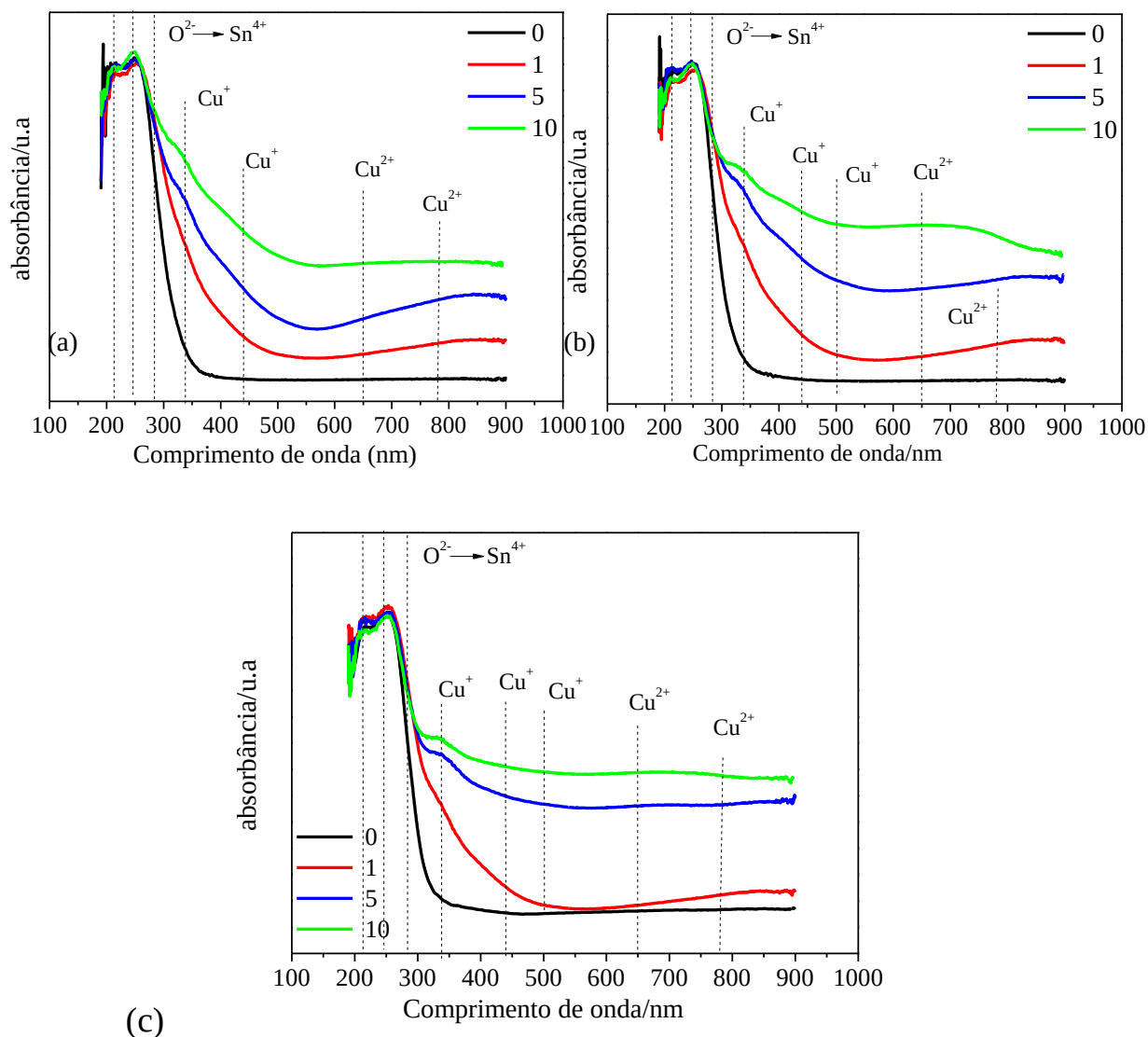


Figura 4.12 – Espectros de absorvância na região do ultravioleta-vísivel do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($x + y = 0; 1; 5$ e 10 % em mol), calcinados a: (a) 700°C , (b) 800°C e (c) 900°C .

O sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ (Figura 4.12), apresenta um comportamento similar ao sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$. Esse resultado está de acordo com a espectroscopia de infravermelho, que indicam que uma simetria prevalece nesses dois sistemas, como indicado pela maior intensidade de uma das bandas ν_3 , a de 660 cm^{-1} .

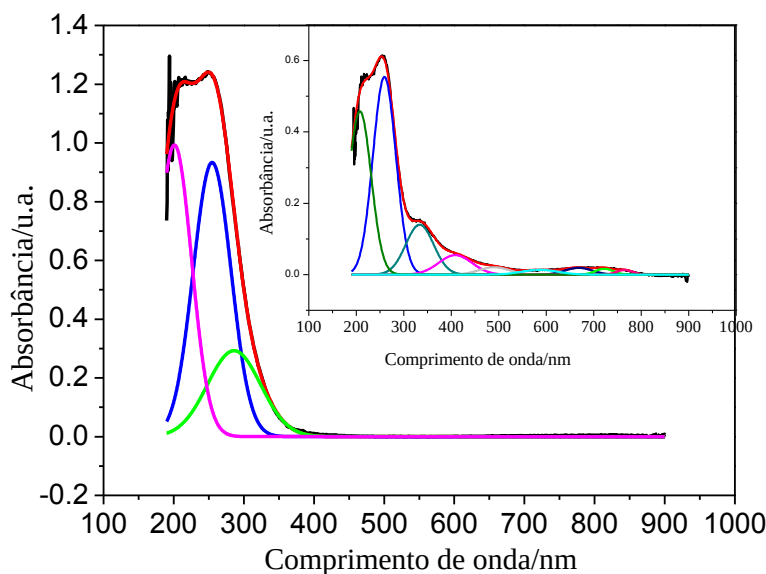


Figura 4.13 – Deconvolução do espectro UV-vis da amostra SrSnO_3 pura calcinada a 900°C . Insert: amostra $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ ($x+y = 10\%$ mol de cobre) calcinada a 900°C .

Os resultados de espectroscopia no UV-visível permitem avaliar a influência do dopante na ordem-desordem do sistema, a partir dos cálculos de energia do “gap”, utilizando o método de Wood e Tauc [83].

Os espectros não apresentam uma cauda de absorção (região de Urbach), característica de material desordenado, o que não indica que os materiais estejam organizados a curto alcance.

Os valores do *gap* experimentais do sistema SrSnO_3 puro (3,8 eV) são típicos de semicondutores e um pouco menores que os valores obtidos na literatura (4,1 eV) [48, 61, 63]. É importante ressaltar que a presença de fases secundárias no material (SrCO_3 e SnO_2) influenciam diretamente no cálculo do *gap* de energia.

A presença de defeitos também pode causar distorções na rede do material, o que pode gerar níveis intermediários na região *gap*, facilitando a transição dos elétrons. No sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ (Tabela 4.6), foi observado que os valores da energia do *gap* são menores que no sistema puro,

diminuindo com o aumento da concentração do cobre, o que indica o aumento da desorganização a curto alcance, ou seja, uma maior quantidade de defeitos. Com o aumento da temperatura observa-se um aumento nos valores de energia do ‘gap’, indicando uma diminuição na desorganização a curto alcance, como também a menor quantidade de carbonato.

Tabela 4.6 – Valores experimentais da energia do “gap”, dos estanatos de acordo com a composição e em função da temperatura.

T (°C)	$\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$		$\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$		$\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$	
	x (%)	‘Gap’ (ev)	y (%)	‘Gap’ (ev)	x+y (%)	‘Gap’ (ev)
700	0	3,7	0	3,7	0	3,7
	1	3,1	1	2,5	1	3,0
	5	2,6	5	2,5	5	2,4
	10	2,1	10	1,1	10	1,6
800	0	3,8	0	3,8	0	3,8
	1	3,4	1	2,2	1	3,1
	5	3,0	5	2,4	5	2,4
	10	3,3	10	1,8	10	2,5
900	0	3,8	0	3,8	0	3,8
	1	3,5	1	2,1	1	3,3
	5	3,6	5	3,3	5	3,0
	10	3,6	10	3,2	10	2,9

Nos sistemas $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ (Tabela 4.6), também observa-se menores valores de gap para as amostras dopadas e o seu aumento com a temperatura, para algumas dopagens. Os valores da energia do ‘gap’ encontrados nestes dois sistemas são menores que no sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, indicando que estes são mais desorganizados a curto alcance. Porém, esse comportamento não está de acordo com os resultados de espectroscopia de infravermelho, que indica que estes sistemas estão mais organizados, pois prevalece a banda em torno de 660 cm^{-1} , ou seja, o estanho em um ambiente de simetria. Acredita-se que fase secundária e os defeitos estejam contribuindo para este resultado.

4.1.3 – Ordem a longo alcance

4.1.3.1–Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X dos estanatos com estrutura perovskita são apresentados nas Figuras 4.14 a 4.16. A análise de DRX permite avaliar o comportamento estrutural a longo alcance das amostras, dentro do seu limite de detecção.

De acordo com ALVES et al. [80] os picos referentes à fase carbonato de estrôncio podem ser observados em 25,3°, 36,3°, 44,0° e 50,0°. No presente trabalho foram observados os picos em 25,3° e 36,3°, que são os mais intensos. Esses dados confirmam os resultados prévios de espectroscopia de infravermelho, em que foram observadas bandas relativamente intensas referentes à SrCO_3 em todas as amostras calcinadas até 900 °C. Segundo Trojam [98] o carbonato de estrôncio inicia sua decomposição em torno 937 °C, e a sua decomposição total ocorre a cerca de 1240 °C. Estes resultados também estão de acordo com a análise térmica, que mostraram, nas curvas de DTA, picos endotérmicos de decomposição de carbonato entre 900 e 1200 °C.

De acordo com DAZHI et al. [99] os picos característicos de SnO_2 (cassiterita) são observados em 26,9°, 33,6°, 51,8° e 64,2°. Neste trabalho foram observados os picos em 26,9° 33,6° e 51,8°, especialmente no sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$.

Nenhum pico referente a compostos contendo Cu foi encontrado nos difratogramas de raios-X, indicando que todo o Cu parece ter sido incorporado ao estanato.

Todas as amostras dos sistemas $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ apresentaram como fase principal a estrutura perovskita ortorrômbica com grupo espacial $Pbnm$, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 01-77-1798.

De acordo com UDAWATTE et al. [38] muitos trabalhos da literatura reportam que o composto SrSnO_3 apresenta estrutura perovskita do tipo cúbica, mas recentemente tem sido reportado um desvio dessa estrutura. Os autores analisaram o sistema por difração de raios-X e observaram que os picos de difração do composto SrSnO_3 são mais alargados e deslocados para ângulos maiores, comparados com os da estrutura cúbica, indicando uma pequena distorção na célula unitária.

Para o sistema SrSnO_3 puro foi observado que a 700 °C o material já apresenta os picos característicos da estrutura perovskita ortorrômbica, ou seja, o material já é cristalino e com o aumento da temperatura a cristalinidade aumenta. Este resultado corrobora com os espectros de infravermelho, que indicam um material organizado a curto alcance.

No sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ (Figura 4.14), foi observada a formação da fase perovskita já a 700 °C, com exceção das amostras com 5 e 10 % de cobre que apresentam uma baixa definição dos picos referentes à estrutura perovskita, ou seja a 700 °C o material encontra-se bastante desorganizado a longo alcance.

