



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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PEROVSKITAS DE $\text{SrSnO}_3\text{:Fe}$ DEPOSITADAS SOBRE SUPORTES COMERCIAIS PARA REDUÇÃO DE NO COM CO

GUILHERME LEOCÁRDIO LUCENA DOS SANTOS



JOÃO PESSOA – PB – BRASIL
FEVEREIRO/2013



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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PEROVSKITAS DE $\text{SrSnO}_3\text{:Fe}$ DEPOSITADAS SOBRE SUPORTES COMERCIAIS PARA REDUÇÃO DE NO COM CO

Guilherme Leocárdio Lucena dos Santos*

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química
da Universidade Federal da Paraíba, em
cumprimento as exigências para obtenção
do Título de Mestre em Química.
Área de Concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

2º Orientador: Prof. Dr. Ary da Silva Maia

* Bolsista



JOÃO PESSOA – PB – BRASIL

FEVEREIRO/2013

S237p Santos, Guilherme Leocárdio Lucena dos.
Perovskitas de SrSnO_3 : Fe depositadas sobre suportes comerciais para redução de NO com Co / Guilherme Leocárdio Lucena dos Santos.-- João Pessoa, 2013.
109f. : il.
Orientadores: Iêda Maria Garcia dos Santos, Ary da Silva Maia
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN
1. Química Inorgânica. 2. Perovskitas. 3. Catalisadores.
4. Suportes catalíticos. 5. Óxidos de nitrogênio.

UFPB/BC

CDU: 546(043)

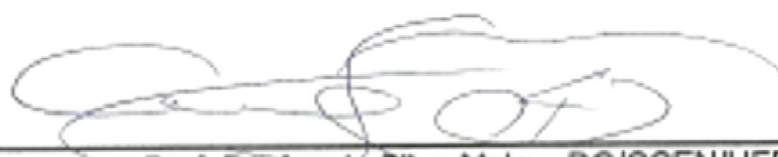
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento as exigências para obtenção do Título de Mestre em Química.

Aprovada em 18 de Fevereiro de 2013.

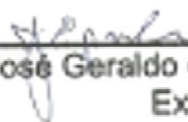
BANCA EXAMINADORA:



Profª. Drª. Iêda Maria Garcia dos Santos – DQ/CCEN/UFPB
Orientadora



Prof. Dr. Ary da Silva Maia – DQ/CCEN/UFPB
2º Orientador



Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola – DQ/CCEN/UFPB
Examinador Interno



Dr. Rodolfo Eugênio Roncolato – CENPES/Petrobras
Examinador Externo

*A Deus,
Pai e Criador, fonte de toda sabedoria;*

*Aos meus pais,
José Guilherme (in memoriam) e
Maria Nilza,*

*A minha noiva
Mery Azevedo*

Dedico

*“Senhor Deus, concede-me bom juízo e ciência,
pois creio nos teus mandamentos”.*

(Salmo 119,66)

*“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar,
não seremos capazes de resolver os problemas causados
pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.*

(Albert Einstein)

“ A persistência é o menor caminho do êxito”.

(Charles Chaplin)

*“Por vezes sentimos
que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água do mar.*

Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

(Madre Tereza de Calcutá)

*“Aos que dizem que Deus não existe
e que não tem poder para mudar a vida das pessoas,
vejam, eu sou um exemplo”.*

(Guilherme Lucena)

Agradecimentos

- A Deus, Criador de todas as coisas, que, por sua misericórdia e amor nos proporciona a força e energia interior necessária para vencermos os obstáculos ao longo da caminhada. Por sua infinita bondade, quero agradecer e engrandecer por seu infinito poder;

- A Nossa Senhora mãe de Deus, sob o título de Rosa Mística, a quem venero e agradeço por sua intercessão. Por ser refúgio e por nunca deixar de atender as minhas preces nos momentos de aflição e desespero;

- A minha querida mãe, Maria Nilza, que desde cedo acreditou em meu potencial. Que por suas orações, conselhos e esforços contribuiu diretamente para o meu crescimento profissional;

- A minha noiva, Mery, pelo amor, compreensão e atenção. Por acreditar em mim e estar ao meu lado em mais uma etapa de minha vida;

- A minha orientadora Profa. Iêda, por sua paciência e amizade. Pela oportunidade e confiança em trabalhar ao seu lado e pertencer ao seu grupo de pesquisa. Pelos inúmeros momentos de aprendizagem;

- Ao meu co-orientador, Prof. Ary, pela amizade e orientação. Por sua valiosa contribuição na realização deste trabalho. Por sua competência e dedicação;

- Ao Prof. Gouveia, pela confiança e oportunidade ao integrar no grupo de pesquisa do LACOM;

- Aos amigos professores Afranio e Vandeci, pela amizade e apoio na realização de mais uma etapa de minha formação acadêmica. Por seus conselhos e orientações.

- Aos amigos do Lacom, especialmente aos colegas do grupo de pesquisa em Química dos Materiais: Augusto, André, Andréa, Angêla, Ana Rosa, Anderson Reis, Ana Flávia, Alex, Arnayra, Cristiano, Daniely, Fátima, Herbert, Jandilson, João Jarllys, Kleber, Laís, Luzia, Márcia, Marco Aurélio, Suelânio, Suellen, Thiago Marinho e todos os demais que compõem o LACOM;

- Ao amigo Jefferson Maul, pelo auxílio científico no início deste trabalho;

- Aos colaboradores da Universidade Federal de São Carlos, na pessoa do Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González e da Dra. Cristiane Sierra, agradeço pela colaboração na realização dos testes catalíticos;

- Ao Prof. Elson Longo, pela realização das análises de MEV-EC.

- A Lúcia (técnica) pela análises térmicas, a Dalva (secretária do Lacom), a Marcos Pequeno e Danila (secretários da PPGQ);

- Aos companheiros de república: Antônio João, Nagib e Thiago (Baiano);

- Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) pelas análises de B.E.T.;

- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida;

- A Petrobras pelo financiamento desta pesquisa;

- Aos meus familiares e amigos que me apoiaram em mais uma conquista;

- Enfim, agradeço a todos que de forma direta ou indireta me ajudaram neste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO.....	I
ABSTRACT.....	II
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	II
LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE TABELAS	VII
CAPÍTULO 1.....	2
1. INTRODUÇÃO	3
CAPÍTULO 2.....	6
2. OBJETIVOS	7
2.1 Objetivo Geral.....	7
2.2 Objetivos Específicos	7
CAPÍTULO 3.....	8
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	9
3.1 Poluição Atmosférica.....	9
3.1.1 Óxidos de Nitrogênio (NO _x)	11
3.2 Catálise.....	14
3.2.1 Redução catalítica de NO com CO.....	15
3.3 Perovskitas	16
3.3.1 Estanato de Estrôncio (SrSnO ₃)	19
3.3.2 Métodos dos precursores poliméricos	23
3.4 Suportes catalíticos	25
3.4.1 Dióxido de cério (CeO ₂)	25
3.4.2 Dióxido de titânio (TiO ₂).....	26
3.4.3 γ-Alumina (γ-Al ₂ O ₃)	27
3.4.4 Dióxido de zircônio (ZrO ₂).....	28
CAPÍTULO 4.....	30
4. METODOLOGIA.....	31
4.1 Síntese do estanato de estrôncio puro (SrSnO ₃) e dopado com Ferro (SrSnO ₃ :Fe).....	32
4.2 Síntese do SrSnO ₃ puro e dopado com Fe ³⁺ suportados	34

4.3	Caracterização dos materiais	36
4.3.1	Análise térmica (TG/DTA).....	36
4.3.2	Difração de raios-X (DRX)	37
4.3.3	Espectroscopia de absorção na região do UV-vis	39
4.3.4	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)	40
4.3.5	Espectroscopia Raman.....	40
4.3.6	Área superficial específica (S_{BET}).....	40
4.3.7	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo	41
4.3.8	Potencial de carga zero (PCZ).....	42
4.4	Avaliação catalítica	42
CAPÍTULO 5		44
5. RESULTADOS		45
5.1	Caracterização dos Catalisadores	45
5.1.1	Análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA).....	45
5.1.2	Difração de raios-X (DRX)	48
5.1.3	Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-vis).....	56
5.1.4	Espectroscopia Raman.....	62
5.1.5	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)	68
5.1.6	Área superficial específica (S_{BET}).....	75
5.1.7	Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo	76
5.1.8	Avaliação do ponto de carga zero (PCZ)	82
5.2	Conversão catalítica	84
CAPÍTULO 6		93
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS		94
6.1	Conclusão.....	94
6.1	Sugestão para estudos posteriores	95
CAPÍTULO 7		96
7. REFERÊNCIAS		97

RESUMO

Título: Perovskitas de $\text{SrSnO}_3\text{:Fe}$ depositada sobre suportes comerciais para redução de NO com CO

Autor: Guilherme Leocárdio Lucena dos Santos

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

O estanato de estrôncio, SrSnO_3 , é uma perovskita do tipo ortorrômbica que apresenta propriedades dielétricas interessantes, além de várias aplicações tecnológicas, tais como catálise de óxidos de nitrogênio. Neste trabalho, SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ foram obtidos pelo método dos precursores poliméricos utilizando estanho metálico como precursor (Sn^0) e depositados sobre suportes catalíticos comerciais (CeO_2 , TiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e ZrO_2) para aplicação como catalisadores na reação de redução de NO com CO. Os catalisadores foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG/DTA), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia Raman, análise da área superficial pelo método de BET e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC). Os testes catalíticos foram realizados em um reator contendo mistura gasosa com quantidades estequiométricas de monóxido de nitrogênio (NO) e monóxido de carbono (CO) em hélio na faixa de temperatura de 300°C a 700°C. Os resultados de DRX mostraram que as perovskitas apresentaram uma alta organização a longo alcance, e diminuição de fase secundária (SrCO_3). Os espectros de IV confirmaram estes dados ao apresentarem uma redução das bandas referentes às vibrações de grupos carbonatos. Os resultados de Raman e o cálculo dos ângulos de inclinação entre os octaedros indicaram uma desorganização a curto alcance. As perovskitas depositadas sobre os suportes apresentaram uma boa dispersão. Os testes catalíticos mostraram que as perovskitas dopadas com ferro apresentaram os melhores percentuais de conversão de NO e CO. As perovskitas depositadas sobre o suporte ZrO_2 mostraram os melhores valores de conversão catalítica.

Palavras-chave: Perovskitas, Catalisadores, Suportes catalíticos, Óxidos de Nitrogênio

ABSTRACT

Title: Perovskites of $\text{SrSnO}_3\text{:Fe}$ deposited on commercial supports for reduction of NO with CO

Author: Guilherme Leocárdio Lucena dos Santos

Advisers: Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos and Prof. Dr. Ary da Silva Maia

Strontium stannate, SrSnO_3 , is a perovskite with orthorhombic structure which has interesting dielectric properties, besides several technological applications such as catalysis of nitrogen oxides. In this work, SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ and $\text{Sr}_{0.9}\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ were obtained by the polymeric precursor method using metallic tin as precursor (Sn^0) and were deposited on commercial catalytic supports (CeO_2 , TiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and ZrO_2) for application as catalysts in the reaction of reduction of NO with CO. The catalysts were characterized by thermogravimetric analysis (TG / DTA), X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), infrared spectroscopy (IR), Raman spectroscopy, analysis of the surface area by the BET method and scanning electron microscopy with field emission (FE-SEM). The catalytic tests were conducted in a reactor with gas mixture containing stoichiometric quantities of nitrogen monoxide (NO) and carbon monoxide (CO), in helium, in the temperature range from 300 °C to 700 °C. The XRD results showed that the perovskite had a high long-range order, and low amount of secondary phase (SrCO_3). The IR spectra confirmed these data by presenting a reduction of vibration bands related to carbonates groups. The Raman spectra and the calculation of the inclination angles among the octahedra indicated a short range disorder. The deposition of perovskite on the supports presented good dispersion. The catalytic tests showed that the perovskite doped with iron showed the best percentage of conversion of NO and CO. The perovskite deposited on the ZrO_2 showed the best catalytic conversion.

Keywords: Perovskite, Catalysts, Catalytic Supports, Nitrogen Oxides.

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

AC_R: Atividade Catalítica Relativa

Å: Ångström (unidade de comprimento, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)

CETESB: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente

FWHM: Do inglês *Full Width at Half Maximum*

FEG-SEM: Do inglês *Field Emission Gun Scanning Electron Microscope*

ICSD: Do inglês *Inorganic Crystal Structure Database*

IV: Infravermelho

JCPDS: Do inglês *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

LMCT: Do inglês *Ligand-to-Metal Charge-Transfer*

Mⁿ⁺: íon metálico de carga n+

PCZ: Potencial de Carga Zero

S_{BET}: Área superficial específica

TCC: Teoria do Campo Cristalino

ΔH: Variação da entalpia

Δm: Variação da massa

ΔT: Variação da temperatura

λ: Comprimento de onda

Γ: Representação irredutível

$\bar{t}$: Tamanho de cristalitos (nm)

θ: Ângulo de inclinação do octaedro BO₆ na direção [110]

φ: Ângulo de inclinação do octaedro BO₆ na direção [001]

Φ: Ângulo de inclinação do octaedro BO₆ na direção [111]

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Principais gases poluentes atmosféricos.....	11
Figura 3.2 Emissões relativas por tipo de fonte - RMSP	12
Figura 3.3 Célula unitária da estrutura perovskita (a) cátion B no centro, (b) cátion A no centro	17
Figura 3.4 Representação gráfica da estrutura perovskita do SrSnO_3 com arranjo cúbico (a), tetragonal (b) e ortorrômbico (c), gerada utilizando dados do ICSD - INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE.....	20
Figura 3.5 Mecanismo de redução de NO com CO sobre SrSnO_3	22
Figura 3.6 Reações orgânicas envolvidas no processo dos precursores poliméricos	24
Figura 3.7 Representação gráfica da estrutura de CeO_2 com arranjo cúbico de face centrada, gerada utilizando dados do ICSD - INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE	26
Figura 3.8 Representação gráfica da estrutura de TiO_2 (rutilo) com arranjo tetragonal, gerada utilizando dados do The CRYSTMET database.....	27
Figura 3.9 Representação gráfica da estrutura $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com arranjo tipo espinélio, gerada utilizando dados do The CRYSTMET database.....	28
Figura 3.10 Representação gráfica da estrutura ZrO_2 com arranjo monoclinico, gerada utilizando dados do The CRYSTMET database.....	29
Figura 4.1 Fluxograma para obtenção do SrSnO_3	33
Figura 4.2 Fluxograma para obtenção do $\text{SrSnO}_3\cdot\text{Fe}^{3+}$	34
Figura 4.3 Fluxograma para obtenção dos catalisadores suportados	35
Figura 4.4 Possíveis ângulos de rotação em octaedros de perovskitas (ortorrômbica)	38
Figura 4.5 Esquema da unidade utilizada para realização dos testes catalíticos	43
Figura 5.1 Curvas de TG (a) e DTA (b) das amostras dos precursores de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ calcinados a $300^\circ\text{C}/7\text{h}$	45
Figura 5.2 Curvas de TG em atmosfera de N_2 (a) e O_2 (b) das amostras pré-calcinadas a $800^\circ\text{C} / 4\text{ h}$ de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$	47
Figura 5.3 Difractogramas de raios-X das amostras de SrSnO_3 (a), $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ (b) e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ (c) calcinadas em 600°C ; 700°C e 800°C	49
Figura 5.4 Difractogramas de raios-X das amostras de SrSnO_3 (a), $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ (b) e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ (c) calcinadas a 800°C	50
Figura 5.5 Valores de FWHM (a) e tamanho de cristalitos (b) das amostras de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ calcinadas em 600°C ; 700°C e 800°C	52
Figura 5.6 Difractogramas de raios-X dos suportes: CeO_2 (a), TiO_2 (b), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c) e ZrO_2 (d); calcinados a $800^\circ\text{C}/4\text{h}$	54
Figura 5.7 Difractogramas de raios-X de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ depositados em CeO_2 (a), TiO_2 (b), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c) e ZrO_2 (d); calcinados a $800^\circ\text{C}/4\text{h}$..	55

Figura 5.8 Espectro de absorbância na região do Ultravioleta-vísível das amostras de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ calcinados a 800 °C/4h.....	56
Figura 5.9 Deconvolução do espectro de absorbância na região do Ultravioleta-vísível da amostra de SrSnO_3 calcinados a 800 °C/4h.....	57
Figura 5.10 Desdobramento do campo cristalino octaédrico (spin alto) para o íon Fe^{3+}	58
Figura 5.11 Deconvolução dos espectros de absorbância na região do Ultravioleta-vísível das amostras de $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ (a) e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ (b) calcinados a 800 °C/4h	58
Figura 5.12 Espectros de absorção na região do ultravioleta de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ depositados em CeO_2 (a), TiO_2 (b), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c) e ZrO_2 (d), calcinados a 800 °C/4h.....	61
Figura 5.13 Espectros Raman das amostras de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ calcinadas a 800 °C	631
Figura 5.14 Espectros Raman dos suportes: CeO_2 (a), TiO_2 (b), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c) e ZrO_2 (d); calcinados a 800 °C/4h	65
Figura 5.15 Espectros Raman de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ depositados em CeO_2 (a), TiO_2 (b), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c) e ZrO_2 (d), calcinados a 800 °C/4h..	66
Figura 5.16 Espectros vibracional na região do infravermelho de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ calcinados a 800 °C/4h em nujol (a) e KBr (b)	69
Figura 5.17 Espectros vibracional na região do infravermelho do CeO_2 e do SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ depositados em CeO_2 em KBr (a) e Nujol (b)..	71
Figura 5.18 Espectros vibracional na região do infravermelho do do TiO_2 e do SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ depositados em TiO_2 em KBr (a) e Nujol (b).....	72
Figura 5.19 Espectros vibracional na região do infravermelho $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e do SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ depositados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em KBr (a) e Nujol (b)	74
Figura 5.20 Espectros vibracional na região do infravermelho da ZrO_2 e do SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ depositados em ZrO_2 em KBr (a) e Nujol (b) ...	75
Figura 5.21 Micrografias de SrSnO_3 depositado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com diferentes ampliações.	78
Figura 5.22 Micrografias de SrSnO_3 depositado sobre CeO_2 com diferentes ampliações.	79
Figura 5.23 Micrografias de SrSnO_3 depositado sobre TiO_2 com diferentes ampliações... ..	80
Figura 5.24 Micrografias de SrSnO_3 depositado sobre ZrO_2 com diferentes ampliações... ..	81
Figura 5.25 Curvas de pH para determinação do potencial de carga zero (PCZ) para o suportes: CeO_2 (a), TiO_2 (b), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c) e ZrO_2 (d).	82
Figura 5.26 Conversão catalítica de NO a N_2 (a) e CO a CO_2 (b) dos catalisadores SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ não suportados.....	84
Figura 5.27 Conversão catalítica de NO a N_2 (a) e CO a CO_2 (b) dos catalisadores SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ suportados em CeO_2	86

Figura 5.28 Conversão catalítica de NO a N ₂ (a) e CO a CO ₂ (b) dos catalisadores SrSnO ₃ , SrSn _{0,9} Fe _{0,1} O _{3-x} e Sr _{0,9} Sn _{0,9} Fe _{0,1} O _{3-x} suportados em TiO ₂	88
Figura 5.29 Conversão catalítica de NO a N ₂ (a) e CO a CO ₂ (b) dos catalisadores SrSnO ₃ , SrSn _{0,9} Fe _{0,1} O _{3-x} e Sr _{0,9} Sn _{0,9} Fe _{0,1} O _{3-x} suportados em γ-Al ₂ O ₃	89
Figura 5.30 Conversão catalítica de NO a N ₂ (a) e CO a CO ₂ (b) dos catalisadores SrSnO ₃ , SrSn _{0,9} Fe _{0,1} O _{3-x} e Sr _{0,9} Sn _{0,9} Fe _{0,1} O _{3-x} suportados em ZrO ₂	90
Figura 5.31 Conversão catalítica de NO a N ₂ (a) e CO a CO ₂ (b) dos catalisadores Sr _{0,9} Sn _{0,9} Fe _{0,1} O _{3-x} suportados em γ-Al ₂ O ₃ e ZrO ₂	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Composição química do ar atmosférico	9
Tabela 3.2 Aplicações das perovskitas	18
Tabela 3.3 Perovskitas aplicadas na conversão de NO com CO	18
Tabela 4.1 Reagentes e equipamentos utilizados no processo de síntese dos catalisadores	31
Tabela 4.2 Nomenclatura utilizada para os catalisadores sintetizados	36
Tabela 5.1 Perda de massa das amostras dos precursores calcinados a 300 °C/7h	46
Tabela 5.2 Variações de massa durante análise termogravimétrica em O ₂	47
Tabela 5.3 Parâmetros de rede, volume da célula unitária e ângulos de inclinação entre os octaedros das amostras de SrSnO ₃ , Sr _{0,9} Sn _{0,9} Fe _{0,1} O _{3-x} e Sr _{0,9} Sn _{0,9} Fe _{0,1} O _{3-x} calcinadas em 600 °C, 700 °C e 800 °C	51
Tabela 5.4 Estrutura cristalina e ficha cristalográfica dos suportes catalíticos calcinados a 800 °C	53
Tabela 5.5 Resultados da deconvolução dos espectros de absorbância das amostras de SrSn _{0,9} Fe _{0,1} O _{3-x} e Sr _{0,9} Sn _{0,9} Fe _{0,1} O _{3-x} calcinados a 800 °C/4h.	59
Tabela 5.6 Valores do gap óptico das amostras de SrSnO ₃ , SrSn _{0,9} Fe _{0,1} O _{3-x} e Sr _{0,9} Sn _{0,9} Fe _{0,1} O _{3-x} calcinados a 800 °C/4h	60
Tabela 5.7 Valores do gap óptico dos suportes catalíticos puros e impregnados com SrSnO ₃ , SrSn _{0,9} Fe _{0,1} O _{3-x} e Sr _{0,9} Sn _{0,9} Fe _{0,1} O _{3-x} , calcinados a 800 °C/4h	62
Tabela 5.8 Valores da área superficial (S _{BET}) específica e volume de poro da monocamada (V _m) do estanato de estrôncio puro e dopado com ferro	75
Tabela 5.9 Valores da área superficial (S _{BET}) específica dos suportes catalíticos puros e suportados	76
Tabela 5.10 Valores do potencial de carga zero (PCZ) dos suportes catalíticos	83
Tabela 5.11 Atividade catalítica relativa (AC _R), a 700°C, do Sr _{0,9} Sn _{0,9} Fe _{0,1} O _{3-x} puro e depositado nos suportes catalíticos	92

- Capítulo 1 -

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O início do século XXI tem sido marcado pela grande preocupação e interesse com as questões ambientais. Pesquisadores do mundo inteiro buscam desenvolver tecnologias que minimizem os danos causados ao meio ambiente, além de processos e produtos ecologicamente corretos.

Os poluentes atmosféricos podem ser classificados com relação a sua origem, composição química, forma e modo pela qual são introduzidos no ambiente. O aumento da poluição do ar está relacionado com a concentração de gases considerados poluentes tais como os óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos, compostos orgânicos voláteis (COV), entre outros (CHALOULAKOU *et al* 2008).

A emissão de gases poluentes tem recebido uma atenção especial, uma vez que o desenvolvimento industrial e urbanização dos grandes centros promoveram o aumento excessivo de veículos movidos a combustíveis fósseis. De acordo com dados do Departamento Nacional de Trânsito (DENATRAN), em 2011 a frota de veículos automotores no Brasil foi de aproximadamente 70,5 milhões, entre carros, motos e caminhões. Em comparação com o ano de 2001, o crescimento foi de 121%. Considerando que os veículos são os principais vetores da poluição do ar, estes dados são preocupantes.

Dentre a classe de gases poluentes, os óxidos de nitrogênio (NO_x), que incluem o óxido nítrico (NO), óxido nitroso (N_2O) e o dióxido de nitrogênio (NO_2), contribuem diretamente para a formação de ozônio (O_3) e podem ter efeitos adversos sobre os ecossistemas terrestres e aquáticos. Além disso, os NO_x podem contribuir significativamente para uma série de efeitos ambientais, tais como: a chuva ácida; a eutrofização das águas costeiras; o favorecimento do nevoeiro fotoquímico; contribuindo assim para o efeito estufa e consequentemente para o aquecimento global (CÓNSUL *et al.*, 2004).

A decomposição dos gases de NO_x não ocorre em condições ambiente, desta forma, a utilização de catalisadores é necessária no favorecimento da reação. Estes catalisadores têm a finalidade de acelerar a reação de decomposição de compostos poluentes (óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono, hidrocarbonetos) a

compostos menos prejudiciais ao meio ambiente (dióxido de carbono, nitrogênio molecular e água) (NASCIMENTO, 2007).

Os sistemas catalíticos automotores tradicionais para este tipo de reação utilizam catalisadores metálicos constituídos de metais nobres tais como: paládio (Pd), platina (Pt) e ródio (Rh), suportados em alumina. Nos sistemas industriais de caldeiras e fornos, a eliminação ocorre em condições oxidantes. Estes processos utilizam um sistema de redução catalítica seletiva com catalisadores à base de pentóxido de vanádio, óxido de titânio e óxido de tungstênio (V_2O_5 - TiO_2 - WO_3) que emprega amônia (NH_3) como agente redutor. Existem inúmeros inconvenientes na utilização deste processo, tais como o elevado custo de operação e a emissão ao ambiente de excesso de NH_3 (CÓNSUL *et al.*, 2004).

Óxidos mistos com estrutura perovskita (ABO_3) apresentam alto potencial na utilização como catalisadores nos processos de redução de NO a N_2 . Estes sólidos podem ser considerados uma alternativa promissora para a substituição de catalisadores a base de metais nobres suportados, cujo uso atualmente é predominante (LIMA, 2008). Estes últimos apresentam um alto custo, alta desativação por enxofre e baixa seletividade a nitrogênio. As perovskitas, por sua vez, podem ser facilmente sintetizadas, com grande flexibilidade de composição, baixo custo e alta estabilidade térmica (PENA e FIERRO, 2001).

Diversas perovskitas vêm sendo estudadas como catalisadores para reação de redução do NO com CO (PARVULESCU *et al.*, 1998), sendo que, os sistemas contendo lantânio são os mais utilizados (ZHANG *et al.*, 2006).

Uma característica importante das perovskitas é a possibilidade de substituição dos cátions A e B por outros metais com cargas diferentes, além da formação de vacâncias aniônicas e geração de defeitos estruturais (LOMBARDO e ULLA, 1998). Sobre esta temática, Zhang *et al.* (2006) reportaram que a perovskita de $LaNiO_3$ com vacâncias de oxigênio devido à substituição do La^{3+} por Sr^{2+} , apresentou uma maior redução catalítica de NO.

Entre as classes de catalisadores heterogêneos, podem ser evidenciados dois tipos: catalisadores suportados e não-suportados. Na catálise, o suporte atua como meio dispersante para a fase ativa do catalisador, de modo a beneficiar o acesso ao sítio ativo (MARINHO, 2011; SOUZA, 2012).

Nosso grupo de pesquisa do LACOM vem desenvolvendo estudos com perovskitas de estanho de estrôncio (SrSnO_3) como catalisadores na redução catalítica de NO com CO, os quais têm apresentado resultados interessantes. SrSnO_3 dopado com Ni^{2+} (NASCIMENTO, 2007; SOUZA, 2012), Cu^{2+} (RIBEIRO, 2011) e Fe^{3+} (VIEIRA, 2011) vem sendo investigado com o objetivo de promover a formação de materiais com elevada atividade e seletividade catalítica.

Neste trabalho, perovskitas de SrSnO_3 dopadas com Fe^{3+} (substituição estequiométrica do Sn^{4+} pelo Fe^{3+}) com composição nominal $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$, foram obtidas pelo método dos precursores poliméricos e depositadas nos suportes comerciais: óxido de cério (CeO_2), óxido de titânio (TiO_2), trióxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de zircônio (ZrO_2) com a finalidade de investigar a atividade catalítica destes materiais na reação de decomposição de NO com CO.

- Capítulo 2 -

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo geral sintetizar catalisadores de estanho de estrôncio (SrSnO_3), com estrutura perovskita, dopados com Fe^{3+} com composição $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ pelo método dos precursores poliméricos, para aplicação na redução catalítica de NO com CO.

2.2 Objetivos Específicos

- ☞ Avaliar o método de síntese nas propriedades físico-químicas das perovskitas de $\text{SrSnO}_3\text{:Fe}$;
- ☞ Avaliar o efeito da dopagem do SrSnO_3 com ferro nas propriedades estruturais e morfológicas destes materiais;
- ☞ Avaliar a atividade catalítica das perovskitas de $\text{SrSnO}_3\text{:Fe}$ na reação de redução de NO com CO
- ☞ Avaliar a influência do suporte catalítico na atividade catalítica das perovskitas de $\text{SrSnO}_3\text{:Fe}$.

- Capítulo 3 -

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Poluição Atmosférica

O ar atmosférico é um recurso natural efetivo e imprescindível à vida no planeta terra, além de apresentar um importante significado biológico. Sua composição química envolve a mistura de diversos gases, como apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3. 1 Composição química do ar atmosférico

Substância	Fórmula Química	Percentual (%)
Nitrôgeno	N ₂	78,08
Oxigênio	O ₂	20,95
Argônio	Ar	0,93
Dióxido de Carbono	CO ₂	0,033
Neônio	Ne	0,0018
Hélio	He	0,00052
Metano	CH ₄	0,0002
Kriptônio	Kr	0,00011
Óxido Nítrico	N ₂ O	0,00005
Hidrogênio	H ₂	0,00005
Xenônio	Xe	0,00000087
Ozônio	O ₃	0,0000001

Fonte: (Adptado de SHAKHASHIRI, 2007)

Entretanto, devido às atividades antrópicas, a atmosfera terrestre é também constituída de uma mistura complexa de compostos gasosos e de aerossóis, contendo poluentes primários - emitidos diretamente para a atmosfera - e poluentes secundários - formados por reações físico-químicas entre os poluentes primários que foram lançados ao meio ambiente (MARCOLINO, 2009).

Poluição atmosférica pode ser definida como sendo “qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar

impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora; prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e as atividades normais da comunidade” (Resolução CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente nº03/90).

De acordo com Chaloulakou *et al.* (2008), a poluição atmosférica é um dos grandes problemas em áreas urbanas devido à concentração de inúmeras fontes poluentes. A poluição gerada nos centros urbanos é resultado, principalmente, da queima de combustíveis fósseis (carvão mineral e derivados do petróleo).

Os monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), a maioria dos hidrocarbonetos (HCs) e materiais particulados são considerados como poluentes primários e são emitidos diretamente de fontes antropogênicas e naturais. Os poluentes secundários: ozônio (O₃), ácido nítrico (HNO₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂), nitrato de peróxiacila, etc, são produzidos na atmosfera pela interação entre dois ou mais poluentes primários, ou por reação com os constituintes atmosféricos normais, com ou sem fotoativação, tendo nos óxidos de nitrogênio (NO_x) um de seus principais precursores (CÓNSUL *et al.*, 2004).

No entanto, o aumento dos gases poluentes na atmosfera, causado por atividades antropogênicas, tem potencializado o fenômeno natural, causando a elevação da temperatura da terra em consequência do aprisionamento de gases como o CO₂, por exemplo, nas camadas inferiores da atmosfera, o que tem provocado significativas mudanças climáticas com efeitos negativos para a saúde humana. Assim, um aumento da frequência ou gravidade das ondas de calor poderá provocar um aumento, a curto prazo, de doenças e mortes, predominantemente as cardiorrespiratórias (MARCOLINO, 2009).

Os resultados dessas emissões proporcionam o surgimento de problemas respiratórios nos humanos (devido à formação do nevoeiro fotoquímico - smog), a formação da chuva ácida, a promoção do efeito estufa e consequentemente a destruição da camada de ozônio, favorecendo o superaquecimento global e as catástrofes ambientais vivenciadas nos últimos anos.

A Figura 3.1 ilustra as principais fontes de poluição e os efeitos desses gases na atmosfera.



Figura 3.1 Principais gases poluentes atmosféricos

(Fonte: <http://biozarco-mclameiras.blogspot.com.br/2010/05/poluicao-atmosferica.html>.)

De acordo com a Resolução nº 382 de 26 de dezembro de 2006, do CONAMA, que determina os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas, estabelece que o limite máximo de emissão de NO_x por unidades de craqueamento catalítico nas indústrias de refinaria de petróleo, por exemplo, não deve exceder 600 mg/Nm^3 de NO_x (como NO_2). Desta forma, o controle da emissão destes gases faz necessário.

3.1.1 Óxidos de Nitrogênio (NO_x)

NO_x é o termo genérico adotado para nomear os compostos de nitrogênio formados durante a combustão em temperaturas elevadas. São eles o óxido nítrico (NO), o óxido nitroso (N_2O) e o dióxido de nitrogênio (NO_2).

Os NO_x são formados naturalmente mediante as transformações biológicas (microbiana) no solo e por descargas elétricas na atmosfera. Por outro lado, a

formação de NO_x de fontes antropogênicas está associada à queima de combustíveis fósseis e biomassas em instalações fixas ou em veículos automotores (CÓNSUL *et al.*, 2004). A Figura 3.2 apresenta um perfil das principais fontes de emissão de gases poluentes (inclusive de NO_x) por fontes antropogênicas segundo a companhia ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Em temperatura ambiente, o nitrogênio não reage com o oxigênio. Entretanto, em motores de combustão interna, as altas temperaturas levam à formação de óxidos de nitrogênio (ROY *et al.*, 2009).

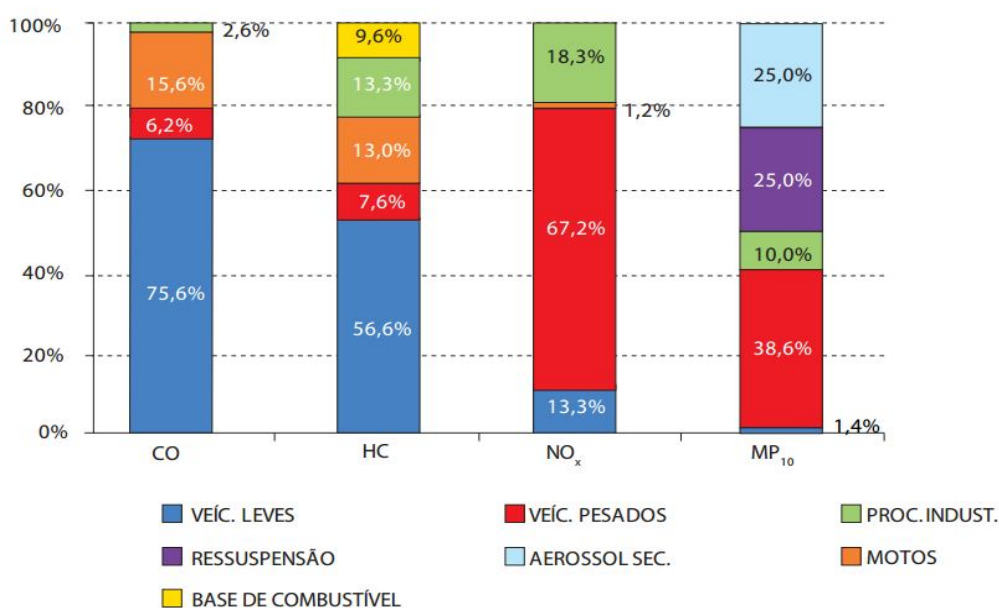
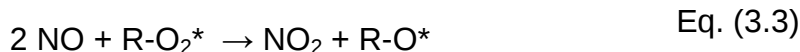


Figura 3.2 Emissões relativas por tipo de fontes - RMSP
Fonte: CETESB (2011)

Skalska *et al.* (2010) reportam que os NO_x são considerados os poluentes primários da atmosfera, uma vez que eles são responsáveis pelos principais problemas ambientais, tais como o nevoeiro fotoquímico, a chuva ácida, o ozônio troposférico, a destruição da camada de ozônio e até mesmo o aquecimento global, devido à emissão de N_2O . A poluição atmosférica tem efeito agudo crônico, podendo penetrar no corpo humano por diversas vias: inalação, ingestão e contato dérmico (NAKATSUJI *et al.*, 1999). A poluição do ar também penetra nos corpos d'água e no solo, contaminando os alimentos que são consumidos pelos seres humanos.

De todas as formas de emissão de NO_x por processos de incineração, 95% estão na forma de NO e 5% nas demais formas (N_2O e NO_2) (GOMEZ-GARCIA *et al.*, 2005; VAN DURME *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2007).

