



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



TESE DE DOUTORADO

***Estanatos de cálcio (CaSnO_3) dopados com Fe^{3+} , Co^{2+}
ou Cu^{2+} aplicados na fotodegradação de Remazol
Amarelo Ouro e na redução de NO com CO ou NH_3***

GUILHERME LEOCÁRDIO LUCENA DOS SANTOS

JOÃO PESSOA – PB – BRASIL

MAIO / 2017

© 2017 - Santos, GLL



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



TESE DE DOUTORADO

*Estanatos de cálcio (CaSnO_3) dopados com Fe^{3+} , Co^{2+} ou Cu^{2+}
aplicados na fotodegradação de Remazol Amarelo Ouro
e na redução de NO com CO ou NH_3*

Guilherme Leocárdio Lucena dos Santos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento as exigências para obtenção do Título de Doutor em Química.

Área de Concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos – DQ/CCEN/UFPB

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

JOÃO PESSOA – PB – BRASIL

MAIO / 2017

© 2017 - Santos, GLL

S237e Santos, Guilherme Leocárdio Lucena dos.
Estanatos de cálcio (CaSnO_3) dopados com Fe^{3+} , Co^{2+} ou Cu^{2+} aplicados na fotodegradação de Remazol Amarelo Ouro e na redução de NO com CO ou NH_3 / Guilherme Leocárdio Lucena dos Santos. - João Pessoa, 2017.
156 f. : il. -

Orientadora: Iêda Maria Garcia dos Santos.

2º Orientador: Ary da Silva Maia.

Tese (Doutorado) - UFPB/ CCEN

1. Química. 2. Perovskita. 3. Suportes catalíticos.
4. Catalisadores. 5. Fotodegradação. 6. Monóxido de nitrogênio. 7. Corantes têxteis. I. Título.

Estanatos de cálcio (CaSnO_3) dopados com Fe^{3+} , Co^{2+} ou Cu^{2+} aplicados na fotodegradação de remazol amarelo ouro e na reação de NO com CO ou NH_3 .

Tese de Doutorado apresentada pelo aluno Guilherme Leocárdio Lucena dos Santos e aprovada pela banca examinadora em 28 de abril de 2017.



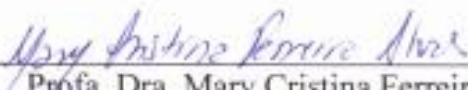
Prof. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Orientadora/Presidente



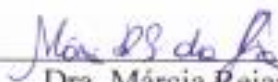
Prof. Dr. Ary da Silva Maia
2º. Orientador



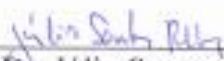
Prof. Dr. Sandro Marden Torres
Examinador



Prof. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves
Examinadora



Dra. Márcia Rejane Santos da Silva
Examinadora



Prof. Dr. Júlio Santos Rebouças
Examinador

*A Deus,
princípio de toda ciência,
à Nossa Senhora, por sua intercessão,
aos meus pais e à minha esposa,
por toda confiança e auxílio durante este trabalho,
Dedico.*

“Se algum de vocês tem falta de sabedoria, peça-a a Deus, que a todos dá livremente, de boa vontade; e lhe será concedida”.

(Tiago 1,5)

“Os grandes homens não são aqueles que resolveram os problemas, mas aqueles que os descobriram”.

(Albert Schweitzer)

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito.

Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Martin Luther King)

“Com tudo isso aprendi que é possível, basta querer!

Aprendi que é permitido, basta lutar!

Aprendi que não é fácil, porém eu consegui”.

(Guilherme Lucena)

Agradecimentos

Chegar ao final de um trabalho dessa natureza requer um sentimento de gratidão a todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste propósito. Várias pessoas e instituições estiveram comigo em algum ou em todos os momentos destes quatro anos, fazendo com que os meus anseios pessoais e profissionais pudessem ser alcançados.

Inicialmente quero render graças ao Deus Uno e Trino, que é Criador, fonte de toda sabedoria e ciência, pois Ele me proporcionou força e ânimo durante toda esta jornada. Sem sua misericórdia, eu não teria conseguido!

Quero agradecer a minha querida Mãe (Maria Nilza), que sempre acreditou e me incentivou a conquistar as virtudes que plenificam o homem, seja pela educação escolar, familiar, religiosa e humana. Sempre pude contar com suas orações e palavras de encorajamento.

Agradeço a minha esposa (Mery Lucena), pois soube dedicar carinho e amor, sendo paciente e compreensiva com meus momentos de isolamento e ausência durante os dias e noites dedicados ao laboratório e a escrita da tese. Muitas vezes, com intuito de arrancar um sorriso nos dias difíceis me perguntava: “[...] *you* *queimou* *quantas* *‘peroquisquitas’* *hoje?*” (Referindo-se a síntese dos catalisadores). A ela e a minha mãe, faço questão de dedicar este trabalho.

Um agradecimento especial, quero dedicar à minha orientadora, Profa. Ieda Garcia. Não só pelo exemplo de profissional, mas por sua dedicação e zelo com seus alunos. Sua orientação se estende muito mais do que a sala de aula. De tudo que aprendi com ela, seja nas disciplinas da pós-graduação, seja na discussão dos resultados ou na escrita dos artigos, seja no cafezinho ou nos corredores do LACOM, a maior lição foi esta: “*Guilherme, você precisa acreditar mais em você*”. Estas palavras me impulsionaram a acreditar que eu seria capaz.

Agradeço também ao meu co-orientador, Prof. Ary Maia, por sua valorosa colaboração e ensinamentos, principalmente no aprendizado da catálise heterogênea. Agradeço pelas inúmeras orientações, muitas vezes à distância (por *e-mail* ou *facebook*), durante o tempo em que estava em seu pós-doc em *Rennes* (França). Sempre pude contar com sua ajuda.

Gostaria de agradecer aos professores Afranio Gabriel (DQ/UFPB) e Vandeci Dias (DQ/UEPB) que me impulsionaram (ainda como aluno de graduação) à pesquisa e ao desenvolvimento da ciência. Todas as oportunidades, os conselhos e instruções que deles recebi me ajudaram a avançar nos meus propósitos profissionais.

Um agradecimento especial ao Prof. Ernesto Urquieta (UFSCar), a Dra. Cristiane Sierra (UFSCar) e a Profa. Heloysa Martins (UFBA) pela generosidade e colaboração nos testes catalíticos de NO; ao Prof. Maximo (IFSC/USP) pela rapidez e agilidade com os testes de fotoluminescência; e à Profa. Valérié Bouquet (Rennes/ França) pelas análises de microscopia eletrônica.

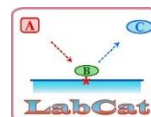
Quero agradecer a todos os companheiros do LACOM, principalmente os colegas da linha de pesquisa em Química de Materiais, pela acolhida e amizade. E de modo especial, aos amigos Alex, André, Laís e Luzia pelo auxílio durante a pesquisa. Agradeço também aos servidores técnicos, Lúcia e Marcos Pequeno, pela colaboração.

Quero agradecer aos companheiros de república: Antônio (Marajá), Thiago (Baiano), Thiago (Marisco), e Nagib (Índio), com os quais tive a oportunidade de conviver nos dois primeiros anos do doutorado, antes da minha mudança para Bananeiras - PB. Além do mais, mesmo não “dividindo” o apartamento nos últimos dois anos, sempre me acolheram em casa quando precisei.

Também ao CCHSA da UFPB, Campus III, em Bananeiras - PB, da qual sou funcionário. Agradeço imensamente a compreensão e o apoio da Profa. Terezinha Domiciano, diretora do centro, e ao Prof. Max Quirino, meu chefe, pela colaboração e paciência no conciliar do trabalho e do curso.

Agradeço ainda aos companheiros de trabalho do CCHSA, em especial aos amigos Pedro Oliveira e Diego Dias, pessoas pelas quais tenho o prazer e a alegria de conviver todos os dias.

Por fim, agradeço as instituições e aos órgãos de fomento que colaboraram e financiaram a pesquisa:



RESUMO

Estanato de cálcio, CaSnO_3 , é uma perovskita do tipo ortorrômbica que apresenta aplicações tecnológicas como catalisadores e fotocatalisadores. Neste trabalho, CaSnO_3 não dopado e dopado com Fe^{3+} , Co^{2+} ou Cu^{2+} foram obtidos pelo método *Pechini*-modificado e aplicados na fotodegradação do corante têxtil remazol amarelo ouro (RNL), e como catalisadores na reação de redução de monóxido de nitrogênio (NO). Além disso, esses materiais foram depositados sobre o suporte catalítico ZrO_2 ou impregnados ou dopados com paládio e avaliados na redução de NO com CO e NO com NH_3 . 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 (S_{BET}), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados de DRX mostraram uma pequena mudança na ordem a longo alcance das amostras dopadas devido à substituição parcial dos cátions. Os espectros Raman indicaram que a incorporação dos metais Fe^{3+} , Co^{2+} e Cu^{2+} na rede do CaSnO_3 promoveu quebra de simetria, o que foi confirmado pela mudança nos valores do *band gap* das amostras. Os ensaios fotocatalíticos do corante RNL foram realizados em reator utilizando uma lâmpada UVC ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Por sua vez, os testes catalíticos foram realizados em um reator contendo uma 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 ou em um reator contendo mistura de NO e amônia (NH_3), em hélio, na faixa de temperatura de 250°C a 500°C . Os resultados da avaliação fotocatalítica mostraram que a dopagem do CaSnO_3 com os metais de transição aumentou a eficiência fotocatalítica do material, sendo mais expressiva para o material dopado com Cu^{2+} (76% de descoloração), o que foi relacionado à diminuição na intensidade dos espectros de fotoluminescência em função da dopagem. Os testes catalíticos de NO com CO mostraram que as perovskitas mássicas dopadas com Co^{2+} e Cu^{2+} apresentaram 100% de conversão, em temperaturas superiores a 500°C . A impregnação com paládio favoreceu a conversão de NO com CO em toda a faixa de temperatura avaliada, no entanto, desfavoreceu a reação de NO com NH_3 , provavelmente devido à oxidação de NH_3 pelo Pd. As perovskitas depositadas sobre o suporte ZrO_2 mostraram os melhores valores de conversão catalítica. Os resultados de MEV-EC e MET confirmaram a deposição da fase ativa sobre o suporte ZrO_2 e indicaram a formação de sistemas *core@shell*.

Palavras-chaves: Perovskita, catalisadores, fotodegradação, suportes catalíticos, Monóxido de nitrogênio, corantes têxteis.

ABSTRACT

Calcium stannate, CaSnO_3 , is orthorhombic perovskite-type that presents technological applications as catalysts and photocatalysts. In this work, undoped CaSnO_3 and doped with Fe^{3+} , Co^{2+} or Cu^{2+} were obtained by the modified Pechini method and applied in photodegradation of the textile dye Remazol Golden Yellow and as catalysts in the reduction reaction of nitrogen monoxide (NO). Furthermore, these materials were deposited on the ZrO_2 support or Pd^{2+} -doped or Pd impregnated and evaluated in the reduction of NO with CO and NO with NH_3 . 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, scanning electron microscopy with field emission (FE-SEM) and transmission electron microscopy (TEM). XRD patterns showed a small change in the long range-order for the doped samples due to partial substitution of cations. The Raman spectra indicated that the incorporation of Fe^{3+} , Co^{2+} and Cu^{2+} in the CaSnO_3 lattice promoted a symmetry breaking, which was confirmed by the change of the band gap values of the samples. The photocatalytic tests of RNL dye were performed in the reactor using a UVC lamp ($\lambda = 254 \text{ nm}$). The catalytic tests were carried out in a reactor containing a gaseous mixture with stoichiometric amounts of nitrogen monoxide (NO) and carbon monoxide (CO) in helium in the temperature range of 300 °C to 700 °C or in a reactor containing a mixture of NO and ammonia (NH_3) in helium in the temperature range of 250 °C to 500 °C. The results of the photocatalytic evaluation showed that CaSnO_3 doping with transition metals increased the photocatalytic efficiency of the material, especially for the Cu^{2+} (76% of discoloration), which was related to the while the decrease in the intensity of the photoluminescence spectrum as a function of doping. The catalytic tests of NO with CO showed that Co^{2+} and Cu^{2+} -doped perovskites showed 100% of conversion, at temperatures above 500°C. The palladium impregnation promoted the conversion of NO with CO throughout the evaluated temperature range, but it did not favor the reaction of NO with NH_3 , probably due to the oxidation of NH_3 by Pd. The perovskite deposited on the ZrO_2 support showed the best catalytic conversion values. The results of FEG and TEM confirmed the deposition of the active phase on the ZrO_2 support and indicated the formation of core@shell systems.

Key-words: Perovskite, catalysts, photodegradation, catalyst supports, nitrogen monoxide, textile dyes.

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

BC: Banda de condução

BV: Banda de valência

DRX: Difração de raios-X

FCC: Do inglês: *Fluid Catalytic Cracking*

FL: Fotoluminescência

FWHM: Do inglês *Full Width at Half Maximum*

h^+ : Buraco

IV: Infravermelho

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

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

M^{n+} : íon metálico de carga $n+$

MEV-EC: Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

NO_x : Óxidos de nitrogênio

PCZ: Potencial de carga zero

POAs: Processos Oxidativos Avançados

S_{BET} : Área superficial específica pelo método de BET

SCR: Do inglês: *Selective Catalytic Reduction*

TC: Tamanho de cristalitos

UV-vis: Ultravioleta e visível

$\Delta_r G^\circ$: Variação da entropia da reação

ΔH : Variação da entalpia

Δm : Variação da massa

ΔpH : Variação do potencial hidrogeniônico

ΔT : Variação da temperatura

Γ : Representação irreduzível

T_c : Tamanho de cristalitos obtido por DRX

T_m : Taxa molar de conversão

T_p : Tamanho de cristalitos obtido por BET

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: (a) Célula unitária da estrutura perovskita ABO_3 cúbica ($Pm3m$), (b) cátion B sendo o átomo central, (c) cátion A sendo átomo central.....	20
Figura 1.2: Estrutura perovskita ABO_3 mostrando (a) a vista poliédrica das unidades dos octaedros (BO_6) compartilhados pelos vértices para uma forma cúbica de mais alta simetria e (b) a vista poliédrica de uma perovskita distorcida, do tipo ortorrômbica.....	21
Figura 1.3: Projeção das fases perovskitas de $BaSnO_3$, $SrSnO_3$ e $CaSnO_3$ ao longo do eixo x, baseado nos resultados indicados por Zhang et al., (2007, apud LOKEN 2011).....	22
Figura 1.4: (a) Estrutura do $CaSnO_3$ com grupo espacial $Pbnm$; (b) CaO_{12} cuboctaédrico distorcido; e (c) SnO_6 distorcido.....	23
Figura 1.5: Estrutura molecular do corante remazol amarelo ouro (RNL).....	26
Figura 1.6: Ilustração do mecanismo de fotoexcitação eletrônica em um material semiconductor	29
Figura 1.7: Representação geométrica do complexo Metal-NO	35
Figura 1.8: Representação esquemática da dissociação do NO.	35
Figura 1.9: Estruturas ressonantes do monóxido de carbono (CO).....	36
Figura 1.10: Representação esquemática das ligações do complexo Metal-CO	36
Figura 2.1: Reações orgânicas envolvidas no processo dos precursores poliméricos.	44
Figura 2.2: Fluxograma para obtenção do $CaSnO_3$ e $Ca_{0,9}Sn_{0,9}M_{0,1}O_{3-\delta}$ ($M = Fe^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+})	49
Figura 2.3: Ângulos de rotação em octaedros de perovskitas (ortorrômbico).....	51
Figura 2.4: Curvas de TG e DTA, obtidas em ar atmosférico, dos pós precursores de $CaSnO_3$, $Ca_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$, $Ca_{0,9}Sn_{0,9}Co_{0,1}O_{3-\delta}$, e $Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-\delta}$ calcinados a 300 °C/ 10h..	55
Figura 2.5: Difrátogramas de raios-X do $CaSnO_3$ calcinado em diferentes temperaturas....	57
Figura 2.6: Difrátogramas de raios-X do $CaSnO_3$, $Ca_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$, $Ca_{0,9}Sn_{0,9}Co_{0,1}O_{3-\delta}$, e $Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-\delta}$ calcinados a 800 °C / 4 h..	58
Figura 2.7: Valores de largura a meia altura (FWHM) e tamanho de cristalitos (TC) das amostras de $CaSnO_3$ (700 °C), $CaSnO_3$, $Ca_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$, $Ca_{0,9}Sn_{0,9}Co_{0,1}O_{3-\delta}$, e $Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-\delta}$ calcinados a 800 °C..	60
Figura 2.8: Espectros vibracionais na região do infravermelho de $CaSnO_3$ e $Ca_{0,9}Sn_{0,9}M_{0,1}O_{3-\delta}$ ($M = Fe^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}) calcinados a 800 °C obtidos em KBr (a) e nujol (b).....	61
Figura 2.9: Espectro Raman do $CaSnO_3$ sintetizado pelo método de <i>Pechini</i> à 800 °C / 4 h.	65

Figura 2.10: Espectro Raman do $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizado pelo método de <i>Pechini</i> calcinado a 800 °C / 4 h.	66
Figura 2.11: (a) Espectros Raman e (b) difratogramas de raios-X das amostras de CaSnO_3 antes e após a calcinação em 200 °C sob atmosfera de H_2/N_2 (<i>insert</i> (c) corresponde a perda de massa da amostra calcinada em 200 °C)	67
Figura 2.12: Espectros de absorbância obtidos na região do Ultravioleta-visível de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}) calcinados a 800 °C.	68
Figura 2.13: Determinação do <i>band gap</i> das amostras de (a) CaSnO_3 , (b) $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, (c) $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e (d) $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, a partir da função Kubelka-Munk	70
Figura 3.1: Processo de excitação e emissão para um material arbitrário.....	75
Figura 3.2: Esquema do reator fotocatalítico utilizado nos testes de descoloração do corante RNL	80
Figura 3.3: Esquema operacional utilizado nos testes fotocatalíticos.....	81
Figura 3.4: Espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 350,7 \text{ nm}$) das amostras de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}) calcinadas em 800 °C / 4 h	82
Figura 3.5: ΔpH vs pH inicial da suspensão do CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+})	86
Figura 3.6: (a) Espectros de UV-vis e (b) percentual de descoloração do corante RNL após a adsorção (ausência de luz) por CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}), em pH 3, após 5h.....	87
Figura 3.7: (a) Espectros de UV-vis e (b) percentual de descoloração do corante RNL após a adsorção (ausência de luz) por CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}), em pH 6, após 5h.....	87
Figura 3.8: Esquema de desprotonação da molécula de RNL acidificada em $\text{pKa}_1 = 3$, $\text{pKa}_2 = 3,5$ e $\text{pKa}_3 = 6$	89
Figura 3.9: (a) Espectros de UV-vis e (b) percentual de descoloração do corante RNL após à fotocatalise por TiO_2 (P25) durante 1h; CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}), em pH 3, após 5h.	90
Figura 3.10: (a) Espectros de UV-vis e (b) percentual de descoloração do corante RNL após à fotocatalise por TiO_2 (P25) durante 1h; CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}), em pH 6, após 5h.	90
Figura 4.1: Fluxograma para obtenção dos catalisadores suportados	103
Figura 4.2: Fluxograma para obtenção dos catalisadores impregnados com Pd.....	105
Figura 4.3: Esquema da unidade utilizada para realização dos testes catalíticos de NO com CO	107

Figura 4.4: Conversão catalítica de (a) NO a N ₂ (a) e (b) CO a CO ₂ pelas perovskitas mássicas de CaSnO ₃ e Ca _{0,9} Sn _{0,9} M _{0,1} O _{3-δ} (M = Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺).....	108
Figura 4.5: Conversão catalítica de NO com NH ₃ pelas perovskitas mássicas de CaSnO ₃ e Ca _{0,9} Sn _{0,9} M _{0,1} O _{3-δ} (M = Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺)... ..	111
Figura 4.6: Difractogramas de raios-X das amostras de PdO/CaSnO ₃ , PdO/Ca _{0,9} Sn _{0,9} Co _{0,1} O _{3-δ} e PdO/Ca _{0,9} Sn _{0,9} Cu _{0,1} O _{3-δ}	112
Figura 4.7: Espectros de infravermelho (a) e Raman (b) das amostras de PdO/CaSnO ₃ , Ca _{0,99} Sn _{0,99} Pd _{0,01} O _{3-δ} , PdO/Ca _{0,9} Sn _{0,9} Co _{0,1} O _{3-δ} e PdO/Ca _{0,9} Sn _{0,9} Cu _{0,1} O _{3-δ}	113
Figura 4.8: Conversão catalítica de NO à N ₂ (a) e CO à CO ₂ (b) pelo Ca _{0,99} Sn _{0,99} Pd _{0,01} O _{3-δ} e PdO/CaSnO ₃	115
Figura 4.9: Conversão catalítica de NO à N ₂ (a) e CO à CO ₂ (b) pelo PdO/CaSnO ₃ , PdO/Ca _{0,9} Sn _{0,9} Co _{0,1} O _{3-δ} e PdO/Ca _{0,9} Sn _{0,9} Cu _{0,1} O _{3-δ}	116
Figura 4.10: Conversão catalítica de NO à N ₂ (a) e CO à CO ₂ (b) pelo PdO/Ca _{0,9} Sn _{0,9} Co _{0,1} O _{3-δ} e PdO/Ca _{0,9} Sn _{0,9} Cu _{0,1} O _{3-δ} na faixa de temperatura de 150-300 °C	118
Figura 4.11: Difractogramas de raios-X do ZrO ₂ , CaSnO ₃ e Ca _{0,9} Sn _{0,9} M _{0,1} O _{3-δ} (M = Co ²⁺ , Cu ²⁺) suportados em ZrO ₂ . Em destaque, é apresentado o pico principal da perovskita.....	120
Figura 4.12: Espectros de infravermelho das amostras do ZrO ₂ e do CaSnO ₃ dopado com Co ²⁺ e Cu ²⁺ suportados em ZrO ₂	121
Figura 4.13: Espectros de Raman do ZrO ₂ e do CaSnO ₃ dopado com Co ²⁺ e Cu ²⁺ suportados em ZrO ₂	122
Figura 4.14: Micrografias de MEV-EC da amostra de CaSnO ₃ com diferentes ampliações.	123
Figura 4.15: Micrografias de MEV-EC da amostra de Ca _{0,9} Sn _{0,9} Cu _{0,1} O _{3-δ} depositadas em ZrO ₂ com diferentes ampliações	124
Figura 4.16: (a), (b) Micrografias de MET e (c) mapeamento por EDS da amostra de CaSnO ₃ /ZrO ₂	125
Figura 4.17: (a), (b), (c), (d) Micrografias de MET e (e) mapeamento por EDS da amostra de Ca _{0,9} Sn _{0,9} Cu _{0,1} O _{3-δ} depositada em ZrO ₂	126
Figura 4.18: Mapeamento por EDS da amostra de Ca _{0,9} Sn _{0,9} Cu _{0,1} O _{3-δ} depositada em ZrO ₂ , avaliação da região demarcada pela linha amarela	127
Figura 4.19: Conversão catalítica de (a) NO à N ₂ e (b) CO à CO ₂ pelo ZrO ₂ , Ca _{0,9} Sn _{0,9} Co _{0,1} O _{3-δ} /ZrO ₂ e Ca _{0,9} Sn _{0,9} Cu _{0,1} O _{3-δ} /ZrO ₂	128
Figura 4.20: Conversão catalítica de NO com NH ₃ pelas perovskitas CaSnO ₃ /ZrO ₂ e Ca _{0,9} Sn _{0,9} Cu _{0,1} O _{3-δ} /ZrO ₂ e Ca _{0,9} Sn _{0,9} Cu _{0,1} O _{3-δ} /ZrO ₂	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Principais sistemas de POAs.....	27
Tabela 1.2: Energia livre de Gibbs ($\Delta_r G^\circ$) para a redução de NO na presença de alguns agentes redutores.....	32
Tabela 2.1: Estanatos de metais alcalinos terrosos sintetizados por diversos métodos de síntese.....	43
Tabela 2.2: Reagentes utilizados no processo de síntese dos catalisadores	47
Tabela 2.3: Quantidade de reagentes utilizados na síntese de 1 g das perovskitas	47
Tabela 2.4: Perda de massa das amostras dos precursores calcinados a 300 °C / 10h.....	56
Tabela 2.5: Parâmetros de rede, volume da célula unitária e ângulos de inclinação entre os octaedros das amostras de CaSnO_3 , $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	59
Tabela 2.6: Modos vibracionais ν_3 de diferentes estruturas perovskitas	62
Tabela 2.7: Bandas e atribuições dos espectros de infravermelho do CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}) calcinados a 800 °C obtidos em KBr e nujol	63
Tabela 2.8: Área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partículas (T_P) e tamanho de cristalitos das amostras de CaSnO_3 , $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ calcinados à 800 °C / 4h.....	71
Tabela 3.1: Informações sobre o corante remazol amarelo ouro.....	80
Tabela 3.2: Bandas deconvoluídas do espectro de emissão das amostras de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}) calcinados a 800 °C / 4h	84
Tabela 4.1: Descrição das amostras utilizadas nos testes catalíticos.....	106
Tabela 4.2: Área superficial específica (S_{BET}) das amostras de $\text{PdO}/\text{CaSnO}_3$, $\text{PdO}/\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{PdO}/\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	114
Tabela 4.3: Área superficial específica (S_{BET}) das amostras de ZrO_2 , $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$	122
Tabela 4.4: Taxa molar de conversão de NO em N_2 por grama de fase ativa, para a reação de NO com CO, para as amostras de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$, na temperatura de 700 °C.....	128
Tabela 4.5: Taxa molar de conversão de NO em N_2 por grama de fase ativa, para a reação de NO com NH_3 , para as amostras de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$, na temperatura de 350 °C.....	130

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

1. ASPECTOS GERAIS.....	18
1.1 PEROVSKITAS	19
1.1.1 Estrutura ABO_3	19
1.1.2 Distorções e defeitos estruturais	21
1.1.3 Estانات com estrutura perovskita	22
1.2 FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS	24
1.2.1 Azo-corantes	25
1.2.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	26
1.3 REDUÇÃO CATALÍTICA DE NO COM CO OU NH_3	31
1.3.1 Conversão catalítica seletiva (SCR) de NO.....	32
1.4 OBJETIVO GERAL.....	39
1.5 ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	40

CAPÍTULO 2

2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESTANATOS DE CÁLCIO DOPADOS ($Ca_{0,9}Sn_{0,9}M_{0,1}O_{3-\delta}$, $M = Fe^{3+}$, Co^{2+} ou Cu^{2+}).....	42
2.1 INTRODUÇÃO	42
2.1.1 Métodos de síntese	43
2.2 OBJETIVO.....	46
2.3 EXPERIMENTAL.....	46
2.3.1 Síntese do $CaSnO_3$ e $Ca_{0,9}Sn_{0,9}M_{0,1}O_{3-\delta}$ ($M = Fe^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+})	46
2.3.2 Equipamentos e Técnicas	50
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
2.4.1 Avaliação Térmica.....	55
2.4.2 Difração de Raios-X	57
2.4.3 Espectroscopia de Infravermelho	61

2.4.4	Espectros de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível	64
2.4.5	Espectroscopia Raman	68
2.4.6	Área Superficial Específica.....	72
2.5	CONCLUSÃO.....	72

CAPÍTULO 3

3. PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS E FOTOLUMINESCENTES DO		
Ca_{0,9}Sn_{0,9}Mo_{0,1}O_{3-δ} (M = Fe³⁺, Co²⁺ ou Cu²⁺)	74	
3.1 INTRODUÇÃO	74	
3.1.1 Fotoluminescência.....	74	
3.1.2 Estanatos de metais alcalinos terroso aplicados como fotocatalisadores de corantes orgânicos	77	
3.2 OBJETIVO.....	78	
3.3 EXPERIMENTAL.....	79	
3.3.1 Fotoluminescência dos Materiais	79	
3.3.2 Testes Fotocatalíticos e de Adsorção.....	79	
3.3.3 Determinação do Potencial de Carga Zero (PCZ)	81	
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	82	
3.4.1 Propriedades Fotoluminescentes	82	
3.4.2 Avaliação do Ponto de Carga Zero (PCZ)	85	
3.4.3 Avaliação Fotocatalítica.....	87	
3.5 CONCLUSÃO.....	93	

CAPÍTULO 4

4. PEROVSKITAS DE Ca_{0,9}Sn_{0,9}Mo_{0,1}O_{3-δ} (M = Fe³⁺, Co²⁺ ou Cu²⁺) APLICADAS		
NA REDUÇÃO CATALÍTICA DE NO COM CO E COM NH₃	96	
4.1 INTRODUÇÃO	96	
4.1.1 Estanatos de metais alcalinos terrosos aplicados na conversão de NO com CO	98	
4.1.2 Suportes Catalíticos	99	
4.2 OBJETIVO.....	102	
4.3 EXPERIMENTAL.....	102	
4.3.1 Síntese e caracterização dos catalisadores	103	
4.3.2 Testes catalíticos.....	106	

4.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	108
4.4.1	Avaliação catalítica das perovskitas mássicas	108
4.4.2	Perovskitas suportadas em ZrO ₂	119
4.5	CONCLUSÃO.....	130

CAPÍTULO 5

5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	133
----	---------------------------	-----

	REFERÊNCIAS.....	135
--	------------------	-----

	ANEXOS	152
--	--------------	-----

Anexo 1:	Difratogramas de raios-X das amostras de CaSnO ₃ e Ca _{0.9} Sn _{0.9} M _{0.1} O _{3-δ} (M = Fe ³⁺ , Co ²⁺ e Cu ²⁺) calcinadas em 800 °C/ 4 h.....	153
Anexo 2:	Deconvoluções dos espectros fotoluminescentes.....	154
Anexo 3:	Produção científica no período de 2013 - 2017	155
Anexo 4:	Direito autoral e pessoal e institucional	156

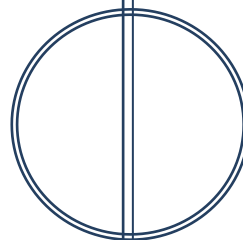
CAPÍTULO 1

Aspectos Gerais

"A imaginação é mais importante que o conhecimento. O conhecimento é limitado, a imaginação circunda o mundo"

Albert Einstein (1879-1955)

(The Saturday Evening Post, 1926).



1. ASPECTOS GERAIS

A busca por novos materiais que apresentem propriedades e aplicações específicas tem favorecido o desenvolvimento tecnológico nos últimos anos. Nesta perspectiva, óxidos mistos com estrutura perovskita, que possuem elevada cristalinidade e estabilidade térmica (PEÑA e FIERRO, 2001), são objeto de pesquisa de vários trabalhos científicos. Estes óxidos apresentam, de forma geral, uma grande versatilidade de aplicações, possibilitando mudanças na composição química, mantendo, na maioria dos casos, a estrutura perovskita inalterada.

A literatura reporta que algumas perovskitas apresentam atividade catalítica, sendo utilizados como catalisadores mássicos ou depositados em suportes comerciais – tanto em catálise heterogênea (ZHU *et al.*, 2014) quanto em fotocatalise heterogênea (GRABOWSKA, 2016).

Como catalisador heterogêneo, a aplicação de óxidos com estrutura perovskita teve seu primeiro registro em 1952 e 1953, quando Parravano relatou o desempenho catalítico do NaNbO_3 , KNbO_3 e LaFeO_3 nas reações de oxidação de CO (PARRAVANO, 1952; 1953). Desde então, uma grande quantidade de pesquisas, usando estas perovskitas como catalisadores, emergiu. No tocante à decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio (NO_x), as perovskitas são consideradas excelentes candidatas a catalisadores por possuírem estruturas capazes de acomodar uma grande concentração de defeitos e por exibirem propriedades que são possíveis de controle e modificação, mediante substituições na estrutura cristalina (ZHU *et al.*, 2014).

No campo da fotocatalise, os óxidos com estrutura perovskita distorcida são considerados como materiais promissores, pois, a distorção da rede cristalina influencia fortemente no transporte de cargas fotogeradas, incluindo excitação, transferência e reações redox (SHI e GUO, 2012). Diversos grupos de perovskitas, tais como titanatos (KATO *et al.*, 2013), tantalatos (LIU *et al.*, 2015), niobatos (SHI *et al.*, 2009) e ferritas (THIRUMALAIRAJAN *et al.*, 2013) apresentaram atividade fotocatalítica.

1.1 PEROVSKITAS

Perovskitas formam uma grande família de cerâmicas cristalinas com diversas aplicações nas mais diferentes áreas do conhecimento. O termo perovskita foi atribuído ao titanato de cálcio (CaTiO_3), em 1839, pelo mineralogista alemão Gustav Rose¹ (que descobriu este mineral nas montanhas Ural), em homenagem ao ministro russo Lev Aleksevich von Perovski². Desde então, essa nomenclatura foi empregada para todos os compostos sintéticos ou naturais que apresentavam estequiometria e ligações semelhantes ao CaTiO_3 .

As primeiras perovskitas sintéticas foram produzidas por Goldschmidt³, em 1926, na Universidade de Oslo (TEJUCA, FIERRO e TASCÓN 1989; LUFASO, 2002; JOHNSON e LEMMENS, 2008).

As perovskitas apresentam diversas propriedades físicas, tais como piezoelectricidade e ferroelectricidade (HUAN *et al.*, 2014); ferromagnetismo (TRIPATHI *et al.*, 2014), supercondutividade (TÜTÜNCÜ e SRIVASTAVA, 2012) e condutividade térmica (TACHIBANA, KOLODIAZHNYI e TAKAYAMA-MUROMACHI, 2008). Também apresentam propriedades de transporte de interesse para potência termoelétrica de alta temperatura (FELTZ, 2000). Outra propriedade é que algumas perovskitas apresentam magnetoresistência colossal, que faz destes materiais candidatos potenciais para aplicações tecnológicas como cabeças de leitura magnética (PEÑA e FIERRO, 2001).

1.1.1 Estrutura ABO_3

Óxidos com estrutura perovskita do tipo CaTiO_3 apresentam fórmula geral ABO_3 (sendo A, geralmente, um metal alcalino, alcalino terroso ou terra rara, e B um metal de transição ou Sn). Do ponto de vista cristalográfico, a estrutura perovskita ABO_3 ideal é cúbica com grupo pontual O_h^1 o que corresponde a $Pm\bar{3}m$ na notação

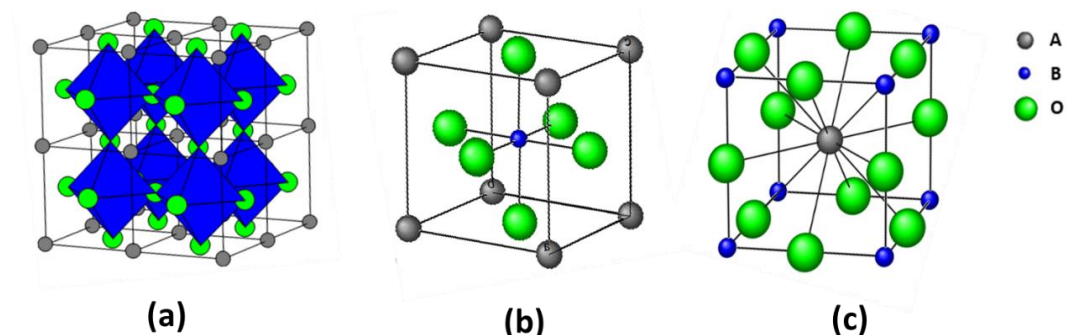
¹ Gustav Rose nasceu em 18 de março de 1798 na cidade de Berlim. Foi um mineralogista pioneiro na descrição de minerais contendo elementos do grupo dos lantanídeos.

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.

³ Victor Moritz Goldschmidt nasceu em 27 de janeiro de 1888 em Zurique (Suíça) e foi um químico, professor assistente na Universidade de Oslo. Durante muitos anos foi presidente da comissão norueguesa de materiais.

de Herman-Mauguin⁴. Os cátions A e B ocupam sítios com elevada simetria cúbica (grupo pontual O_h) ao passo que os ânions oxigênios ocupam sítios D_{4h} (ISLAM, RONDINELLI e SPANIER, 2013). O cátion B está hexacoordenado e o cátion A está dodecacoordeado com os ânions oxigênios (Figura 1.1).

Figura 1.1: (a) Célula unitária da estrutura perovskita ABO_3 cúbica ($Pm\bar{3}m$), (b) cátion B sendo o átomo central, (c) cátion A sendo átomo central.



Fonte: Adaptado (JUÁREZ, GONZÁLEZ e CASTREJÓN, 2011).

A estabilidade da estrutura perovskita é derivada principalmente da energia eletrostática atingida se os cátions ocupam as posições de octaedros unidos pelos vértices. Desta forma, o primeiro pré-requisito para obter um perovskita ABO_3 estável é a existência de blocos estruturais estáveis em sítios octaédrais. Sendo assim, o sistema requer que o cátion B tenha preferência por uma coordenação octaédrica. O segundo pré-requisito é que o cátion A tenha o tamanho adequado, uma vez que este ocupará o interstício relativamente grande criado pelos octaedros de vértice compartilhados (WOODWARD, 1997; ZHAO, YANG e WU, 1996; HODJATI *et al.*, 2000).

Outro fator importante é a eletroneutralidade, isto é, a soma das cargas de A e B deve ser igual à soma das cargas dos ânions oxigênios. Isto é alcançado mediante a distribuição adequada das cargas na estequiometria $A^{2+}B^{4+}O_3$, $A^{1+}B^{5+}O_3$ ou $A^{3+}B^{3+}O_3$ (PEÑA e FIERRO, 2001). Inúmeras combinações dos cátions A e B são possíveis para promover o balanço de carga nos óxidos ABO_3 estequiométricos

⁴ O termo Herman-Mauguin deve-se aos mineralogistas Carl Herman (nascido em 17 de junho de 1898 na Alemanha) e Charles-Victor Mauguin (nascido em 19 de julho de 1878 na França). A notação Hermann-Mauguin, em comparação com a notação Schoenflies é preferida em cristalografia, porque pode ser facilmente utilizada para incluir elementos de simetria de translação, e especifica as direções dos eixos de simetria.

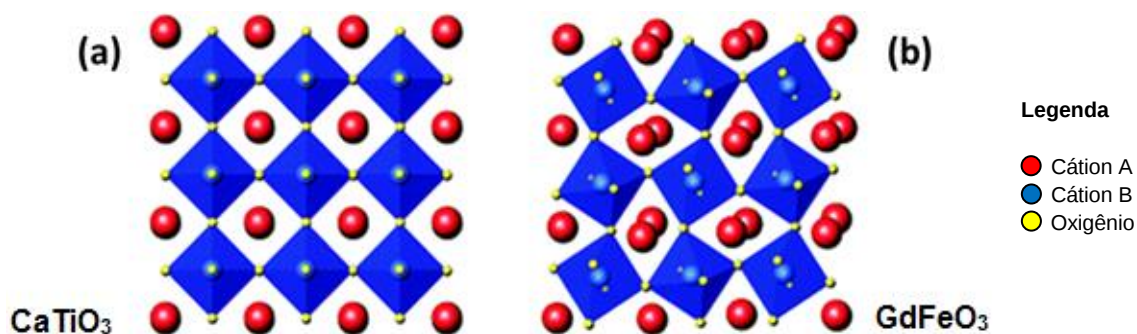
(TEJUCA, FIERRO e TASCÓN 1989). Essa característica promove um largo espaço para as diferentes propriedades destes materiais.

1.1.2 Distorções e Defeitos estruturais

Teoricamente, a estrutura ABO_3 ideal é cúbica. Entretanto, a maioria das perovskitas dessa classe apresentam desvios na estrutura. Uma explicação para esse comportamento pode ser atribuída, principalmente, à quebra de simetria que ocorre nestas estruturas devido a distorções ocasionadas por rotações sofridas pelos octaedros BO_6 sobre um ou mais eixos de alta simetria do cubo. Além disso, a distorção entre unidades de BO_6 e o deslocamento dos íons B dentro do octaedro também são responsáveis pela mudança. As causas desse efeito são atribuídas à substituição do cátion A e ao efeito Jahn-Teller⁵ (GREEN *et al.*, 2000; ISLAM, RONDINELLI e SPANIER, 2013).

As distorções promovem a formação de estruturas com simetria tetragonal, ortorrômbica, romboédrica, monoclínica e triclínica (JUÁREZ, GONZÁLEZ e CASTREJÓN, 2011), sendo que a simetria ortorrômbica (grupo espacial $Pbnm$) tem sido mais comumente observada. No grupo espacial ortorrômbico, a distorção octaédrica origina-se de rotações ou inclinações dos octaedros BO_6 . A Figura 1.2 apresenta uma possível inclinação dos octaedros BO_6 .

Figura 1.2: Estrutura perovskita ABO_3 mostrando: (a) a vista poliédrica das unidades dos octaedros (BO_6) compartilhados pelos vértices para uma forma cúbica de mais alta simetria; (b) a vista poliédrica de uma perovskita distorcida, do tipo ortorrômbica.



Fonte: MODESHIA e WALTON, 2010.

⁵ O efeito Jahn-Teller é caracterizado pela deformação espontânea da geometria quando estados orbitais degenerados de moléculas não lineares se subdividem de forma a reduzir a energia do sistema. O efeito foi atribuído por Hermann Jahn e Edward Teller.

As estruturas perovskitas são extremamente tolerantes às variações na composição e distorções devido à sua capacidade de adaptar-se a uma incompatibilidade entre o equilíbrio do comprimento das ligações A-O e B-O, permitindo um grande número e variedade estequiométrica de compostos.

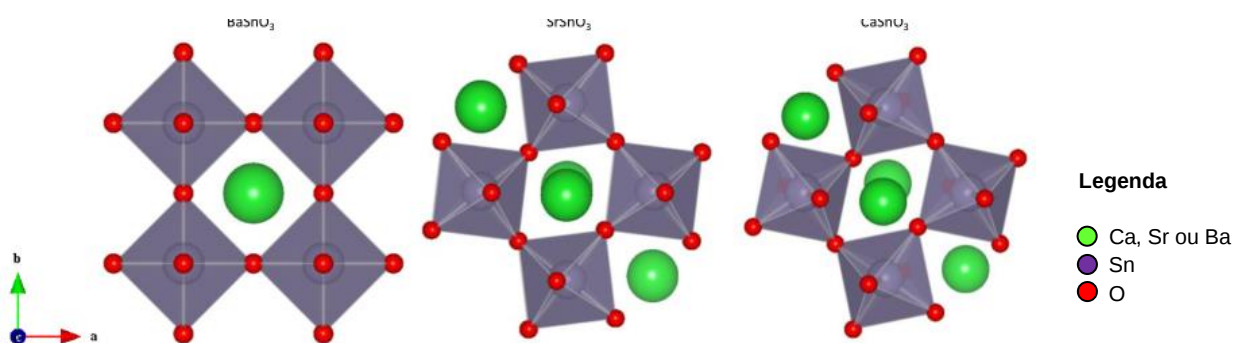
Defeitos estruturais nas perovskitas são provenientes da substituição parcial dos íons A e B, o que resulta na deficiência catiônica e/ou vacâncias de ânions oxigênio. Segundo Peña e Fierro (2001), as vacâncias de oxigênios são mais comuns que as vacâncias de cátions. A não estequiometria de perovskitas tem sido amplamente investigada em vários trabalhos (HAILE, STANEFF e RYU, 2001; MORI *et al.*, 2011; NEAGU *et al.*, 2013).

1.1.3 Estanatos com estrutura perovskita

Estanatos de metais alcalinos terrosos compreendem a família de perovskitas que apresentam o Sn ocupando o sítio B e os metais alcalinos terrosos ocupando o sítio A da estrutura ABO_3 (STANULIS *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2014). Com isso, esses compostos compreendem os estanatos de bário ($BaSnO_3$), estrôncio ($SrSnO_3$) e cálcio ($CaSnO_3$). O primeiro composto possui o grupo espacial cúbico ($Pm\bar{3}m$), e os outros dois possuem grupo espacial ortorrômbico ($Pbnm$).

De acordo com Loken (2011), estas diferenças devem-se à influência do cátion do sítio A. Segundo ele, à medida que o tamanho do cátion A aumenta, a magnitudes das inclinações entre Sn–O–Sn diminui promovendo um maior grau de simetria, como mostrado na Figura 1.3.

Figura 1.3: Projeção das fases perovskitas de $BaSnO_3$, $SrSnO_3$ e $CaSnO_3$, baseado nos resultados indicados por Zhang *et al.* (2007, *apud* LOKEN 2011).



Fonte: Própria (Estruturas obtidas pelo software VESTA®).