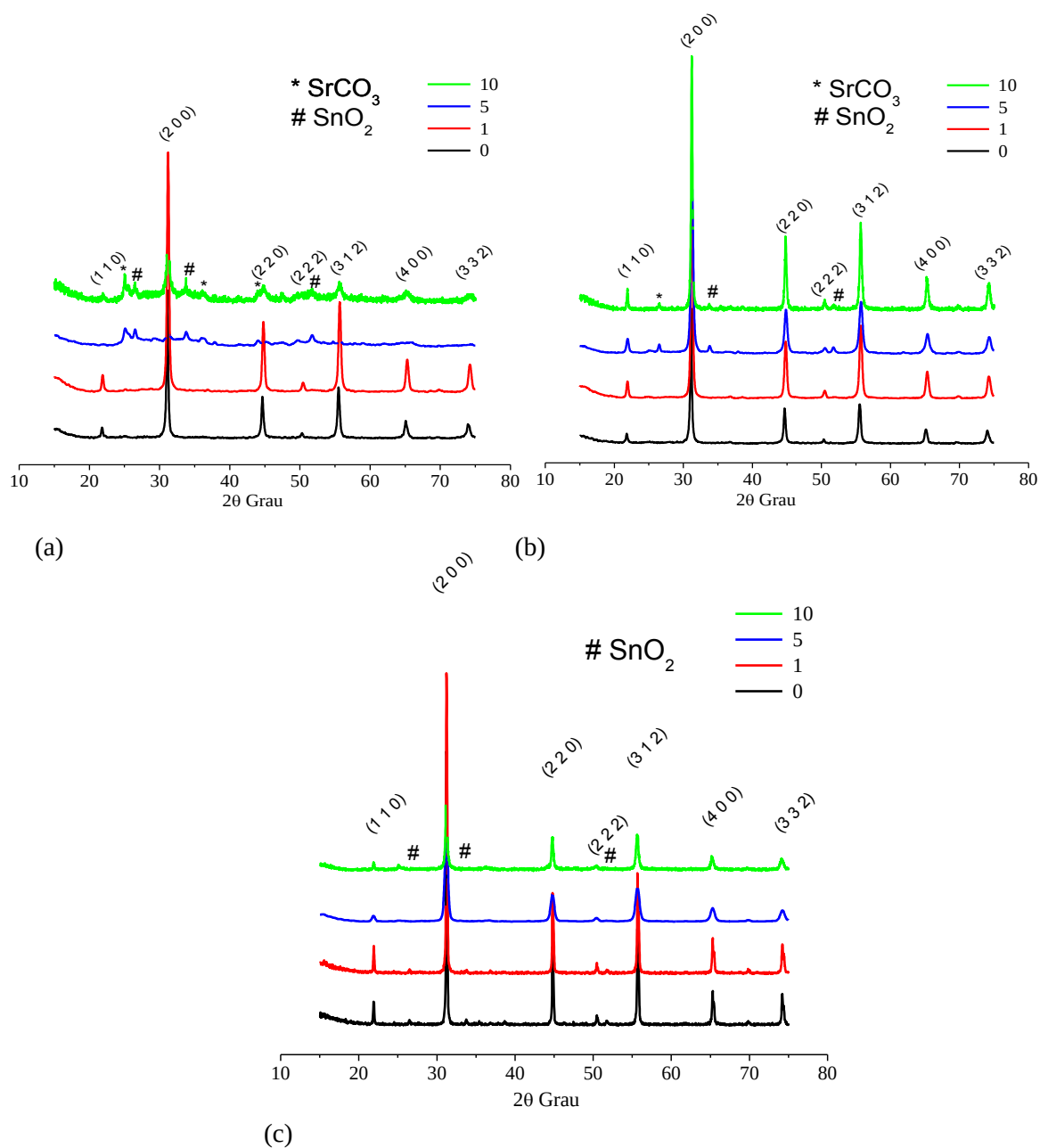


Figura 4.14 – Difratoigramas de Raios-X do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 1; 5$ e 10 % em mol), calcinados a: (a) 700 °C, (b) 800 °C e (c) 900 °C.

No sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ (Figuras 4.15) foi observada a formação da fase perovskita já a 700 °C. A 700 e 800 °C foi observada a presença de carbonato de estrôncio e a 900 °C a presença de carbonato de estrôncio e SnO_2 , com exceção da amostra pura e com 1 % de cobre. Com o aumento

da temperatura de tratamento térmico, o pico do carbonato de estrôncio tende a diminuir de intensidade, devido à sua decomposição, conforme observado pelos dados termogravimétricos e pelos espectros de infravermelho.

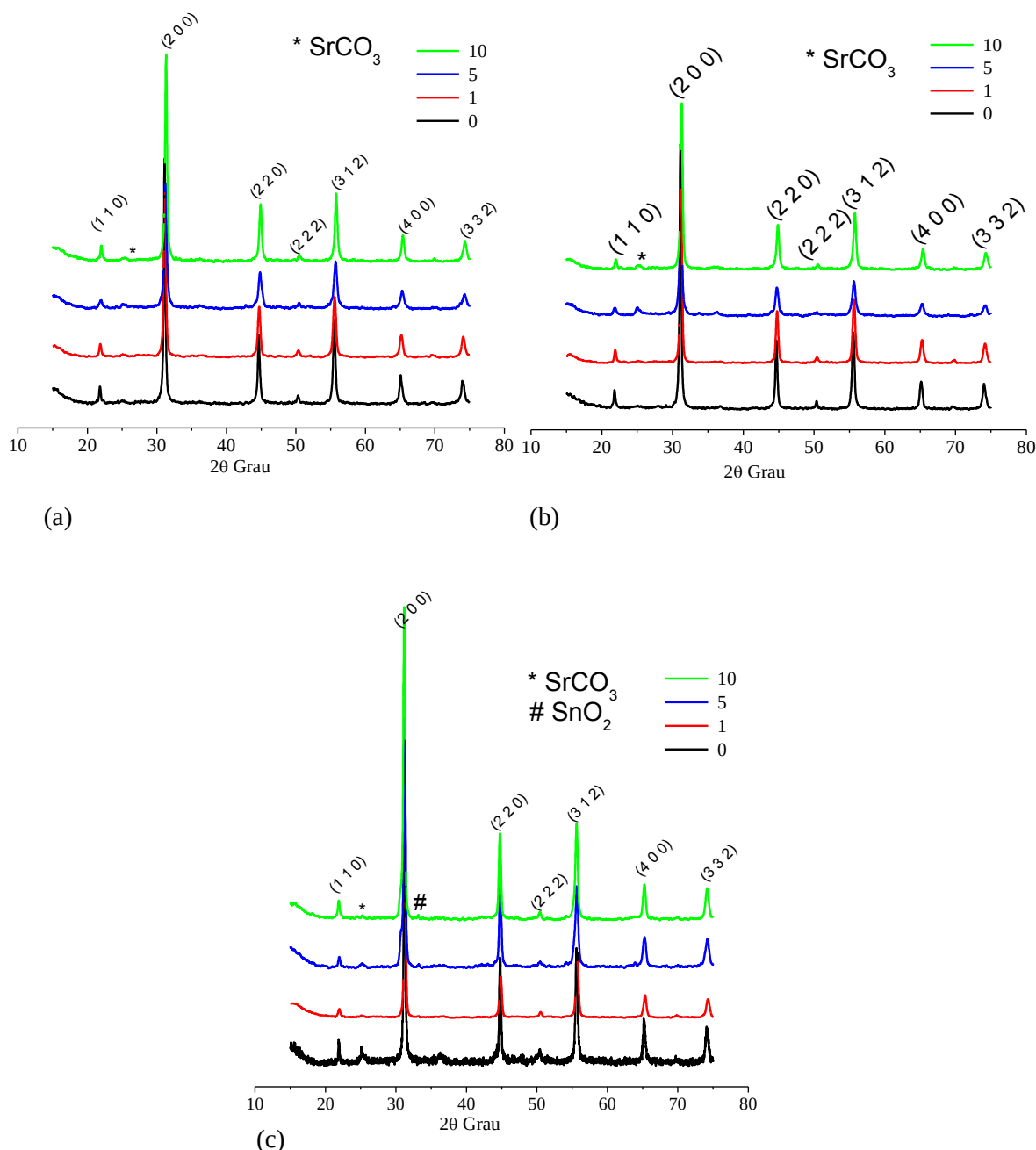


Figura 4.15 – Difrátogramas de Raios-X do sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0; 1; 5$ e 10 % em mol), calcinados a: (a) 700 °C, (b) 800 °C e (c) 900 °C.

No sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ (Figuras 4.16) foi observada a formação da fase perovskita já a 700 °C para todas as amostras. Em todas as

temperaturas foi observada a presença de carbonato de estrôncio e SnO_2 , com exceção da amostra pura e com 1 % de cobre. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o pico do carbonato de estrôncio tende a diminuir de intensidade, conforme já observado anteriormente.

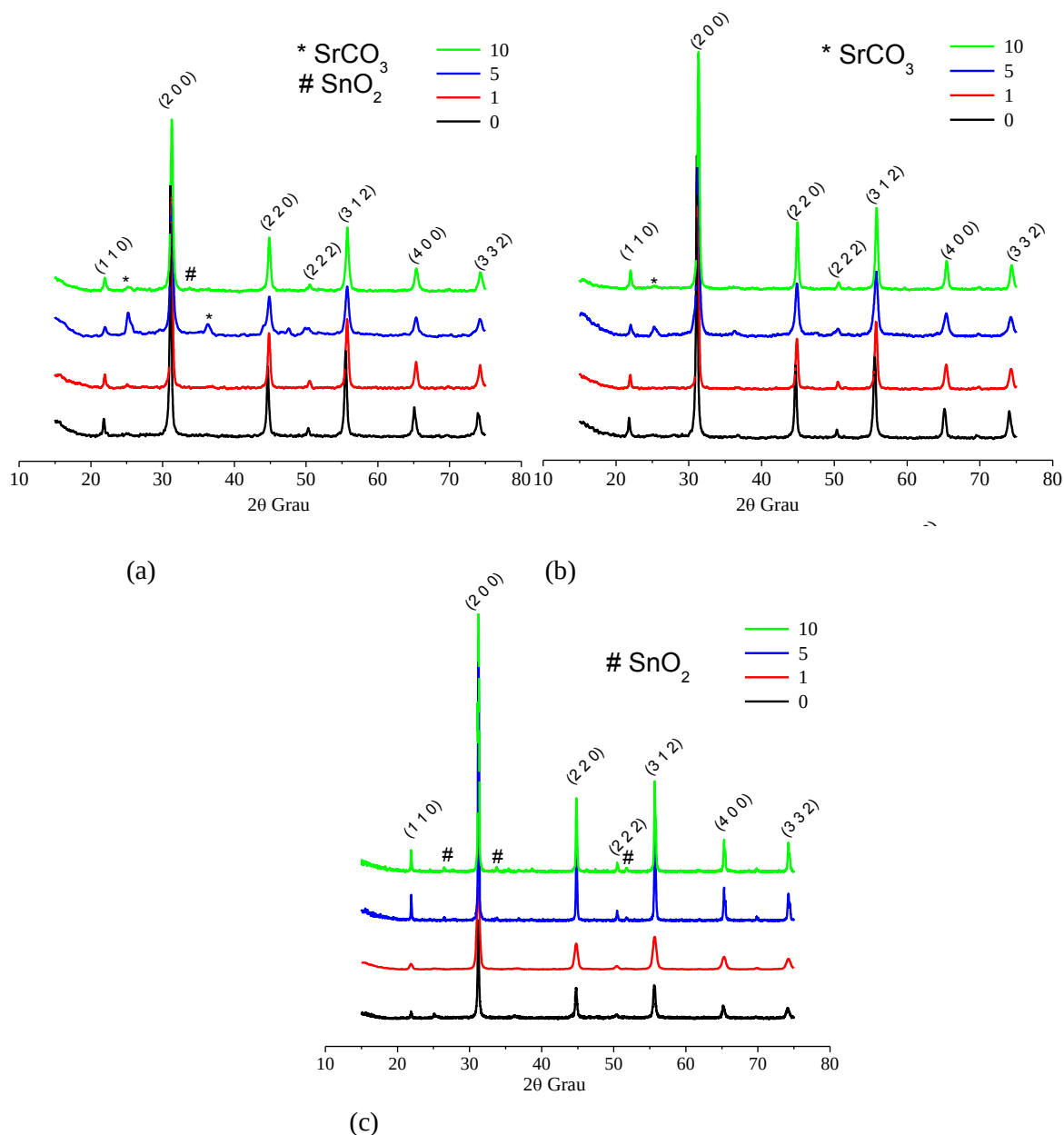


Figura 4.16– Difratomogramas de Raios-X do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ ($x+y = 0; 1; 5$ e 10 % em mol), calcinados a: (a) 700 °C, (b) 800 °C e (c) 900 °C.

Os resultados indicam um material adequado para catálise, uma vez que foram obtidas amostras com a estrutura desejada e com boa

estabilidade, em temperatura relativamente baixa, comparada a de outros trabalhos, obtido por diferentes métodos, reduzindo o custo do processo. Além disso, temperaturas mais baixas de calcinação levam a materiais de maior área superficial, o que também favorece os processos catalíticos.

4.1.3.2 – Parâmetros de rede e ângulos de inclinação dos octaedros.

Os parâmetros de rede foram calculados utilizando os valores experimentais da ficha JCPDS 01-077-1798, referente à estrutura ortorrômbica *Pbnm*. Nas Tabelas 4.7 a 4.9, são apresentados os valores dos parâmetros de rede, o volume da célula unitária e os ângulos de inclinações dos octaedros, para os sistemas $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ ($x + y = 0, 1, 5$ e 10% em mol de cobre), respectivamente.

Para o sistema SrSnO_3 puro, foi observado que os valores dos parâmetros de rede (a , b e c) e o volume da célula unitária são maiores que os valores da literatura, provavelmente devido a uma maior desordem a longo alcance na estrutura.

No sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ (Tabela 4.7), com a inserção do cobre na rede cristalina do SrSnO_3 foi observada uma variação nos valores dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária, bem como nos ângulos e direções de inclinação, especialmente após calcinação a $700\text{ }^\circ\text{C}$. Essa variação é menor nos sistemas calcinados a $900\text{ }^\circ\text{C}$, que apresentam um comportamento mais linear. Foi observada uma inclinação dos octaedros bastante grande, o que pode ser devido à diferença entre o tamanho dos cátions Sr^{2+} ($1,44\text{ \AA}$) e do Cu^{2+} ($0,73\text{ \AA}$) e também pelo maior caráter covalente da ligação Cu-O. Com o aumento da temperatura ocorre uma redução na inclinação desses octaedros, provavelmente devido ao aumento

na formação das vacâncias de oxigênio, que minimiza o efeito da diferença do caráter da ligação.

Tabela 4.7 – Parâmetros de rede do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ em função da temperatura.