O óxido nítrico (NO) é um radical livre sendo um intermediário importante nas reações químicas industriais. A principal fonte deste gás é a indústria transformadora de HNO₃, além dos gases produzidos pelos escapamentos dos veículos automotores e plantas industriais que utilizam combustíveis fósseis (DEROSA *et al.*, 2008). O óxido nítrico (NO) puro é praticamente inofensivo (CÓNSUL *et al.*, 2004), mas, ao reagir com o oxigênio, ozônio ou peróxidos presentes na atmosfera, pode ser oxidado facilmente a NO₂ (ALLOWAY *et al.*, 1994):



O óxido nitroso (N₂O), apesar de ser virtualmente inerte na troposfera, é o óxido dominante na estratosfera, onde ele é um componente importante do mecanismo da reação UV-O₃. O óxido nitroso absorve a radiação infravermelha, sofrendo fotólise e produzindo dessa forma N₂ e um radical de oxigênio, sendo o maior componente do efeito estufa. A concentração de N₂O na estratosfera é aproximadamente 310 ppb sendo que ela está crescendo 0,25 a 0,31% ao ano (HEINSON e KABEL, 1999; SILVA, 2008).

O dióxido de nitrogênio (NO₂) é um gás acastanhado tóxico, altamente solúvel em água, sufocante, e um forte agente oxidante que reage no ar para formar ácido nítrico corrosivo, bem como nitratos orgânicos tóxicos. Este comportamento é análogo ao do dióxido de enxofre (SO₂) que forma ácido sulfúrico, sendo esses dois óxidos os principais responsáveis pelo fenômeno da chuva ácida. Ele também desempenha um papel importante nas reações atmosféricas que produzem ozônio troposférico ou smog, um aerosol branco, irritante aos olhos e mucosas, constituído por produtos resultantes da interação de compostos orgânicos e óxidos de nitrogênio, entre eles aldeídos, nitratos de alquila, ozônio e nitrato de peroxiacila. (ELSAYED, 1994; PAUL *et al.*, 2008; CÓNSUL *et al.*, 2004).

Apesar da emissão do dióxido de nitrogênio (NO₂) ser considerada baixa em relação a de NO, o NO₂ é a forma mais danosa ao ser humano. Seus efeitos sobre a exposição a curto prazo são ainda difusas, no entanto, a exposição continuada ou frequente a concentrações que são tipicamente muito mais elevadas do que as

normalmente encontrado no ar ambiente, causa aumento da incidência de doença respiratória aguda.

Portanto, emissões gasosas que levam à formação de NO_2 devem ser controladas. Este controle é importante, pois beneficia a redução da formação de ozônio troposférico e partículas finas, as quais representam significativas ameaças à saúde pública. A curto e longo prazo, a poluição do ar pode agravar as condições médicas de indivíduos com asma e enfisema, além de doenças respiratórias crônicas, câncer de pulmão, doenças cardíacas e até mesmo danos ao cérebro, nervos, fígado ou rins.

A redução na concentração de NO_x lançado na atmosfera pelo homem pode ser obtida através de processos catalíticos.

3.2 Catálise

De acordo com a definição da IUPAC (1976), catálise¹ é o fenômeno pelo qual uma quantidade relativamente pequena de uma substância estranha à estequiometria – catalisador – aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumida no processo.

O catalisador intervém no mecanismo da reação formando ligações químicas com um ou mais reagentes, proporcionando assim um novo percurso para a sua conversão em produtos. A introdução de um catalisador no sistema proporciona um novo caminho reacional, energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente em uma diminuição da energia de ativação, com o consequente aumento da velocidade (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2007).

A catálise pode ser dividida em três tipos: catálise homogênea, catálise heterogênea e catálise enzimática. A primeira ocorre quando o catalisador possui a mesma fase dos reagentes. A segunda, quando o catalisador possui fase diferente dos reagentes, sendo que neste caso a reação ocorre na interface entre as fases. A última, também conhecida como biocatálise, possui caráter intermediário entre as duas outras.

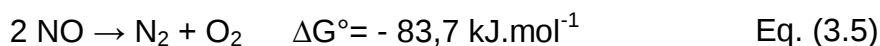
¹ O termo CATÁLISE foi nomeado por Jöns Jacob Berzelius (1779-1848), químico sueco que primeiro cunhou a ideia para descrever um certo número de fenômenos aparentemente díspares como a ação de fermentos na produção de álcool.

Os conceitos de *atividade* e *seletividade* catalítica são extremamente importantes no estudo dos catalisadores. A atividade de um catalisador pode ser medida pelo seu efeito sobre a velocidade de uma reação. Comumente, a atividade é medida pela frequência de “turnover” (TOF) que é expressa pela razão entre a quantidade de substâncias que reagem (por segundo) e a quantidade de catalisador ou sítios ativos. Por sua vez, a seletividade de um catalisador é a capacidade que este possui de favorecer reações desejáveis. Em termos gerais, a seletividade de um catalisador pode ser expressa quantitativamente pela Equação 3.4 (SCHMAL, 2011):

$$S = \frac{\text{velocidade de formação do produto desejado}}{\sum \text{velocidades de formação de produtos secundários}} \quad \text{Eq. (3.4)}$$

3.2.1 Redução catalítica de NO com CO

A decomposição direta de NO em nitrogênio (N₂) e oxigênio (O₂) pode ser descrita segundo a Equação 3.5.



Termodinamicamente, a reação é favorecida na faixa de temperatura entre 25-727 °C ($\Delta G^\circ < 0$), entretanto, devido a uma elevada energia de dissociação das moléculas de NO ($\sim 641 \text{ kJ.mol}^{-1}$), a reação torna-se extremamente lenta na ausência de um catalisador. De modo geral, os catalisadores mais utilizados são à base de pentóxido de vanádio, óxido de titânio e óxido de tungstênio (PÂRVULESCU *et al.*, 1998). Outro fator preocupante na decomposição direta de NO é a desativação do catalisador levando à formação de N₂O e NO₂.

Na presença de monóxido de carbono (agente redutor) a reação de decomposição de NO é favorecida devido à diminuição no valor da energia livre de Gibbs. Além disso, a reação de NO com CO é uma das reações mais importantes, pois as duas espécies estão presentes como poluentes (VIEIRA, 2011). De forma geral, a reação entre NO e CO pode ser descrita pela Equação 3.6:

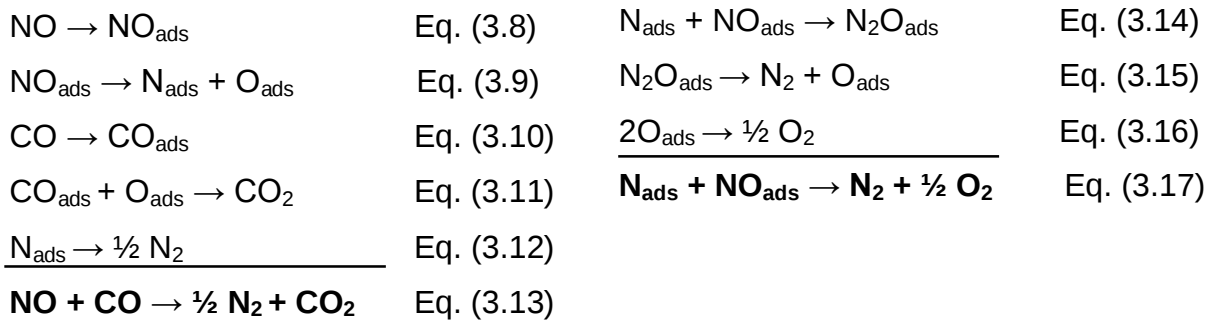


Apesar do favorecimento termodinâmico, a reação não é altamente seletiva, pois pode levar a formação de N_2O de acordo com a Equação 3.7:



No processo de redução de NO com CO, o catalisador metálico atua no mecanismo da reação sofrendo oxidação por parte do NO e sendo reduzido pelo CO devido à transferência de oxigênio para este último (VIEIRA 2011).

O mecanismo da reação de NO com CO é bastante complexa. Entretanto, a literatura tem sugerido que na primeira etapa da reação ocorre a adsorção das moléculas de NO na superfície do catalisador e logo em seguida a dissociação em oxigênio e nitrogênio atômicos seguida da formação de N_2 . Na segunda etapa, moléculas de CO adsorvem na superfície do catalisador e reagem com o oxigênio atômico gerando CO_2 . Além disso, foi observada a formação de N_2O como subproduto da reação pela combinação de parte do nitrogênio com NO adsorvido. (ROY *et al.*, 2007).



3.3 Perovskitas

Os óxidos com estrutura perovskita apresentam fórmula geral ABO_3 , sendo A um cátion com raio elevado e B um cátion com raio pequeno, das quais os cátions A podem ser metais alcalinos, alcalinos terrosos e as terras raras; os cátions B podem ser metais de transição, ou metais como o Sn. Estas estruturas formam uma grande

família de cerâmicas cristalinas (PEÑA e FIERRO, 2001). Do ponto de vista cristalográfico, a estrutura cúbica da perovskita mais simétrica pertence ao grupo espacial $Pm3m$ (nº221). A nomenclatura perovskita foi empregada, inicialmente, para titanato de cálcio (CaTiO_3) em homenagem ao mineralogista Lev Aleksevich von Perovski².

Na estrutura perovskita (Figura 3.3), o cátion A está coordenado por 12 oxigênios e ocupa um sítio dodecaédrico e o cátion B está coordenado por 6 oxigênios, ocupando um sítio octaédrico (HODJATI *et al.*, 2000; ZHAO *et al.*, 1999).

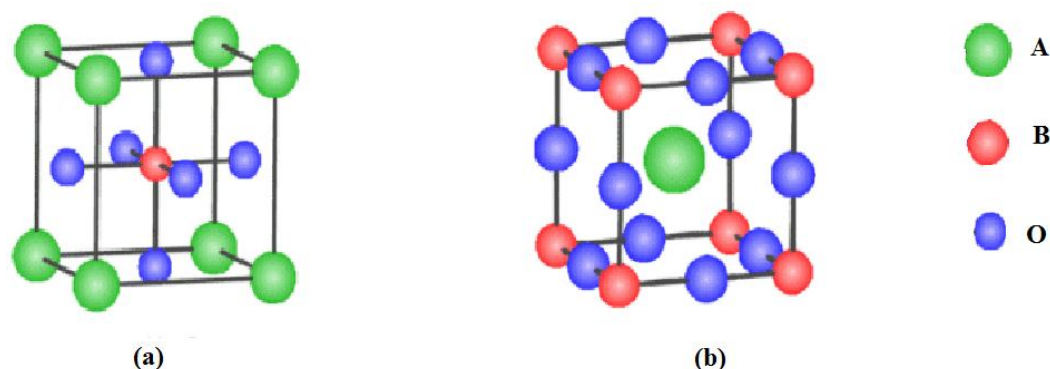


Figura 3.3 Célula unitária da estrutura perovskita (a) cátion B no centro, (b) cátion A no centro (Fonte: Adaptado de SOUZA, 2009)

As perovskitas possuem uma alta estabilidade térmica e possibilidade de incorporação de um grande número de íons metálicos, o que proporcionam o estudo de várias espécies destes óxidos. A substituição parcial dos cátions A ou B por outros metais de diferentes estados de oxidação promove defeitos estruturais (vacâncias catiônicas ou aniônicas) as quais estão associadas às propriedades físico-químicas do material (PETER *et al.*, 1998). Trabalhos apontam que a substituição do cátion A promove um aumento na estabilidade térmica e na atividade catalítica (ROSSI *et al.*, 1999).

Segundo Howard (1998, apud VIEIRA, 2011), em baixas temperaturas, grande parte das perovskitas apresentam distorções estruturais resultando em perda de simetria. A distorção surge pela combinação dos cátions A e B e uma distorção dos octaedros BO_6 , formando redes romboédricas, ortorrômbicas e tetragonais

² Lev Aleksevich von Perovski nasceu na Rússia em 9 de setembro, 1792. Foi um nobre mineralogista que também atuou como ministro da administração interna sob Nicolau I da Rússia. Em 1845, ele propôs a criação da Sociedade Geográfica Russa.

devido ao efeito Jahn-Teller e/ou devido à substituição do cátion A. A distorção da estrutura com simetria ortorrômbica (grupo espacial $Pbnm$) é a mais observada. Nesta, a inclinação octaédrica surge das rotações entre octaedros BO_6 .

Perovskitas ABO_3 apresentam propriedades físicas interessantes, tais como ferroeletricidade ($BaTiO_3$), ferromagnetismo ($SrRuO_3$), supercondutividade ($YBa_2Cu_3O_7$), condutividade térmica ($LaCoO_3$), isolante para metais de transições de interesse para aplicações termistor ($LaCoO_3$), fluorescência compatível com a ação do laser ($LaAlO_3:Nb$), propriedades de transporte de interesse para potência termoelétrica de alta temperatura. Recentemente, foi descoberto que elas apresentam magnetoresistência colossal, que fazem destes materiais potenciais candidatos para aplicações tecnológicas como cabeças de leitura e escrita magnética (PEÑA e FIERRO, 2001; NASCIMENTO, 2007). Algumas das aplicações estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Aplicações das perovskitas

Aplicação	Perovskita
Capacitor multicamadas	$BaTiO_3$
Modulador eletroóptico	$(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$
Ressonador dielétrico	$BaZrO_3$
Supercondutor	$Ba(Pb, Bi)O_3$
Laser	$YAlO_3$
Eletrodo refratário	$LaCoO_3$

(Fonte: Adaptado de SOUZA, 2009)

Uma aplicação bastante promissora é a utilização de perovskitas como catalisadores (Tabela 3.3). No que diz respeito a esta propriedade, evidenciam-se: elevada atividade, elevada estabilidade térmica, possibilidade de redução parcial de seus cátions, possibilidade de boa distribuição metálica em sua estrutura e uso em reações de conversão de gás de síntese.

Tabela 3.3 Perovskitas aplicadas na conversão de NO com CO

Perovskitas	Proporção de NO e CO (%)	Conversão de NO (%)	Conversão de CO (%)	Ref.
LaFeO ₃	1:1	100(500°C)	100(500°C)	[a]
La _{1-x} Sr _x FeO ₃	1:1	100(550°C)	100(550°C)	[a]
La _{1-x} Sr _x AlO ₃	1:1	15(600°C)	18(600°C)	[b]
La _{1-x} Sr _x Al _{1-2y} Cu _y Ru _y O ₃	1:1	100(400°C)	100(40°C)	[b]
LaFeO ₃	1:1	88(550°C)	88(550°C)	[c]
LaFe _{1-x} Co _x O ₃	1:1	100(550°C)	100(550°C)	[c]
LaCoO ₃	1:1	93(500°C)	91(500°C)	[d]
LaMnO ₃	1:1	76(500°C)	76(500°C)	[d]
LaCo _{1-x} Cu _x O ₃	1:1	97(450°C)	100(450°C)	[d]
LaMn _{1-x} Cu _x O ₃	1:1	91(450°C)	94(450°C)	[d]
La _{1-x} Sr _x FeO ₃	1:1	41(300°C)	26(300°C)	[e]
LaFeO ₃ /CeO ₂	1:1	80(300°C)	60(300°C)	[e]
LaFeO ₃	1:1	44(300°C)	34(300°C)	[f]
LaFe _{1-x} Cu _x O ₃	1:1	57(300°C)	42(300°C)	[f]
LaFe _{1-x} Pd _x O ₃	1:1	96(300°C)	86(300°C)	[f]
LaMnO ₃	1:1	70(500°C)	60(500°C)	[g]
La _{1-x} Sr _x MnO ₃	1:1	100(500°C)	90(500°C)	[g]
LaNiO ₃	1:1	80(500°C)	85(500°C)	[g]
La _{1-x} Sr _x NiO ₃	1:1	100(500°C)	90(500°C)	[g]

^a LEONTIOU *et al.*, 2003; ^b TERAOKA *et al.*, 2000; ^c LIMA *et al.*, 2008;^d ZHANG *et al.*, 2006; ^e GIANNAKAS *et al.*, 2006; ^f ZHANG *et al.*, 2009;^g TANABE e ASSAF, 2009.

3.3.1 Estanato de Estrôncio (SrSnO₃)

O estanato de estrôncio (SrSnO₃) é classificado como uma perovskita ortorrômbica com grupo espacial *Pbnm*, simetria Oh (SOUZA, 2009). Trata-se de uma perovskita distorcida devido à inclinação dos octaédros impulsionada por uma incompatibilidade no ajuste do cátion Sr²⁺ na cavidade cuboctaedral na rede de compartilhamento de sítios octaédricos (CHEN e YE, 2007).

O SrSnO₃ possui transições de fases em função da substituição do modificador de rede, da temperatura e do método de síntese (MOUTSTEVENS *et al.*, 2003). Podem ser observadas transições envolvendo as fases ortorrômbica, e

tetragonal e cúbica ($Pbnm \rightarrow Imma \rightarrow I4/mcm \rightarrow Pm3m$). A Figura 3.4 ilustra as transições envolvendo as fases do estanato de estrôncio.

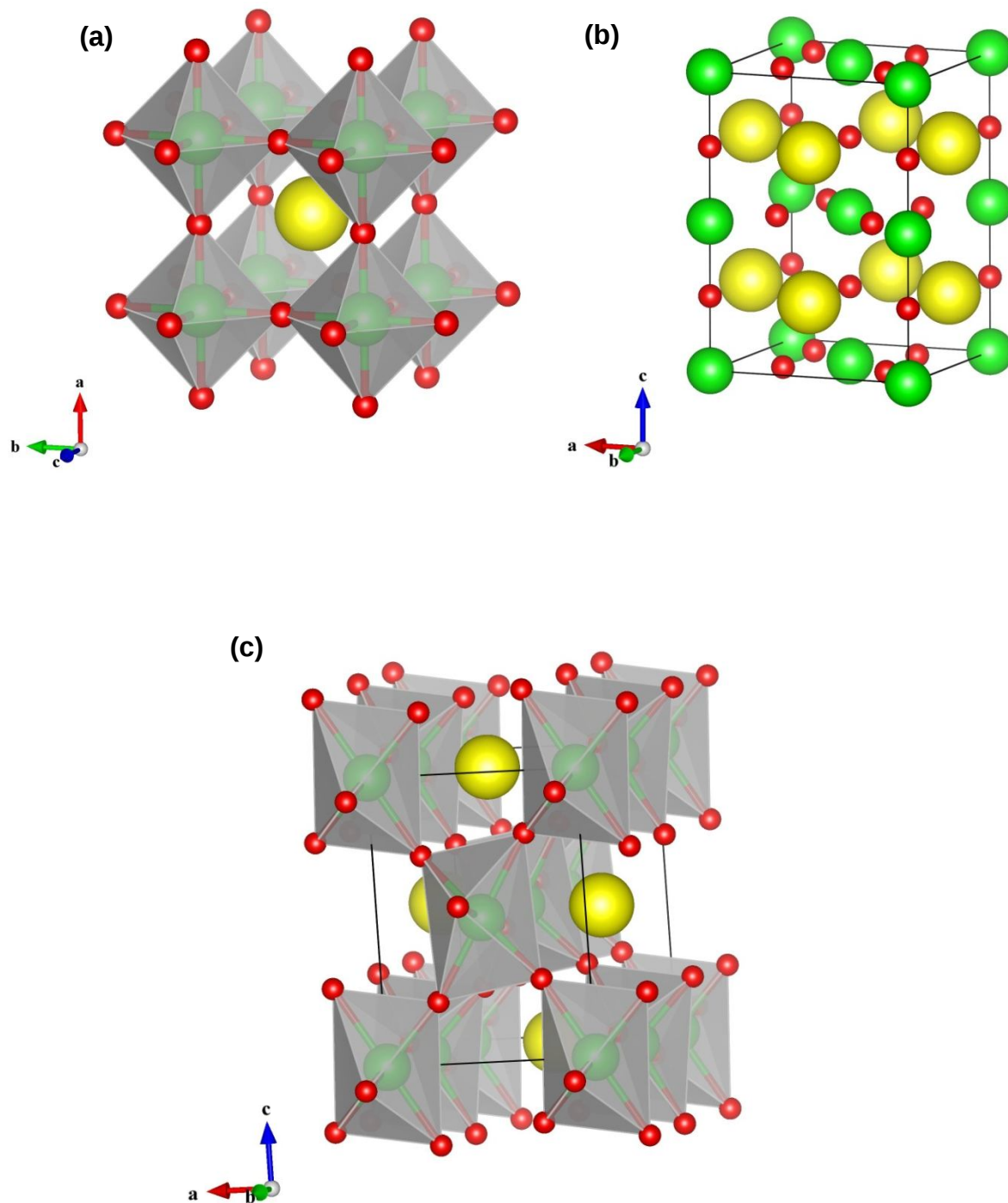


Figura 3.4 Representação gráfica da estrutura perovskita do SrSnO₃ com arranjo cúbico (a), tetragonal (b) e ortorrômbico (c), gerada utilizando dados do ICSD - INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE (MEGAW, 1946; BEURMANN *et al.*, 2003; GLERUP *et al.*, 2005).
Esferas amarelas = Sr; Esferas verdes = Sn; Esferas vermelhas = O.

A substituição parcial dos cátions Sr^{2+} e/ou Sn^{4+} permite que defeitos estruturais sejam gerados, principalmente quando a substituição é feita por um cátion de estado de oxidação diferente. Assim, é possível produzir uma variedade de compostos preservando a estrutura perovskita. Além disso, as deficiências de cátions nos sítios A e B ou de ânions de oxigênio são frequentes em perovskitas de um modo geral, o que resulta em defeitos estruturais, levando a propriedades físicas e químicas atrativas (PEÑA e FIERRO, 2001; SONG *et al.*, 2001).

O efeito da dopagem de SrSnO_3 com íons ferro trivalente (3+) e tetravalente (4+) tem sido frequentemente estudado na avaliação de propriedades estruturais, semicondutoras e magnéticas destas perovskitas (THANGADURAI *et al.*, 2003; PRATHIBA *et al.*, 2010; MISRA *et al.*, 2010). Beurmann *et al.* (2003) reporta que duas posições diferentes (em quantidades iguais) podem ser ocupadas pelos íons ferro na estrutura SrSnO_3 : a coordenação em sítio tetragonal para o Fe^{3+} e a coordenação octaédrica para os íons Fe^{4+} . De acordo com Roh *et al.* (1999), estas modificações na estrutura perovskita, devido à coexistência de íons ferro com diferentes valores de número de oxidação levam à formação de defeitos estruturais e, conseqüentemente, de vacâncias de oxigênio.

Vale ressaltar que os defeitos estruturais estão diretamente relacionados à atividade catalítica, pois acredita-se que eles exerçam funções dentro dos mecanismos reacionais. A presença de vacâncias e defeitos na estrutura do catalisador é responsável em grande parte, pela mobilidade de oxigênio dentro da rede cristalina, sendo que quanto mais vacâncias, maior é a mobilidade de oxigênio. As vacâncias iônicas afetam a atividade catalítica ao favorecer ou não a adsorção de reagentes da fase gasosa (FERRI e FORNI, 1998). Além disso, a presença destes defeitos favorece o transporte de íons no interior da rede aumentando o desempenho catalítico do material.

Nosso grupo de pesquisa tem investigado o efeito da dopagem na atividade catalítica do estannato de estrôncio. Acreditamos que a introdução de um dopante na rede promove a formação de vacâncias de oxigênio favorecendo assim a atividade catalítica para reação de redução do NO. Ribeiro (2011) obteve conversão de 100% de NO a N_2 para o sistema $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}^{2+}$. Ao estudar a dopagem do SrSnO_3 com Ni^{2+} , uma conversão de 85% de NO a N_2 foi obtida por Souza (2012).

Vieira (2011) realizou o estudo da dopagem do SrSnO_3 com Fe^{3+} em diferentes proporções do dopante (5, 10 e 20% em mol) com a finalidade de avaliar a atividade catalítica destes materiais na reação de NO com CO, além de compreender o efeito do ferro na área superficial das perovskitas e analisar os tipos de defeitos gerados. Este conseguiu conversão catalítica de NO a N_2 de 85% ao dopar o SrSnO_3 com ferro.

Nascimento (2007) ao sintetizar $\text{SrSnO}_3:\text{Ni}^{2+}$ propôs que a adição do dopante na estrutura perovskita de SrSnO_3 promoveu uma maior desordem a curto alcance, devido ao fato de dois diferentes cátions estarem ocupando um mesmo sítio. Desta forma, existe a possibilidade da formação de poliedros com o Sn^{4+} coordenado com 6 e com 5 oxigênios (devido às vacâncias de oxigênio na rede). Além disso, as vacâncias de oxigênio podem assumir três cargas diferentes: neutra $[\text{SnO}_5 \cdot V_O^x]_{\text{complexo}}$, a qual doa elétrons; duplamente positiva $[\text{SnO}_5 \cdot V_O^{++}]_{\text{complexo}}$, a qual captura elétrons e o estado ionizado $[\text{SnO}_5 \cdot V_O^+ \cdot]_{\text{complexo}}$, que tanto doa como captura elétrons. O mecanismo proposto por Roy *et al.* (2007, apud NASCIMENTO, 2007) é apresentado na Figura 3.5:

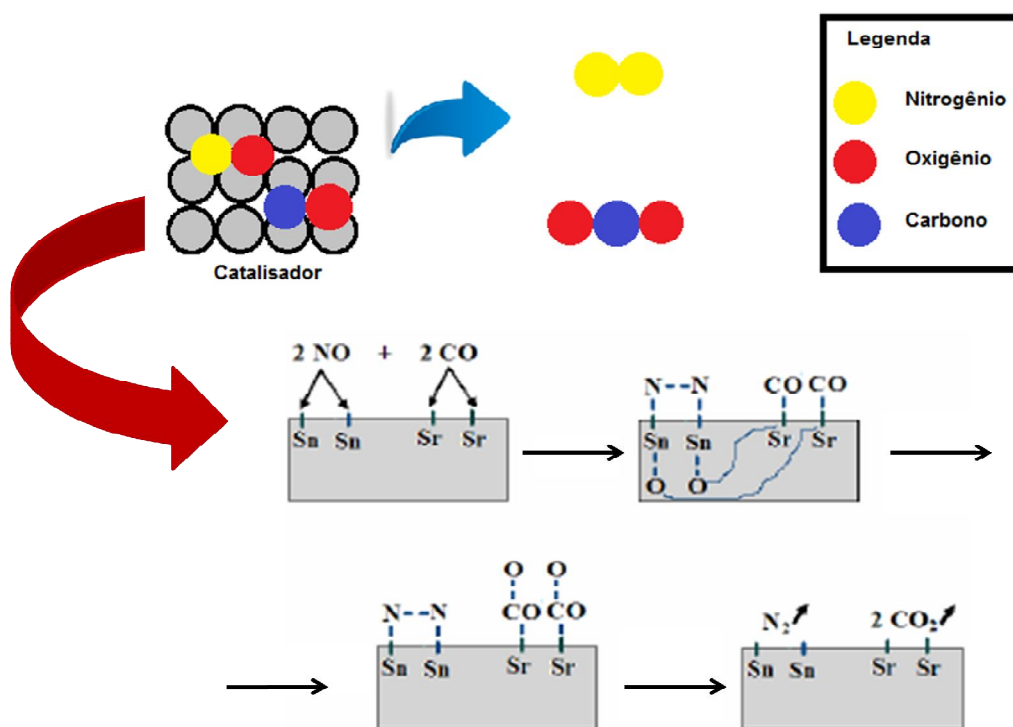


Figura 3.5 Mecanismo de redução de NO com CO sobre SrSnO_3
(Fonte: Adaptado de NASCIMENTO, 2007; pg. 152.)

Supõe-se que a espécie $[SnO_5, V_O]_{\text{complexo}}$ doa um elétron para o NO gerando o íon NO^+ , que é a espécie mais ativa para a decomposição de NO (FRITZ e PITCHON, 1997).

3.3.2 Métodos dos precursores poliméricos

Óxidos duplos com estrutura perovskita podem ser obtidos por diferentes métodos de síntese, tais como: reações no estado sólido, sol-gel, hidrotermal de microndas, coprecipitação e método dos precursores poliméricos (KAKIHANA e YOSHIMIRA, 1999).

Dentre estes métodos, as sínteses por reação no estado sólido e pelo método dos precursores poliméricos são reportadas na literatura. Entretanto, o primeiro método apresenta algumas desvantagens devido à perda no controle da estequiometria, formação de fases secundárias, formação de materiais com baixas áreas superficiais, além da necessidade de altas temperaturas, acarretando em um elevado custo operacional (VIEIRA, 2011; KAKIHANA e YOSHIMIRA, 1999).

Por outro lado, o método dos precursores poliméricos, proposto por Pechini (1967), baseia-se na formação de quelatos entre os íons metálicos com um ácido hidrocarboxílico. No processo de Pechini, o ácido cítrico é bastante utilizado por poder formar quelatos estáveis com um grande número íons metálicos (JANA *et al.*, 2010).

Após a obtenção do citrato metálico, um poliálcool é introduzido para promover a polimerização pelas reações de poliesterificação entre o citrato do íon metálico e o poliálcool, comumente, o etilenoglicol, que por sua vez, apresenta grupos hidroxialcool com alta afinidade de esterificação com grupos carboxílicos. Submetendo a solução resultante ao aquecimento em temperaturas moderadas sob atmosfera de ar, promove-se a reação de condensação, com formação das moléculas de água e éster. Desta forma, ocorre a poliesterificação e grandes quantidades de água são removidas favorecendo a formação de uma resina polimérica. Nesta etapa ocorre o processo de distribuição de cátions em nível molecular na estrutura polimérica. Com intuito de obter pós finos, esta resina é submetida a tratamentos térmicos com a finalidade de remover o excesso de material orgânico e favorecer a formação da estrutura cristalina desejada. Os

precursores metálicos são combinados quimicamente para formar os compostos na estequiometria desejada

As relações ácido cítrico/metálico ($AC:M^{n+}$) e ácido cítrico/etilenoglicol ($AC:EG$) são fatores importantes na síntese de óxidos metálicos pelo método dos precursores poliméricos. A primeira relação $AC:M^{n+}$ está associada diretamente à estequiometria dos óxidos, buscando garantir que todos os cátions estejam quelados (CHUN e DUNN, 1987). Por outro lado, Zanetti *et al.* (2001) reportam que a relação $AC:EG$ não promove mudanças estequiométricas no produto final, mas, proporciona variações na temperatura de eliminação do material orgânico. Na Figura 3.6 são mostradas as reações orgânicas envolvidas no processo de síntese pelo método dos precursores poliméricos.

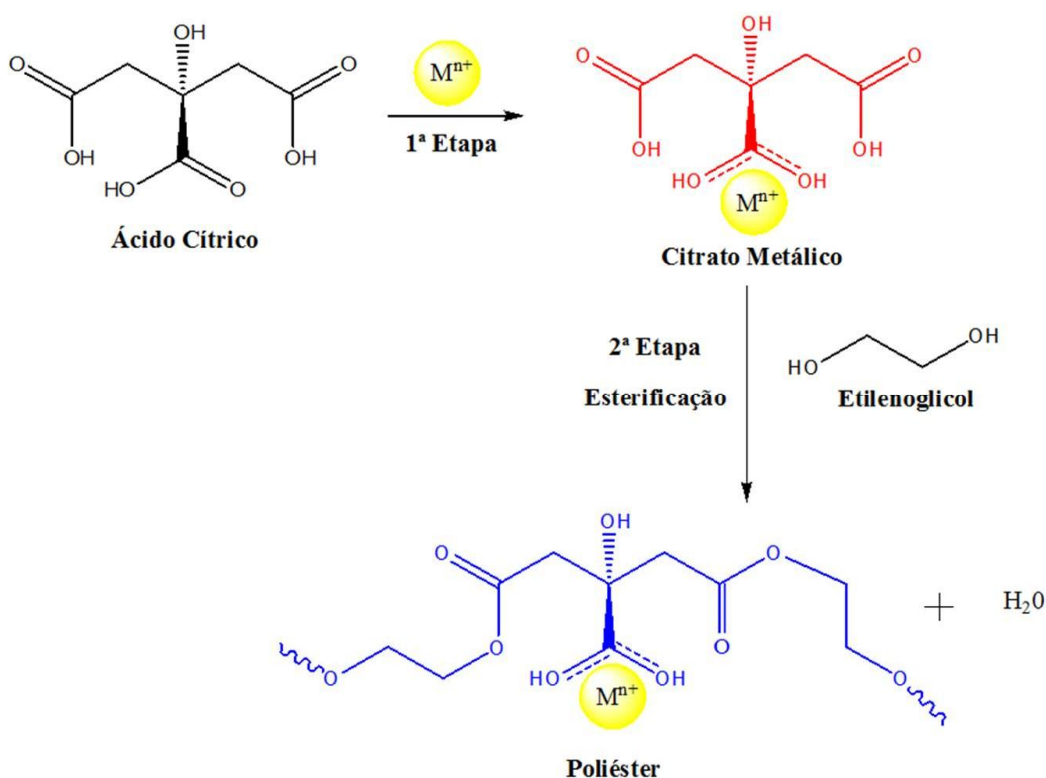


Figura 3.6 Reações orgânicas envolvidas no processo dos precursores poliméricos
(Fonte: Adaptado de JANA *et al.*, 2010)

O método apresenta vantagens em comparação aos demais métodos tais como: homogeneidade química dos multicomponentes em escala atômica; temperaturas de síntese mais baixas; controle estequiométrico de sistemas complexos e reprodutibilidade (RIBEIRO, 2011). Entretanto, algumas desvantagens

são observadas tais como: grande quantidade de matéria orgânica, que pode levar à formação de fase secundária e de agregados (MELO *et al.*, 2008).

3.4 Suportes catalíticos

Um suporte catalítico pode ser definido como sendo um material que serve de base, suporte ou ligante de uma fase ativa e que por si só apresenta baixa ou nenhuma atividade catalítica para uma determinada reação (CIOLA, 1981). A grande maioria dos suportes são óxidos metálicos de elevada área superficial específica e porosidade. As vantagens dos catalisadores suportados são: produção de maior área exposta ao agente ativo; aumento na estabilidade do catalisador; aumento da atividade por aumento da acessibilidade do substrato aos agentes ativos depositados no suporte poroso; proteção contra o envenenamento (NASCIMENTO, 2010).

No presente trabalho, foram testados como suporte, o dióxido de cério (CeO_2), o dióxido de titânio (TiO_2), a gama alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e o dióxido de zircônio (ZrO_2).

3.4.1 Dióxido de cério (CeO_2)

O dióxido de cério (CeO_2) é considerado um importante óxido de terra rara, sendo bastante estudado devido a suas aplicações em materiais para polimento, aditivo cerâmico, eletrólito sólido, catalisadores entre outros. O CeO_2 apresenta estrutura cristalina tipo fluorita, sendo cúbica de face centrada (Figura 3.7) com grupo espacial $Fm3m$. O dióxido de cério têm sido amplamente utilizado como catalisador, promotor catalítico e/ou suporte na área da catálise ambiental, mas diretamente nas reações de decomposição de NO_x , em reações catalíticas com hidrocarbonetos, devido à possibilidade de formação de defeitos (vacâncias de oxigênio) causando um notável capacidade de armazenamento de oxigênio (GUO e QIAO, 2008; BUMAJDAD *et al.*, 2009).

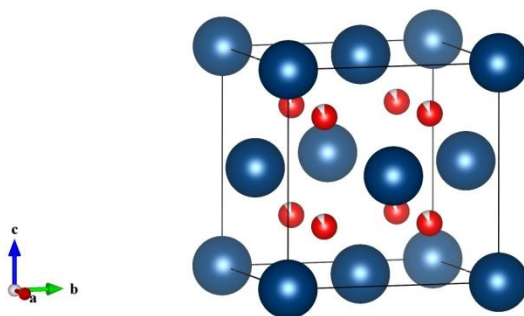


Figura 3.7 Representação gráfica da estrutura de CeO_2 com arranjo cúbico de face centrada, gerada utilizando dados do ICSD - INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE (TAYLOR, 1984)

Esferas azuis = Ce; Esferas vermelhas = O

A literatura reporta que CeO_2 vem sendo aplicado como catalisador para reações de redução catalítica seletiva de NO com NH_3 (GAO *et al.*, 2010; QI *et al.*, 2004; LONG e YANG, 2000) e NO com CO (WANG *et al.*, 2008). A razão principal deve-se ao fato de sua elevada capacidade de transporte de oxigênio e facilidade de redução de $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ (TROVARELLI *et al.*, 2001).