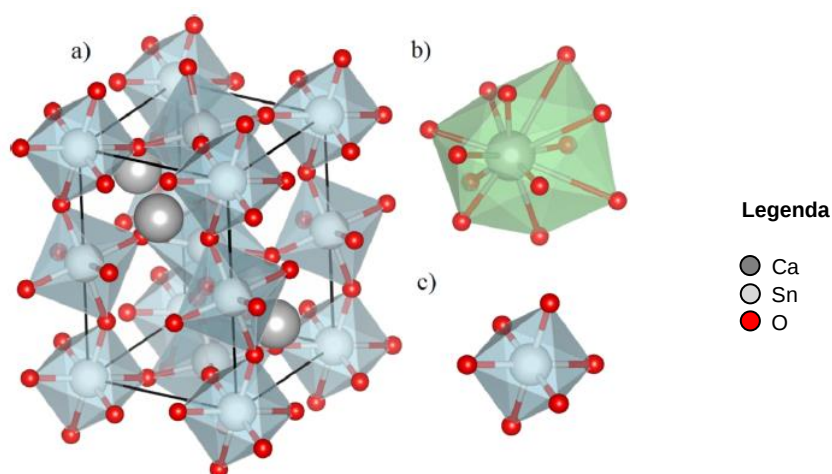
Estes estannatos apresentam grande interesse devido às suas diversas aplicações, tais como: materiais sensores de gás (CHENG e LU, 2008), eletrodos para baterias de íons de metais alcalinos (MOUYANE *et al.*, 2011), corpos cerâmicos dielétricos (SINGH *et al.*, 2010), e como fotocatalisadores (LEE *et al.*, 2012).

1.1.3.1 Estannato de cálcio (CaSnO_3)

O estannato de cálcio (CaSnO_3), em condições ambientais, é uma perovskita do tipo GdFeO_3 (ortorrômbica), que apresenta grupo espacial $Pbnm$, tendo como parâmetros de rede $a = 5,5142(2) \text{ \AA}$, $b = 5,6634(2) \text{ \AA}$ e $c = 7,88162(17) \text{ \AA}$. Pode ser racionalizada em termos de uma repetição de octaedros SnO_6 compartilhados pelos vértices, conforme ilustrada na Figura 1.4 (MOUNTSTEVENS, ATTFIELD e REDFERN, 2003, MAUL *et al.*, 2015).

Do ponto de vista geofísico, o CaSnO_3 tem atraído bastante a atenção da comunidade científica por ser um análogo isoestrutural da perovskita $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, o silicato mais abundante na crosta terrestre (HELFFRICH e WOOD, 2001).

Figura 1.4: (a) Estrutura do CaSnO_3 com grupo espacial $Pbnm$; (b) CaO_{12} cuboctaédrico distorcido; e (c) SnO_6 distorcido.



Fonte: (MAUL *et al.*, 2015)

Na fase perovskita, o CaSnO_3 apresenta simetria ortorrômbica devido à distorção sofrida da estrutura cúbica resultante das inclinações entre os octaedros

SnO₆ (GLAZER, 1972). Entretanto, além da fase ortorrômbica, o CaSnO₃ pode apresentar a cristalinidade de uma ilmenita, com fases hexagonal e romboédrica cujos parâmetros de rede são $a = 5,487(1) \text{ \AA}$, $c = 15,287(6) \text{ \AA}$, $Z = 6$ e $a = 6,000(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 54,42(3)^\circ$, $Z = 2$, respectivamente (DURAND e LOISELEUR, 1978; ZHAO, ROSS e ANGEL, 2004).

No que se refere às propriedades eletrônicas, Zhong *et al.* (2016) ao investigarem a série das perovskitas de MSnO₃ (M = Ba, Sr e Ca), verificaram que todos estes estannatos apresentavam um elevado *band gap* e que os valores aumentavam, de modo que $\text{Ba} < \text{Sr} < \text{Ca}$. Desta forma, o CaSnO₃ apresenta a mais baixa concentração de defeitos eletrônicos. Os valores de *band gap* estimados a partir dos espectros de reflectância foram de 3,04; 4,83 e 4,03 eV para o BaSnO₃, SrSnO₃ e CaSnO₃, respectivamente.

O efeito da dopagem de alguns estannatos de metais de alcalinos terrosos com metais de transição tem sido estudado na avaliação de propriedades estruturais, semicondutoras e magnéticas destas perovskitas. A maioria deles reportam que a incorporação de íons com diferentes valores de número de oxidação levam à formação de defeitos estruturais e, conseqüentemente, de vacâncias de oxigênio (THANGADURAI *et al.*, 2003; PRATHIBA *et al.*, 2010; MISRA *et al.*, 2010, VIEIRA *et al.*, 2014).

1.2 FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

Atualmente, uma grande quantidade de efluentes industriais contendo corantes têxteis vem sendo lançada no ambiente. Alguns desses corantes possuem o grupo azo (-N=N-) ligado a grupos aromáticos, o que pode ocasionar vários riscos ambientais comprometendo a saúde de plantas e animais (SINGH e ARORA, 2011; CASTANHO, MALPASS e MOTHEO, 2006). Sendo assim, o tratamento de efluentes para a remoção destes resíduos tornou-se uma preocupação por parte dos órgãos públicos e da comunidade científica.

Dentre os corantes têxteis utilizados, a classe dos azo-corantes apresenta uma alta estabilidade ao tratamento de descoloração, principalmente quando tratados pelos métodos tradicionais, tais como os processos físico-químicos de

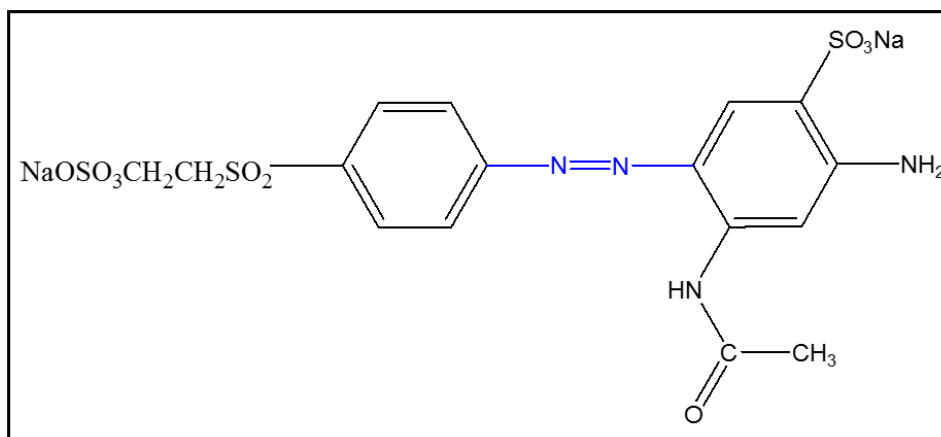
precipitação-coagulação, floculação e decantação; adsorção em carvão ativado e os processos biológicos (KUNZ *et al.*, 2002). Nesta perspectiva, os processos oxidativos avançados (POAs) têm se mostrado eficientes no tratamento destes efluentes, uma vez que, ao produzirem radicais livres, provocam reações em cadeia, tornando, portanto, eficaz o processo de descontaminação. Dentre as POAs, a fotocatalise heterogênea tem mostrado ser efetiva na degradação de uma grande variedade de corantes têxteis (JIA *et al.*, 2010a; GHAFARI *et al.*, 2012).

Diversos óxidos semicondutores têm sido investigados na decomposição fotocatalítica destes corantes. Muitos deles são óxidos metálicos, incluindo os óxidos com estrutura perovskita, dos quais o SrTiO_3 é o mais citado. Entretanto, poucos trabalhos utilizando perovskitas à base de estanho têm sido publicados (WANG *et al.* 2009; WANG *et al.*, 2013; SALES *et al.*, 2014).

1.2.1 Azo-corantes

Azo-corantes são compostos caracterizados pela presença de um ou mais grupos diazenodiila ou azo ($-\text{N}=\text{N}-$) ligados aos grupos fenil e naftil, os quais são geralmente substituídos por algumas combinações de grupos funcionais, incluindo: amina ($-\text{NH}_2$); cloro ($-\text{Cl}$); hidroxilas ($-\text{OH}$); metil ($-\text{CH}_3$); nitro ($-\text{NO}_2$); ácido sulfônico e sais de sódio ($-\text{SO}_3\text{Na}$) (BELL *et al.*, 2000).

Existem mais de 300 tipos de corantes azo incluindo o Remazol Amarelo Ouro (RNL), cuja estrutura é mostrada na Figura 1.5 Estes corantes são bastante utilizados nas indústrias de papel, alimentos e cosméticos, sendo que, cerca de 80% de todos os corantes azo são empregados na indústria têxtil. Por sua vez, cerca de 10% da carga total de corantes usada no tingimento das fibras não se ligam a estas, sendo descartados no ambiente. Outros estudos indicam que o efluente final, após o processo de tingimento nas indústrias têxteis, pode apresentar concentrações destes corantes que variam de 5 a 1500 ppm, em diferentes formas químicas. Estima-se que 15% de toda produção mundial de azo-corantes seja perdida para o meio ambiente (ASAD *et al.* 2007; SUDHA *et al.*, 2014; GOTTLIEB *et al.*, 2003; SANTOS *et al.*, 2011).

Figura 1.5: Estrutura molecular do corante remazol amarelo ouro (RNL)

Fonte: (Adaptado de ALVARENGA *et al.*, 2015 - construído no software Chemdraw®)

Os métodos clássicos de tratamento de efluentes contendo azo-corantes baseiam-se nas combinações de diferentes processos físico-químicos e biológicos. Métodos físico-químicos de coagulação/floculação, separação por ultrafiltração e osmose reversa ou adsorção utilizando carvão ativado apenas modificam a fase do poluente, requerendo tratamento complementar para o correto descarte e acarretando em um custo operacional adicional (SANTOS *et al.*, 2011). Além disso, devido à estabilidade e complexidade de alguns corantes, processos biológicos não conseguem degradar estes poluentes (PUNZI *et al.*, 2015).

1.2.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

O conceito de Processos Oxidativos Avançados (POAs) foi primeiro estabelecido por Glaze, Kang e Chapin (1987). De acordo com os autores, os POAs são processos em que radicais livres, principalmente hidroxilas ($\text{OH}^\bullet$), por apresentarem alto poder oxidante, promovem a degradação de vários contaminantes orgânicos.

Os radicais hidroxilas podem ser gerados a partir de reações envolvendo oxidantes fortes, tais como o ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou mediante semicondutores metálicos (TiO_2 , ZnO), na presença de irradiação ultravioleta (UV). Estes radicais $\text{OH}^\bullet$ reagem com diversos compostos orgânicos de diferentes formas e o resultado desta interação é a formação de radicais orgânicos que, ao reagirem com oxigênio, podem promover a mineralização total dos

compostos orgânicos levando à geração de H_2O , CO_2 , Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^- (SINGH e ARORA, 2011; OLIVEIRA, 2013).

Os POAs são divididos em homogêneos e heterogêneos, podendo ocorrer com ou sem presença de radiação eletromagnética, sendo fotoquímicos e não fotoquímicos, respectivamente. Os processos que utilizam catalisadores com fase diferente do sistema que está sendo tratado (fluido) são chamados de heterogêneos, os que apresentam a mesma fase, homogêneos (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2007). Na Tabela 1.1 são apresentados os principais sistemas de POAs.

Tabela 1.1: Principais sistemas de POAs

Sistema	Com irradiação	Sem irradiação
Homogêneo	O_3/UV	$\text{O}_3/\text{HO}^\cdot$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Reativo de Fenton
	Foto-Fenton	-
Heterogêneo	$\text{MO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{Catalisador}$

Fonte: (Adaptado de SOUZA, 2010).

As principais vantagens dos POAs são: a) taxas de reações elevadas; b) potencialidade na redução da toxicidade e mineralização dos compostos orgânicos tratados; c) não concentrar resíduos para posterior tratamento; d) elevada capacidade de oxidação de compostos não biodegradáveis; e) possibilidade de uso combinado com outros processos de tratamento de efluentes, etc (SHARMA *et al.*, 2013).

Dentre os sistemas que envolvem POAs, a fotocatalise heterogênea tem sido usada na descoloração de diversos corantes, inclusive aqueles contendo o grupo azo (GHORESISHIAN *et al.*, 2014; KOCAKUSAKOGLU *et al.*, 2015; SALES *et al.*, 2014).

1.2.2.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea pode ser descrita como a aceleração de uma fotorreação na presença de um catalisador sólido (IBHADON e FITZPATRICK, 2013). Em outras palavras, a fotocatalise ocorre quando uma reação catalítica é iniciada pela ação da luz, que muitas vezes utiliza a radiação ultravioleta (radiação situada na região de 100-380 nm do espectro eletromagnético, a qual pode ser dividida nas bandas UV-A, UV-B, UV-C) de modo a promover a excitação do fotocatalisador.

Os avanços em fotocatalise heterogênea iniciaram quando, em 1972, os pesquisadores japoneses Fujishima e Honda publicaram um trabalho mostrando que, quando o TiO₂ cristalino era irradiado por uma fonte de luz com energia maior que o *band gap* do catalisador, era possível promover a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio (Fujishima e Honda, 1972).

A fotodegradação de compostos orgânicos poluentes pode ocorrer por meio de dois mecanismos distintos: direta e indireta.

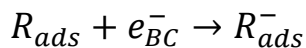
O mecanismo direto envolve a oxidação ou redução das moléculas dos poluentes na superfície do fotocatalisador devido aos pares h^+/e^- fotogerados (MARTINS, HEWER e FREIRE, 2007). O mecanismo fotocatalítico ocorre quando um material semiconductor (MSC) absorve energia por uma radiação igual ou superior ao seu *band gap* (E_g). Esta por sua vez, promove a excitação dos elétrons (da banda de valência, BV, para a banda de condução, BC, gerando pares de cargas positivas (h^+) e negativas (e^-), conforme mostrado na Equação 1.1. Como consequência, os pares de elétrons-buracos conferem ao material semiconductor propriedades redox.



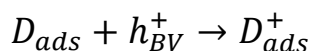
Eq. 1.1

Os pares elétrons-buracos (h^+/e^-) podem se recombinar rapidamente, através de defeitos na superfície e mediante processos radiativos ou não, e promoverem a recombinação de cargas. No entanto, se as cargas fotogeradas encontrarem um receptor (R) ou doador (D) de elétrons adsorvidos na superfície, ocorre a

transferência de cargas (FOX e DULAY, 1993; HOFFMANN *et al*, 1995), conforme mostrado nas Equações 1.2 e 1.3.



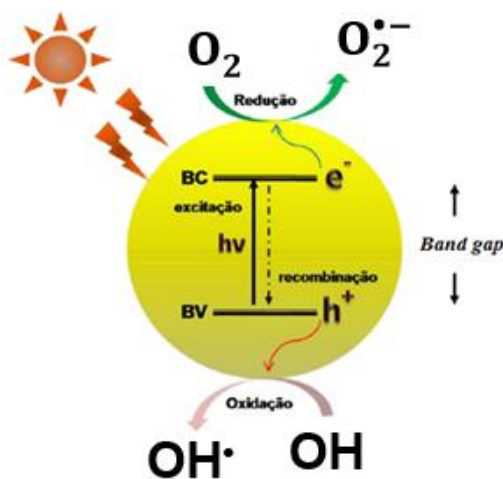
Eq. 1.2



Eq. 1.3

Por outro lado, no mecanismo indireto a oxidação dos compostos orgânicos poluentes ocorre através da geração de radicais $\text{OH}^\bullet$, o que costuma ser a rota mais eficiente na degradação dos compostos orgânicos, uma vez que esses radicais apresentam elevado potencial de redução ($E^\circ = 2,7 \text{ V}$, em 25°C e tendo como referência o eletrodo padrão de hidrogênio), alta reatividade e baixa seletividade. Estes radicais podem reagir com os compostos orgânicos poluentes (P) e promover a formação de gás carbônico e água, levando portanto, ao processo de mineralização (AJMAL *et al.*, 2014). A Figura 1.6 ilustra o mecanismo.

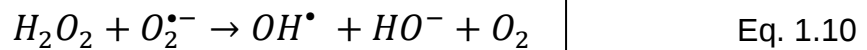
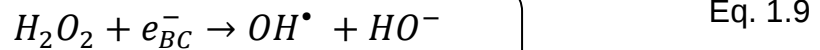
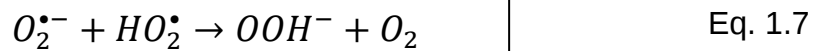
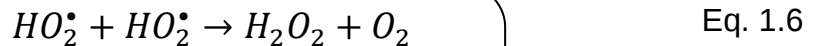
Figura 1.6: Ilustração do mecanismo de fotoexcitação (indireto) eletrônica em um material semiconductor



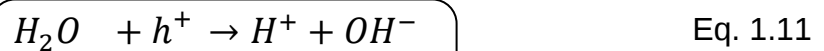
Fonte: SALES, 2014.

Além dos radicais hidroxila ($\text{OH}^\bullet$), outros dois intermediários altamente reativos são formados durante o processo fotocatalítico, o radical aniônico superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e o hidropéroxido ($\text{HO}_2^\bullet$), conforme mostrado nas Equações 1.4 e

1.5 (Holmes, 2003). Estes, por sua vez, podem reagir entre si para gerar o peróxido de hidrogênio (Eq. 1.6 a 1.8) e em seguida, radicais hidroxilas (Eq. 1.9 e 1.10).



A maneira mais evidente da formação de $OH^{\bullet}$ é a oxidação por h^+ dos doadores H_2O ou íon hidróxido adsorvidas na superfície do catalisador, conforme as Eq. 1.11 e 1.12 (OLIVEIRA, 2013).



A fotoatividade do catalisador depende da sua área superficial, morfologia, capacidade de adsorção, fatores que são influenciados pelo método de síntese, estrutura cristalina, porosidade, etc.

A literatura tem apresentado que, de todos os semicondutores aplicados nestes processos de fotocatalise heterogênea, o dióxido de titânio (TiO_2) têm sido o mais utilizado e o mais ativo. Além de seu grande potencial fotocatalítico, o TiO_2 reúne as características de: não toxicidade, insolubilidade em água, fotoestabilidade, etc (ZIOILLI e JARDIM, 1998).

1.3 REDUÇÃO CATALÍTICA DE NO COM CO OU NH₃

Os problemas de poluição atmosférica estão relacionados com o aumento nas concentrações de compostos considerados prejudiciais, como por exemplo, monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), dióxido de carbono (CO₂), compostos orgânicos voláteis (VOC), compostos halogenados e material particulado.

Dentre as classes de gases danosos, os óxidos de nitrogênio (NO_x) são considerados poluentes atmosféricos altamente prejudiciais, pois além de serem tóxicos e irritantes ao sistema respiratório humano, também contribuem para a formação da chuva ácida, a destruição da camada de ozônio, o aumento do efeito estufa e da neblina fotoquímica (CÓNSUL *et al.* 2004; IRFAN, GOO e KIM, 2008).

De todas as formas de óxidos de nitrogênio, o óxido nítrico (NO) é responsável por 95% de todo NO_x emitido na atmosfera. Sendo assim, a redução catalítica do NO tem recebido maior atenção por parte da comunidade científica. O NO puro é praticamente inofensivo, no entanto, ao reagir com oxigênio, ozônio e peróxidos presentes na atmosfera, pode ser facilmente oxidado a NO₂ (CÓNSUL *et al.*, 2004). Este, por sua vez, é altamente solúvel em água, sufocante e um forte agente oxidante que reage no ar para formar ácido nítrico corrosivo, *smog* fotoquímico, bem como nitratos orgânicos tóxicos (PAUL *et al.* 2008).

Os NO_x são emitidos principalmente pela combustão do carvão, em motores automotivos e plantas industriais, entre elas, os regeneradores de unidades de craqueamento por fluxo catalítico (FCC) (LI *et al.*, 2012a).

Li *et al.* (2014) reportaram que a concentração de óxidos de nitrogênio emitida por regeneradores de FCC pode variar entre 50 e 500 ppm dependendo da composição do combustível e condições operacionais. De modo geral, estima-se que em uma refinaria de petróleo são produzidas aproximadamente 2000 toneladas de NO_x por ano.

Comumente, os catalisadores utilizados na redução de NO em regeneradores de FCC são baseados em zeólitas e metais nobres, porém estes catalisadores diminuem suas atividades na presença excessiva de O₂. Por sua vez, óxidos mistos com estrutura do tipo perovskita (ABO₃) são considerados alternativas promissoras

na substituição destes materiais, pois apresentam alta estabilidade química, térmica e estrutural (LI *et al.*, 2012b), tendo menor custo, grande versatilidade e, de modo geral, excelente propriedade redox (ZHANG *et al.*, 2006a; LI *et al.*, 2012b).

1.3.1 Conversão catalítica seletiva (SCR) de NO

A reação de conversão de NO em N₂ e O₂ é extremamente lenta devido à elevada energia de dissociação das moléculas de NO (~153,3 kcal mol⁻¹) e praticamente não se processa em condições ambiente (SMITH, NESS e ABBOTT, 2007).

A utilização de catalisadores favorece o processo de conversão. Porém, devido à forte adsorção das moléculas de NO na superfície do catalisador, ocorre a formação de intermediários indesejados de N₂O e NO₂ e a desativação catalítica (PÂRVULESCU, GRANGE e DELMON, 1998; TANABE, 2006).

De modo a favorecer o processo de decomposição de NO e com intuito de evitar a formação de intermediários indesejados, o processo de redução catalítica seletiva (do inglês, *selective catalytic reduction* – SCR) para a decomposição catalítica de NO é bastante comum. Neste processo, a conversão de NO é termodinamicamente favorecida pela presença de agentes redutores, tais como NH₃, H₂, CH₄, CO, etc (PÂRVULESCU, GRANGE e DELMON, 1998). Na Tabela 1.2 são mostrados os valores de energia livre de Gibbs da decomposição de NO por estes agentes em diversas temperaturas.

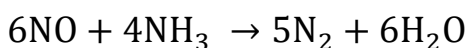
Tabela 1.2: Energia livre de Gibbs ($\Delta_r G^\circ$) para a redução de NO na presença de alguns agentes redutores em diversas temperaturas.

Reação	$\Delta_r G^\circ$ (kcal mol ⁻¹)				
	298 K	400 K	600 K	800 K	1000 K
$2\text{NO}_{(g)} \rightarrow \text{N}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$	-20,72	-20,41	-19,81	-19,21	-18,60
$6\text{NO}_{(g)} + 4\text{NH}_{3(g)} \rightarrow 5\text{N}_{2(g)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-87,36	-87,62	-88,24	-88,86	-89,45
$\text{NO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{N}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-150,92	-147,86	-141,34	-135,72	-129,28
$4\text{NO}_{(g)} + \text{CH}_{4(g)} \rightarrow 2\text{N}_{2(g)} + \text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-134,26	-132,19	-128,06	-123,93	-119,85
$2\text{NO}_{(g)} + 2\text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{N}_{2(g)} + 2\text{CO}_{2(g)}$	-164,34	-159,46	-149,80	-140,14	-130,52

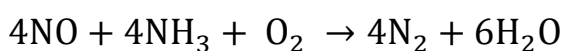
Fonte: (Adaptado de TANABE, 2006).

Conforme mostrado na Tabela 1.2, a decomposição de NO com os agentes redutores leva a uma maior redução da energia livre de Gibbs ($\Delta_r G^\circ$ mais negativo) que a decomposição direta de NO em N₂ e O₂.

A SCR de NO com NH₃ é a tecnologia comercial mais utilizada (GÓRA-MAREK *et al.*, 2015). Esta reação na presença ou ausência de O₂ é considerada uma reação seletiva, por formar, majoritariamente, N₂ e H₂O (Equações 1.13 e 1.14).

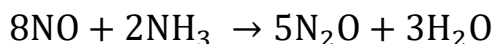


Eq. 1.13

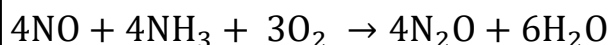


Eq. 1.14

No entanto, a SCR de NO com NH₃ apresenta algumas desvantagens devido ao elevado risco ambiental da utilização de grandes quantidades de NH₃ líquida e da possibilidade da ocorrência de reações secundárias indesejáveis do ponto de vista ambiental (Equações 1.15 e 1.16) (GOMEZ-GARCIA, PITCHON e KIENNEMANN, 2005).



Eq. 1.15



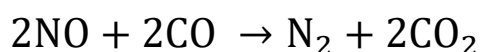
Eq. 1.16

Na SCR de NO com H₂ não há registros da toxicidade do gás hidrogênio, porém, devido à presença de O₂ e CO₂, a mistura destes gases pode promover explosões violentas (ARMOR, 1997). Além disso, a redução de NO com H₂ é considerada não seletiva pois promove a formação de quantidades significativas de NH₃. Desta forma, a presença de NH₃ é avaliada como um obstáculo para a aplicação de H₂ no tratamento de exaustões gasosas industriais (KONSOLAKIS *et al.* 2006; SIERRO-PEREIRA, 2012).

A utilização de hidrocarbonetos como agentes redutores, tais como o CH₄, apesar de apresentar baixo custo e baixa toxicidade (quando comparado a NH₃), não é favorável devido ao grande excesso de hidrocarboneto necessário para

garantir a conversão de NO, o que acarreta na produção de uma grande quantidade de CO₂ (ARMOR,1997). Além disso, as condições operacionais de temperatura, principalmente dos regeneradores de FCC (480-570 °C), promovem a combustão de hidrocarbonetos devido à presença excessiva de O₂. Esse efeito leva à desativação e afeta a estabilidade dos catalisadores de SCR (LI *et al.* 2014).

Uma alternativa promissora na SCR é a utilização do monóxido de carbono (CO). Além de apresentar, como agente redutor de NO, os menores valores de $\Delta_r G^\circ$ (conforme mostrado na Tabela 1.2) em uma larga faixa de temperatura, a vantagem da redução de NO com CO é que ambos são poluentes (CASTILLO, PINEDA e GÓMEZ, 2001), e por sua vez, o abatimento destes dois gases pode ser realizado simultaneamente. A reação pode ser descrita pela Equação 1.17.



Eq. 1.17

Embora seja formado o CO₂ no processo, acredita-se que a contribuição deste gás para a poluição atmosférica durante o processo de SCR do NO seja pequena quando comparada com as demais fontes de poluição (GRADON e LASEK, 2010).

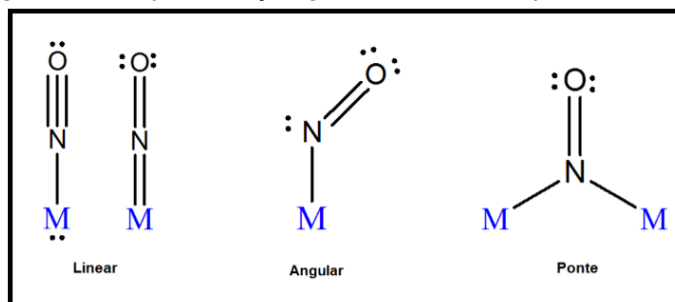
1.3.1.1 Mecanismo de redução de NO com CO

A adsorção das moléculas de NO nas superfícies metálicas pode ocorrer de forma molecular ou dissociativa dependendo do metal. A literatura reporta que, a adsorção de NO sobre o ferro, por exemplo, ocorre de maneira dissociativa, enquanto que sobre o cobre ocorre de forma molecular. Para o metal cobalto, é observada a adsorção molecular em baixas temperaturas e a dissociativa em temperaturas elevadas. Além disso, a cobertura da superfície, o plano cristalino e os defeitos de superfície influenciam na dissociação da molécula de NO (BROWN e KING, 2000; ROY, HEGDE e MADRAS, 2009).

NO pode ser adsorvido em superfícies metálicas em três geometrias distintas: linear, angular e na forma de ponte (Fig. 1.7), sendo que a dissociação de NO é

favorecida pela forma angular, uma vez que a frequência de estiramentos da ligação N–O é menor que na forma linear (ROY, HEGDE e MADRAS, 2009)

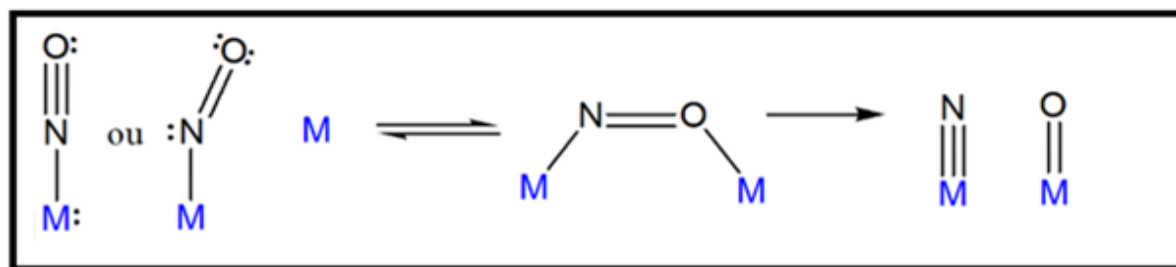
Figura 1.7: Representação geométrica do complexo Metal-NO



Fonte: (ROY, HEGDE e MADRAS, 2009)

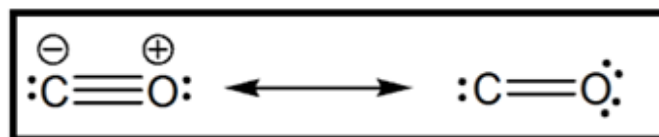
Na ligação entre o óxido nítrico e o metal, o NO forma uma ligação σ -d com o metal e a retrodoação ocorre a partir do orbital d do metal para o orbital antiligante $(\sigma^*)^1$ do NO. Como consequência disto, a ligação Metal–N torna-se mais forte que a ligação N–O. Desta forma, o NO (adsorvido na forma linear ou angular) ao receber 1 elétron em seu orbital $(\sigma^*)^1$ gera o ânion nitroxil (NO^-), passando a assumir uma geometria lateral (lado a lado) e em seguida se dissociando (BROW e KING, 2000), conforme esquema mostrado na Figura 1.8.

Figura 1.8: Representação esquemática da dissociação do NO.

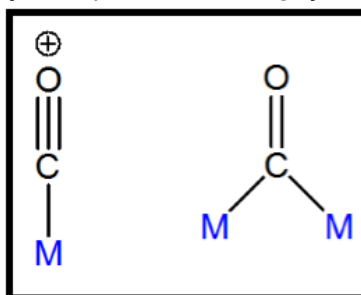


Fonte: (BROW e KING, 2000)

Outro aspecto importante refere-se à molécula de CO, que pode apresentar 3 estruturas ressonantes distintas (Fig. 1.9). Esta característica pode ser responsável pelas diferentes propriedades de adsorção e reatividade desta molécula sobre superfícies metálicas. Desta forma, CO pode atuar como receptor ou doador de elétrons (ROYER e DUPREZ, 2011).

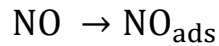
Figura 1.9: Estruturas ressonantes do monóxido de carbono (CO)Fonte: (ATKINS *et al.*, 2011)

O CO nas superfícies metálicas pode ser coordenado por um único átomo (gerando espécies lineares) ou por dois ou mais átomos (gerando espécies em ponte), conforme mostrado na Figura 1.10.

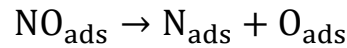
Figura 1.10: Representação esquemática das ligações do complexo Metal-COFonte: (ATKINS *et al.*, 2011)

De modo geral, no processo de redução catalítica de NO com CO, o cátion metálico atua no mecanismo da reação sofrendo oxidação por parte do NO, sendo reduzido pelo CO, devido à transferência de oxigênio para este último. Sendo assim, o comportamento do catalisador metálico está diretamente associado com: o estado de oxidação do metal; a afinidade do metal em adsorver NO; a tendência do metal em ser oxidado pelo NO e reduzido pelo CO (ZHANG *et al.*, 2006b).

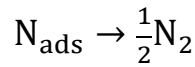
O mecanismo da reação de NO com CO é bastante complexo. Entretanto, a literatura tem sugerido que, na primeira etapa da reação, ocorre a adsorção das moléculas de NO na superfície do catalisador e logo em seguida a dissociação em oxigênio e nitrogênio atômicos, seguida da formação de N₂. Na segunda etapa, moléculas de CO adsorvem na superfície do catalisador e reagem com o oxigênio atômico e/ou da rede cristalina gerando CO₂, conforme apresentado nas Equações de 1.18 a 1.23 (LEONTIOU, LADAVOS e POMONIS, 2003).



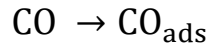
Eq. 1.18



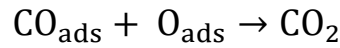
Eq. 1.19



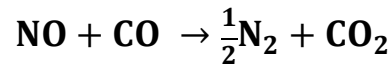
Eq. 1.20



Eq. 1.21



Eq. 1.22



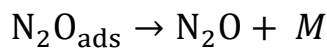
Eq. 1.23

Conforme mencionado anteriormente, no processo catalítico de redução de NO com CO a principal espécie formada é o nitroxil (NO^-), que por sua vez é mais reativa que o NO. Além disso, a ligação N–O da espécie nitroxil é mais fraca, o que favorece a dessorção dos óxidos de nitrogênio (ZHANG *et al.*, 2006b).

Em vários trabalhos, a formação de N_2O como intermediário indesejado na redução de NO com CO é observada (GAO *et al.*, 2011; LV *et al.*, 2013). O surgimento deste interferente é favorecido em baixas temperaturas, devido ao fato de que, nestas condições a adsorção tanto de NO quanto de CO ocorrem de maneira muito lenta, e a maior parte do NO adsorvido tende a formar N_2O conforme as equações 1.24 e 1.25, em que M representa o sítio metálico.



Eq. 1.24



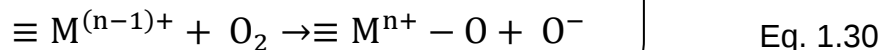
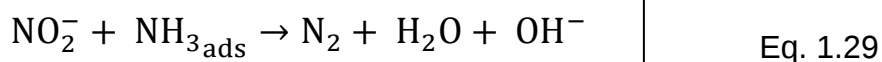
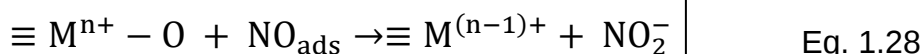
Eq. 1.25

Shelef e Otto (1968, *apud* SIERRA-PEREIRA, 2012) afirmam que a redução de N_2O a N_2 com CO em baixas temperaturas apresenta uma elevada energia de ativação e é considerada como fase limitante da redução de NO a N_2 . Além disto, London e Bell (1973, *apud* SIERRA-PEREIRA, 2012) reportam que a formação de N_2O é favorecida quando o tempo de contato da mistura de reagentes com o leito catalítico é diminuído, ou quando a concentração de CO está acima ou abaixo da proporção requerida, uma vez que tanto o NO quanto o CO competem pelos mesmos sítios ativos. Entretanto, mesmo sendo mais estável que o NO (em baixas

temperaturas), o N_2O se decompõe em temperaturas superiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$ (XIAOYUAN *et al.* 2004).

1.3.1.2 Mecanismo de redução de NO com NH_3

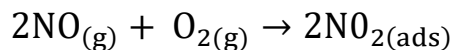
A literatura tem reportado dois tipos de mecanismo possíveis para explicar a redução catalítica seletiva de NO com NH_3 por óxidos metálicos. O primeiro segue o modelo reacional de Langmuir-Hinshelwood (L-H), que se baseia na adsorção das espécies de NO e NH_3 na superfície do catalisador. Este mecanismo é descrito pelas equações de 1.26 a 1.30.



O mecanismo L-H leva em consideração que, mediante a interação com sítios ácidos do catalisador (de Lewis e/ou Brønsted) a amônia pode adsorver de forma coordenada (NH_3) ou na forma iônica (NH_4^+) (Eq. 1.26). Também o NO adsorve na superfície do catalisador (Eq. 1.27), e este, ao ser oxidado pelos cátions metálicos (M^{n+}) do catalisador, se converte em NO_2^- (Eq. 1.28). Por último, os íons nitritos são reduzidos pela amônia adsorvida levando à formação das espécies N_2 e H_2O (Eq. 1.29). Os cátions metálicos são então reoxidados (Eq. 1.30) restabelecendo o balanço de carga (BUSCA *et al.*, 1998; KIJLSTRA *et al.*, 1997).

SHU *et al.* (2014), ao investigarem o mecanismo da SCR de NO com NH_3 pelo Fe/TiO_2 dopado com W^0 , reportaram que a adsorção simultânea de NO e O_2 pode ocorrer promovendo a formação de dióxido de nitrogênio (NO_2) adsorvido na superfície do catalisador. Este por sua vez, juntamente com a amônia adsorvida

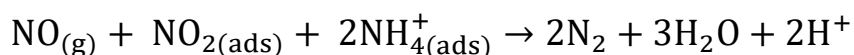
(NH₃ ou NH₄⁺), reage com NO gasoso levando à redução para N₂ e H₂O, conforme descrito nas Equações 1.31 a 1.33.



Eq. 1.31

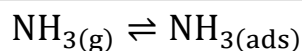


Eq. 1.32

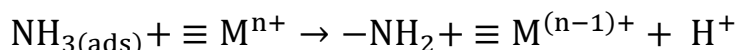


Eq. 1.33

O segundo mecanismo proposto na literatura segue o modelo reacional de Eley-Rideal (E-R), que se baseia na adsorção do NH₃ sobre a superfície do catalisador promovendo a ativação catalítica. Este mecanismo está descrito nas Equações de 1.34 a 1.37.



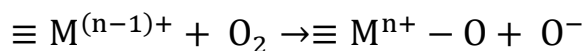
Eq. 1.34



Eq. 1.35



Eq. 1.36



Eq. 1.37

O mecanismo E-R propõe que o NH₃ é adsorvido pelo catalisador (Eq. 1.34) e é reduzido pelos metais formando espécies aminas (-NH₂) (Eq. 1.35), promovendo assim uma ativação do catalisador. Esta espécie ativada reage com o NO gasoso formando o composto nitrosamida (NH₂NO), que é facilmente reduzido a N₂ e H₂O (Eq. 1.36). Os cátions metálicos são reoxidados de forma semelhante ao descrito no processo L-H (KIJLSTRA *et al.*, 1997; YANG *et al.*, 2011).

1.4 OBJETIVO GERAL

Este estudo visou a síntese da perovskita de estanho de cálcio (CaSnO₃) dopado com os metais de transição, Fe³⁺, Co²⁺ ou Cu²⁺, pelo método *Pechini*-modificado, para aplicação na fotodegradação do corante azo Amarelo Ouro

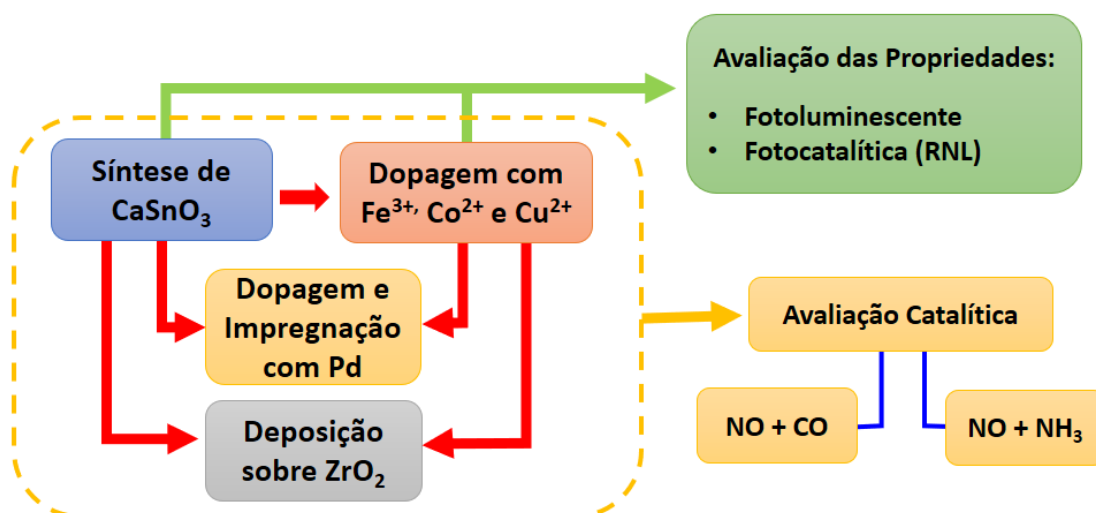
Remazol (RNL) e como catalisador, mássico, dopado ou impregnado com Pd ou suportado em ZrO_2 , na redução catalítica de NO com CO e NO com NH_3 .

1.5 ORGANIZAÇÃO DA TESE

De modo a favorecer uma melhor sistematização e compreensão dos resultados, este trabalho foi dividido em três partes. Na primeira parte, Capítulo 2, foi descrita a síntese e caracterização do CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}). Os materiais foram obtidos pelo método *Pechini*-modificado e caracterizados de modo a verificar a ordem, a longo e a curto alcance, devido ao método de síntese e aos dopantes.

Na segunda parte, Capítulo 3, foram avaliados os testes fotocatalíticos dos pós de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}) na fotodegradação do corante azo Amarelo Ouro Remazol. O estudo foi realizado baseado na comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis do corante antes e após os ensaios fotocatalíticos. Buscou-se associar os resultados fotocatalíticos e de adsorção com os espectros de emissão fotoluminescente e com o potencial hidrogeniônico do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) das perovskitas.

A última etapa, Capítulo 4, apresenta os resultados da avaliação catalítica das perovskitas de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}), mássicas, depositadas em ZrO_2 ; $\text{Ca}_{0,99}\text{Sn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$, Pd/ CaSnO_3 e Pd/ $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Cu^{2+}), na redução catalítica de NO com CO e NO com NH_3 .



CAPÍTULO 2

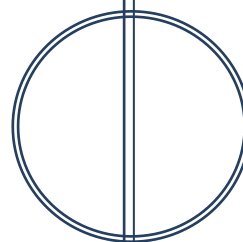
Síntese e Caracterização de Estanatos de Cálcio Dopados

($\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} ou Cu^{2+})

*"O conhecimento da natureza é o caminho para
a admiração do Criador"*

Justus von Liebig (1803-1873)

(Tradução de Jörg Gutzwiller, in: *Das Herz, etwas zu wagen*, 2000).



2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESTANATOS DE CÁLCIO DOPADOS ($\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} ou Cu^{2+})

2.1 INTRODUÇÃO

O CaSnO_3 , com estrutura perovskita, tem conquistado grande espaço no estudo de suas propriedades, pois trata-se de um excelente semicondutor com características dielétricas, que oferece um campo vasto de aplicações tecnológicas, tais como fabricação de sensores e capacitores termicamente estáveis. Além disto, já é possível encontrar na literatura a aplicação do CaSnO_3 na produção de eletrodos de baterias de íon lítio (KIM *et al.*, 2014).

Do ponto de vista catalítico, a boa performance das perovskitas está associada com os defeitos estruturais provenientes das vacâncias catiônicas e aniônicas, por haver excesso ou ausência de oxigênio. Outro fator deve-se às propriedades redox originadas pela coexistência de, no mínimo, dois estados de oxidação dos íons dos metais de transição (DAI *et al.*, 2004).

A substituição parcial dos cátions Ca^{2+} ou Sn^{4+} por íons de metais de transição ou terras raras, por exemplo, conduzem à formação de defeitos estruturais, tais como defeitos catiônicos e vacâncias de oxigênio. A coexistência de defeitos estruturais e inserção do metal de transição, com diferentes estados de oxidação, são responsáveis por boas eficiências catalíticas em estانات dopados, o que têm sido atribuídos à redutibilidade destes óxidos (KATIO *et al.*, 2004; DAI *et al.*, 2004).

Diversos trabalhos têm investigado a dopagem do CaSnO_3 com íons de metais terras raras, tais como: Eu^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} e La^{3+} (XIE *et al.*, 2016; STANULIS *et al.*, 2016; GORDO *et al.*, 2015; KARABULUT *et al.*, 2014; PANG *et al.*, 2011). A maioria destes trabalhos avaliaram a influência destes dopantes nas propriedades luminescentes destes novos materiais.

Até onde nosso conhecimento alcança, nenhum trabalho foi reportado quanto à dopagem do CaSnO_3 com metais da série de transição. Desta forma, em consonância com as conhecidas propriedades catalíticas e fotocatalíticas do Fe_2O_3 (MACHALA, ZBORIL e GEDANKEN, 2007; MISHRA e CHUN, 2015), CoO (DENG e TUYSUZ, 2014) e CuO (UMADEVI e CHRISTY, 2013), decidimos investigar a

dopagem do CaSnO_3 com os íons Fe^{3+} , Co^{2+} e Cu^{2+} , visando promover a descoberta de novos materiais com potencial para a aplicação na fotodegradação de corantes têxteis e na catálise para o abatimento de óxidos de nitrogênio.

2.1.1 Métodos de síntese

Estanatos de metais alcalinos terrosos com estrutura perovskita têm sido sintetizados por vários métodos. A Tabela 2.1 apresenta alguns exemplos destas perovskitas sintetizadas por diversos métodos de síntese, evidenciando os precursores utilizados, o tempo de síntese e a temperatura de calcinação.