T (°C)	Parâmetros de rede	a (Å) V.T	b (Å) V.T	c (Å) V.T	Volume (Å ³) V.T	Φ (°) V.T	ϕ (°) V.T	θ (°) V.T
	x (%)	5,71	5,71	8,06	262,64	-3,5	-3,5	0
700	0	5,72	5,72	8,10	265,02	3,0	3,0	0,0
	1	5,71	5,72	8,19	267,50	10,2	9,6	3,4
	5	5,71	5,74	8,20	268,76	11,6	10,0	5,9
	10	5,71	5,77	8,19	269,83	12,7	9,6	8,3
800	0	5,72	5,72	8,10	265,02	3,0	3,0	0,0
	1	5,71	5,71	8,12	264,75	6,0	6,0	0,0
	5	5,70	5,71	8,20	266,89	11,1	10,6	3,4
	10	5,70	5,71	8,18	266,23	10,4	9,8	3,4
900	0	5,71	5,72	8,13	265,54	7,5	6,7	3,4
	1	5,71	5,71	8,17	266,38	8,7	8,7	0,0
	5	5,71	5,71	8,17	266,38	8,7	8,7	0,0
	10	5,70	5,71	8,07	262,65	4,3	3,7	3,4

V.T. – Valor teórico

De acordo com TARRIDA et al. [65], a substituição do cátion no sítio A, por outro de menor raio iônico, promove uma diminuição nos parâmetros de rede e no volume da célula unitária e um aumento na distorção da estrutura.

No sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ (Tabela 4.8), com a inserção do cobre na rede cristalina do SrSnO_3 foi observada uma variação nos valores dos parâmetros de rede, com um menor aumento do volume da célula unitária. Observa-se uma menor inclinação dos octaedros, indicando uma diminuição na distorção da estrutura. Com o aumento da temperatura esta distorção é ainda menor. Este sistema possui menor inclinação dos octaedros que o $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, em consonância com os resultados de espectroscopia de infravermelho, que indicam predominância em um ambiente de simetria dos octaedros.

Tabela 4.8 – Parâmetros de rede do sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ em função da temperatura.

T (°C)	Parâmetros de rede	a (Å) V.T	b (Å) V.T	c (Å) V.T	Volume (Å ³) V.T	Φ (°) V.T	φ (°) V.T	θ (°) V.T
	y (%)	5,71	5,71	8,06	262,64	-3,5	-3,5	0
700	0	5,72	5,72	8,10	265,02	3,0	3,0	0,0
	1	5,71	5,72	8,11	263,96	6,3	5,3	3,4
	5	5,71	5,71	8,13	265,07	6,7	6,7	0,0
	10	5,70	5,74	8,22	268,94	13,1	11,3	6,8
800	0	5,72	5,72	8,10	265,02	3,0	3,0	0
	1	5,71	5,71	8,12	264,75	6,0	6,0	0,0
	5	5,70	5,71	8,13	264,61	8,2	7,5	3,4
	10	5,71	5,71	8,10	264,09	4,5	4,5	0,0
900	0	5,71	5,72	8,13	265,54	7,5	6,7	3,4
	1	5,71	5,71	8,10	264,09	4,5	4,5	0,0
	5	5,71	5,71	8,10	264,09	4,5	4,5	0,0
	10	5,71	5,72	8,06	263,25	-1,0	-3,5	3,4

No sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ (Tabela 4.9), foi observado um comportamento similar ao sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$. A menor inclinação dos octaedros a 900 °C está de acordo com os espectros de infravermelho.

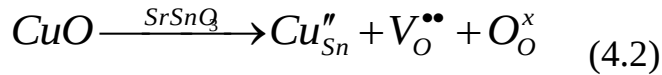
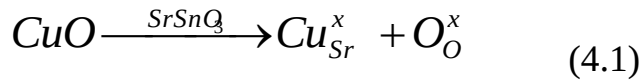
Tabela 4.9 – Parâmetros de rede do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ em função da temperatura.

T(°C)	Parâmetros de rede	a (Å) V.T	b (Å) V.T	c (Å) V.T	Volume (Å ³) V.T	Φ (°) V.T	φ (°) V.T	θ (°) V.T
	x+ y (%)	5,71	5,71	8,06	262,64	-3,5	-3,5	0
700	0	5,72	5,72	8,10	265,02	3,0	3,0	0,0
	1	5,70	5,71	8,12	264,28	7,7	7,0	3,4
	5	5,71	5,73	8,20	268,29	11,1	10,0	4,7
	10	5,70	5,71	8,10	263,63	1,0	3,5	3,4
800	0	5,72	5,72	8,10	265,02	3,0	3,0	0,0
	1	5,71	5,71	8,08	263,44	2,0	2,0	0,0
	5	5,71	5,72	8,11	264,88	6,3	5,3	3,4
	10	5,70	5,71	8,15	263,06	1,0	3,5	3,4
900	0	5,71	5,71	8,13	265,54	7,5	6,7	3,4
	1	5,71	5,71	8,08	263,31	2,0	2,0	0,0
	5	5,71	5,71	8,09	264,68	3,5	3,5	0,0
	10	5,70	5,71	8,12	263,96	1,0	3,5	3,4

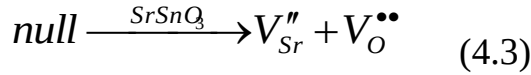
A maior inclinação observada no sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, indica que pode ter havido maior substituição no sítio dodecaédrico, já que o cátion (Cu^{2+}) é mais covalente que o (Sr^{2+}), e distorce mais a estrutura.

4.1.4 – Proposta de formação de defeitos pontuais

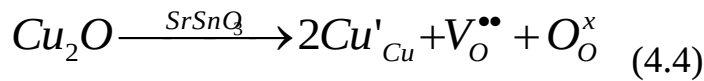
A inserção do cobre nos sistemas em estudo promove a formação de defeitos pontuais, como vacâncias de oxigênio, conforme apresentado nas equações 4.1 e 4.2.



Além disso, pode ocorrer a formação de vacâncias de estrôncio, devido à presença de carbonato de estrôncio ou da própria estequiometria do sistema (equação 4.3).



Outra possível causa de formação de defeitos é a redução do Cu^{2+} , observada por espectroscopia de UV-vis, conforme apresentado na equação 4.4.



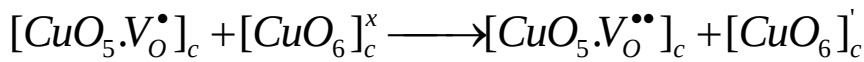
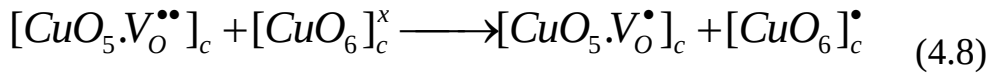
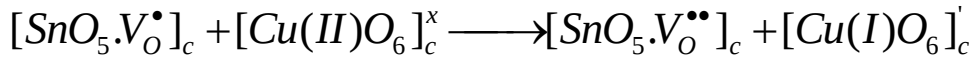
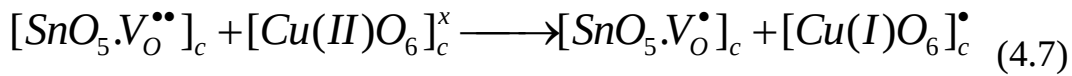
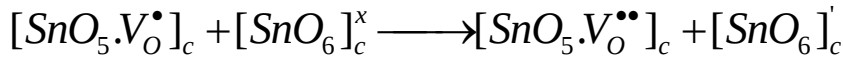
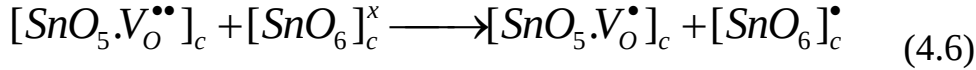
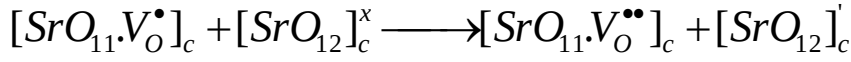
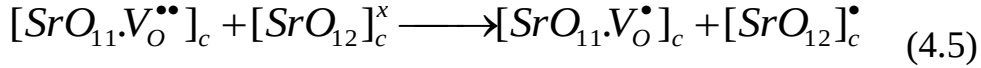
No sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, acredita-se que o cobre esteja substituindo os dois cátions, estando presente na região do modificador e do formador de rede. A entrada do cobre no lugar do estrôncio é evidenciada pelo deslocamento da banda Sn-O-Sn, nos espectros Raman, pela maior dificuldade de cristalização da perovskita, a 700 °C. Para os ângulos de inclinações dos octaedros foram observados valores relativamente elevados, devido à diferença entre o tamanho dos cátions Sr^{2+} e Cu^{2+} e

também pelo maior caráter covalente da ligação Cu-O. Por sua vez, a substituição do estanho é evidenciada pela presença de duas simetrias em torno do cátion octaédrico, o que pode ocorrer não apenas devido aos dois cátions, mas também devido à formação de vacâncias de oxigênio (equação 4.2). Além disso, observa-se o alargamento da banda referente ao estiramento Sn-O, nos espectros Raman.

Nos sistemas $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$, acredita-se que haja mais cobre substituindo o estanho que o sistema anterior, pois foi observado um comportamento diferente, mais organizado a curto e longo alcance. Esse ponto é evidenciado nos espectros de infravermelho e Raman, em que pode ser observado apenas um ambiente de simetria em torno do estanho e no Raman uma menor perda de simetria. Além disso, menores inclinações entre os octaedros foram calculadas a partir dos DRX.

Em todos os sistemas a formação de carbonato de estrôncio leva a formação de vacâncias de estrôncio, balanceadas por vacâncias de oxigênio, conforme equação 4.3.

As vacâncias de oxigênio desempenham um papel bastante importante nas perovskita e de acordo com a literatura são fundamentais para um bom processo catalítico para a redução de NO [20], logo, não podem ser estudadas isoladamente. As vacâncias de oxigênio podem acontecer com três cargas diferentes: o estado V_o^x , o qual doa elétrons e é relativamente neutro na rede (estado doador), o estado $V_o^{\bullet\bullet}$, o qual captura elétron e é duplamente positivo com respeito à rede (estado receptor) e o estado $V_o^\bullet$, simplesmente ionizado (estado receptor e doador), conforme equações 4.5 - 4.8. As vacâncias de oxigênio determinam a formação de diferentes complexos catiônicos, que geram regiões ordem-desordem.



Logo, o estudo desses complexos é bastante interessante para sua aplicação como catalisador, pois eles podem atuar tanto como ácido ou base de Lewis, dependendo do seu estado de oxidação.

4.1.5 – Caracterização textural

4.1.5.1 – Área superficial específica (método BET)

Óxidos com estrutura perovskita são sólidos tipicamente pouco ou não porosos. Sua área superficial é determinada principalmente pelas superfícies geométricas das partículas esféricas, características de grãos não porosos [22].

De acordo com SILVA [42] as aplicações das perovskita como catalisadores foram muito limitadas, devido suas áreas superficiais muito

pequenas, geralmente menores que $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, uma vez que geralmente são requeridas altas temperaturas para a formação destas estruturas na reação no estado sólido.

O valor da área superficial obtido para a amostra SrSnO_3 sintetizada pelo método dos precursores poliméricos foi próxima ou melhor, do que os valores encontrados na literatura em relação ao grupo dos estanatos, como mostrado na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Valores das áreas superficiais dos estanatos de metais alcalinos terrosos.

Estanatos	BaSnO_3	SrSnO_3	CaSnO_3	Método de preparação	Ref.
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$	14	16	21	Sol-gel	[10]
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$	0,4	0,4	0,3	Reação no estado sólido	[63]
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$	6	1	2	Sol-gel	[100]
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$	-	0,3	-	Hidrotermal	[75]

Os valores das áreas superficiais específicas das perovskita $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos, calcinadas a 800°C , são apresentados na Tabela 4.11. A inserção do cobre no sistema SrSnO_3 promoveu um aumento nos valores das áreas superficiais, esse aumento é mais significativo para o sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$. O sistemas $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ apresentaram um comportamento aleatório.

De acordo com os dados da Tabela 4.11, nas amostras calcinadas a 800°C , provavelmente não ocorreu o processo de sinterização, como pode ser observado pela relação diâmetro da partícula e diâmetro do cristalito variando entre 1,0 e 2,0. Acredita-se que ocorreu apenas a difusão de

massa, aumentando o tamanho dos cristalitos e consequentemente o aumento das partículas.

Tabela 4.11 – Valores da área superficial, do diâmetro das partículas e do diâmetro do cristalito das perovskitas: $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$, sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos e calcinadas a 800°C.

Sistema	x, y ou x+y	Área superficial ($S_{\text{BET}}/\text{m}^2/\text{g}^1$)	Dp* (nm)	Dc** (nm)	Dp/Dc
$\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$	0	12	75,2	35,4	2,1
	1	26	35,5	55,9	1,0
	5	25	37,5	48,1	1,0
	10	21	44,6	44,6	1,0
$\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$	0	12	75,2	35,4	2,1
	1	16	60,2	30,6	2,0
	5	15	60,6	26,6	2,3
	10	21	44,6	30,3	1,5
$\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$	0	12	75,2	35,4	2,1
	1	12	79,1	35,1	2,3
	5	20	47,4	36,1	1,3
	10	15	62,2	45,1	1,4

*Dp – diâmetro de partícula obtido por BET; ** Dc – diâmetro de cristalito obtido dos dados de DRX.