3.4.2 Dióxido de titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio (TiO_2) têm sido amplamente investigado devido a suas propriedades catalíticas, fotocatalíticas, ópticas e eletrônicas tendo uma grande aplicação na fabricação de eletrodos, células solares e capacitores (MITAL e MANOJ, 2011). Ele apresenta baixa toxicidade, baixa condutividade térmica e baixa solubilidade, com características refratárias, além de uma elevada estabilidade física e química. Suas propriedades tornam-se superiores se apresentar alta área superficial, tamanho de partículas em escala nanométrica, alta homogeneidade e fase com composição química estável (YAO *et al.*, 2011; COSTA *et al.*, 2006)

TiO_2 cristaliza-se em três modos distintos: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica). Todas as fases do dióxido de titânio ocorrem naturalmente, entretanto, a fase bruquita apresenta difícil obtenção em laboratório. Rutilo apresenta grupo espacial $P4_2/mnm$ formada por poliedros de TiO_6 em ambiente octédrico (Figura 3.8) e é formado em temperaturas superiores a 1000 °C. O elevado índice de refração dos cristais de rutilo, que leva ao seu maior poder opacificante e estabilidade superior, é a principal razão para seu uso preferencial em relação à anatase. Por sua vez, anatase possui grupo espacial $t4_1md$ (HANAOR e

SORRELL, 2011) e em geral a primeira fase formada na cristalização do TiO_2 por diversos métodos de síntese (SHIN *et al.*, 2005). Esta característica deve-se ao fato de esta fase possuir uma maior organização a curto alcance entre os octaedros (FANG e CHEN, 2003). Soyer *et al.* (2006) reporta que a anatase vem apresentando uma grande importância na indústria catalítica tais como na foto-oxidação de NH_3 e na redução catalítica seletiva de NO com CO (WANG *et al.*, 2004).

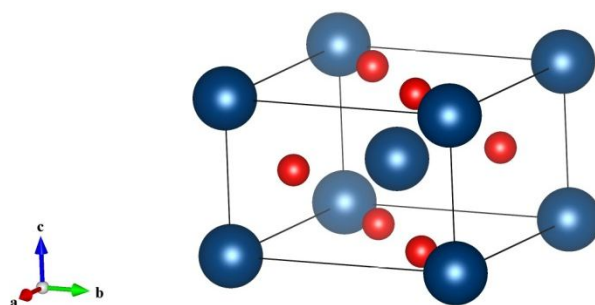


Figura 3.8 Representação gráfica da estrutura de TiO_2 (rutila) com arranjo tetragonal, gerada utilizando dados do The CRYSTMET database (BAUR, 1956).

Esferas azuis = Ti; Esferas vermelhas = O

3.4.3 γ -Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Alumina é a nomenclatura usual atribuída ao trióxido de alumínio (Al_2O_3), um material cerâmico que apresenta uma variedade de aplicações. Ela pode existir na forma polimorfa, a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que é termodinamicamente estável, e na forma meta estável, conhecidas como aluminas de transição (GUTIERREZ *et al.*, 2001).

Dentre estas classes de alumina, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é a mais utilizada como suporte catalítico devido a suas características tais como: dureza, elevada área superficial, elevado ponto de fusão ($>2300\text{ K}$) e baixa condutividade elétrica. Outro fator que torna a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ viável como suporte catalítico é o baixo custo, além de propriedades ácido/base moderadas (SANIGER, 1995; DIGNE *et al.*, 2004; BERGAMASCHI, 2005). A literatura reporta que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vem sendo usada como suporte catalítico para reações de redução de NO com CO (XIAOYUAN *et al.*, 2003; SILVA e SCHMAL, 2003).

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode ser sintetizado mediante o tratamento térmico da boemita, AlOOH . Apresenta uma estrutura do tipo espinélio (MgAl_2O_4), tetragonalmente deformada (Figura 3.9) com grupo espacial $Fd3m$ e que contém um arranjo cúbico

de face centrada de 32 íons de óxidos e uma ocupação aleatória de 21 1/3 dos 24 sítios de cátions disponíveis (16 octaédricos, 8 tetraédricos) (SANIGER, 1995; PEREIRA, 2005).

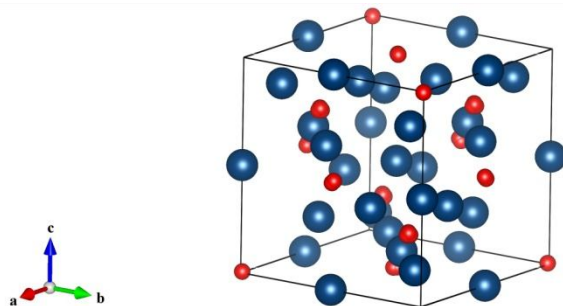


Figura 3.9 Representação gráfica da estrutura γ -Al₂O₃ com arranjo tipo espinélio, gerada utilizando dados do The CRYSTMET database (SARASWATI e RAO, 1987).
Esferas azuis = Al; Esferas vermelhas = O

3.4.4 Dióxido de zircônio (ZrO₂)

Dióxido de zircônio (ZrO₂), comumente conhecido como zircônia, é um material cerâmico que têm apresentado grande potencial, principalmente na aplicação biomédica. Como catalisador e/ou suporte catalítico, a zircônia tem despertado interesse devido a sua alta estabilidade térmica, caráter anfótero da superfície e seus grupos OH, quando hidratada (TANABE e YAMAGUCHI, 1994; CHUAH, 1999). Vários trabalhos na literatura reportam o uso da ZrO₂ como suporte catalítico para redução de NO (SCHOTT *et al.*, 2009; SUN *et al.*, 2011)

ZrO₂ é um óxido branco que apresenta elevado ponto de fusão e baixa condutividade térmica. Em pressão ambiente a zircônia é polimorfa apresentando três fases cristalográficas distintas: monoclinica, tetragonal e cúbica. Dentre estas fases, a monoclinica (*P21/c*) é a mais estável (Figura 3.10) a temperatura ambiente (MALAGUTI, 2011).

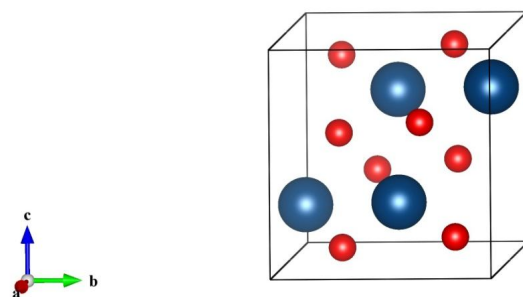


Figura 3.10 Representação gráfica da estrutura ZrO₂ com arranjo monoclinico, gerada utilizando dados do The CRYSTMET database (HOWARD *et al.*, 1988).
Esferas azuis = Zr; Esferas vermelhas = O

- Capítulo 4 -

METODOLOGIA

4. METODOLOGIA

Foram obtidos óxidos tipo perovskitas de SrSnO_3 dopados com ferro e impregnados em suportes comerciais. Os materiais foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e obtidos em uma única etapa de síntese.

A dopagem do SrSnO_3 com ferro(III) obedeceu proporções estequiométricas de modo que 10% em mol de Fe^{3+} foram introduzidos para promover a substituição do Sn^{4+} na perovskita de SrSnO_3 gerando os sistemas $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$.

Os reagentes e equipamentos utilizados estão dispostos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Reagentes e equipamentos utilizados no processo de síntese dos catalisadores

Reagentes	Fórmula Química	Pureza (%)	Fabricante
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,5	Cargill
Ácido nítrico	HNO_3	65,0	Fmaia
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99,5	Vetec
Estanho metálico	Sn	99,0	Vetec
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	28-30	Vetec
Nitrato de Estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	99,0	Vetec
Nitrato de Ferro	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99,5	Vetec
Óxido de Alumínio	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	95,0	Porocel
Óxido de Cério (IV)	CeO_2	99,9	Aldrich
Óxido de Titânio (IV)	TiO_2	99,5	Evonik
Óxido de Zircônio (IV)	ZrO_2	99,0	Aldrich
Equipamentos	Modelo	Fabricante	
Agitador/ Aquecedor	PC-420D	Corning	
Balança Analítica	AX 200	Shimadzu	
Moinho planetário	800 M	Spex	
Forno	EDGCON 3P	EDG	
Evaporador rotativo	TE-211	Tecnal	

4.1 Síntese do estanato de estrôncio puro (SrSnO_3) e dopado com Ferro ($\text{SrSnO}_3\text{:Fe}$)

Partindo da dissolução do estanho metálico (Sn^0) em uma solução aquosa de ácido nítrico diluído (HNO_3 - $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) em banho de gelo, foram adicionados o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) na proporção molar de 3:1. O pH da solução foi ajustado até o valor entre 3,0 e 4,0 pela adição de hidróxido de amônio (NH_4OH). Uma solução de citrato de estrôncio (previamente preparada pela dissolução do nitrato de estrôncio em água destilada e adição do ácido cítrico na proporção molar de 1:3 – metal/ácido cítrico) foi adicionada ao sistema sob agitação lenta a 60°C / 20 min. Em seguida, foi adicionado etilenoglicol, para favorecer a polimerização do material, sendo que a proporção entre o ácido cítrico e o etilenoglicol foi de 60:40, e a solução submetida a um aquecimento entre $90\text{--}110^\circ\text{C}$ até a redução de $1/3$ do volume inicial. A resina foi pré-calcinada a 300°C por 2 h, para obtenção de um pó precursor, e em seguida foi desaglomerado. O pó obtido foi moído em moinho do tipo Spex durante 15 min, a seco. Após moagem, foi peneirado em 100 mesh e calcinado em atmosfera oxidante (O_2 puro) a 300°C por 7 h sob taxa de aquecimento de 1°C.min^{-1} de modo a reduzir a formação de carbonatos de estrôncio (SrCO_3). Por fim, o pó foi submetido à calcinação em 600 , 700 ou 800°C sob atmosfera de ar durante 4 h de modo a promover a cristalização das perovskitas. O processo de obtenção do SrSnO_3 está descrito na Figura 4.1.

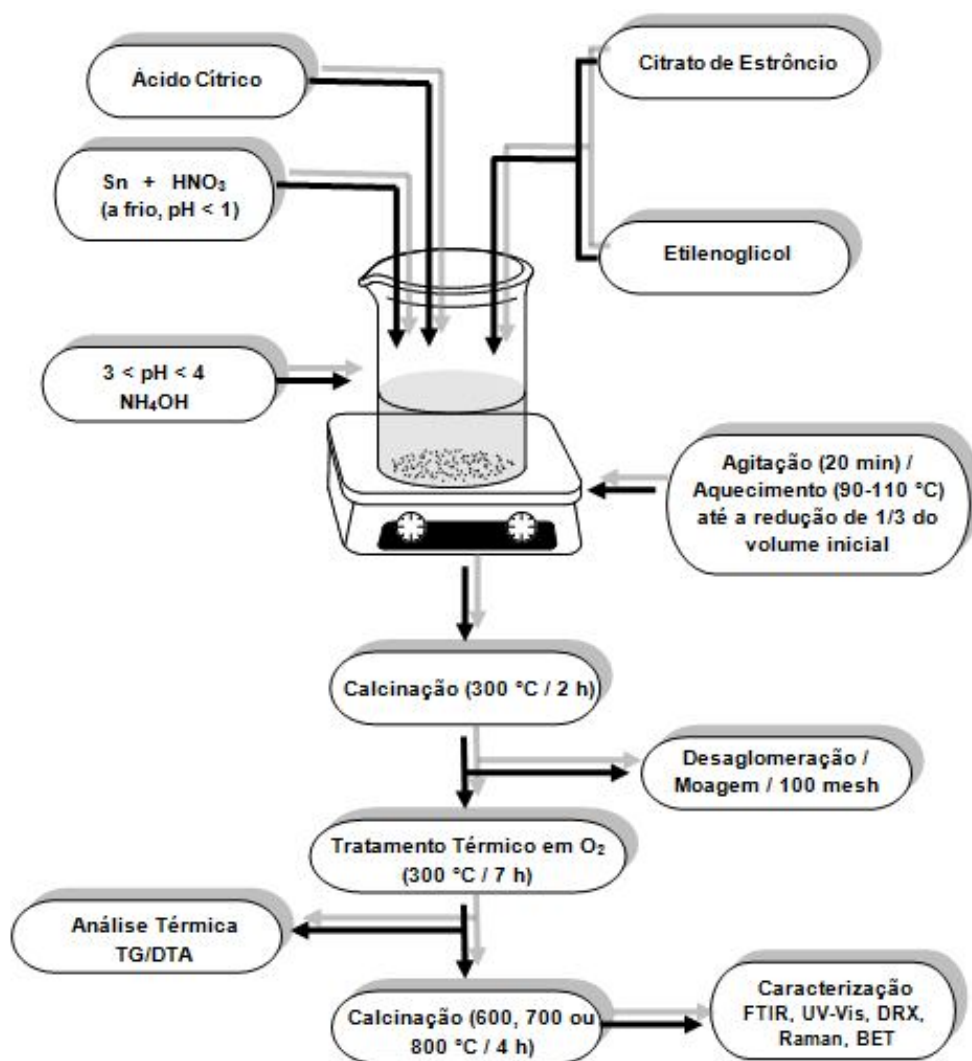


Figura 4.1 Fluxograma para obtenção do SrSnO_3

Para a obtenção das perovskitas de SrSnO_3 dopadas com Fe^{3+} o método de síntese foi semelhante ao descrito na síntese do SrSnO_3 , diferenciado apenas pela adição de uma solução de citrato de ferro (preparada pela dissolução de nitrato de ferro(III) em água e adição de ácido cítrico na proporção molar de 1:3 – metal/ácido cítrico) antes da introdução do citrato de estrôncio. O processo de dopagem do SrSnO_3 com Fe^{3+} está disposto na Figura 4.2.

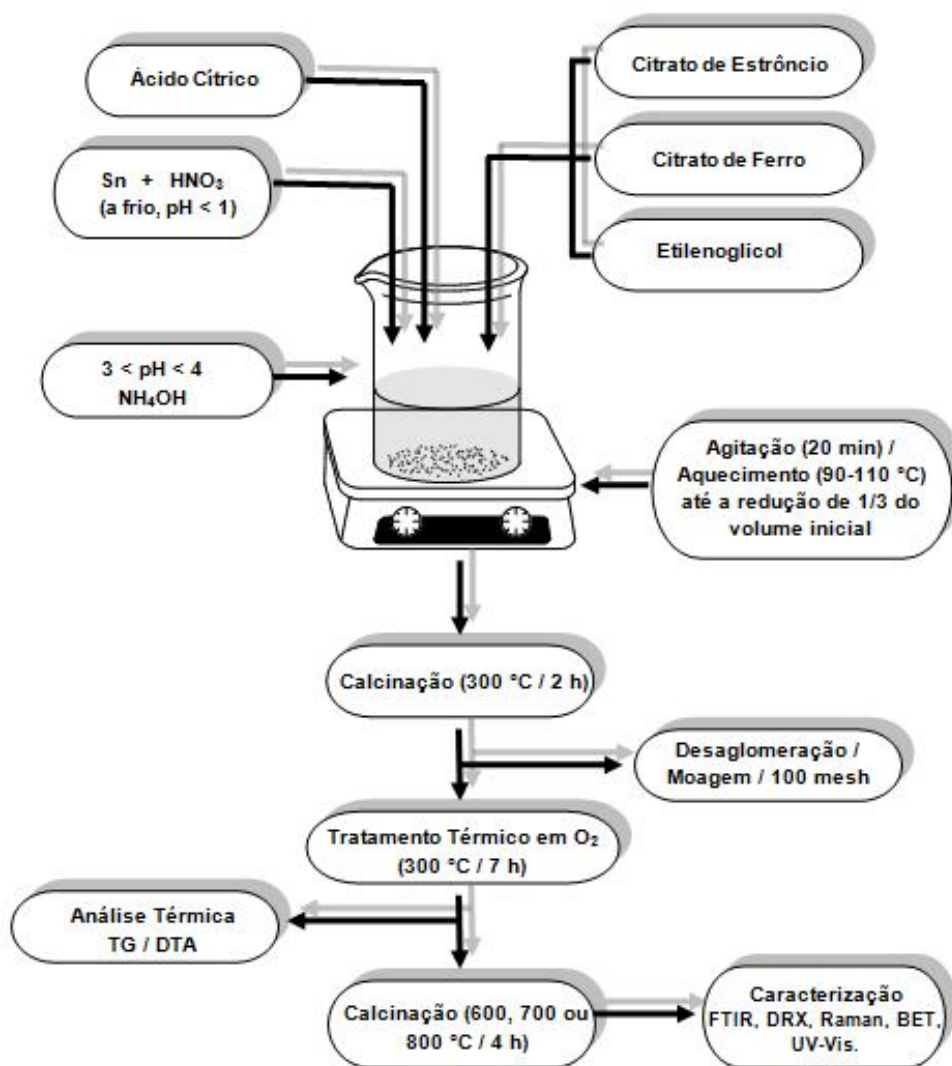


Figura 4.2 Fluxograma para obtenção do $\text{SrSnO}_3:\text{Fe}^{3+}$

4.2 Síntese do SrSnO_3 puro e dopado com Fe^{3+} suportados

Foram utilizados quatro suportes catalíticos comerciais: gama-alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$); zircônia (ZrO_2); céria (CeO_2) e titânia (TiO_2). O método de obtenção dos catalisadores suportados foi realizado pela adição do suporte à resina polimérica descrita anteriormente. Em um balão de fundo redondo foram adicionados a resina polimérica (80 mL) e o suporte correspondente (5 g). A proporção estabelecida foi de 10% em massa de SrSnO_3 em relação ao suporte.

O sistema (resina + suporte) foi submetido à evaporação em um rota evaporador até a máxima eliminação de solvente. O material foi submetido à calcinação em atmosfera oxidante (O_2 puro) a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 7 h sob taxa de aquecimento de $1\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ (de modo a reduzir a formação de carbonatos). O pó foi desaglomerado e peneirado a 100 mesh e em seguida calcinado a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h em atmosfera de ar para a cristalização da fase perovskita sobre o suporte. A Figura 4.3 apresenta o fluxograma de obtenção do material suportado.

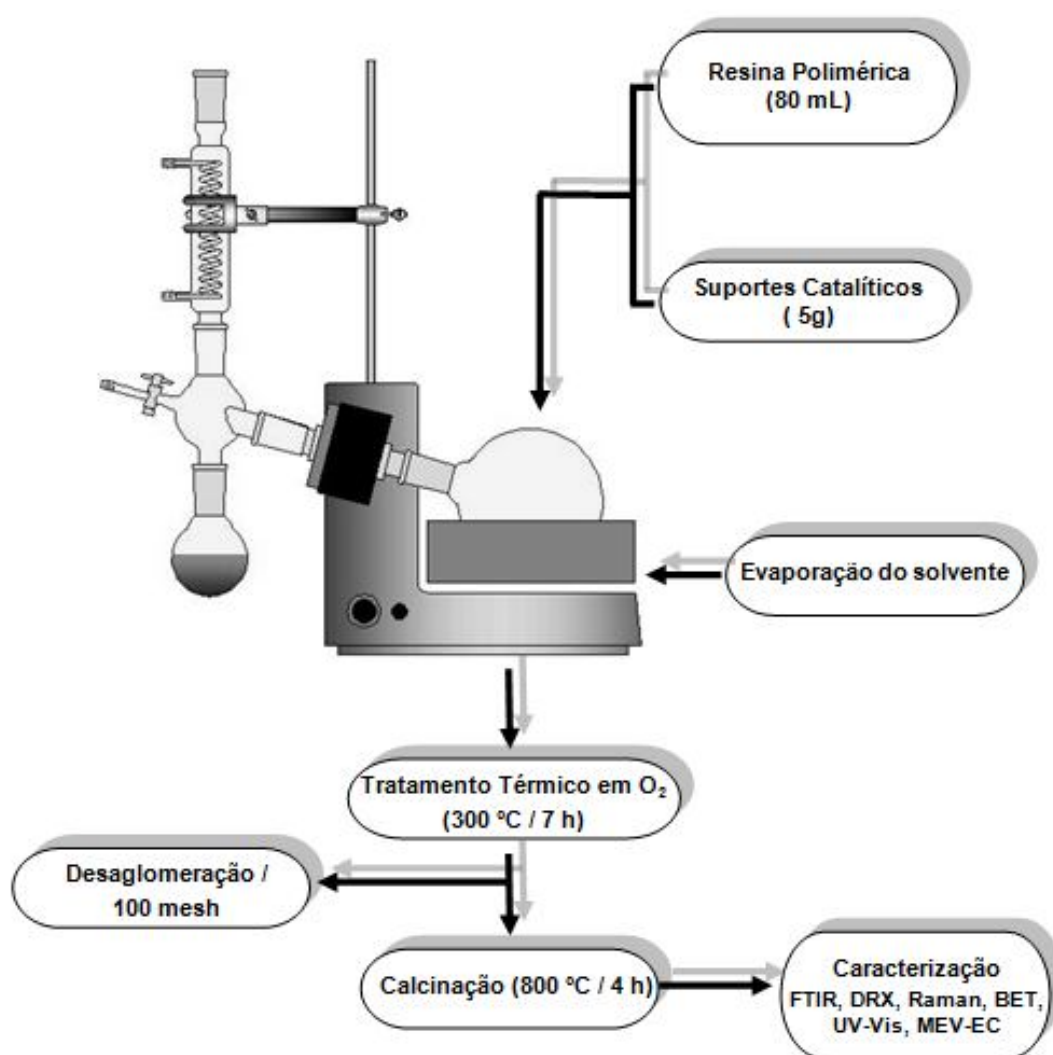


Figura 4.3 Fluxograma para obtenção dos catalisadores suportados

A nomenclatura utilizada para os catalisadores obtidos está disposta na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Nomenclatura utilizada para os catalisadores sintetizados

Catalisador	Representação
Estanato de Estrôncio Puro	SrSnO_3
Estanato de Estrôncio Puro depositado em alumina	$\text{SrSnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$
Estanato de Estrôncio Puro depositado em céria	$\text{SrSnO}_3/\text{CeO}_3$
Estanato de Estrôncio Puro depositado em titânia	$\text{SrSnO}_3/\text{TiO}_2$
Estanato de Estrôncio Puro depositado em zircônia	$\text{SrSnO}_3/\text{ZrO}_2$
Estanato de Estrôncio dopado com Ferro	$\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$
Estanato de Estrôncio dopado com Ferro depositada em alumina	$\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}/\text{Al}_2\text{O}_3$
Estanato de Estrôncio dopado com Ferro depositada em céria	$\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x} / \text{CeO}_2$
Estanato de Estrôncio dopado com Ferro depositada em titânia	$\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}/\text{TiO}_2$
Estanato de Estrôncio dopado com Ferro depositada em zircônia	$\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}/\text{ZrO}_2$
Estanato de Estrôncio dopado com Ferro (deficiência de Sr^{2+})	$\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$
Estanato de Estrôncio dopado com Ferro (deficiência de Sr^{2+}) depositada em alumina	$\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}/\text{Al}_2\text{O}_3$
Estanato de Estrôncio dopado com Ferro (deficiência de Sr^{2+}) depositada em céria	$\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}/\text{CeO}_2$
Estanato de Estrôncio dopado com Ferro (deficiência de Sr^{2+}) depositada em titânia	$\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}/\text{TiO}_2$
Estanato de Estrôncio dopado com Ferro (deficiência de Sr^{2+}) depositada em zircônia	$\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}/\text{ZrO}_2$

4.3 Caracterização dos materiais

4.3.1 Análise térmica (TG/DTA)

As medidas termogravimétricas (TG) e análise térmica diferencial (DTA) dos pós precursores de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ pré-calcinados a 300 °C foram realizadas em um analisador térmico modelo DTG-60H da Shimadzu de modo a avaliar a evolução térmica dos pós obtidos. Para obtenção das curvas de TG/DTA foram utilizados, aproximadamente, 10 mg dos pós precursores tratados a 300 °C / 7 h em atmosfera oxidante. A análise foi realizada em cadinhos de alumina sob fluxo de 50 mL.min⁻¹ de ar sintético no intervalo de temperatura entre 28 – 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

As curvas de TG/DTA das amostras das amostras de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ calcinadas a $800^\circ\text{C}/4\text{ h}$ foram realizadas em um analisador térmico SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA da TA instrumentos. As curvas foram obtidas a partir da análise de cerca de 10 mg de amostra utilizando cadinhos de alumina. Inicialmente as amostras foram aquecidas no intervalo de temperatura de 27°C - 1200°C em atmosfera de nitrogênio (N_2) sob taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Em seguida foram resfriadas (em N_2) até 200°C sob taxa de resfriamento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Após esta etapa, as amostras foram submetidas ao aquecimento em atmosfera de oxigênio (O_2) sob taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 1200°C .

As análises térmicas foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM – do Departamento de Química do CCEN na UFPB.

4.3.2 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X permitiram avaliar a cristalização e a organização dos materiais a longo alcance. Estes foram obtidos utilizando um Difrátômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, nas seguintes condições: 40 kV e 40 mA com radiação de $\text{K}\alpha\text{Cu}$ ($\lambda = 1,5406$), a temperatura ambiente. Os dados foram obtidos na faixa de $2\theta = 5 - 85^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de passo de 2 segundos.

As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM – do Departamento de Química do CCEN na UFPB.

4.3.2.1 Largura a meia altura (FWHM)

O valores de FWHM (Full Width at Half Maximum) foram obtidos utilizando o software de análise de picos Peak Fit (Systat Software) utilizando gaussianas dos picos dos difratogramas de raios-X e dos espectros Raman.

4.3.2.2 Parâmetros de rede e cálculo dos ângulos de inclinação entre os octaedros

O cálculo dos parâmetros de rede da fase ortorrômbica da perovskita SrSnO_3 foi realizado pelo método dos mínimos quadrados utilizando o Programa Rede 93 – desenvolvido pela UNESP (Araraquara-SP) – baseado no método dos mínimos quadrados. Os planos de difração foram indexados de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 77-1798 para SrSnO_3 ortorrômbico. Para o cálculo dos ângulos de inclinação entre os octaedros (Φ, φ, θ) foram utilizadas as equações 4.1, 4.2 e 4.3, referentes às direções $[111]$, $[001]$ e $[110]$, respectivamente (Figura 4.4).

$$\cos\Phi = \frac{\sqrt{2}a^2}{bc}$$

Eq. 4.1

$$\cos\varphi = \frac{\sqrt{2}a}{c}$$

Eq. 4.2

$$\cos\theta = \frac{a}{b}$$

Eq. 4.3

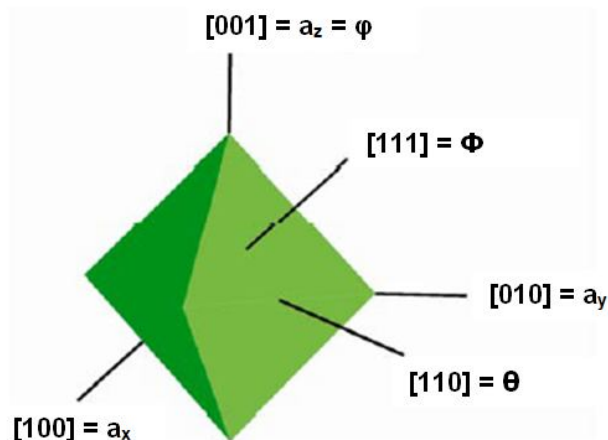


Figura 4.4 Possíveis ângulos de rotação em octaedros de perovskitas (ortorrômbico)
(Fonte: MITCHELL, 2002)

4.3.2.3 Volume da célula unitária (V) e Tamanho mediano de cristalitos ($\overline{TC}$)

O volume da célula unitária foi calculado a partir da equação 4.4 e dos valores dos parâmetros de rede obtidos pelo programa Rede 93.

$$V = a \cdot b \cdot c$$

Eq. 4.4

Onde: V = volume da célula em ($\text{\AA}^3$);

a, b, c são os parâmetros de rede em ($\text{\AA}$).

O cálculo do tamanho de cristalito foi realizado utilizando a equação de Scherrer (Eq. 4.5).

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Eq. 4.5

Onde: D = tamanho de cristalitos;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada ($1,54060 \text{ \AA}$);

θ = ângulo de difração de Bragg;

β = valor da FWHM do pico mais intenso, a qual é corrigida pela Eq. 4.6:

$$\beta^2 = B^2 - b^2$$

Eq. 4.6

Onde: B = FWHM da amostra; b = FWHM do quartzo (padrão)

4.3.3 Espectroscopia de absorção na região do UV-vis

As análises de espectroscopia de absorção na região do UV-vis permitiram avaliar transições eletrônicas que ocorrem nos sistemas e o cálculo da energia do Band Gap. Estas foram realizadas em um espectrofotômetro modelo UV-2550 da Shimadzu, modo reflectância, na região de 190-900 nm. Mediante as curvas de absorbância, foram realizados os cálculos a energia do “gap” de acordo com método

descrito por Wood e Tauc (1972). As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM – do Departamento de Química do CCEN na UFPB.

4.3.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Com a finalidade de avaliar bandas vibracionais referente aos modos das ligações dos catalisadores, espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro modelo IRPrestige-21 da Shimadzu , na região de 400 a 2000 cm^{-1} em pastilhas de KBr e de 240 a 650 cm^{-1} em óleo mineral (nujol). Para as análises em KBr, cerca de 1,0 mg de amostra foi misturada a 100 mg do brometo de potássio previamente seco em estufa e homogeneizado em almofariz de ágata. A mistura foi prensada em prensa hidráulica para formar uma pastilha de aproximadamente 0,20 mm de espessura, que em seguida, foi analisada. Os espectros obtidos na região de 280 a 650 cm^{-1} foram obtidos em pasta de nujol (óleo mineral) com auxílio de janelas de CsI. Cerca de 1 mg de amostra foi misturado a 1 mL de nujol. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM – do Departamento de Química do CCEN na UFPB.

4.3.5 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia micro-Raman foram realizadas com objetivo de identificar modos vibracionais e avaliar a organização dos catalisadores a curto alcance. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Micro-Raman InVia da Renishaw usando laser de Ar com potência de 20 mW e comprimento de onda de 514 nm, utilizando lente objetiva de 50x. Os espectros foram obtidos na região de 100 a 1000 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM – do Departamento de Química do CCEN na UFPB.

4.3.6 Área superficial específica (S_{BET})

Com o objetivo de avaliar a área superficial específica dos catalisadores foram realizadas determinações em um analisador modelo ASAP 2420 da

Micromeritics, partindo das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K. Foi realizado um pré-tratamento nas amostras a 150 °C / 2 h com fluxo de N₂ ultra-seco. O cálculo da área superficial (S_{BET}) foi realizado pelo método de Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller (BET) (BRUNAUER *et al.*, 1938) considerando os dados de fissisorção de nitrogênio, utilizando a regressão linear a partir do gráfico de 1/v[(p/p₀)-1] vs (p/p₀) e a expressão matemática descrita por BET. (CLAUSEN e FABRICIUS, 2000).

$$\frac{1}{V [(P_0 - P) - 1]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

Eq. 4.7

Sendo:

P/P_0 = pressão de vapor relativa do adsorbato,

V = volume de gás adsorvido,

V_m = volume de gás adsorvido em uma monocamada,

C = constante relacionada à energia de adsorção

As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Nanotecnologia do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

4.3.7 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC)

Com a finalidade de visualizar a morfologia dos catalisadores suportados, micrografias foram obtidas a partir da dispersão dos pós (catalisadores suportados) em acetona com ultrassom sendo que algumas gotas foram depositadas sob o substrato de Si, que, por sua vez, foi colado no porta amostra para deposição de ouro.

As micrografias foram realizadas em um microscópio FEG-VP Zeiss Supra 35, operando entre 1 a 7.00 kV. As análises foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

4.3.8 Potencial de Carga Zero (PCZ)

O potencial de carga zero (PCZ) foi determinado de acordo com a metodologia empregada por Regalbuto e Robles (2004). Esta técnica foi utilizada com o objetivo de comparar os dados apresentados na literatura de modo a garantir uma confiabilidade na integridade dos suportes catalíticos utilizados. Além disso, a técnica permitiu avaliar a densidade de carga dos suportes (no pH entre 3 e 4) e desta maneira prevê as interações entre o sistema (resina + suporte). Considerando a impossibilidade de modificação do pH da resina polimérica (devido à formação do precipitado de $\text{Sr}(\text{OH})_2$) uma avaliação prévia da densidade eletrônica dos suportes é fundamental importância. Foram misturados 100 mg das amostras dos suportes catalíticos em 50 mL de solução de cloreto de sódio (NaCl) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ sob diferentes faixas de pH (2-12), ajustados com soluções de hidróxido de sódio (NaOH) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e HCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). O sistema permaneceu sob agitação por 24 h a temperatura ambiente em uma mesa agitadora modelo Dubnoff, da Marconi. Os valores do pH dos sistemas foram medidos no início e no final do processo utilizando um pHmetro de bancada, modelo MP227 da Toledo.

As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM – do Departamento de Química do CCEN na UFPB.

4.4 Avaliação catalítica

Com o objetivo de avaliar a capacidade catalítica dos materiais sintetizados neste trabalho, para a reação de NO com CO, foram realizados testes catalíticos com cerca de 100 mg de catalisador (pré-tratado a $500^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ com He) diluído em 100 mg de sílica amorfa em um reator (tubular) de leito fixo acoplado a um forno vertical com aquecimento controlado, mediante um termopar, sob pressão atmosférica. A reação ocorreu com uma variação de temperatura de 300 a 700°C sob intervalos de 50°C , com velocidade espacial de 17.000 h^{-1} . O reator foi alimentado com um fluxo gasoso contínuo (25 mL.min^{-1}), ajustado por controladores de fluxo, de uma mistura reacional de 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 reacionais foram identificados mediante a análise em um cromatógrafo a gás modelo GC-17A da Shimadzu, equipado com um detector de condutividade térmica. Os gases NO, N₂, CO e CO₂ foram separados a 50 °C, usando duas colunas empacotadas conectadas em série.

A Figura 4.5 apresenta um esquema do reator catalítico utilizado nos testes. As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

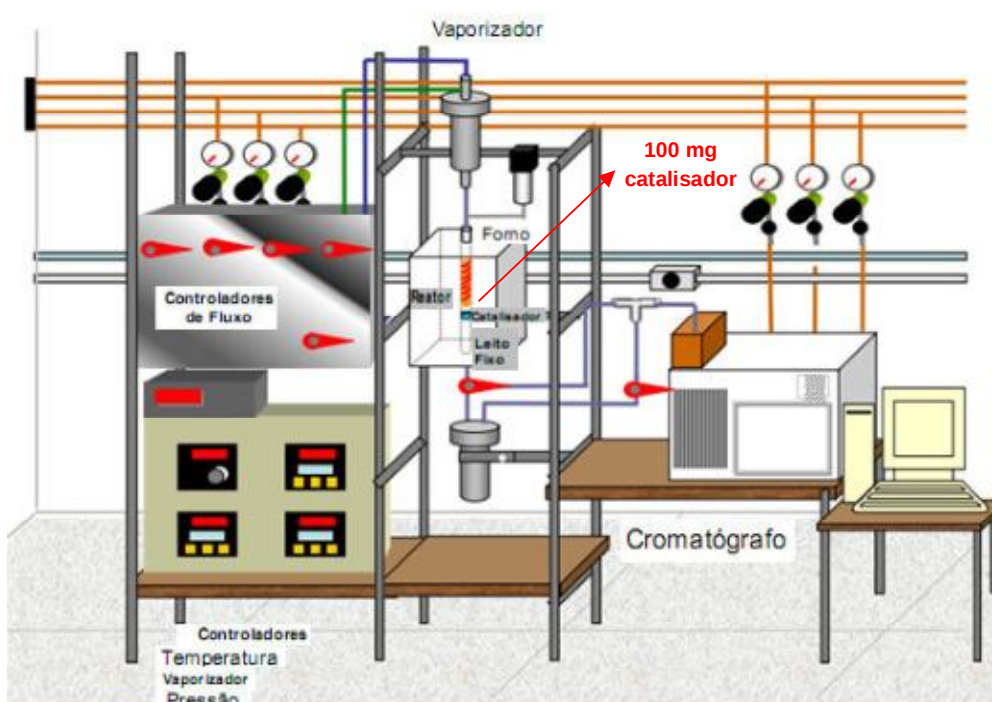


Figura 4.5 Esquema da unidade utilizada para realização dos testes catalíticos

- Capítulo 5 -

RESULTADOS

5. RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados provenientes da obtenção e caracterização das perovskitas de SrSnO_3 dopadas com Fe(III) e depositadas em suportes comerciais, bem como a avaliação catalítica destes materiais na reação de conversão de NO com CO.

5.1 Caracterização dos catalisadores

5.1.1 Análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA)

Os termogramas dos precursores de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ são apresentados na Figura 5.1.