Tabela 2.1: Estanatos de metais alcalinos terrosos sintetizados por diversos métodos de síntese

Estanato	Método	Precursores	T (°C)	t (h)	Ref.
BaSnO_3	Estado Sólido	SnO_2 e $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	1000	36	[a]
BaSnO_3	Precipitação	SnCl_4 e $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	600	48	[b]
SrSnO_3	Precursores Peróxidos	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ e SnCl_4	700	78	[c]
SrSnO_3	Microemulsão	SnCl_4 e $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	650	60	[d]
SrSnO_3	<i>Pechini</i>	Sn (metálico) e $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	800	6h	[e]
CaSnO_3	Sol-gel	SnCl_2 e CaCO_3	800	25	[f]
$\text{CaSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$	Coprecipitação	CaCl_2 , Na_2SnO_3	800	11	[g]
CaSnO_3	Hidrotermal	CaCl_2 e SnCl_4	800	30	[h]
MSnO_3 (M = Ca, Sr e Ba)	SHS	Sn (metálico), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1100	44	[i]
MSnO_3 (M = Ca, Sr e Ba)	Hidrotermal de micro-ondas	NaSnO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	800	18	[j]

T = Temperatura de calcinação; t = tempo total de síntese.

[a] AZAD e HON, 1998; [b] TAO et al., 2000; [c] LEE et al., 2012; [d] AHMED et al., 2012; [e] LUCENA et al., 2013a; [f] SHARMA et al., 2002; [g] CHEN et al., 2010; [h] WANG et al., 2009; [i] AZAD et al., 2000; [j] WANG et al., 2014

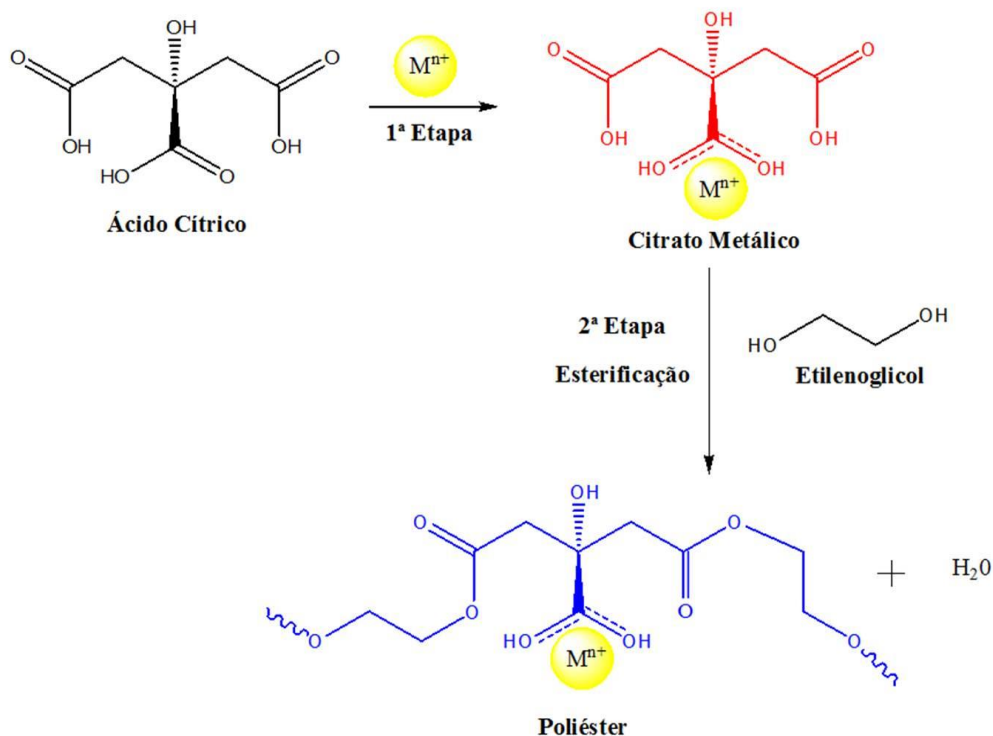
2.1.1.1 Método Pechini-modificado

O Método *Pechini*⁶ é derivado do processo sol-gel e foi patenteado em 1967. A técnica baseia-se na formação de quelatos entre os íons metálicos com um ácido hidroxicarboxílico (PECHINI, 1967).

⁶ Maggio Pechini nasceu em 01 de maio de 1922 nos Estados Unidos. Foi o inventor do método Pechini, patenteando a síntese de titanatos e niobatos de metais alcalinos.

Neste processo, o ácido cítrico é bastante utilizado por formar quelatos estáveis com um grande número de 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 hidroxil-álcool em sua estrutura. 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. Na Figura 2.1 são mostradas as reações orgânicas envolvidas no processo de síntese pelo método *Pechini*.

Figura 2.1: Reações orgânicas envolvidas no processo dos precursores poliméricos



Fonte: Adaptado (JANA *et al.*, 2010)

As relações ácido cítrico/metálico ($AC:M^{n+}$) e ácido cítrico/etilenoglicol ($AC:EG$) são fatores importantes na síntese de óxidos metálicos pelo método *Pechini*. 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.

Alguns trabalhos na literatura têm reportado a síntese de estannatos de metais alcalinos terrosos com estrutura perovskita pelo método *Pechini* (KAKIHANA e YOSHIMURA 1999; ZHANG, LEE e LIU, 2002; ALVES *et al.*, 2007; FU *et al.*, 2007; MOSQUERA *et al.*, 2007; NASCIMENTO *et al.*, 2008; BELTRAN *et al.*, 2010; MUÑOZ, PONCE e PÁEZ, 2015). Os trabalhos supracitados utilizaram $SnCl_2$ como sal precursor na preparação de citrato de estanho. Contudo, a utilização do precursor não favoreceu a otimização da síntese devido à difícil eliminação de cloretos residuais gerados na produção do citrato de estanho, requerendo excessivas lavagens, o que acarreta em um grande consumo de água destilada, além de promover mais etapas operacionais e extenso tempo de síntese.

No tocante à síntese de $CaSnO_3$ pelo método *Pechini*, nosso grupo de pesquisa avaliou a síntese desta perovskita utilizando $SnCl_2$ e diferentes precursores de cálcio ($CaCl_2$, $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $CaCO_3$ e $Ca(NO_3)_2$) (ALVES *et al.*, 2007). No entanto, os difratogramas de raios-X dos materiais não mostraram elevada cristalinidade, sendo observadas diversas fases secundárias, tais como: Ca_2SnO_4 , SnO , $CaCO_3$ e CaO .

Nesta perspectiva, reportamos uma nova rota de síntese do $SrSnO_3$ partindo do $Sn(NO_3)_4$, tendo Sn metálico como precursor (LUCENA *et al.*, 2013a). Os resultados mostraram que $SrSnO_3$ obtido por esta rota proporcionou a formação de um material com maior organização a curto alcance, levando a um valor de *band gap* mais elevado do que os relatados na literatura, além de uma redução significativa na formação de fase secundária ($SrCO_3$), quando comparado com o obtido a partir do cloreto de estanho. Além disso, a modificação na síntese eliminou a etapa de lavagem do citrato de estanho e reduziu significativamente o tempo de síntese, de 30 dias para menos de 8 h.

2.2 OBJETIVO

Nesta etapa foram sintetizadas perovskitas de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$), pelo método *Pechini*-modificado, com a finalidade de investigar:

- ☞ A decomposição térmica dos pós precursores de CaSnO_3 com e sem os metais dopantes;
- ☞ A organização estrutural a longo alcance dos catalisadores pela técnica de difração de raios-X, investigando os parâmetros de rede, volume da célula unitária e distorções estruturais;
- ☞ A organização estrutural a curto alcance dos materiais pelas técnicas de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia Raman;
- ☞ A área superficial específica pela técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio usando o método de BET;

2.3 EXPERIMENTAL

Nesta seção serão apresentados os reagentes, procedimentos, equipamentos e técnicas utilizadas para a síntese e caracterização das perovskitas de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$).

2.3.1 Síntese do CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$)

As perovskitas de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) foram obtidas em uma única etapa de síntese. Neste trabalho, os materiais foram sintetizados pelo método *Pechini*-modificado. Na Tabela 2.2, são apresentados os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 2.2: Reagentes utilizados no processo de síntese dos catalisadores

Reagente	Formula Química	Pureza (%)	Fabricante
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99,5	Cargill
Ácido Nítrico	HNO_3	65,0	Vetec
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	99,5	Vetec
Estanho Metálico	Sn	99,0	Vetec
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	28-30	Vetec
Nitrato de Cálcio	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	99,0	Vetec
Nitrato de Cobalto	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98,0	Vetec
Nitrato de Cobre	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	99,0	Vetec
Nitrato de Ferro	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	99,5	Vetec

O método de síntese partiu da reação entre estanho metálico e ácido nítrico, conforme a metodologia descrita na literatura (LUCENA *et al.*, 2013a). As quantidades dos reagentes utilizados, tendo como objetivo a obtenção de 1,0 g das perovskitas, estão dispostas na Tabela 2.3.

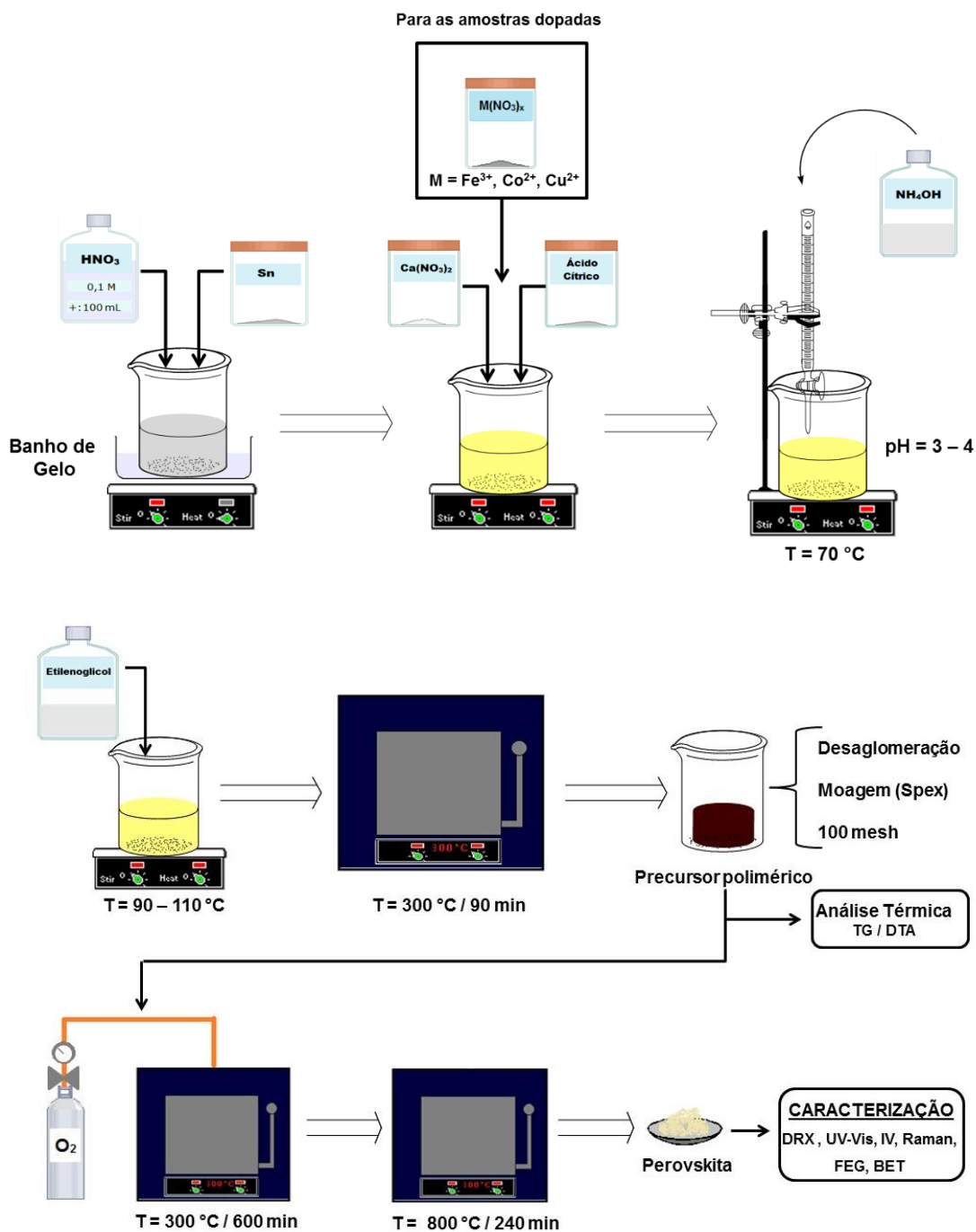
Tabela 2.3: Quantidade de reagentes utilizados na síntese de 1 g das perovskitas

Reagentes	Perovskitas			
	$CaSnO_3$	$Ca_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$	$Ca_{0,9}Sn_{0,9}Co_{0,1}O_{3-\delta}$	$Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-\delta}$
Sn (metálico)	0,5741 g	0,5437 g	0,5429 g	0,5416 g
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	1,1420 g	0,8069 g	1,0800 g	1,0774 g
Ácido cítrico	5,5746 g	5,5733 g	5,5645 g	5,5516 g
Etilenoglicol	3,7164 g	3,7155 g	3,7097 g	3,7010 g
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	-	0,2056 g	-	-
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	-	-	0,1479 g	-
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	-	-	-	0,1225 g

Para a síntese do $CaSnO_3$, $Sn_{(s)}$ foi adicionado a 100 mL de uma solução de HNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sob resfriamento em banho de gelo e agitação magnética, por aproximadamente 3 h, até a total dissolução do estanho. A esse sistema, foram adicionados $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (proporção molar de 1:1 cálcio-estanho) e, em seguida, ácido cítrico, com proporção molar de 3:1 (ácido cítrico-metal), sendo a temperatura elevada para $70 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo sob agitação por 20 min. O pH da solução foi ajustado entre 3 e 4 pela adição de NH_4OH . Posteriormente, foi adicionado

etilenoglicol (proporção molar 60:40, ácido cítrico/etilenoglicol). A temperatura do sistema foi ajustada para o valor entre 90-110 °C, de modo a favorecer o processo de polimerização. Após a redução a 1/3 do volume inicial, a resina polimérica foi calcinada a 300 °C/ 90 min sob taxa de aquecimento de 10 °C/ min para obtenção de um pó precursor. O material foi desaglomerado, moído em moinho do tipo Spex (modelo 800 M) por 15 min e peneirado em 100 mesh. O precursor polimérico foi calcinado à temperatura de 300 °C/ 600 min sob taxa de aquecimento de 1 °C/ min em atmosfera oxidante (O₂) para eliminação parcial do carbono. Cerca de 10 mg deste pó foi submetida à análise térmica TG/DTA para avaliação da evolução térmica do material. Por fim, o pó foi submetido à calcinação a 800 °C/ 240 min em atmosfera de ar sob taxa de aquecimento 10 °C/ min para formação da fase perovskita desejada.

Para obtenção do Ca_{0,9}Sn_{0,9}M_{0,1}O_{3-δ} (M = Fe³⁺, Co²⁺, Cu²⁺), o procedimento utilizado foi semelhante ao descrito para a obtenção do CaSnO₃, sendo que antes da adição do nitrato de cálcio, foram adicionados os nitratos dos respectivos dopantes e o ácido cítrico, que permaneceram sob agitação por 10 min. Só após este tempo foi adicionado o nitrato de cálcio. Baseado em estudos anteriores, optou-se por trabalhar com a dopagem obedecendo à proporção de 10% com relação à quantidade de Sn⁴⁺ e Ca²⁺, gerando materiais com estequiometria Ca_{0,9}Sn_{0,9}M_{0,1}O_{3-δ}. Por este método de síntese, o rendimento isolado médio foi de 85%. A Figura 2.2 ilustra o procedimento experimental utilizado.

Figura 2.2: Fluxograma para obtenção do CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$)

Fonte: Própria.

Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia Raman e análise de área superficial específica (S_{BET}).

2.3.2 Equipamentos e Técnicas

2.3.2.1 Análise Térmica (TG/DTA)

As medidas termogravimétricas (TG) e análise térmica diferencial (DTA) dos pós precursores de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) pré-calcinados a 300 °C por 10 h em O_2 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 TG/DTA foram utilizados, aproximadamente, 10 mg dos pós precursores 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.

2.3.2.2 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 Difratorômetro 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 $2\theta = 15 - 80^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de passo de 2 segundos.

2.3.2.2.1 Largura a meia altura (FWHM)

Os valores de FWHM (do inglês, *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.

2.3.2.2.2 Parâmetros de rede e cálculo dos ângulos de inclinação

O cálculo dos parâmetros de rede da fase ortorrômbica da perovskita CaSnO_3 foi realizado pelo método dos mínimos quadrados utilizando o Programa Rede 93 – desenvolvido na UNESP (Araraquara-SP). Os planos de difração foram indexados de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 77-1797 para CaSnO_3 ortorrômbico.

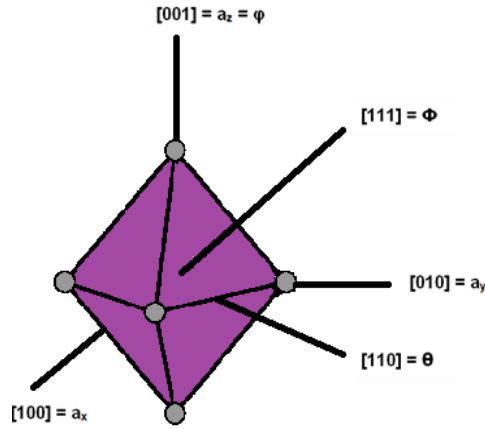
Para o cálculo dos ângulos de inclinação entre os octaedros (Φ, φ, θ) foram utilizadas as equações 2.1, 2.2 e 2.3, referentes às direções [111], [001] e [110], respectivamente (Figura 2.3).

$$\cos\Phi = \frac{\sqrt{2}a^2}{bc} \quad (2.1)$$

$$\cos\varphi = \frac{\sqrt{2}a}{c} \quad (2.2)$$

$$\cos\theta = \frac{a}{b} \quad (2.3)$$

Figura 2.3: Ângulos de rotação em octaedros de perovskitas (ortorrômico)



Fonte: (MITCHELL, 2002)

2.3.2.2.3 Volume da célula unitária (V) e tamanho de cristalitos

O volume da célula unitária foi calculado a partir da equação 2.4 e dos valores dos parâmetros de rede obtidos pelo programa Rede 93.

$$V = a \cdot b \cdot c \quad (2.4)$$

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. 2.5).

$$TC = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.5)$$

Onde: TC = tamanho de cristalitos; λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada (1,54060 Å); θ = ângulo de difração de Bragg; β = valor da FWHM do pico mais intenso, a qual é corrigida pela Eq. 2.6:

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (2.6)$$

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

2.3.2.3 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e visível (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.

O cálculo do *band gap* foi realizado a partir das curvas de reflectância difusa de acordo com o método proposto por Tauc (1972), Davis e Mott (1970). Para isto utilizou-se a função de Kubelka-Munk descrita matematicamente pela Equação 2.7:

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (2.7)$$

Onde: h é a constante de Planck; ν é a frequência de vibração; α é coeficiente de absorção; A é a constante de proporcionalidade e E_g é a energia do *band gap*. Os valores do expoente n denotam a natureza da transição das amostras. Neste trabalho, o valor de n utilizado foi $\frac{1}{2}$, o que corresponde as transições diretas permitidas.

2.3.2.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Com a finalidade de avaliar bandas vibracionais referentes aos modos das ligações M-O, 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 misturado 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.

2.3.2.5 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas com objetivo de identificar modos vibracionais e avaliar a organização dos materiais 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 térmicas, as caracterizações por difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, ultravioleta visível e Raman foram realizadas no Núcleo de Pesquisa em Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM) do departamento de Química do CCEN na UFPB.

2.3.2.6 Área superficial específica (S_{BET})

Com o objetivo de avaliar a área superficial específica dos materiais, foram realizadas determinações em um analisador modelo ASAP 2420 da Micromeritics, partindo das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K. Foi realizado um pré-tratamento nas amostras a 150 °C / 2 h com fluxo de N_2 ultra-seco. O cálculo da área superficial (S_{BET}) foi realizado pelo método de Stephen Brunauer⁷, Paul Hugh

⁷ Stephen Brunauer nasceu na Hungria em 12 de fevereiro de 1903 e emigrou para EUA em 1921. Tornou-se presidente do departamento de química da Universidade Clarkson, em 1965, e o primeiro diretor do Instituto Clarkson de colóide e química de superfície.

Emmett⁸ e Edward Teller⁹ (BET) (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938) considerando os dados de fissisorção de nitrogênio, utilizando a regressão linear a partir do gráfico de $1/v[(p/p_0)-1]$ vs (p/p_0) e a expressão matemática descrita por BET. (CLAUSEN e FABRICIUS, 2000).

$$\frac{1}{V [(P_0-P)-1]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (2.8)$$

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.

O Tamanho de partículas (T_P) foi calculado mediante a Equação 2.9.

$$T_P = \frac{6}{\rho \cdot S_{BET}} \quad (2.9)$$

Sendo:

ρ = densidade teórica do CaSnO_3 ($5,527 \text{ g cm}^{-3}$); S_{BET} = área superficial em g.m^2 .

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

⁸ Paul Hugh Emmett nasceu no dia 12 de setembro de 1900 em Portland. Emmett se tornou presidente do Departamento de Engenharia Química da Universidade Johns Hopkins.

⁹ Edward Teller foi um físico nuclear húngaro que nasceu 15 de janeiro de 1908. Recebeu o Prêmio Albert Einstein, o Prêmio Enrico Fermi e a Medalha Nacional de Ciência. Foi membro da Academia de Artes e Ciências dos Estados Unidos, da Associação Americana para o Avanço da Ciência, e da American Nuclear Society.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados provenientes da síntese e caracterização das perovskitas de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}).

2.4.1 Avaliação Térmica

Análises termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) foram realizadas com o objetivo de avaliar a decomposição térmica e a estabilidade dos pós precursores. De modo a promover uma melhor compreensão do processo, as curvas TG foram analisadas em paralelo com as curvas DTA.

As curvas dos pós precursores dos materiais, calcinados a 300 °C/ 90 min, são mostrados na Figura 2.4 e os percentuais de perda de massa em cada evento térmico são apresentados na Tabela 2.4.

Figura 2.4: Curvas TG e DTA, obtidas em ar sintético, dos pós precursores de CaSnO_3 , $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ calcinados a 300 °C / 90 min.

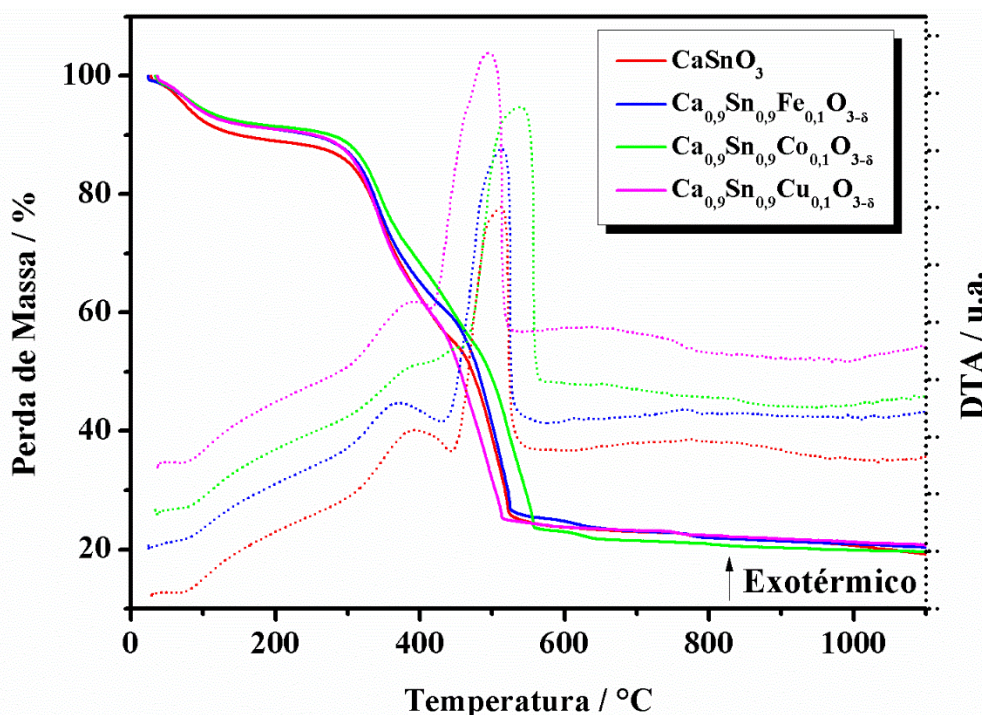


Tabela 2.4: Perda de massa das amostras dos precursores calcinados a 300 °C / 10 h

Sistema	Evento	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Temperatura de pico no DTA (°C)
CaSnO ₃	1°	27-210	11	78 (endo)
	2°	210-660	62	390 (exo)
	3°	660-1200	2	512 (exo)
Ca _{0,9} Sn _{0,9} Fe _{0,1} O _{3-δ}	1°	27-210	9	79 (endo)
	2°	210-577	67	365 (exo)
	3°	577-1200	1	513 (exo)
Ca _{0,9} Sn _{0,9} Co _{0,1} O _{3-δ}	1°	27-210	9	81 (endo)
	2°	210-587	68	381 (exo)
	3°	587-1200	2	539 (exo)
Ca _{0,9} Sn _{0,9} Cu _{0,1} O _{3-δ}	1°	27-210	9	81 (endo)
	2°	210-530	66	382 (exo)
	3°	530-1200	1	494 (exo)

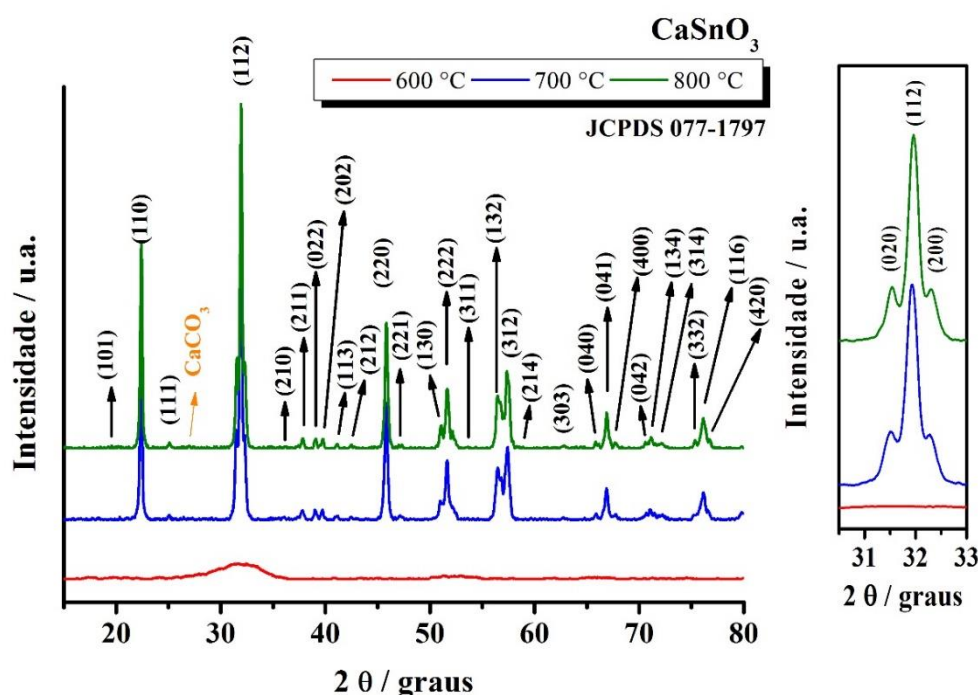
As curvas (TG/ DTA) apresentaram três etapas. A primeira (endotérmica) corresponde à desidratação e dessorção de gases adsorvidos na superfície do material. A segunda etapa (exotérmica) está associado à combustão da matéria orgânica presente, levando à formação de CO, CO₂ e H₂O, característico deste método de síntese, conforme reportado na literatura (OLIVEIRA *et al.*, 2013; MAUL *et al.* 2011; VIEIRA *et al.*, 2011). A terceira etapa (exotérmica) é devido à eliminação lenta e contínua de material residual, podendo estar sobreposto à eliminação de carbonatos. Em comparação com CaSnO₃ não dopado, as temperaturas de pico na DTA, referente a 2° e 3° etapas (300 – 600 °C), das amostras Ca_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-δ}, Ca_{0,9}Sn_{0,9}Co_{0,1}O_{3-δ} e Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-δ}, sofreram deslocamentos. Este comportamento pode ser atribuído à formação de diferentes complexos de citratos metálicos, resultando em diferentes energias de decomposição.

Oliveira *et al.* (2013) ao estudarem a evolução térmica dos pós precursores de SrSn_{1-x}Ti_xO₃ (0 ≤ x ≤ 1), sintetizados pelo método *Pechini*, verificaram que a introdução do metal dopante (Ti⁴⁺) promoveu um aumento no percentual de perda de massa referente ao segundo evento térmico. Os autores reportaram que as amostras ricas em Sn⁴⁺ dificultam a eliminação de matéria orgânica, podendo induzir à formação de compostos intermediários, conforme tem sido observado na literatura (CHO, JOHNSON e CONDRATE SR, 1990; FANG e TSAY, 2001).

2.4.2 Difração de Raios-X

A avaliação dos picos de difração permite avaliar a cristalinidade e a ordem a longo alcance dos materiais sintetizados. Na Figura 2.5 são apresentados os difratogramas do CaSnO_3 calcinados em diferentes temperaturas. Os picos de difração foram indexados de acordo com ficha cristalográfica JCPDS n° 77-1797 do estanato de cálcio ortorrômbico $Pbnm$ (62).

Figura 2.5: Difratogramas de raios-X do CaSnO_3 calcinado em diferentes temperaturas.



O difratograma do CaSnO_3 calcinado a 600 °C não apresentou picos de difração, indicando que nessa temperatura o sistema está desordenado a longo alcance. Para as amostras tratadas em 700 °C e 800 °C, os difratogramas mostraram picos característicos da perovskita, com elevada organização, sendo que a amostra calcinada a 800 °C apresentou uma melhor definição. Um pequeno pico (baixa intensidade) próximo de 27° refere-se à fase secundária CaCO_3 (JCPDS 76-0606).

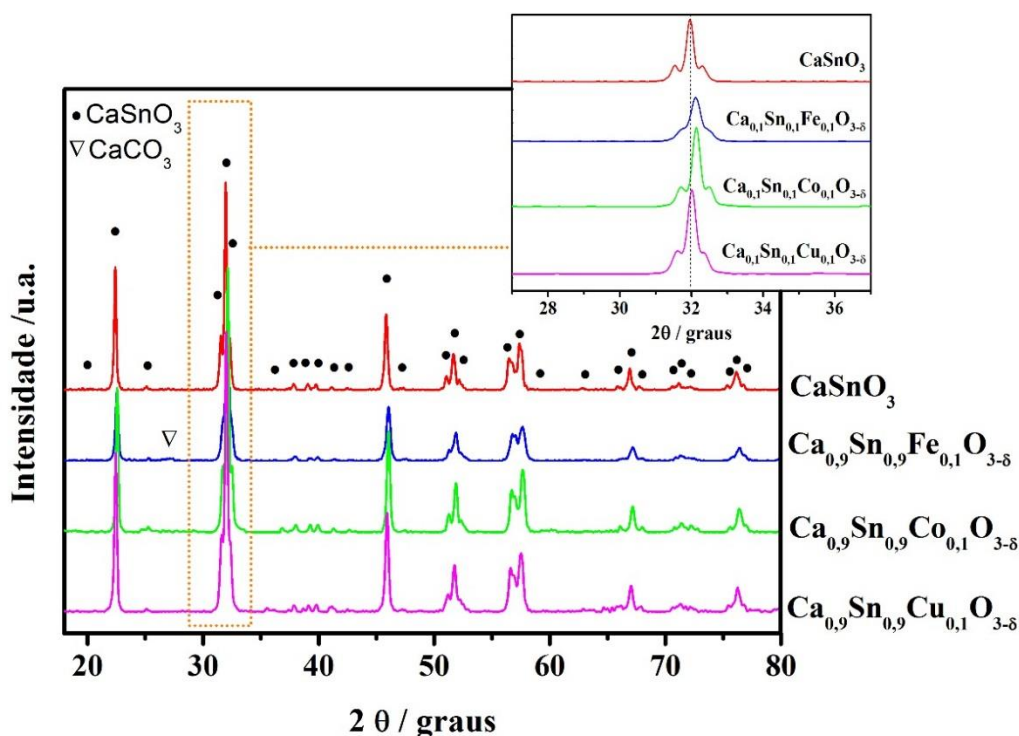
Estes resultados corroboram o trabalho de Alves *et al.* (2007), que ao estudarem a evolução da cristalização do CaSnO_3 , em função da temperatura de

calcinação, pelo método *Pechini* (usando SnCl_2 como precursor), verificaram que em temperaturas inferiores a 700°C o sistema apresentou-se amorfo.

No presente trabalho, o CaSnO_3 sintetizado pelo método *Pechini*-modificado mostrou elevada cristalinidade em temperaturas relativamente baixas ($700\text{-}800^\circ\text{C}$). De modo geral, em comparação com o material sintetizado por Alves *et al.* (2007), a nova rota de síntese favoreceu a obtenção de materiais com maior ordem a longo alcance e ausência das fases secundárias Ca_2SnO_4 , CaO e SnO . Estes resultados indicam que o método *Pechini*-modificado foi favorável à obtenção desta perovskita.

Na Figura 2.6, são apresentados os difratogramas dos sistemas $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$), calcinados a 800°C .

Figura 2.6: Difratogramas de raios-X do CaSnO_3 , $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ calcinados a 800°C / 4 h.



Para os sistemas dopados com os metais de transição, os difratogramas mostraram picos característicos da fase ortorrômbica do CaSnO_3 . Picos referentes a óxidos de metais de transição não foram observados. Ao ampliar a região entre $31^\circ\text{-}33^\circ$ (*insert* na Fig. 2.6) verificou-se um deslocamento dos ângulos de Bragg à direita do plano (112) do CaSnO_3 , sendo mais acentuado para as amostras de

$\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Este comportamento indica a substituição de Ca^{2+} e/ou Sn^{4+} pelos metais de transição.

A literatura mostra que alguns autores observaram esse mesmo fenômeno. Kotan *et al.* (2013) sintetizaram SrSnO_3 dopado com Tb^{3+} e verificaram o deslocamento nos picos de difração. Eles atribuíram este desvio à substituição do Sr^{2+} por Tb^{3+} . Oliveira *et al.* (2013) reportaram a síntese de pós de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ e observaram um deslocamento nos ângulos de Bragg para valores de θ mais elevados. Eles atribuíram esta modificação à introdução do Ti^{4+} na rede.

Na Tabela 2.5, são apresentados os valores dos parâmetros de rede, volume da célula unitária e ângulos de inclinação entre os octaedros das amostras sintetizadas.

Tabela 2.5: Parâmetros de rede, volume da célula unitária e ângulos de inclinação entre os octaedros das amostras de CaSnO_3 , $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

Sistema	T (°C)	Parâmetros de Rede (Å)				Ângulos de Inclinação (°)		
		a	b	c	V (Å ³)	Φ	φ	θ
CaSnO_3 Padrão*	-	5,53	5,68	7,91	248	80,0	65,1	13,1
CaSnO_3	700	5,53	5,69	7,89	248	80,0	65,0	13,6
CaSnO_3	800	5,53	5,68	7,91	248	80,0	65,1	13,2
$\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	800	5,51	5,66	7,88	246	79,9	65,0	13,2
$\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	800	5,51	5,66	7,87	245	79,9	65,1	13,2
$\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	800	5,52	5,67	7,89	247	80,0	65,2	13,2

* JCPDS 77-1797 (T = temperatura; V = volume da célula unitária)

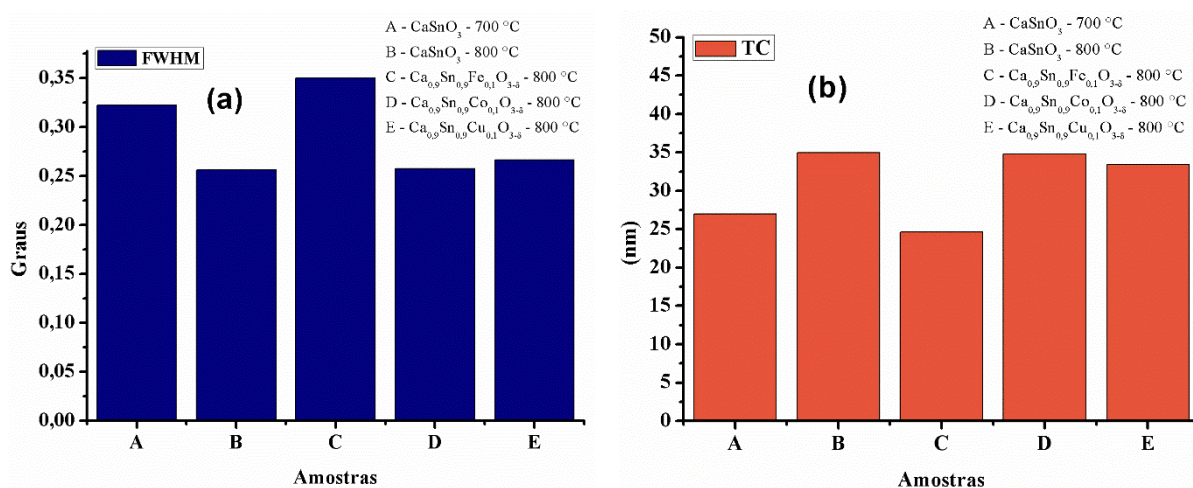
Fonte: Própria

Baseado nos dados apresentados na Tabela 2.5, os parâmetros de rede (a, b, c) das amostras dopadas com Fe^{3+} , Co^{2+} e Cu^{2+} apresentaram uma pequena diminuição em comparação com os parâmetros do CaSnO_3 , reduzindo, portanto, o volume da célula unitária. De acordo com Tarrida, Larguem e Madon (2009), a diminuição dos parâmetros de rede, a redução do volume da célula unitária e o aumento da distorção da estrutura da perovskita ABO_3 estão associadas com a

substituição do cátion do sítio A por outros cátions de menor raio iônico. Por outro lado, percebeu-se que os ângulos de inclinação entre os octaedros (Φ , φ , θ) não sofreram modificações significativas.

Na Figura 2.7, são apresentados os valores da largura a meia altura (FWHM) – obtidos pela deconvolução do pico referente ao plano (112) – e tamanho de cristalitos (TC) das perovskitas de CaSnO_3 , $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

Figura 2.7: (a) Valores de largura a meia altura (FWHM) e (b) tamanho de cristalitos (TC) das amostras de CaSnO_3 (700 °C), CaSnO_3 , $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ calcinadas a 800 °C.



De acordo com a Figura 2.7, a amostra de CaSnO_3 calcinada em 700 °C apresentou valor de FWHM (0,3224°) maior que a amostra de CaSnO_3 calcinada em 800 °C (0,2562°), uma diferença de 20,5%. Como era de se esperar, a temperatura de calcinação gerou uma maior organização a longo alcance na amostra de CaSnO_3 , já que o aumento na temperatura favorece uma maior mobilidade aos átomos dentro da rede cristalina, proporcionando o aumento e a organização dos cristais.

Avaliando a influência do dopante na ordem a longo alcance dos materiais sintetizados na temperatura de 800°C, percebeu-se que as amostras de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ apresentaram um pequeno aumento nos valores de FWHM em comparação com CaSnO_3 (800°C), sendo que para a amostra

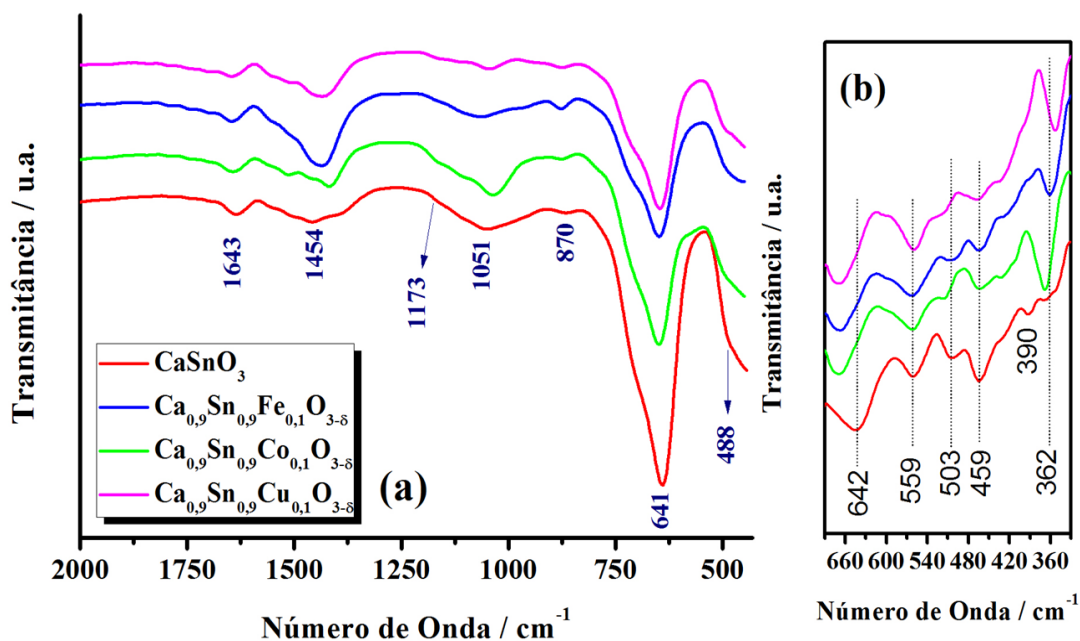
dopada com Fe^{3+} ($\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$) a discrepância é bastante expressiva, tendo uma diferença de 36,6%. De acordo com estes resultados, a introdução do íon Fe^{3+} promoveu uma desordem a longo alcance no CaSnO_3 .

Semelhante ao que foi observado para o FWHM, os tamanhos de cristalitos (TC) das amostras dopadas apresentaram valores ligeiramente inferiores ao do CaSnO_3 calcinado em 800 °C, exceto para a amostra dopada com ferro.

2.4.3 Espectroscopia de Infravermelho

Mediante a avaliação do espectro de absorção na região do infravermelho é possível identificar algumas vibrações características das perovskitas, além de indicações quanto a simetria do material. Na Figura 2.8 são apresentados os espectros de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) a 800°C obtidos em KBr (a) e nujol (b).

Figura 2.8: Espectros vibracionais na região do infravermelho de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) calcinados a 800 °C obtidos em KBr (a) e nujol (b).



A perovskita ABO_3 perfeitamente cúbica ($Pm3m$) apresenta quatro modos vibracionais no infravermelho cuja representação irreduzível é dada por $\Gamma_{IV} = 3T_{1u} + T_{2u}$. Dentre estes, os três modos vibracionais T_{1u} são opticamente ativos e o modo T_{2u} opticamente inativo no infravermelho. Karlsson *et al.* (2008) reportam que os três modos vibracionais ativos são triplamente degenerados dos quais ν_1 é atribuído ao modo de rede A- BO_3 (80-140 cm^{-1}); ν_2 é atribuído ao modo de deformação O-B-O (170-280 cm^{-1}) e ν_3 é atribuído ao modo de estiramento B-O (490-680 cm^{-1}). Para perovskitas com distorções estruturais, o modo T_{2u} pode tornar-se ativo gerando um espectro com bandas mais alargadas ou ombros. Desta maneira, espectros de infravermelho podem informar a respeito da ordem a curto alcance da rede cristalina (LIU *et al.*, 2006).

Enquanto compostos com estrutura perovskita cúbica apresentam o modo ν_3 em torno de 500 cm^{-1} (banda bem definida), nas perovskitas tetragonais, ocorre um deslocamento desta banda para regiões de maiores frequências, além do surgimento de ombros. Na estrutura ortorrômbica ν_3 surge em torno de 660 cm^{-1} associada a um ombro em frequências mais baixas (LAST, 1957), conforme mostrado na Tabela 2.6.

Tabela 2.6: Modos vibracionais ν_3 de diferentes estruturas perovskitas

Perovskita	Estrutura	ν_3 (cm^{-1})
BaTiO ₃	Cúbica	495
BaTiO ₃	Tetragonal	517 e 495
BaTiO ₃	Ortorrômbica	520 e 495 _(ombro)
KNbO ₃	Ortorrômbica	660 e 550 _(ombro)
CaNbO ₃	Ortorrômbica	675 e 510 _(ombro)

Fonte: Adaptado (RIBEIRO, 2011)

Ainda de acordo com a literatura, CaSnO_3 (com estrutura ortorrômbica) possui 25 modos ativos no infravermelho com $\Gamma_{IV} = 9B_{1u} + 9B_{2u} + 7B_{3u}$ (MAUL *et al.*, 2015). De modo geral, as vibrações dos estannatos (SnO_3^{2-}) produzem bandas com alta intensidade no infravermelho na região de 600-700 cm^{-1} (ALVES *et al.*, 2009; CHAO *et al.*, 2011; OUNI *et al.*, 2012).