As amostras analisadas foram escolhidas para o teste catalítico por apresentarem uma boa cristalinidade, associada a uma menor sinterização entre as partículas.

4.2 – TESTES CATALÍTICOS

4.2.1 – Reação de NO com CO

Nas Figuras 4.17 a 4.19 são apresentados os resultados da conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 sobre as perovskitas $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$, calcinadas a 800 °C. De acordo com os dados obtidos da conversão, todos os sistemas estudados, independente da sua composição, foram cataliticamente ativos para a reação de redução de NO a N_2 e oxidação de CO a CO_2 . O sistema SrSnO_3 puro apresentou a

menor conversão de NO a N₂ e de CO a CO₂. No SrSnO₃ puro, a melhor conversão de NO a N₂ foi de 38% e de CO a CO₂ foi de 34%, a 600 °C.

Como esperado, em todos os sistemas foi observado que o aumento da temperatura de reação promoveu um aumento das conversões de NO e CO (Figuras 4.17- 4.19). Uma melhora significativa em ambas as conversões foi observada em todos os sistemas após a inserção do cobre na estrutura do SrSnO₃, devido a maior formação de vacâncias de oxigênio, conforme descrito no item 4.1.4, necessária para compensar as cargas, ou seja manter a eletroneutralidade do sistema, com exceção das amostras com 1% de cobre que apresentou apenas uma pequena melhora.

Em 450 °C as amostras já apresentam uma conversão de NO a N₂ acima de 70% e de CO a CO₂ acima de 80%, com exceção das amostras SrSnO₃ pura e com 1% de cobre. Acredita-se que o aumento na conversão seja devido a um aumento da formação de vacâncias de oxigênio geradas pela introdução do cobre na estrutura, como também pela presença do Cu⁺ ou uma mistura de Cu⁺/Cu²⁺ na estrutura. Foi observado em todas as amostras com 5 e 10% de cobre que a conversão de CO foi ligeiramente maior que a de NO, nas mesmas temperaturas, apesar dos reagentes de alimentação terem sido fornecidos em quantidades equimolares. De acordo com a equação 30 a reação de NO com CO, consome quantidades iguais desses gases. Uma indicação do papel ativo da perovskita no processo catalítico, o oxigênio pode ser provavelmente do bulk da perovskita ou da decomposição do carbonato.

Resultados de ZHANG et al. [20] indicaram que a atividade catalítica para a redução de NO do sistema LaCoO₃ foi melhorada em 20% com a substituição do Co³⁺ pelo Cu²⁺. Os autores atribuíram esta melhora à formação de vacâncias de oxigênio após a incorporação do cobre. As vacâncias de oxigênio mostram um papel importante na redução catalítica

de NO, proporcionando sítios de adsorção para o NO e o CO, bem como promovendo a dissociação de espécies de NO adsorvidos.

Admite-se que a molécula do NO seja adsorvida na superfície da perovskita ganhando um elétron do metal (sítio ativo) formando a espécie nitrosil (NO^-). O oxigênio proveniente da dissociação da molécula do NO é capturado pela vacância de oxigênio e a superfície do material é oxidada. Por sua vez, o metal é reduzido pelo CO, através da transferência do oxigênio do metal oxidado para o carbono. O comportamento do catalisador deve estar relacionado com o estado de oxidação inicial do metal antes da reação (preferencialmente reduzido), sua afinidade com a molécula do NO, como também sua propriedade redox, isto é, a tendência do metal do sítio ativo ser oxidado pelo NO e reduzido pelo CO durante a reação [9].

No sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, Figura 4.17, foi observado que o aumento na quantidade de cobre promoveu um aumento da conversão de NO e CO, na amostra com 10% de cobre foi observada uma maior conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 em temperaturas até 450 °C. Em temperaturas maiores, as amostras com 5 e 10% apresentaram conversões praticamente iguais.

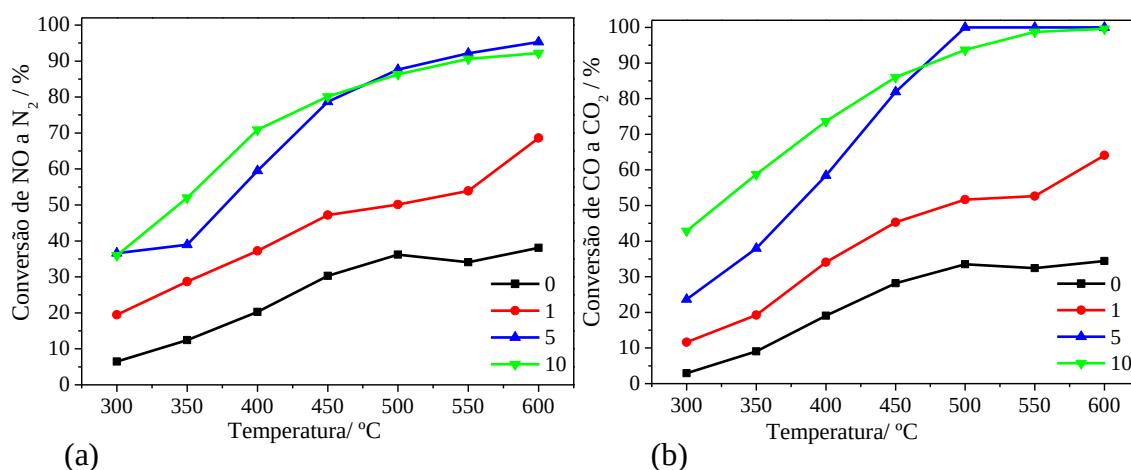


Figura 4.17 – Conversão de (a) NO a N_2 (%) e (b) CO a CO_2 (%) do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$.

No sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$, Figura 4.18, o comportamento foi semelhante ao sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, ou seja, com o aumento da temperatura de reação houve um aumento na conversão de NO. A amostra com 5% de cobre apresentou as maiores conversões de NO a N_2 e de CO a CO_2 , enquanto a 600°C as amostras com 5 e 10% de cobre apresentaram conversões iguais de NO a N_2 que foi de ~91%. Todas as amostras apresentaram conversão ligeiramente maior para a oxidação de CO a CO_2 , comparada à redução de NO a N_2 , provavelmente devido a um aumento na mobilidade dos oxigênios da rede, que se difunde do bulk para a superfície, promovendo a oxidação do CO e regenerando as vacâncias de oxigênio. O aumento da mobilidade dos oxigênios pode também inibir a redução de NO. Neste sentido, estes sistemas apresentaram as menores conversões de NO a N_2 , quando comparadas aos sistemas $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$.

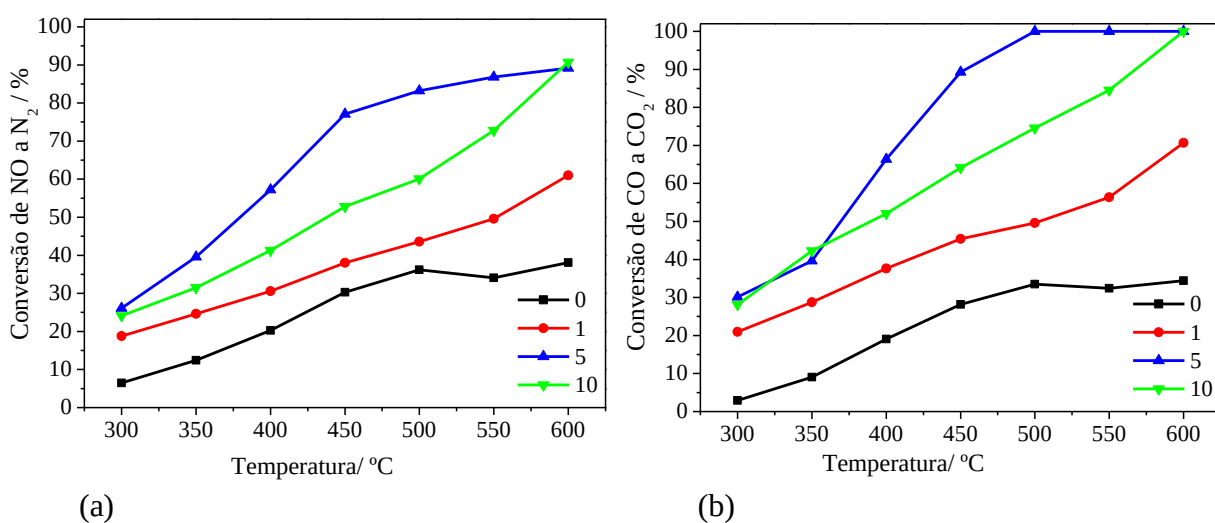


Figura 4.18 – Conversão de (a) NO a N_2 (%) e (b) CO a CO_2 (%) do sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$.

O sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$, Figura 4.19, apresentou comportamento semelhante aos sistemas $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ e $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$.

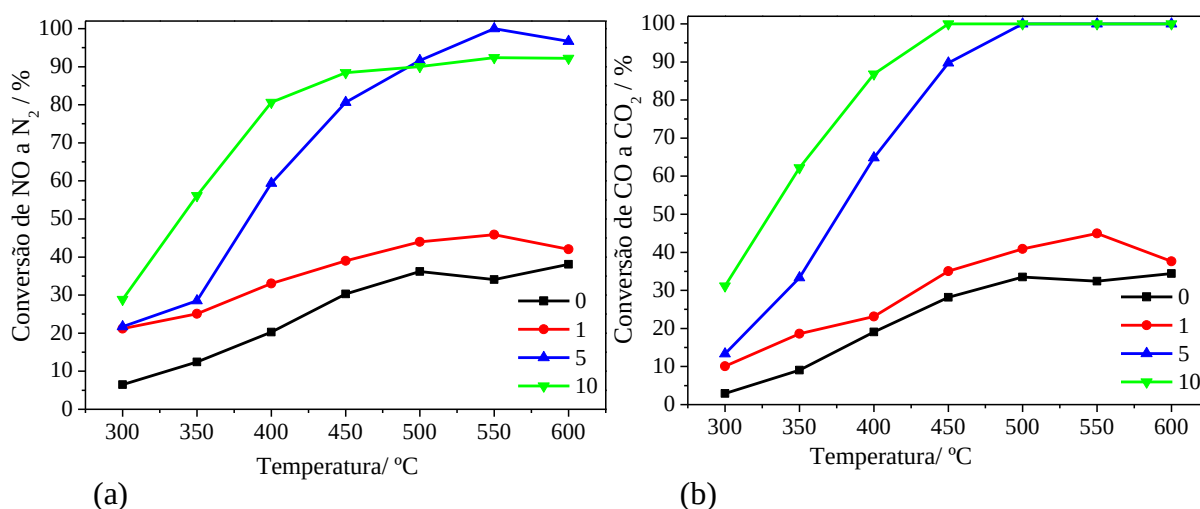


Figura 4.19 – Conversão de (a) NO a N_2 (%) e (b) CO a CO_2 (%) do sistema $Sr_{1-x}Sn_{1-y}Cu_{x+y}O_3$.

O melhor desempenho catalítico obtido foi o da amostra com 5% no $Sr_{1-x}Sn_{1-y}Cu_{x+y}O_3$ a 550 °C com uma conversão catalítica de 100% de NO a N_2 e 100% de CO a CO_2 . Este resultado foi tão bom quanto, ou melhor, ao obtido por ZHANG et al. [20] utilizando $LaCo_{1-x}Cu_xO_3$ e $LaMn_{1-x}Cu_xO_3$, obtidos pelo método da reação no estado sólido, com uma conversão a 450 °C de 97% de NO a N_2 e aproximadamente 100% de CO a CO_2 e 91% de NO a N_2 e 94% de CO a CO_2 , respectivamente. A alta conversão catalítica pode ser atribuída à larga densidade de vacâncias de oxigênio, que proporcionam mais sítios ativos para a adsorção de NO e CO, como também à existência de íons Cu^+ e à reação redox (Cu^+/Cu^{2+}) que beneficiam a adsorção e a redução de NO por CO.

A área superficial não foi um parâmetro determinante para a redução do NO e oxidação do CO, pois foi observado que os catalisadores que apresentaram melhores conversões de NO em N_2 e CO a CO_2 não foram os que apresentaram melhores áreas superficiais. Este resultado mostrou que outros fatores foram importantes para um bom desempenho catalítico,

como os defeitos estruturais, mais especificadamente as vacâncias de oxigênio.

4.2.2 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho após os testes catalíticos

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos sistemas $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ (x , y ou $x+y = 1$; 5 e 10 % em mol de cobre), após a reação para a redução de NO na presença de CO, são apresentados nas Figuras 4.20 a 4.22. Foram observadas, nos espectros $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$, mudanças no perfil das bandas, quando comparado com os espectros antes da reação. Em todos os sistemas foi observado um comportamento semelhante.