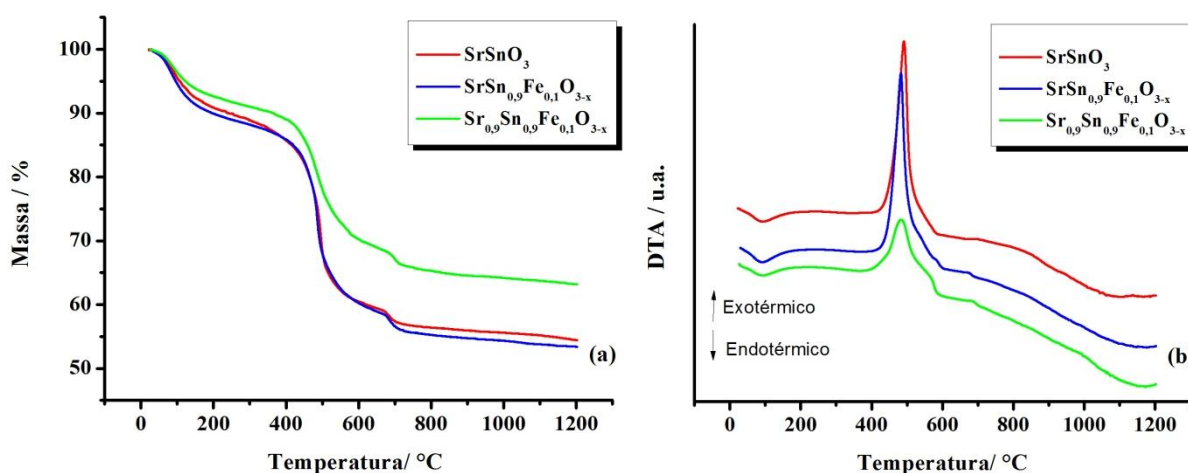


Figura 5.1 Curvas de TG (a) e DTA (b) das amostras dos precursores de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ calcinados a 300 °C/7h.

As curvas de TG apresentam quatro eventos térmicos: o primeiro (endotérmico) referente à perda de água e gases adsorvidos; o segundo referente à perda de material orgânico com um pico exotérmico entre 400 °C e 600 °C na curva de DTA (Fig. 5.1 b), o terceiro evento referente à decomposição de carbonatos (formados devido a calcinação do pó precursor durante o processo de cristalização) com um pico endotérmico na curva de DTA. O quarto evento é devido à eliminação lenta e contínua de material residual podendo inclusive, indicar a formação de vacâncias de oxigênio (ALVES *et al.*, 2009). Para as amostras dopadas com Fe^{3+} ,

Vieira *et al.* (2011) reporta que o quarto evento térmico pode estar associada com a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} .

Na Tabela 5.1 estão apresentadas as temperaturas e perdas percentuais em cada evento. De acordo com os valores percentuais de perda de massa, é notável o comportamento térmico semelhante entre os materiais sintetizados.

Tabela 5.1 Perda de massa das amostras dos precursores calcinados a 300 °C / 7 h

	Temperatura / °C	Perda de Massa / %		
		SrSnO_3	$\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$	$\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$
1º Evento	27-250	10,2	11,0	8,2
2º Evento	250-630	30,0	29,5	22,3
3º Evento	630-750	3,6	3,2	4,0
4º Evento	750-1200	2,2	2,1	2,7

De acordo com os valores mostrados na Tabela 5.1, um pequeno aumento na perda de massa referente ao terceiro e quarto evento térmico é observado para a amostra $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$. Este indicativo sugere que a introdução do dopante com a deficiência de estrôncio promove a formação de uma maior quantidade de carbonatos ou uma facilidade na sua eliminação, além de uma maior quantidade de material residual.

5.1.1.1 Avaliação térmica das possíveis formações de vacâncias de oxigênio.

Com o objetivo de avaliar a possível formação de vacâncias de oxigênio na estrutura perovskita de SrSnO_3 , devido à adição de Fe(III) , foram realizados tratamentos térmicos em atmosfera de N_2 e O_2 .

Partindo dos resultados da análise termogravimétrica (Fig. 5.2), foi possível verificar as variações nas massas dos materiais submetidos ao aquecimento em N_2 e O_2 . A perda de massa apresentada nas curvas de TG em atmosfera de N_2 apresentou um perfil semelhante para todas as amostras estudadas. Esta perda pode estar relacionada com a eliminação de carbonatos ainda presentes na estrutura, bem como hidroxilas.

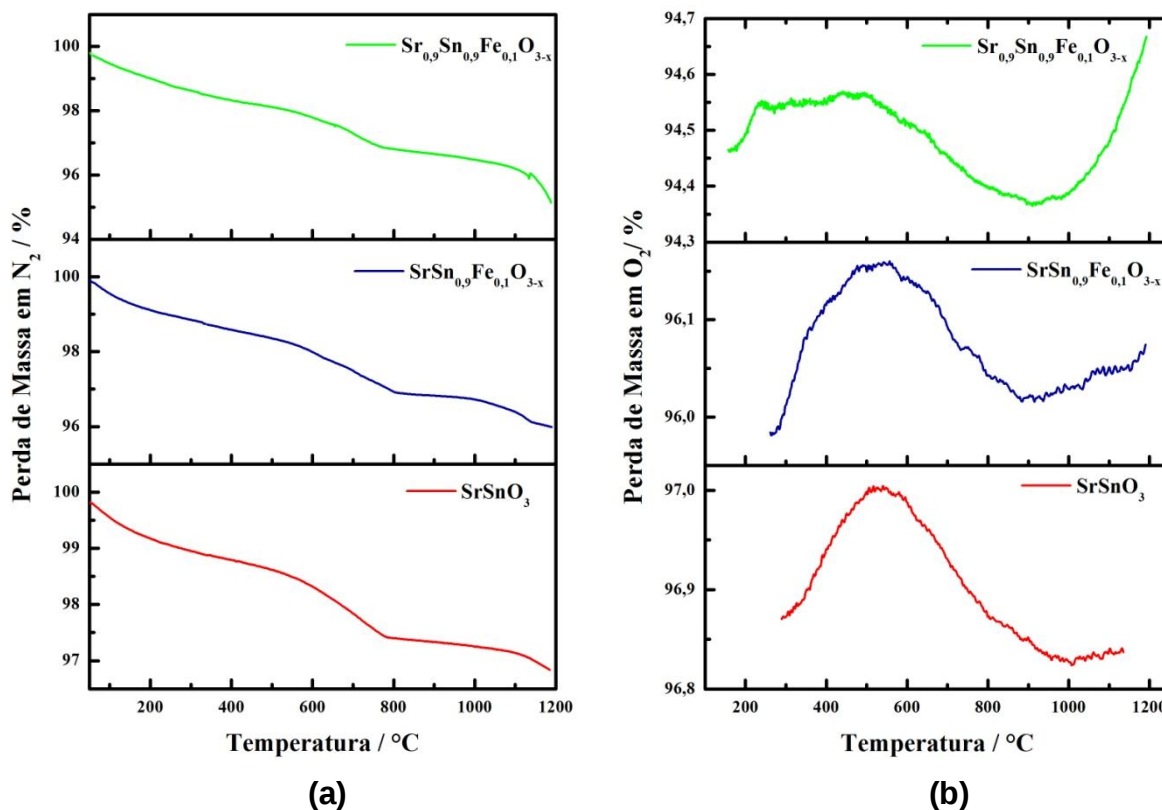


Figura 5.2 Curvas de TG em atmosfera de N₂ (a) e O₂ (b) das amostras pré-calcinadas a 800 °C / 4 h de SrSnO₃, SrSn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x} e Sr_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x}.

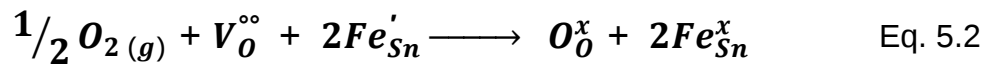
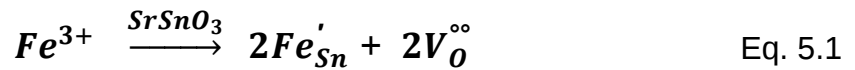
Na Tabela 5.2 são mostrados os valores da variação de massa das amostras submetidas ao tratamento térmico em atmosfera de O₂.

Tabela 5.2 Variações de massa durante análise termogravimétrica em O₂

Amostra	ΔT (°C)	Δm (%)	ΔT (°C)	Δm (%)	ΔT (°C)	Δm (%)
SrSnO ₃	300-500	+0,13	550-900	-0,17	-	-
SrSn _{0,9} Fe _{0,1} O ₃	300-500	+0,17	550-900	-0,14	> 1000	+0,1
Sr _{0,9} Sn _{0,9} Fe _{0,1} O ₃	150-400	+0,10	500-900	-0,20	> 1000	+0,3

O primeiro ganho de massa, ocorrido em baixas temperaturas, pode ser devido à adsorção de oxigênio na superfície do material, enquanto a segunda perda de massa, acima de 500 °C, pode estar relacionada à posterior eliminação dessas hidroxilas. Acima de 1000 °C, em todas as amostras, foram observados ganhos de massa, que foi praticamente igual a zero na amostra pura e mais acentuado na amostra de Sr_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x}.

Acredita-se que este ganho esteja relacionado com a eliminação das vacâncias de oxigênio do material favorecidas pela introdução do dopante, como mostrado nas Equações 5.1 e 5.2, usando a expressão descrita por Kröger e Vink (1956) e reportadas por Chiang *et al.* (1997). Essa eliminação das vacâncias está, provavelmente, associada à formação de Fe(IV), conforme reportado na literatura (BEURMANN *et al.*, 2003; ROH *et al.*, 1999).



Legenda: ' = carga negativa; ° = carga positiva; x = carga neutra ; $V_O^{\circ\circ}$ = vacância de oxigênio

5.1.2 Difração de raios-X (DRX)

5.1.2.1 Organização a longo alcance do $SrSnO_3$ e $SrSnO_3:Fe^{3+}$

A técnica de difração de raios-X (DRX) possibilita avaliar a ordem a longo alcance dos catalisadores. Com a finalidade de acompanhar a cristalização das amostras de $SrSnO_3$ puro e dopado com ferro(III), difratogramas de raios-X das amostras calcinadas a 600 °C, 700 °C e 800 °C foram obtidos (Figura 5.3). Os planos de difração foram indexados de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 77-1798, para $SrSnO_3$ ortorrômbica.

Dados da literatura (KNIGHT, 2001) reportam que a formação de $SrSnO_3$ pelo método dos complexos polimerizados é observada em temperatura de calcinação de 600 °C, no entanto com a formação de carbonatos de estrôncio ($SrCO_3$) e cassiterita (SnO_2). Nascimento (2007) ao sintetizar perovskitas de $SrSnO_3:Ni$ pelo método dos precursores poliméricos verificou a formação da fase cristalina de $SrSnO_3$ a 700 °C. De acordo com os difratogramas mostrados na Figura 5.3 (a), verificou-se que a cristalização do $SrSnO_3$ foi observada já a 600 °C, no entanto apresentando alta cristalinidade a 800 °C. Esta situação é bastante interessante para os processos

catalíticos, pois baixas temperaturas de calcinação promovem a formação de materiais de elevada área superficial.

Na amostra de $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$, verificou-se que a cristalização ocorreu a partir de 700 °C, sendo que a mesma apresentou alta cristalinidade apenas em 800 °C. Nas temperaturas de 600 °C e 700 °C, traços de SrCO_3 e SnO_2 foram observados nos difratogramas de $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$, nos valores 2θ de 25,3°, 36,6° e 44,1° para SrCO_3 e 25,9° para SnO_2 . Estes valores também foram observadas por Ribeiro (2011) ao estudar a cristalização de $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}^{2+}$ pelo método dos precursores poliméricos.

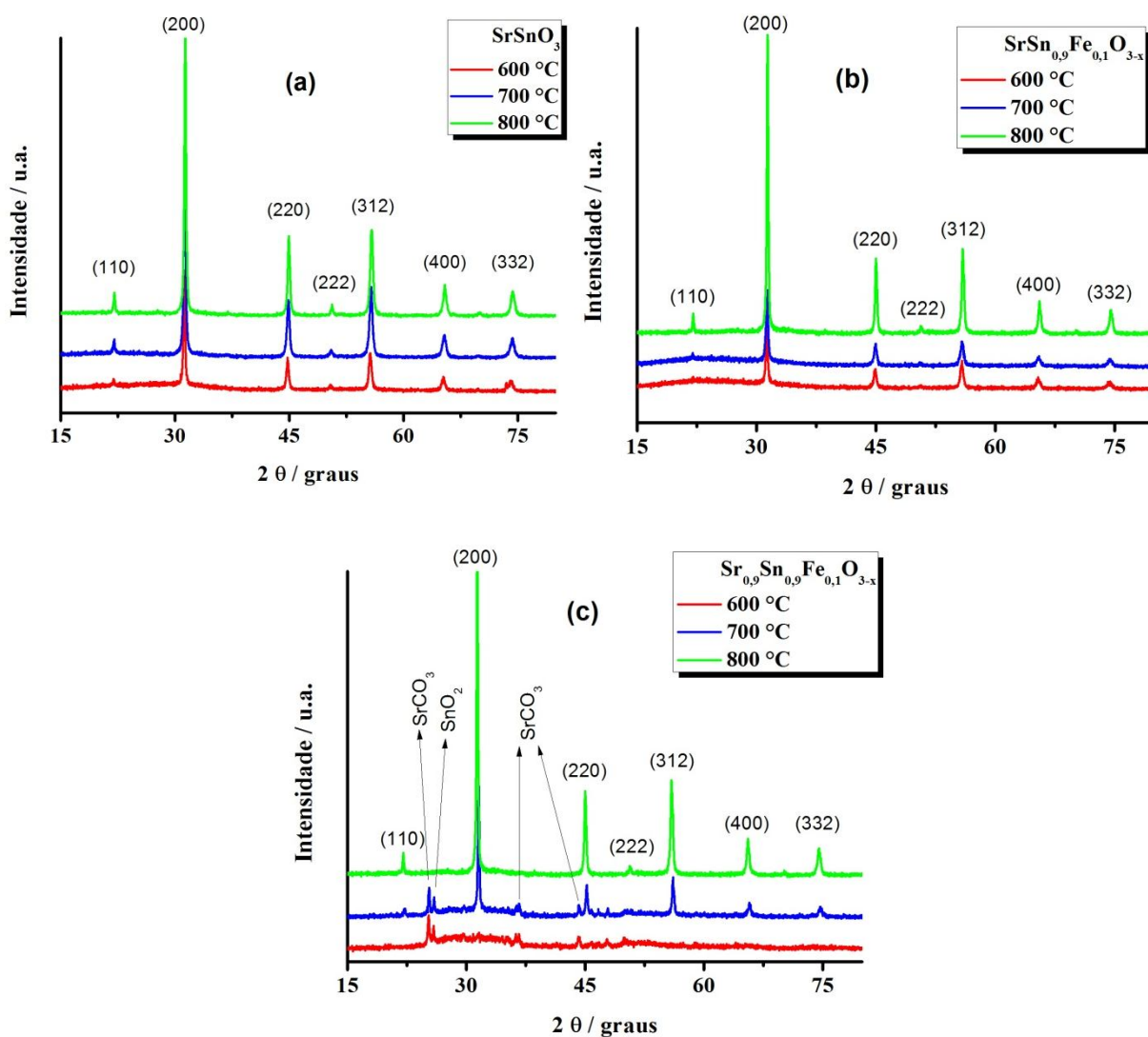


Figura 5.3 Difratogramas de raios-X das amostras de SrSnO_3 (a), $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ (b) e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ (c) calcinadas em 600°C; 700°C e 800°C

De acordo com estes resultados, os materiais sintetizados pelo método dos precursores poliméricos apresentaram alta estabilidade em temperaturas relativamente baixas (700-800°C), o que torna o método de síntese favorável, seja na formação de matérias de maiores áreas superficiais e/ou na operacionalidade (custo) do processo de síntese.

Com relação à presença de carbonatos de estrôncio (SrCO_3), na temperatura de calcinação de 800 °C não foram identificados picos referentes a esta fase no DRX, no entanto, nos espectros Ramam e de IV bandas referentes a esta fase foram evidenciadas. Considerando que o objetivo deste trabalho foi promover a deposição das perovskitas nos suportes catalíticos comerciais, e devido às mudanças de fase que estes suportes podem sofrer com a elevação da temperatura, limitou-se a estudar estes materiais em temperaturas de calcinação mais elevadas.

A Figura 5.4 apresenta os difratogramas de raios-X das perovskitas calcinadas a 800 °C. Nesta temperatura foi observado um pequeno deslocamento de pico devido à introdução do ferro na estrutura.

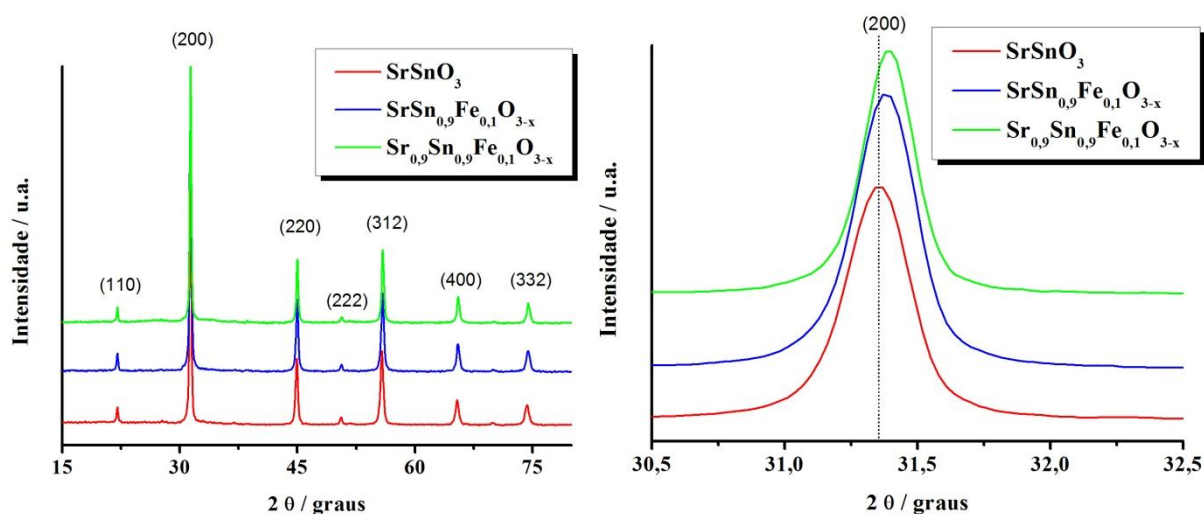


Figura 5.4 Difratogramas de raios-X das amostras de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0.9}\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ calcinadas a 800°C

5.1.2.2 Avaliação dos parâmetros de rede, volume da célula unitária e ângulos de inclinação dos octaedros das amostras de SrSnO_3 e $\text{SrSnO}_3\text{:Fe}^{3+}$

Mediante a ficha cristalográfica JCPDS 77-1798 para a estrutura perovskita ortorrômbica $Pbnm$ do SrSnO_3 , foram calculados os parâmetros de rede (a , b , c), o volume da célula unitária (V) e os ângulos de inclinação dos octaedros (Φ , θ , φ) para

as amostras de SrSnO_3 , $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ calcinadas em 600 °C, 700 °C e 800 °C.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 5.3, observou-se que a adição do Fe^{3+} promoveu pequenas variações nos parâmetros de rede. Consequentemente, variações são esperadas no volume da célula unitária e nas distorções entre os octaedros. Nas amostras de $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ foram observadas pequenas diminuições nos valores do volume da célula unitária em comparação com o padrão de SrSnO_3 em todas as temperaturas.

Tabela 5.3 Parâmetros de rede, volume da célula unitária e ângulos de inclinação entre os octaedros das amostras de SrSnO_3 , $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ calcinadas em 600 °C, 700 °C e 800 °C.

T (°C)	Sistema	Parâmetros de rede (Å)			Volume (Å ³)	Ângulos de Inclinação (°)		
		a	b	c		Φ	θ	φ
-	SrSnO_3 (padrão) JCPDS 77-1798	5,71	5,71	8,06	263	3,5	0,0	3,5
600	SrSnO_3	5,72	5,71	8,07	264	5,2	3,4	4,0
	$\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$	5,70	5,70	7,98	259	8,2	0,0	8,2
	$\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$	-	-	-	-	-	-	-
700	SrSnO_3	5,70	5,70	8,07	262	2,7	0,0	2,7
	$\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$	5,69	5,67	8,14	263	7,2	4,8	8,7
	$\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$	5,67	5,65	8,26	265	13,4	4,8	13,9
800	SrSnO_3	5,70	5,71	8,02	262	4,7	3,4	5,8
	$\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$	5,70	5,69	8,07	261	2,1	3,4	2,7
	$\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$	5,69	5,69	8,04	260	2,4	3,4	2,4

O sistema $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$, na temperatura de 800 °C, apresentou menor valor no volume da célula unitária, quando comparada com as demais. Tarrida *et al.* (2009) reporta que a substituição do cátion A por um outro cátion de menor raio iônico promove a redução nos valores dos parâmetros de rede e diminuição no valor do volume da célula unitária.

A avaliação dos valores dos ângulos de inclinação (Φ , θ , φ) entre os octaedros foi realizada mediante o calculo destes, de acordo com o Mitchell (2002). Na temperatura de 700 °C foram verificados maiores valores nos ângulos de inclinação entre os octaedros para as amostras dopadas. Entretanto, em 800 °C uma diminuição significativa nos valores dos ângulos Φ , θ e φ foi observada indicando

que a calcinação na temperatura 800 °C promoveu sistemas de maior simetria entre os octaedros.

5.1.2.3 Largura a meia altura (FWHM) e tamanho de cristalitos ($\bar{t}$) das amostras de SrSnO_3 e $\text{SrSnO}_3\text{:Fe}^{3+}$

Mediante o cálculo da largura a meia altura (FWHM) dos picos de difração de raios-X é possível verificar a ordem a longo alcance e o tamanho de cristalitos ($\bar{t}$) das perovskitas. Com a finalidade de verificar a periodicidade a longo alcance das perovskitas de SrSnO_3 devido à substituição com Fe(III) , foi realizada a deconvolução dos picos referentes ao plano (200) das amostras de SrSnO_3 , $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$, calcinadas em 600 °C, 700 °C e 800 °C. Os valores de FWHM e tamanho de cristalitos são apresentados na Figura 5.5.

Pode-se notar que os valores de FWHM diminuem com a temperatura de calcinação. Verificou-se que na temperatura de 800 °C, a amostra de $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ apresentou maior organização a longo alcance, associado a maiores valores de $\bar{t}$.

O aumento na temperatura de calcinação favorece uma maior mobilidade aos átomos dentro da rede cristalina, proporcionando o aumento e a organização dos cristais (NASCIMENTO, 2007).

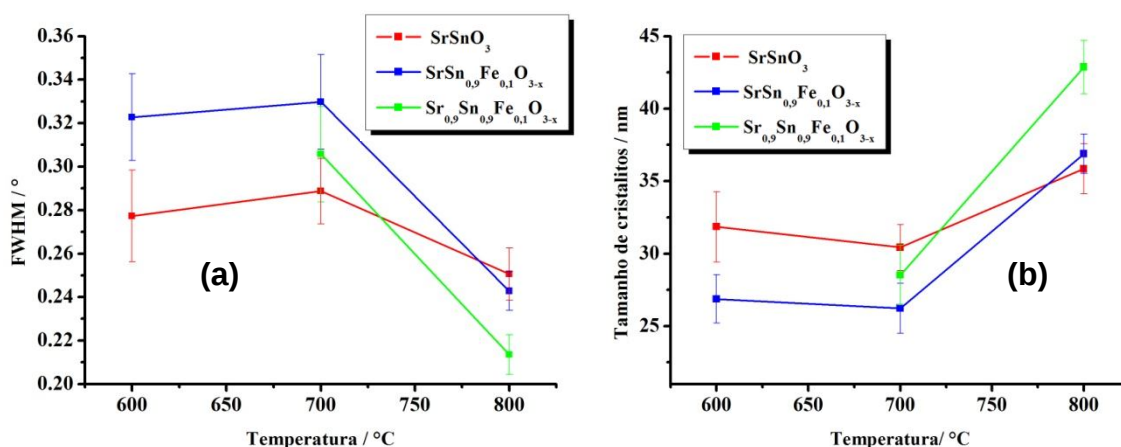


Figura 5.5 Valores de FWHM (a) e tamanho de cristalitos (b) das amostras de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ calcinadas em 600°C; 700°C e 800°C

5.1.2.4 Difratogramas de raios-X das amostras de SrSnO_3 e $\text{SrSnO}_3\text{:Fe}^{3+}$ depositadas nos suportes catalíticos.

Foram avaliados os difratogramas de raios-X das amostras dos suportes catalíticos calcinados a 800 °C/ 4 h. Estes foram indexados com os respectivos planos de difração mediante as fichas cristalográficas dispostas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 Estrutura cristalina e ficha cristalográfica dos suportes catalíticos calcinados a 800 °C

Suporte	Estrutura Cristalina	Ficha Cristalográfica JCPDS
CeO_2	Cúbica	43-1002
TiO_2	Tetragonal	89-8304
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Tetragonal	74-4629
ZrO_2	Monoclínica	37-1484

Os difratogramas dos suportes catalíticos, calcinados a 800 °C/ 4 h e das perovskitas de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ suportados em CeO_2 , TiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e ZrO_2 são mostrados nas Figura 5.6 e 5.7, respectivamente.

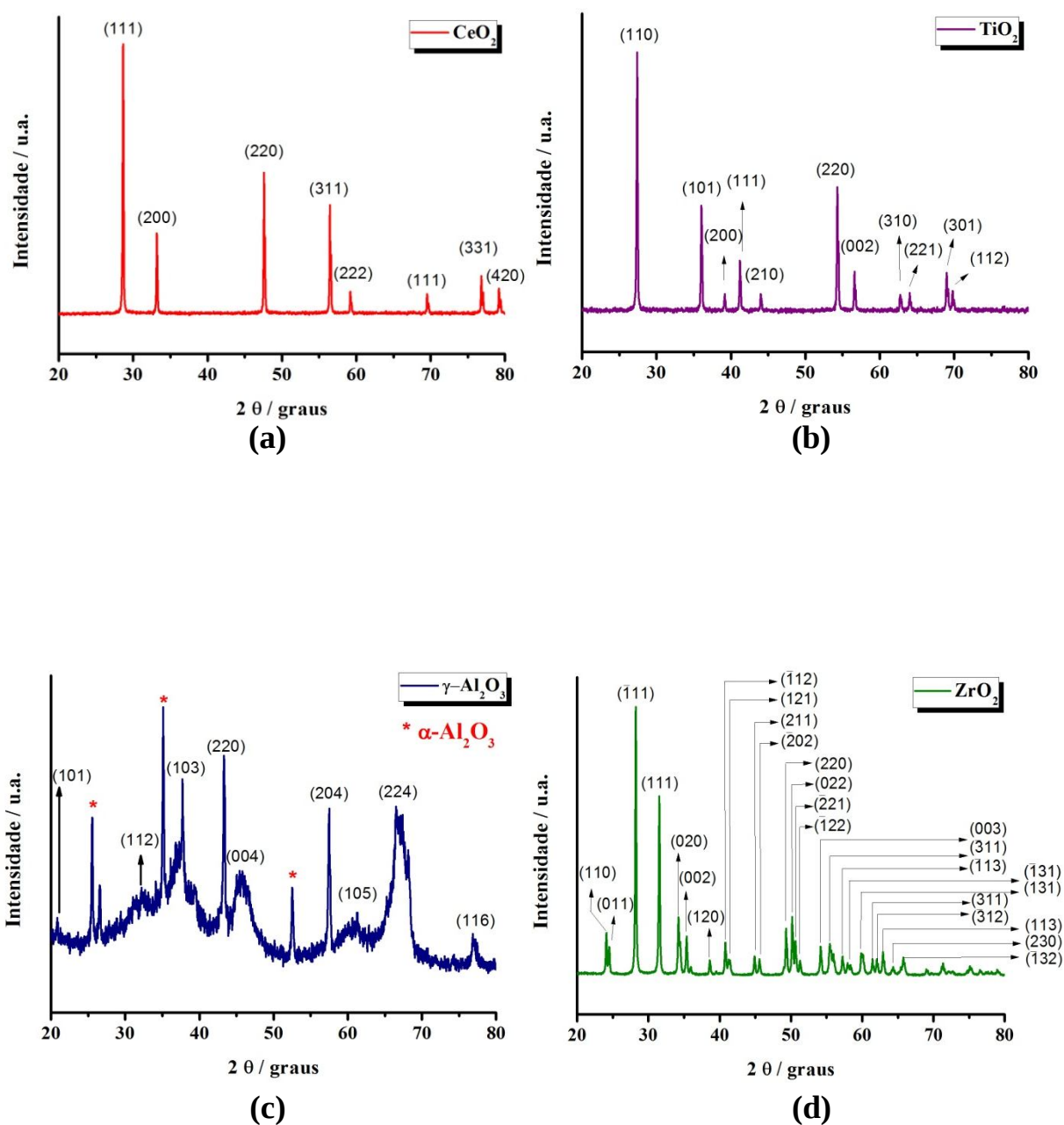


Figura 5.6 Difratogramas de raios-X dos suportes: CeO_2 (a), TiO_2 (b), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c) e ZrO_2 (d); calcinados a 800 °C/4h

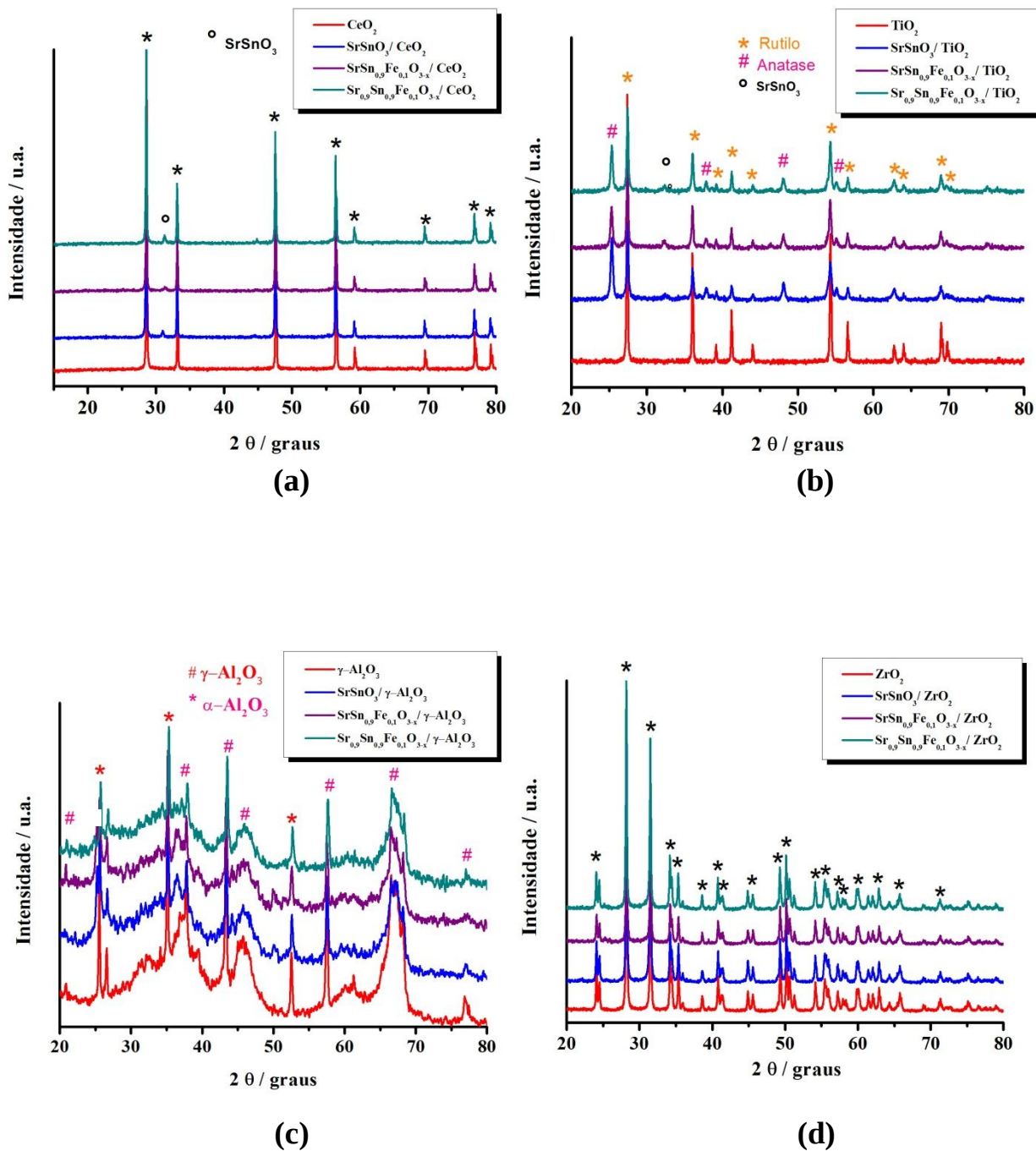


Figura 5.7 Difractogramas de raios-X de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0.9}\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ depositados em CeO₂ (a), TiO₂ (b), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c) e ZrO₂ (d); calcinados a 800 °C/4h (* Suporte catalítico).

De acordo com os difratogramas mostrados na Figura 5.7 (a e b) foi possível perceber que as amostras suportadas em CeO_2 , e TiO_2 apresentaram picos referentes a fase cristalina do SrSnO_3 ortorrômbico. Nota-se que o pico em $2\theta = 31,3^\circ$ nas amostras de $\text{SrSnO}_3:\text{Fe}^{3+}$ suportadas em CeO_2 (Fig. 5.7 - a) refere-se ao plano de difração (200) do SrSnO_3 . O pico em $32,4^\circ$ nas amostras de $\text{SrSnO}_3:\text{Fe}^{3+}$ suportadas em TiO_2 (Fig. 5.7 - b) referem-se aos planos (200) da perovskita em estudo, ocorrendo pequenos desvios nos valores dos ângulos de difração. Os picos em $25,4^\circ$; $37,8^\circ$; $48,0^\circ$ e $55,1^\circ$ estão relacionados com a fase da anatase (JCPDS 89-4203), (vale ressaltar que nas amostras depositadas, a fase da anatase é praticamente mantida ao contrário do acontece no TiO_2 puro). Nas amostras de $\text{SrSnO}_3:\text{Fe}^{3+}$ suportadas em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, devido ao alargamento dos picos de difração da alumina, não foi possível identificar os planos de difração da perovskita. Também os materiais suportados em ZrO_2 não foram identificados por DRX, devido a possíveis sobreposições de picos.

5.1.3 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-vis)

A análise de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis) permite avaliar a organização do sistema a curto alcance e, no processo de transição eletrônica, possibilita efetuar o cálculo do gap. Desta forma, é possível avaliar transições eletrônicas do Fe^{3+} nas perovskitas dopadas. Na Figura 5.8 são apresentadas as curvas de absorção na região do UV-vis para as amostras de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ calcinadas a $800^\circ\text{C}/4\text{ h}$.

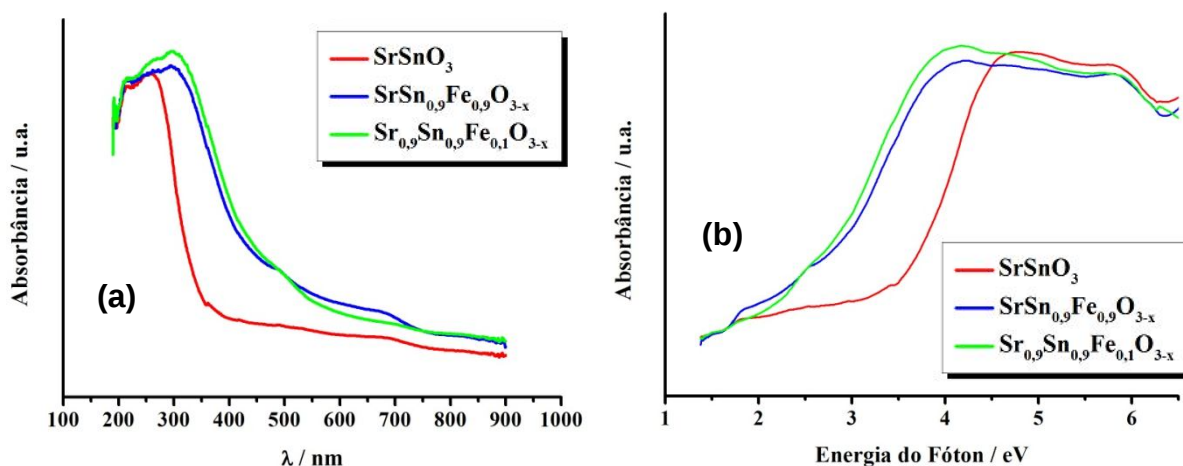


Figura 5.8 Espectro de absorbância na região do Ultravioleta-vísivel em nanômetros (a) e elétron-volt (b) das amostras de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ calcinados a $800^\circ\text{C}/4\text{h}$

Em conformidade com o gráfico apresentado na Figura 5.8, nota-se que, os espectros de UV-vis apresentaram um perfil semelhante em todas as amostras estudadas.

Para o sistema SrSnO_3 , a região de maior absorção de energia encontra-se no intervalo entre 200-350 nm. Acima deste intervalo, a absorção é praticamente constante e tende a zero, que é característico de materiais de coloração clara (RIBEIRO, 2011).