Zheng *et al.* (2012), ao sintetizar CaSnO_3 pelo método *electrospinning* atribuíram os modos em 559 cm^{-1} , 643 cm^{-1} e 876 cm^{-1} às vibrações de estiramentos simétricos das ligações Sn-O, e os modos em 432 cm^{-1} e 501 cm^{-1} às vibrações simétricas do octedro SnO_6 . Segundo Karlsson *et al.* (2008), as bandas observadas nas regiões entre $300\text{--}440\text{ cm}^{-1}$ e entre $490\text{--}680\text{ cm}^{-1}$ estão associadas com o movimento torsional das ligações Sn-O₃ e com os estiramentos Sn-O, respectivamente.

Nakamoto (1996) reporta que os modos próximos de 1200 cm^{-1} estão associados com as vibrações do complexo metal-hidroxila (M-OH) e que as bandas de absorção referentes à deformação angular (H-O-H) da água ocorrem próximas de 1600 cm^{-1} . Segundo o autor, vibrações referentes aos grupos carbonatos (CO_3^{2-}) são esperadas em 850 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} e 1470 cm^{-1} . Ouni *et al.* (2012), ao sintetizar a perovskita de $\text{Sr}_{1-x}\text{Er}_x\text{SnO}_{3-\delta}$ pelo método sol-gel, atribuíram os modos em 827 cm^{-1} , 1382 cm^{-1} e 1448 cm^{-1} às vibrações de grupos carbonatos.

No presente trabalho, os modos e as atribuições das perovskitas de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}) a $800\text{ }^\circ\text{C}$, obtidas em KBr e nujol, são apresentados na Tabela 2.7.

Tabela 2.7: Bandas e atribuições dos espectros de infravermelho do CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}) calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ obtidos em KBr e nujol.

	Banda (cm^{-1})	Atribuição	Ref.
CaSnO_3	362 ⁽⁺⁾ , 390 ⁽⁺⁾	Deformação O-Sn-O	[a]
	459 ⁽⁺⁾ , 503 ⁽⁺⁾ , 488 ^(#)	Estiramento do Octaedro SnO_6	[b,c]
	559 ⁽⁺⁾ , 642 ⁽⁺⁾ , 641 ^(#)	Estiramento simétrico Sn-O	[b,d]
	1173 ^(#)	Vibração M-OH	[e]
	870 ^(#) , 1051 ^(#) , 1454 ^(#)	Vibração de grupos CO_3^{2-}	[e,f]
	1643 ^(#)	Deformação angular da H_2O	[e,g]
$\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	362 ⁽⁺⁾	Deformação O-Sn-O	[a]
	464 ⁽⁺⁾ , 500 ⁽⁺⁾ , 497 ^(#)	Estiramento do Octaedro SnO_6	[b,c]
	563 ⁽⁺⁾ , 661 ⁽⁺⁾ , 647 ^(#)	Estiramento simétrico Sn-O	[b,d]
	1174 ^(#)	Vibração Me-OH	[e]
	877 ^(#) , 1070 ^(#) , 1440 ^(#)	Vibração de grupos CO_3^{2-}	[e,f]
	1648 ^(#)	Deformação angular da H_2O	[e,g]
$\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	369 ⁽⁺⁾	Deformação O-Sn-O	[a]
	460 ⁽⁺⁾ , 516 ⁽⁺⁾ , 497 ^(#)	Estiramento do Octaedro SnO_6	[b,c]
	560 ⁽⁺⁾ , 668 ⁽⁺⁾ , 648 ^(#)	Estiramento simétrico Sn-O	[b,d]
	1169 ^(#)	Vibração Me-OH	[e]
	871 ^(#) , 11034 ^(#) , 1416 ^(#)	Vibração de grupos CO_3^{2-}	[e,f]
	1643 ^(#)	Deformação angular da H_2O	[e,g]

Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-δ}	353 ⁽⁺⁾	Deformação O-Sn-O	[a]
	468 ⁽⁺⁾ , 508 ⁽⁺⁾ , 497 ^(#)	Estiramento do Octaedro SnO ₆	[b,c]
	558 ⁽⁺⁾ , 664 ⁽⁺⁾ , 647 ^(#)	Estiramento simétrico Sn-O	[b,d]
	1167 ^(#)	Vibração Me-OH	[e]
	874 ^(#) , 1042 ^(#) , 1434 ^(#)	Vibração de grupos CO ₃ ²⁻	[e,f]
	1645 ^(#)	Deformação angular da H ₂ O	[e,g]

+ Banda obtida em Nujol ; # Banda obtida em KBr

[a] GAO *et al.*, 2005; [b] ZHENG *et al.*, 2012; [c] SINGH *et al.*, 2008; [d] SANGEENTHA *et al.*, 2011;

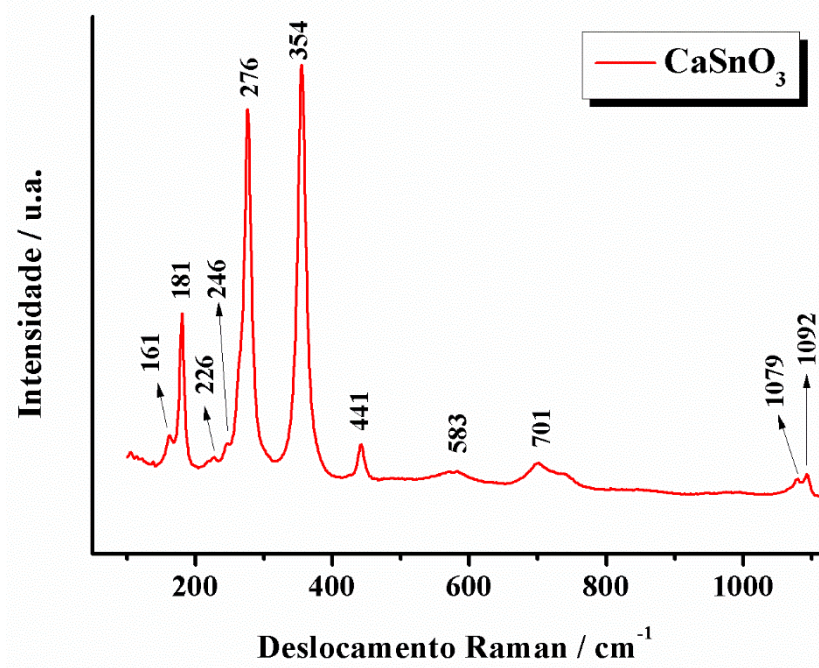
[e] NAKAMOTO, 1996; [f] ANDOULSI *et al.*, 2012; [g] VIEIRA, 2011.

De acordo com a Figura 2.8 e as atribuições mostradas na Tabela 2.7, verificou-se que os dados obtidos experimentalmente corroboram os dados da literatura. Para as amostras de CaSnO₃ dopadas com os metais de transição (Fe³⁺, Co²⁺ e Cu²⁺) verificou-se que o modo referente ao estiramento Sn-O (~640 cm⁻¹ em KBr) sofreu uma diminuição significativa na intensidade, além de um deslocamento sistemático para regiões de maiores comprimentos de onda. Esta mudança pode estar associada à presença de dois tipos de simetria em torno do Sn, indicando que a dopagem promove uma desorganização a curto alcance. Além disso, a banda referente à deformação O-Sn-O (~362 cm⁻¹ em nujol) sofreu deslocamento produzindo bandas com melhores definições. Também o modo em ~1450 cm⁻¹ (vibração de carbonatos) foi mais intensa para as amostras dopadas.

2.4.4 Espectroscopia Raman

A célula unitária da perovskita ortorrômbica (*Pnma*) de fórmula geral ABO₃ apresenta 60 modos vibracionais no espectro Raman. Estes modos podem ser representados por $\Gamma_{(Raman)} = 8A_u + 10B_{1u} + 8B_{2u} + 10B_{3u} + 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$. Sendo que apenas 24 modos são ativos: $7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$. (ZHENG *et al.* 2012; MAUL *et al.*, 2015).

Na Figura 2.9 é mostrado o espectro Raman do CaSnO₃ sintetizado pelo método *Pechini*-modificado e calcinado em 800 °C / 4 h.

Figura 2.9: Espectro Raman do CaSnO_3 sintetizado pelo método de Pechini à 800 °C / 4h.

A literatura tem reportado que, para as perovskitas ortorrômbicas ABO_3 , os modos observados em baixas frequências ($<180 \text{ cm}^{-1}$) são atribuídos às ligações A- BO_3 ; a região entre $180\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ está associada com o movimento vibracional das ligações O-B-O; os modos entre $300\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$ correspondem ao movimento torsional das ligações B- O_3 ; os modos na região entre $450\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ estão associados ao estiramento das ligações B-O; e por fim, os modos de alta frequência ($>600 \text{ cm}^{-1}$) correspondem ao espalhamento de segunda ordem (McMILLAN e ROSS, 1988; ORERA *et al.*, 1998; ZHENG *et al.*, 2004; TARRIDA, LARGUEM e MADON, 2009).

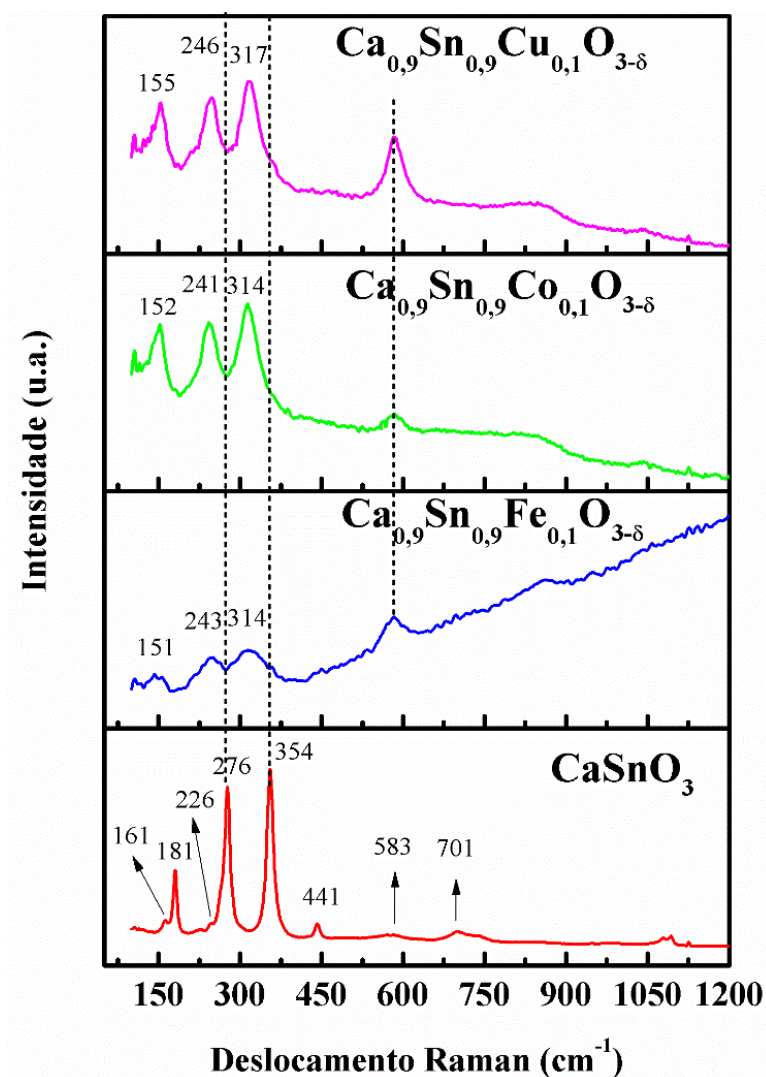
Maul *et al.* (2016) realizaram uma análise harmônica do CaSnO_3 e apresentaram a densidade de estados fonônica de modo a relacionar a contribuição do movimento dos átomos de Ca, Sn e O (apical e equatorial) com a frequência de deslocamento (ν). Segundo os autores, entre $100\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ ocorre uma maior contribuição dos átomos de Ca e Sn com pouca contribuição de O apical. Em frequências superiores a 300 cm^{-1} , a maior contribuição é devido ao movimento do oxigênio.

No espectro do CaSnO_3 , as bandas localizadas em 161, 181, 226, 276 e 354 cm^{-1} são resultantes das vibrações de Ca- SnO_3 e O-Sn-O (MAUL *et al.*, 2015). Os modos em 441 e 583 cm^{-1} referem-se com os movimentos torcionais SnO_3 e o modo em 701 cm^{-1} está associado com as vibrações de estiramento Sn-O (ZHENG *et al.*

2012; MAUL *et al.*, 2015; TARRIDA, LARGUEM e MADON, 2009). Um alargamento na região de 700 cm^{-1} bem como os modos em 1079 e 1092 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de carbonatos de cálcio (KONTOYANNIS e VAGENAS 2000).

Na Figura 2.10 são mostrados os espectros Raman das amostras de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ calcinadas a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 2.10: Espectro Raman do $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizado pelo método de *Pechini* calcinado a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 4h.

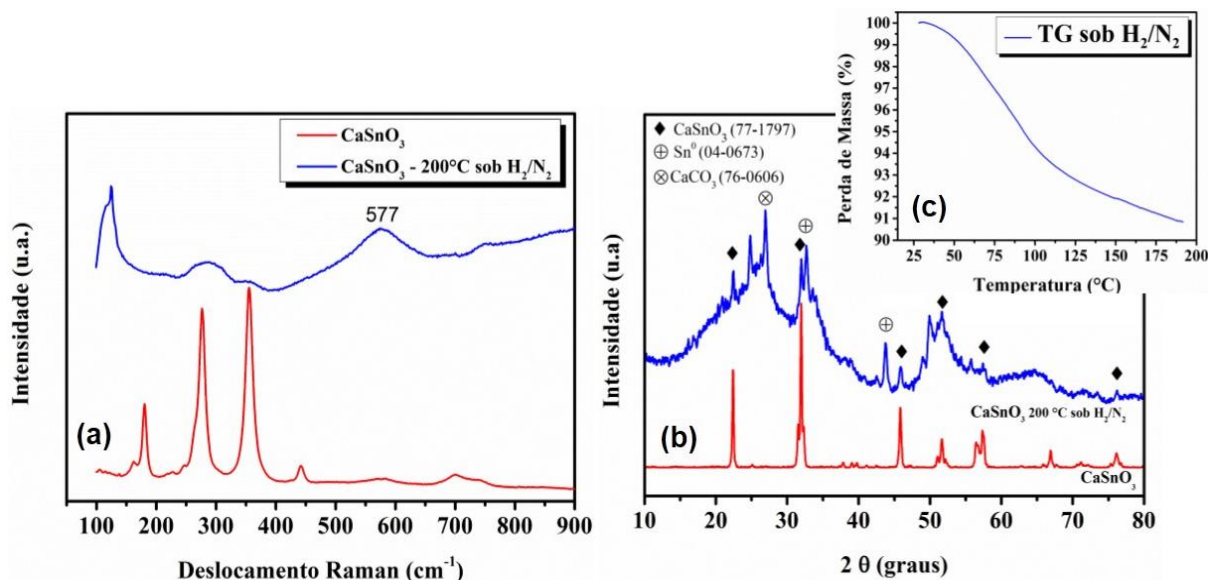


A dopagem com os metais de transição (Fe^{3+} , Co^{2+} e Cu^{2+}) promoveu uma modificação no perfil dos espectros Raman. De acordo com a Figura 2.10, os três modos de maior intensidade do CaSnO_3 (181 , 276 e 354 cm^{-1}) foram deslocados para regiões de baixas frequências nas amostras dopadas. Além disso, observou-se

um aumento de intensidade no modo em 583 cm^{-1} o qual pode ser atribuído a uma maior contribuição dos movimentos do oxigênio resultantes da geração de vacâncias e/ou defeitos gerados no material. Também, verificou-se que a dopagem com ferro promoveu uma maior influência na simetria do material, uma vez que o espectro desta amostra apresentou baixa definição das bandas. Esta observação corrobora os resultados de espectroscopia de UV-vis, que indicaram uma maior desorganização a curto alcance (menor *band gap*) para o $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

De modo a confirmar a formação de vacâncias de oxigênio devido à introdução dos dopantes, a amostra de CaSnO_3 foi submetida ao aquecimento de 27°C à 200°C , em um analisador térmico sob atmosfera redutora (H_2/N_2), com intuito de promover a redução do $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^0$ e, conseqüentemente, gerar vacâncias de oxigênio no material. Após o aquecimento foi realizada uma avaliação do TG, DRX e Raman da amostra. A Figura 2.11 apresenta os difratogramas de raios-X e os espectros Raman da amostra de CaSnO_3 antes e após o tratamento térmico sob H_2/N_2 .

Figura 2.11: (a) Espectros Raman e (b) difratogramas de raios-X das amostras de CaSnO_3 antes e após a calcinação em 200°C sob atmosfera de H_2/N_2 (insert (c) corresponde a perda de massa da amostra calcinada em 200°C).



Conforme mostrado na Fig. 2.11, os padrões de DRX confirmaram a redução do Sn^{4+} em Sn^0 e uma amorfização parcial da perovskita. O aumento aparente na quantidade de carbonato de cálcio observado deve-se à diminuição da intensidade

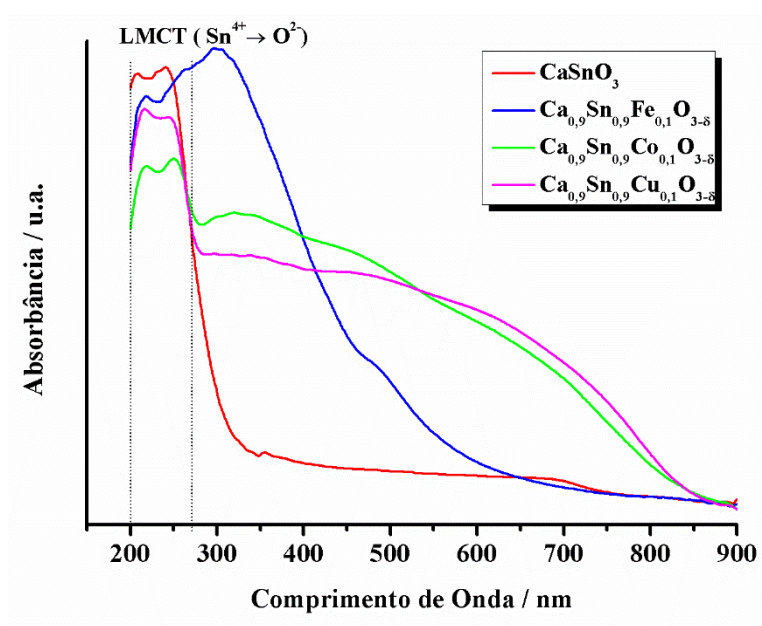
dos picos da perovskita. As mudanças observadas no espectro Raman após a redução foram similares às amostras dopadas, com diminuição da intensidade das bandas inferiores a 400 cm^{-1} e um aumento na banda em 580 cm^{-1} , indicando que vacâncias de oxigênio foram formadas. Cabe ressaltar que o Sn^0 apresenta picos bem definidos em 140 cm^{-1} e 170 cm^{-1} , bastante diferente do que foi observado no espectro Raman da amostra após o tratamento térmico, o que indica que o perfil observado é atribuído à estrutura perovskita (CAI *et al.*, 2015).

2.4.5 Espectros de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível

O espectro de absorção na região do ultravioleta-vísivel (UV-vis) permite obter informações quanto a organização dos materiais a curto alcance, através da observação da presença ou ausência de uma cauda de absorção nos espectros de UV-vis, denominada de cauda de Urbach. Esta cauda é atribuída à existência de estados eletrônicos deslocalizados próximos às bandas de valência ou de condução. Além disso, é possível determinar o valor da energia do *band gap*.

A Figura 2.12 apresenta os espectros de absorção na região do UV-vis das amostras de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) calcinados na temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 2.12: Espectros de absorbância obtidos na região do Ultravioleta-visível de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$.



A literatura reporta que a transição de transferência de carga metal-ligante (LMCT) $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{O}^{2-}$, com íons em ambiente octaédrico, ocorre em torno de 200 e 290 nm (LIU *et al.*, 2006). Estes sinais foram observados em todos os materiais.

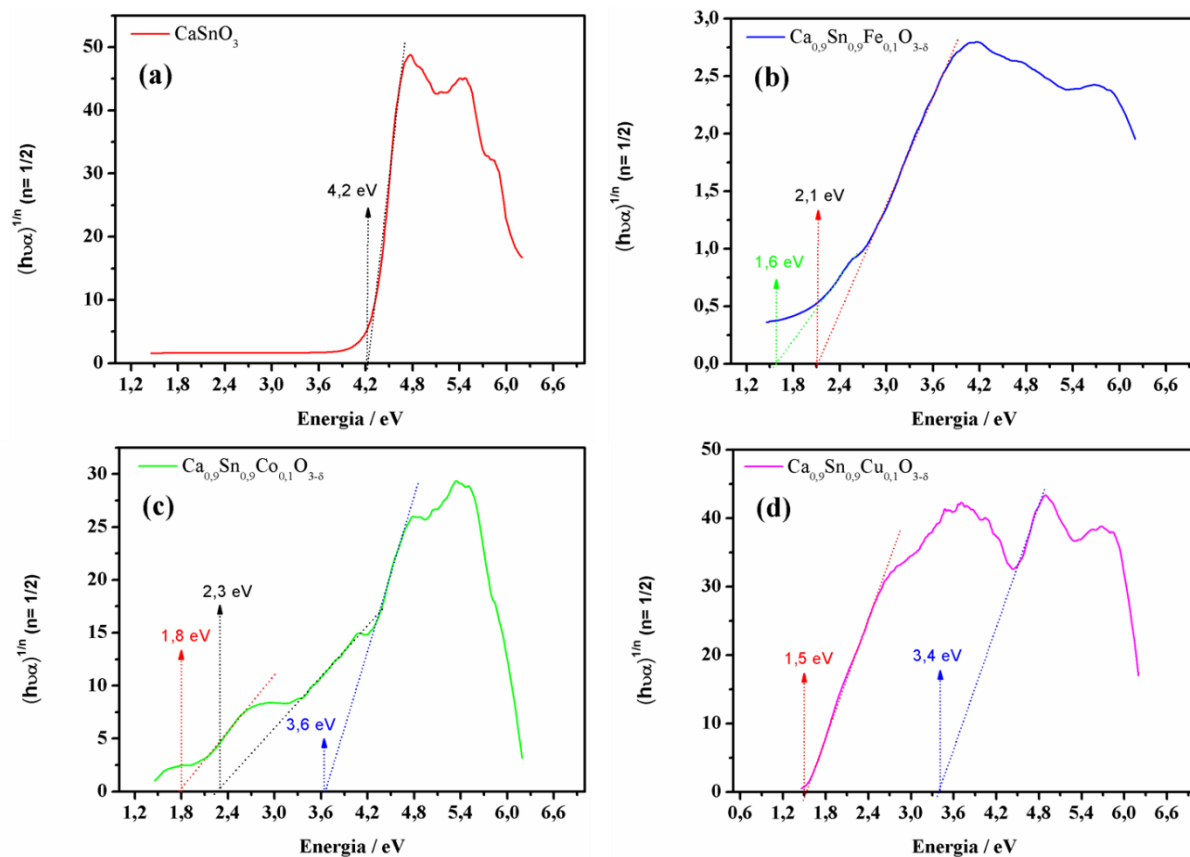
Para o sistema CaSnO_3 , a região de maior absorção é compreendida entre 200-350 nm. Acima dessa região, a absorção é constante e tende a zero. Este perfil é comum para materiais de coloração clara (RIBEIRO, 2011). Também reflete uma alta ordem a curto alcance, já que a presença de cauda de Urbach nos espectros não foi observada. De acordo com Tauc (1972), a presença de cauda de Urbach é comum em espectros de semicondutores amorfos. Por sua vez, em sólidos cristalinos a absorção desta cauda tende a zero.

Diferentemente do que fora observado na amostra CaSnO_3 , os espectros das amostras dopadas com Fe^{3+} , Co^{2+} e Cu^{2+} mostraram absorção na região entre 300 – 900 nm. Este comportamento deve-se, provavelmente, as transições eletrônicas dos íons dopantes, os quais podem estar associados com diferentes estados de oxidação, pois, conforme reportado na literatura, estes íons metálicos em ambiente octaédrico apresentam transições eletrônicas nesta faixa de comprimento de onda (SRINIVASULU *et al.* 2013; REDDY *et al.*, 2012; LLUSAR *et al.*, 2001; RAJYASREE e RAO, 2011).

A coexistência de íons de metais de transição com diferentes estados de oxidação sugere que uma maior quantidade de defeitos pode ser gerada devido à acomodação destas espécies na rede da perovskita. Neste sentido, a avaliação dos espectros de UV-Vis não é suficiente para confirmar a presença destes íons, sendo necessário, portanto, uma avaliação mais robusta, tal como, por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

Na Figura 2.13 são mostradas as curvas dos espectros de UV-Vis das amostras de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}) com a extrapolação para determinação dos valores da energia do *band gap* com base no método descrito por Tauc (1972), Davis e Mott (1970).

Figura 2.13: Determinação do *band gap* das amostras de (a) CaSnO_3 , (b) $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, (c) $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e (d) $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, a partir da função Kubelka-Munk



De acordo com a literatura, o valor do *band gap* teórico do CaSnO_3 octaédrico é da ordem de 2,9 eV (CHERRAD *et al.*, 2013; MOREIRA *et al.*, 2011). Wang *et al.* (2009) ao sintetizarem CaSnO_3 pelo método hidrotermal obtiveram o valor de 4,3 eV. Alves (2007), utilizando o método *Pechini* e SnCl_2 como precursor, obteve 3,2 eV.

No presente trabalho, o valor de *band gap* do CaSnO_3 foi da ordem de 4,2 eV. Em comparação com os valores descritos na literatura o método de síntese proporcionou a formação da perovskita com elevada ordem a curto alcance, uma vez que o valor do *band gap* foi maior que o esperado e comparável com o material sintetizado pelo método hidrotermal descrito por Wang *et al.* (2007).

Para os sistemas $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}) houve uma diminuição nos valores do *gap* principal comparado ao material CaSnO_3 . Os valores obtidos foram de 2,1 eV para o sistema $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$; 3,6 eV para o sistema $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e 3,4 eV para o sistema $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Esse comportamento confirma os resultados observados no infravermelho indicando que a introdução dos

dopantes promoveu desorganização a curto alcance. Além disso, foi verificado que as amostras dopadas apresentaram *band gap* secundários (conforme mostrado na Fig. 2.13). Essa observação indica a coexistência de níveis intermediários no interior do *gap*, conforme tem sido reportado na literatura (LONGO *et al.*, 2009).

A diminuição do *band gap* está associada com a quebra de simetria, a qual pode ser atribuída às vacâncias de oxigênio, defeitos na rede, impurezas ou distorções nas ligações químicas, que promovem a formação de níveis localizados de energia no interior do *gap* dos materiais. Além disso, deve-se levar em consideração as transições *d-d* (dos metais de transição).

Nesta perspectiva, Vieira *et al.* (2014) sintetizaram $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$ e reportaram que quando o ferro foi adicionado na rede do SrSnO_3 o *band gap* diminuiu. Os autores atribuíram esse efeito à presença de três cátions diferentes em ambiente octaédrico, Sn^{4+} , Fe^{3+} e Fe^{4+} , além de vacâncias de oxigênios geradas, principalmente devido à introdução de Fe^{3+} na rede.

2.4.6 Área Superficial Específica

Na Tabela 2.8 são apresentados os resultados da área superficial específica obtidos através da técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio utilizando o método de BET.

Tabela 2.8: Área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partículas (T_P) e tamanho de cristalitos (T_C) das amostras de CaSnO_3 , $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta-\delta}$ calcinadas à 800 °C / 4h.

Sistema	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	T_P^* (nm)	T_C^{**} (nm)	$T_P(T_C)^{-1}$
CaSnO_3	9,4	115,5	35,0	3,3
$\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	3,7	293,4	24,6	11,9
$\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	402,1	34,8	11,6
$\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	7,2	150,8	33,4	4,5

* T_P = tamanho de partículas obtido por BET

** T_C = tamanho de cristalitos obtido por DRX

De acordo com os valores apresentados na Tabela 2.8, a área superficial obtida para CaSnO_3 calcinado a 800 °C foi de $9,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Este resultado mostra que o material sintetizado pelo método *Pechini*-modificado apresentou uma área superficial superior aos valores obtidos pelo método hidrotermal, na mesma temperatura, reportados por Wang *et al.* (2009) e Zhao, Bai e Zhang (2010), os quais obtiveram valores de $6,75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $5,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

Para as amostras dopadas, verificou-se que a introdução dos íons Fe^{3+} , Co^{2+} e Cu^{2+} promoveu uma diminuição na área superficial do CaSnO_3 , sendo que para a amostra contendo cobre a diminuição foi menos acentuada. Estes resultados indicam que a adição dos dopantes pode ter promovido, principalmente para as amostras $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, uma maior sinterização das partículas, uma vez que, a razão entre o tamanho de partículas (T_P) e o tamanho de cristalitos (T_C) foi bastante elevada.

2.5 CONCLUSÃO

A síntese dos pós de CaSnO_3 , $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ foi realizada com sucesso pelo método *Pechini*-modificado. Este método originou materiais com elevada cristalinidade em temperaturas relativamente baixas (700 °C – 800 °C). Ao introduzir os metais dopantes na rede cristalina do CaSnO_3 , verificou-se um pequeno deslocamento no ângulo de Bragg (plano [112] do difratograma de raios-X), fator que favoreceu a redução nos valores dos parâmetros de rede e compressão da célula unitária. Também, uma diminuição da largura a meia altura deste plano foi observada, o que confirma que os dopantes promoveram uma desordem a longo alcance, sendo mais expressiva para o sistema $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Mediante os espectros de UV-Vis, foi constatado que os valores da energia do *band gap* dos materiais dopados foram menores que o CaSnO_3 não dopado, e apresentaram valores de *gap* secundários, o que remete a existência de níveis intermediários de energia no interior do *band gap*. Corroborando estes resultados, os modos vibracionais nos espectros de IV e Raman das amostras dopadas confirmaram a existência de dois tipos de simetria em torno do formador de rede (Sn^{4+}), promovendo desta forma, desorganização a curto alcance.

CAPÍTULO 3

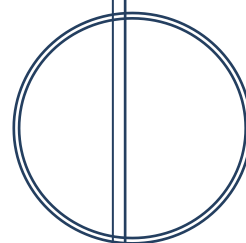
Propriedades Fotocatalíticas e Fotoluminescentes do

$\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, (M = Fe^{3+} , Co^{2+} ou Cu^{2+})

*“À medida que conquistamos pico após pico vemos
diante de nós regiões cheias de interesse e beleza”*

Joseph John Thomson (1856-1940)

(Nature, v. 81, p. 257, 1909).



3. PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS E FOTOLUMINESCENTES DO $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$)

3.1 INTRODUÇÃO

Alguns trabalhos têm reportado a relação entre fotoluminescência (FL) e fotocatalise (FC) em materiais semicondutores. Em geral, a inerência entre o espectro FL e a atividade fotocatalítica é determinada pelos atributos do sinal FL, tais como: a emissão FL banda-banda e a emissão FL excitônica. O processo FL banda-banda está diretamente relacionada com a separação elétron-buraco, sendo que, quanto maior a taxa de recombinação (e^-/h^+), mais forte o sinal FL banda-banda. Enquanto que a FL excitônica é atribuída aos elétrons fotoinduzidos que podem se ligar as vacâncias de oxigênio ou defeitos do material semicondutor (LIQIANG *et al.*, 2006).

Em relação ao espectro FL banda-banda, os trabalhos de Li *et al.* (2001) e Yu *et al.* (2003) mostraram que, quanto menor for a intensidade FL, menor será a taxa de recombinação de pares elétrons-buracos fotoinduzidos e, portanto, maior será a atividade fotocatalítica. Por outro lado, a relação entre o espectro FL excitônico e atividade fotocatalítica de materiais semicondutores é bastante complicada, pois dependem, na maioria das vezes, das espécies dopantes (LIQIANG *et al.*, 2006).

Dentre as perovskitas utilizadas como fotocatalisador de corantes orgânicos, o SrTiO_3 é o mais estudado, sendo avaliado tanto na forma pura, quanto dopado com metais de transição (La^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , etc) e/ou suportado (CeO_2 , TiO_2) (JIA *et al.*, 2010b; GHAFARI *et al.*, 2012; YUE *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2015).

No que se refere aos estannatos de metais alcalinos terrosos, ASnO_3 ($\text{A} = \text{Ca}^{2+}$, Ba^{2+} , Sr^{2+}), pouco se tem reportado sobre estes materiais quanto a sua utilização na descoloração de corantes orgânicos.

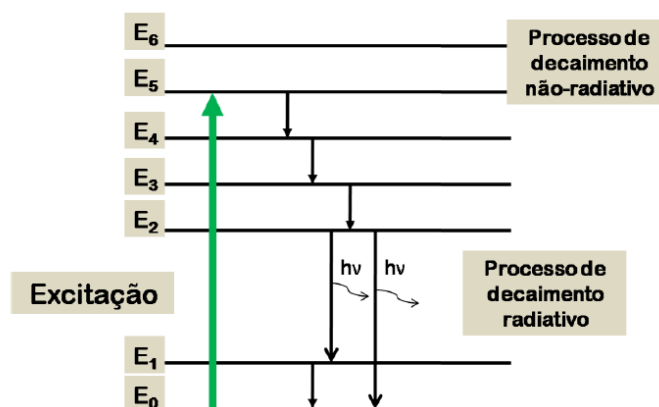
3.1.1 Fotoluminescência

Luminescência é o fenômeno que consiste, fundamentalmente, da emissão de radiação eletromagnética (de comprimentos de onda que vão desde o ultravioleta

ao infravermelho no espectro eletromagnético) a partir da excitação eletrônica de uma substância exposta a alguma fonte excitadora (MERRITT, 1915).

Nas substâncias luminescentes, após a absorção de energia, os elétrons são excitados para um orbital mais energético e após um determinado período retornam ao seu estado fundamental promovendo a emissão de energia. Quando os níveis adjacentes entre os estados fundamental e excitado são curtos, a emissão ocorre na forma de fônons (sem emissão de luz, liberando energia na forma de calor) e é definida como decaimento não radioativo. Por outro lado, se a distância entre os estados adjacentes for grande, a tendência é que ocorra a emissão radiativa, ou seja, na forma de luz (BLASSE, 1994; LUCENA *et al.*, 2004; SALES, 2014). A Figura 3.1 ilustra o processo luminescente para um material arbitrário.

Figura 3.1: Processo de excitação e emissão para um material arbitrário.



Fonte: (SALES, 2014)

3.1.1.1 Perovskitas ABO_3 com propriedades fotoluminescentes

O crescente interesse pelas perovskitas deve-se ao fato de que uma grande quantidade de compostos com essas estruturas apresenta FL na temperatura ambiente. Normalmente, as emissões das perovskitas estão intimamente relacionadas com suas estruturas distorcidas, que resulta em níveis eletrônicos intermediários no *band gap* do material (YAMADA e KANEMITSU, 2013; ZHAN *et al.* 2016).

Vários trabalhos com titanatos de metais alcalinos terrosos (MTiO_3 , $\text{M} = \text{Sr}^{2+}$, Ba^{2+} , Ca^{2+}) são reportados na literatura no que se refere às propriedades fotoluminescentes. Na maioria dos casos, os autores atribuem esta atividade às deficiências estruturais, principalmente vacâncias de oxigênio e à quebra de simetria proporcionada pelas distorções (ORHAN *et al.*, 2004; KAN *et al.*, 2005; LONGO *et al.*, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2015; ZHAN *et al.*, 2016)

Em relação aos estannatos de metais alcalinos terrosos, Zhang, Tang e Ye (2006) investigaram a propriedade FL do SrSnO_3 obtido pela reação do estado sólido. Os autores observaram que a emissão ocorreu devido às transferências de carga entre os orbitais O_{2p} e Sn_{5p} promovido por estimulações externas. No entanto, esta emissão não ocorreu na temperatura ambiente (somente em 77 K). Estes autores também atribuíram este efeito às distorções nos octaedros (SnO_6) da rede cristalina.

Corroborando estas observações, Bohnemann *et al.* (2009), sintetizaram SrSnO_3 por via química, partindo do SrSn(OH)_6 , e realizaram tratamento térmico por micro-ondas e por forno convencional. Segundo os autores, a amostra calcinada via micro-ondas apresentou elevada FL. Este comportamento foi justificado pela presença de desordem a médio alcance e ao aparecimento de centros de recombinação (níveis intermediários) em consequência de uma redistribuição da densidade de estados sobre os *clusters* SnO_6 e SrO_{12} . Recentemente, Vieira *et al.* (2014) obtiveram $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,05; 0,1$ e $0,2$) pelo método *Pechini*. Neste trabalho, os autores observaram o surgimento de FL em diferentes regiões do espectro e associaram estes resultados com o aumento na desordem a curto alcance, devido a introdução do dopante.

A maioria dos trabalhos publicados na literatura tem reportado a síntese de estannatos de metais alcalinos terrosos dopados com íons terras raras, tais como, Eu^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} e Sm^{3+} (LIU e LIU, 2005; LU *et al.* 2005; GOTO, NAKASHI e UEDA, 2008; PATEL *et al.*, 2012; NAKAMURA *et al.*, 2012; STANULIS *et al.*, 2016). De acordo com estes trabalhos, a incorporação de íons lantanídeos opticamente ativos nas matrizes dos estannatos resultaram em materiais possuidores de propriedades fotoluminescentes e fosforescentes de longa duração.

Quanto ao CaSnO_3 , poucos trabalhos são encontrados na literatura. Lu *et al.* (2005), reportaram a síntese, pelo método hidrotermal, de CaSnO_3 dopado com Eu^{3+} . Os autores observaram que a introdução do európio no CaSnO_3 promoveu uma forte emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ na região de 614 nm do espectro (vermelho), e esta emissão foi mais forte quando comparada com as do $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{BaSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$. Para eles, o fato da incompatibilidade do raio iônico do Eu^{3+} (0,95 Å) e do Ca^{2+} (0,99 Å) ser menos pronunciada que o Sr^{2+} (1,12 Å) e Ba (1,34 Å), favorece a dopagem do CaSnO_3 com Eu, promovendo uma maior concentração de defeitos.

Goto, Nakachi e Ueda (2008), avaliaram a atividade fotoluminescente do CaSnO_3 dopado com Pr^{3+} e codopado com $\text{Tb}^{3+}\text{-Mg}^{3+}$, pelo método do estado sólido. Os autores observaram emissões intensas (região do branco e do verde) tanto para as amostras de $\text{Ca}_{0,998}\text{Pr}_{0,002}\text{SnO}_3$, quanto para $(\text{Ca}_{0,97}\text{Mg}_{0,03})_{0,995}\text{Tb}_{0,005}\text{SnO}_3$. Além disso, eles reportaram que, independentemente da dopagem, o CaSnO_3 apresentou a maior intensidade FL da série dos metais alcalinos terrosos (Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}), atribuindo esse efeito ao Ca^{2+} , que favorece o aumento da probabilidade de transições radiativas dos íons terras raras, por aumentar a distorção no sítio A da perovskitas ABO_3 .

3.1.2 Estanatos de metais alcalinos terrosos aplicados como fotocatalisadores de corantes orgânicos

Dentre os poucos trabalhos publicados, os quais têm reportado a utilização de estanatos de metais alcalinos terrosos aplicados na fotodescoloração de corantes orgânicos, a grande maioria tem estudado a fotodescoloração de corantes catiônicos, sendo o estudo de azo corantes uma lacuna.

Junploy, Thongtem e Thongtem (2013) sintetizaram SrSnO_3 pelo método de solução química associada ao aquecimento por radiação de micro-ondas e avaliaram este material na fotodegradação de azul de metileno. Neste trabalho, os autores obtiveram 85% de descoloração.

Moshtaghi, Zinatloo-Ajabshir e Salavati-Niasari (2016), sintetizaram BaSnO_3 pelo método de coprecipitação e avaliaram este material na fotodegradação do corante eritrosina. Os autores obtiveram 82% de descoloração após 120 min do

início da reação. Eles atribuíram estes resultados a uma favorável distribuição de poros e elevada taxa de separação de portadores de cargas da estrutura nanométrica do BaSnO₃.

Sales *et al.* (2014) sintetizaram Sr_{1-x}Ba_xSnO₃ (x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1) pelo método de reação do estado sólido e aplicaram na descoloração de remazol amarelo ouro. Os resultados de descoloração mostraram um percentual de 38% para SrSnO₃ e 74% para BaSnO₃. Além disso, os dados mostraram que à medida que a quantidade de Ba²⁺ aumentou (x = 0,25; 0,50; 0,75), o percentual de degradação aumentou em média 6%. Segundo os autores, a elevada eletronegatividade do Sr²⁺ e a curta distância da ligação Sr-O, resultou na distorção nos ângulos de inclinação do octaedro do SrSnO₃, e tornou o BaSnO₃ mais favorável no transporte de carga.

Wang *et al.* (2009) sintetizaram CaSnO₃ pelo método hidrotermal, e avaliaram-no na fotodegradação de rodamina B, alaranjado de metila e 4-hidroxiazobenzeno tendo observado um elevado poder fotocatalítico. Segundo os autores, a presença de uma rede de octaedros compartilhados pelo vértice é um ponto crucial no aumento da mobilidade dos portadores de cargas. Recentemente, utilizando este mesmo material e método de síntese, Wang *et al.* (2013) obtiveram 89% de degradação de alaranjado de metila para uma concentração de 60 mg L⁻¹ em 100 min.

De modo geral, a atividade fotocatalítica destas perovskitas está associada com a estrutura cristalina e com os defeitos estruturais e eletrônicos, que promovem modificações principalmente nos valores de energia do *band gap*, favorecendo desta forma a excitação eletrônica e a formação de pares elétrons buracos.

3.2 OBJETIVO

Este capítulo teve como objetivo a avaliação das propriedades fotoluminescentes e da atividade fotocatalítica das perovskitas de CaSnO₃ e Ca_{0,9}Sn_{0,9}M_{0,1}O_{3-δ} (M = Fe³⁺, Co²⁺, Cu²⁺) na descoloração do azo-corante remazol amarelo ouro (RNL), tendo como finalidade:

- ☞ Investigar a descoloração do azo-corante pela ação do CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) na presença e ausência da radiação UV;
- ☞ Avaliar a influência dos dopantes na atividade fotocatalítica do CaSnO_3 ;
- ☞ Avaliar a fotoluminescência dos materiais sintetizados, associando à eficiência fotocatalítica.

3.3 EXPERIMENTAL

Nesta seção serão apresentados os procedimentos, técnicas e equipamentos utilizados na avaliação da fotoluminescência e na fotocatalise das perovskitas mássicas de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) sintetizadas pelo método *Pechini*-modificado.

3.3.1 Fotoluminescência dos Materiais

A avaliação da fotoluminescência das perovskitas CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) foi realizada em um monocromador Thermal Jarrel-Ash Monospec 27 e uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição constituído de um *lock-in* SR-530, controlado por meio de um computador. Nesta análise utilizou-se um laser de Kr (*Coherent Innova*) com potência de saída de 200 mW e o comprimento de onda de excitação foi de 3,53 eV.

As análises foram realizadas no Instituto de Física da USP, em São Carlos.

3.3.2 Testes Fotocatalíticos e de Adsorção

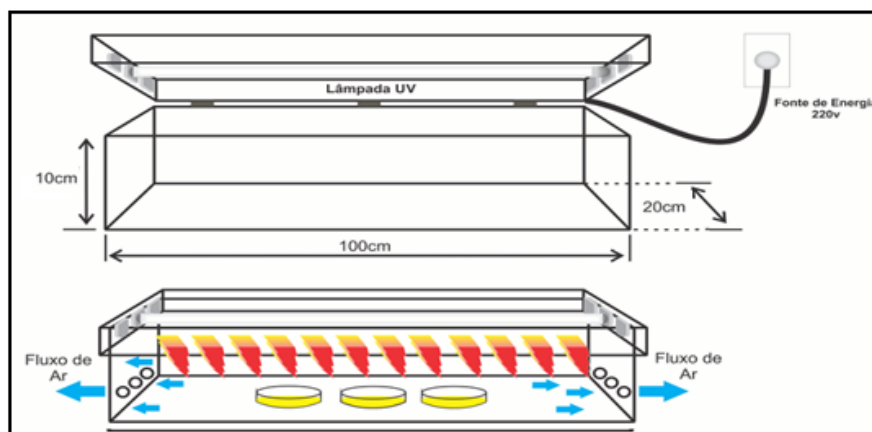
A atividade fotocatalítica dos pós de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) foi avaliada a partir da foto-oxidação do corante têxtil remazol amarelo ouro (RNL), cuja informações estão contidas na Tabela 3.1. A fotocatalise do corante foi realizada em um reator confeccionado em madeira com dimensões 10 x 20 x 100 cm utilizando uma lâmpada UVC ($\lambda = 254 \text{ nm}$), marca SuperNiko, modelo ZG-30T8,

localizada na parte superior do reator. A Figura 3.2 apresenta o esquema do reator fotocatalítico utilizado.