As bandas observadas em torno de 480, 800, 1070 e 1630 cm^{-1} são atribuídas à sílica amorfa, utilizada como diluente do catalisador para o processo catalítico. As bandas referentes a carbonato de estrôncio, em torno de 1460 cm^{-1} , aumentam de intensidade. Em todos os sistemas (Figuras 4.20 - 4.22) foi observado que as bandas em torno de 660 e 540 cm^{-1} referentes ao modo de estiramento diminuem fortemente de intensidade após a reação de NO na presença de CO. Acredita-se que seja devido a um aumento na desordem a curto alcance promovido pela adsorção das moléculas de NO nos octaedros SnO_6 . Este resultado é um indicativo que os octaedros são realmente os sítios de adsorção nas perovskita.

Não foi possível identificar a presença de grupos nitratos e/ou NO na superfície do material nos espectros na região do infravermelho, pois suas bandas características são localizadas em regiões próximas as dos grupos carbonato. Como também devido às espécies se desorverem da superfície do catalisador facilmente.

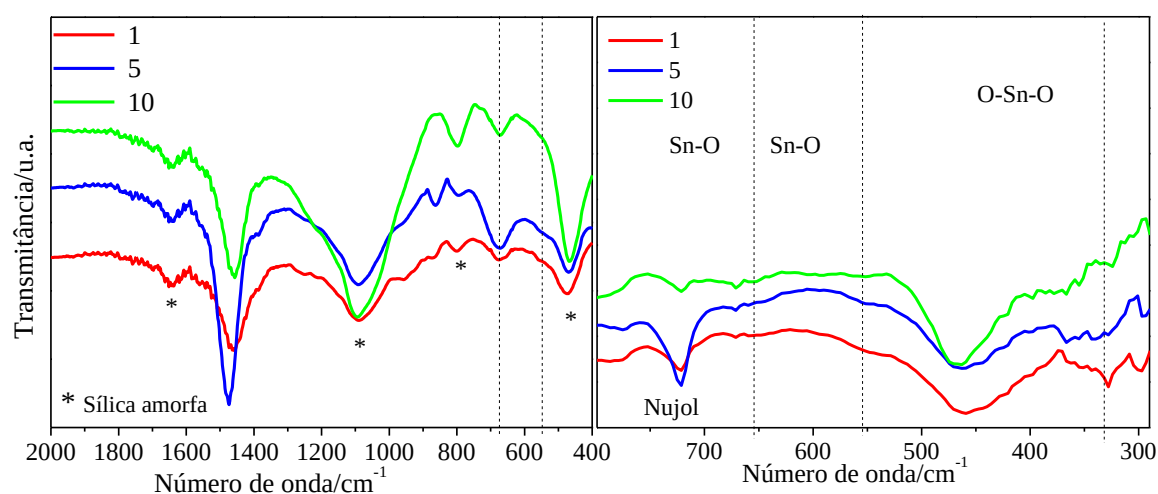


Figura 4.20 – Espectros na região do infravermelho do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ ($x = 1; 5$ e 10 % em mol) calcinados 800°C , após a reação de redução do NO com CO.

Nos sistemas $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ foi observado um comportamento semelhante ao sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, ou seja, a banda referente ao carbonato aumenta relativamente ao pico da perovskita.

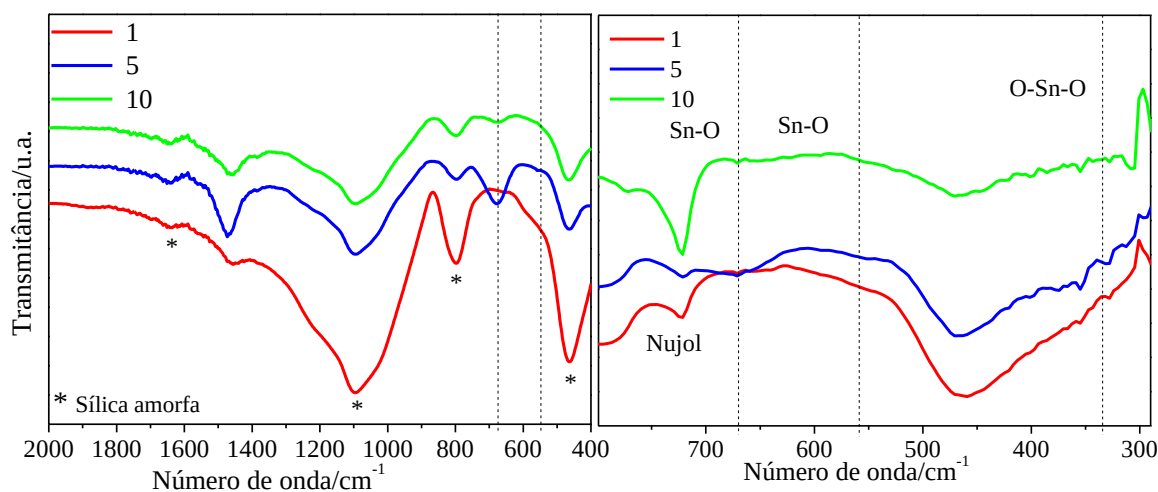


Figura 4.21 – Espectros na região do infravermelho do sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 1; 5$ e 10 % em mol) calcinados 800°C , após a reação de redução do NO com CO.

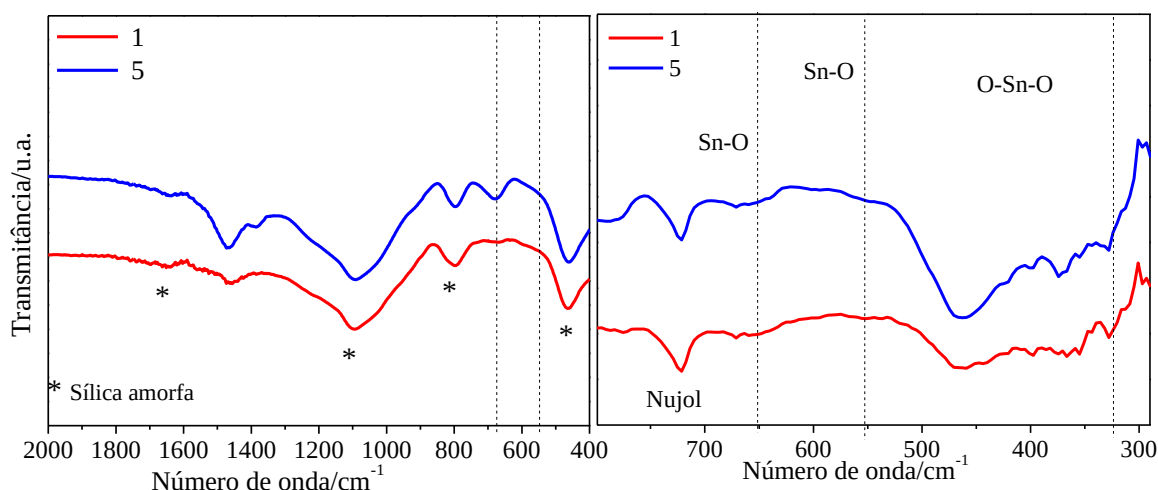


Figura 4.22 – Espectros na região do infravermelho do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ ($x+y = 1; 5$ e 10 % em mol) calcinados 800°C , após a reação de redução do NO com CO.

4.2.3 – Espectroscopia Raman após os testes catalíticos

Os espectros Raman dos sistemas $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ (x , y ou $x+y = 1; 5$ e 10 % em mol de cobre), após a reação para a redução de NO com CO, são apresentados nas Figuras 4.23 a 4.25. Foi observada em todos os espectros uma mudança no perfil das bandas, quando comparado com os espectros antes da reação.

Em todos os sistemas foi observado um comportamento semelhante, as bandas referentes ao carbonato de estrôncio (SrCO_3) em torno de 148 , 180 e 701 cm^{-1} aumentaram de intensidade após a reação de redução do NO na presença do CO e as bandas referentes ao SrSnO_3 , atribuídas ao modo ligação (Sn-O-Sn) em torno de 223 e 253 cm^{-1} diminuíram. Foi observado também que na região acima de 350 cm^{-1} as bandas tornam-se menos definidas, surgindo uma única banda alargada, o que indica um aumento na desordem a curto alcance nos octaedros após a reação,

provavelmente devido à adsorção de NO nos octaedros e mudança nas vacâncias de oxigênio. Com exceção das amostras com 1% de cobre, que não apresentaram mudanças significativas nos espectros Raman.

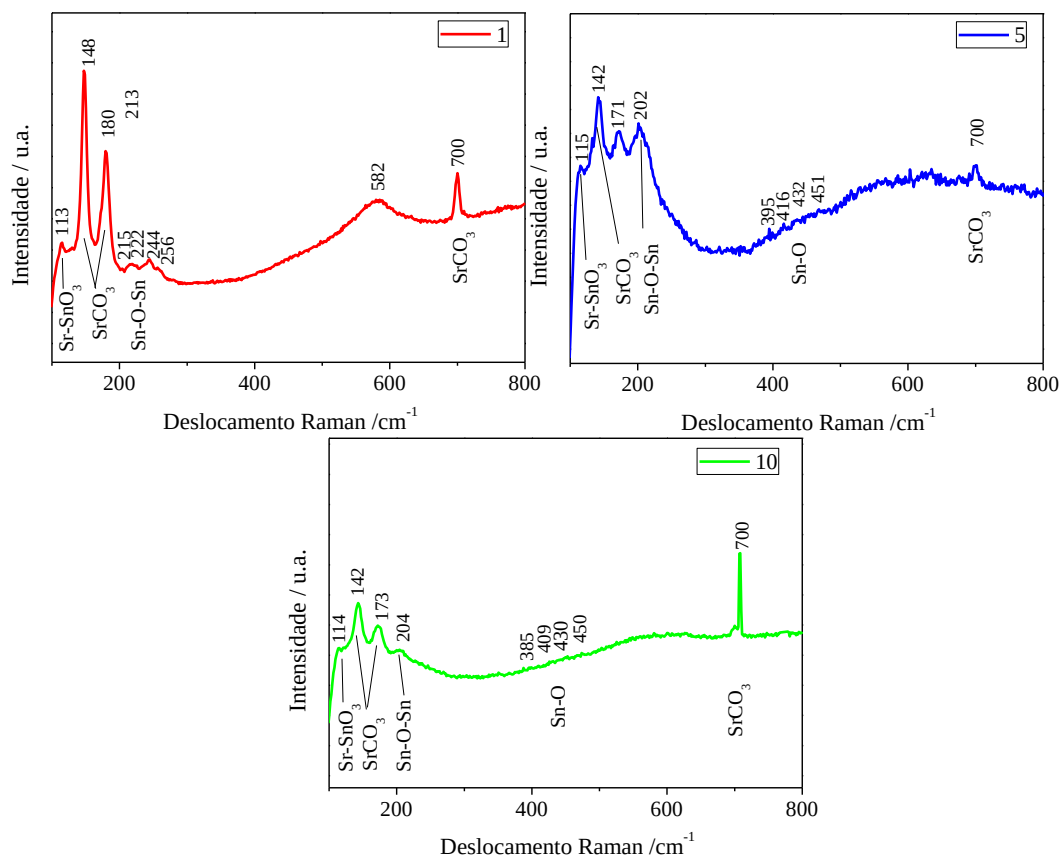


Figura 4.23 – Espectros Raman do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ ($x = 1; 5$ e 10% em mol), calcinados 800°C , após a reação de redução do NO com CO.

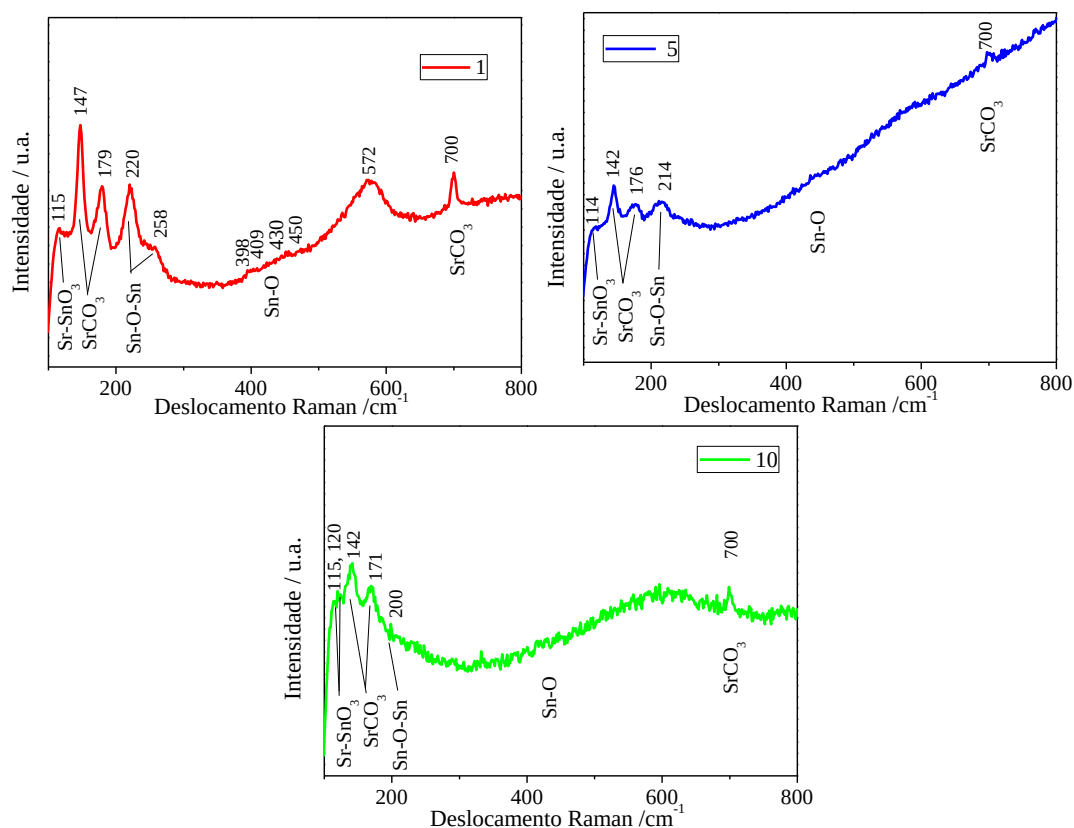


Figura 4.24 – Espectros Raman do sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 1; 5$ e 10% em mol), calcinados $800\text{ }^\circ\text{C}$, após a reação de redução do NO com CO.