Dados da Literatura (LIU *et al.*, 2006) reportam que as bandas em torno de 200 e 280 nm referem-se à transição de transferência de carga ligante metal (LMCT) $\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Sn}^{4+}$ com íons em um ambiente octaédrico. Mediante a deconvolução do espectro de absorção da amostra de SrSnO_3 (Figura 5.9) os valores destas transições ocorreram em torno de 209 e 270 nm.

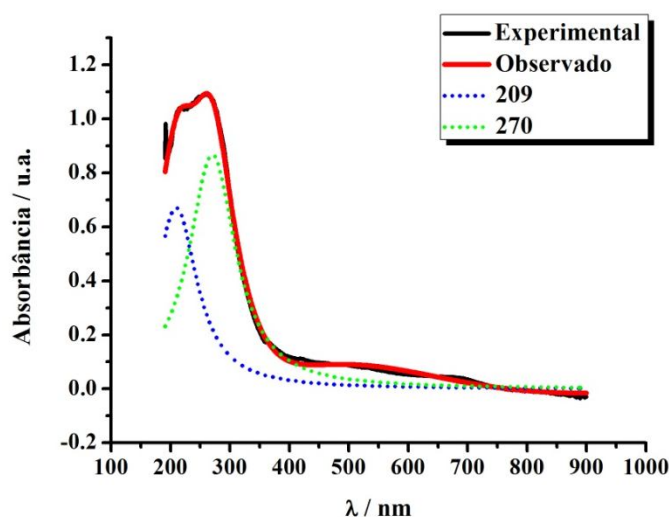


Figura 5.9 Deconvolução do espectro de absorância na região do Ultravioleta-vísivel da amostra de SrSnO_3 calcinados a 800 °C/4h

Para os sistemas dopados $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ (Figura 5.8), mediante a deconvolução dos espectros de absorção, verificou-se um aumento na intensidade das bandas de energia referentes a (LMCT) $\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Sn}^{4+}$. Também foi identificada a presença de bandas de absorção em comprimentos de onda (λ) superiores a 350 nm.

O íon Fe^{3+} apresenta configuração eletrônica d^5 em campo cristalino octaédrico de spin alto, com todos seus elétrons desemparelhados (Figura 5.10). Qualquer transição eletrônica dentro do nível d de energia só pode ocorrer se estiver

acoplado a uma inversão de spin (LEE, 1996). Desta forma, apenas transições proibidas por spin são esperadas (REDDY *et al.*, 2006; VIEIRA, 2011).

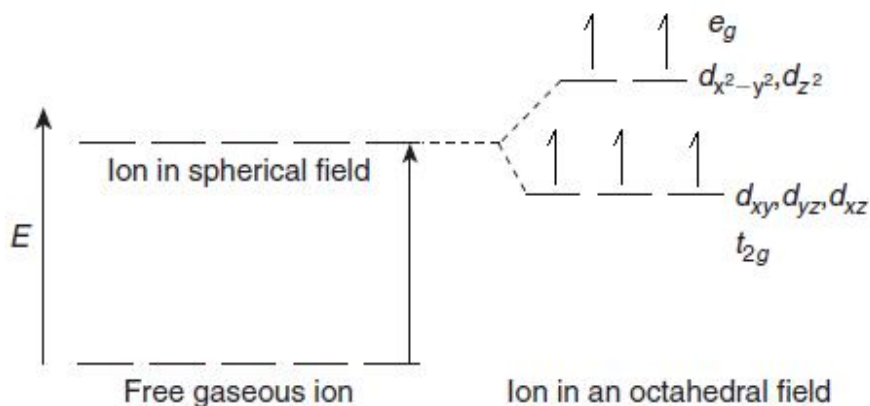


Figura 5.10 Desdobramento do campo cristalino octaédrico (spin alto) para o íon Fe^{3+} (House, 2008)

Mediante a deconvolução dos espectros de absorção na região do UV-vis das amostras de $\text{SrSnO}_3\text{:Fe}^{3+}$ (Figura 5.11) foram verificadas algumas bandas de absorção referente às transições proibidas do Fe^{3+} . A literatura (REDDY *et al.*, 2006; LEE, 1996) reporta que transições surgem a partir do estado fundamental ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$ para os estados excitados ${}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$, ${}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$, ${}^4\text{A}_{1g}(\text{G})$, ${}^4\text{E}_g(\text{G})$. As atribuições das bandas estão dispostas na Tabela 5.5.

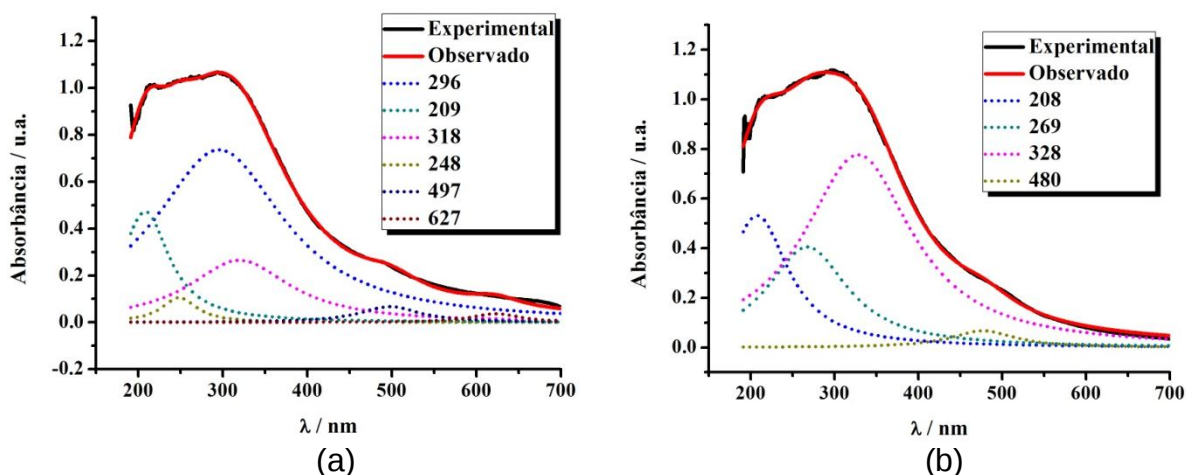


Figura 5.11 Deconvolução dos espectros de absorbância na região do Ultravioleta-vísível das amostras de $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ (a) e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ (b) calcinados a 800 °C/4h

Tabela 5.5 Resultados da deconvolução dos espectros de absorvância das amostras de $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ calcinados a 800 °C/4h.

Sistemas	Bandas (nm)		Atribuição
	Experimental	Referência	
$\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$	209	-	LMCT ($\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Sn}^{4+}$)
	248	-	-
	296	-	LMCT ($\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Sn}^{4+}$)
	318	303-333	${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \leftrightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{G}), {}^4\text{E}_g(\text{G})$
	497	416-500	${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \leftrightarrow {}^4\text{A}_{1g}(\text{G}), {}^4\text{E}_g(\text{G})$
	627	555-645	${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \leftrightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$
$\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$	208	-	LMCT ($\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Sn}^{4+}$)
	269	-	LMCT ($\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Sn}^{4+}$)
	328	303-333	${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \leftrightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{G}), {}^4\text{E}_g(\text{G})$
	480	416-500	${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \leftrightarrow {}^4\text{A}_{1g}(\text{G}), {}^4\text{E}_g(\text{G})$

³ RAO *et al.*, 1996; TARAN e LANGER, 2000; REDDY *et al.*, 2006.

De acordo com a deconvolução das bandas e os dados mostrados na Tabela 5.5, os sistemas apresentaram bandas de transição proibidas do Fe^{3+} . O sistema $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ apresentou todas as possíveis transições. Para as amostra de $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ não foi observado a banda referente à transição ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \leftrightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$.

5.1.3.1 Avaliação do band gap

A ausência da cauda de absorção (cauda de Urbach) nos espectros de UV-vis (Figuras 5.9 e 5.11) indica a organização do material a curto alcance (NASCIMENTO, 2007). A partir das curvas de absorção foram calculados os valores do *gap* para as amostras de SrSnO_3 e $\text{SrSnO}_3:\text{Fe}^{3+}$ utilizando o método descrito por Wood e Tauc, (1972). Os valores do *gap* experimental são apresentados na Tabela 5.6.

Mizoguchi *et al.* (2004) ao sintetizar SrSnO_3 pelo método de reação do estado sólido determinou o valor de 4,1 eV. Zhang *et al.* (2007), Chen e Ye (2007) obtiveram valor igual utilizando o método hidrotermal. Pelo método dos precursores

poliméricos, para o SrSnO_3 calcinados a 800 °C nosso grupo de pesquisa encontrou valores de gap da ordem de 3,5 eV (VIEIRA, 2011) e 3,8 eV (NASCIMENTO, 2007; RIBEIRO, 2011).

Tabela 5.6 Valores do gap óptico das amostras de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ calcinados a 800 °C/4h.

Sistema	Gap óptico (eV)
SrSnO_3	4,3
$\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$	2,1
$\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$	2,0

O valor do *gap* obtido para a amostra de SrSnO_3 apresentou valor superior ao mencionado na literatura. Esta informação indica que o material apresenta maior organização a curto alcance. Nos sistemas dopados ($\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$) observou-se que o valor do *gap* foi reduzido pela metade.

A diminuição do *gap* devido à presença de Fe^{3+} pode ser atribuída a distorções e/ou defeitos estruturais devido à quebra de simetria, levando à formação de níveis eletrônicos no interior do *gap*. Deve-se considerar, também, as transições d-d do próprio Fe(III).

Com intuito de compreender a interação entre as perovskitas e os suportes catalíticos, a medida do gap de energia desses materiais foi determinada com objetivo de avaliar a ordem/desordem a curto alcance. Acredita-se que a interação eletrônica desses materiais esteja diretamente relacionada com a atividade catalítica para a reação em estudo. O valor do band gap poderá indicar a possível formação de bandas intermediárias de energia, favorecendo a transferência do elétron (da perovskita) da camada de valência para uma camada intermediária (do suporte), podendo assim, desfavorecer a catálise.

A Figura 5.12 apresenta os espectros de absorção na região do ultravioleta dos suportes catalíticos (CeO_2 , TiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e ZrO_2) e das perovskitas depositadas nestes suportes.

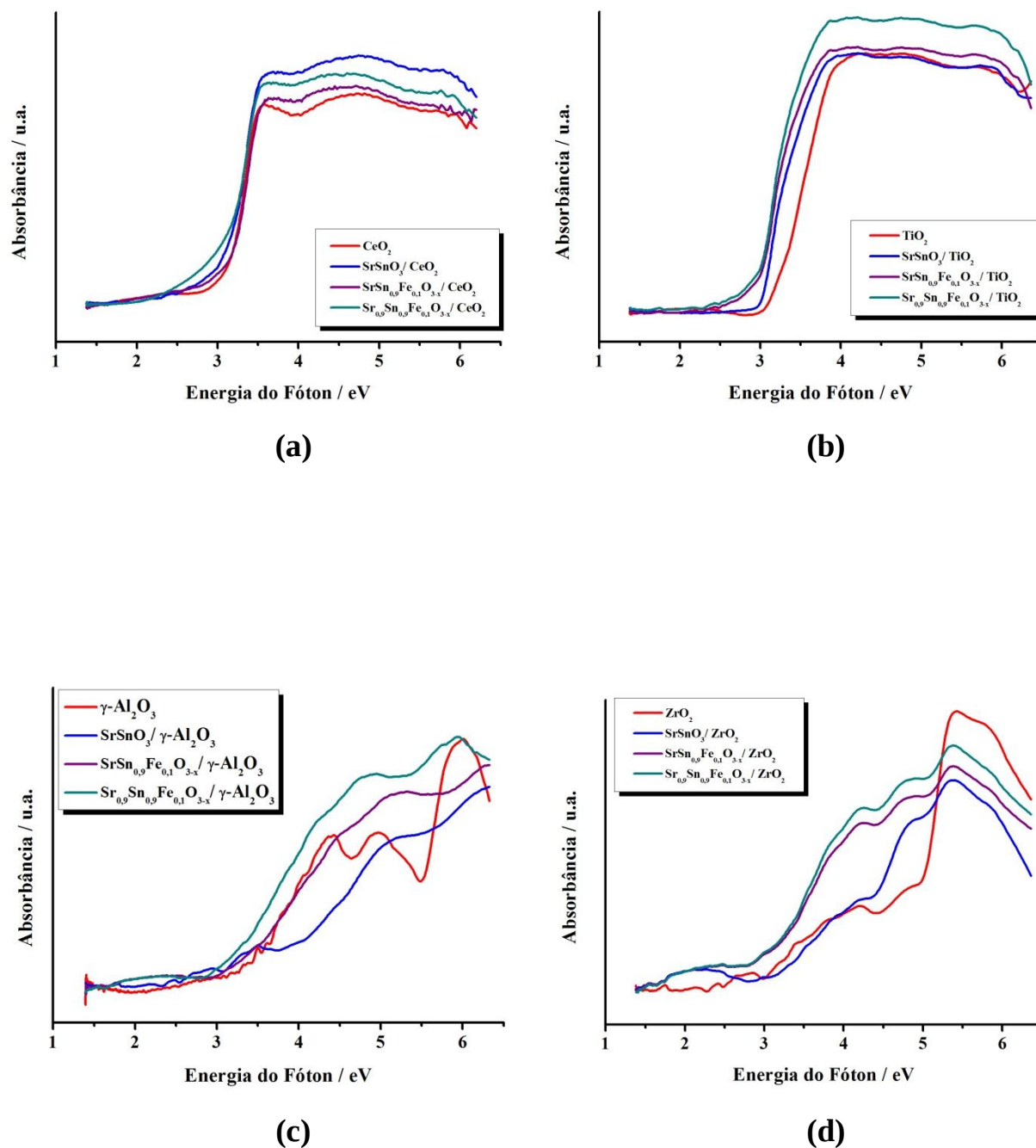


Figura 5.12 Espectros de absorção na região do ultravioleta de SrSnO₃, SrSn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x} e Sr_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x} depositados em CeO₂ (a), TiO₂ (b), γ-Al₂O₃ (c) e ZrO₂ (d), calcinados a 800 °C / 4 h.

Na Tabela 5.7 são apresentados os valores do band gap dos suportes catalíticos puros e impregnados com as perovskitas de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$.

Tabela 5.7 Valores do gap óptico dos suportes catalíticos puros e impregnados com SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$, calcinados a 800 °C / 4 h.

Gap óptico (eV)					
	Ref.	Exp.	SrSnO_3 / Suporte	$\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ / Suporte	$\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ / suporte
CeO_2	3,2 ^a	3,1	3,1	3,0	2,9
TiO_2	3,2 ^b	3,3	2,9	2,5	2,4
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	4,9 ^c	5,2	4,0	3,4	3,1
ZrO_2	5,2 ^d	5,0	1,6	2,8	3,2

a – TRUFFAULT *et al.*, 2010; YUE e ZHANG, 2009.

b – LIU *et al.*, 2008; HA *et al.*, 2006.

c – DIGNE *et al.*, 2004.

d – ROBERTSON, 2004.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 5.7, a impregnação das perovskitas nos suportes catalíticos promoveu uma diminuição na energia do gap dos suportes. Nos sistemas depositados em CeO_2 e TiO_2 , estes valores não são tão significativos e predomina o comportamento do suporte. Entretanto, para os demais suportes uma diminuição significativa foi observada. Em todos os sistemas, a adição da perovskita dopada com ferro favoreceu a diminuição do gap, sendo maior para o sistema $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$. Nas amostras depositadas em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e ZrO_2 a redução na energia do band gap é bastante acentuada.

5.1.4 Espectroscopia Raman

5.1.4.1 Espectros de Raman das amostras de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$

A espectroscopia Raman é uma técnica fundamental na compreensão da periodicidade dos materiais a curto alcance. Associados aos difratogramas de raios-X, os espectros Raman auxiliam na avaliação das possíveis mudanças estruturais

das perovskitas devido à dopagem. A Figura 5.13 apresenta os espectros Raman das amostras de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ calcinadas a 800 °C / 4 h.

A literatura reporta que a fase ortorrômbica da perovskita de SrSnO_3 apresenta 24 modos vibracionais ativos no Raman com $\Gamma_{\text{Raman}} = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$ (MOREIRA *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2007). De todos os modos ativos no Raman, alguns não podem ser observados devido à sobreposição e/ou polarização baixa.

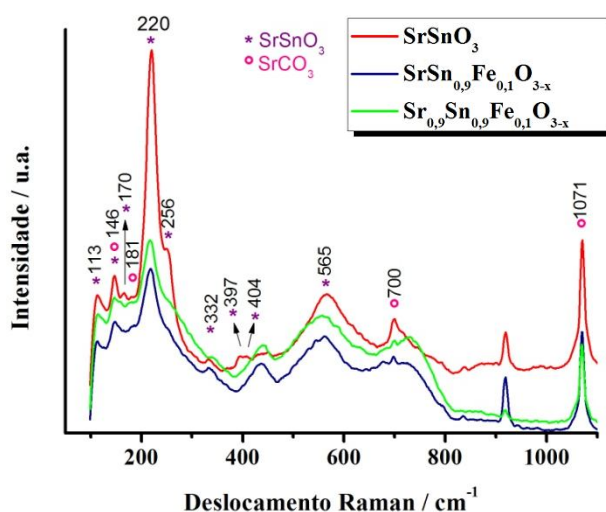


Figura 5.13 Espectros Raman das amostras de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ calcinadas a 800 °C / 4 h.

Segundo Tarrida *et al.* (2009) os modos referentes à ligação Sr-SnO₃ são identificados entre 95 e 185 cm⁻¹. As bandas em 310 cm⁻¹ e 440 cm⁻¹ estão associadas às ligações Sn-O₃. O estiramento simétrico das ligações Sn-O são esperados no intervalo entre 470-560 cm⁻¹. Zhang *et al.* (2007) atribuiu as bandas no intervalo de 397-405 cm⁻¹ ao modo torsional das ligações Sn-O e as bandas em 710 cm⁻¹ e 892 cm⁻¹ a espalhamentos de segunda ordem e aos defeitos e/ou desordens na estrutura do SrSnO_3 .

No espectro do SrSnO_3 , bandas foram observadas em 113 cm⁻¹, 146 cm⁻¹ e 170 cm⁻¹, referente aos modos B_{2g}, B_{2g} e A_g, respectivamente, e estão associados ao movimento Sr-SnO₃. O pico intenso em 220 cm⁻¹ (A_g) é atribuído ao movimento tesoura dos grupos Sn-O-Sn ao longo do eixo c, e o pico em 256 cm⁻¹ (A_g) às ligações O-Sn-O e Sn-O-Sn ao longo do plano ab perpendicular ao eixo c (MOREIRA *et al.*, 2011).

As bandas em 332 cm^{-1} (B_{2g}) e 397 cm^{-1} (A_g) são atribuídas às ligações Sn-O₃ e ao modo torsional Sn-O. O estiramento simétrico das ligações Sn-O foi observado em 565 cm^{-1} . As bandas largas e fracas em frequências maiores podem ser atribuídas a espalhamentos de segunda ordem, resultantes da sobreposição de diferentes modos de combinação e desordem do material.

A presença de fases secundárias foi observada em 146 cm^{-1} , 181 cm^{-1} , 700 cm^{-1} e 646 cm^{-1} . Os três primeiros valores estão associados aos modos referentes ao SrCO₃ (LIU e LIU, 1997), e o último ao modo do SnO₂ (VIEIRA, 2011).

Nas amostras de SrSn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x} e Sr_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x} ocorreu uma diminuição na intensidade das bandas em 113 cm^{-1} , 146 cm^{-1} e 170 cm^{-1} . Esta observação indica que a adição do Fe³⁺ gerou mudanças nas ligações Sr-SnO₃. A presença do dopante promoveu uma baixa definição da banda em 253 cm^{-1} relacionada com as ligações Sn-O-Sn e O-Sn-O. Um pequeno deslocamento na banda próxima de 557 cm^{-1} referente ao estiramento Sn-O é observado, provavelmente devido à introdução do Fe³⁺ na substituição do Sn⁴⁺. Nas amostras dopadas, uma redução na intensidade das bandas 146 cm^{-1} , 181 cm^{-1} e 700 cm^{-1} foi atribuída ao SrCO₃.

A deconvolução das bandas em 223 cm^{-1} foi realizada com objetivo de verificar a medida da largura a meia altura (FWHM). Os valores encontrados para as amostras de SrSnO₃, SrSn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x} e Sr_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x} foram da ordem de 15,8 cm, 23,6 cm e 22,4 cm, respectivamente. De acordo com estes resultados fica evidenciado que a introdução do Fe³⁺ promoveu uma desorganização a curto alcance na estrutura do SrSnO₃.

5.1.4.2 Espectros de Raman dos suportes catalíticos e das perovskitas depositadas

Com a finalidade de observar as possíveis modificações na organização dos materiais a curto alcance, os espectros Raman dos suportes CeO₂, TiO₂, γ -Al₂O₃ e ZrO₂ foram analisados (Figura 5.14).

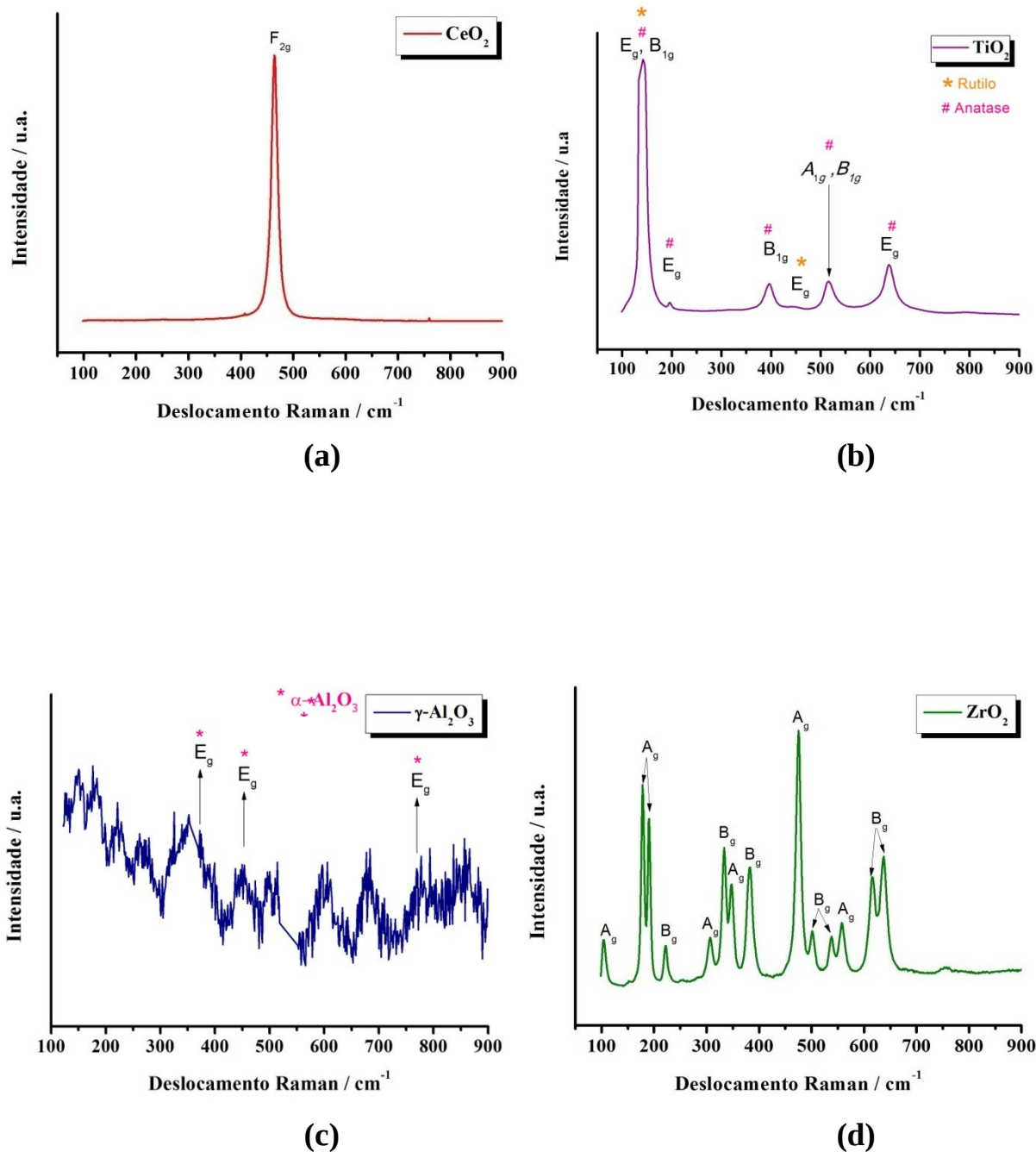


Figura 5.14 Espectros Raman dos suportes: CeO_2 (a), TiO_2 (b), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c) e ZrO_2 (d); calcinados a $800^\circ\text{C}/4\text{h}$

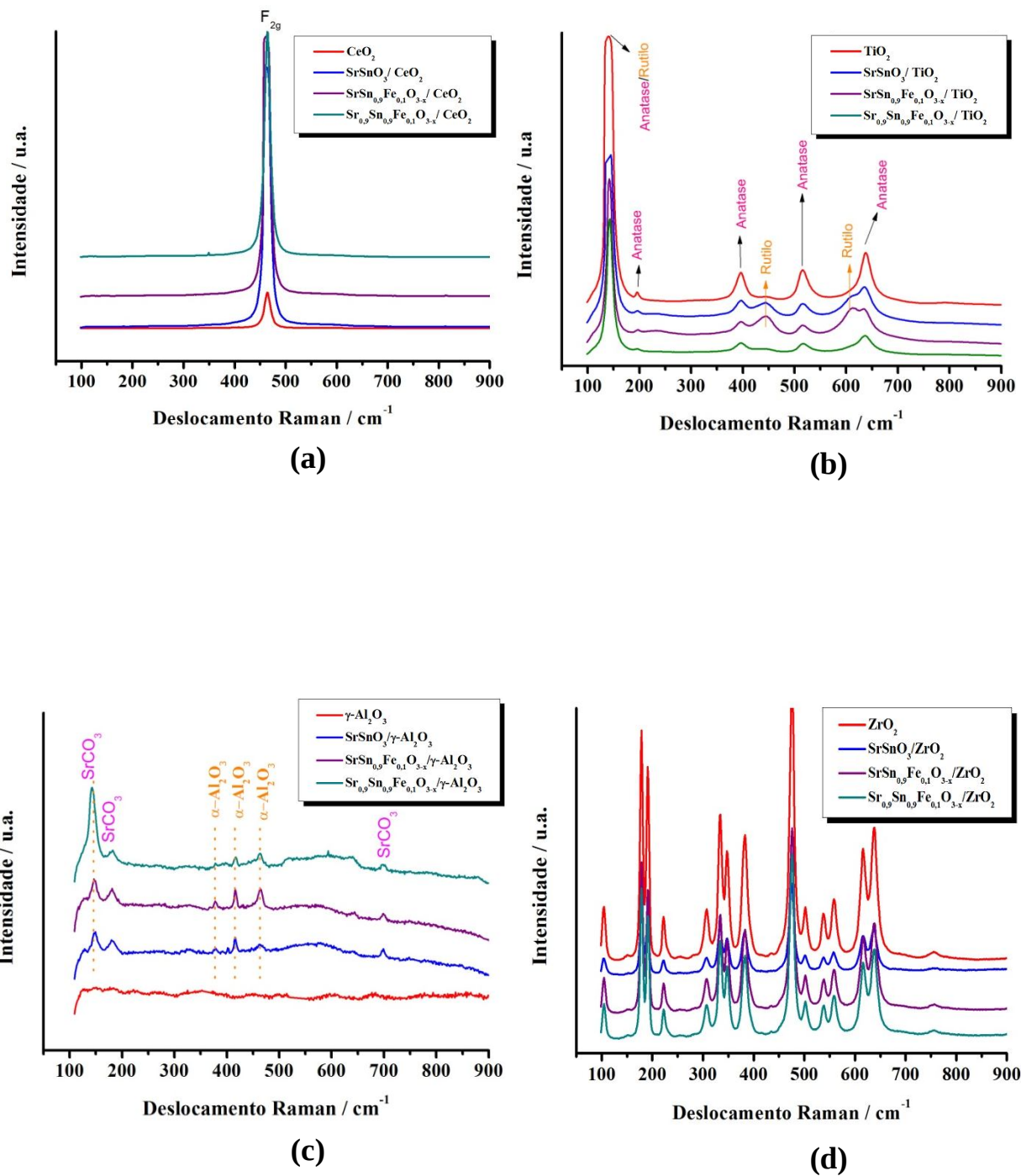


Figura 5.15 Espectros Raman de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ depositados em CeO_2 (a), TiO_2 (b), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c) e ZrO_2 (d), calcinados a 800 °C / 4 h.

Pikalova *et al.* (2011) e Weber *et al.* (1993) reportam que o espectro de Raman para o CeO_2 com estrutura cúbica apresenta o pico intenso em 465 cm^{-1} o qual refere-se ao modo vibracional F_{2g} do átomos de oxigênio em torno do Ce^{4+} . No espectro experimental de CeO_2 , o valor do modo F_{2g} foi identificado em 464 cm^{-1} concordando com os dados da literatura.

Segundo Osaka *et al.* (1978) o espectro Raman do TiO_2 (anatase) apresenta seis modos vibracionais ativos, os quais são observadas em 144 cm^{-1} , 197 cm^{-1} , 399 cm^{-1} , 513 cm^{-1} , 519 cm^{-1} e 639 cm^{-1} . Os valores referem-se aos modos E_g , E_g , B_{1g} , A_{1g} , B_{1g} e E_g , respectivamente. As três últimas bandas descritas na literatura foram observadas por Yalçın *et al.* (2010) em 397 cm^{-1} , 517 cm^{-1} e 638 cm^{-1} . Já para o TiO_2 rutilo, 4 modos vibracionais são observados em 143 cm^{-1} , 447 cm^{-1} , 612 cm^{-1} e 826 cm^{-1} (PORTO *et al.*, 1967). Estes refere-se aos modos B_{1g} , E_g , A_{1g} e B_{2g} , respectivamente. No espectro de TiO_2 experimental (Figura 5.14. b), as bandas foram identificadas em 141 cm^{-1} , 197 cm^{-1} , 396 cm^{-1} , 447 cm^{-1} , 516 cm^{-1} e 638 cm^{-1} . O primeiro e o quarto valor refere-se aos modos vibracionais da fase rutilo, os demais a fase anatase.

Fu *et al.* (2004) afirmam que o espectro Raman da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ não apresenta bandas bem definidas na região de $200\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ devido à baixa polarização e ao caráter iônico das ligações Al-O. No entanto, Okal *et al.* (2003) reportam que uma banda larga próximo de 500 cm^{-1} está associado à estrutura espinélio defeituosa da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, assim como uma banda fraca próxima de 800 cm^{-1} . De acordo com Li *et al.* (2010), bandas em 378 cm^{-1} (E_g), 418 cm^{-1} (A_{1g}), 432 cm^{-1} (E_g), 451 cm^{-1} (E_g), 578 cm^{-1} (E_g), 648 cm^{-1} (A_{1g}) e 755 cm^{-1} (E_g) são características da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. No espectro Raman experimental da alumina (Figura 5.14 c), três bandas referentes à $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram identificadas em 373 cm^{-1} , 451 cm^{-1} e 764 cm^{-1} .

No espectro Raman para a amostra de ZrO_2 , 14 bandas foram identificadas com seus respectivos modos vibracionais na região de 105 cm^{-1} (A_g), 178 cm^{-1} (A_g), 191 cm^{-1} (A_g), 222 cm^{-1} (B_g), 307 cm^{-1} (A_g), 334 cm^{-1} (B_g), 348 cm^{-1} (A_g), 383 cm^{-1} (B_g), 475 cm^{-1} (A_g), 501 cm^{-1} (B_g), 537 cm^{-1} (B_g), 557 cm^{-1} (A_g), 617 cm^{-1} (B_g) e 637 cm^{-1} (B_g). Estes valores condizem com os reportados por Siu *et al.* (1999) confirmados por Anastassakis *et al.* (1974). Uma banda de baixa intensidade em 757 cm^{-1} foi observada, mas de acordo com a literatura citada, nenhum modo foi atribuído.

Mediante a visualização dos espectros de Raman das perovskitas de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ depositadas nos suportes catalíticos (Figura 5.15), não foi possível identificar os modos vibracionais referentes à perovskita depositadas nos suportes.

No espectro Raman das perovskitas depositadas em TiO_2 (Figura 5.15 b) percebeu-se que a bandas referente ao suporte se mantiveram com uma maior intensidade para as bandas em 440 cm^{-1} e 610 cm^{-1} , referente a fase rutilo.

O espectro Raman das perovskitas depositadas em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 5.15 c) apresentaram 3 modos vibracionais (378 cm^{-1} , 415 cm^{-1} e 461 cm^{-1}) referentes a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Três bandas (148 cm^{-1} , 179 cm^{-1} e 701 cm^{-1}) referente a fase secundária foram identificadas e de acordo com a literatura (LIU e LIU, 1997) estas são atribuídas ao SrCO_3 .

5.1.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

5.1.5.1 Espectros de infravermelho das amostras de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$

A estrutura ortorrômbica da perovskita de SrSnO_3 apresenta 57 modos vibracionais, sendo apenas 25 modos ativos no infravermelho, e é representada por $\Gamma_{\text{infravermelho}} = 9\text{B}_{1u} + 7\text{B}_{2u} + 9\text{B}_{3u}$ (MOREIRA *et al.*, 2011). De acordo com a literatura (NYQUIST e KAGEL, 1971; LICHERON *et al.*, 1997; ALVES *et al.*, 2009), as vibrações dos estannatos (SnO_3^{2-}) apresentam uma alta intensidade das bandas de absorção no infravermelho nas regiões entre $300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ e $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$.

A Figura 5.16 apresenta o espectro vibracional na região do infravermelho das amostras de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ calcinadas em $800\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ em KBr e nujol.

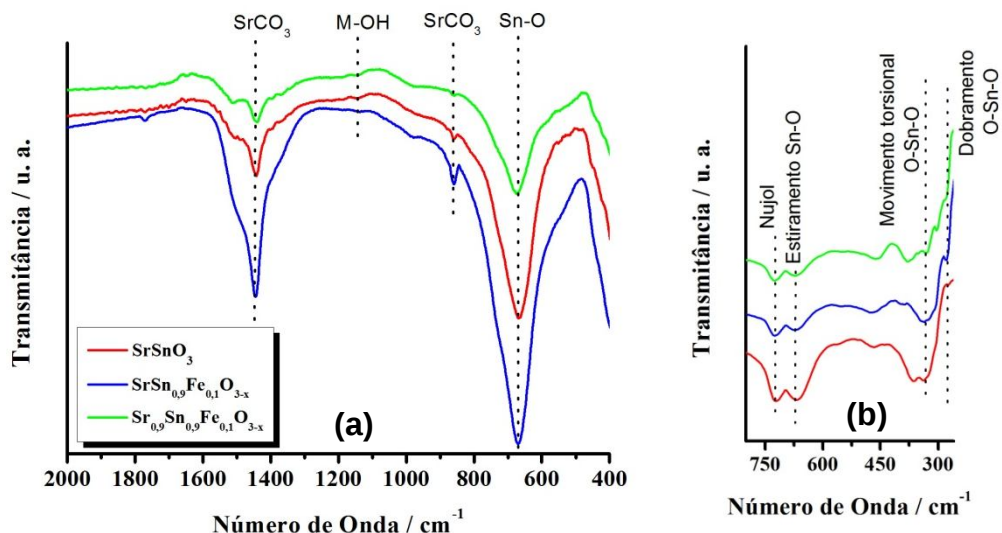


Figura 5.16 Espectros vibracionais na região do infravermelho de SrSnO₃, SrSn_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-x} e Sr_{0.9}Sn_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-x} calcinados a 800 °C / 4 h em KBr (a) e Nujol (b)

Segundo Moreira *et al.* (2011), uma banda na região de 259 cm⁻¹ está relacionada com o dobramento O-Sn-O ao longo do eixo *a* e ao movimento tesoura O-Sn-O ao longo do eixo *b* no plano *ab*. Karlsson *et al.* (2008) associou as bandas entre 300-440 cm⁻¹ ao movimento torsional das ligações Sn-O₃. Perry e McCarthy (1965) atribuíram este movimento a banda em 443 cm⁻¹ para o CaTiO₃ ortorrômico. A região do espectro entre 490-680 cm⁻¹ está relacionado com o estiramento das ligações Sn-O (KARLSSON *et al.*, 2008). Li *et al* (2011) atribuíram a banda em 666 cm⁻¹ as vibrações O-Sn-O. Esta atribuição foi observado por Alves *et al.* (2009) em 674 cm⁻¹.