Tabela 3.1: Informações sobre o corante remazol amarelo ouro

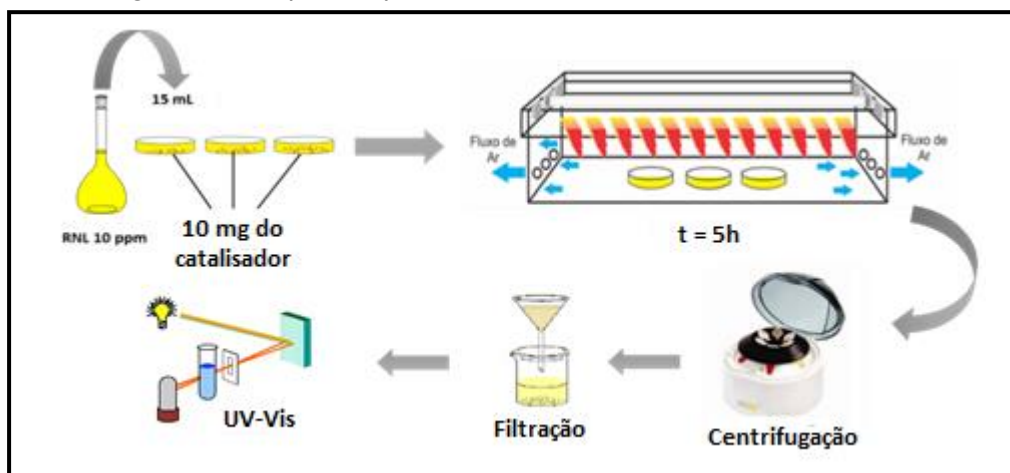
Caraterísticas do corante RNL	
Fórmula Molecular	$C_{16}H_{16}N_4O_{10}S_3Na_2$
Massa Molecular (g. mol ⁻¹)	566,49
Nomenclatura	Bis-sódio ((4-((2-acetamido-4-amino-5-sulfonatofenil)diaznil)fenil)sufonil)estilsufato
Nº de Registro CAS	90597-79-8/12220-08-5
Fabricante	DyStar

Figura 3.2: Esquema do reator fotocatalítico utilizado nos testes de descoloração do corante RNL



Fonte: (HONÓRIO, 2014)

A reação foi realizada através de triplicatas em placas de petri usando 10 mg do fotocatalisador e 15 mL da solução do corante com concentração de 10 mg L⁻¹, previamente preparada e armazenada na ausência de luz. O sistema permaneceu no reator por 5 h, em seguida foi centrifugado, filtrado e quantificado. Os testes foram realizados em pH 6 (pH da solução do corante) e pH 3, a qual foi tamponada com o tampão CH₃COOH/CH₃COONa 2 mol L⁻¹. Testes com as mesmas condições acima citadas foram realizados na ausência de luz de modo a avaliar a adsorção dos fotocatalisadores. Os resultados dos testes realizados em pH 6 foram comparados com os resultados do fotocatalisador TiO₂ (P25) da Evonik, considerado padrão internacional. O esquema operacional para a realização dos testes fotocatalíticos é mostrado na Figura 3.3.

Figura 3.3: Esquema operacional utilizado nos testes fotocatalíticos

Fonte: Própria

Os percentuais de descoloração foram quantificados por espectrofotometria na região do UV-vis, avaliando a banda de absorção na região de 411 nm, relacionada com a ligação N=N (ligação azo). Nesta avaliação foi utilizado um espectrofotômetro UV-2550 da Shimadzu operando na faixa de comprimento de onda de 200-900 nm.

Os valores foram calculados mediante a curva de calibração partindo de soluções com concentração conhecida de RNL. Para fins de cálculos, utilizou-se a Equação 3.1.

$$\% \text{ Descoloração} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

Eq. 3.1

Onde: C_0 é a concentração inicial e C_f a concentração após o processo fotocatalítico.

3.3.3 Determinação do Potencial de Carga Zero (PCZ)

O potencial de carga zero (PCZ) foi determinado de acordo com a metodologia empregada por Regalbuto e Robles (2004). A técnica permitiu avaliar a densidade de carga das perovskitas, de modo a compreender a interação destas com o corante azo RNL.

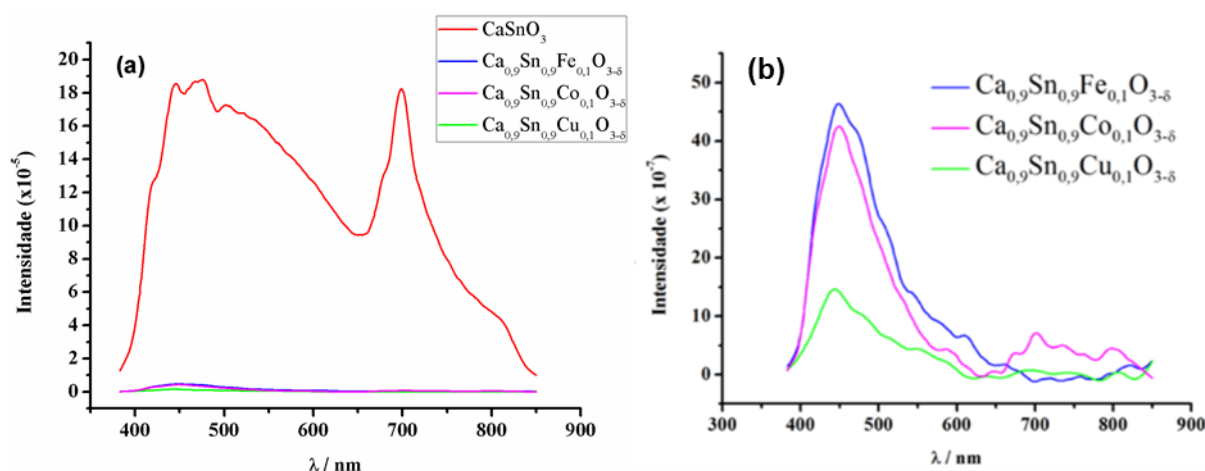
O procedimento experimental foi realizado em duplicatas, de modo que, 50 mg de amostra foram adicionadas em 50 mL de solução de cloreto de sódio (NaCl) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sob diferentes faixas de pH (2-12), ajustados com soluções de hidróxido de sódio (NaOH) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido clorídrico (HCl) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A suspensão permaneceu sob agitação por 24 h em temperatura ambiente sob 100 rpm 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.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Propriedades Fotoluminescentes

Na Figura 3.4 são mostrados os espectros de fotoluminescência (FL) das amostras de CaSnO_3 , $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ medidos em temperatura ambiente. Devido a limitação do equipamento, os espectros foram obtidos com $\lambda_{\text{exc}} = 350,7 \text{ nm}$.

Figura 3.4 Espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 350,7 \text{ nm}$) das amostras de (a) CaSnO_3 e (b) $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} e Cu^{2+}) calcinadas em $800^\circ\text{C}/4 \text{ h}$.



De acordo com a Figura 3.4, a FL do CaSnO_3 ocorreu, praticamente em toda na região do visível. O espectro apresentou uma banda larga entre 300 – 600 nm, característica de emissão do tipo *multifônon*, o que é comum para materiais semicondutores que contêm defeitos do tipo vacâncias de oxigênio (LONGO *et al.*,

2008). Para as amostras dopadas com Fe^{3+} , Co^{2+} ou Cu^{2+} , verificou-se que os dopantes promoveu uma supressão da emissão luminescente.

Comumente, nos processos FL, vacâncias de oxigênio e defeitos presentes no material semiconductor podem facilmente ligar-se aos elétrons fotoinduzidos de modo a formar éxcitons, favorecendo a ocorrência da FL. Desta forma, estima-se que, quanto maior a concentração de vacâncias de oxigênio e defeitos no material, maior será o sinal FL (LIQIANG *et al.*, 2006). Por outro lado, esse comportamento em materiais dopados com metais de transição pode ser alterado.

Liqiang *et al.* (2003) avaliaram a intensidade do sinal FL do TiO_2 dopado com diferentes quantidades de Cu^{2+} . Semelhantemente, Xin *et al.* (2004) investigaram a FL do TiO_2 dopado com diferentes proporções de Ce^{4+} . Em ambos os trabalhos, os autores verificaram que a intensidade FL do semiconductor sofreu diminuição significativa em função da dopagem. Segundo os pesquisadores, tanto o Cu^{2+} quanto o Ce^{4+} podem capturar elétrons fotoinduzidos, de modo que estes metais sofrem redução, para Cu^+ e Ce^{3+} , respectivamente. Por sua vez, os elétrons capturados pelo Cu^{2+} e Ce^{4+} não se ligam às vacâncias de oxigênio ou a defeitos gerados no material, para produzir mais éxcitons, promovendo, portanto, diminuição na intensidade FL.

Uma diminuição na intensidade FL foi observada, no presente trabalho, após a dopagem do CaSnO_3 com os metais de transição. Este comportamento indica que o aprisionamento (trapeamento) de elétrons fotoinduzidos ocorreu, o que pode ser devido às vacâncias de oxigênio e/ou devido à redução dos metais dopantes.

Para uma melhor compreensão da emissão das amostras sintetizadas neste trabalho, a Tabela 3.2 apresenta as bandas após a deconvolução dos espectros FL.

Tabela 3.2: Bandas deconvoluídas do espectro de emissão das amostras de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} e Cu^{2+}), calcinada em 800°C / 4 h.

CaSnO ₃												
Centro (nm)	416	441	472	500	540	665	672	700	728	746	770	812
Área (%)	2	8	4	3	55	7	1	9	2	1	7	1
Total	72%					28%						

Ca_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-δ}																
Centro (nm)	412	422	438	452	477	492	512	515	534	581	606					
Área (%)	5	6	3	38	3	6	16	10	1	2	10					
Total	88%									12%						
Ca_{0,9}Sn_{0,9}Co_{0,1}O_{3-δ}																
Centro (nm)	408	420	447	484	498	512	529	544	585	629	646	672	699	737	765	801
Área (%)	3	4	46	9	9	2	2	6	4	1	1	2	3	3	1	4
Total	81%									19%						
Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-δ}																
Centro (nm)	416	429	452	463	474	496	495	507	520	535	549	559	570	585	597	611
Área (%)	7	13	27	1	8	9	4	5	8	3	4	2	3	2	2	2
Total	91%												9%			

De acordo com a Tabela 3.2, os dados mostraram que o espectro do CaSnO_3 apresentou uma maior contribuição da emissão verde. Por sua vez, a introdução dos dopantes na rede do CaSnO_3 promoveu um deslocamento para regiões de menor comprimento de onda, favorecendo a emissão na região violeta-azul.

Longo *et al.* (2009) reportaram que as emissões em diversas faixas do espectro eletromagnético visível estão associadas com diversos tipos de defeitos nos materiais, o que favorece a criação de níveis intermediários no interior do *band gap*. De acordo com os autores, emissões na região do violeta-azul-verde ($380\text{ nm} < \lambda < 565\text{ nm}$) são provenientes de defeitos do tipo *rasos* no *band gap*; emissões na região do amarelo-vermelho ($565\text{ nm} < \lambda < 740\text{ nm}$) são provenientes de defeitos do tipo profundos.

Oliveira (2013) ao estudar o espectro FL do SrSnO_3 reportou que a fotoluminescência desta perovskita está associada com a presença de níveis intermediários (centros de recombinação) como consequência de uma redistribuição

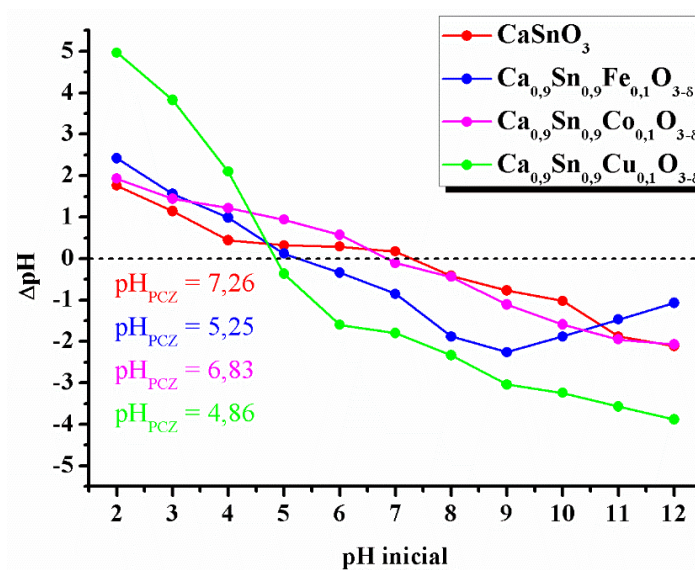
na densidade de estados relativos aos *clusters* SnO_6 e SrO_{12} . Segundo o autor, defeitos *profundos* estão associados com uma maior distorção a curto alcance, enquanto que pequenas distorções promovem defeitos *rasos*.

Partindo dos valores apresentados na Tabela 3.2, as perovskitas sintetizadas neste trabalho apresentaram uma maior emissão devido aos defeitos do tipo *rasos*. É possível perceber que, ao dopar o CaSnO_3 com os metais de transição Fe^{3+} , Co^{2+} e Cu^{2+} , além da redução significativa da intensidade dos espectros, a porcentagem de emissão devido aos defeitos *rasos* aumentou. Por outro lado, a diminuição do *band gap* nas amostras dopadas indicou o aumento de defeitos do tipo *profundos*. Desta forma, acredita-se que este comportamento se deve ao aprisionamento de elétrons fotoinduzidos pelos níveis intermediários localizados no interior do *band gap*. Com o trapeamento dos elétrons, em especial pelos defeitos *profundos*, ocorre um aumento proporcional na emissão devido à transição eletrônica a partir dos defeitos *rasos*, levando ao deslocamento do espectro para menores comprimentos de onda.

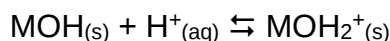
3.4.2 Avaliação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

Diversos trabalhos têm mostrado que a interpretação dos efeitos do pH na eficiência do processo de degradação fotocatalítica é bastante complicada, porque além da carga superficial do semicondutor, a produção de $\text{OH}^\bullet$ e a natureza do substrato podem interferir diretamente no desempenho fotocatalítico (QAMAR, SAQUIB e MUNEER, 2005; NISHIO *et al.*, 2006; AKPAN e HAMMEED, 2009; ZHU *et al.* 2012).

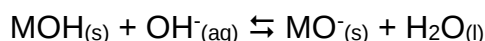
A influência do pH nas propriedades superficiais foi avaliada pelo cálculo do ponto de carga zero (PCZ) das perovskitas, conforme apresentado na Figura 3.5.

Figura 3.5: ΔpH vs pH inicial da suspensão do CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$).

Em meio aquoso, a superfície dos óxidos são hidroxiladas. Como a maioria dos óxidos metálicos são anfóteros, as reações da superfície ocorrem conforme as equações representadas pelas Eq. 3.2 e 3.3 (KONSTANTINO e ALBANIS, 2004; MAHMOOD *et al.*, 2011; AKPAN e HAMEED, 2009).



Eq. 3.2



Eq. 3.3

Como consequência, quando $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ a superfície do material torna-se carregada positivamente, favorecendo a adsorção de ânions. Quando o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a superfície torna-se carregada negativamente, favorecendo, portanto, a adsorção de cátions (ZHU *et al.*, 2012).

Os resultados apresentados na Figura 3.5 mostraram que para o CaSnO_3 $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 7,26$, enquanto que a dopagem levou a uma diminuição nos valores, especialmente para $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 4,86$) e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 5,25$). Além disso, após a dopagem com Cu^{2+} , uma elevada variação do ΔpH ocorre em todas as faixas de pH. Para a amostra dopada com Co^{2+} , é observada uma pequena variação ΔpH , enquanto uma maior variação é observada para a amostra dopada com Fe^{3+} , quando $5 < \text{pH}_{\text{inicial}} < 10$. Estes resultados são de suma

importância para compreender a interação que ocorre entre o corante e os fotocatalisadores, em função da mudança de pH da solução.

3.4.3 Avaliação Fotocatalítica

As Figuras 3.6 e 3.7 apresentam os espectros de UV-vis e os percentuais de descoloração do corante azo RNL após a adsorção sobre as perovskitas, na ausência de radiação ultravioleta, em pH 3 e 6.

Figura 3.6: (a) Espectros de UV-vis e (b) percentual de descoloração do corante RNL após a adsorção (ausência de luz) por CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$), em pH 3, após 5h.

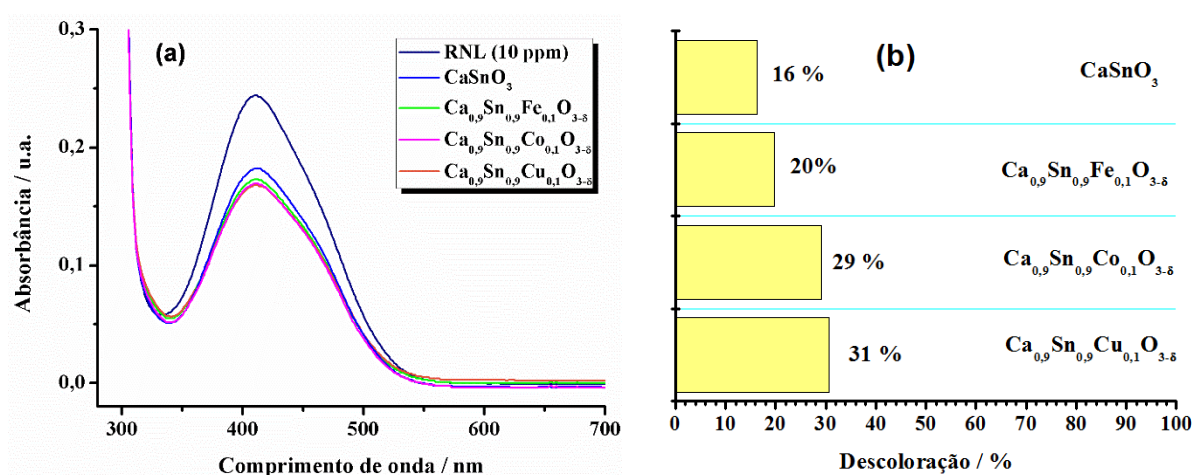
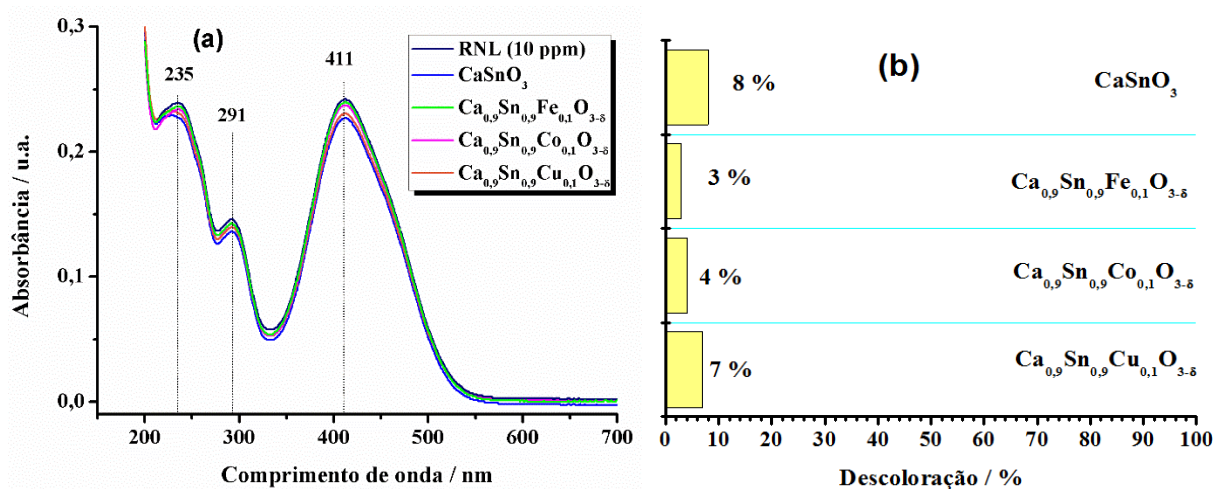


Figura 3.7: (a) Espectros de UV-vis e (b) percentual de descoloração do corante RNL após a adsorção (ausência de luz) por CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$), em pH 6, após 5h.



Comumente, a quantificação da degradação do corante RNL é realizada a partir do monitoramento da absorbância em 235 nm, 291 nm e 411 nm do espectro de UV-Vis, sendo que, esta última está associada com a ligação azo ($-N=N-$). Desta forma, a diminuição na intensidade da banda em 411 nm implica na quebra da ligação azo ou na redução da concentração de corante em solução por adsorção (STYLIDI, KONDARIDES e VERYKIOS, 2004). No presente trabalho, a avaliação foi realizada apenas em relação à banda 411 nm, tendo em vista que, para os testes realizados em pH 3, devido à adição do tampão, houve uma saturação do detector na faixa de 190– 300 nm, sendo impossível visualizar qualquer modificação nesta região.

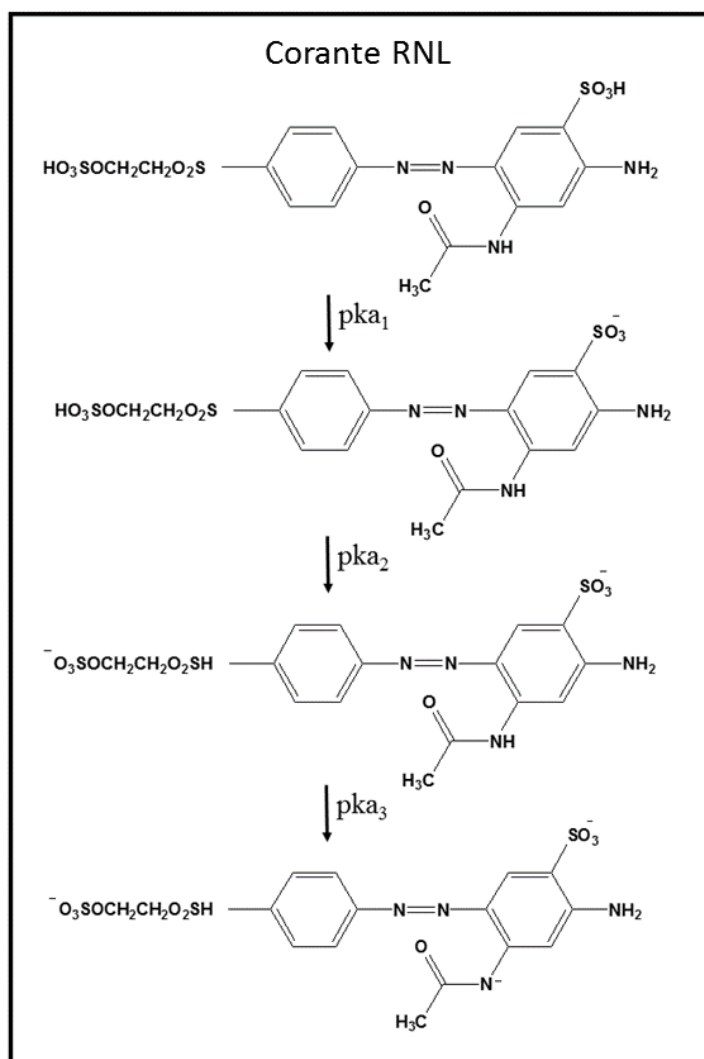
Para soluções em pH 6, uma pequena adsorção ocorreu, enquanto que em pH 3 uma maior adsorção foi observada, especialmente para as amostras dopadas. Este comportamento pode ser compreendido considerando as forças de atração e repulsão Coulombiana entre as moléculas do corante azo e a superfície das perovskitas.

De acordo com a avaliação do pH_{PZC} (Fig. 3.5), uma densidade de carga positiva na superfície é obtida em pH 3, sendo ainda maior após dopagem. Em pH 6, uma densidade de carga menor é atingida, sendo ligeiramente positiva para $CaSnO_3$ e $Ca_{0,9}Sn_{0,9}Co_{0,1}O_{3-\delta}$ e negativa para $Ca_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$, com maior intensidade para $Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-\delta}$. Por outro lado, o corante azo RNL possui 3 valores de pK_a : 3, 3,5 e 6 (sendo que, o primeiro refere-se a desprotonação do grupo sulfônico, o segundo refere-se ao grupo sulfato e o terceiro refere-se ao grupo amida, conforme mostrado na Fig. 3.8) indicando que um grupo é desprotonado em pH 3, enquanto a desprotonação completa parece ocorrer a um pH de 6, levando a uma maior tendência de cargas negativas (TEIXEIRA, 2011; TEIXEIRA *et al.*, 2012).

Como consequência, uma força atrativa entre as cargas superficiais da perovskita e os grupos negativos do corante azo ocorre em pH 3, principalmente para $Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-\delta}$, levando a uma maior descoloração. Em pH 6, uma superfície ligeiramente carregada positivamente é observada para $CaSnO_3$ e $Ca_{0,9}Sn_{0,9}Co_{0,1}O_{3-\delta}$, com pequena variação do pH. Consequentemente, algumas moléculas adsorvem na superfície do material, levando a uma pequena descoloração da solução. Para $CaSnO_3$ dopado com Fe^{3+} e Cu^{2+} , as forças

repulsivas prevalecem entre as cargas negativas da superfície das perovskitas com as cargas negativas dos grupos do corante azo, levando a uma baixa adsorção. Estes resultados estão em consonância com dados da literatura (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004; AKPAN e HAMEED, 2009).

Figura 3.8: Esquema de desprotonação da molécula de RNL acidificada em $pK_{a1} = 3$, $pK_{a2} = 3,5$ e $pK_{a3} = 6$



Os espectros de UV-Vis do corante RNL (em pH 3 e 6) obtidos após os testes fotocatalíticos com o TiO_2 (P25) e as perovskitas de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}), e os percentuais de descoloração são apresentados nas Figura 3.9 e 3.10.

Figura 3.9: (a) Espectros de UV-vis e (b) percentual de descoloração do corante RNL após à fotocatalise por TiO_2 (P25) durante 1 h; CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}), em pH 3, durante 5 h.

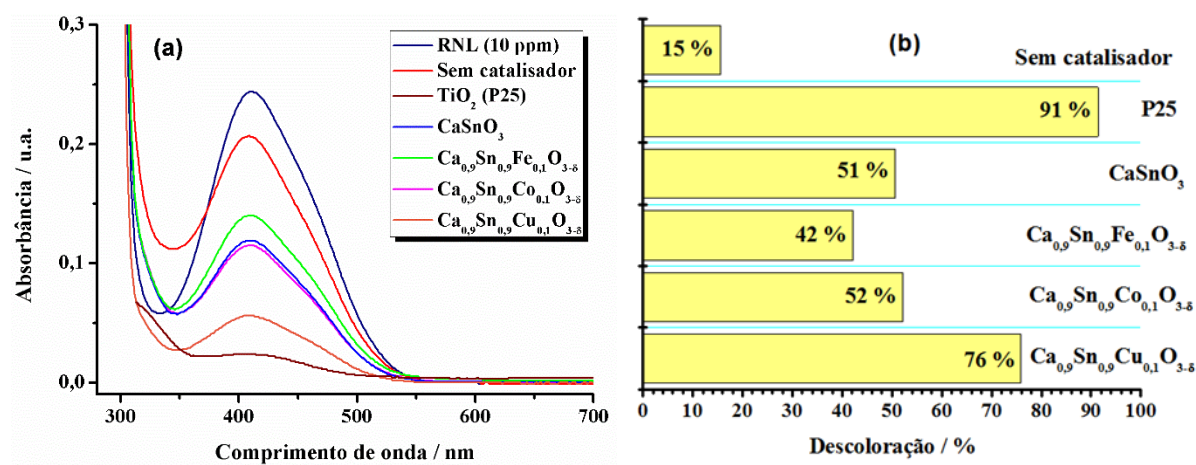
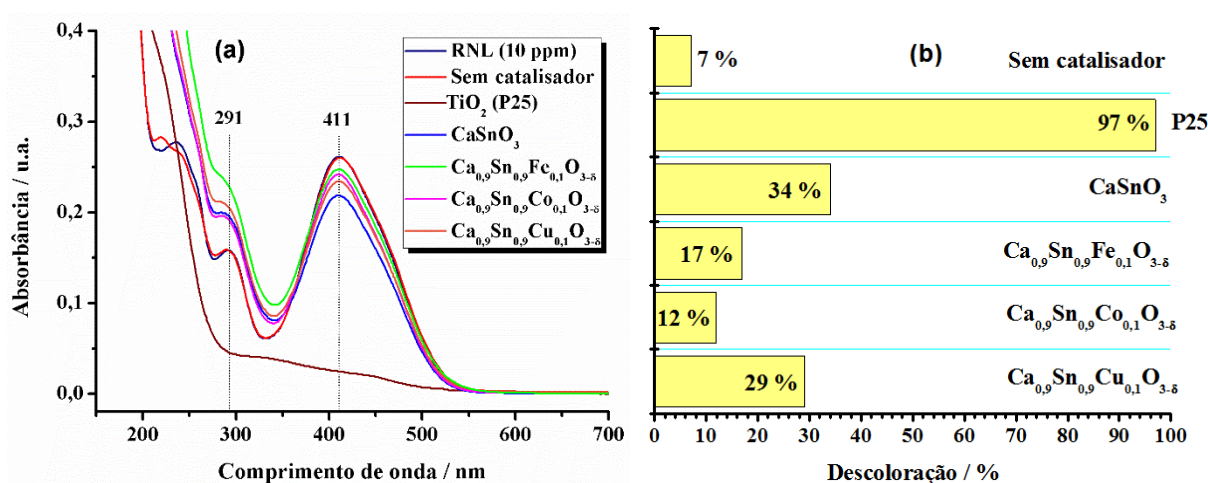


Figura 3.10: (a) Espectros de UV-vis e (b) percentual de descoloração do corante RNL após à fotocatalise por TiO_2 (P25) durante 1 h; CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}), em pH 6, durante 5 h.



De acordo com dados da literatura, dois mecanismos fotocatalíticos diferentes podem estar presentes em soluções ácidas e básicas. Em pH baixo, algumas substâncias orgânicas adsorvem na superfície do material, sendo oxidadas pelos buracos. Para estas soluções ácidas, a formação de $\text{OH}^\bullet$ devido à oxidação de H_2O ou OH^- pelos buracos podem ser termodinamicamente desfavoráveis. Para soluções neutras ou alcalinas, $\text{OH}^\bullet$ são mais fáceis de serem formados devido à presença de OH^- na superfície do material, sendo facilmente oxidado pelos buracos (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004; MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN, 2006; TANG e HUANG, 1995).

Para a solução em pH 6 (Fig. 3.10), a fotodegradação do corante azo RNL não foi favorecida e diminuiu ainda mais após a dopagem. Apesar disso, a comparação com os testes de adsorção indicou que uma melhoria significativa na eficiência ocorreu após a irradiação UV. De todas as perovskitas avaliadas, um maior aumento na eficiência foi observado para as amostras $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (4,1 e 5,7 vezes de aumento na descoloração, respectivamente), enquanto que a amostra CaSnO_3 teve um aumento de 4,2 vezes. Para a amostra $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ foi observado um aumento de 3,0 vezes. Como a adsorção do corante sobre estas perovskitas não é favorecida em pH 6, devido à repulsão eletrostática entre a superfície das perovskitas e as moléculas do corante azo carregadas negativamente, acreditamos que um mecanismo indireto de fotocatalise prevaleça, com formação de radicais hidroxilas devido à reação dos elétrons com O_2 e/ou dos buracos com OH^- e/ou H_2O .

Para a solução em pH 3 (Fig 3.9), a comparação com os resultados dos testes de adsorção também mostrou que a irradiação UV aumentou a descoloração para todos os materiais, mas, por uma quantidade menor que em pH 6. Em pH 3, um aumento de 3,2 vezes na descoloração foi observada para o CaSnO_3 , seguido pelos materiais dopados com Cu^{2+} e Fe^{3+} (2,5 e 2,1 vezes, respectivamente). Por sua vez, observou-se um menor aumento para o CaSnO_3 dopado com Co^{2+} (1,8 vezes). Em pH 3, um aumento significativo na adsorção do corante sobre a superfície das perovskitas é observada em comparação com o pH 6, especialmente para CaSnO_3 dopado com Fe^{3+} e Co^{2+} , apresentando um aumento de cerca de 7 vezes. Este resultado indica que o mecanismo direto de fotocatalise tem um efeito importante na fotodegradação. O aumento da descoloração devido à irradiação UV ocorre devido à oxidação das moléculas do corante azo pelos buracos na banda de valência ou pela clivagem da ligação azo pelos elétrons na banda de condução (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004; TANG e HUANG, 1995). Um efeito similar foi observado por Konstantinou and Albanis (2004), que avaliaram a fotodegradação de um corante azo pela titânia e concluíram que a adsorção do corante em TiO_2 em pH baixo favorece a reação fotocatalítica.

Em relação à dopagem, foram observados comportamentos diferentes durante os testes fotocatalíticos, dependendo do agente dopante e do pH da solução. Para a solução em pH 6 (para o qual um mecanismo indireto prevalece), a

eficiência fotocatalítica diminuiu após a dopagem, com um menor grau para o material dopado com Cu^{2+} . Para a solução em pH 3, a dopagem do CaSnO_3 com Fe^{3+} diminui a eficiência do material (descoloração 1,2 vezes menor), enquanto resultados semelhantes foram obtidos para as amostras CaSnO_3 e CaSnO_3 dopada com Co^{2+} (51 e 52% de descoloração, respectivamente). Para o material dopado com Cu^{2+} , foi observado um aumento de 1,5 vezes na descoloração.

Outro fator que pode estar associado com a baixa eficiência fotocatalítica, em pH 3, das amostras dopadas com Fe^{3+} e Co^{2+} é a baixa área superficial apresentada por estes materiais (Tabela 2.8). Conforme fora discutido na seção 2.4.6, a razão entre o tamanho de partícula e o tamanho de cristalito (T_p/T_c) destas amostras mostrou que a introdução destes dopantes favoreceu a sinterização de partículas, devido à coalescência entre elas, enquanto que um comportamento diferente foi observado para a amostra dopada com Cu^{2+} , que por sua vez, apresentou resultados de S_{BET} ligeiramente menor que o CaSnO_3 não dopado.

Os dados das Figuras 3.9 e 3.10 mostram que para os testes realizados com TiO_2 (P25), a eficiência foi de 91% (em pH 3) e 97 % (em pH 6), após 1 h de reação. Comparando estes valores com os resultados da fotodegradação do corante RNL pelas perovskitas, verificou-se que, em pH 3, o percentual de descoloração pela amostra $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ correspondeu a 85 % da descoloração do P25, enquanto que, em pH 6, a mesma amostra correspondeu a apenas 30 % do padrão. Cabe ressaltar que, estes percentuais com as perovskitas foram atingidos após 5 h de reação.

Associando os resultados de fotocatalise com os de FL, nota-se que, os espectros FL (Fig. 3.4) mostraram que a dopagem do CaSnO_3 com os metais de transição promoveu uma diminuição significativa na intensidade da emissão, em relação ao CaSnO_3 não dopado, o que remete a concluir que a dopagem favoreceu o aprisionamento (trapeamento) dos elétrons fotoinduzidos, devido aos defeitos estruturais e/ou devido a redução dos metais dopantes. De acordo com Liqiang *et al.* (2006), este comportamento deve levar a uma maior eficiência fotocatalítica após a dopagem.

No presente trabalho, para a amostra $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, a baixa eficiência pode ser atribuída a uma maior taxa de recombinação de pares e^-/h^+ , devido à

quebra de simetria, conforme observado no espectro Raman (Fig. 2.10). Além disso, no espectro de emissão do $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (Fig. 3.4b), a mais alta emissão está localizada entre 400 e 500 nm (3,1 eV e 2,5 eV), o que corresponde a uma energia maior que a energia do *band gap* (2,1 eV $\cong$ 590 nm), indicando que a emissão banda-banda acontece, favorecendo assim a recombinação elétron-buraco, coerente com o que reportam Li *et al.* (2001) e Yu *et al.* (2003).

Para as amostras dopadas com Co^{2+} e Cu^{2+} , a comparação entre os valores de energia do *band gap* (3,6 eV e 3,4 eV, respectivamente) e os espectros de FL indicaram que tem lugar o processo excitônico, com emissão em valores de energia menor que o *band gap*, o que não favorece a recombinação de pares e^-/h^+ (LIQIANG *et al.*, 2006).

Apesar disso, resultados fotocatalíticos muito diferentes foram observados para estes dois dopantes. Durante a fotocatalise, a capacidade redox está também relacionada com a posição absoluta da entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) em relação às reações redox. Desta forma, a banda de condução deve ser suficientemente energética para facilitar a redução, enquanto que, a banda de valência deve estar corretamente posicionada de modo a facilitar a oxidação, tal como descrito por Eng *et al.* (2003).

3.5 CONCLUSÃO

Os espectros de FL das perovskitas de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}) apresentaram emissão na região do visível, sendo que, a dopagem do CaSnO_3 com os metais de transição promoveu significativa redução na intensidade dos sinais. Além disso, verificou-se uma maior concentração de defeitos do tipo *rasos*, à medida em que os dopantes foram adicionados.

Os resultados dos testes fotocatalíticos, em pH 3, mostraram que as perovskitas sintetizadas neste trabalho apresentaram eficiência na degradação do corante azo (RNL), com percentuais de descoloração superiores a 50%, exceto para o $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (42%). Os dados indicaram que a eficiência fotocatalítica dos materiais foi influenciada pela dopagem com os metais de transição, sendo mais elevada para o catalisador $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, que apresentou 76% de descoloração

da solução de corante RNL sob radiação UV. Em comparação com o material não dopado (CaSnO_3), a dopagem com Cu^{2+} promoveu um aumento de 50% na eficiência fotocatalítica da perovskita em estudo. Além disso, verificou-se que $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ mostrou uma eficiência correspondente a 85% da eficiência do padrão universal P25 (TiO_2). Associando com os resultados de FL, o espectro do $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ foi o que apresentou a menor intensidade. Desta forma, acredita-se que uma maior quantidade de elétrons fotoinduzidos tenha sido capturada pelo Cu^{2+} , de modo a favorecer a redução para Cu^+ , reduzindo, portanto, a emissão e favorecendo a fotocatalise.

Ao variar o pH inicial da solução do corante azo RNL, constatou-se que em pH 6 a fotodegradação não foi favorecida devido a uma maior repulsão eletrostática entre a superfície dos fotocatalisadores e as espécies negativas do corante. Por sua vez, em pH 3 a fotocatalise foi favorecida devido a uma maior adsorção dos corantes sobre a superfície das perovskitas. Corroborando os dados de adsorção e fotocatalise, os resultados obtidos indicaram que em pH 6 o mecanismo indireto é predominante, enquanto que, em pH 3 o mecanismo direto de fotocatalise prevalece.

CAPÍTULO 4

Perovskitas de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} ou Cu^{2+})

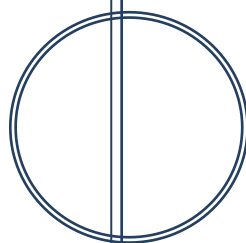
Aplicadas na Redução Catalítica de NO com CO e NH_3

*"Eu confio em certezas. Eu sei que meu Redentor
vive, e porque Ele vive eu também viverei"*

Michael Faraday

(1791-1867)

(In: *Father of Electronics*, 1978, Herald Press, Scottsdale, PA)



4. PEROVSKITAS DE $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) APLICADAS NA REDUÇÃO CATALÍTICA DE NO COM CO E NH_3

4.1 INTRODUÇÃO

A utilização de óxidos mistos com estrutura perovskita na conversão catalítica de NO tem sido amplamente investigada e vem apresentando resultados satisfatórios (LEONTIOU, LADAVOS e POMONIS, 2003; ZHANG *et al.* 2006a; TANABE e ASSAF, 2009). O interesse nestes óxidos deve-se à elevada estabilidade térmica; possibilidade de redução parcial de seus cátions; possibilidade de boa distribuição metálica em sua estrutura; e possibilidade de incorporação de diferentes íons metálicos na rede cristalina (o que favorece o estudo de uma variedade de espécies destes óxidos).

A maioria das perovskitas utilizadas na SCR de NO são à base de lantânio LaMO_3 (M = metal de transição) puro ou substituído (ROYER *et al.* 2005; ZHANG *et al.* 2006a; ZHANG, ALAMDARI e KALIAGUINE, 2006; YANG *et al.* 2012), o que torna oneroso o processo.

De acordo com Moradi, Khosravian e Rahmanzadeh (2012), a possibilidade de substituição total ou parcial dos cátions das perovskitas por outros com diferentes estados de oxidação promove uma maior mobilidade dos oxigênios da rede proporcionando modificações nas propriedades redox, resultando em melhorias na eficiência catalítica e na estabilidade destes materiais. A substituição dos cátions A, com número de oxidação variável, pode alterar a capacidade de liberar ou receber elétrons dependendo do ambiente reacional. Além disso, foi também sugerido que a substituição de cátions no sítio A, por vezes, pode alterar a fase cristalina de uma estrutura ordenada para uma desordenada, e, portanto, afetar o desempenho catalítico.

Zhu e Thomas (2009) reportaram que a substituição de La por Ce em $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{SrNiO}_4$ poderia aumentar ainda mais a eficiência catalítica na decomposição de NO em comparação ao $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, e uma alta eficiência poderia ser alcançada mesmo na presença de O_2 (1% O_2 em 850 °C). No entanto, a modificação no estado de oxidação do cátion que ocupa o sítio A (La) ou uma maior quantidade de oxigênio não estequiométrico não é efeito exclusivo da substituição do Ce. Estes dois

parâmetros podem ser alcançados apenas pela substituição do Sr. Desta forma, estes resultados sugerem que o Ce também participa do esquema reacional. Uma explicação proposta para este comportamento indica que Ce^{3+} envolvido acelera a mobilidade dos oxigênios favorecendo o processo de decomposição de NO. Isso deve-se ao fato de Ce^{3+} ter a possibilidade de fornecer um elétron para o Ni formando então o Ce^{4+} , resultando na remoção mais fácil de oxigênio.

Segundo Howard e Stokes (2004), os cátions do sítio B são cataliticamente mais ativos que do sítio A e esta atividade é influenciada pelo estado eletrônico dos orbitais *d* destes cátions e pela energia de ligação B-O. De acordo com os pesquisadores, os orbitais *d* do cátion B ocupam uma zona intermediária de alta energia situada entre os orbitais 2p do oxigênio e s e p mais externo do próprio cátion B, criando um *gap* de energia e tornando esses orbitais *d* os responsáveis pelas propriedades de transporte eletrônico na estrutura. Como as distâncias entre os dois átomos B são grandes, a sobreposição entre seus orbitais é muito pequena e a interação se produz através de oxigênio intermediário.

O efeito da substituição dos cátions do sítio B é mais complexo que os cátions do sítio A não apenas pelo fato de o cátion B apresentar número de oxidação variável, mais por este ser um componente do sítio ativo. Em alguns sistemas, a substituição do cátion B por outro cátion com número de oxidação variável favorece o aumento na atividade catalítica; em outros sistemas, a substituição por um cátion com um único estado de oxidação é mais eficiente.

Iwakuni *et al.* (2007), ao estudarem o efeito da substituição parcial do mangânes no sistema BaMnO_3 na decomposição de NO, concluíram que ao substituir Mn^{4+} por Mg^{2+} (metal com um único estado de oxidação) o sistema apresentou um aumento na eficiência catalítica, por outro lado, ao substituir por cromo e cobre (metais com estado de oxidação variável) a eficiência catalítica foi diminuída. O efeito da substituição seguiu a série $\text{Mg} > \text{Zr} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Sn} > \text{Ta} > \text{Co} > \text{Cr} > \text{Cu}$.

Por outro lado, a literatura reporta que ao substituir o cátion B' do sistema $\text{LaSrNi}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_4$ por Al^{3+} o efeito catalítico não foi tão efetivo quanto o substituído por Mn^{2+} (ZHU *et al.*, 2007; ZHU e THOMAS, 2009). Neste caso, a substituição do cátion do sítio B por outro cátion com estado de oxidação não variável desfavoreceu o

processo catalítico de decomposição de NO. Os autores reportam que cátions com estados de oxidação fixos são normalmente difíceis de serem incorporados em uma grande quantidade de estruturas perovskitas.

Além disso, tem sido reportado que a substituição do cátion B gera modificações no nível de Fermi. Nas reações de decomposição ou redução de NO, estas mudanças estão diretamente associadas com eficiência catalítica. Por exemplo, na decomposição de NO, valores elevados no nível de Fermi favorecem o processo catalítico, por outro lado, a diminuição no nível de Fermi favorece a reação de redução de NO (ZHU e THOMAS, 2009).