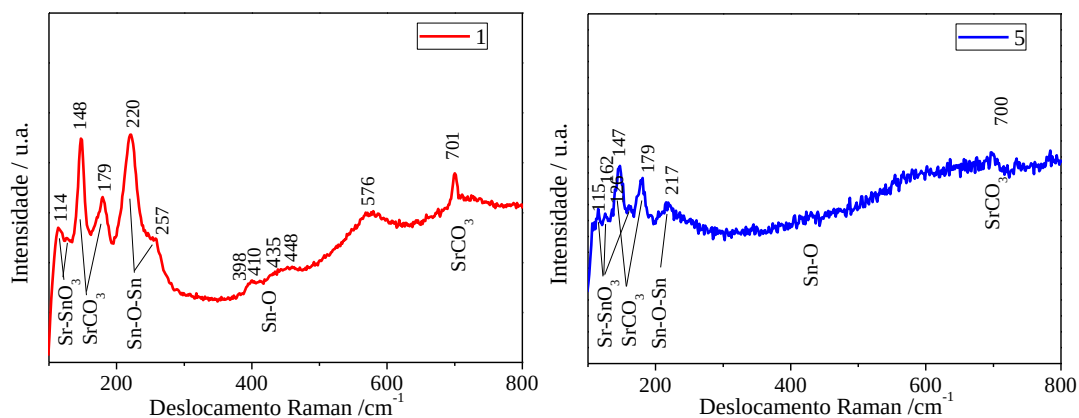


Figura 4.25 – Espectros Raman do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ ($x+y = 1, 5$ e 10% em mol), calcinados $800\text{ }^\circ\text{C}$, após a reação de redução do NO com CO.

4.2.4 – Difração de Raios –X (DRX)

Os difratogramas de raios-X das amostras com 5% de cobre em todos os sistemas após a reação para a redução de NO com CO, são apresentados nas Figuras 4.26 a 4.28. Foi observada uma diminuição nas intensidades dos picos referentes à estrutura perovskita ortorrômbica. Foi observada também a formação mais acentuada das fases secundárias referentes ao carbonato de estrôncio (SrCO_3) e da cassiterita (SnO_2), corroborando os resultados de espectroscopia de infravermelho e Raman.

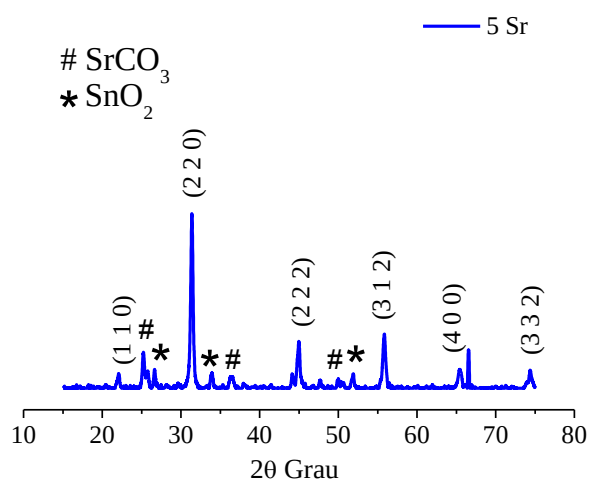


Figura 4.26 – Difratogramas de Raios-X da amostra $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ (x = 5 % em mol), calcinado 800 °C, após a reação de redução do NO com CO.

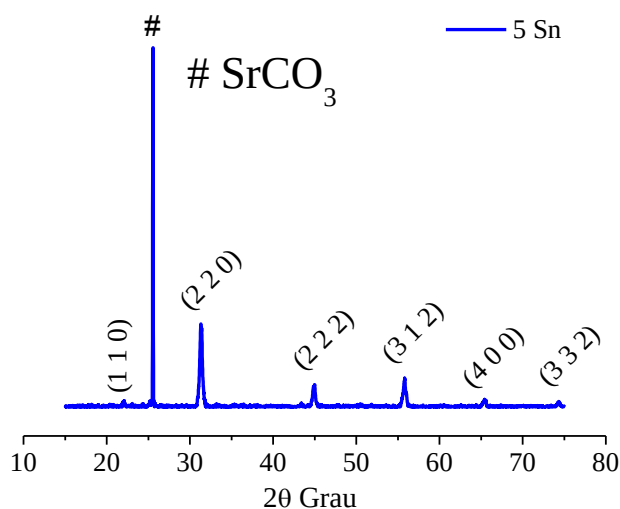


Figura 4.27 – Difratogramas de Raios-X do sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ (y = 5 % em mol), calcinado 800 °C, após a reação de redução do NO com CO.

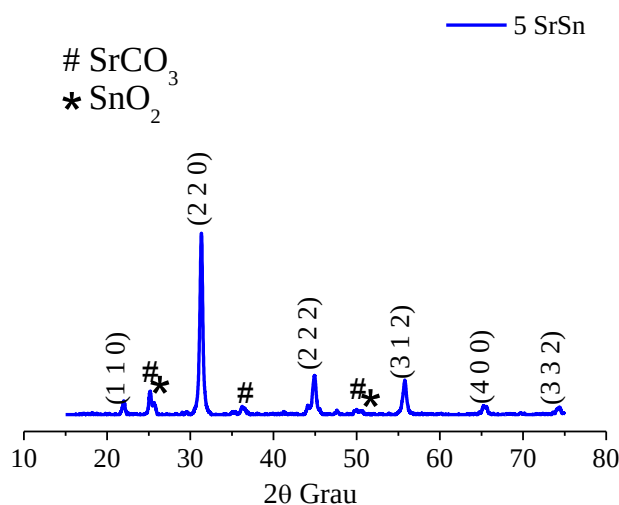
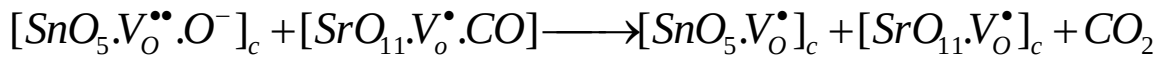
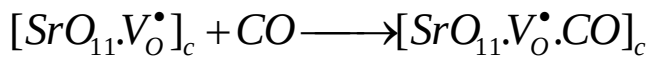
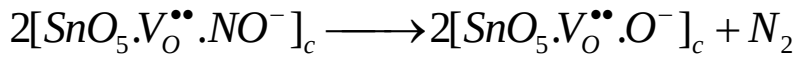
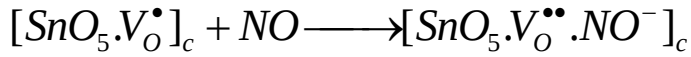


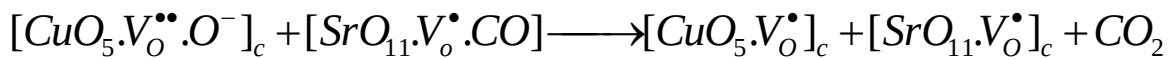
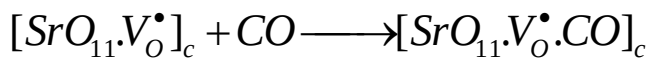
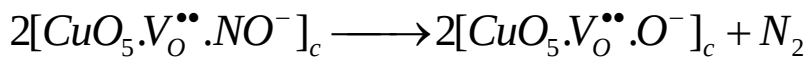
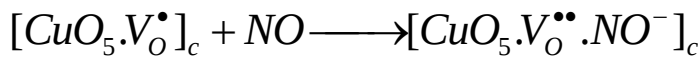
Figura 4.28 – Difratoogramas de Raios-X do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ ($x+y = 5\%$ em mol), calcinado $800\text{ }^\circ\text{C}$, após a reação de redução do NO com CO

Baseado nos resultados obtidos foi possível sugerir um mecanismo reacional de adsorção das moléculas de NO. Em todos os sistemas acredita-se que a molécula de NO seja adsorvida nos clusters $[\text{SnO}_5, \text{V}_\text{O}^\bullet]_\text{c}$, que doam um elétron para as moléculas do NO formando NO^- (nitrosil), que de acordo com a literatura é a espécie mais ativa para a decomposição de NO [84]. A molécula, ao adsorver nos clusters $[\text{SnO}_5, \text{V}_\text{O}^\bullet]_\text{c}$, promove a formação de clusters $[\text{SnO}_5, \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]_\text{c}$. A ligação (N–O) da espécie nitrosil é enfraquecida, quebrada e em seguida dessorvida na forma de N_2 , sendo que o oxigênio difunde-se até o cluster ficando retido e deixando a espécie oxidada, ou seja, capturado na vacância de oxigênio. A molécula do CO reage com o oxigênio adsorvido no cluster e reduz novamente a espécie, sendo dessorvida na forma de CO_2 , as equações abaixo ilustram melhor o mecanismo de redução do NO com CO. O oxigênio presente na própria perovskita também parece atuar no processo catalítico, levando à oxidação

do CO, formando CO₂, uma vez que essa conversão é, em alguns momentos, maior que a redução do NO a N₂. Esse processo levaria à formação de vacâncias de oxigênio, alterando a simetria dos sítios catiônicos na perovskita.



A inserção do cobre na estrutura cristalina do SrSnO₃ melhorou significativamente a conversão de NO e CO, devido a um aumento na quantidade das vacâncias de oxigênio, como também de novas espécies ativas [CuO₅. V_O[•]]. Acredita-se que o cluster [CuO₅. V_O[•]], tenha uma grande contribuição na redução do NO e na oxidação do CO, por apresentar excelente propriedade redox, que beneficia o processo.



Capítulo V

Conclusões

5.0 – CONCLUSÕES

O método dos precursores poliméricos mostrou-se satisfatório para a obtenção dos pós $\text{SrSnO}_3\text{:Cu}$ com estrutura perovskita, utilizando temperaturas significativamente mais baixas que a reação no estado sólido e em um tempo mais curto e com uma área superficial relativamente alta.

No sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnCu}_x\text{O}_3$ o desdobramento da banda ν_3 ($500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$), foi devido a dois tipos de simetria em torno do estanho. A introdução do cobre promoveu uma maior distorção, devido ao seu maior caráter covalente e também uma maior quantidade de defeitos gerados, especialmente, vacâncias de oxigênio.

O aumento da quantidade do cobre e da temperatura de calcinação promoveu um aumento gradual na absorbância nos espectros de UV-vis, devido ao aumento de transições d-d dos íons Cu^{2+} e o aparecimento de transições proibidas dos íons Cu^+ .

Todos os sistemas dopados mostraram-se promissores no processo de redução do NO e oxidação do CO, obtendo conversões semelhantes ou maiores do que outras perovskita a base de lantânio, obtidos por métodos convencionais.

A área superficial total não foi um parâmetro determinante para a redução do NO e oxidação do CO. Outros fatores foram mais importantes para um bom desempenho catalítico, como os defeitos estruturais.

A inserção do cobre na estrutura cristalina do SrSnO_3 aumentou a formação das vacâncias de oxigênio, que mostrou um papel fundamental para um bom processo catalítico.

A alta conversão catalítica pode ser atribuída à larga densidade de vacâncias de oxigênio, que proporcionam mais sítios ativos para a adsorção de NO e CO, como também à existência de íons Cu^+ e à reação redox ($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$) que beneficiam a adsorção e a redução de NO por CO.

O sistema com melhor conversão catalítica apresenta maior quantidade de vacâncias de oxigênio, como também uma mistura maior de íons $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$.

Os resultados de infravermelho e Raman após a reação de NO com CO indicaram uma mudança na simetria dos octaedros, um indicativo de que as moléculas de NO foram adsorvidas nos octaedros SnO_6 .

Capítulo VI

Sugestões para **trabalhos futuros**

6.0 – Sugestões para trabalhos futuros

Com o intuito de melhorar a compreensão desses catalisadores estudados é interessante realizar análises complementares.

- ❖ Realizar as análises de XPS e TPR, para avaliar o estado de oxidação do cobre e entender melhor as espécies que participaram do processo catalítico.
- ❖ Realizar testes catalíticos para o abatimento de NO com CO, na presença de oxigênio e vapor de água, simulando um processo semelhante ao industrial em unidades de craqueamento catalítico em fluxo (FCC), de refinarias de petróleo.