No presente trabalho, o espectro de infravermelho experimental obtido em nujol mostrou bandas referentes ao dobramento O-Sn-O em torno de 277 cm⁻¹. A banda larga próxima de 340 cm⁻¹ está associada ao movimento torsional O-Sn-O. A banda em ~667 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento Sn-O. Percebe-se ainda uma diminuição na intensidade da banda em 667 cm⁻¹ para os materiais dopados em comparação a perovskita não dopada.

Karlsson *et al.* (2008), associaram o alargamento gradual da intensidade da banda em ~680 cm⁻¹ ao aumento do ângulo de inclinação do octaedro (BO₆), associando a uma provável existência de duas regiões de simetria em torno do átomo central. Partindo desta observação, os dados de espectroscopia de infravermelho confirmaram os resultados obtidos pelo cálculo dos ângulos de inclinação entre os octaedros mediante os difratogramas de raios-X, indicando que o

a introdução do dopante promoveu uma diminuição nos valores dos ângulos de inclinação entre os octaedros.

Nakamoto (1986) reporta que as vibrações referentes aos grupos carbonatos (CO_3^{2-}) são esperadas nas regiões do infravermelho de 850 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} . As bandas próximas de 1200 cm^{-1} estão associadas as vibrações do complexo metal-hidroxila (M-OH).

No espectro de infravermelho obtido em KBr, uma banda intensa e larga, referente as vibrações Sn-O, foi observada em 671 cm^{-1} . As bandas em 858 cm^{-1} e 1444 cm^{-1} estão relacionados com as vibrações dos grupos carbonatos (CO_3^{2-}). Uma banda em $\sim 1145\text{ cm}^{-1}$ está relacionada com a vibração M-OH.

No sistema $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ (Figura 5.16 a) nota-se que as bandas referentes a carbonatos (850 cm^{-1} e 1450 cm^{-1}) são menos intensa que o material não dopado (SrSnO_3). Entretanto, no sistema $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ ocorre o inverso, as bandas de carbonatos aparecem bem mais intensas que os demais sistemas. Estes dados corroboram com os resultados obtidos pela decomposição térmica dos materiais, mostrando que a substituição do cátion Sn^{4+} promove uma maior formação de carbonatos, uma vez que os dados de TG apresentaram maiores percentuais de decomposição (3º evento) no sistema $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ em comparação com SrSnO_3 .

5.1.5.2 Espectros de infravermelho dos suportes catalíticos e das perovskitas depositadas

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos sistemas SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ depositados nos suportes catalíticos CeO_2 , TiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e ZrO_2 obtidos em KBr e Nujol são mostrados nas Figuras 5.17 a 5.20, respectivamente.

De acordo com a literatura (GUO e QIAO, 2008; HO *et al.*, 2005), picos referente às vibrações Ce-O para o CeO_2 com estrutura cúbica são observados em 418 cm^{-1} e 466 cm^{-1} . A banda larga localizada abaixo de 700 cm^{-1} está associada à deformação angular Ce-O-Ce.

No espectro vibracional na região do infravermelho do CeO_2 obtido em KBr (Figura 5.17 a), as bandas em números de ondas menores que 550 cm^{-1} estão

relacionados com o estiramento Ce-O. Uma banda larga próximo de 682 cm^{-1} é atribuída à deformação angular Ce-O-Ce. Uma banda próximo a 1640 cm^{-1} refere-se à deformação angular da molécula de água adsorvida na superfície do material. Nas amostras de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$, $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ depositadas em CeO_2 , verificou-se que as bandas referentes ao estiramento Ce-O ($<550\text{ cm}^{-1}$) se mantiveram. O surgimento de bandas em 698 cm^{-1} dá o indicativo da presença de vibrações Sn-O do SrSnO_3 . As bandas em 858 cm^{-1} e 1444 cm^{-1} estão relacionadas com as vibrações de grupos carbonatos. Acredita-se que a banda em 985 cm^{-1} esteja relacionada à ligação M-OH.

Nos espectros obtidos em nujol (Figura 5.17 b) para a amostra de CeO_2 , bandas foram identificadas na região de 409 cm^{-1} , 460 cm^{-1} e 516 cm^{-1} . Como mencionado anteriormente, estas bandas são características das vibrações Ce-O. Nas sistemas suportados, a banda em 348 cm^{-1} pode estar associada com o movimento torsional das ligações Sr-SnO₃ da perovskita. A banda em 468 cm^{-1} (deslocada) refere-se a modo vibracional do Ce-O e a banda larga em 562 cm^{-1} foi atribuído a deformação angular Ce-O-Ce. O deslocamento pode ser devido à interação suporte-catalisador ou devido à redução do Ce^{4+} durante o tratamento térmico.

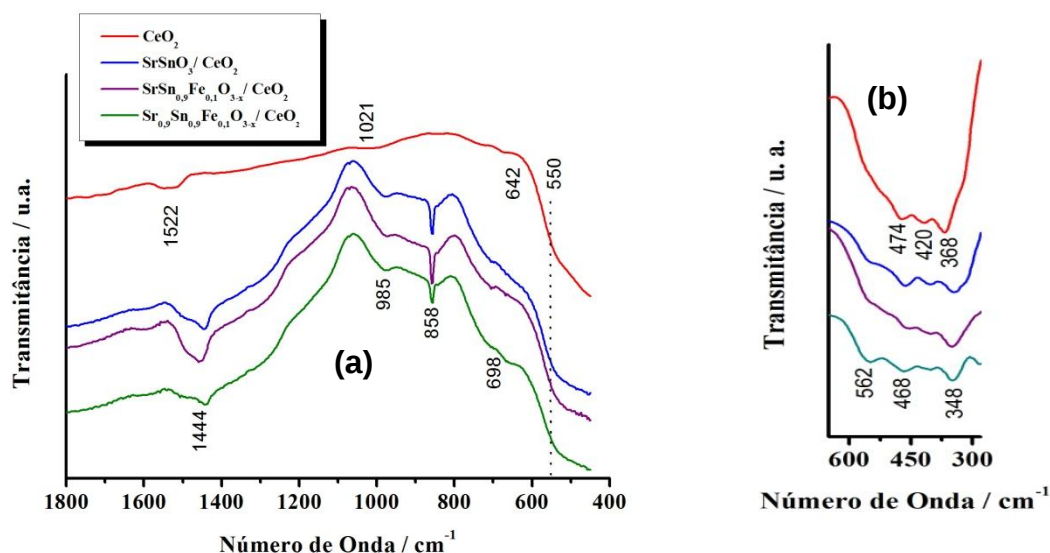


Figura 5.17 Espectros vibracionais na região do infravermelho do CeO_2 e do SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ depositados em CeO_2 em KBr (a) e Nujol (b)

As vibrações do TiO_2 são esperadas como bandas alargadas na região de $550\text{--}784\text{ cm}^{-1}$ referentes ao estiramento das ligações Ti-O (SURESH *et al.*, 1998;

MURASHKEVICH *et al.*, 2008). A principal banda é observada no intervalo entre 436-495 cm^{-1} referente às ligações Ti-O-Ti. (BEZRODNA *et al.*, 2004). De acordo com Vieira (2007), várias bandas de TiO_2 aparecem sobrepostas na entre 350-600 cm^{-1} . A banda típica da estrutura anatase é observada em torno de 435 cm^{-1} . Já a banda referente à estrutura rutilo é observada em 505 cm^{-1} (ANDRÉS *et al.*, 2005; MERKLE e MAIER, 2003).

Na Figura 5.18 os espectros obtidos em KBr apresentaram uma banda larga (em todas as amostras) entre 450 e 750 cm^{-1} relacionadas com os estiramentos das ligações Ti-O. A banda localizada próximo a 1633 cm^{-1} está associada à deformação angular (H-O-H) da água (OMARI *et al.*, 2004), devido à adsorção destas moléculas a superfície do material. Nas amostras de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$, $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ depositadas em TiO_2 , observou-se o surgimento de uma banda em 508 cm^{-1} referente à fase rutilo. O surgimento de uma banda em $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ está associada à presença de carbonatos.

Com relação aos espectros obtidos em nujol, uma banda larga em torno de 350 cm^{-1} pode está associado à sobreposição de bandas vibracionais do TiO_2 . As bandas próximas de 461 cm^{-1} e 562 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos Ti-O e Ti-O-Ti, respectivamente. Nas amostras de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ depositados em TiO_2 ocorreu deslocamento e redução no alargamento da banda localizada em 350 cm^{-1} . Acredita-se que esta modificação pode estar associada à reação entre a perovskita e o suporte.

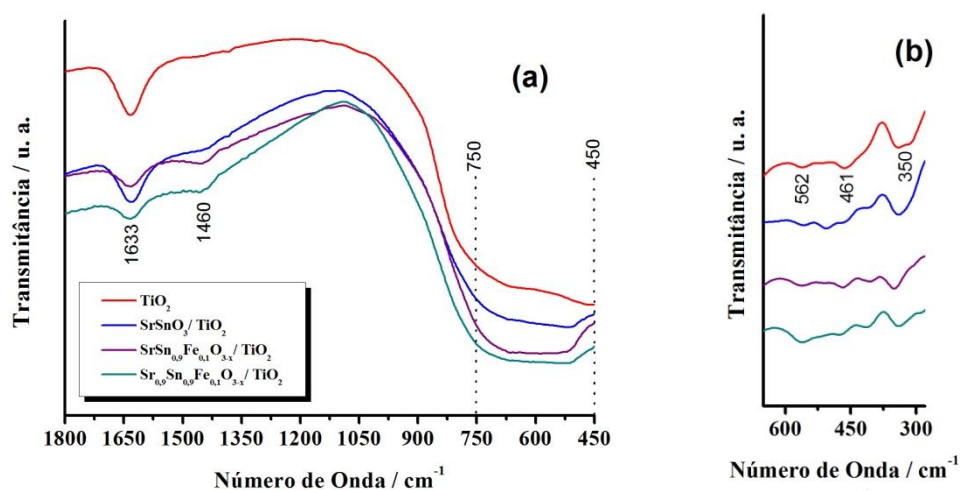


Figura 5.18 Espectros vibracionais na região do infravermelho do do TiO_2 e do SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ depositados em TiO_2 em KBr (a) e Nujol (b)

As bandas características da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estão associadas ao estiramento da ligação Al=O na região de 1067 cm^{-1} (RAM, 2001). De acordo com Saniger (1995, apud PEREIRA, 2005), devido às proximidades das frequências vibracionais do alumínio nos grupos octaédricos e tetraédricos, na região entre $487\text{-}614\text{ cm}^{-1}$, são observadas bandas relacionadas com as vibrações interativas dos complexos AlO_4 e AlO_6 , com grupos octaédricos isolados. A banda em 738 cm^{-1} está associada às vibrações das ligações Al-O (RENUKA *et al.*, 2012). Entre $746\text{-}860\text{ cm}^{-1}$ são observadas bandas referente às vibrações interativas AlO_4 e AlO_6 , com grupos tetraédricos isolados. De acordo com Kannan *et al.* (2008), os estiramentos simétricos e assimétricos das ligações Al-O-Al são observados em 606 cm^{-1} e 1605 cm^{-1} , respectivamente. A banda em 1638 cm^{-1} corresponde à fissorção de moléculas de água (RENUKA *et al.*, 2012). Saniger (1995) atribuiu a banda em 362 cm^{-1} aos sítios de hidrogênio tetraédrico sobre a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

No espectro da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtidas em KBr (Figura 5.19 a), a banda em 476 cm^{-1} está associada às vibrações interativas AlO_4 e AlO_6 com grupos octaédricos isolados. Em 613 cm^{-1} têm-se a vibração referente ao estiramento simétrico da ligação Al-O-Al. A vibração relacionada com a ligação Al-O foi observada em 740 cm^{-1} . A banda intensa em 1072 cm^{-1} corresponde ao estiramento Al=O. A vibração de estiramento assimétrico Al-O-Al foi observado em 1530 cm^{-1} . A banda em 1641 cm^{-1} corresponde a moléculas de água adsorvidas pelos íons Al^{3+} . Nas amostras de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$, e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ depositadas em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ observou-se que as bandas características do suporte catalítico foram mantidas, ocorrendo o desaparecimento da banda relacionada com o estiramento Al=O (1072 cm^{-1}). Uma banda na região de 452 cm^{-1} poderá está associada ao movimento torsional Sn-O₃ do SrSnO_3 , uma vez que esta banda é esperada no intervalo entre 670 cm^{-1} . A banda em 1454 cm^{-1} é atribuída à presença de carbonatos no sistema.

O espectro da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$, $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ depositadas em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtidas em Nujol (Figura 5.19 b), apresentaram duas bandas referentes à alumina em 464 cm^{-1} e 565 cm^{-1} . Nas amostras suportadas, acredita-se que o surgimento da banda em 354 cm^{-1} poderá estar associado ao movimento torsional das ligações Sn-O-Sn.

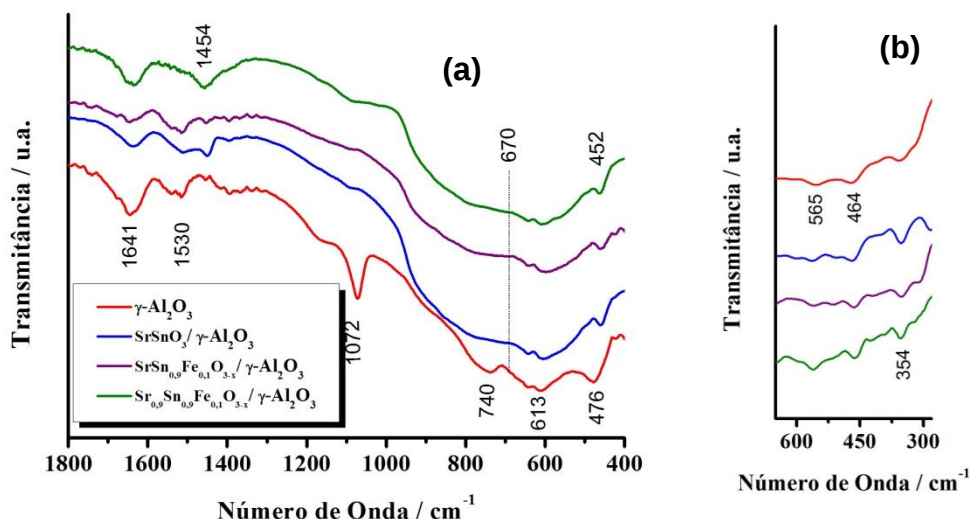


Figura 5.19 Espectros vibracionais na região do infravermelho γ - Al_2O_3 e do SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0.9}\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ depositados em γ - Al_2O_3 em KBr (a) e Nujol (b)

As vibrações associadas aos estiramentos para o ZrO_2 foram atribuídas por Powers e Gray (1972) as bandas em 410 cm^{-1} e 445 cm^{-1} (dobletos), 500 cm^{-1} , 572 cm^{-1} , 740 cm^{-1} , 1104 cm^{-1} e 1187 cm^{-1} . Particularmente, as bandas na região de 500 cm^{-1} e 740 cm^{-1} estão associadas com o estiramento assimétrico Zr-O e as ligações Zr-O₂-Zr, respectivamente (SAHU e RAO, 2000).

O espectro da amostra de ZrO_2 obtidas em KBr (Figura 5.20 a) apresentou 6 bandas relacionadas com as vibrações relacionadas com este óxido. Estas foram localizadas na região de 409 cm^{-1} , 449 cm^{-1} , 508 cm^{-1} (relacionada com estiramento assimétrico Zr-O), 573 cm^{-1} , 744 cm^{-1} (relacionado com a ligação Zr-O₂-Zr). A banda em 1553 cm^{-1} está associada à deformação angular da água, provavelmente, adsorvida na superfície do material. Em todos os espectros, as vibrações da zircônia foram bastante visíveis. Nas amostras suportadas uma banda em 1449 cm^{-1} indica a presença de carbonatos. O espectro de infravermelho do ZrO_2 obtido em nujol (Figura 5.20 b) apresentou um modo vibracional em 418 cm^{-1} . Entre 449 - 517 cm^{-1} foi identificada uma banda larga, que acredita-se ser devido à sobreposição dos modos vibracionais da zircônia. Uma banda larga em $\sim 573\text{ cm}^{-1}$ é atribuído a ligação Zr-O₂-Zr. Nas amostras suportadas, as bandas do ZrO_2 aparecem com baixas definições e pequenos deslocamentos. O surgimento de uma banda em $\sim 353\text{ cm}^{-1}$, como descrito anteriormente, pode ser atribuído a presença de SrSnO_3 .

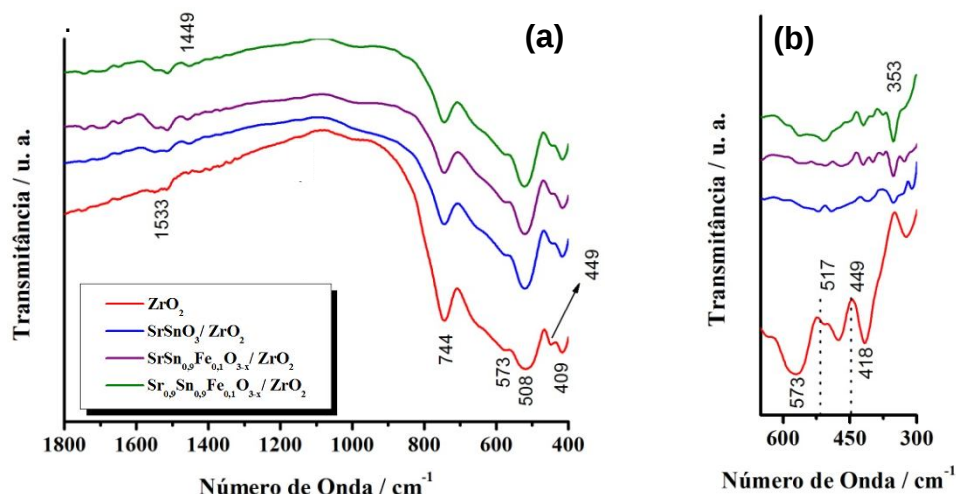


Figura 5.20 Espectros vibracionais na região do infravermelho da ZrO_2 e do SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ depositados em ZrO_2 em KBr (a) e Nujol (b)

5.1.6 Área superficial específica (S_{BET})

Os resultados da área superficial específica das amostras de estanho de estrôncio puro e dopado com ferro são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 Valores da área superficial (S_{BET}) específica do estanho de estrôncio puro e dopado com ferro

Sistema	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
SrSnO_3	11,9
$\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$	24,4
$\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$	26,9

A área superficial dos materiais depende, notoriamente, do método de síntese. Os processos que necessitam de elevadas temperaturas de calcinação apresentam, na maioria dos casos, materiais com baixas áreas superficiais.

Hodjati *et al* (2000), obteve estanho de estrôncio com área superficial de $16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pelo método sol-gel. Neste trabalho, SrSnO_3 obtido pelo método dos precursores poliméricos apresentou área superficial de aproximadamente $12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. No entanto, ao promover a dopagem do SrSnO_3 com ferro, foram obtidos materiais com o dobro do valor da área superficial do estanho de estrôncio puro.

Uma avaliação da área superficial dos suportes catalíticos puros e impregnados com as perovskitas foi realizada. Na Tabela 5.9 são apresentados os valores de S_{BET} destes materiais.

Tabela 5.9 Valores da área superficial (S_{BET}) específica dos suportes catalíticos puros e suportados

	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$			
	Puro	SrSnO ₃ / Suporte	SrSn _{0,9} Fe _{0,1} O _{3-x} / Suporte	Sr _{0,9} Sn _{0,9} Fe _{0,1} O _{3-x} / Suporte
CeO ₂	1,9	3,5	4,5	3,7
TiO ₂	7,5	16,4	23,8	27,9
γ -Al ₂ O ₃	197,6	136,8	125,8	133,8
ZrO ₂	3,6	6,6	5,9	6,0

Para as amostras depositadas em CeO₂ e ZrO₂ não percebeu-se mudanças significativas uma vez que estes materiais apresentam uma baixa área superficial o que dificulta a avaliação pela técnica de BET.

Ray e Viswanathan (2009), ao avaliar o efeito da temperatura de calcinação na área superficial do TiO₂ (P25), verificaram que, entre 500-900 °C, ocorre uma maior sinterização das partículas de TiO₂ e desta forma há uma redução significativa nos valores da área superficial de 52 mg.g⁻¹ (a 500 °C) para 8 mg.g⁻¹ (a 900 °C). Neste trabalho, para os sistemas suportado em TiO₂, verificou-se que a deposição da perovskita reduziu a sinterização do TiO₂ levando à formação de materiais com maiores valores de área superficial. Nas amostras suportadas em γ -Al₂O₃, houve uma redução na área superficial, confirmando que a perovskita foi depositada na superfície do suporte.

5.1.7 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-EC)

As Figuras 5.21 a 5.24 apresentam as imagens de MEV-EC para o SrSnO₃ depositado nos suportes catalíticos. O objetivo primordial destas micrografias reside na observação da morfologia dos sistemas assim como da dispersão dos catalisadores. Na amostra de SrSnO₃ suportada em γ -Al₂O₃ (Fig. 5.21), observou-se

uma elevada aglomeração de partículas da fase ativa sobre a matriz do suporte. Acredita-se que o fato de o suporte apresentar elevada densidade de carga positiva, no pH obtido no final da síntese da resina polimérica, possa ter levado a uma maior repulsão eletrostática, dificultando a dispersão do material e levando à formação de aglomerados. Por outro lado, o maior equilíbrio de cargas positivas e negativas nos outros suportes, pode ter feito com que, nas amostras de SrSnO_3 suportada em CeO_2 (Fig. 5.22), TiO_2 (Fig. 5.23) e ZrO_2 (Fig. 5.24) tenha sido observada uma maior dispersão da fase ativa sobre a superfície desses suportes, formando, provavelmente um sistema tipo *core-shell*.

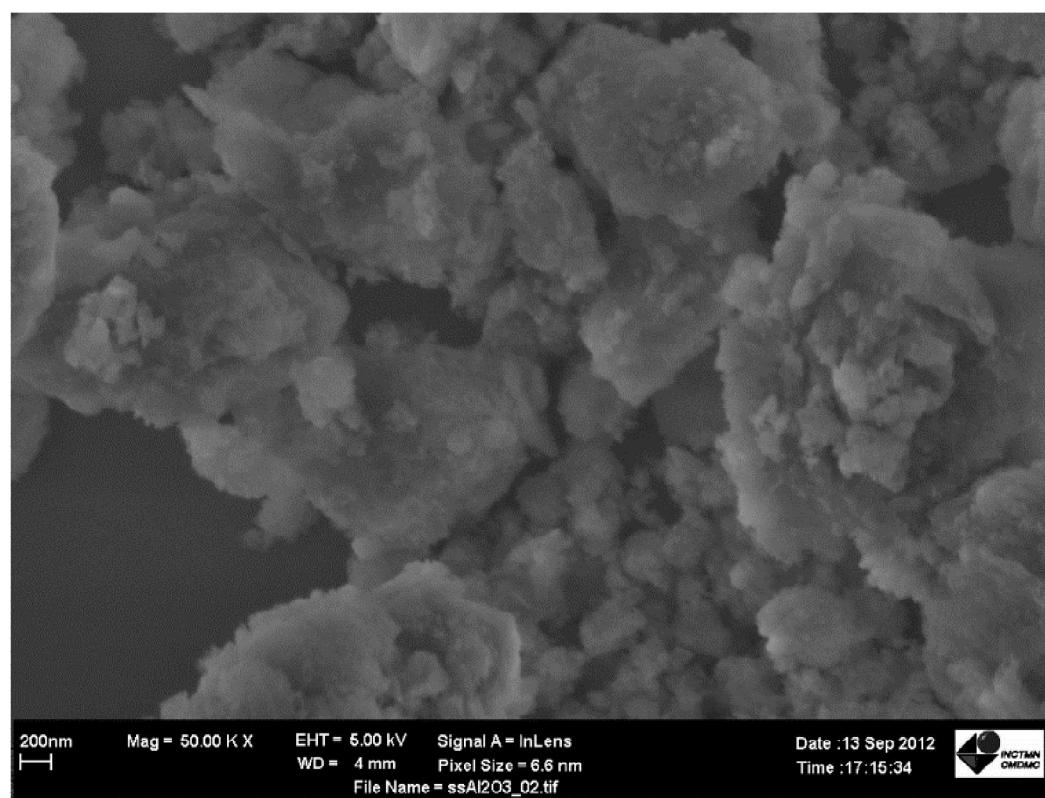
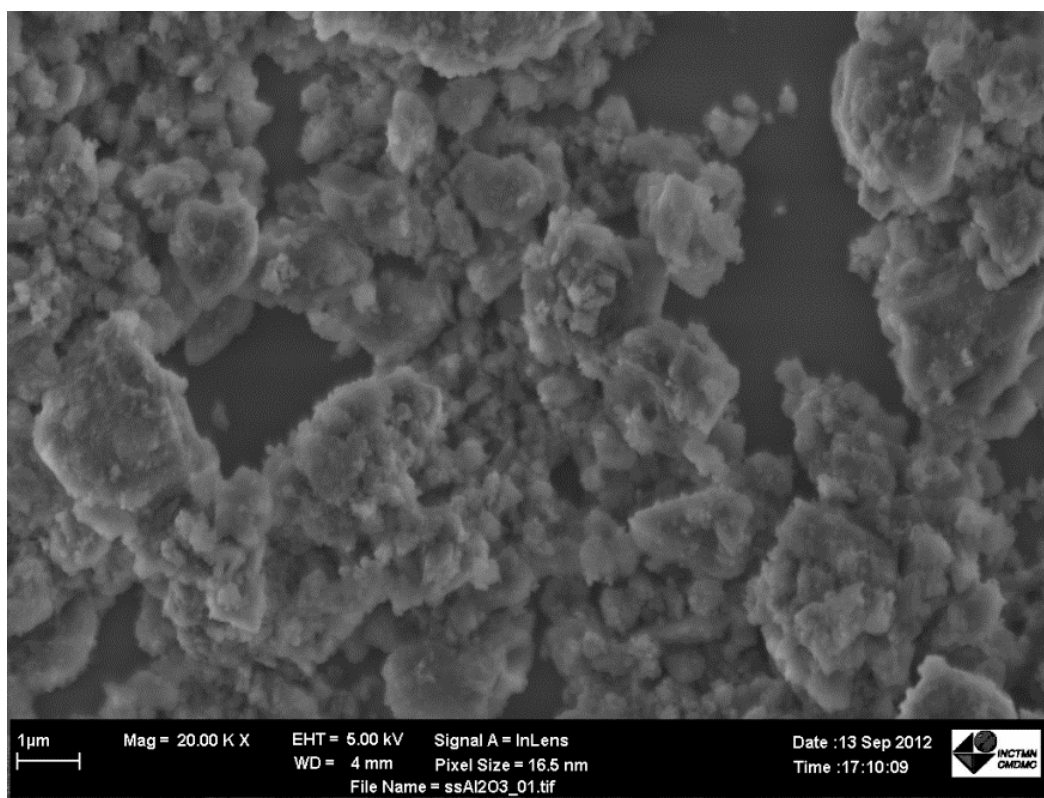


Figura 5.21 Micrografias de SrSnO₃ depositado sobre γ -Al₂O₃ com diferentes ampliações

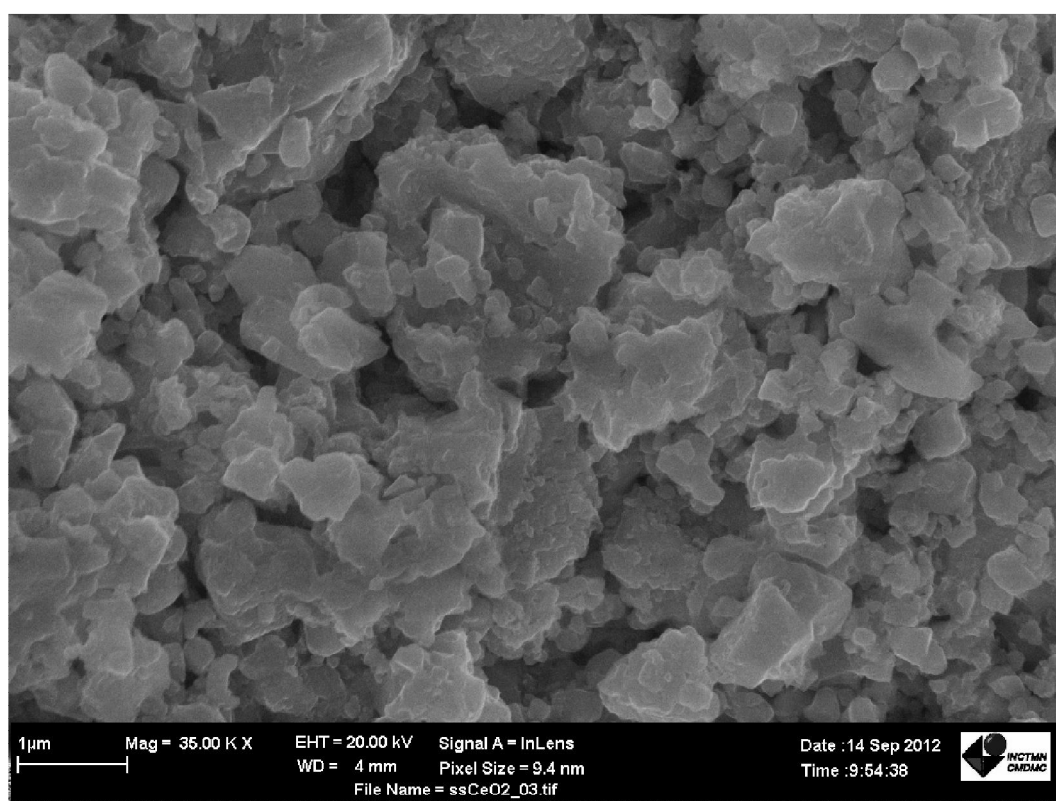
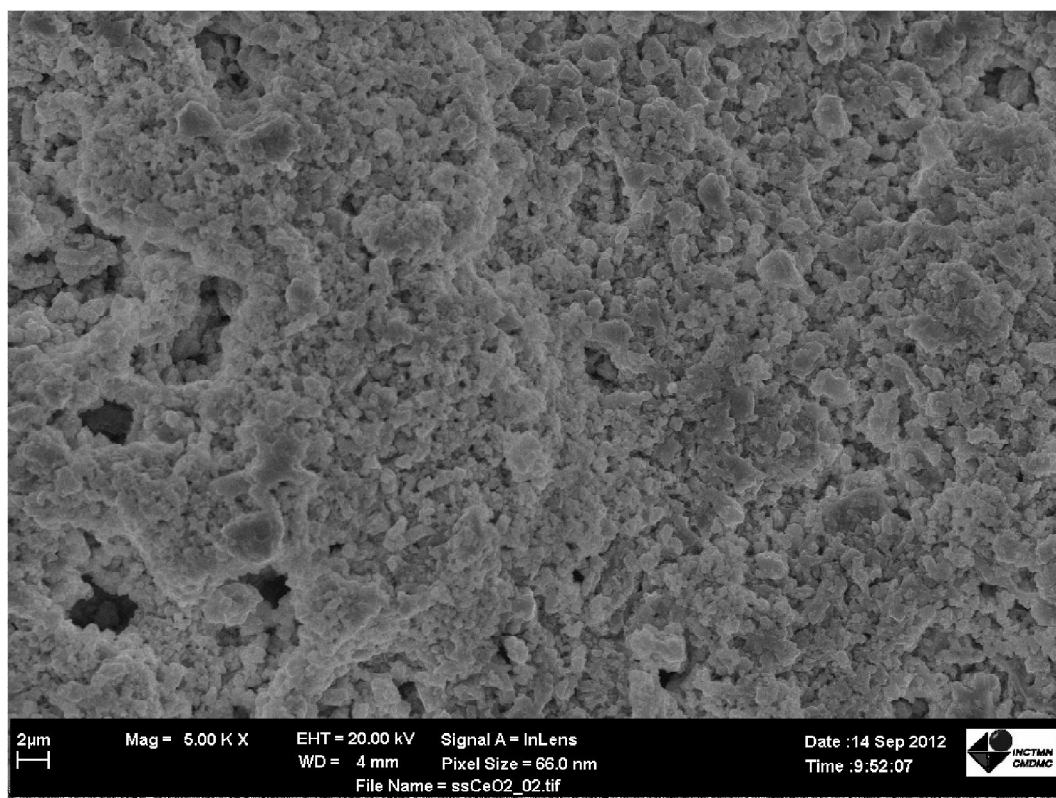


Figura 5.22 Micrografias de SrSnO_3 depositado sobre CeO_2 com diferentes ampliações

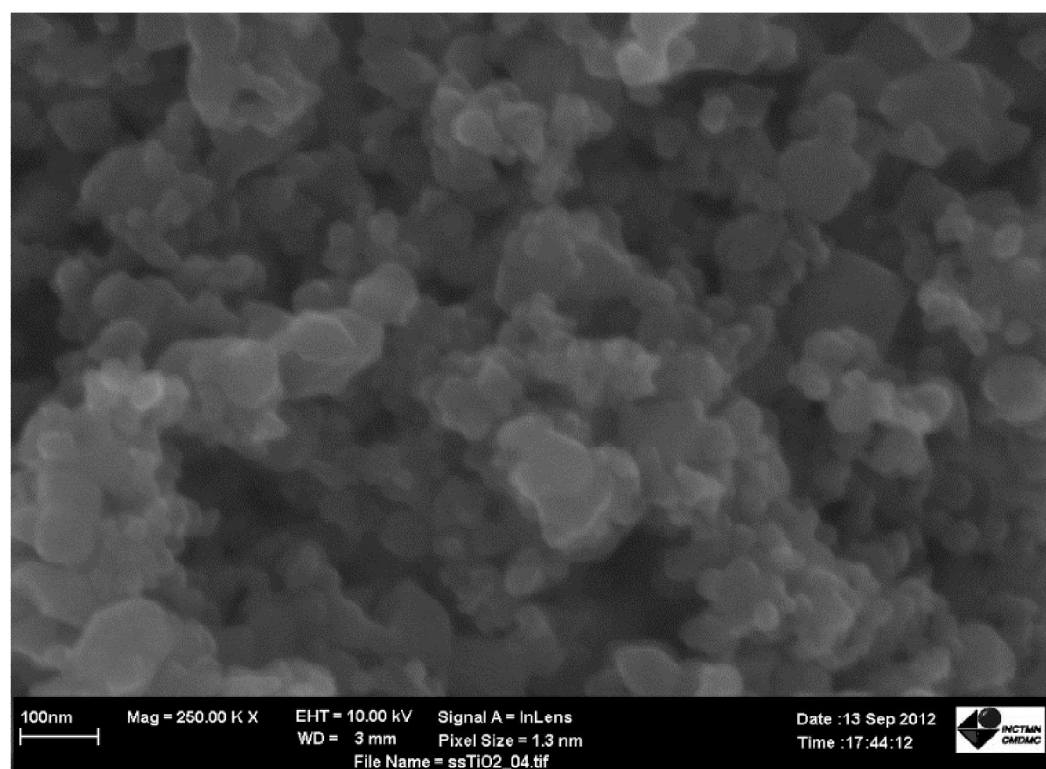
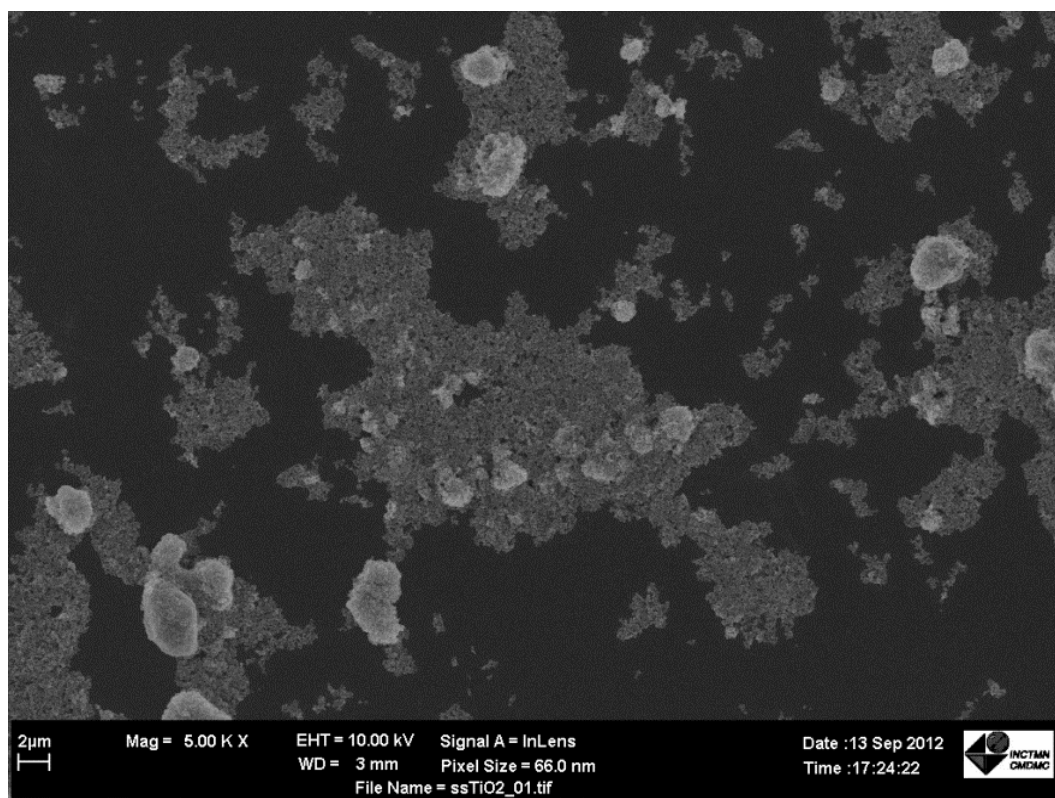