4.1.1 Estanatos de metais alcalinos terrosos aplicados na conversão de NO com CO

Partindo da síntese de perovskitas pelo método dos precursores poliméricos, Nascimento (2007) investigou a eficiência catalítica dos sistemas $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 1\%, 5\%, 10\%, 15\%, 20\%$) na SCR de NO com CO. O autor obteve 40% de conversão de NO a N_2 utilizando o sistema dopado com 10% de Ni e operando na temperatura de 500°C na presença de interferentes.

Nesta mesma linha de pesquisa, 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 eficiência 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. Foi alcançada conversão catalítica de NO a N_2 de 85% ao dopar o SrSnO_3 com ferro. Pelo mesmo método de síntese, Ribeiro (2011) obteve conversão de 100% de NO a N_2 para o sistema SrSnO_3 dopado com cobre (Cu^{2+}). Em todos os trabalhos citados, os autores verificaram que introdução dos dopantes (Fe^{3+} ou Cu^{2+}) na rede do SrSnO_3 pode ter promovido a formação de vacâncias de oxigênio favorecendo assim a eficiência catalítica para reação de redução do NO.

A literatura reporta que o uso das perovskitas na SCR de NO é limitado devido à sua baixa área superficial, geralmente menor que $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (LIMA *et al.* 2009), uma vez que são obtidos, na maior parte dos casos, por reação no estado

sólido. Desta forma, uma alternativa para aumentar a área superficial das perovskitas é a sua impregnação em um suporte catalítico.

No que se refere a SCR de NO com NH₃ por estannatos de metais alcalinos terrosos, até onde nosso conhecimento alcança, nenhum trabalho foi publicado. Tem-se apenas poucos trabalhos com perovskitas à base de bismuto, BiMnO₃ (ZHANG *et al.*, 2012) ou lantânio, LaMO₃ (M = Fe³⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺) (ZHANG *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2016).

4.1.2 Suportes Catalíticos

De acordo com a IUPAC (1976), um suporte catalítico é definido como sendo um material sólido com elevada área superficial, sobre o qual um catalisador (fase ativa) é fixado. O suporte corresponde à maior parte do catalisador. Geralmente, este material apresenta pequena ou nenhuma atividade para a reação considerada (CIOLA, 1981; FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2007).

Os suportes podem atuar na reação catalítica de modo a alterar o tempo de meia-vida, a seletividade e a estabilidade da fase ativa. Em alguns casos, a interação do suporte com o catalisador pode apresentar efeitos catalíticos superiores ao próprio catalisador mássico (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2007).

Em contraponto à função mecânica (de servir de base para a fase ativa), o suporte favorece alguns efeitos desejáveis, tais como: a) promover maior área exposta para o agente ativo, o que promove melhorias na atividade de um determinado catalisador que apresenta baixa área superficial; b) evitar a sinterização do catalisador mantendo os cristais da fase ativa distantes, favorecendo uma maior estabilidade do catalisador; c) complexar quimicamente o suporte com a fase ativa, obtendo maior atividade por unidade de área; d) promover um maior acesso do substrato aos sítios ativos; e) proteger o catalisador do envenenamento; f) catalisar alguma etapa reacional de reações que se processam por mecanismos de ação dupla; g) dissipar o calor em reações exotérmicas, evitando a sinterização ou modificação na cinética reacional (NASCIMENTO, 2010).

No que se refere aos materiais mais utilizados como suportes catalíticos para reações de decomposição de NO, estão: zeólitas, Al₂O₃, TiO₂, CeO₂, ZrO₂ e SiO₂

(PÂRVULESCU, GRANGE e DELMON, 1998; SANIGER, 1995; DIGNE *et al.*, 2004; BERGAMASCHI, 2005; JENSEN *et al.*, 2005; MITAL e MANOJ, 2011; QI e YANG, 2003; XU *et al.*, 2008; GUO e QIAO, 2008; BUMAJDAD, EASTOE e MATHEW, 2009; LENDZION-BIELUN, BETTAHAR e MONTEVERDI, 2010).

Um suporte bastante utilizado é a zircônia (ZrO_2), que 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). Semelhante ao CeO_2 , o ZrO_2 também possui a característica de armazenar e liberar oxigênio do meio conforme ocorrem oscilações de sua concentração (TYAGI *et al.*, 2006). Vários trabalhos na literatura reportam o uso de ZrO_2 como suporte catalítico para reações de hidrogenação de CO (HUANG e SACHTLER, 1997), desidrogenação (KORHONEN *et al.*, 2007), deslocamento gás-água (IDAKIEV *et al.*, 2006) e também na SCR de NO (SHEN *et al.*, 2013).

Okamoto *et al.* (2000), realizaram um estudo da redução de NO com CO utilizando catalisadores de ferro suportados em ZrO_2 , Al_2O_3 e SiO_2 . Os resultados mostraram que o sistema Fe/ZrO_2 (Fe^{3+}) foi o que apresentou a maior eficiência catalítica de todos os sistemas estudados. Segundo os autores, a interação fraca entre o óxido de ferro e o ZrO_2 facilita o processo redox na reação de NO com CO.

Bellido e Assaf (2009) impregnaram nitrato de cobre, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sobre os suportes zircônia e alumina, de modo a obter os sistemas Cu/ZrO_2 , $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Cu}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, variando o teor mássico de Cu^{2+} entre 1,2% e 5% (m/m). Os materiais foram aplicados na SCR de NO com CO sob temperatura de 500 °C por 300 min. Os resultados mostraram que o melhor desempenho catalítico foi obtido para os sistemas suportados em ZrO_2 . A conversão catalítica sobre $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi baixa, no entanto, ao testar o sistema $\text{Cu}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi verificado um aumento significativo na conversão de NO. De acordo com os autores, o ZrO_2 influenciou na eficiência catalítica das espécies de cobre e corroborou para um aumento das vacâncias de oxigênio.

4.1.2.1 Perovskitas suportadas aplicadas na SCR de NO

A literatura apresenta alguns trabalhos nos quais perovskitas impregnadas em suportes catalíticos foram utilizadas nas reações de combustão de CH₄ e oxidação de CO (CIMINO *et al.* 2002). No entanto, para a SCR de NO, pouco foi reportado.

Peter *et al.* (2000) investigaram as perovskitas de LaMO₃ (M=Cr, Mn, Fe, Co e Ni) como catalisadores para redução de NO com CO. Como os melhores resultados de conversão foram obtidos para a LaFeO₃ e LaCu₂O₃, os autores suportaram estas perovskitas em MgAl₂O₄. De acordo com os dados, a perovskita de La₂CuO₃/MgAl₂O₄ mostrou ser mais eficiente na conversão de NO que La₂CuO₃ mássico, tendo em vista que apenas 25% da fase ativa foi utilizada para obter os mesmos efeitos. Os autores justificam esse fenômeno devido à melhor dispersão do óxido misto sobre o suporte.

Recentemente, um trabalho utilizando perovskitas de LaMnO₃ suportados em TiO₂ e CeO₂ foi reportado na SCR de NO com NH₃ (ZHANG *et al.*, 2014). Neste trabalho, os autores verificaram que LaMnO₃ apresentou 75% de conversão de NO em 300°C (com um pouco mais de 30% de seletividade para N₂), tendo decaimento da conversão acima dessa temperatura. Ao avaliarem o LaMnO₃/CeO₂, os autores verificaram que a conversão de NO atingiu 100% entre 200 e 250°C, porém acima desta faixa de temperatura a conversão é reduzida para 73%. Além disso, verificaram que a seletividade para formação de N₂ atingiu 60% para o LaMnO₃/CeO₂.

Em trabalhos anteriores, sintetizamos Sr_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x}, pelo método dos precursores poliméricos modificado, e impregnamos, por via úmida, nos suportes γ -Al₂O₃ e ZrO₂. A avaliação catalítica da redução de NO com CO mostrou que Sr_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x}/ γ -Al₂O₃ e Sr_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x}/ZrO₂ apresentaram percentuais de conversão de NO de 21% e 42%, respectivamente, na temperatura de 700°C. Cabe ressaltar que nos catalisadores suportados, apenas 10% de toda massa utilizada correspondeu a fase ativa (perovskita). Comparando os valores de conversão de NO pelo catalisador Sr_{0,9}Sn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-x} mássico (64%), percebeu-se que a impregnação nos suportes promoveu um aumento na eficiência catalítica de cerca de 4 vezes

mais para o sistema impregnado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 7 vezes mais para o sistema impregnado em ZrO_2 (LUCENA *et al.* 2013b).

4.2 OBJETIVO

O objetivo deste capítulo foi avaliar a eficiência catalítica das perovskitas de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}) mássicas, suportadas em ZrO_2 ou impregnada com paládio na redução de NO com CO ou com NH_3 . Os objetivos específicos foram:

- ☞ Avaliar a eficiência catalítica do CaSnO_3 e CaSnO_3 dopado na SCR do NO e verificar a influência dos dopantes;
- ☞ Verificar a influência da dopagem e da impregnação do Pd na eficiência catalítica do CaSnO_3 ;
- ☞ Sintetizar e caracterizar os catalisadores mais eficientes sobre ZrO_2 ;
- ☞ Verificar a eficiência catalítica das perovskitas depositadas no suporte catalítico ZrO_2 ;
- ☞ Comparar os dados de conversão catalítica dos catalisadores nas reações de NO com CO e NO com NH_3 .

4.3 EXPERIMENTAL

Nesta seção serão apresentados os procedimentos de síntese do material suportado e a avaliação catalítica, na redução de NO com CO e com NH_3 , das perovskitas de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}) mássicas; CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Cu^{2+}) depositadas em ZrO_2 ; $\text{Ca}_{0,99}\text{Sn}_{0,99}\text{-Pd}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$; CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Cu^{2+}) impregnadas com paládio.

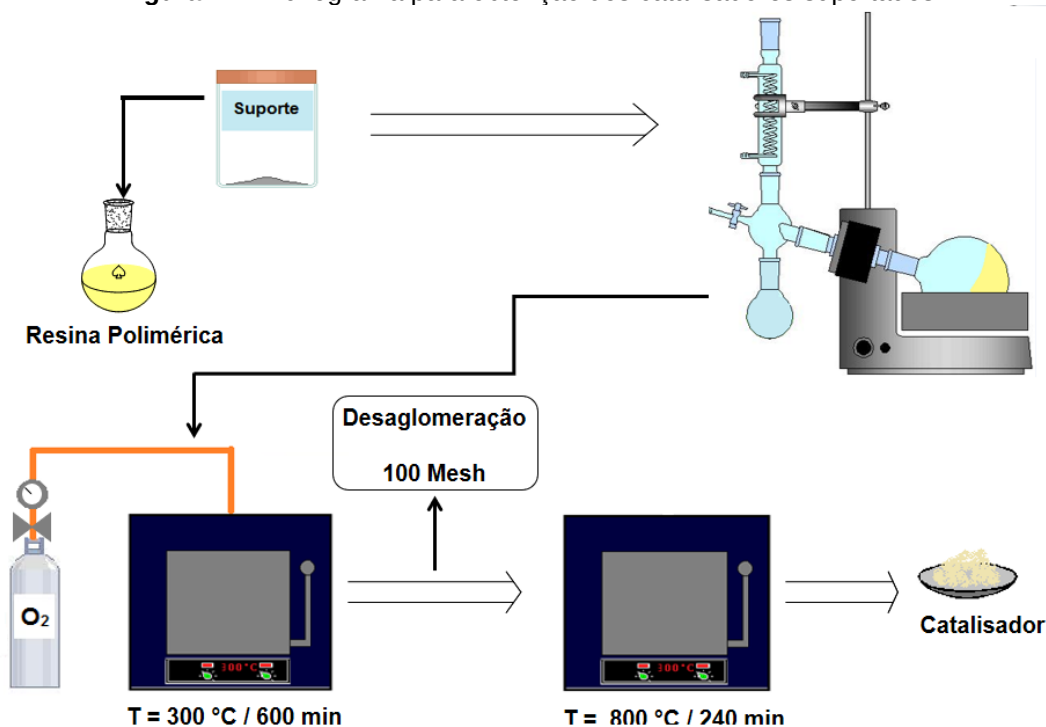
4.3.1 Síntese e caracterização dos catalisadores

4.3.1.1 Síntese e caracterização do CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Cu^{2+}) suportado em ZrO_2

As sínteses das perovskitas depositadas no suporte catalítico ZrO_2 foram realizadas utilizando a técnica de impregnação por via úmida, utilizando a resina polimérica.

Em um balão de fundo redondo foram misturados 4,5 g do suporte ZrO_2 (99%, Aldrich) com a resina polimérica da perovskita (cuja síntese foi descrita na seção 2.3.1), de modo que a proporção mássica entre a perovskita e o suporte foi de 10% (0,5 g de perovskita (considerando o rendimento teórico) / 4,5 g de ZrO_2). O sistema foi submetido à evaporação em um rotaevaporador para eliminação do solvente. A massa úmida resultante foi calcinada em presença de atmosfera oxidante (O_2) na temperatura de 300 °C por 600 minutos sob taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹. Após esta etapa, as amostras foram desaglomeradas e peneiradas (100 mesh) e em seguida calcinadas a 800 °C por 240 minutos sob taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A Figura 4.1 ilustra o procedimento experimental utilizado.

Figura 4.1: Fluxograma para obtenção dos catalisadores suportados



Fonte: Própria

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia Raman e análise de área superficial específica (BET), conforme reportado nos itens de 2.4.2. à 2.4.6. Também foi realizada uma avaliação morfológica e química utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Para as análises de MEV-EC, os catalisadores suportados foram dispersos 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 modelo 6310F da JEOL JSM, operando em 7 kV.

Para as análises de MET, as amostras foram suspensas em etanol e então depositadas sobre grades de cobre com malha de 400 mesh e cobertas com uma membrana ultrafina de carbono (2-3 nm de espessura). As imagens foram obtidas nos microscópios CM200 da Philips e JEOL 2010, operando sob voltagem de 200 keV. As caracterizações por espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDXS) foram realizadas usando o JEOL JSM 6400, operando em 10 kV. Todas as análises microscópicas foram realizadas no *Institut des Sciences Chimiques de Rennes*, na cidade de Rennes, França.

4.3.1.2 Síntese do $\text{Ca}_{0,99}\text{Sn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{PdO}/\text{CaSnO}_3$ e $\text{PdO}/\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Cu^{2+})

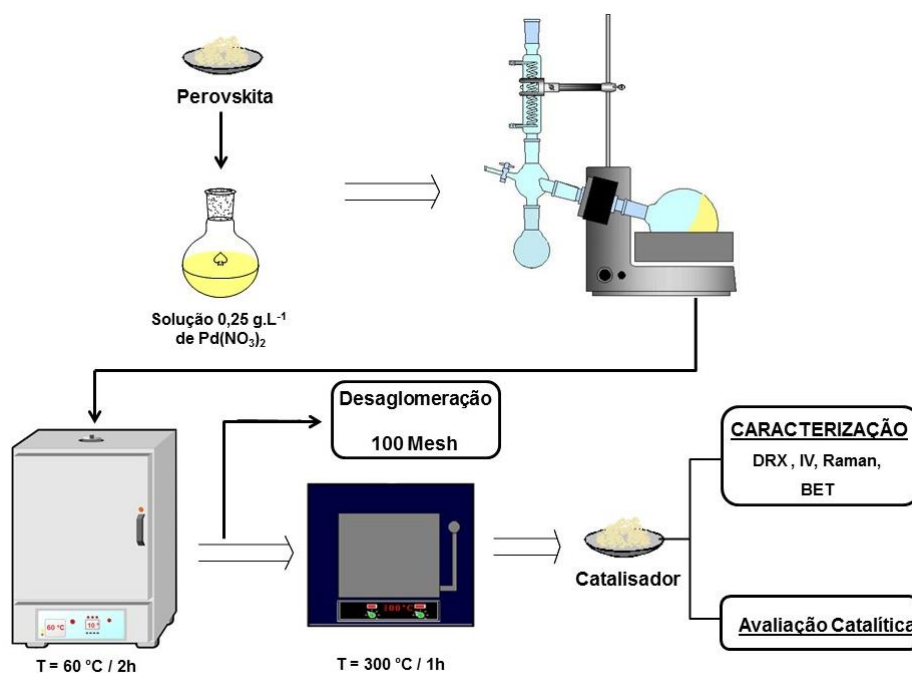
A síntese do $\text{Ca}_{0,99}\text{Sn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$ foi realizada utilizando o mesmo procedimento descrito na seção 2.3.1, sendo que, a quantidade do dopante (Pd^{2+}) utilizada foi 1% (m/m) em relação aos metais Ca e Sn.

Para impregnação do PdO sobre as perovskitas, Pd/CaSnO_3 e $\text{Pd}/\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$ e Cu^{2+}), o procedimento experimental tomou como base o método de impregnação por via úmida. Partindo dos pós das perovskitas calcinados a 800 °C, cerca de 0,5 g destes materiais foram adicionados a 50 mL de uma solução aquosa de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ com concentração 0,25 g L⁻¹ (que fora preparada pela dissolução, em água destilada, de 0,0125g de $(\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, Aldrich) e submetida a um rotaevaporador para eliminação do solvente. Em seguida o material foi seco

em estufa a 60 °C por 2 h, desaglomerado, peneirado (100 mesh) e calcinado em 300 °C por 1 h, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

As amostras foram caracterizadas por DRX, IV, Raman, e análise de área superficial específica (BET). A Figura 4.2 ilustra o procedimento experimental utilizado.

Figura 4.2: Fluxograma para obtenção dos catalisadores impregnados com PdO.



Fonte: Própria

Semelhante ao que foi realizado com as perovskitas mássicas, realizou-se a impregnação das perovskitas dopadas e suportadas em ZrO₂ com o PdO com objetivo de avaliar a influência tanto do suporte quanto do paládio na atividade catalítica dos materiais. De modo a reduzir o número de amostras, optou-se em estudar apenas os sistemas CaSnO₃, Ca_{0,9}Sn_{0,9}Co_{0,1}O_{3-δ} e Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-δ} mássicos, suportadas em ZrO₂ e/ou impregnadas com PdO. A Tabela 4.1 apresenta a nomenclatura e a simbologia utilizada para cada amostra sintetizada e testada cataliticamente neste trabalho.

Tabela 4.1: Descrição das amostras utilizadas nos testes catalíticos

Fórmula	Sistema
CaSnO_3	Estanato de cálcio
$\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	Estanato de cálcio dopado com Fe^{3+}
$\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	Estanato de cálcio dopado com Co^{2+}
$\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	Estanato de cálcio dopado com Cu^{2+}
$\text{CaSnO}_3/\text{ZrO}_2$	Estanato de cálcio suportado em ZrO_2
$\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$	Estanato de cálcio dopado com Co^{2+} suportado em ZrO_2
$\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$	Estanato de cálcio dopado com Cu^{2+} suportado em ZrO_2
$\text{Ca}_{0,99}\text{Sn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	Estanato de cálcio dopado com Pd^{2+}
$\text{PdO}/\text{CaSnO}_3$	Estanato de cálcio impregnado com PdO
$\text{PdO}/\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	Estanato de cálcio dopado com Co^{2+} impregnado com PdO
$\text{PdO}/\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	Estanato de cálcio dopado com Cu^{2+} impregnado com PdO

Fonte: Própria

4.3.2 Testes catalíticos

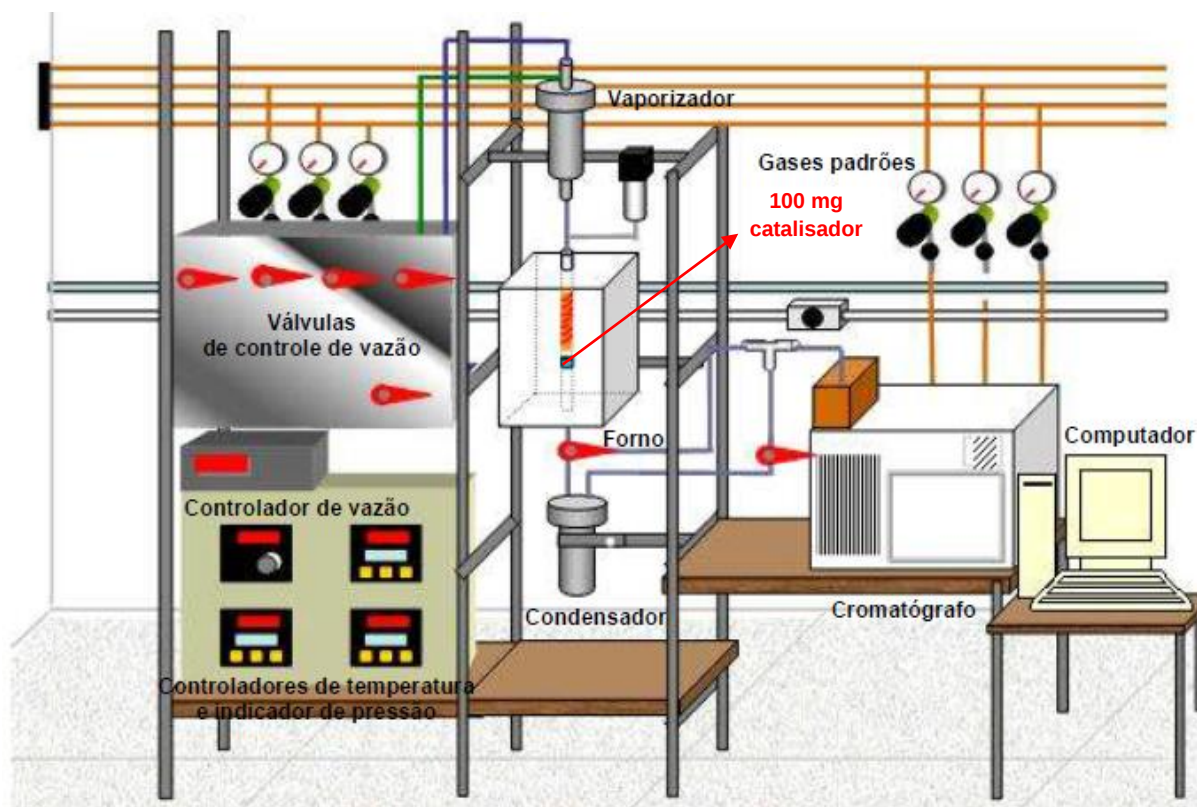
4.3.2.1 Redução de NO com CO

Os testes catalíticos foram realizados com cerca de 100 mg de catalisador (pré-tratado a 500 °C/1 h com He) diluído em 100 mg de SiC (60 mesh, Arasivos Industriais) 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 com 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 – uma porapak N, e a outra, peneira molecular 13X (As colunas foram fabricadas pela Construmaq LTDA, São Carlos, SP).

A Figura 4.3 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 4.3: Esquema da unidade utilizada para realização dos testes catalíticos de NO com CO



(Fonte: VIEIRA, 2011)

4.3.2.2 Redução de NO com NH_3

Uma avaliação da redução de NO com NH_3 foi realizada no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia. Nestes testes, o reator de quartzo (em forma de U) foi alimentado com um fluxo gasoso contínuo (69 mL min^{-1}), ajustado por controladores de fluxo, de uma mistura reacional de 3600 ppm de NO, 3600 ppm de NH_3 e 2,7% de O_2 , com balanço de He. A reação ocorreu com uma variação de temperatura de 250 a 500°C com intervalos de 50°C .

A análise dos efluentes reacionais foram realizadas através de um cromatógrafo a gás, modelo GC-17A da Shimadzu, operando com coluna capilar Carboxen 1010 Plot (30m x 0,53mm), a temperatura de 35°C (vazão do gás de

arraste = 3 mL min⁻¹), e detector de condutividade térmica (corrente = 80 mA), utilizando He como gás de arraste e uma válvula de 6 vias para injeção de gases.

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

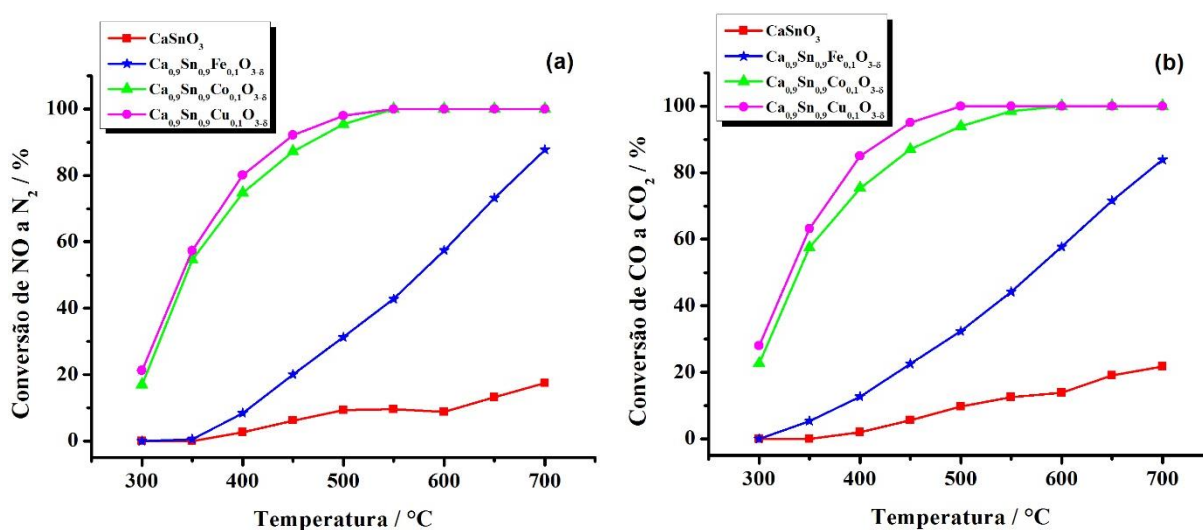
Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados provenientes da síntese, caracterização e avaliação catalítica das perovskitas $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) mássicas, depositadas em ZrO_2 , dopada e impregnadas com Pd.

4.4.1 Avaliação catalítica das perovskitas mássicas

A avaliação da conversão catalítica de NO a N_2 e CO a CO_2 pelas perovskitas mássicas leva em consideração que toda a massa de catalisador corresponde à fase ativa. Além disso, esta primeira avaliação permite verificar a influência dos dopantes ($\text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}$ e Cu^{2+}) no desempenho dos catalisadores.

Na Figura 4.4 são mostrados os percentuais de conversão de NO a N_2 e CO a CO_2 pelo CaSnO_3 não dopado e dopado com os metais de transição.

Figura 4.4: Conversão catalítica de (a) NO a N_2 e (b) CO a CO_2 pelas perovskitas mássicas de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$).



De acordo com os gráficos mostrados na Figura 4.4, a conversão de NO e CO foi favorecida pela adição dos dopantes na estrutura do CaSnO_3 . Em todos os sistemas dopados com os metais Fe^{3+} , Co^{2+} e Cu^{2+} , os percentuais de conversão, tanto de NO quanto CO, foram superiores ao CaSnO_3 para todas as temperaturas. No entanto, os sistemas dopados com os metais Co^{2+} e Cu^{2+} foram os que apresentaram 100% de conversão, até 700 °C. Compete ressaltar que, entre todos os sistemas, o catalisador $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3,5}$ foi o que apresentou os melhores resultados. Além disso, a conversão dos dois gases poluentes ocorreu de forma estequiométrica, ou seja, apresentando percentuais de conversão semelhantes para o NO e CO.

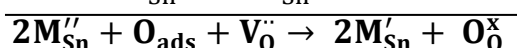
É sabido que as vacâncias de oxigênio desempenham uma função primordial na catálise de NO, por proporcionar sítios ativos de adsorção além de promover a dissociação das espécies de NO adsorvidas (PEÑA e FIERRO, 2001). Sendo assim, acredita-se que quando o NO adsorvido na superfície do catalisador se dissocia, o oxigênio reage com as vacâncias da rede cristalina e assim promovem a oxidação dos metais de transição ($\text{M}^{n+} \rightarrow \text{M}^{(n+1)+}$). Estes, também podem sofrer redução ($\text{M}^{(n+1)+} \rightarrow \text{M}^{n+}$) e desta forma favorecem a conversão de CO em CO_2 . As equações de 4.1 a 4.6 apresentam esse efeito para um metal M^{2+} qualquer, utilizando a notação de Kroger Vink.



Eq. 4.1



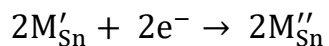
Eq. 4.2



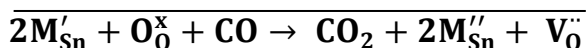
Eq. 4.3



Eq. 4.4



Eq. 4.5



Eq. 4.6

Legenda: M_{Sn} = Metal de estado de oxidação +2 localizado no sítio regular do Sn na rede cristalina; $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ = Vacâncias de oxigênio (O^{2-}); $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ = Oxigênio localizado no seu sítio regular na rede cristalina; ' = carga negativa (-1).

Conforme discutido anteriormente, as moléculas de NO adsorvidas formam uma ligação σ -d com o metal (M) da superfície do catalisador, tornando esta ligação (M-N) mais forte que N-O. A extensão da ligação de NO com a superfície do

catalisador depende da disponibilidade de locais que sejam bons doadores de elétrons e possam facilitar a formação de ligação σ -d do NO com o metal. Esta propriedade é fortemente dependente da tendência do metal à ligação de oxigênio (M-O) da superfície do catalisador. Além disso, a temperatura de início da reação catalítica de NO e a redutibilidade dos óxidos metálicos dependem da força desta ligação (WATERHOUSE, BOWMAKER e METSON, 2001; WAGNER et al., 2007; AKSEL e EDER, 2010; PATEL et al. 2014).

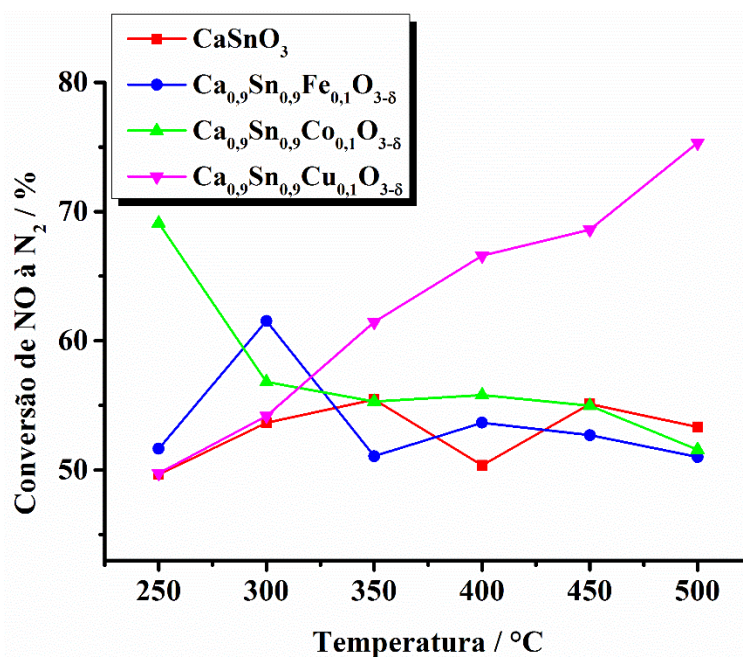
Neste sentido, Patel et al. (2014) realizaram a deposição de RuO₂, CoO, CuO, NiO, e Fe₂O₃ sobre a zeólita MCM-41 e avaliaram a influência desta deposição na SCR de NO com CO entre 150–450 °C. Os autores verificaram que, dentre os metais de transição estudados, as amostras contendo RuO₂/MCM-41 e CuO/MCM-41 foram as que apresentaram os melhores resultados de conversão de NO. Baseado em resultados de TPR-H₂, os pesquisadores verificaram que estas amostras apresentaram as menores temperaturas de redução de todos os metais estudados. No que concerne a amostra CuO/MCM-41, eles verificaram a redução do Cu²⁺ a Cu⁺ e Cu⁰, em temperaturas relativamente baixas (220 °C e 450 °C, respectivamente). Os autores verificaram uma relação linear entre a força da ligação metal-oxigênio e a redutibilidade dos metais. Segundo eles, quanto menor a força da ligação M-O mais fácil a redutibilidade do metal, e, do ponto de vista da SCR de NO com CO, melhor a atividade catalítica. Desta forma, foi verificado que a força da ligação M-O diminuiu na sequência Fe₂O₃ > NiO > CoO > CuO > RuO₂, enquanto que a redutibilidade e a atividade catalítica aumentaram exatamente na sequência inversa.

Avaliando os resultados de conversão catalítica de NO e CO no presente trabalho (Fig. 4.4), a dopagem do CaSnO₃ com os metais de transição apresentou melhorias na atividade catalítica na ordem Fe³⁺ < Co²⁺ < Cu²⁺. Estes dados corroboram com os resultados obtidos por Patel et al. (2014). Sendo assim, acreditamos que a força da ligação M-O e as diferenças nas temperaturas de redução dos metais de transição podem estar associadas com os resultados catalíticos, no entanto, faz-se necessário uma investigação mais detalhada destes catalisadores.

Outro fator que tornou a catalisador $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ o mais ativo da série estudada pode estar associado com questões de fisissorção. De acordo com Zhou et al. (2014), ao investigarem, usando a base DFT, o LaCoO_3 dopado com Cu^{2+} na oxidação de NO, a dopagem com cobre reduziu a barreira de dessorção de NO_2 e facilitou a oxidação de NO, o que resultou em melhorias no desempenho catalítico.

Uma avaliação da atividade catalítica das perovskitas estudadas na redução de NO com NH_3 foi realizada. Na Figura 4.5 são mostrados os percentuais de conversão de NO à N_2 utilizando NH_3 como agente redutor.

Figura 4.5: Conversão catalítica de NO com NH_3 pelas perovskitas mássicas de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}).



De acordo com os resultados catalíticos para a reação de NO com NH_3 , a conversão em N_2 foi favorecida para o sistema $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ em temperaturas superiores a 350 °C, atingindo uma conversão máxima de 75 % em 500 °C. Os sistemas $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ apresentaram percentuais de conversão superiores ao CaSnO_3 em temperaturas inferiores a 350 °C, no entanto, sofrem desativação com o aumento da temperatura. Acreditamos que o aumento da temperatura reacional esteja favorecendo as reações redox dos metais Fe e Co, sendo que, para isto, elétrons são retirados da rede de modo a promover as

mesmas. Portanto, há uma competição entre os elétrons da rede e, como consequência, uma diminuição na conversão catalítica de NO com NH_3 .

De modo geral, comparando com os dados de conversão de NO com CO e NO com NH_3 , os catalisadores utilizados apresentaram melhor desempenho para a reação de NO com CO, sendo que $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ foi o melhor sistema para as duas reações.

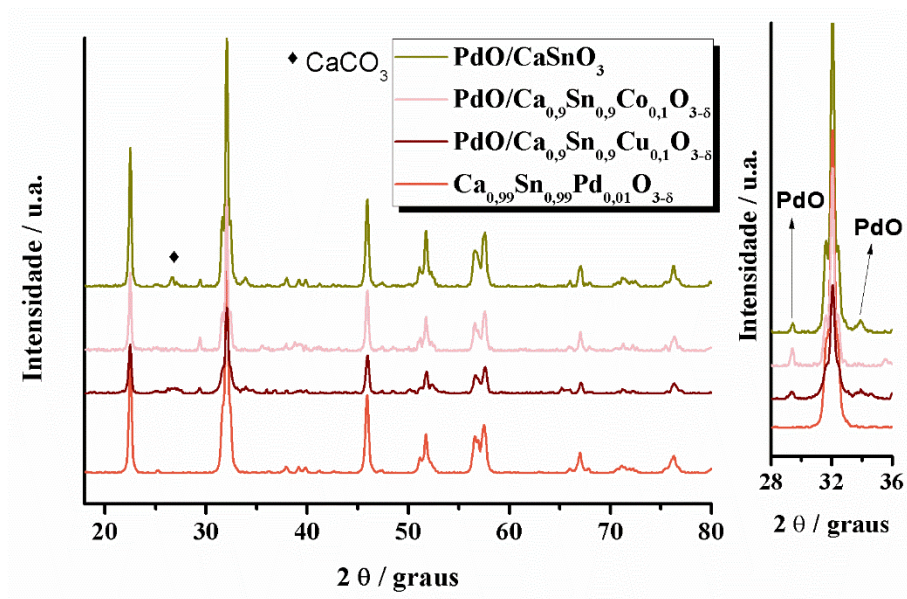
4.4.1.1 Perovskitas mássicas dopadas com Pd^{2+} ou impregnadas com PdO

4.4.1.1.1 Caracterização

Para a incorporação do paládio nas perovskitas, inicialmente optou-se por dois sistemas distintos: dopagem e impregnação. Os sistemas foram codificados como $\text{Ca}_{0,99}\text{Sn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$, para a amostra dopada, e $\text{PdO}/\text{CaSnO}_3$, para a amostra impregnada. Ambos os sistemas continham apenas 1% de Pd.

Na Figura 4.6 são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras de $\text{Ca}_{0,99}\text{Sn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{PdO}/\text{CaSnO}_3$, $\text{PdO}/\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{PdO}/\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

Figura 4.6: Difratogramas de raios-X das amostras de $\text{PdO}/\text{CaSnO}_3$, $\text{PdO}/\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{PdO}/\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$



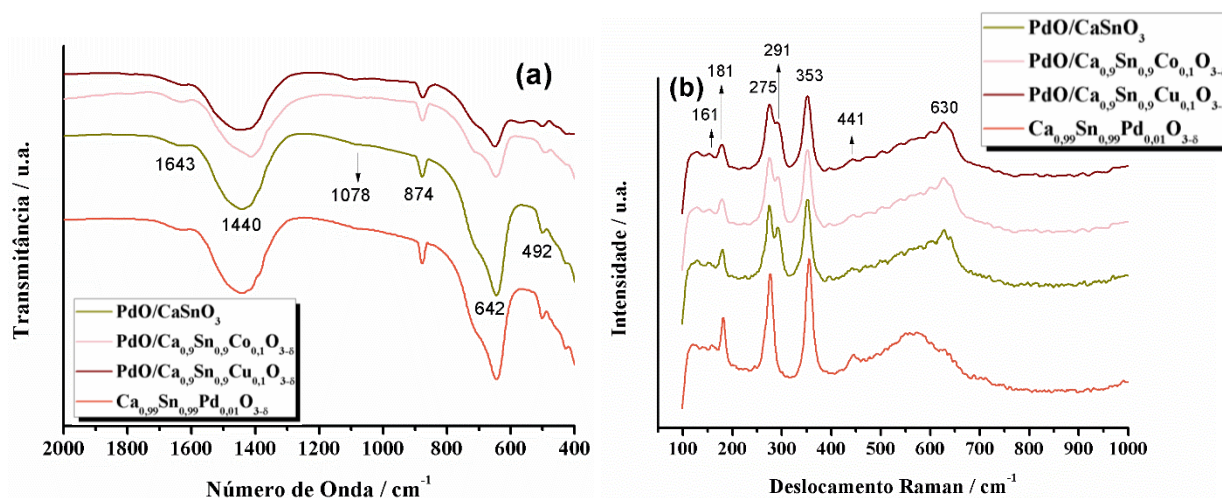
Os espectros mostraram os picos característicos da fase ortorrômbica do CaSnO_3 . Os sinais em $2\theta = 29,4^\circ$ e $33,9^\circ$ são atribuídos ao PdO , sendo que, este último refere-se ao pico mais intenso (JCPDS 41-1107), confirmando assim a presença do paládio no sistema. Para o $\text{Ca}_{0,99}\text{Sn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$, não foram observados picos relativos ao PdO , indicando que este foi incorporado na rede cristalina da perovskita.

Semelhante ao que foi observado neste trabalho, Rodríguez *et al.* (2009) sintetizaram perovskitas de $\text{LaFe}_{0,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_3$ e avaliaram a cristalinidade destas perovskitas ao dopar e ao impregná-las com paládio - os autores partiram do $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ como precursor e a proporção foi de 2% em relação à massa da perovskita. De acordo com os pesquisadores, ao dopar a amostra ($\text{LaFe}_{0,65}\text{Co}_{0,3}\text{Pd}_{0,05}\text{O}_3$), o difratograma apresentou melhor cristalinidade sem apresentar nenhuma fase secundária, enquanto que ao impregnar ($\text{Pd-LaFe}_{0,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_3$) verificou-se em $2\theta \sim 34^\circ$ a presença da fase tetragonal do PdO .

Tendo em vista que a quantidade do paládio adicionado em relação a massa de perovskita foi de 1%, era esperado que, os picos de difração do Pd fossem menos expressivos, prevalecendo, desta maneira, os picos da perovskita.

Na Figura 4.7 estão dispostos os espectros de infravermelho (a) e Raman (b) das amostras de PdO/CaSnO_3 , $\text{Ca}_{0,99}\text{Sn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{PdO/Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{PdO/Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

Figura 4.7: Espectros de infravermelho (a) e Raman (b) das amostras de $\text{Ca}_{0,99}\text{Sn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$, PdO/CaSnO_3 , $\text{PdO/Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{PdO/Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.



Os espectros de infravermelho das amostras impregnadas com PdO (Fig. 4.7 a) mostraram bandas características o CaSnO_3 e de carbonatos, conforme descrito anteriormente na Tabela 2.7, não sendo possível a visualização de bandas referentes à vibração de espécies contendo paládio.

De acordo com Kliche (1988) os espectros de IV do PdO devem mostrar duas bandas intensas em 612 e 618 cm^{-1} . Desta forma, devido à banda larga e intensa em 642 cm^{-1} nos espectros, a visualização pode não ter sido possível devido à sobreposição de bandas.

Nos espectros Raman (Fig. 4.7 b), as bandas localizadas em 161, 181, 275, 353, 441 e 567 cm^{-1} referem-se às vibrações do CaSnO_3 e podem ser caracterizadas conforme as descrições na seção 2.4.5. No entanto, as bandas em 291 e 630 cm^{-1} nas amostras de PdO/ CaSnO_3 , PdO/ $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e PdO/ $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ são atribuídas ao PdO, conforme observado na literatura (BAYLET *et al.*, 2010; ZHAO, ELWOOD e CARPENTER, 2015). Estes resultados corroboram os resultados de difração de raios-X. Novamente, essas bandas não foram observadas na amostra dopada, indicando que o paládio se encontra na rede cristalina da perovskita.

As áreas superficiais para as amostras impregnadas com PdO são apresentadas na Tabela 4.2. Não há variação significativa nas áreas superficiais obtidas, o que está relacionado à pequena quantidade de paládio utilizado.

Tabela 4.2: Área superficial específica (S_{BET}) das amostras de PdO/ CaSnO_3 , PdO/ $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e PdO/ $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

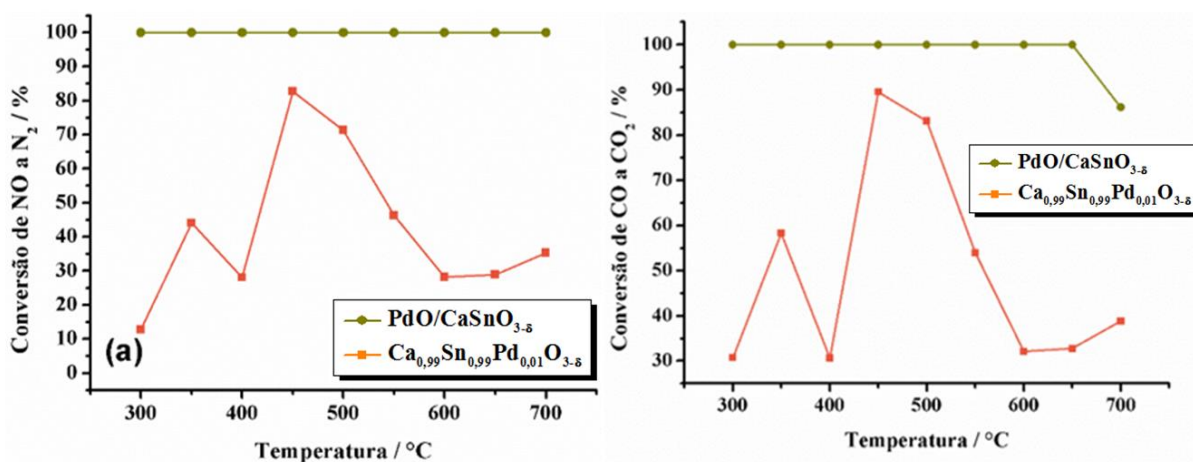
Fórmula	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
$\text{Ca}_{0,99}\text{Sn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	8,9
PdO/ CaSnO_3	10,1
PdO/ $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	6,9
PdO/ $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	7,8

Fonte: Própria

4.4.1.1.2 Redução de NO com CO e NH₃

Na Figura 4.8 são mostrados os percentuais de conversão de NO e CO pelas perovskitas de CaSnO₃ dopada com Pd²⁺ e impregnada com PdO. De acordo com os gráficos, o sistema dopado com Pd²⁺ (Ca_{0,99}Sn_{0,99}Pd_{0,01}O_{3-δ}) apresentou percentuais de conversão máximos de NO e CO de 83% e 91%, respectivamente, na temperatura de 450°C. No entanto, acima desta temperatura o catalisador tende a desativar. Além disso, as curvas mostraram uma não linearidade, com decaimento entre 350-400°C e entre 450-600°C. Por sua vez, o sistema impregnado com paládio (PdO/CaSnO₃) mostrou uma eficiência máxima (100%) em todas as temperaturas estudadas.