Capítulo VII

Anexos

7.0 - Anexo A

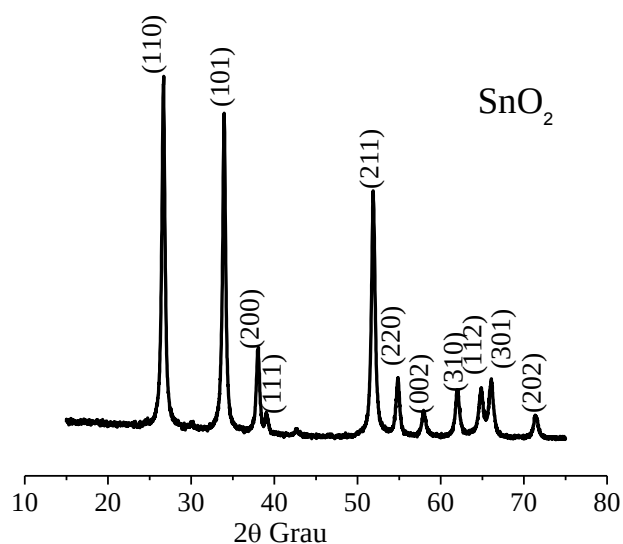


Figura 7.1 – Difratoogramas de Raios-X do citrato de estanho calcinado a 700 °C.

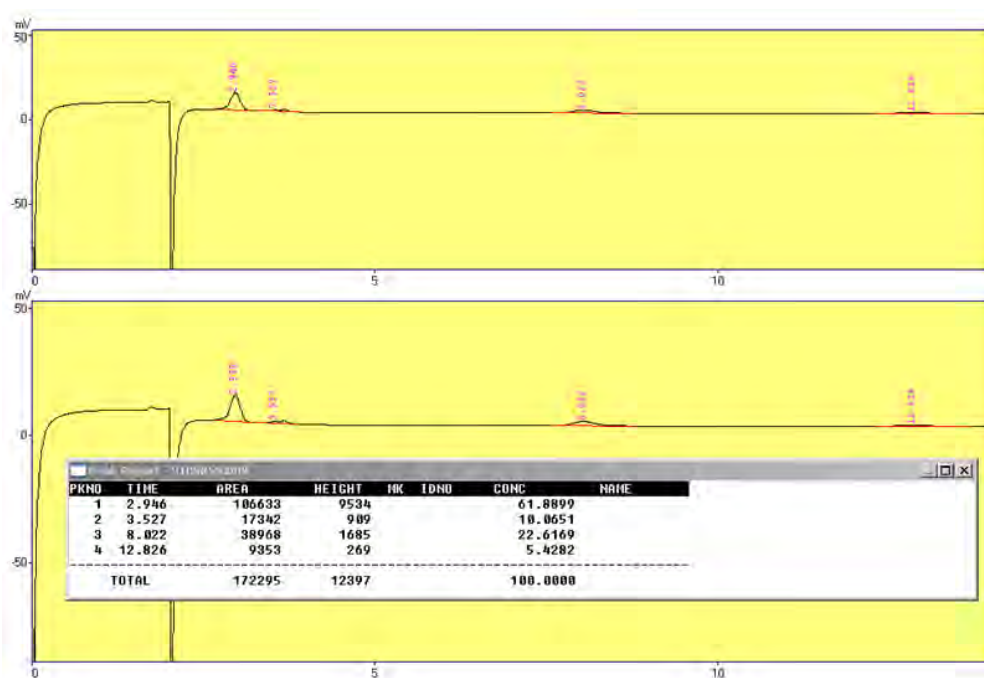


Figura 7.2 – Perfil cromatográfico da amostra $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Cu}_{x+y}\text{O}_3$ ($x+y = 10\%$ em mol), calcinado 800 °C.

Capítulo VIII

Referências

Bibliográficas

8.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 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.
- 2 IRFAN, M. F., GOO, J. H., KIM, S. D. Co₃O₄ based catalysts for NO oxidation and NO_x reduction in fast SCR process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 78, 267–274, 2008.
- 3 CÔNSUL, J. M. D., THIELE, D., VESES, R. C., BAIBICH, I. M., DALLAGO, R. M. Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio. *Química. Nova*, 27:3, 432-440, 2004.
- 4 ABDULHAMID, H., FRIDELL, E., SKOGLUNDH, M. The reduction phase in NO_x storage catalysis: Effect of type of precious metal and reducing agent. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62, 319–328, 2006.
- 5 HADJIIVANOV, K., KLISSURSKI, D., RAMIS, G., BUSCA, G. Fourier transform IR study of NO, adsorption on a CuZSM-5 DeNO_x catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 7, 251-267, 1996.
- 6 ZHU, J., THOMAS, A. Perovskite-type mixed oxides as catalytic material for NO removal. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92, 225–233, 2009.
- 7 ZHANG, R., VILLANUEVA, A., ALAMDARI, H., KALIAGUINE, S. Cu and Pd-substituted nanoscale Fe-based perovskites for selective catalytic reduction of NO by propene. *Journal of Catalysis*, 237, 368–380, 2006.
- 8 LIMA, S. M. Preparação e aplicação de óxidos tipo perovskita La_{1-x}Ce_xNiO₃ e La_{1-x}Ca_xNiO₃ para obtenção de gás de síntese a partir do metano. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- 9 GARCIA, J. S. Perovskitas preparadas pelo método do citrato como catalisadores para a reação de redução de NO com CO. Dissertação de mestrado. Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- 10 HODJATI, S., VAEZZADEH, K., PETIT, 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, 2000.
- 11 JELIĆ, D., TOMIĆ-TUCAKOVIĆ, B., MENTUS, S., A kinetic study of copper (II) oxide powder reduction with hydrogen, based on Thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, 521, 211– 217, 2011.
- 12 BUSCA, G., LARRRUBIA, M. A., ARRIGHI, L., RAMIS, G.. Catalytic abatement of NO_x: Chemical and mechanistic aspects. *Catalysis Today*, 107-108, 139-148, 2005.
- 13 SOUSA, C.D.C. Síntese e modificação com ferro de zeólita ferrierita visando a redução catalítica de NO_x com propano. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro-RJ, 2007.
- 14 ROY, S., HEGDE, M.S., MADRAS, G. Catalysis for NO_x abatement. *Applied Energy*, 86, 2283–2297, 2009.
- 15 JIANG, Z, HUANG, W. TAN, D. ZHAI, R., BAO, X.. Surface chemistry of NO and NO₂ on the Pt(110)-(1x2)surface: A comparative study. *Surface Science* 600, 4860–4869, 2006.
- 16 GOMEZ-GARCIA, M.A., 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.

-
- 17 ISHIHARA, T., ANDO, M., SADA, K., TAKIISHI, K., YAMADA, K., NISHIGUCHI, H., TAKITA Y. Direct decomposition of NO into N₂ and O₂ over La(Ba)Mn(In)O₃ perovskite oxide. *Journal of Catalysis*, 220, 104–114, 2003.
- 18 LEONTIOU, A.A., LADAVOS, A.K., POMONIS, P.J. Catalytic NO reduction with CO on La_{1-x}Sr_x(Fe³⁺/Fe⁴⁺)O_{3±δ} perovskite-type mixed oxides ($x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.40, 0.60, 0.70, 0.80,$ and 0.90). *Applied Catalysis A: General*, 241, 133–141, 2003.
- 19 ZHU, J., ZHAO, Z., XIAO, D., LI, J., YANG, X., YUEWU. Study of La_{2-x}Sr_xCuO₄ ($x = 0.0, 0.5, 1.0$) catalysts for NO+CO reaction from the measurements of O₂-TPD, H₂-TPR and cyclic voltammetry. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 238, 35–40, 2005.
- 20 ZHANG, R., VILLANUEVA, A., ALAMDARI, H., KALIAGUINE, S. Reduction of NO by CO over nanoscale LaCo_{1-x}Cu_xO₃ and LaMn_{1-x}Cu_xO₃ perovskites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 258, 22–34, 2006.
- 21 TERAOKA, Y., NII, H., KAGAWA, S., JANSSON, K., NYGREN, M. Influence of the simultaneous substitution of Cu and Ru in the perovskite-type (La,Sr)MO₃ (M=Al, Mn, Fe, Co) on the catalytic activity for CO oxidation and CO–NO reactions. *Applied Catalysis A: General*, 194 –195, 35–41, 2000.
- 22 LIMA, R.K.C. Perovskitas contendo Lantânio, ferro e cobalto-melhoramento de propriedades texturais via síntese por nanomoldagem e avaliação como catalisadores na redução de NO com CO. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos- SP, 2008.
- 23 ZHANG, R., VILLANUEVA, A., ALAMDARI, H., KALIAGUINE, S. Catalytic reduction of NO by propene over LaCo_{1-x}Cu_xO₃ perovskites synthesized by reactive grinding. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64, 220–233, 2006.
- 24 ALIFANTI, M., FLOREA, M., SOMACESCU, S., PARVULESCU, V. I., Supported perovskites for total oxidation of toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 60, 33-39, 2005.
- 25 CUNHA, J. D., MELO, D. M. A., MARTINELLI, A. E., MELO, M. A. F., MAIA, I., CUNHA, S. D., Ceramic pigment obtained by polymeric precursors. *Dyes and Pigments*, 65, 11-14, 2005.
- 26 AMADO, R. S., MALTA, L. F. B., GARRIDO, F. M. S., MEDEIROS, M. E. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. *Química Nova*, 30, 189-197, 2007.
- 27 ZHANG, W.F., TANG, J., YE, J. Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO₃ perovskite. *Chemical Physics Letters*, 418, 174–178, 2006.
- 28 HUR, S.G., KIM, T.W., HWANG, S., CHOY, J. Influences of A- and B-site cations on the physicochemical properties of perovskite-structured A(In_{1/3}Nb_{1/3}B_{1/3})O₃ (A = Sr, Ba; B= Sn, Pb) photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 183, 176–181, 2006.
- 29 BARBERO, B.P., GAMBOA, J.A., CADU'S, L.E. Synthesis and characterisation of La_{1-x}Ca_xFeO₃ perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 65, 21–30, 2006.
- 30 SZABO, V., BASSIR, M., GALLOT, J.E., NESTE, A.V., KALIAGUINE, S. Perovskite-type oxides synthesised by reactive grinding Part III. Kinetics of *n*-hexane oxidation over LaCo_(1-x)Fe_xO₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 265–277, 2003.
- 31 AGHABOZORG, H.R., SAKAKINI, B.H., ROBERTS, A.J., VICKERMAN J.C., FLAVELL, W.R. Catalytic properties of SrSn_{1-x}Sb_xO₃ in methanol oxidation. *Catalysis Letters*, 39, 97-104, 1996.
- 32 FENG, L.M., JIANG, L.Q., ZHU, M., LIU, H.B., ZHOU, X., LI, C.H. Formability of ABO₃ cubic perovskites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 967–974, 2008.
-

- 33 CIAMBELLI, P., CIMINO, S., LASORELLA, G., LISI, L., ROSSI, S., FATICANTI, M., MINELLI, G., PORTA, P. Applied CO oxidation and methane combustion on $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ perovskite solid solutions Catalysis B: Environmental, 37, 231–241, 2002.
- 34 FERRI, D., FORNI, L., DEKKERS, M.A.P., NIEUWENHUY, B.E. NO reduction by H_2 over perovskite-like mixed oxides. Applied Catalysis B: Environmental, 16, 339–345, 1998.
- 35 SOARES, A.B., SILVA, P.R.N., FREITAS, J.C.C., ALMEIDA, C.M. Estudo da oxidação total do etanol usando óxidos tipo perovskita LaBO_3 (B= Mn, Ni, Fe). Química Nova, 30-5, 1061-1066, 2007.
- 36 LIU, Z., LU, Z., HUANG, X., XU, D., SUI, Y., MIAO, J., HE, T., DONG, D., ZHU, R., LIU, Y., SU, W., Formation and Characterization of $\text{PrGa}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ Synthesized by a Citric Acid Method. Journal of Alloys and Compounds, 393, 274–278, 2005.
- 37 SOUZA, M.A.F., CANDEIA, R.A., LIMA, S.J.G., SANTOS, M.R.C., SANTOS, I.M.G., LONGO, E. AND SOUZA, A.G., Thermal And Structural Characterization Of $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ Obtained By Polymeric Precursor Method. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 79, 407–410, 2005.
- 38 UDAWATTE, C.P., KAKIHANA, M., YOSHIMURA, M., Low temperature synthesis of pure SrSnO_3 and the $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{SnO}_3$ solid solution by the polymerized complex method. Solid State Ionics, 128, 217–226, 2000.
- 39 MELO, D. S., MARINHO, E. P., SOLEDADE L.E.B., MELO, D.M.A., LIMA S.J.G., LONGO, E., SANTOS, I.M.G., SOUZA, A.G. Lanthanum-based perovskites obtained by the polymeric precursor method. Journal Materials Science, 43, 551–556, 2008.
- 40 TIEN-THAO, N., ALAMDARI, H., ZAHEDI-NIAKI, M.H., KALIAGUINE, S. $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ perovskite catalysts for higher alcohol synthesis. Applied Catalysis A: General, 311, 204–212, 2006.
- 41 PEREZ, O. A. G., Estudos Estruturais a Baixas Temperaturas em Compostos com Estrutura Perovskita. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Física. UNICAMP-SP, 2000.
- 42 SILVA, P. R. N., Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. Química Nova, 27, 35–41, 2004.
- 43 BEURMANN, P.S., THANGADURAI, V., WEPPNER, W. Phase transitions in the SrSnO_3 – SrFeO_3 solid solutions: X-ray diffraction and Mossbauer studies. Journal of Solid State Chemistry, 174, 392–402 2003.
- 44 ALIFANTI, M., KIRCHNEROVA, J., DELMON, B., KLVANA, D. Methane and propane combustion over lanthanum transition-metal perovskites: role of oxygen mobility. Applied Catalysis A: General, 262, 167–176, 2004.
- 45 VILLEGAS, A. E. C., Ordenamento Magnético e de carga nos compostos NdNiO_3 e EuNiO_3 . Tese de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Física. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/RJ, 2006.
- 46 STOKES, H. T., KISI, E. H., HATCH, D. M. AND HOWARD, C. J., Group-theoretical analysis of octahedral tilting in ferroelectric perovskites. Acta Crystallographica B, 58, 934–938, 2002.
- 47 MAGYARI-KOPE, B., VITOS, L., JOHANSSON, B. AND KOLLAR, J., Parametrization of perovskite structures: an ab initio study. Acta Crystallographica B, 57, 491–496, 2001.
- 48 MIZOGUCHI, H.; ENG, H.W. E WOODWARD, P.M. Probing the Electronic Structures of Ternary Perovskite and Pyrochlore Oxides Containing Sn^{4+} or Sb^{5+} . Inorg Chem., 43, 5, 2004.
- 49 CAGIGAS, J.A. M. Síntese e Caracterização do sistema BiFeO_3 dopado com terras raras (La, Gd). Dissertação de mestrado. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF/MCT, Rio de Janeiro-RJ, 2009.