Figura 5.23 Micrografias de SrSnO₃ depositado sobre TiO₂ com diferentes ampliações

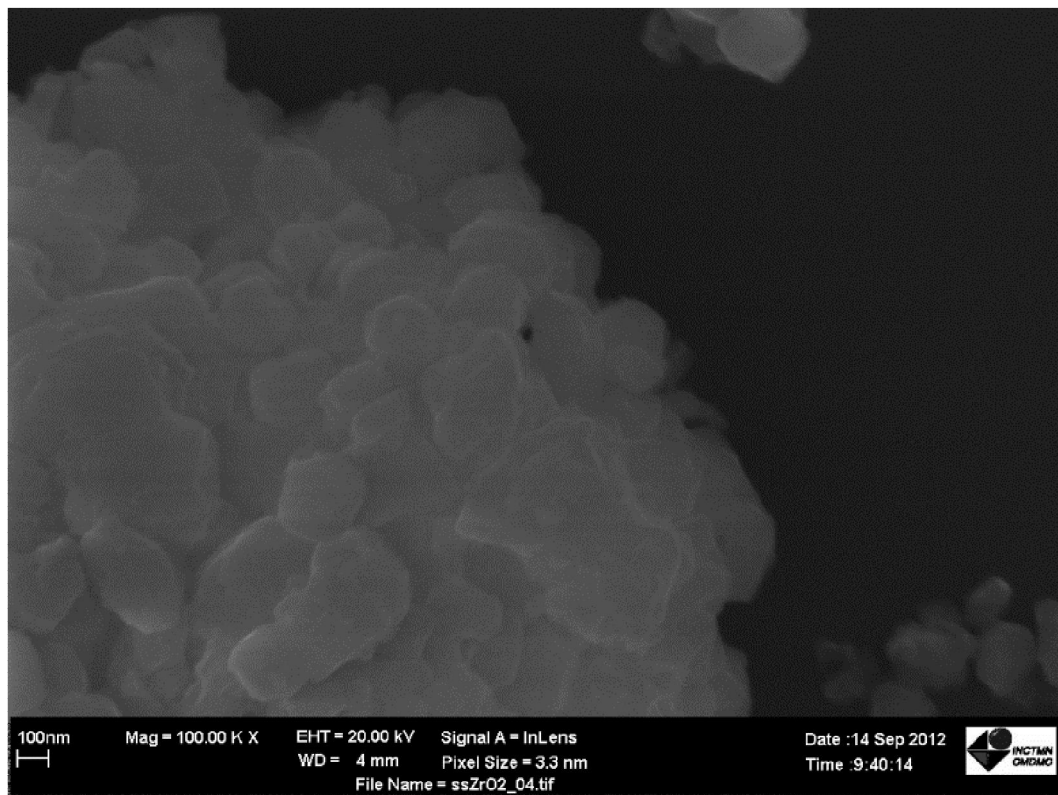
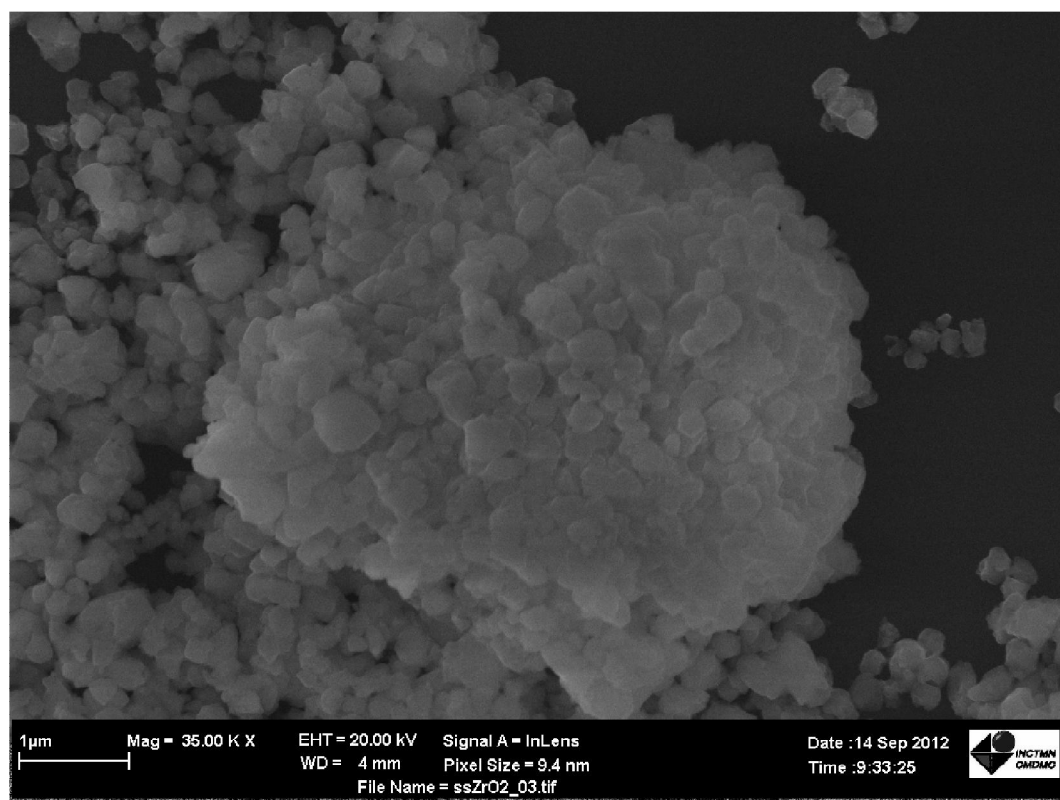


Figura 5.24 Micrografias de SrSnO₃ depositado sobre ZrO₂ com diferentes ampliações

5.1.8 Avaliação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

A Figura 5.25 apresenta as curvas de pH obtidas para determinação do PCZ das amostras de CeO_2 , TiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e ZrO_2 . Esta determinação teve como objetivo comprovar os valores de PCZ apresentados na literatura para este suporte e avaliar a densidade de carga destes matérias no pH da resina polimérica de SrSnO_3 .

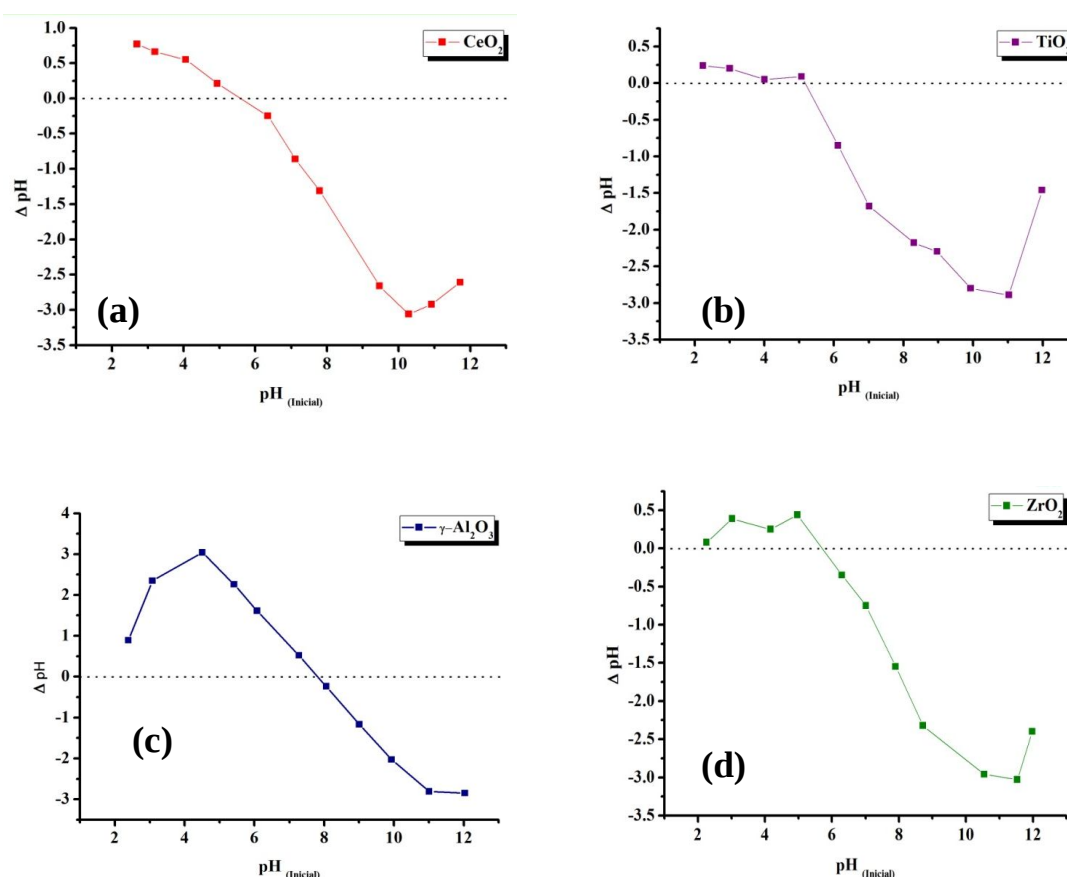


Figura 5.25 Curvas de pH para determinação do potencial de carga zero (PCZ) para os suportes: CeO_2 (a), TiO_2 (b), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c) e ZrO_2 (d).

Ao plotar os valores de ΔpH VS pH, observa-se que o ponto no qual ΔpH for zero, corresponde ao potencial de carga zero, indicando o quão positivo ou negativo encontra-se a superfície do material. (MAHMOOD *et al.*, 2011). De acordo com a literatura, valores de pH menores que o PCZ indicam que cargas positivas são geradas na superfície do material devido à protonação de grupos ácidos e/ou básicos, de modo a enfraquecer as interações com o substrato e maximar a afinidade com o solvente. Caso o pH seja superior ao PCZ, têm-se que a superfície

do material possui predomínio de cargas de sinal negativo (PUZIY *et al.*, 2005; SOUZA *et al.*, 2007). Esta determinação apenas confirmou os dados encontrados na literatura. Os valores do PCZ experimentais e teóricos estão dispostos na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 Valores do potencial de carga zero (PCZ) dos suportes catalíticos

Suporte	PCZ		
	Experimental	Ref. (REED, 1995)	ΔpH (3 < pH < 4)
CeO ₂	5,8	6-7	0,56-0,72
TiO ₂	5,2	4-5	0,04-0,21
γ -Al ₂ O ₃	7,8	7-9	2,43-2,49
ZrO ₂	5,7	5-6	0,28-0,38

Os valores de PCZ encontradas para os suportes catalíticos estão de acordo com os valores reportados na literatura, indicando uma boa confiabilidade da medida. A importância desta variável na compreensão da interação entre a perovskita e o suporte é que cargas opostas favorecem esse processo. Caso estas se iguale, o processo de deposição é prejudicado, pois haveria uma repulsão eletrostática (TOLEDO *et al.*, 2005).

O ácido cítrico possui três valores de constante de acidez: o primeiro $\text{pK}_{a1} = 3,15$; o segundo $\text{pK}_{a2} = 4,77$ e o terceiro $\text{pK}_{a3} = 6,40$. Considerando que o potencial hidrogeniônico da resina polimérica sintetizada encontra-se na faixa de 3-4, tem-se que parte das hidroxilas da molécula do ácido cítrico desprotonaram promovendo a quelação dos íons metálicos. Além disso, grupos (COOH) reagem com o etilenoglicol para promover a polimerização da resina. Desta forma, grupos hidroxilados do ácido cítrico que não desprotonaram e os metais quelados conferem um caráter positivo ao sistema, fazendo com que os suportes que possuem maior densidade de carga positiva apresentem menor interação com a resina.

5.2 Conversão catalítica

Nesta seção são apresentados os resultados dos testes catalíticos dos materiais sintetizados para a conversão de NO a N_2 e CO a CO_2 . Os percentuais de conversão apresentados nos gráficos a seguir estão relacionados com atividade dos catalisadores considerando a subtração da atividade catalítica referente ao quartzo (SiO_2). A Figura 5.26 apresenta o perfil de conversão dos catalisadores $SrSnO_3$, $SrSn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x}$ e $Sr_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x}$ mássicos.

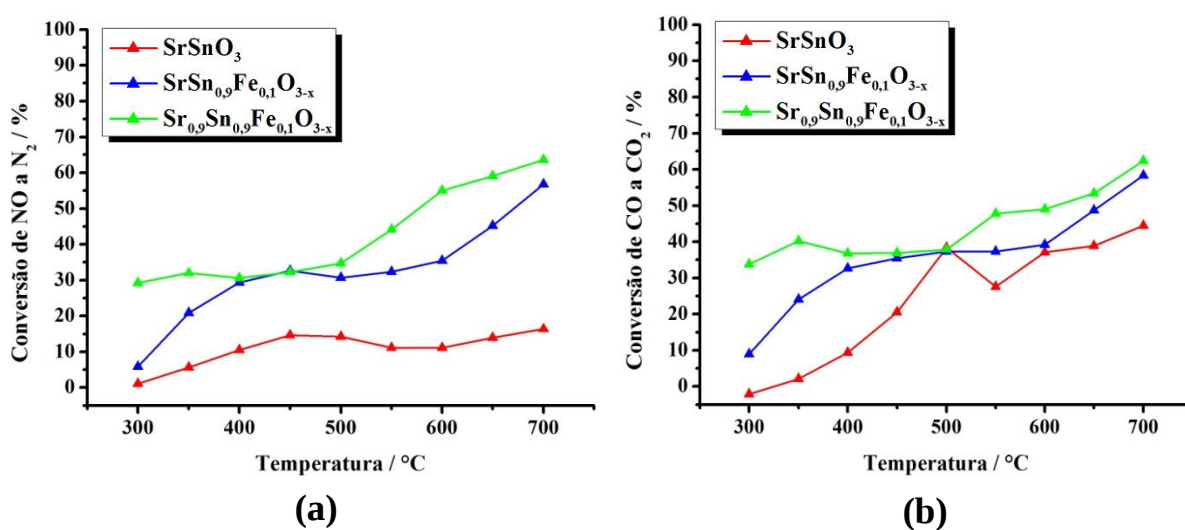


Figura 5.26 Conversão catalítica de NO a N_2 (a) e CO a CO_2 (b) dos catalisadores $SrSnO_3$, $SrSn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x}$ e $Sr_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x}$ mássicos.

A partir dos dados apresentados na Figura 5.26, percebe-se que a conversão de NO a N_2 e CO a CO_2 foi favorecida pela dopagem do material com o ferro. Na temperatura de 700 °C, o $SrSnO_3$ apresentou um eficiência de conversão de NO a N_2 de cerca de 16%. Ao dopar com ferro, de modo a obter o sistema $SrSn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x}$, a conversão foi de 57%, tendo assim um aumento de 41% na atividade catalítica quando comparada com material não dopado. Para o sistema $Sr_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x}$, o percentual de conversão foi ainda maior, atingindo o valor de 64 %, gerando assim um aumento na eficiência catalítica de 48% em relação ao material puro.

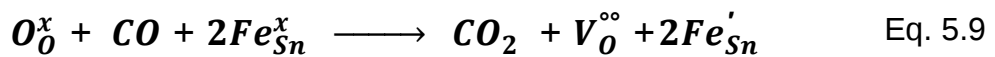
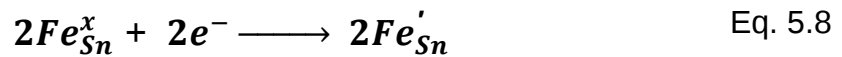
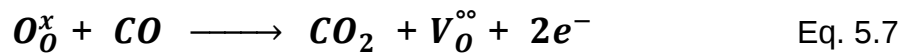
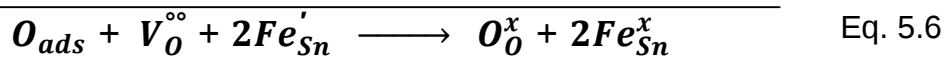
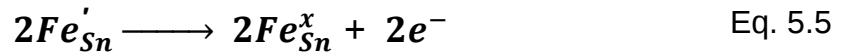
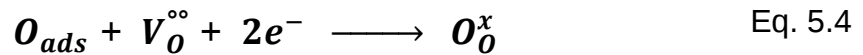
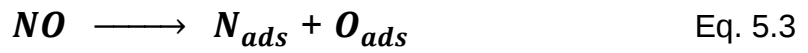
Os valores máximos de conversão de CO a CO_2 para os catalisadores $SrSnO_3$, $SrSn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x}$ e $Sr_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x}$, foram de 44%, 59% e 63%, respectivamente, a temperatura de 700°C. O aumento percentual foi de 15% para

$\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e 19% para $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$. Observa-se, portanto, que a maior influência do dopante é na conversão de NO a N_2 .

Zhang *et al.* (2006) ao estudar a atividade catalítica do LaCoO_3 na redução de NO verificou um aumento de 20% na atividade catalítica ao promover a substituição parcial do Co^{3+} por Cu^{2+} . Eles atribuíram esta melhoria no desempenho à formação de vacâncias de oxigênio devido à introdução do Cu^{2+} no sistema.

É sabido que as vacâncias de oxigênio desempenham uma função primordial na catálise de NO, por proporcionar sítios ativos de adsorção além de promover a dissociação das espécies de NO adsorvidas.

Sendo assim, acreditamos que na adsorção e dissociação do NO na superfície do catalisador, ocorre uma reação entre o oxigênio adsorvido com vacâncias de oxigênio do material promovendo a oxidação do Fe^{3+} para Fe^{4+} (Equações 5.3 a 5.6). Por outro lado, a redução do Fe^{4+} a Fe^{3+} favorece a conversão de CO a CO_2 (Equações 5.7 e 5.9).



Na Figura 5.27 são apresentados os percentuais de conversão de NO e CO dos sistemas SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ depositados em CeO_2 .

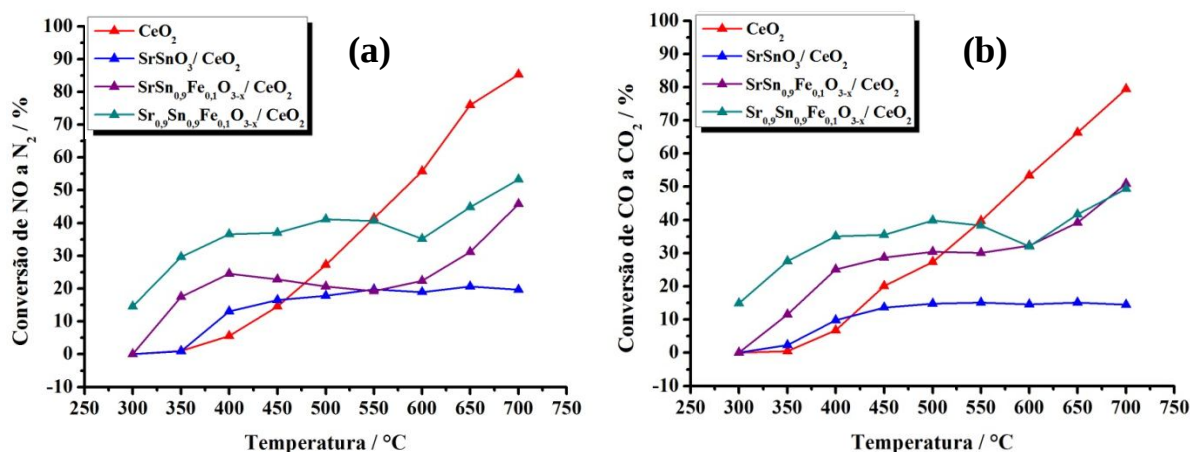
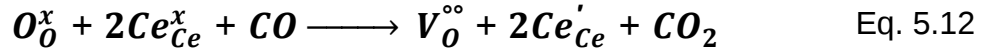
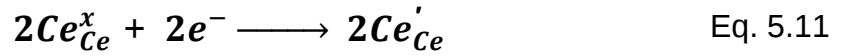
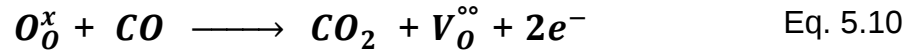


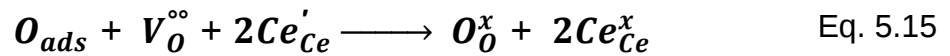
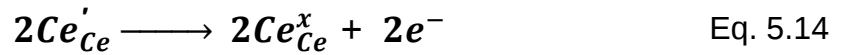
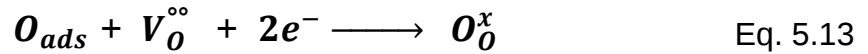
Figura 5.27 Conversão catalítica de NO a N_2 (a) e CO a CO_2 (b) dos catalisadores $SrSnO_3$, $SrSn_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-x}$ e $Sr_{0.9}Sn_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-x}$ suportados em CeO_2 .

Em temperaturas baixas (300-400°C) o óxido de cério (CeO_2) apresentou pequeno percentual de conversão de NO a N_2 , no entanto em temperaturas superiores a 400°C a atividade catalítica do suporte apresenta crescimento linear, atingindo 85% de conversão, a 700°C. Avaliando os catalisadores depositados em CeO_2 , verificou-se, para os sistemas $SrSnO_3/CeO_2$ e $SrSn_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-x}/CeO_2$, um maior percentual de conversão de NO na faixa de temperatura entre 350-400°C, sendo superior ao suporte puro nas mesmas condições. Para o sistema $Sr_{0.9}Sn_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-x}/CeO_2$ um crescimento no percentual de conversão é verificada no intervalo de 300-500°C, sendo este percentual superior ao suporte puro. Em temperaturas superiores a 600°C, os sistemas $SrSn_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-x}/CeO_2$ e $Sr_{0.9}Sn_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-x}/CeO_2$ apresentaram crescimento na atividade catalítica atingindo 45% de conversão de NO para o catalisador $SrSn_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-x}/CeO_2$ e 53% para o $Sr_{0.9}Sn_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-x}/CeO_2$, na temperatura de 700°C.

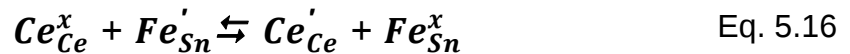
Desta forma, percebe-se que a deposição da perovskita sobre a CeO_2 favorece o processo de conversão em temperaturas baixas, no entanto, em temperaturas elevadas (>500°C) a dopagem desativa a atividade catalítica do suporte puro. Em temperaturas mais baixas, o favorecimento catalítico pode estar associado à formação de vacâncias de oxigênio devido à redução da Ce^{4+} para Ce^{3+} . Resultados de TPR mostraram que a partir de 300 °C já ocorre uma tendência desta redução (WHANG *et al.*, 2008). As Equações de 5.10 a 5.12 apresentam as possíveis reações.



Zhou e Rahaman (1997) ao estudar o efeito da reação de óxido-redução na síntese de óxido de cério, afirma que o aumento da temperatura favorece a reação de redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} . Wang *et al.* (2008), obtiveram elevados percentuais de conversão de NO e CO (92-100%) pelo CeO_2 em temperaturas superiores a 500 °C.



Raubach *et al.* (2012) realizaram um estudo teórico e experimental avaliando as características fotoluminescentes de nanocristais de CdS, ZnO em um sistema tipo *core-shell* (CdS@ZnO). De acordo com os autores, transições eletrônicas ocorrem da banda de valência do ZnO (shell) para a banda de valência do CdS (core). Partindo desta observação, acreditamos que um efeito semelhante esteja acontecendo nos catalisadores suportados em CeO_2 , como apresentado na Equação 5.16.



Com relação à conversão catalítica do CO, o suporte apresentou um perfil semelhante ao descrito na conversão de NO. Os sistemas $SrSnO_3/CeO_2$ e $Sr_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x}/CeO_2$ apresentaram perfis semelhantes a conversão de NO. Para

o sistema $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}/\text{CeO}_2$ há uma mudança no perfil, com maior formação de CO_2 .

Os valores de conversão catalítica de NO e CO utilizando as perovskitas depositadas em óxido de titânio (TiO_2) são apresentados na Figura 5.28.

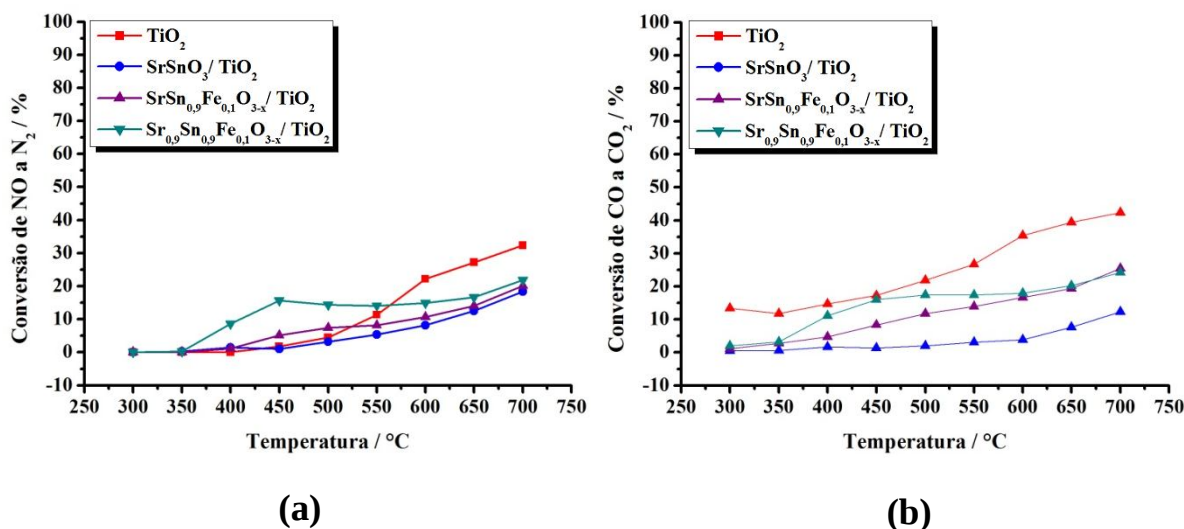
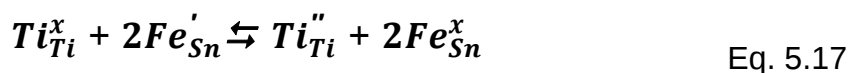


Figura 5.28 Conversão catalítica de NO a N_2 (a) e CO a CO_2 (b) dos catalisadores SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ suportados em TiO_2 .

Na redução de NO a N_2 , o óxido de titânio puro apresentou atividade catalítica a partir de 500°C obtendo um percentual máximo de 32% a 700°C. Para o catalisador $\text{SrSnO}_3/\text{TiO}_2$, observou-se que este promoveu uma redução na atividade do suporte puro acima de 500 °C. O sistema $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}/\text{TiO}_2$ apresentou uma pequena elevação no percentual de conversão na faixa de temperatura de 400-500°C, quando comparada com o suporte puro. Por sua vez, o catalisador $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}/\text{TiO}_2$ mostrou uma elevação no percentual de conversão de 350-550°C. O percentual máximo de conversão (23%) só foi obtido na temperatura de 700°C.

Na conversão de CO a CO_2 , verificou-se que a impregnação da perovskita no suporte (TiO_2) reduziu a atividade catalítica do suporte puro em todas as faixas de temperatura. Comparando os perfis de conversão, verificou-se que o TiO_2 puro apresentou 43% de conversão de CO a 700 °C. Nesta temperatura, o valor máximo de conversão foi alcançado pelos sistemas dopados com ferro, que atingiram o valor de 25%.

Analogamente ao descrito para o sistemas suportado em CeO_2 , a redução do Ti^{4+} para o Ti^{2+} determina o processo catalítico de NO com CO à medida em que a redução deste cátion gera elétrons na rede, favorecendo a ionização do oxigênio adsorvido (proveniente do NO) e, conseqüentemente, a sua ligação química com a rede da perovskita. Em oposição à redução, a oxidação dos cátions retira elétrons da rede, favorecendo a conversão do oxigênio iônico em atômico e, conseqüentemente, a reação com o CO. Por outro lado, devido à presença de outros cátions no sistema, tais como o Fe^{4+} , elétrons passam a ser transferido entre os cátions, o que reduz a eficiência do catalisador. A Equação 5.17 mostra este efeito:



Na Figura 5.29 são apresentados o percentual de conversão catalítica do NO e CO pela perovskitas suportadas em gama-alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

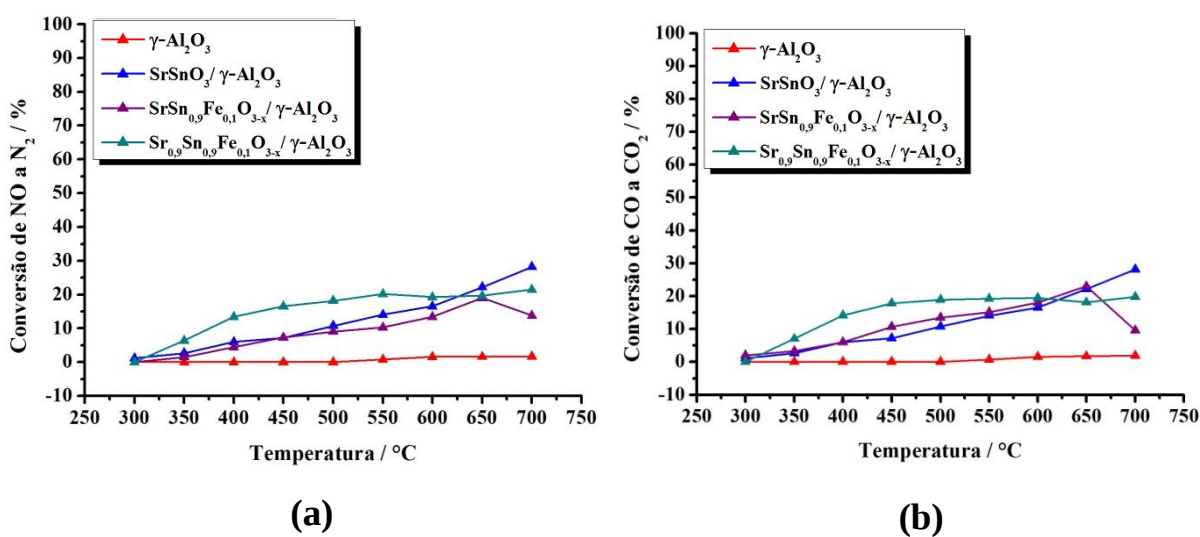


Figura 5.29 Conversão catalítica de NO a N_2 (a) e CO a CO_2 (b) dos catalisadores SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0.9}\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

De acordo com os valores mostrados no gráfico, verificou-se que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ não apresentou atividade catalítica na redução de NO e de CO. À medida que as perovskitas foram depositadas no suporte, observou-se que as conversões de NO e CO foram favorecidas em temperaturas superiores a 350°C. Para o sistema

$\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, na faixa de temperatura de 350-600°C, os percentuais de redução foram superiores ao sistema $\text{SrSnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, porém, em temperaturas superiores, este último apresentou um percentual maior que o primeiro.

Na Figura 5.30 é apresentado o perfil de conversão de NO e CO pelas perovskias depositadas em ZrO_2 . Os gráficos mostraram que, semelhante a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o óxido de zircônio (ZrO_2) não apresenta atividade catalítica para a reação em estudo na faixa de temperatura trabalhada. No entanto, a deposição da perovskita neste suporte, mostrou-se efetiva para redução de NO e CO.

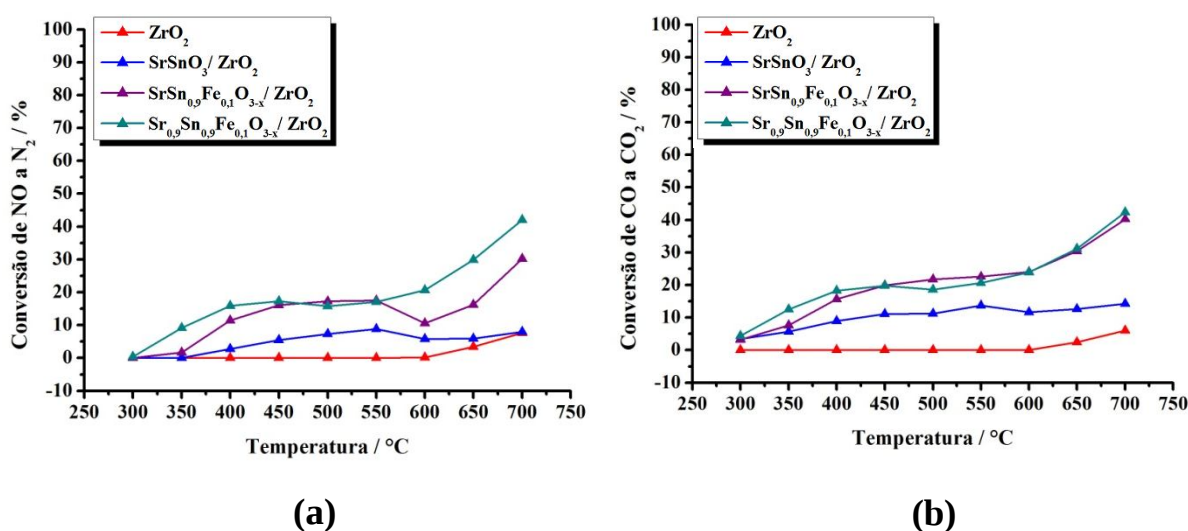


Figura 5.30 Conversão catalítica de NO a N_2 (a) e CO a CO_2 (b) dos catalisadores SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ suportados em ZrO_2 .

De acordo com a Figura 5.30, os sistemas $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}/\text{ZrO}_2$ apresentaram um percentual de conversão de NO semelhante entre as faixas de 450-550°C, com uma média de 16% de conversão. Acima desta faixa, o catalisador apresentou um crescimento linear atingindo 41% de conversão de NO na temperatura de 700°C.

Com relação a conversão de CO a CO_2 , os sistemas $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}/\text{ZrO}_2$ mostraram um perfil semelhante, tendo um pequeno aumento para este último. Na temperatura de 700°C os valores percentuais foram de 40% e 43% para os catalisadores $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}/\text{ZrO}_2$ respectivamente.

Mediante a avaliação dos resultados anteriores, percebeu-se que o catalisador $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ foi o que apresentou os melhores percentuais de conversão de NO e CO, tanto puro quanto suportado, gerando também, reações mais estequiométricas. Vieira (2011) ao testar perovskitas de $\text{SrSnO}_3\text{:Fe}^{3+}$ conseguiu valores percentuais de conversão de NO de 77% e 76% para CO, quando utilizou o catalisador de $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$. Na Figura 5.31 são apresentados os percentuais de conversão para os sistemas $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ mássico e suportados.

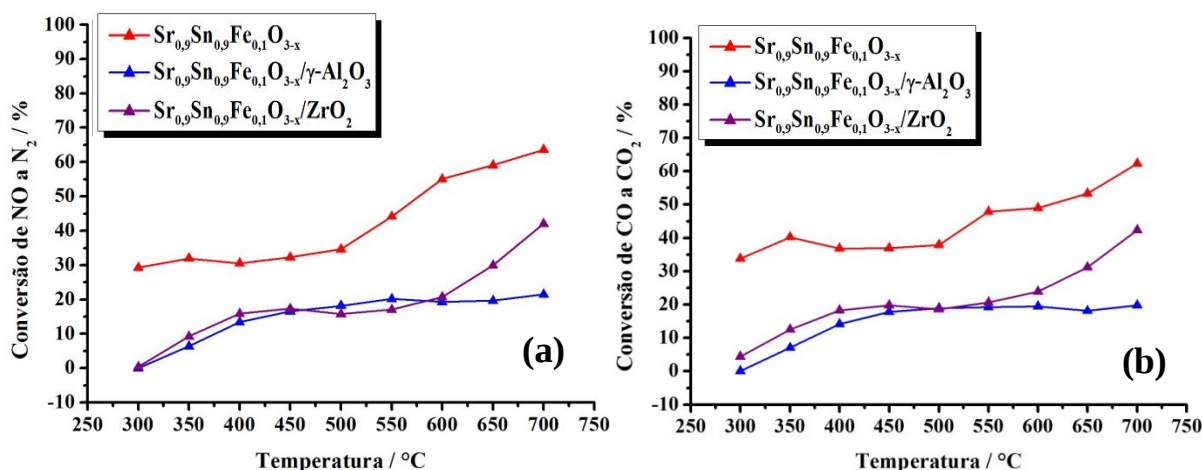


Figura 5.31 Conversão catalítica de NO a N₂ (a) e CO a CO₂ (b) dos catalisadores $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e ZrO_2 .