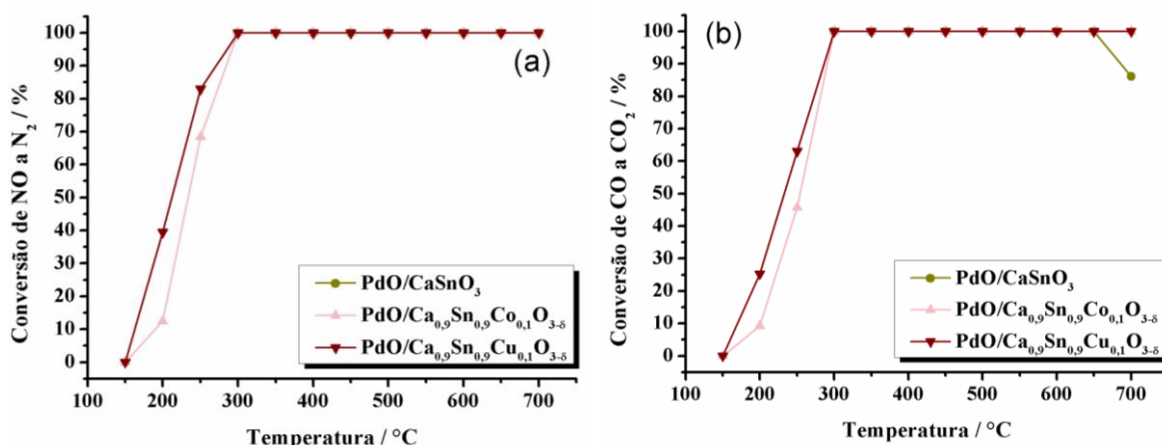
Figura 4.8: Conversão catalítica de NO à N₂ (a) e CO à CO₂ (b) pelo Ca_{0,99}Sn_{0,99}Pd_{0,01}O_{3-δ} e PdO/CaSnO₃.



Rodriguez *et al.* (2009) estudaram os sistemas LaFe_{0,65}Co_{0,3}Pd_{0,05}O₃ (dopado) e Pd-LaFe_{0,65}Co_{0,35}O₃ (impregnado) com paládio na SCR de NO com propeno na faixa de temperatura entre 200-300°C. Os autores observaram que, operando na presença de 1% de O₂, na faixa de temperatura de 200-250°C, o sistema Pd-LaFe_{0,65}Co_{0,35}O₃ apresentou eficiência superior ao LaFe_{0,65}Co_{0,3}Pd_{0,05}O₃. Além disso, verificaram que os dois sistemas sofriam desativação acima de 250°C, sendo a desativação mais expressiva para o sistema dopado.

Diante destas observações, optou-se por investigar apenas os sistemas impregnados com PdO. Na Figura 4.9 são mostrados os percentuais de conversão de NO e CO pelas perovskitas de PdO/CaSnO₃, PdO/Ca_{0,9}Sn_{0,9}Co_{0,1}O_{3-δ}.

Figura 4.9: Conversão catalítica de NO à N₂ (a) e CO à CO₂ (b) pelo PdO/CaSnO₃, PdO/Ca_{0,9}Sn_{0,9}Co_{0,1}O_{3-δ} e Pd/Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-δ}.



Os resultados mostraram que a impregnação de 1% em massa do paládio nas perovskitas promoveu a conversão total de NO e CO em N₂ e CO₂, para todos os catalisadores estudados em toda a faixa de temperatura investigada (300 - 700°C). Avaliando os percentuais de conversão catalítica em temperaturas inferiores a 300°C, os resultados mostraram que a conversão de NO e CO iniciou-se em temperatura superior a 150°C, sendo que, dos dois catalisadores estudados, entre 150°C – 300°C, as conversões de NO e CO foram mais eficientes com a amostra PdO/Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-δ}.

Estes dados indicam que os referidos catalisadores poderão ser utilizados em sistemas que operam desde 300 até 700°C, sem sofrer perda na eficiência catalítica durante o processo.

Embora os difratogramas de raios-X (Fig. 4.6) e os espectros Raman (Fig. 4.7) das amostras impregnadas com paládio tenham apresentado a fase PdO, a literatura mostra que a adsorção de NO sobre este óxido disperso na perovskita pode levar a redução do Pd²⁺ a Pd⁺ e/ou Pd⁰, e como consequência o favorecimento da reação de decomposição de NO. Este fenômeno tem sido observado em alguns

trabalhos da literatura (OKUMURA *et al.*, 2000; VIJAYANAND *et al.*, 2003; KANTCHEVA e CAYIRTEPE, 2006).

Okumura *et al.* (2000), avaliaram a mudança estrutural do PdO depositado sobre a zeólita ZSM-5 devido à adsorção de óxido nítrico. Os pesquisadores verificaram que a adsorção de NO sobre o PdO, disperso na zeólita, promoveu mudança na valência do paládio. Tal modificação favoreceu significativamente os resultados catalíticos.

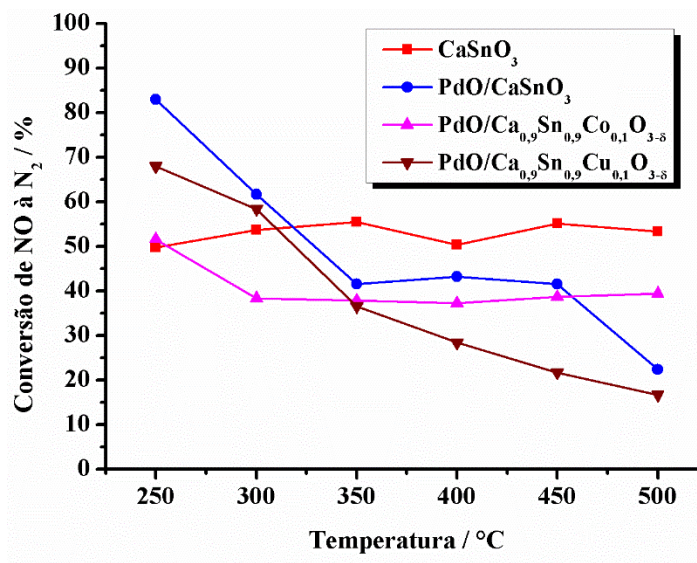
Kantcheva e Cayirtepe (2006) estudaram a formação de complexos de NO_x adsorvidos sobre zircônia tungstada impregnada com paládio (Pd/WO₃-ZrO₂). Eles observaram, avaliando os espectros de infravermelho do NO, que na temperatura ambiente ocorreu a adsorção de Pd²⁺-NO. Entretanto, aumentando a temperatura para 350 °C, os sinais associados a estas vibrações desapareceram, ficando expressivos os modos vibracionais referentes ao Pd⁺-NO. Este último apresentou elevada estabilidade térmica e, segundo os autores, foi o responsável pela oxidação de NO.

Utilizando o mesmo material (Pd/WO₃-ZrO₂), Vijayanand *et al.* (2003) reportaram que em temperatura ambiente, o Pd²⁺ é reduzido em atmosfera de CO e adsorção pode ocorrer pelas espécies Pd⁺-CO e/ ou Pd⁰-CO.

Partindo destes resultados, acreditamos que, no presente trabalho, a impregnação do PdO sobre a perovskita apresentou maior eficiência catalítica, na conversão de NO com CO, devido à distribuição deste metal sobre a superfície do material, o que permite um maior acesso das espécies gasosas ao paládio, uma vez que, na amostra dopada, o metal paládio encontra-se no interior da estrutura. Além disso, a adsorção de NO e/ou CO sobre o Pd²⁺, disperso sobre a perovskita, possivelmente favoreceu a redução do Pd²⁺ beneficiando a conversão catalítica.

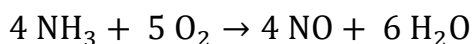
Uma avaliação dos catalisadores impregnados com PdO foi realizada para a conversão de NO com NH₃. Os percentuais de conversão estão dispostos na Figura 4.10.

Figura 4.10: Conversão catalítica de NO com NH₃ pelas perovskitas CaSnO₃, PdO/CaSnO₃, PdO/Ca_{0,9}Sn_{0,9}Co_{0,1}O_{3-δ} e PdO/Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-δ}.

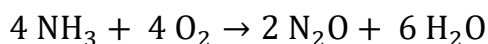


De acordo com o gráfico, as amostras PdO/CaSnO₃ e PdO/Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-δ} apresentaram percentuais de conversão superiores ao CaSnO₃ entre 250-300°C, no entanto, em temperaturas superiores a 300°C, a impregnação desfavoreceu todos os catalisadores impregnados.

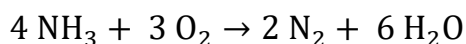
A literatura tem reportado que a oxidação catalítica de NH₃ pode promover a formação de NO, N₂O e N₂ (PIGNET e SCHMIDT, 1975; LIN *et al.*, 2004; LIPPTIS, GLUHOI e NIEUWENHUYS, 2008), conforme as Equações 4.7 – 4.9.



Eq. 4.7



Eq. 4.8



Eq. 4.9

Pignet e Schmidt (1975) estudaram a cinética de oxidação do NH₃ sobre os catalisadores Pt⁰, Rh⁰ e Pd⁰, em função da temperatura. Os autores reportaram que a reação entre NH₃ e O₂ promove a formação de NO em temperaturas superiores a 400 °C. Além disso, eles verificaram que entre 400 °C e 700 °C, a oxidação do NH₃ sobre Pd⁰ apresentou um crescimento linear na taxa de formação de NO, e que, mesmo variando o percentual de NH₃ (10 % – 50 %), em excesso de O₂, a taxa de formação de NO apresentou o mesmo perfil. Resultados semelhantes foram obtidos

por Schäffer *et al.* (2013) ao estudarem a oxidação de NH_3 sob Pt. Neste trabalho, os autores mostraram que entre 200 °C – 800°C a taxa molar de formação de NO foi superior à de N_2 e N_2O , indicando, portanto, uma elevada seletividade para NO.

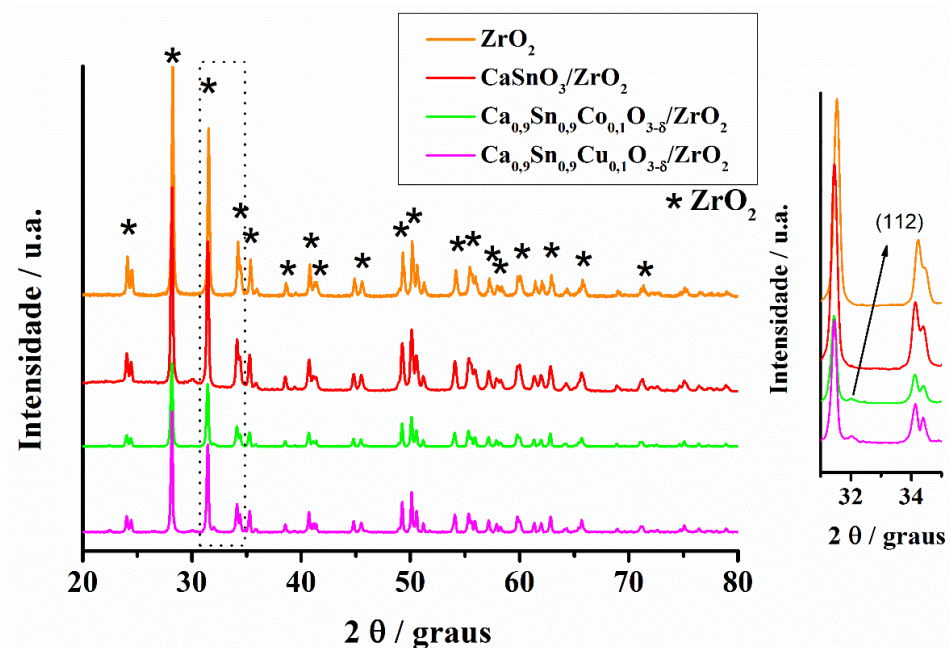
Baseado nestes resultados, os dados da Fig. 4.10 indicam que, em temperaturas superiores a 300 °C, a oxidação de NH_3 a NO está sendo favorecida pelo Pd presente nas amostras impregnadas. Sendo assim, o que está ocorrendo é uma competição entre as reações de SCR do NO e oxidação de NH_3 . Isto explica a diminuição nos percentuais de conversão de NO em N_2 . Esta observação pode ser melhor evidenciada comparando os percentuais de conversão de NO em N_2 pelos catalisadores $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{PdO}/\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (Fig. 4.5 e 4.10). Os dados mostraram que o catalisador que não foi impregnado com PdO apresentou elevados percentuais de conversão à medida que a temperatura aumentou ($T > 300$ °C), por sua vez, um comportamento contrário é observado para a amostra impregnada.

4.4.2 Perovskitas suportadas em ZrO_2

4.4.2.1 Caracterização

A Figura 4.11 mostra os difratogramas de raios-X das amostras de ZrO_2 , $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$ e do $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{CuO}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$ calcinadas a 800 °C/ 4 h. Os picos de difração na amostra de ZrO_2 foram indexados segundo a ficha cristalográfica JCPDS n° 37-1484.

Figura 4.11: Difratogramas de raios-X do ZrO_2 , CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) suportados em ZrO_2 . Em destaque, é apresentado o pico principal da perovskita.

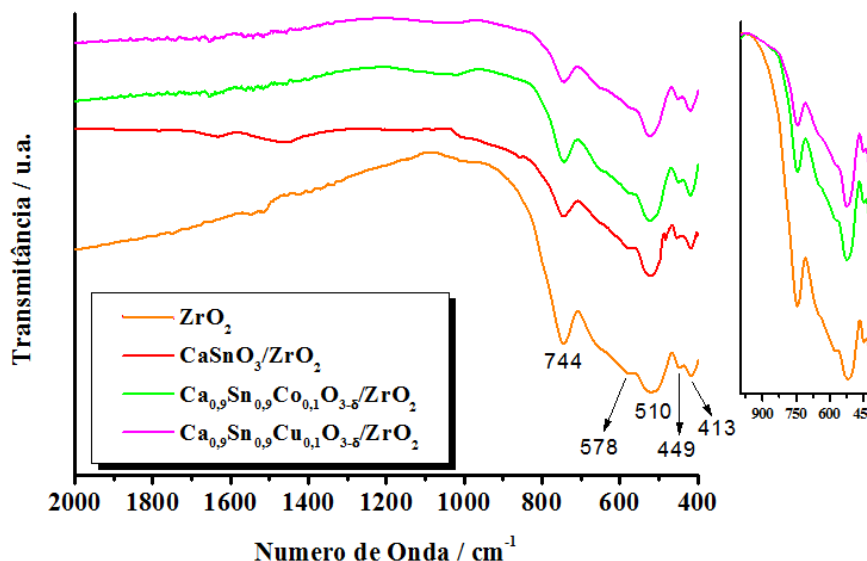


De acordo com os difratogramas mostrados na Figura 4.11, verificou-se que os picos da fase monoclínica do ZrO_2 prevaleceram nas amostras de $\text{CaSnO}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$. O pico em $2\theta = 32^\circ$ (*inset*) corresponde ao plano (112) referente ao pico de maior intensidade do CaSnO_3 ortorrômbico.

Na Figura 4.12 são mostrados os espectros de infravermelho do ZrO_2 e das amostras suportadas em ZrO_2 , calcinadas a $800^\circ\text{C}/4\text{ h}$.

As vibrações na região do infravermelho, associadas aos estiramentos para o ZrO_2 , foram identificadas em 410 cm^{-1} e 445 cm^{-1} (dubletos), 500 cm^{-1} , 572 cm^{-1} , 740 cm^{-1} , 1104 cm^{-1} e 1187 cm^{-1} (POWERS e GRAY, 1972). 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).

Figura 4.12: Espectros de infravermelho das amostras do ZrO_2 e do CaSnO_3 dopado com Co^{2+} e Cu^{2+} suportados em ZrO_2 .



O espectro de ZrO_2 apresentou 5 bandas relacionadas com as vibrações características deste óxido. Estas foram localizadas em 413 cm^{-1} , 449 cm^{-1} , 510 cm^{-1} (relacionada com estiramento assimétrico Zr-O), 578 cm^{-1} , 744 cm^{-1} (relacionado com a ligação Zr-O₂-Zr).

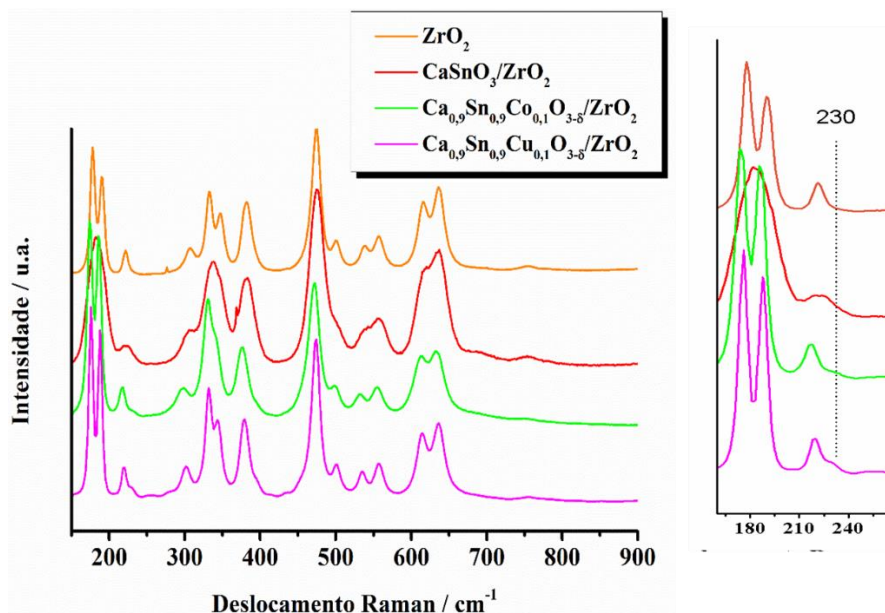
Em todos os espectros, as vibrações da zircônia foram bastante visíveis, e devido à sobreposição e ao alargamento das bandas na região entre 400-900 cm^{-1} , os modos referentes ao CaSnO_3 não foram visualizados. No entanto, uma redução significativa na intensidade das bandas das amostras de $\text{CaSnO}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Sn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3.5}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Ca}_{0.9}\text{Sn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3.5}/\text{ZrO}_2$, na região mencionada, foi observada (*insert* na Figura 4.12). Este comportamento ocorre devido a uma parte da radiação incidida na amostra ter sido absorvida pelas perovskitas.

Na Figura 4.13 estão dispostos os espectros Raman das amostras de ZrO_2 e das perovskitas depositadas em ZrO_2 calcinadas a 800 $^{\circ}\text{C}$ / 4 h.

Para a amostra de ZrO_2 , 14 bandas no espectro 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 e Asher (1974). Uma banda de baixa intensidade em 757 cm^{-1} foi observada, mas de acordo com a literatura citada, nenhum modo foi atribuído.

Figura 4.13: Espectros de Raman do ZrO_2 , CaSnO_3 e do CaSnO_3 dopado com Co e Cu suportados em ZrO_2 .



Mediante a visualização dos espectros Raman das perovskitas de $\text{CaSnO}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$ foi possível identificar que os modos referente ao suporte foram mais expressivos, no entanto, um pequeno ombro foi observado em 230 cm^{-1} . Este está associado com os modos vibracionais referentes ao CaSnO_3 (deslocados), o que confirma a deposição.

A Tabela 4.3 apresenta os valores da área superficial específica para as amostras depositadas em ZrO_2 . Os resultados indicaram que não houve variações significativas.

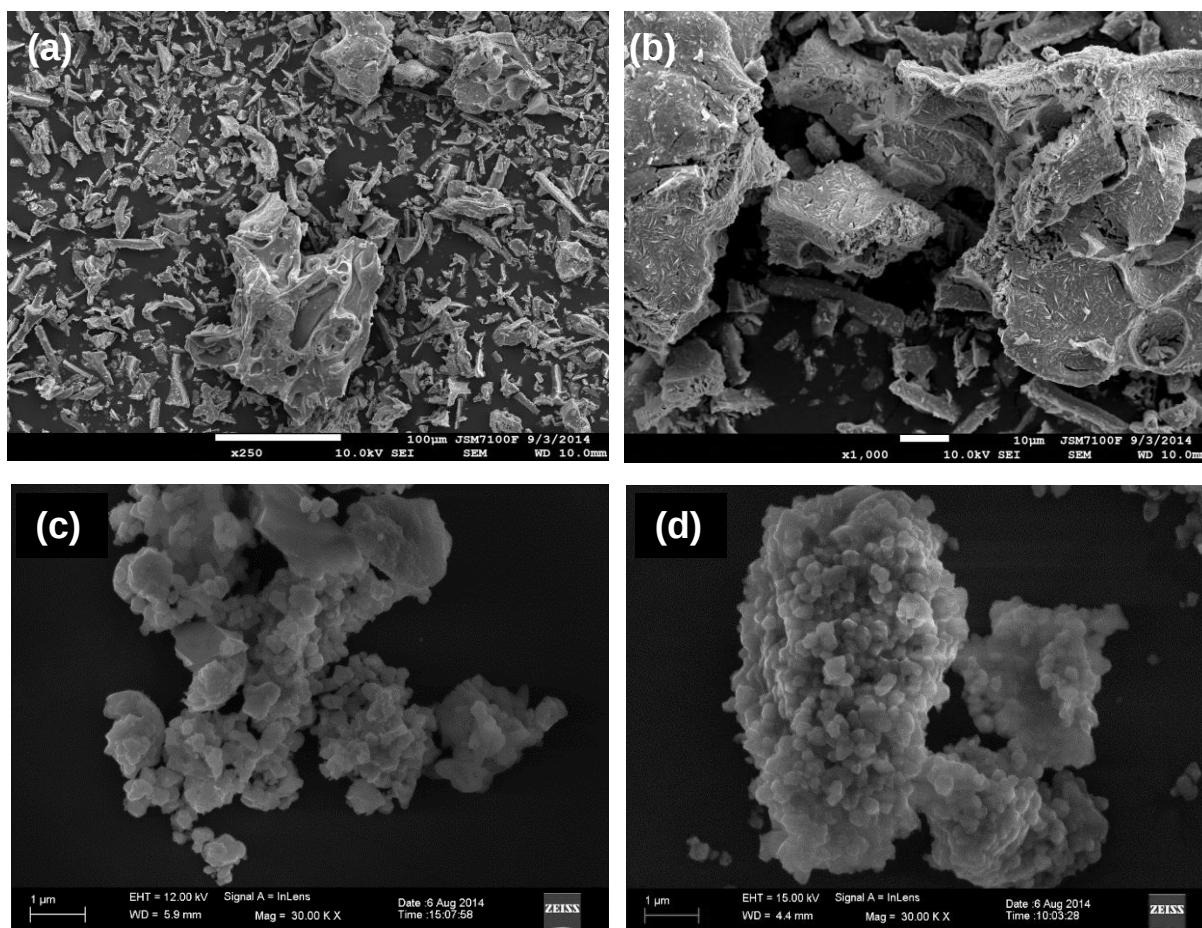
Tabela 4.3: Área superficial específica (S_{BET}) das amostras de ZrO_2 , $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$.

Fórmula	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$
ZrO_2	3,9
$\text{CaSnO}_3/\text{ZrO}_2$	3,7
$\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$	3,8
$\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$	3,5

Fonte: Própria

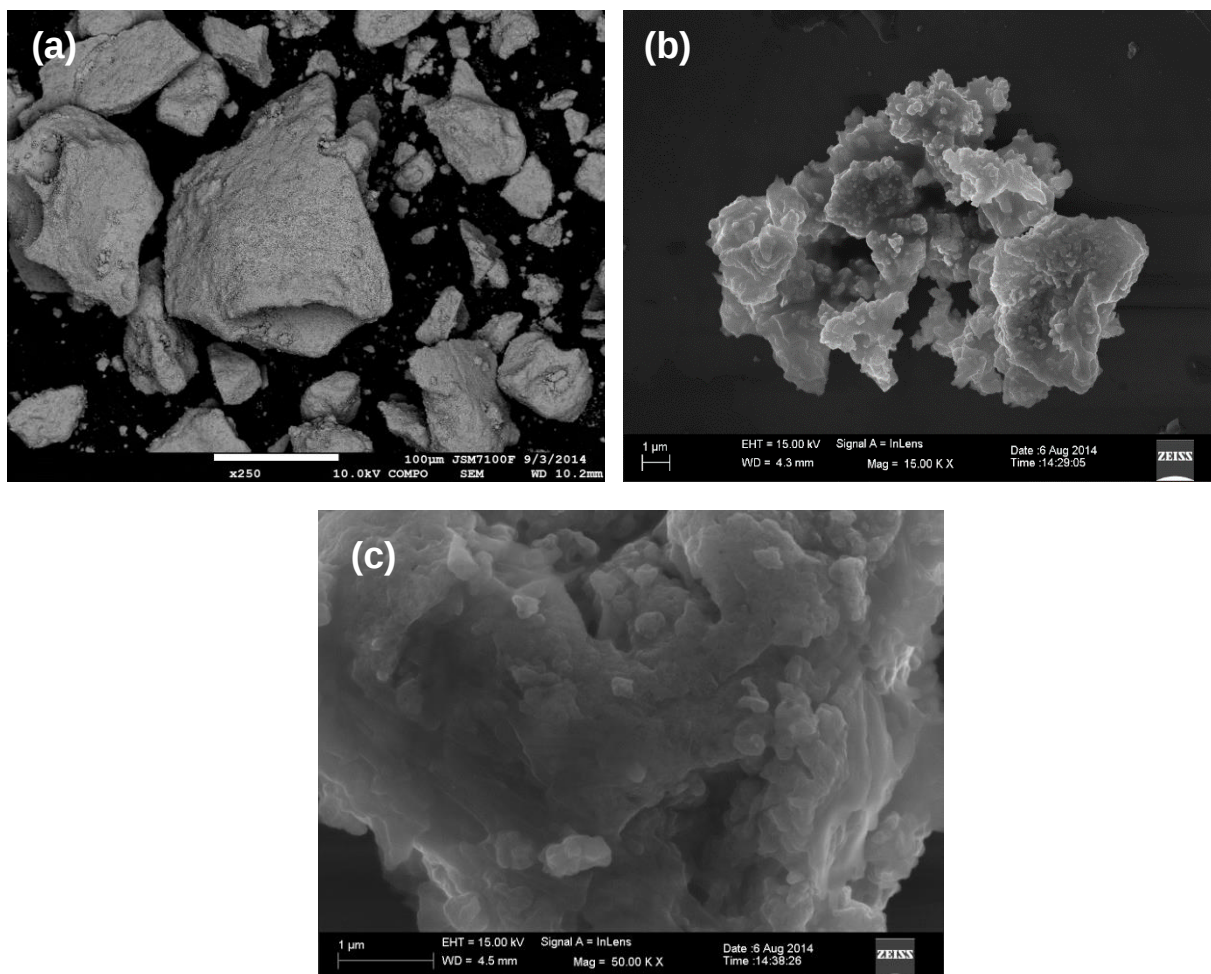
As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam as imagens de MEV-EC para as amostras de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ depositadas em ZrO_2 , respectivamente. O objetivo primordial destas micrografias reside na observação da morfologia dos sistemas assim como da dispersão dos catalisadores sobre o suporte.

Figura 4.14: Micrografias de MEV-EC da amostra de CaSnO_3 com diferentes ampliações



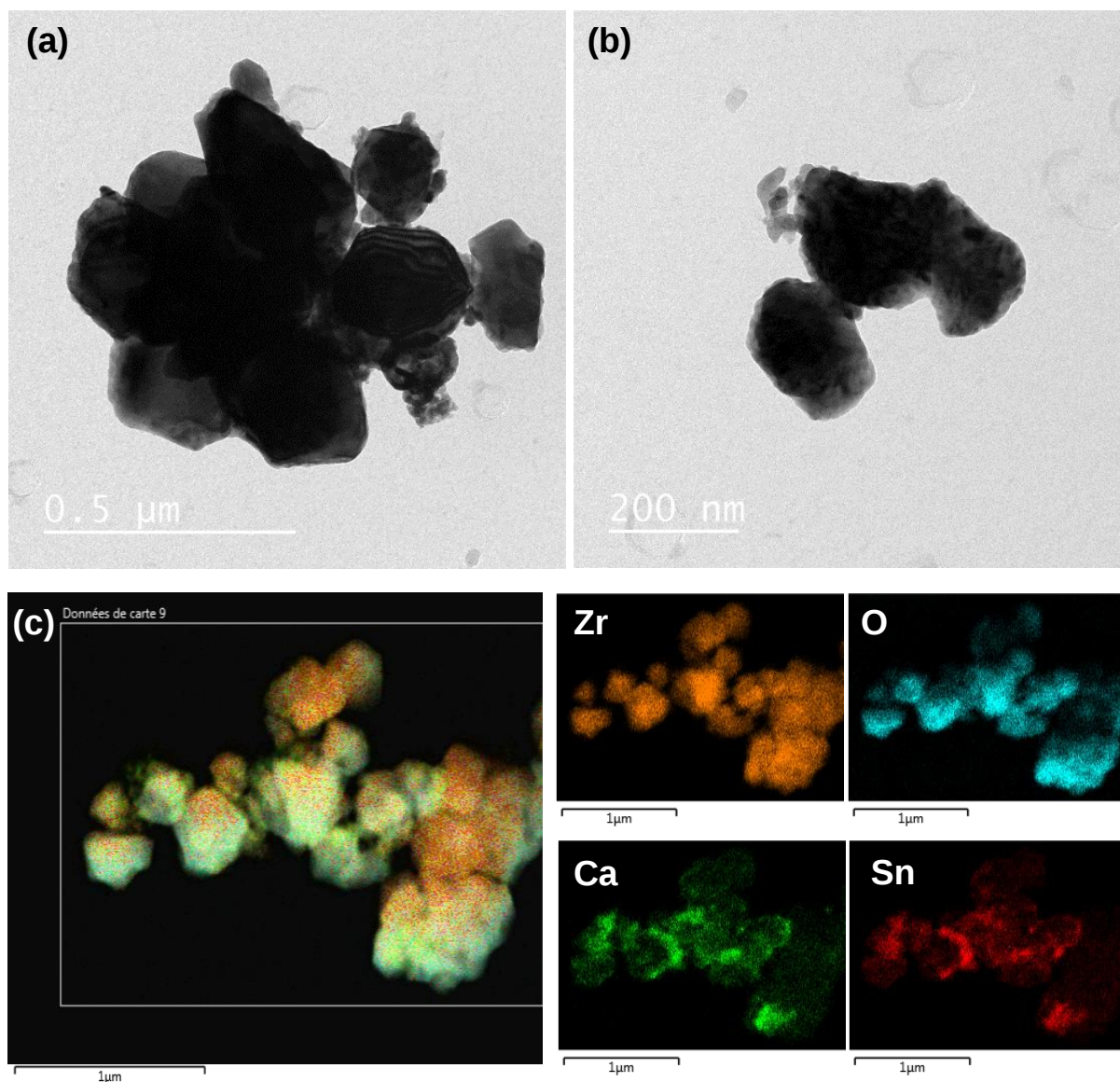
As micrografias de MEV-EC do CaSnO_3 mostraram que as amostras apresentam uma tendência ao estado de agregação das partículas, que leva a formação de estruturas de aglomerados, com morfologia irregular. Observou-se que as amostras são constituídas de aglomerados menores adsorvidos em aglomerados maiores.

Figura 4.15: Micrografias de MEV-EC da amostra de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ depositadas em ZrO_2 com diferentes ampliações



Nas amostras de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ depositadas em ZrO_2 verificou-se uma dispersão uniforme da fase ativa sobre o suporte, sendo que em algumas regiões ocorreu aglomeração de partículas. Apesar disso, a maior amplificação destas áreas não confirmou a presença de duas fases.

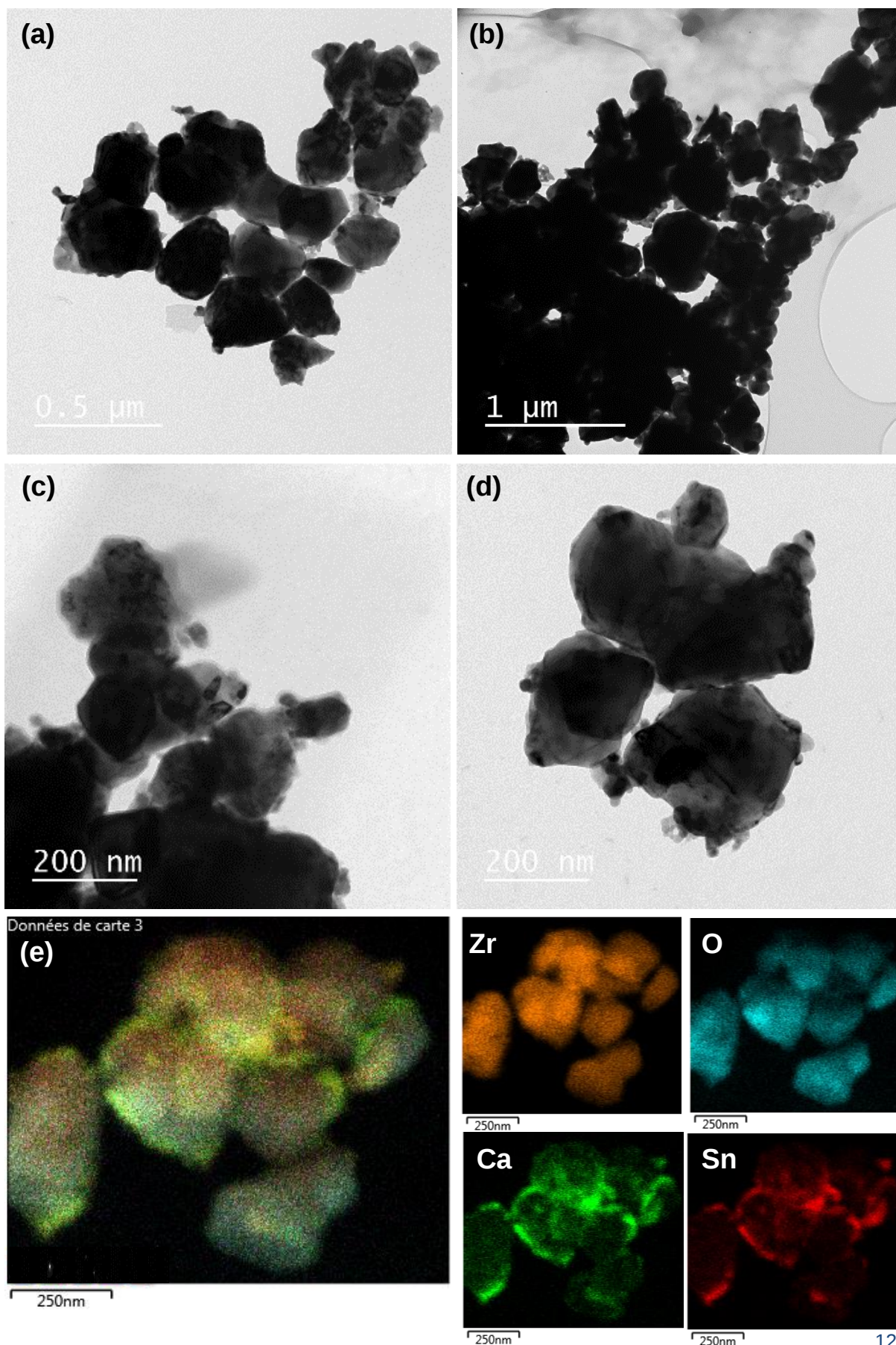
Desta forma, foi realizada uma avaliação por microscopia eletrônica de transmissão (MET) com mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) de modo a confirmar a deposição da fase ativa sobre o suporte. As micrografias de MET e mapeamento por EDS da amostra de CaSnO_3 depositada em ZrO_2 são mostradas na Figura 4.16.

Figura 4.16: (a), (b) Micrografias de MET e (c) mapeamento por EDS da amostra de $\text{CaSnO}_3/\text{ZrO}_2$ 

As imagens de MET mostradas em (a) e (b) da Figura 4.16 confirmam a presença de duas fases, sendo possível perceber que a fase mais clara se concentra por toda a amostra principalmente entre as partículas mais escuras. Baseado no mapeamento por EDS mostrado na imagem (c), nota-se que a fase ativa (CaSnO_3) de fato recobre toda a amostra, com uma maior concentração sendo verificada entre as partículas, sugerindo assim a formação de um sistema *core@Shell*.

O mesmo comportamento foi observado na amostra de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ depositadas em ZrO_2 (Figura 4.17).

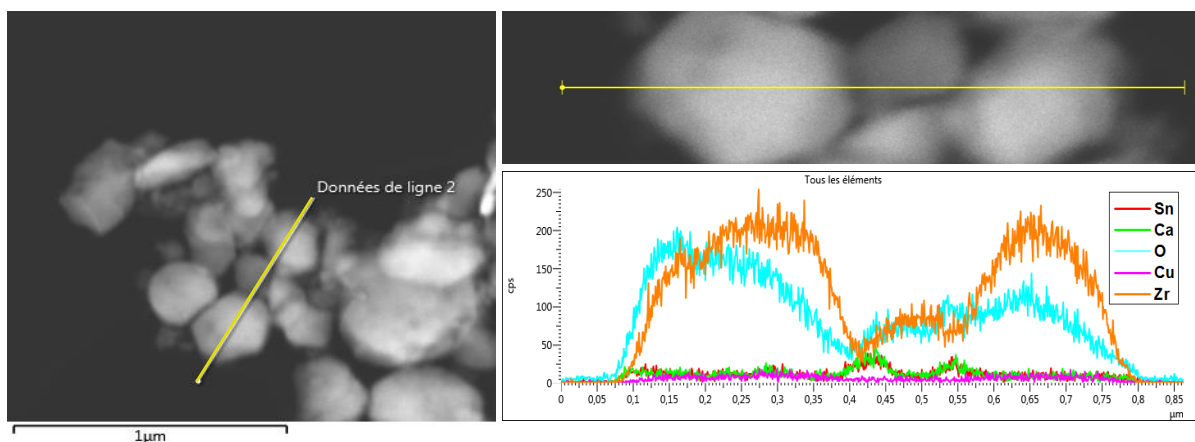
Figura 4.17: (a), (b), (c), (d) Micrografias de MET e (e) mapeamento por EDS da amostra de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ depositada em ZrO_2



Comparando as morfologias do CaSnO_3 e os sistemas *Core@shell* pode ser proposto que o processo de deposição levou à formação de partículas nanométricas sobre o suporte, provavelmente devido a um processo de nucleação heterogênea.

Na Figura 4.18 é mostrada a frequência dos sinais dos elementos Zr, O, Ca, Sn e Cu na região demarcada pela linha amarela para a amostra de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ depositadas em ZrO_2 . Esta avaliação confirma que uma maior intensidade de Ca e Sn e Cu encontra-se em toda a superfície, no entanto, a maior frequência dos sinais está ente as partículas de ZrO_2 .

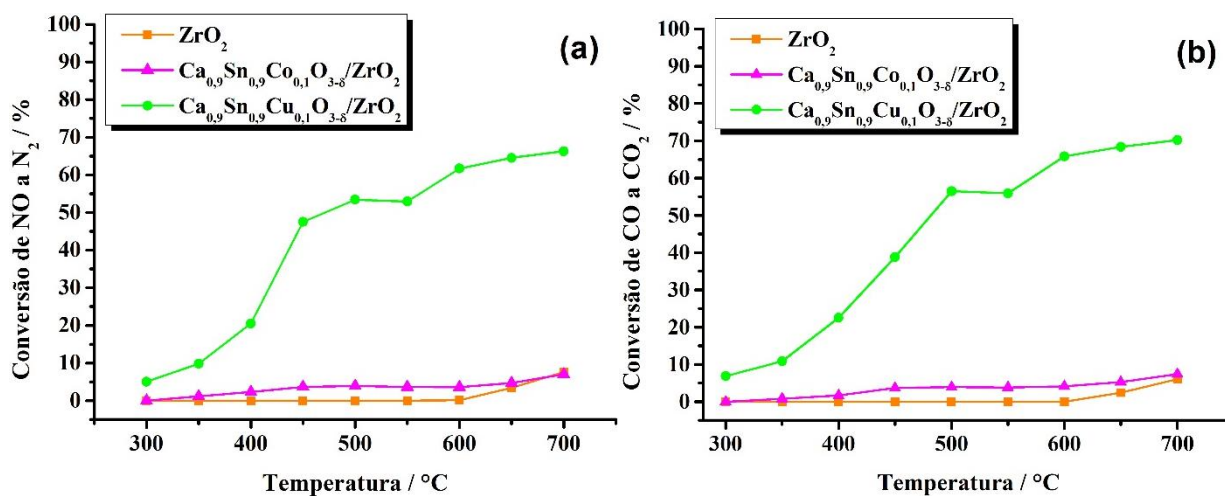
Figura 4.18: Mapeamento por EDS da amostra de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ depositada em ZrO_2 , avaliação da região demarcada pela linha amarela



4.4.2.2 Redução de NO com CO e NH_3

Os resultados dos percentuais de conversão de NO e CO pelo suporte ZrO_2 e pelas perovskitas de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ depositadas em ZrO_2 são apresentados na Figura 4.19.

Figura 4.19: Conversão catalítica de (a) NO à N₂ e (b) CO à CO₂ pelo ZrO₂, Ca_{0,9}Sn_{0,9}Co_{0,1}O_{3-δ}/ZrO₂ e Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-δ}/ZrO₂.



De acordo com os resultados mostrados nas Figuras 4.4 e 4.19, o sistema Ca_{0,9}Sn_{0,9}Co_{0,1}O_{3-δ}/ZrO₂ não apresentou conversões catalíticas satisfatórias, mantendo praticamente o mesmo perfil do suporte (ZrO₂). Fato que pode ser associado com a formação de aglomerados de fase ativa sobre a superfície do suporte. Por outro lado, o sistema Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-δ}/ZrO₂ mostrou um perfil quase que linear atingindo 70% de conversão (na temperatura de 700°C) tanto para NO quanto para o CO.

Na Tabela 4.4 são mostrados os valores da taxa molar (T_M) de conversão de NO em função da massa de fase ativa para as amostras Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-δ} e Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-δ}/ZrO₂, na temperatura de 700 °C.

Tabela 4.4: Taxa molar de conversão de NO em N₂ por grama de fase ativa, para a reação de NO com CO, para as amostras de Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-δ} e Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-δ}/ZrO₂, na temperatura de 700 °C.

Catalisador	m (g)	c (%)	T _M (mol g ⁻¹ min ⁻¹)
Ca _{0,9} Sn _{0,9} Cu _{0,1} O _{3-δ}	0,10	100	56
Ca _{0,9} Sn _{0,9} Cu _{0,1} O _{3-δ} /ZrO ₂	0,01	70	390

m: massa de fase ativa; c= conversão de NO em N₂

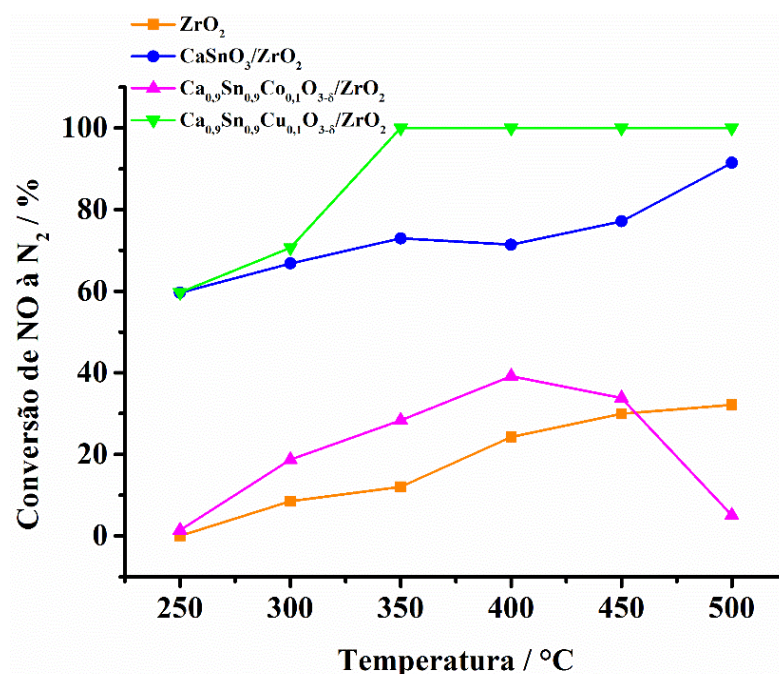
Fonte: Própria.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 4.4 verificou-se que o catalisador Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-δ} apresentou conversão total de NO em N₂, enquanto que o Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-δ}/ZrO₂ converteu 70% do gás NO. Entretanto, a massa de

fase ativa utilizada neste último corresponde a apenas 10% da massa total do catalisador. Desta forma, ao avaliar a taxa molar de conversão de NO, têm-se que o valor de T_M para o sistema $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$ foi 7 vezes maior que o $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ mássico.