- 50 HORIUCHI, H., SHISHIDO, T., SAITOW, A., TANAKA, M., HOSOYA, S. Perovskite-type BaXO_3 : its structural control by selection of ionic radius of X. *Materials Science and Engineering A*, 312, 237–243, 2001.
- 51 CHRISTOPHER, J. H., STOKES, H. T. Octahedral tilting in cation-ordered perovskites ± a group-theoretical analysis. *Acta Crystallographica B*, 60, 674-684, 2004.
- 52 JUNQUEIRA, A. C. Estudo de interações hiperfinas em óxidos perovskitas do tipo $\text{La}(\text{MT})\text{O}_3$ (MT = metais de transição Fe, Cr, Mn e Co). Tese de doutorado. São Paulo-SP, 2004.
- 53 GOODWIN, A.L., REDFERN, S.A.T., DOVE, M.T. Ferroelectric nanoscale domains and the 905 K phase transition in SrSnO_3 : A neutron total-scattering study. *Physical review B*, 76, 174114, 2007.
- 54 TARRIDA, M. LARGUEM, H. MADON, M. Structural investigations of $(\text{Ca},\text{Sr})\text{ZrO}_3$ and $\text{Ca}(\text{Sn},\text{Zr})\text{O}_3$ perovskite compounds. *Phys.Chem.Minerals*, 36, 403-413, 2009.
- 55 MOUNTSTEVENS, E. H. ATTFIELD, J. P. AND REDFERN, S. A. T. Cation-size control of structural phase transitions in tin perovskites. *Journal Phys.: Condens. Matter*, 15, 8315–8326, 2003.
- 56 GRAVINA, É. G. Cristaloquímica de Minerais Ricos em Titânio: Perovskita e Ti-granada da Região de Tapira, MG. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte-MG, 2009.
- 57 ZHANG-STEENWINKEL, Y., VAN DER ZANDE, L.M., CASTRICUM, H.L., BLIEK, A. Step response and transient isotopic labelling studies into the mechanism of CO oxidation over $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$ perovskite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 54, 93–103, 2004.
- 58 HADJARAB, A. B. BOUGUELIA, M. T. Synthesis, physical and photo electrochemical characterization of La-doped SrSnO_3 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 1491–1499, 2007.
- 59 AZAD, A. M. HON, N. C. Characterization of BaSnO_3 -based ceramics: Part 1. Synthesis, processing and microstructural development. *Journal of Alloys and Compounds*, 270, 95–106, 1998.
- 60 NASCIMENTO, M. R. Síntese e Caracterização Catalítica do Sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$. Tese de doutorado. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2007.
- 61 ZIDI, N. OMEIRI, S. HADJARAB, B. BOUGUELIA, A. AKROUN, A. TRARI, M. Transport properties and photoelectrochemical characterization of oxygen-deficient ASnO_3 (A= Ca, Sr and Ba). *Physica: B*, 405, 3355–3359, 2010.
- 62 NASCIMENTO, C. F. Propriedades estruturais, microestruturais e elétricas da cerâmica BaSnO_3 . Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 2009.
- 63 ZHANG, W. TANG, J. AND YE, J. Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO_3 (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts. *Journal Materials Research*, 22: 7, 2007.
- 64 BOHNEMANN, J. LIBANORI, R. MOREIRA, M. L. LONGO, E. High-efficient microwave synthesis and characterisation of SrSnO_3 . *Chemical Engineering Journal*, 155, 905–909, 2009.
- 65 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 SrSnO_3 . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97, 179–183, 2009.
- 66 GLERUP, M. KNIGHT, K. S. POULSEN, F. W. High temperature structural phase transitions in SrSnO_3 perovskite. *Materials Research Bulletin*, 40, 507–520, 2005.
- 67 PENG, X., LIN, H., SHANGGUAN, W., HUANG, Z. Surface Properties and Catalytic Performance of $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ for Simultaneous Removal of NO_x and Soot. *Chem. Eng. Technol.*, 30-1, 99–104, 2007.

- 68 TIEN-THAO, N., ALAMDARI, H., KALIAGUINE, S. Characterization and reactivity of nanoscale $\text{La}(\text{Co,Cu})\text{O}_3$ perovskite catalyst precursors for CO hydrogenation. *Journal of Solid State Chemistry*, 181, 2006–2019, 2008.
- 69 GIANNAKAS, A.E. LEONTIOU, A.A. LADAVOS, A.K. POMONIS, P.J. Characterization and catalytic investigation of NO + CO reaction on perovskites of the general formula $\text{La}_x\text{M}_{1-x}\text{FeO}_3$ (M = Sr and/or Ce) prepared via a reverse micelles microemulsion route. *Applied Catalysis A: General*, 309 254–262, 2006.
- 70 ZHANG, R. ALAMDARI, H. KALIAGUINE, S. Fe-based perovskites substituted by copper and palladium for NO+ CO reaction. *Journal of Catalysis*, 242, 241–253, 2006.
- 71 TANABE, E. Y. ASSAF, E. E. Óxidos do tipo perovskita para reação de redução de NO com CO. *Química. Nova*, 32:5, 1129-1133, 2009.
- 72 HE, H. LIU, M. DAI, H. QIU, W., ZI, X. An investigation of NO/CO reaction over perovskite-type oxide $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$ (B = Cu or Ag) catalysts synthesized by reverse microemulsion. *Catalysis Today*, 126, 290–29, (2007).
- 73 DAI, H., HE, H., LI, P., GAO, L., CHAK-TONG, A. The relationship of structural defect–redox property–catalytic performance of perovskites and their related compounds for CO and NO_x removal. *Catalysis Today*, 90, 231–244, 2004.
- 74 VIEIRA, F.T.G. Perovskitas à base de $\text{SrSnO}_3\text{:Fe}$ para aplicação na redução de NO_x. Tese de doutorado. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB, 2011.
- 75 CHEN, D. AND YE, J. SrSnO_3 Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties. *Chemistry Material*, 19, 4585-4591, 2007.
- 76 WANG, S. LU, M. ZHOU, G. ZHOU, Y. ZHANG A. YANG, Z. Systematic investigations into SrSnO_3 nanocrystals (I) synthesis by using combustion and coprecipitation methods. *Journal of Alloys and Compounds*, 432, 265–268, 2007.
- 77 KAKIRANA, M., YOSHIMURA, M., Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymerized Complex Method. *Journal Buletin Chemical Society Japan*, 72: 1427-1443, 1999.
- 78 AZAD, A.-M. SHYAN, L. L. W. YEN, P. T. Synthesis, processing and microstructural characterization of CaSnO_3 and SrSnO_3 ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 282, 109–124, 1999.
- 79 THANGADURAI, V. BEURMANN, P. S. WEPPNER, W. Mixed oxide ion and electronic conductivity in perovskite-type SrSnO_3 by Fe substitution. *Materials Science and Engineering B*, 100, 18-22, 2003.
- 80 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. PIZANIE, P.S. SOLEDADE, L.E.B. SOUZA, A.G. SANTOS, I.M.G. Influence of the modifier on the short and long range disorder of stannate perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*, 476, 507–512, 2009.
- 81 TAI, L.W.; LESSING, P.A., Modified-intermediate processing of perovskite powders: Part II: Processing for fine, nonagglomerated Sr-doped lanthanum chromites powders. *Journal of Materials Research*, 7: 511-519, 1992.
- 82 POPA M., FRANTTI, J., KAKIHANA, M., Lanthanum ferrite LaFeO_{3+d} nanopowders obtained by the polymerizable complex method. *Solid State Ionics*, 154- 155: 437-445, 2002.

- 83 TAUC, J. WOOD, D.L. Weak absorption Tails in amorphous semiconductors. *Physical Review B*, 5, 3144-3151, 1972.
- 84 VIEIRA, D. C., CARDOSO, C. X., DURAN, R. M. Análises térmicas e processo de sinterização da cerâmica $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ dopada com CuO. *Quimica Nova*, 32-7, 1704-1709, 2009.
- 85 NYQUIST, R. A. e KAGEL, R. O. *Infrared Spectra Inorganic Compounds*, Academic Press, New York, Inc. 1971.
- 86 NAKAMOTO, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, New York, 1980.
- 87 LU, W. SCHMIDT, H. Lyothermal synthesis of nanocrystalline BaSnO_3 powders. *Ceramics International*, 34, 645–649, 2008.
- 88 KARLSSON, M. MATIC, A. KNEE, C. S. AHMED, I. S. ERIKSSON, G. AND BORJESSON, L. Short-Range Structure of Proton-Conducting Perovskite $\text{BaIn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$ ($x = 0-0.75$). *Chem. Mater.*, 20, 3480–3486, 2008.
- 89 LAST, J.T. Infrared-absorption studies on barium titanate and related materials. *Physical review*, 105:6, 1740-1750, 1956.
- 90 GAO, F. WANG, X. L. FARHOUDI, M. M. AND LEWIS, R. A. Infrared-Active Phonons of Perovskite $\text{HoMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.8$). *Ieee Transactions On Magnetics*, 41;10, 2763, 2005.
- 91 PERRY, C.H. MCCARTHY, D.J. RUPPRECHT, G. Dielectric dispersion of some perovskite zirconates. *Physical review*, 138:5A, 1537-1538, 1965.
- 92 CERDÀ, J. ARBIOL, J. DEZANNEAU, G. DÍAZ, R. MORANTE, J.R. Perovskite-type BaSnO_3 powders for high temperature gas sensor applications. *Sensors and Actuators B*, 84, 21–25, 2002.
- 93 MOREIRA, E. HENRIQUES, J.M. AZEVEDO, D.L. CAETANO, E.W.S. FREIRE, V.N. ALBUQUERQUE, E.L. Structural, optoelectronic, infrared and Raman spectra of orthorhombic SrSnO_3 from DFT calculations. *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 921–928, 2011.
- 94 LIN, C.-C. and LIU, L.-G. Post-aragonite phase transitions in strontianite and cerussite-a high-pressure Raman Spectroscopic study. *Journal Physical Chemistry Solids*, 58- 6, 977-987, 1997.
- 95 LIU, Z.C. CHEN, H.R. HUANG, W.M. GU, J.L. BU, W.B. HUA, Z.L. SHI, J.L. Synthesis of a new SnO_2 /mesoporous silica composite with room-temperature photoluminescence. *Microporous and Mesoporous Materials*, 89, 270–275, 2006.
- 96 RAJYASREE, CH., RAO, D. K. Spectroscopic investigations on alkali earth bismuth borate glasses doped with CuO. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 836–841, 2011.
- 97 RAO, L. S. REDDY, M. S. RAO, D. K. VEERAIHAH, N. Influence of redox behavior of copper ions on dielectric and spectroscopic properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{CuO}$ glass system. *Solid State Sciences*, 11, 578–587, 2009.
- 98 MESÍKOVÁ ZANETA, PETRA SULCOVÁ AND M. TROJAN. Synthesis and description of $\text{SrSn}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{O}_3$ perovskite pigments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91:1, 163–166, 2008.
- 99 DAZHI, W. SHULIN, W. JUN, C. SUYUAN, Z. FANGQING, L. Microstructure of SnO_2 . *Physical review B*, 49:20, 14282-14285, 1994.
- 100 PETIT, C. TEYMOURIL, M. ROGERL, A.C. REHSPRINGER, J.L. HILAIREI, L. KIENNEMANN, A. Preparation and characterization of ASnO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$ or Ba) tin compounds for

methane oxidative coupling. Preparation of catalysts. VI, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, 607-616, 1995.