De acordo com a Figura 5.31, os percentuais de conversão do NO e CO pelo $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$, a 700°C, atingiram a marca de 64% e 63%, respectivamente. É importante ressaltar que estes valores foram obtidos, considerando que toda a massa de catalisador (100 mg) correspondeu à fase perovskita.

Nos sistemas suportados, a massa de perovskita corresponde a 10% da massa total do catalisador (perovskita + suporte). Os dados mostraram que os catalisadores $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}/\text{CeO}_2$, $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}/\text{TiO}_2$, $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}/\text{ZrO}_2$ apresentaram percentuais de conversão de NO de 53%, 22%, 21% e 42%, respectivamente, na temperatura de 700°C.

Considerando que a vazão de NO introduzida no reator corresponde a $1,66 \times 10^{-11} \text{ mmol.s}^{-1}$, e partindo dos valores percentuais de conversão deste gás, estimou-se os valores de atividade catalítica relativa de $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ mássico e depositado nos suportes em relação à massa de fase ativa (perovskita). A atividade

catalítica relativa (AC_R) foi calculada tomando por base o número de mmols de gás (NO) consumidos por unidade de tempo (segundos) por massa de fase ativa em gramas. Estes valores estão dispostos na Tabela 5.11

Tabela 5.11 Atividade catalítica relativa (AC_R), a 700°C, do $Sr_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x}$ puro e depositado nos suportes catalíticos

Sistema	Massa de fase ativa (g)	Conversão de NO a N_2 (%)	AC_R ($mmol.g^{-1}.s^{-1}$)
$Sr_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x}$	0,10	63,6	0,0012
$Sr_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x}/CeO_2$	0,01-0,10	53,3	0,0001-0,0099
$Sr_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x}/TiO_2$	0,01-0,10	21,9	0,0004-0,0041
$Sr_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x}/\gamma-Al_2O_3$	0,01	21,4	0,0040
$Sr_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x}/ZrO_2$	0,01	42,0	0,0078

Mediante os valores apresentados na Tabela 5.11 verificou-se que o catalisador $Sr_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x}$ apresentou uma atividade de $0,0012 \text{ mmol.g}^{-1}.s^{-1}$, para uma massa de 0,10g de catalisador. Entretanto, nota-se que ao utilizar 0,01g da perovskita em relação à massa total do catalisador (perovskita + suporte), obteve-se valores de atividade catalítica cerca de quatro vezes maior para a perovskita suportada em $\gamma-Al_2O_3$ e cerca de sete vezes para os sistemas em ZrO_2 . Para os sistemas depositados em CeO_2 e TiO_2 , é necessário considerar que parte da conversão catalítica está associada com o suporte puro, uma vez que os mesmos apresentam atividade para a reação em estudo.

- Capítulo 6 -

CONSIDERAÇÕES FINAIS

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 Conclusão

A síntese do SrSnO_3 e $\text{SrSnO}_3:\text{Fe}^{3+}$ pelo método dos precursores poliméricos, partindo do estanho metálico (Sn^0) como precursor, mostrou-se eficiente com relação ao método convencional, que utiliza SnCl_2 como precursor. Além disso, o método apresentou vantagens com relação ao tempo e condições de síntese.

De acordo com os difratogramas de raios-X, os materiais obtidos apresentaram uma alta cristalinidade a longo alcance, e redução de picos referentes à fase cristalina do SrCO_3 . Esta observação concordou com o espectro de infravermelho que mostrou uma redução nas intensidades das bandas referente aos estiramentos dos grupos carbonatos. Com relação à organização a curto alcance, os espectros do Raman mostraram que o SrSnO_3 apresentou uma maior desorganização nos poliedros, e este efeito proporcionou uma maior organização entre os octaedros.

Partindo dos valores de conversão catalítica de NO com CO, o catalisador $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ foi o que apresentou os melhores percentuais de conversão de NO a N_2 e CO a CO_2 , com valores de 64% para NO e 63% para CO, na temperatura de 700 °C.

Ao avaliar a atividade catalítica dos suportes puros, verificou-se que $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e ZrO_2 não foram eficientes para a conversão de NO e CO, enquanto o CeO_2 e TiO_2 mostraram-se ativas em temperaturas elevadas. Vale ressaltar, que o fato de o Ce^{4+} e o Ti^{4+} sofrerem reações redox pode estar associado com esse comportamento.

A deposição da fase ativa (perovskitas) nos suportes catalíticos (CeO_2 , TiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e ZrO_2) apresentou uma boa dispersão, confirmados pelas imagens de MEV-EC. Em alguns dos materiais suportados, foi possível verificar picos no DRX e bandas no infravermelho referentes às fases da perovskita e do suporte.

Uma avaliação geral do percentual de conversão de NO e CO por estes catalisadores suportados mostraram que, de modo geral, a dopagem favoreceu a conversão catalítica.

Ao avaliar a atividade catalítica de NO em função da quantidade de fase ativa da perovskita, o sistema $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ depositado em ZrO_2 foi o que apresentou

os melhores resultados de conversão, com atividade cerca de sete vezes maior que o catalisador mássico.

6.2 Sugestão para estudos posteriores

Partindo de resultados e ideias deste trabalho, sugerimos como estudos posteriores:

- ☞ Seja realizado um estudo mais detalhado com relação à identificação de vacâncias de oxigênio e reações de redox do ferro;
- ☞ Seja realizadas análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia Mossbauer e Espectroscopia Eletrônica de Raios-X (XPS);
- ☞ Dopagem de SrSnO_3 com outros cátions metálicos e deposição em ZrO_2 ;
- ☞ Avaliar a atividade catalítica de outras perovskitas a base de estanho tais como: CaSnO_3 , BaSnO_3 ;
- ☞ Avaliação destas perovskitas obtidas por outros métodos de síntese;
- ☞ Avaliação catalítica dos materiais em ambiente reacional que contenha interferentes, tais como $\text{SO}_2(g)$ e $\text{H}_2\text{O}(v)$.

- Capítulo 7 -

REFERÊNCIAS

7. REFERÊNCIAS

- ALVES, M. C. F.; NASCIMENTO, M. R.; LIMA, S. J. G.; PIZANI, P. S.; ESPINOSA, J. W. M.; SOLEDADE, L. E. B.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Influence of synthesis conditions on carbonate entrapment in perovskite SrSnO_3 . **Materials Letters**, v. 63, p.118-120, 2009.
- ALVES, M. C. F.; SOUZA, S. C.; LIMA, H. H. S.; NASCIMENTO, M. R.; SILVA, M. R. S.; ESPINOSA, J. W. M.; LIMA, S. J. G.; LONGO, E.; PIZANI, 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**, v. 476, p. 507–512, 2009.
- ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical Principles of Environmental Pollution**, Blackie Academic & Professional: London, 1994.
- ANASTASSAKIST, E. P. B.; ASHER, I. M. Lattice dynamics and light scattering in hafnia and zirconia. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 36, p. 667-676, 1974.
- ANDRÉS, E. S.; TOLEDANO-LUQUE, M.; PRADO, A.; NAVACERRADA, M. A.; BOHNE, W.; RÖHRICH, J.; STRUB, E. Physical properties of high pressure reactively sputtered TiO_2 . **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 23, n. 6, p. 1523-1530. 2005.
- BAUR, V. W. H. Über die verfeinerung der kristallstrukturbestimmung einiger vertreter des rutiltyps: TiO_2 , SnO_2 , GeO_2 und MgF_2 . **Acta Crystallographica** 9, v. 14, n. 209, p. 515-520, 1956.
- 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**, v. 174, p. 392–402, 2003.
- BERGAMASCHI, V. S. **Preparação e caracterização de Catalisadores de metais de transição Suportados em zircônia. Uso na reforma a Vapor do etanol para obtenção de hidrogênio**. 2005, 169 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- BEZRODNA, T.; PUCHKOVSKA, G.; SHYMANOVSKA, V.; BARAN, J.; RATAJCZAK, H. IR-analysis of H-bonded H_2O on the pure TiO_2 surface. **Journal of Molecular Structure**, v. 700, p. 175-181, 2004.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

- BUMAJDAD, A.; EASTOE, J.; MATHEW, A. Cerium oxide nanoparticles prepared in self-assembled systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 147, p. 56–66, 2009.
- CHALOULAKOU, A.; MAVROIDIS, I.; GAVRIIL, I. Compliance with the annual NO₂ air quality standard in Athens. Required NO_x levels and expected health implications. *Atmospheric Environment*, v. 42, p. 454-465, 2008.
- CHEN, D.; YE, J. SrSnO₃ Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties. *Chemical Materials*, v. 19, p. 4587-4591, 2007.
- CHUAH, G. K. An investigation into the preparation of high surface area zirconia. *Catalysis Today*, v. 49, n. 1, p. 131-139, 1999.
- CHUN, C.; DUNN, B. Preparation of High-T_c Superconducting Oxides by the Amorphous Citrate Process. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 70, n. 12, p. 375-377, 1987.
- CIOLA, R. *Fundamentos de catálise*. São Paulo: Editora da USP, 1981.
- CLAUSEN, L.; FABRICIUS, I. BET Measurements: Outgassing of Minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 227, n. 1, p. 7-15, 2000.
- CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. Physical Ceramics: Principles of ceramic science and engineering. New York: John Wiley and Sons, 1997.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, **Resolução nº 03 de 28 de junho de 1990**, Ministério do Meio Ambiente, Brasil, Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=1990>>. Arquivo capturado em 06 de julho de 2012.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, **Resolução nº 382 de 26 de dezembro de 2006**, Ministério do Meio Ambiente, Brasil, Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=520>>. Arquivo capturado em 26 de janeiro de 2013.
- CÓNSUL, J. M. D.; THIELE, D.; VESES, R. C.; BAIBICH, I. M. Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio. *Química Nova*, v. 27, n. 3, p. 432-440, 2004.
- COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. *Cerâmica*, v. 52, p. 255-259, 2006.
- DEROSA, F.; KEEFER, L. K.; HRABIE, J. A. Nitric Oxide Reacts with Methoxide. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 73, n. 3, p.1139–1142. 2008.
- DIGNE, M.; SAUTET, P.; RAYBAUD, P.; EUZEN, P.; TOULHOAT, H. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of γ -alumina surfaces. *Journal of Catalysis*, v. 226, p. 54–68, 2004.

- ELSAYED, N. M. Toxicity of nitrogen dioxide: na introduction. **Toxicology**, v. 89, p.161-174, 1994.
- FANG, C.S.; CHEN, Y. W. Preparation of titania particles by thermal hydrolysis of TiCl_4 in n-propanol solution. **Materials Chemistry and Physics**. v. 78, n. 3, p. 739-745, 2003.
- FERRI, D.; FORNI, L. Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 16, n. 2, p.119-126, 1998.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. 2 ed, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.
- FRITZ, A.; PITCHON, V. The current state lean of research on automotive NOx catalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 13, n. 1, p. 1-25, 1997.
- FU, Y.; MA, H.; WANG, Z.; ZHU, W.; WU, T.; WANG, G. Characterization and reactivity of SnO_2 -doped $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts in dehydrogenation of isobutane to isobutene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 221, p.163-168, 2004.
- GAO, X.; JIANG, Y.; FU, Y.; ZHONG, Y.; LUO, Z.; CEN, K. Preparation and characterization of $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3 . **Catalysis Communications**. v. 11, n. 5, p. 465-469, 2010.
- 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**, v. 309, p. 254–262, 2006.
- GLERUP, M.; KNIGHT, K. S.; POULSEN, F. W. High temperature structural phase transitions in SrSnO_3 perovskite. **Materials Research Bulletin**, v. 40, p. 507–520, 2005.
- 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**, v. 31, p. 445-467. 2005.
- GUTIERREZ, G.; TAGA, A.; JOHANSSON, B. Theoretical structure determination of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. **Physical Review B**, v. 65, p. 1-4, 2001.
- GUO, H.; QIAO, Y. Preparation, structural and photoluminescent properties of $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ films derived by Pechini sol–gel process. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 1961-1965, 2008.
- HA, M. G.; JEONG, E.D.; WON, M. S.; KIM, H. G. Electronic Band Structure and Photocatalytic Activity of M-Doped TiO_2 (M = Co and Fe). **Journal of the Korean Physical Society**, v. 49, p. S675-S679, 2006.

- HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855-874, 2011.
- HEINSON, R.J.; KABEL, R.L. **Sources and control of air pollution**. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 1999.
- HO, C.; YU, J.C.; KWONG, T.; MAK, A. C.; LAI, S. Morphology-Controllable Synthesis of Mesoporous CeO₂ Nano- and Microstructures. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 4514-4522, 2005.
- 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**, v. 26, p. 5-16, 2000.
- HOWARD, C. J.; HILL, R. J.; REICHERT, B. E. Structures of the ZrO₂ Polymorphs at Room Temperature by High-Resolution Neutron Power Diffraction. **Acta Crystallographica B**, v. 44, n. 2, p. 116-120, 1988.
- HOUSE, J. E. **Inorganic Chemistry**. Canada: Academic Press. 2008.
- JANA, P.; O'SHEA, V. A. P.; CORONADO, J. M.; SERRANO, D.P. Cobalt based catalysts prepared by Pechini method for CO₂-free hydrogen production by methane decomposition. **International Journal of Hydrogen energy**, v. 35, p. 10285-10294, 2010.
- KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and Characteristic of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 72, n. 7, p. 1427-1443, 1999.
- KARLSSON, M.; MATIC, A.; KNEE, C. S.; AHMED, I.; ERIKSSON, S. G.; BORJESSON, L. Short-range structure of proton-conducting perovskite Ba_{1-x}Nb_xZr_{1-x}O_{3-x/2} (x=0-0.75). **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 10, p. 3480-3486, 2008.
- KANNAN, C.; SUNDARAM, T.; PALVANNAN, T. Environmentally stable adsorbent of tetrahedral silica and non-tetrahedral alumina for removal and recovery of malachite green dye from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 137-145, 2008.
- KNIGHT, K. S. Structural phase transitions, oxygen vacancy ordering and protonation in doped BaCeO: results from time-of-flight neutron 3 powder diffraction investigations. **Solid State Ionics**, v. 145, p. 275-294, 2001.
- KRÖGER, F.A.; VINK, H. J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. **Solid State Physics**, v. 5, n. 3, p. 208-223, 1956.
- LEE, J. D. **Concise Inorganic Chemistry**. 5th Edition. London: Chapman & Hall. 1996.

- LEONTIOU, A.A., LADAVOS, A.K., POMONIS, P.J. Catalytic NO reduction with CO on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+})\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskite-type mixed oxides ($x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.40, 0.60, 0.70, 0.80$, and 0.90). *Applied Catalysis A: General*, 241, 133–141, 2003.
- LI, C. L.; JIANG, B. S.; FANCHIANG, W.L.; LIN, Y.C. The effect of Pd content in LaMnO_3 for methanol partial oxidation. *Catalysis Communications*, v. 16, n. 1, p. 165–169, 2011.
- LI, P. G.; LEI, M.; TANG, W. H. Raman and photoluminescence properties of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ microcones with hierarchical and repetitive superstructure. *Materials Letters*. v. 64, n. 2, p. 161–163, 2010.
- LICHERON, M.; JOUARF, G.; HUSSON, E. Characterization of BaSnO_3 powder obtained by a modified sol-gel route. *Journal of the European Ceramic Society*, v.17, n.12, p.1453–1457, 1997.
- LIMA, R. K. C. *Perovskitas contendo lantânio, ferro e cobalto – melhoria das propriedades texturais via síntese por nanomodelagem e avaliação como catalisadores na redução de NO com CO*. 2008, 134 p. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2008
- LIU, G.; ZHAO, Y.; SUN, C.; LI, F.; LU, G. Q.; CHENG, H. Synergistic Effects of B/N Doping on the Visible-Light Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO_2 . *Angewandte Chemie International Edition*. v.47, p. 4516-4520, 2008.
- LIU, B.; WEN, L.; ZHAO, X. Efficient degradation of aqueous methyl orange over TiO_2 and CdS electrodes using photoelectrocatalysis under UV and visible light irradiation. *Progress in Organic Coatings*. v. 64, p.120-123. 2008.
- 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*. v. 89, p. 270-275, 2006.
- LIU, C. C.; LIU, L. G. Post-aragonite phase transitions in strontianite and cerussite-a high-pressure Raman Spectroscopic study. *Journal Physical Chemistry Solids*. v. 184, p. 921-928, 1997.
- LOMBARDO, E. A.; ULLA, M. A. Perovskite oxides in catalysis: Past, present and Future. *Research on Chemical Intermediates*. v. 24, n. 5, p. 581-592, 1998.
- LONG, R. Q.; YANG, R. T. The promoting role of rare earth oxides on Fe-exchanged TiO_2 -pillared clay for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 27, n. 2, p. 87-95, 2000.

- MAHMOOD, T.; SADDIQUE, M. T.; NAEEM, A.; WESTERHOFF, P.; MUSTAFA, S.; ALUM, A. Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 50, p. 10017-10023, 2011.
- MALAGUTI, J. G.; MALAGUTI, F. I.; FRANCISCHONE, C. E. **Zircônia – O Estado Atual**. In: *M. Reconstrução e Estética em Implantes – uma abordagem clínica*. 1 ed. São Paulo: 2011.
- MARCOLINO, J. M. **Economia da saúde ambiental: análise do impacto da poluição atmosférica sobre a saúde humana**. 2009, 132 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Econômicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2009.
- MARINHO, R. M. M. **Filtro Cerâmico - Uso como suporte do SrSnO₃: para aplicação em catálise**. 2011, 138 p. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.
- MEGAW, H. D. Crystal structure of double oxides of the perovskite type. **Physical Society**. v. 58, n. 326, p. 133-152, 1946.
- 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**. v. 43, p. 551–556, 2008.
- MERKLE, R.; MAIER, J. Defect Association in acceptor – doped SrTiO₃: Case Study for Fe'_{Ti} and Mn''_{Ti}Vo''. **Journal Physical Chemical**. v. 5, n. 11, p. 2297-2303, 2003.
- MISRA, S.; GNANASEKAR, K. I.; RAO, R. V. S.; JAYARAMAN, V.; GNANASEKARAN, T. Electrical conductivity and oxygen sensing behavior of SrSn_{1-x}Fe_xO_{3-delta} (x=0-0.2). **Journal of Alloys and Compounds**. v. 506, n. 1, p. 285-292, 2010.
- MITAL, G. S.; MANOJ, T. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**. v. 56, n. 16, p. 1639-1657, 2011.
- MITCHELL R.H. **Perovskites – modern and ancient**. Canada: Kromar Printing Ltd. Winnipeg; 2002.
- MIZOGUCHI, H.; ENG, H. W.; WOODWARD, P. M. Probing the Electronic Structures of Ternary Perovskite and Pyrochlore Oxides Containing Sn⁴⁺ or Sb⁵⁺. **Inorganic Chemistry**. v. 43, p. 1667-1680, 2004.
- 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 SrSnO₃ from DFT calculations. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 184, p. 921-928, 2011.

- MOUTSTEVENS, E. H.; ATTFIELD, J. P.; REDFERN, S. A. T. Cation –size control of structure phase transitions in tin perovskites. **Journal of Physical Condensed Matter**, v. 15, p. 8315-8326, 2003.
- MUCCILLO, E. N. S.; PORFÍRIO, T. C.; TADOKORO, S. K.; REY, J. F. Q.; ROCHA, R. A.; STEIL, M. C.; MUCCILLO, R. Propriedades físicas do óxido de cério preparado por técnica de solução e a condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio em cerâmicas sinterizadas. **Cerâmica**. v. 51, p. 157-162, 2005
- MURASHKEVICH, A. N., LAVISTSKAYA, A.S., BARANNIKOVA, T.I., ZHARSKII, I.M. Infrared absorption spectra and structure of $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ composites. **Journal of Applied Spectroscopy**. v. 75, n. 5, p. 730-735, 2008.
- NASCIMENTO, M. R. **Síntese e Caracterização Catalítica do Sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$** . 2007, 148 p. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.
- NASCIMENTO, J. C. **Conversão do metano via oxicloração em reator de leito fixo utilizando catalisador do tipo $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$** . 2010, 73 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.
- NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- NAKATSUJI, T.; YASUKAWA, R.; TABATA, K.; UEDA, K.; NIWA, M. A highly durable catalytic NO_x reduction in the presence of SO_x using periodic two steps, an operation in oxidizing conditions and a relatively short operation in reducing conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 21, p. 121-131, 1999.
- NYQUIST, R.; KAGEL, R. **Infrared Spectra of Inorganic Compounds**. London: Academic Press Inc, 1971.
- OHSAKA, T.; IZUMI, F.; FUJIKI, Y. Raman spectrum of anatase, TiO_2 . **Journal of Raman Spectroscopy**. v. 7, n. 6, p. 321-324, 1978.
- OKAL, J. K., L.; KRAJCZYK, K.; TYLUS, W. Oxidation and redispersion of a low-loaded $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. **Journal of Catalysis**. v. 219, p. 362-371. 2003.
- OMARI, M.; CHAADLI, I.; BELAIDI, S. Defect Structure and Properties of Sr-Doped $\text{LaCrO}_{3-\delta}$. **Turk Journal Chemical**. v. 28, p. 535-546, 2004.
- PARVULESCU, V.; GRANGE, P.; DELMON, B. Catalytic removal of NO RID A-9117-2011. **Catalysis Today**, v. 46, n. 4, p. 233–316, 1998.
- PAUL, K. T.; HULL, T. R.; LEBEK, K.; STEC, A. A. Fire smoke toxicity: The effect of nitrogen oxides. **Fire Safety Journal**. v. 43, p. 243-251, 2008.

- PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline: earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. **U. S. Pat., n. 3.330.697**, 1967.
- PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**. v. 101, p. 1981-2017, 2001.
- PEREIRA, L. G. **Catalisadores para HDS de Combustíveis obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos**. 2005, 133 p. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2005
- PERRY, C. H.; MCCARTHY, D. J.; RUPPRECHT, G. Dielectric Dispersion of Some Perovskite Zirconates. **Physical Review**, v. 138, n. 5A, p.1537-1538, 1965.
- PETER, S. D.; GARBOWSKI, E.; GUILHAUME, N.; PERRICHON, V.; PRIMET, M. Catalytic properties of La_2CuO_4 in the CO + NO reaction. **Catalysis Letters**, v. 54, p. 79-84, 1998.
- PIKALOVA, E. Y.; MURASHKINA, A. A.; MARAGOU, V. I.; DERMIN, A. K.; STREKALOVSKY, V. N.; TSIKARAS, P. E. CeO_2 based materials doped with lanthanides for applications in intermediate temperature electrochemical devices. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 36, p. 6175-6183, 2011.
- PORTO, S. P. S.; FLEURY, P. A.; DAMEN, T. C. Raman Spectra of TiO_2 , MgF_2 , ZnF_2 , FeF_2 , and MnF_2 . **Physical Review**. v. 154, p. 522, 1967.
- POWERS, D. A.; GRAY, H. B. Characterization of the Thermal Dehydration of Zirconium Oxide Halide Octahydrates. **Inorganic Chemistry**. v. 12, n. 11, p. 2721-2726, 1972
- PRATHIBA, G.; VENKATESH, S.; KUMAR, N. H. Structural, magnetic and semiconducting properties of Fe doped SrSnO_3 . **Solid State Communications**. v. 150, p. 1436-38, 2010.
- PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; ALONSO, A. M. Surface chemical of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. **Carbon**. v. 43, p. 2857-2863, 2005.
- QI, G.; YANG, R. T.; CHANG, R. $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperatures. **Applied Catalysis B: Environmental**. v 51, n. 2, p. 93-106, 2004.
- RAM, S. Infrared spectral study of molecular vibrations in amorphous, nanocrystalline and $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bulk crystals. **Infrared Physics & Technology**, v. 42, p. 547-560, 2001.
- RAO, J. L.; MURALI, A.; RAO, E. D. Electron paramagnetic resonance and optical absorption spectra of Fe(III) ions in alkali zinc boro sulphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 202, n. 3, p. 215-221, 1996.

- RAUBACH, C. W.; SANTANA, Y. V. B.; FERRER, M. M.; LONGO, V. M.; VARELA, J. A.; AVANSI Jr., W. BUZOLIN, P. G. C.; SAMBRANO, J. R.; LONGO, E. Structural and optical approach of CdS@ZnS core-shell system. **Chemical Physics Letters**. v. 536, p. 96-99, 2012.
- REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2nd Edition. Wiley. 1995.
- REDDY, K. N.; REDDY, G. S.; REDDY, S. L.; RAO, P. S. Optical absorption and EPR spectral studies of vauquelinite. **Crystal Research and Technology**. v. 41, n. 8, p. 818-821, 2006.
- RENUKA, N. K.; SHIJINA, A. V.; PRAVEEN, A. K. Mesoporous γ -alumina nanoparticles: Synthesis, characterization and dye removal efficiency. **Materials Letters**. v. 82, p. 42-44, 2012.
- REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois, Chicago, 2004.
- RIBEIRO, D. M. **SrSnO₃:Cu obtido pelo método dos precursores poliméricos, para a redução catalítica de NO com CO**. 2011, 114 p. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011
- ROBERTSON, J. High dielectric constant oxides. **The European Physical Journal Applied Physics**. v. 28, p. 265–291, 2004.
- ROH, K.S.; RYU, K.H.; YO, C. H. Nonstoichiometric and physical properties of the SrSn_{1-x}Fe_xO_{3-x} system. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 142, p. 288–293, 1999.
- ROSSI, S.; PORTA, P.; FATICANTI, M.; MINELLI, G.; PETTITI, I.; LISI, L.; TURCO, M. Perovskite-Type Oxides: I. Structural, Magnetic, and Morphological Properties of LaMn_{1-x}Cu_xO₃ and LaCo_{1-x}Cu_xO₃ Solid Solutions with Large Surface Area. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 146, p. 291-304, 1999.
- ROY, S.; MARIMUTHU, A.; HEGDE, M. S.; MADRAS, M. High rates of NO and N₂O reduction by CO, CO and hydrocarbon oxidation by O₂ over nano crystalline Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2- δ} : Catalytic and kinetic studies. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 71, n. 1-2, p. 23-31, 2007.
- ROY, S.; HEGDE, M. S.; MADRAS, G. Catalysis for NO_x abatement. **Applied Energy**. v. 86. p. 2283-2297, 2009.
- SANIGER, J. M. Al-O infrared vibrational frequencies of γ -alumina. **Materials Letters**. v. 22, p. 109-113, 1995.
- SAHU, H. R.; RAO, G. R. Characterization of combustion synthesized zirconia powder by UV-vis, IR and other techniques. **Bulletin of Material Science**. v. 23, n. 5, p. 349-354, 2000.

- SÃO PAULO (Estado). Secretaria do Meio Ambiente. *Qualidade do Ar no Estado de São Paulo*. São Paulo: CETESB, 2011, 234p.
- SARASWATI, V.; RAO, G. N. V. X-ray diffraction in γ -alumina whiskers. ***Journal of Crystal Growth***. v. 83, n. 4, p. 606-609, 1987.
- SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. Synergia: Rio de Janeiro, 2011.
- SCHOTT, F.J.P.; BALLE, P.; ADLER, J.; KURETI, S. Reduction of NO_x by H₂ on Pt/WO₃/ZrO₂ catalysts in oxygen-rich exhaust. ***Applied Catalysis B: Environmental***. v. 87, n. 1-2, p. 18–29, 2009.
- SHAKHASHIRI. **Gases of the air**. [online].
Disponível em: <http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/pdf/airgas.pdf>. Acesso em: 12 de julho de 2012.
- SHIN, H.; JUNG, H. S.; HONG, K. S.; LEE, J. K. Crystal phase evolution of TiO₂ nanoparticles with reaction time in acidic solutions studied via freeze-drying method. ***Journal of Solid State Chemistry***. v. 178, n. 1, p. 15-21, 2005.
- SKALSKA, K.; MILLER, J.S.; LEDAKOWICZ, S. Trends in NO_x Abatement: A review. ***Science of the total environmental***. v. 408, p. 3976-3989, 2010.
- SONG K. S; KLVANA, D.; KICHNEROVA J. Kinetics of propane combustion over La_{0.66}Sr_{0.34}Ni_{0.3}Co_{0.7}O₃ perovskite. ***Applied Catalysis A: General***. v. 213, p.113-121, 2001.
- SILVA, M. A. L. ***Perspectivas para redução das emissões de óxidos de nitrogênio nos processos de combustão no pólo petroquímico de Camaçari***. 2008, 140 p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.
- SILVA, M. A. P.; SCHMAL, M. Reduction of NO by CO on Pt-MoO₃/γ-Al₂O₃ catalysts. ***Catalysis Today***. v. 85, n. 1, p. 31–37, 2003
- SIU, G. G.; STOKES, M. J.; LIU, Y. Variation of fundamental and higher-order Raman spectra of ZrO₂ nanograins with annealing temperature. ***Physical Review B***. v. 59, n.4, p. 3173-3179. 1999.
- SOUZA, S. C. ***Estrutura e Fotoluminescência do Sistema SrSnO₃:Nb³⁺***. 2009, 172 p. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.
- SOUZA, J. J. N. ***Catalisadores a base de SrSnO₃:Ni²⁺ não suportados e suportados para reação de redução de NO com CO***. 2012, 90 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

- SOYER, S.; UZUN, A.; SENKAN, S.; ONAL, I. A quantum chemical study of nitric oxide reduction by ammonia (SCR reaction) on V_2O_5 catalyst surface. **Catalysis Today**. v. 118, p. 268–278, 2006.
- SUN, C.; ZHU, J.; LV, Y.; QI, L.; LIU, B.; GAO, F.; SUN, K.; DONG, L.; CHEN, Y. Dispersion, reduction and catalytic performance of CuO supported on ZrO_2 -doped TiO_2 for NO removal by CO. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 103, n. 1-2, p. 206–220, 2011.
- SURESH, C.; BIJU, V.; MUKUNDAN, P.; WARRIER, K. G. K. Anatase to rutile transformation in sol-gel titania by modification of precursor. **Polyhedron**. v.17, n.18, p. 3131-3135, 1998.
- TANABE, K.; YAMAGUCHI, T. Acid-base bifunctional catalysis by ZrO_2 and its mixed oxides. **Catalysis Today**. v. 20, n. 2, p.185-197, 1994.
- TARAN, M. N.; LANGER, K. Electronic absorption spectra of Fe^{3+} in andradite and epidote at different temperatures and pressures. **European Journal Mineralogy**. v.12, n.1, p.7-15, 2000.
- TARRIDA, M.; LARGUEM, H.; MADON, M. Structural investigations of $(Ca,Sr)ZrO_3$ and $Ca(Sn,Zr)O_3$ perovskite compounds. **Physics and Chemistry of Minerals**. v. 36, p. 403-413, 2009.
- TAYLOR, D.; Thermal Expansion Data: II Binary Oxides with Fluorite and Rutile Structures, MO_2 , and the Antifluorite Structure, M_2O . **Transactions and Journal of the British Ceramic Society**. v. 83, p. 32-37, 1984.
- TERAOKA, Y., NII, H., KAGAWA, S., JANSSON, K., NYGREN, M. Influence of the simultaneous substitution of Cu and Ru in the perovskite-type $(La,Sr)MO_3$ ($M=Al, Mn, Fe, Co$) on the catalytic activity for CO oxidation and CO–NO reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 194 –195, p. 35–41, 2000.
- THANGADURAI, V.; BEURMAM, P.S.; WEPPNER, W. Mixed oxide ion and electronic conductivity in perovskite-type $SrSnO_3$ by Fe substitution. **Materials Science and Engineering: B**. v. 100, p. 18-22, 2003.
- TOLEDO, B. I.; GARCIA, M. A. F.; UTRILLA, J. R.; CASTILLA, C. M.; FERNÁNDEZ, F. J. V. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science Technology**. v. 39, n.16, 6246-6250, 2005.
- TROVARELLI, A.; BOARO, M.; ROCCHINI, E.; LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G. Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 323–324, p. 584–591, 2001.
- TRUFFAULT, L.; TA, M.; DEVERS, T.; KONSTANTINOV, K.; HAREL, V.; SIMMONARD, C.; ANDREAZZA, C.; NERIRKOVETS, I. P.; PINEAU, O.; BLONDEAU, J. Application of nanostructured Ca doped CeO_2 for ultraviolet filtration. **Materials Research Bulletin**. v. 45, p. 527–535, 2010.

- U.S. EPA – Environmental Protection Agency (2008), “**National Summary of Nitrogen Oxides Emissions**”. Disponível em: http://www.epa.gov/cgi-bin/broker?_service=data&_debug=0&_program=dataprog.national_1.sas&polchoice=NOX. Acesso: 11 de julho de 2012
- VAN DURME, J.; DEWULF, J.; LEYS C.; VAN LANGENHOVE, H. Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 78, p. 324-333, 2008.
- VIEIRA, F. T. G. **Influência dos contra-íons (antimônio ou molibdênio) em pigmentos à base de $TiO_2:Cr$** . 2007, 99 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.
- VIEIRA, F. T. G. **Perovskitas a base de $SrSnO_3:Fe$ aplicadas à redução de NO_x** . 2011, 118 p. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.
- VIEIRA, F. T. G.; OLIVEIRA, A. L. M.; MELO, D. S.; LIMA, S. J. G, LONGO, E.; MAIA, A. S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Crystallization study of $SrSnO_3:Fe$. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 106, 507-512, 2011.
- WANG, Z.; ZHOU, J.; ZHU, Y.; WEN, Z.; LIU, J.; CEN, K. Simultaneous removal of NO_x , SO_2 and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection: Experimental results. **Fuel Processing Technology**. v. 88, p. 817-823, 2007.
- WANG, Y.; ZHU, A.; ZHANG, Y.; AU, C. T.; YANG, X.; SHI, C. Catalytic reduction of NO by CO over NiO/CeO_2 catalyst in stoichiometric NO/CO and NO/CO/ O_2 reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 81, n. 1-2, p. 141–149, 2008.
- WANG, J. A.; CUAN, A.; SALMONES, J.; NAVA, N.; CASTILLO, S.; MORÁN-PINEDA, M.; ROJAS, F. Studies of sol–gel TiO_2 and Pt/TiO_2 catalysts for NO reduction by CO in an oxygen-rich condition. **Applied Surface Science**. v. 230, n. 1–4, p. 94-105, 2004.
- WEBER, W. H.; HASS, K. C.; MCBRIDE, J. R. Raman study of CeO_2 : Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. **Physical Review B**. v. 48, n. 1, p.178-185, 1993.
- WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**. v. 5, p. 3144-3151, 1972.
- XIAOYUAN, J.; LIPING, L.; YINGXU, C.; XIAOMING, Z. Effects of CuO/CeO_2 and $CuO/\gamma-Al_2O_3$ catalysts on NO + CO reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 197, n. 1-2, p. 193–205, 2003.

- YALÇIN, Y. K. M.; ÇINAR, Z. Fe⁺³-doped TiO₂: A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.99, p.469-477. 2010.
- YAO, X.; WANG, X.; SU, L.; YAN, H.; YAO, M. Band structure and photocatalytic properties of N/Zr co-doped anatase TiO₂ from first-principles study. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 351, p. 11-16, 2011.
- YUE, L.; ZHANG, X. Structural characterization and photocatalytic behaviors of doped CeO₂ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 475, p. 702-705, 2009.
- ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R. LONGO, E.; VARELA, J. A. Preparation of ferroelectric bi-layered thin films using the modified polymeric precursor method. **Materials Research**. v. 4, n. 3, 157-162, 2001.
- 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
- ZHAO, Z.; YANG, X.; WU, Y. Comparative study of Nickel-based perovskite-like mixed oxide catalysts for direct decomposition of NO. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 8, p. 281-297, 1999
- ZHANG, W. F.; TANG, J.; YE, J. Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO₃ perovskite. **Chemical Physics Letters**. v. 418, p.174, 2006.
- ZHANG, W.; TANG, J.; YE, J. Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO₃ (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts. **Journal of Materials Research**. v. 22, p. 1859-1871, 2007.
- 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**, v. 258, p. 22–34, 2006.
- ZHOU, Y.; RAHAMAN, M. N. Effect of redox reaction on the sintering behavior of cerium oxide. **Acta Materialia**. v. 45, n. 9, p. 3635- 3639, 1997.