Semelhante ao realizado com as perovskitas mássicas, os catalisadores $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$ foram avaliados na redução de NO com NH_3 . A Figura 4.20 mostra os resultados da conversão de NO à N_2 .

Figura 4.20: Conversão catalítica de NO com NH_3 pelas perovskitas $\text{CaSnO}_3/\text{ZrO}_2$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$



Em comparação com os resultados apresentados na Fig. 4.5, os dados da Fig. 4.20 mostraram que o suporte (ZrO_2) apresentou um pequeno percentual de conversão, atingindo pouco mais que 32% na temperatura de 500°C. Ao depositar a perovskita não dopada no suporte ($\text{CaSnO}_3/\text{ZrO}_2$) verificou-se um aumento significativo na conversão de NO em N_2 , alcançando percentual máximo de 92% na temperatura de 500°C. Proporcionalmente, nesta temperatura, a deposição de 10% em massa de fase ativa (CaSnO_3) no ZrO_2 aumentou em 60% o percentual de conversão catalítica.

A amostra $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$ apresentou percentuais de conversão ligeiramente superiores ao suporte na faixa de temperatura entre 250-400°C, atingindo percentual máximo de 40% em 400°C, sendo que acima desta temperatura o catalisador sofre desativação. Um comportamento semelhante foi observado para este catalisador mássico. Esta observação foi discutida na seção 4.4.1.

Por sua vez, o sistema $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$ mostrou um percentual de conversão considerável, apresentando 100% de conversão em temperaturas superiores a 350 °C. Ao comparar os valores da taxa molar de conversão de NO (T_M) (Tab. 4.5) das amostras de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (mássica) e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$ (10% de fase ativa), tem-se que a deposição da perovskita dopada com Cu^{2+} sob ZrO_2 apresentou T_M 16 vezes maior que a T_M da amostra $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ não suportada.

Tabela 4.5: Taxa molar de conversão de NO em N_2 por grama de fase ativa, para a reação de NO com NH_3 , para as amostras de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$, na temperatura de 350 °C.

Catalisador	m (g)	c (%)	T_M ($\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
$\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	0,10	61	0,051
$\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$	0,01	100	0,828

m: massa de fase ativa; c= conversão de NO em N_2

Fonte: Própria.

Comparando estes resultados com os percentuais de conversão de NO à N_2 na redução com CO entre 350-500°C (Fig. 4.19), o sistema de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$ apresentou uma maior eficiência na redução de NO com NH_3 .

4.5 CONCLUSÃO

Os resultados de conversão catalítica de NO em N_2 e CO em CO_2 pela perovskita de CaSnO_3 mostraram que o material apresentou conversão máxima de 18% para os dois gases na temperatura de 700 °C. No entanto, ao dopar o CaSnO_3 com os metais de transição Fe^{3+} , Co^{2+} ou Cu^{2+} , a reação catalítica foi favorecida atingindo 100% de conversão em temperaturas superiores a 500 °C para os sistemas $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

Estes resultados indicam que a dopagem da perovskita com os metais de transição proporcionou a formação de defeitos e/ou de vacâncias de oxigênio, o que resultou em melhor desempenho na conversão catalítica. Além disso, a coexistência de diferentes estados de oxidação dos metais de transição também colaborou no transporte de elétrons na rede, o que favoreceu a reação.

Na conversão de NO com NH₃, o CaSnO₃ apresentou a conversão máxima de 55% em 350 °C. No entanto, ao dopar com Fe³⁺ e Co²⁺, o catalisador sofreu desativação em todas as temperaturas estudadas. Por outro lado, o material dopado com Cu²⁺ (Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-δ}) apresentou crescimento linear e superior ao CaSnO₃ em todas as temperaturas, atingindo 81% de conversão em 500 °C.

A impregnação de PdO nas amostras CaSnO₃, Ca_{0,9}Sn_{0,9}Co_{0,1}O_{3-δ} e Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-δ} favoreceu o processo de conversão atingindo 100% de conversão de NO com CO em todas as temperaturas estudadas. No entanto, para a reação de NO com NH₃, a impregnação desfavoreceu o processo, devido à formação de NO, proveniente da oxidação do NH₃ pelo paládio.

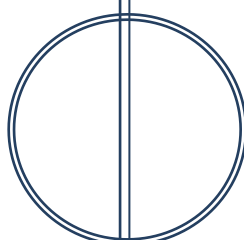
Nas amostras depositadas em ZrO₂, os resultados de MEV-EC e MET confirmaram a presença das fases da perovskita e do suporte. O mapeamento por EDS mostrou que a fase ativa (perovskita) recobriu a superfície do suporte (ZrO₂), no entanto, uma maior concentração foi verificada entre as partículas, sugerindo a formação de um sistema *core@shell*.

Ao avaliar a atividade catalítica do suporte utilizado, verificou-se que a ZrO₂ não mostrou percentuais de conversão para a reação de NO com CO. Entre as perovskitas depositadas em ZrO₂, a amostra dopada com Cu²⁺ (Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-δ}/ZrO₂) apresentou os melhores percentuais de conversão de NO e CO, atingindo 70% de conversão à N₂ em 700°C. A taxa molar relativa (T_M) de conversão mostrou que a deposição promoveu uma melhoria na atividade catalítica de 7 vezes mais que o material não suportado.

Além disso, a deposição das perovskitas em ZrO₂ favoreceu ainda mais a reação de NO com NH₃, chegando a 100% de conversão para a amostra de Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-δ}/ZrO₂. Os dados mostraram que a deposição favoreceu a T_M da amostra, apresentado valor 16 vezes superior ao Ca_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-δ} não suportado em ZrO₂.

CAPÍTULO 5

Considerações Finais



5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho, estanato de cálcio (CaSnO_3) foi sintetizado pelo método *Pechini*-modificado. Também foi realizada a dopagem desta perovskita com os metais de transição Fe^{3+} , Co^{2+} e Cu^{2+} de modo a avaliar a influência destes dopantes na ordem-desordem do material e explorar as propriedades fotocatalíticas (na degradação do azo corante RNL) e catalíticas (na SCR de NO com CO e NO com NH_3) destes materiais. Além disso, no que concerne as propriedades catalíticas, investigou-se a influência da dopagem e impregnação destas perovskitas com o paládio e a deposição sobre o suporte ZrO_2 .

No que se refere à metodologia de síntese, os resultados mostraram que a modificação realizada no método *Pechini* favoreceu a obtenção do CaSnO_3 com elevada ordem a curto e longo alcance, além de promover uma redução significativa no tempo de síntese. Além disso, as caracterizações (DRX, IV, UV-Vis e Raman) mostraram que a introdução dos dopantes (Fe^{3+} , Co^{2+} e Cu^{2+}) na rede cristalina do CaSnO_3 promoveu pequenas modificações na estrutura perovskita, tais como quebra de simetria e desordem a curto alcance. Estas modificações favoreceram significativamente as propriedades fotocatalíticas e catalíticas do CaSnO_3 .

Em relação às propriedades fotocatalíticas na degradação do azo corante RNL, bons resultados foram obtidos para o material $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, o qual apresentou 76 % de descoloração em pH 3. Este resultado corresponde a um aumento de 50 % em relação ao CaSnO_3 não dopado.

Quanto à conversão catalítica de NO, duas reações distintas foram investigadas, a redução de NO com CO e NO com NH_3 . Em ambas as reações verificou-se que as perovskitas dopadas com Co^{2+} e Cu^{2+} apresentaram excelentes resultados, quando avaliadas na forma mássica, no entanto, quando depositadas em ZrO_2 , os melhores percentuais foram obtidos para a amostra $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Os resultados de conversão de NO com CO mostraram que $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{ZrO}_2$ promoveu uma eficiência catalítica 7 vezes maior que a perovskita mássica $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Enquanto que, para a reação de redução de NO com NH_3 , o aumento foi de 16 vezes.

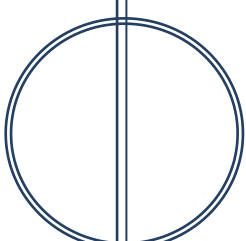
Ao impregnar as amostras $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ com PdO os resultados catalíticos mostraram que para a reação de NO com CO a impregnação promoveu 100% de conversão, enquanto que, para a reação de NO com NH_3 , a impregnação desfavoreceu o processo, devido à formação de NO, proveniente da oxidação do NH_3 pelo paládio.

Baseado nestes resultados, foi possível verificar que a influência do Cu^{2+} na rede do CaSnO_3 foi fundamental para melhorias nas propriedades fotocatalíticas e catalíticas das reações estudadas neste trabalho.

Diversas questões surgiram e permanecem em aberto com o presente trabalho e merecem ser investigadas posteriormente para um melhor entendimento sobre o CaSnO_3 dopado com metais de transição e/ou depositados sobre suportes catalíticos, das quais sugerimos:

- Avaliação da mudança da valência dos dopantes em função do pH da solução na síntese das perovskitas dopadas;
- Avaliação por XPS das amostras dopadas de modo a identificar a coexistência dos íons dos metais de transição com diferentes números de oxidação;
- Avaliação fotocatalítica utilizando outros azo-corantes;
- Avaliação fotocatalítica utilizando radiação solar;
- Avaliação catalítica dos sistemas suportados em ZrO_2 e impregnados com PdO;
- Avaliação catalítica de NO com CO e NH_3 com os interferentes, tais como: H_2O , SO_2 e O_2 ;
- Caracterização dos materiais pós-testes catalíticos;
- Estudo cinético e determinação dos mecanismos de reação.

REFERÊNCIAS



- AHMED, J. et al. Synthesis of MSnO_3 (M = Ba, Sr) nanoparticles by reverse micelle method and particle size distribution analysis by whole powder pattern modeling. **Materials Research Bulletin**, v. 47, p. 2282-2287, 2012.
- AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2 -based photocatalysts: A review, **Journal of Hazardous Materials**, v.170, p. 520-529, 2009.
- ALVARENGA, J. M. et al. Partition study of textile dye Remazol Yellow Gold RNL in aqueous two-phase systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 391, p. 1-8, 2015.
- ALVES, M. C. F. et al. Influence of the precursor salts in the synthesis of CaSnO_3 by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, V. 87, n. 3, p. 763–766, 2007.
- ALVES, M. C. F. et al. 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.
- 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.
- ANDOULSI, R.; HORCHANI-NAIFER, K.; FÉRID, M. Preparation of lanthanum ferrite powder at low temperature. **Cerâmica**, v. 58, p. 126-130, 2012.
- ARMOR, J. N. Catalytic solutions to reduce pollutants. **Catalysis Today**, v. 38, p. 163-167, 1997.
- ASAD, S. et al. Decolorization of textile dyes by newly isolated halophilic and halotolerant bacteria. **Bioresources Technology**, v. 98, p. 2082-2088, 2007.
- AKSEL, S.; EDER, D. Catalytic effect of metal oxides on the oxidation resistance in carbon nanotube-inorganic hybrids. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 9149–9154, 2010.
- ATKINS, P. W. et al. **Inorganic Chemistry**. 5 ed, New York: W. H. Freeman and Company, 2010.
- AZAD, A.; HON, N. C. Characterization of BaSnO_3 -based ceramics: Part 1. Synthesis, processing and microstructural development. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 270, p. 95-106, 1998.
- AZAD, A. et al. Microstructural evolution in MSnO_3 ceramics derived via self-heat-sustained (SHS) reaction technique. **Ceramic International**, v. 26, n. 7, p. 685-692, 2000.
- BAYLET, A. et al. In situ Raman and in situ XRD analysis of PdO reduction and Pd^0 oxidation supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst under different atmospheres. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p. 4607-4613, 2011.
- BELLIDO, J.D.A.; ASSAF, E. M. Reduction of NO by CO on $\text{Cu/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts: Characterization and catalytic activities. **Fuel**, v. 88, p. 1673-1679, 2009.
- BELL, J.; PLUMB, J. J.; BUCKLEY, C. A.; STUCKEY, D. C. Treatment and Decolorization of Dyes in an Anaerobic Baffled Reactor. **Journal of Environmental Engineering**, v. 126, n. 11, p. 1026-1032, 2000.
- BELTRAN, J. J. et al. Crystallographic and magnetic properties of Fe-doped SnO_2 nanopowders obtained by a sol–gel method. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 18, p. 5002-5011, 2010.
- 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.
- BLASSE, G. **Luminescence Materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1994.

- BOHNEMANN, J. et al. High-efficient microwave synthesis and characterization of SrSnO_3 . **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 905-, 2009.
- 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.
- BROWN, W. A.; KING, D. A. NO chemisorption and reactions on metal surfaces: A new perspective. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 12, p. 2578-2595, 2000.
- 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.
- BUSCA, G. et al. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 18, p. 1-36, 1998.
- CAI, H. et al. Enhanced synthesis of Sn nanowires with aid of Se atom via physical vapor transport. **Journal of Crystal Growth**, v. 420, p. 42–46, 2015.
- CASTANHO, M.; MALPASS, R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.
- CASTILLO, S.; PINEDA, M. M.; GÓMEZ, R. Reduction of NO by CO under oxidizing conditions over Pt and Rh supported on Al_2O_3 - ZrO_2 binary oxides. **Catalysis Communications**, v. 2, n. 10, p. 295 - 300, 2001.
- CHAO, L. et al. Preparation and characterization of SrSnO_3 nanorods. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 72, n. 7, p. 869-874, 2011.
- CHERRAD, D. et al. Ultra soft pseudo potential investigation of fundamental physical properties of CaXO_3 (X=Sn and Hf) distorted perovskites: A reference study to the perfect perovskites. **Physica B: Condensed Matter**, v. 429, p. 95–105, 2013.
- CHEN, X. Y. et al. Novel porous $\text{CaSnO}_3\text{:Eu}^{3+}$ and $\text{Ca}_2\text{SnO}_4\text{:Eu}^{3+}$ phosphors by co-precipitation synthesis and postannealing approach: A general route to alkaline-earth stannates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 497, p. 354-359, 2010.
- CHENG, H, LU, Z. Synthesis and gas-sensing properties of CaSnO_3 microcubes. **Solid State Sciences**, v. 10, n. 8, p. 1042-1048, 2008.
- CHO, S. G.; JOHNSON, P. F.; CONDORATE SR, R. A. Thermal decomposition of (Sr, Ti) organic precursors during the Pechini process. **Journal of Materials Science**, v. 25, n. 11, p. 4738 - 4744, 1990.
- 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.
- CIMINO, S. et al. Methane Combustion and CO Oxidation on Zirconia-Supported La, Mn Oxides and LaMnO_3 Perovskite. **Journal of catalysis**, v. 205, p. 309-317, 2002.
- CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Ed. Moderna, EDUSP, 1981
- CLAUSEN, L.; FABRICIUS, I. BET Measurements: Outgassing of Minerals. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 227, n. 1, p. 7-15, 2000.
- CÓNSUL, J. M. D. et al. Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 432-440, 2004.

- DAI, H. et al. The relationship of structural defect–redox property–catalytic performance of perovskites and their related compounds for CO and NO_x removal. **Catalysis Today**, v. 90, n. 3-4, p. 231–244, 2004.
- DAVIS, E. A.; MOTT, N. F. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. **Philosophical Magazine**, v. 22, n. 179, p. 903-909, 1970.
- DENG, X.; TUYSUZ, H. Cobalt-Oxide-Based Materials as Water Oxidation Catalyst: Recent Progress and Challenges. **ACS Catalysis**, v. 4, p. 3701-3714, 2014.
- DIGNE, M. et al. 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
- DURAND, B; LOISELEUR, H. Crystal data for a new variety of the double oxide MnSnO₃. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, p. 156-157, 1978.
- ENG, H. W. et. al. Investigations of the electronic structure of d⁰ transition metal oxides belonging to the perovskite family. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 175, p. 94–109, 2003.
- FANG, T.; TSAY, J. Effect of pH on the chemistry of the Barium citrate gel and its thermal decomposition behavior. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 11, p. 2475 - 2478, 2001.
- FELTZ, A. Perovskite forming ceramics of the system Sr_xLa_{1-x} Ti_{IVx+y}Co_{IIIy}Co_{III1-x-2y}O₃ for NTC thermistor applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 14-15, p. 2367–2376, 2000.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. 2 ed, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.
- FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. **Chemical Reviews**, n. 93, p. 341-357, 1993.
- FU, X.Y. et al. Structure and photoluminescence of ASnO₃ (A=Ca, Sr and Ba):Eu nanocrystalline **Spectroscopy and Spectral Analysis**, v. 27, p. 1894-1897, 2007.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.
- GAO, F. et al. Infrared-Active Phonons of Perovskite HoMn_{1-x}Co_xO₃ (x =0–0.8). **IEEE Transactions On Magnetics**, v. 41, n. 10, p. 2763-2765, 2005.
- GAO, F. et al. The influence of microwave plasma pretreated CuO/TiO₂ catalysts in NO + CO reaction. **Catalysis Today**, v. 175, p. 34-39, 2011.
- GHAFFARI, M. et al. Synthesis and visible light photocatalytic properties of SrTi_(1-x)Fe_xO_(3-δ) powder for indoor decontamination. **Powder Technology**, v. 225, p. 221–226, 2012.
- GHORESISHIAN, S. M. et al. Decolorization and mineralization of an azo reactive dye using loaded nano-photocatalysts on spacer fabric: Kinetic study and operational factors. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 5, p. 2436-2446, 2014.
- GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H. The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone Science e Engineering**, v. 9, p. 335, 1987.
- GLAZER, A. M. Structure and disorder in single-crystal lead zirconate, PbZrO₃. **Acta Crystallographica: B**, v. 49, p. 846-852, 1993.

- 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.
- GÓRA-MAREK, K. et al. IR studies of Fe modified ZSM-5 zeolites of diverse mesopore topologies in the terms of their catalytic performance in NH₃-SCR and NH₃-SCO processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 179, p. 589-598, 2015.
- GORDO, V. O. et al. Visible to infrared low temperature luminescence of Er³⁺, Nd³⁺ and Sm³⁺ in CaSnO₃ phosphors. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 99, p. 69-76, 2015.
- GOTO, K.; NAKACHI, Y.; UEDA, K. Photoluminescence properties of Pr doped and Tb–Mg codoped CaSnO₃ with perovskite structure. *Thin Solid Films*, v. 516, p. 5885-5889, 2008.
- GOTTLIED, A. et al. The toxicity of reactive azo dyes after hydrolysis and descolourisation. *Journal of Biotechnonology*, v. 101, p. 49-56, 2003.
- GRABOWSKA, E. Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties—A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 186, p. 97–126, 2016.
- GRADON, B.; LASEK, J. Investigations of the reduction of NO to N₂ by reaction with Fe. *Full*, v. 8, n. 11, p. 3505-3509, 2010
- GREEN, M. A. et al. Structure of the $n = 2$ and $n = \infty$ member of the Ruddlesden-Popper series, Sr_{n+1}Sn_nO_{3n+1}. *International Journal of Inorganic Materials*, v. 2, p. 35–41, 2000.
- GUO, H.; QIAO, Y. Preparation, structural and photoluminescent properties of CeO₂:Eu³⁺ films derived by Pechini sol–gel process. *Applied Surface Science*, v. 254, p. 1961-1965, 2008.
- HAILE, S. M.; STANEFF, G.; RYU, K. H. Non-stoichiometry , grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites. *Journal of Materials Science*, v. 6, p. 1149–1160, 2001.
- HELFFRICH, G. R.; WOOD, B. The Earth's mantle. *Nature*, v. 412, p. 501-507, 2001.
- HODJATI, S. et al. Absorption/desorption of NO_x process on perovskites: performances to remove NO_x from a lean exhaust gas. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 26, n. 1, p. 5–16, 2000.
- HOFFMANN, M. R. et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, v. 95, p. 69-96, 1995.
- HOLMES, F. R. **The performance of a reactor using photocatalysis to degrade a mixture of organic contaminants in aqueous solution.** Thesis (Master of Engineering), University of Florida, EUA. 2003
- HOWARD, C. J.; STOKES, H. T. Octahedral tilting in cation-ordered perovskites - a group-theoretical analysis. *Acta Crystallographica B*, v. 60, p. 674-684, 2004.
- HONÓRIO, L. M. C. **K₄Nb₆O₁₇ e derivados: Síntese, caracterização e aplicação na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro.** 2014, 113 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.
- HUAN, Y. et al. Grain size effect on piezoelectric and ferroelectric properties of BaTiO₃ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 34, n. 5, p. 1445–1448, 2014.
- HUANG, Y.; SACHTLER, W. M. H. The effect of catalyst pore structure on liquid phase catalysis: Hydrogenation of stearonitrile over ruthenium supported on mesoporous sulfated zirconia. *Applied Catalysis A: General*, v. 163, n. 1–2, p. 245-254, 1997.
- IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts*, v. 3, n. 1, p. 189-218, 2013.

- IDAKIEV, V. et al. Gold catalysts supported on mesoporous zirconia for low-temperature water–gas shift reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, n. 3-4, p. 178–186, 2006.
- IRFAN, M. F.; GOO, J. H. e KIM, S. D. Co₃O₄ based catalysts for NO oxidation and NO_x reduction in fast SCR process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 78, n. 3-4, p. 267–274, 2008.
- ISLAM, M. A; RONDINELLI, J. M. e SPANIER, J. E. Normal mode determination of perovskite crystal structures with octahedral rotations: theory and applications. *Journal of physics. Condensed matter: an Institute of Physics journal*, v. 25, n. 17, p. 175902, 2013.
- IWAKUNI, H. et al. Direct decomposition of NO into N₂ and O₂ on BaMnO₃-based perovskite oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 74, n. 3–4, p. 299–306, 2007.
- JANA, P. et al. 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.
- JENSEN, H. et al. XPS and FTIR investigation of the surface properties of different prepared titania nano-powders. **Applied Surface Science**, v. 246, n. 1–3, p. 239–249, 2005.
- JIA, A. et al. Synthesis and effect of calcination temperature on the physiscal-chemical properties and photocatalytic activities of Ni, La co-doped SrTiO₃. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 223, 2010a.
- JIA, A. et al. Synthesis and characterization of highly-active nickel and lanthanum co-doped SrTiO₃. **Solid State Sciences**, v. 12, n. 7, p. 1140–1145, 2010b.
- JOHNSSON, M.; LEMMENS, P.; Perovskites and thin films – crystallography and chemistry. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, p. 264001, 2008.
- JUÁREZ, R. L.; GONZÁLEZ, F. e CASTREJÓN, M. E. V. **Lead-Free Ferroelectric Ceramics with Perovskite Structure**. *Ferroelectrics – Material Aspects*. Croatia: InTech, 2011. p. 305–330.
- JUNPLOY, P.; THONGTEM, S.; THONGTEM, T. Photoabsorption and photocatalysis of SrSnO₃ produced by a cyclic microwave radiation. **Superlattices and Microstructures**, v. 57, p. 1–10, 2013.
- 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.
- KARABULUT, Y. et al. Synthesis and Luminescence Properties of Trivalent Rare-Earth Element Doped Calcium Stannate Phosphors. **Spectroscopy Letters**, v. 47, p. 630–641, 2014.
- KARLSSON, M. et al. Short-range structure of proton-conducting perovskite Ba_{1-x}Zr_xO_{3-x/2} (x=0–0.75). **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 10, p. 3480–3486, 2008.
- KAN, D. S. et al. Blue-light emission at room temperature from Ar⁺ -irradiated SrTiO₃. **Nature Materials**, v. 4, p. 816–819, 2005.
- KANTCHEVA, M.; CAYIERTEPE, I. Routes of formation and composition of NO_x complexes adsorbed on palladium-promoted tungstated zirconia. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 247, p. 88–98, 2006.
- KATIO, S. et al. Crystal structure and property of perovskite-type oxides containing ion vacancy. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 8, p. 27–34, 2004.
- KATO, H. et al. Synthesis of highly active rhodium-doped SrTiO₃ powders in Z-scheme systems for visible-light-driven photocatalytic overall water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 12327–12333, 2013.

- KIJLSTRA, W. S. et al. Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over MnO_x/Al₂O₃. **Journal of Catalysis**, v. 171, p. 219-230, 1997.
- KIM, H. S. et al. Effect of particle shape on the electrochemical properties of CaSnO₃ as an anode material for lithium-ion batteries. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 44, n. 7, p. 789-796, 2014.
- KLICHE, G. Lattice vibrations of the cooperites PdO and PtS. **Zeitschrift für Naturforschung**, v. 44, p. 169-172, 1989.
- KOCAKUSAKOGLU, A. et al. Photocatalytic activity of reticulated ZnO porous ceramics in degradation of azo dye molecules. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, p. 2845–2853, 2015.
- KONSOLAKIS, M. et al. Novel doubly-promoted catalysts for the lean NO_x reduction by H₂ + CO: Pd(K)/Al₂O₃–(TiO₂). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 68, n. 1–2, p. 59-67, 2006.
- KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations - A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, p. 1-14, 2004.
- KORHONEN, S. T. et al. Isobutane dehydrogenation on zirconia-, alumina-, and zirconia/alumina-supported chromia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 333, n. 1, p. 30-41, 2007.
- KOTAN, Z. et al. Solid state synthesis, characterization and optical properties of Tb doped SrSnO₃ phosphor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 581, p. 101–108, 2013.
- KUNZ, A. et al. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.
- LAST, J. T. Infrared-Absorption Studies on Barium Titanate and Related Materials. **Physical Review**, v. 105, n. 6, p. 1740–1750, 1957.
- LEE, C. W. et al. Simple synthesis and characterization of SrSnO₃ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 14, p. 10557-10563, 2012.
- LENDZION-BIELUN, Z.; BETTAHAR, M. M.; MONTEVERDI, S. Fe-promoted CuO/CeO₂ catalyst: Structural characterization and CO oxidation activity. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 14, p. 1137-1142, 2010.
- LEONTIOU, A. A.; LADAVOS, A. K.; POMONIS, P. J. Catalytic NO reduction with CO on La_{1-x}Sr_x(Fe₃₊/Fe₄₊)O_{3±δ} perovskite-type mixed oxides (x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.40, 0.60, 0.70, 0.80, and 0.90). **Applied Catalysis A: General**, v. 241, p. 133–141, 2003.
- LI, X. Z. et al. Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 141, n. 2-3, p. 209-217, 2001.
- LI, X. Z. et al. Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 141, p. 209-217, 2001.
- LI, J. et al. Experimental and modeling analysis of no reduction by co for a FCC regeneration process. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 168–175, 2012a.
- LI, Z. et al. Performance of K and Ni substituted La_{1-x}K_xCo_{1-y}Ni_yO_{3-x} perovskite catalysts used for soot combustion, NO_x storage and simultaneous NO_x-soot removal. **Fuel**, v. 93, p. 606–610, 2012b.
- LI, J. et al. NO reduction by CO over a Fe-based catalyst in FCC regenerator conditions. **Chemical Engineering Journal**, v. 255, p. 126-133, 2014.
- LI, X. et al. La_{1-x}Ce_xMnO₃/attapulgite nanocomposites as catalysts for NO reduction with NH₃ at low temperature. **Particuology**, v. 26, p. 66–72, 2016.

- LIMA, K. C. et al. High specific surface area LaFeCo perovskites—Synthesis by nanocasting and catalytic behavior in the reduction of NO with CO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, n. 3-4, p. 441-450, 2009.
- LIN, S.D. et al. Ammonia oxidation over Au/MO_x/γ-Al₂O₃—activity, selectivity and FTIR measurements. **Catalysis Today**, v. 90, p. 3-14, 2004.
- LIPPITS, L. J.; GLUHOI, A. C.; NIEUWENHUY, B. E. A comparative study of the selective oxidation of NH₃ to N₂ over gold, silver and copper catalysts and the effect of addition of Li₂O and CeO_x. **Catalysis Today**, v. 137, p. 446-452, 2008.
- LIQIANG, J. et al. Photoluminescence and photocatalytic activity of Ce doped TiO₂ nanoparticles and their Photocatalytic Activity. **Acta Chimica Sinica**, v. 61, n. 8, p. 1241-1245, 2003.
- LIQIANG, J. et al. Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 90 p. 1773–1787, 2006.
- LIU, Z.; LIU, Y. Synthesis and luminescent properties of a new green afterglow phosphor CaSnO₃:Tb. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, n. 1, p. 129-132, 2005.
- LIU, Z. C.; et al. Synthesis of a new SnO₂/mesoporous silica composite with room-temperature photoluminescence. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 89, p. 270-275, 2006.
- LIU, X. et al. A novel contractive effect of KTaO₃ nanocrystals via La³⁺ doping and an enhanced photocatalytic performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 622, p. 894–901, 2015.
- LLUSAR, M. et al. Colour analysis of cobalt-based blue pigments. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p.1121-1130, 2001.
- LOKEN, A. **Thermodynamics and transport of defects in Sc-doped CaSnO₃ and CaZrO₃**. 2011, 118 p. Dissertação (Mestrado) – Department of Chemistry, Universit of Oslo, Noruega, 2011.
- LONG, R. Q.; YANG, R. T. Selective Catalytic Reduction of NO with Ammonia over Fe³⁺-Exchanged Mordenite (Fe–MOR): Catalytic Performance, Characterization, and Mechanistic Study. **Journal of Catalysis**, v. 207, n. 2, p. 274-285, 2002.
- LONGO, V. M. et al. Sctructural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO₃: An experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, v. 104, p. 023511, 2008.
- LONGO, V. L. et al. First principles calculations on the origin of violet-blue and green light photoluminescence emission in SrZrO₃ and SrTiO₃ perovskites. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 124, n. 5, p. 385-394 , 2009.
- LU, Z. et al. Preparation and luminescence properties of Eu³⁺-doped MSnO₃ (M = Ca, Sr and Ba) perovskite materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 387, p. L1-L4, 2005.
- LUCENA, P. R. et al. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, v. 50, p. 138-144, 2004.
- LUCENA, G. L. et al. New methodology for a faster synthesis of SrSnO₃ by the modified Pechini method. **Cerâmica**, v. 59, p. 249-253, 2013a.
- LUCENA, G. L. et al. Catalisadores a base de SrSnO₃:Fe depositados sobre suportes catalíticos para redução de NO por CO. In.: **17º Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul**. Gramado, RS, set. 2013b.
- LUFASO, M. W. **Perovskite synthesis and analysis using**. The Ohio State University - [S.I.]. 2002.

- LV, Y. et al. Investigation of surface synergetic oxygen vacancy in CuO–CoO binary metal oxides supported on γ -Al₂O₃ for NO removal by CO. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 390, p. 158-169, 2013.
- MACHALA, L.; ZBORIL, R.; GEDANKEN, A. Amorphous Iron(III) Oxides - A Review. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, p. 4003-4018, 2007.
- MAHMOOD, T. et al. Comparison of Different Methods for the Point of Zero Charge Determination of NiO. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 17, p. 10017-10023, 2011.
- MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. Cério: Propriedades catalíticas, aplicações e tecnologias ambientais. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2001-2006, 2007.
- MAUL, J. et al. Influence of the synthesis media in the properties of CuO obtained by microwave-assisted hydrothermal method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, p. 519-523, 2011.
- MAUL, J. et al. In silico infrared and Raman spectroscopy under pressure: The case of CaSnO₃ perovskite. **J. Chem. Phys.** v. 142, p. 014505, 2015.
- MAUL, J. et al. Thermal properties of the orthorhombic CaSnO₃ perovskite under pressure from ab initio quasi-harmonic calculations. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 135, p. 36, 2016.
- MERRITT, E. Luminescence. **Physical Review**, v. 5, n. 4, p. 319-334, 1915.
- McMILLAN, P.; ROSS, N. The raman spectra of several orthorhombic calcium oxide perovskites. **Physics and Chemistry of Materials**, v. 16, p. 21-28, 1988.
- MITCHELL R.H. **Perovskites – modern and ancient**. Canada: Kromar Printing Ltd. Winnipeg; 2002.
- MISHRA, M.; CHUN, D. α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 498, p. 126-141, 2015.
- MISRA, S. et al. Electrical conductivity and oxygen sensing behavior of SrSn_{1-x}Fe_xO₃-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.
- MODESHIA, D. R.; WALTON, R. I. Solvothermal synthesis of perovskites and pyrochlores: crystallisation of functional oxides under mild conditions. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 4303–4325, 2010.
- MORADI, R.; KHOSRAVIAN, F.; RAHMANZADEH, M. Effect of Partial Substitution of Ni by Cu in LaNiO₃ Perovskite Catalyst for Dry Methane Reforming. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 33, n. 5, p. 797-801, 2012.
- MOREIRA, E. et al. Structural, optoelectronic, infrared and Raman spectra of orthorhombic SrSnO₃ from DFT calculations. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p. 921–928, 2011.
- MORI, M.; WANG, Z.; Itoh, T. A-Site and B-Site Non-stoichiometry and Sintering Characteristics of (Sr_{1-x}La_x)(1-y)Ti_{1-z}O₃ Perovskites. **Journal of fuel cell science and technology**, v. 8, n. 5, p. 1014-1017, 2011.
- MOSQUERA, A. et al. Synthesis of SnO₂ by chemical routes and its use in varistors production. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13-15, p. 3893-3896, 2007.
- MOUYANE, M. et al. Original electrochemical mechanisms of CaSnO₃ and CaSnSiO₅ as anode materials for Li-ion batteries. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 11, p. 2877–2886, 2011.

- MOUNTSTEVENS, E. H.; ATTFIELD, J. P., REDFERN, S. A. T. Cation-size control of structural phase transitions in tin perovskites. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, p. 8315–8326, 2003.
- MOSHTAGHI, S.; ZINATLOO-AJABSHIR, S.; SALAVATI-NIASARI, M. Nanocrystalline barium stannate: facile morphology-controlled preparation, characterization and investigation of optical and photocatalytic properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, p. 834-842, 2016.
- MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process. **Dyes and Pigments**, v. 68, p. 133–142, 2006.
- MUÑOZ, Y. H. O.; PONCE, M.; PAEZ, J. E. R. Comparative study of two wet chemical methods of BaSnO₃ synthesis: Mechanism of formation of mixed oxide. **Power Technology**, v. 279, p. 86-95, 2015.
- NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- NAKAMURA, T. et al. Synthesis of Pr³⁺ doped or Tb³⁺–Mg codoped CaSnO₃ perovskite phosphor by the polymerized complex method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, p. 362-366, 2012.
- NASCIMENTO, M. R. **Síntese e Caracterização Catalítica do Sistema Sr_{1-x}Ni_xSnO₃**. 2007, 178 p. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.
- NASCIMENTO, M. R. et al. Influência da adição de níquel na síntese do SrSnO₃. **Cerâmica**, v. 54, n. 329, p. 120 - 128, 2008.
- NASCIMENTO, J. C. **Conversão do metano via oxicloração em reator de leito fixo utilizando catalisador do tipo CuCl₂/SiO₂**. 2010, 88 p. Dissertação (Mestrado).- Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.
- NEAGU, D. et al. In situ growth of nanoparticles through control of non-stoichiometry. **Nature Chemistry**, v. 5, n. 11, p. 916–23, 2013.
- NISHIO, J. et al. Photocatalytic decolorization of azo-dye with zinc oxide powder in an external UV light irradiation slurry photoreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, p. 106–115, 2006.
- OKAMOTO, Y. et al. Physicochemical Characterization of Fe/ZrO₂ Catalysts for NO-CO. **Journal of Catalysis**, v. 192, p. 412-422, 2000.
- OKUMURA, K. et al. X-ray Absorption Fine Structure Study of the Formation of the Highly Dispersed PdO over ZSM-5 and the Structural Change of Pd Induced by Adsorption of NO. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 1050-1057, 2000.
- OLIVEIRA, A. L. M. et al. Effect of the composition on the thermal behaviour of the SrSn_{1-x}Ti_xO₃ precursor prepared by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 114, p. 565-572, 2013.
- OLIVEIRA, A. L. M. **Síntese e caracterização de pós e filmes finos de SrSn_{1-x}Ti_xO₃**. 2013. 182 p. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.
- OLIVEIRA, L. H. et al. Investigation of structural and optical properties of CaTiO₃ powders doped with Mg²⁺ and Eu³⁺ ions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 647, p. 265-275, 2015.
- ORERA, V. M. et al. Vibrational spectroscopy of CaZrO₃ single crystals. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 10, p. 7501–7510, 1998.

- ORHAN, E. et al. Combined experimental and theoretical study to understand the photoluminescence of $\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 9221- 9227, 2004.
- OUNI, S. et al. Structural and electrical properties of the sol-gel prepared $\text{Sr}_{1-x}\text{Er}_x\text{SnO}_{3-\delta}$ compounds. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 192, p. 132-138, 2012.
- PANG, X. L. et al. Bright white upconversion luminescence from $\text{Er}^{3+}\text{-Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ doped CaSnO_3 powders. **Optical Materials**, v. 34, p. 234-238, 2011.
- PARRAVANO, G. Ferroelectric Transitions and Heterogenous Catalysis. **The Journal of Chemical Physics**, v. 20, n. 2, p. 342-343, 1952.
- _____. Catalytic Activity of Lanthanum and Strontium Manganite. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 6, p. 1497-1498, 1953.
- PARVULESCU, V.; GRANGE, P.; DELMON, B. Catalytic removal of NO RID A-9117-2011. **Catalysis Today**, v. 46, n. 4, p. 233-316, 1998.
- PATEL, D. K. et al. Structural, luminescence and EPR studies on SrSnO_3 nanorods doped with europium ions. **Dalton Transactions**, v. 41, p. 12023-12030, 2012.
- PATEL, A. et al. Selective catalytic reduction of NO with CO using different metal-oxides incorporated in MCM-41. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 437-444, 2014.
- 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 titanetes and niobates and coating method using the same to from a capacitor. **U. S. Pat., n. 3.330.697**, 1967.
- PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981-2017, 2001.
- PETER, S. D. et al. NO reduction by CO over aluminate-supported perovskites. **Catalysis Letters**, v. 70, p. 27-33, 2000.
- PIGNET, T.; SCHMIDT, L. D. Kinetics of NH_3 Oxidation on Pt, Rh, and Pd. **Journal of Catalysis**, v. 40, p. 212-225, 1975.
- 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. et al. Structural, magnetic and semiconducting proprieties of Fe doped SrSnO_3 . **Solid State Communications**. v. 150, p. 1436-38, 2010.
- PUNZI, M. et al. Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: Evaluation of toxicity and microbial community structure. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 290-299, 2015.
- QAMAR, M.; SAQUIB, M.; MUNEER, M. Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives, chromotrope 2B and amido black 10B, in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Dyes and Pigments**, v. 65, p. 1-9, 2005.
- QI, G.; YANG, R. T. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over iron and manganese oxides supported on titania. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 44, n. 3, p. 217-225, 2003.
- RAJYASREE, CH., RAO, D. K. Spectroscopic investigations on alkali earth bismuth borate glasses doped with CuO. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, p. 836-841, 2011.

- REDDY, C. V. et al. Synthesis and optical properties of Co^{2+} and Ni^{2+} ions doped $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ nanopowders. **Journal of Luminescence**, v. 132, p. 2325–2329, 2012.
- REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois, Chicago, 2004.
- RIBEIRO, D. M. **$\text{SrSnO}_3\text{:Cu}$ obtido pelo método dos precursores poliméricos, para a redução catalítica de NO com CO**. 2011, 114 p. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.
- RODRÍGUEZ, G. C. M. et al. Pd-Integrated Perovskite as Effective Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO_x by Propene. **Topics in Catalysis**, v. 52, p. 1723–1727, 2009.
- ROYER et al. Oxygen storage capacity of $\text{La}_{1-x}\text{A}'\text{BO}_3$ perovskites (with $\text{A}' = \text{Sr, Ce}$; $\text{B} = \text{Co, Mn}$) — relation with catalytic activity in the CH_4 oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 58, n. 3–4, p. 273–288, 2005.
- ROY, S.; HEGDE, M. S.; MADRAS, G. Catalysis for NO_x abatement. **Applied Energy**, v. 86, n. 11, p. 2283–2297, 2009.
- ROYER, S.; DUPREZ, D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides. **ChemCatChem**, v. 3, n. 1, p. 24–65, 2011.
- SALES, H. B. et al. $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ system applied in the photocatalytic discoloration of an azo-dye. **Solid State Sciences**, v. 28, p. 67–73, 2014.
- SALES, H. B. **$\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ avaliação fotocatalítica de pós e filmes finos obtidos por PLD**. 2014, 129 p. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.
- SANGEETHA, P.; SASIREKHA, V.; RAMAKRISHNAN, V. Micro-Raman investigation of tin dioxide nanostructured material based on annealing effect. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, n. 8, p. 1434–1639, 2011.
- 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.
- SANTOS, P. K. et al. Descoloração e degradação do azo corante vermelho GRLX-220 por ozonização. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1315–1322, 2011.
- SCHÄFFER, J. et al. Highly selective ammonia oxidation to nitric oxide over supported Pt nanoparticles. **Journal of Catalysis**, v. 301, p. 210–213, 2013.
- SCHOTT, F.J.P. et al. Reduction of NO_x by H_2 on $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ catalysts in oxygen-rich exhaust. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 1–2, p. 18–29, 2009.
- SHARMA, N. et al. Sol-gel derived nano-crystalline CaSnO_3 as high capacity anode material for Li-ion batteries. **Electrochemistry Communications**, v. 4, p. 947–942, 2002.
- SHARMA, S. et al. Studies on Degradation of Reactive Red 135 Dye in Wastewater using Ozone. **Procedia Engineering**, v. 51, p. 451–455, 2013.
- SHEN, B. et al. A comparative study of Mn/CeO_2 , Mn/ZrO_2 and $\text{Mn}/\text{Ce-ZrO}_2$ for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 in the presence of SO_2 and H_2O . **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 4, p. 791–800, 2013.
- SHI, H. et al. 2-Propanol photodegradation over nitrogen-doped NaNbO_3 powders under visible-light irradiation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70 p. 931–935, 2009.

- SHI, J.; GUO, L. ABO₃ -based photocatalysts for water splitting. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 22, n. 6, p. 592-615, 2012.
- SHU, Y. et al. Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ over W-Doped Fe/TiO₂ Catalyst. **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 30, n. 6, p. 1005-1010, 2014.
- SIERRA-PEREIRA, C. A. **Catalisadores de CuO, Fe₂O₃ ou Co₃O₄ suportados em TiO₂, CeO₂ ou ZrO₂ - Preparação via sol-gel *in situ* ou impregnação e avaliação na redução de NO com CO**. 2012, 165 p. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- SINGH, M. K. et al. J. New phase transitions in ceramic SrSnO₃: Raman scattering analysis and differential thermal analysis. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 5, p. 055210, 2008.
- SINGH, M. K. et al. New cryogenic phase transitions in SrSnO₃. **Journal of Physics Matter**, v. 22, p. 095901, 2010.
- SINGH, K. ARORA. S. Removal of Synthetic Textile Dyes From Wastewaters: A Critical Review on Present Treatment Technologies. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 9, p. 807, 2011.
- SMITH, J. M. C.; NESS, H. C. V.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- SONG, S. et al. Photocatalytic degradation of C.I. Direct Red 23 in aqueous solutions under UV irradiation using SrTiO₃/CeO₂ composite as the catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 1301-1308, 2008.
- SOUZA, B. M. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo**. 2010, 160 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- SRINIVASULU, K. et al. Use of Fe³⁺ ion probe to study the structural coordination in sodium–lead borophosphate glasses by utilizing electron paramagnetic resonance and optical spectroscopy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 546, p. 208-215, 2013.
- STANULIS, A. et al. Sol–gel (combustion) synthesis and characterization of different alkaline earth metal (Ca, Sr, Ba) stannates. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 64, p. 643–652, 2012.
- STANULIS, A. et al. Photoluminescence of Pr³⁺-doped calcium and strontium stannates. **Journal of Luminescence**, v. 172, p. 323-330, 2016.
- STYLIDI, M.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 3, p. 189–201, 2004.
- SUDHA, M. et al. Microbial degradation of azo dyes: a review. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v.3, n. 2, p. 670-690, 2014.
- SUN, C. et al. Dispersion, reduction and catalytic performance of CuO supported on ZrO₂-doped TiO₂ for NO removal by CO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 103, n. 1-2, p. 206–220, 2011.
- TACHIBANA, M.; KOLODIAZHNYI, T.; TAKAYAMA-MUROMACHI, E. Thermal conductivity of perovskite ferroelectrics. **Applied Physics letters**, v. 93, p. 092902, 2008.
- TARRIDA, M.; LARGUEM, H.; MADON, M. Structural investigations of (Ca,Sr)ZrO₃ and Ca(Sn,Zr)O₃ perovskite compounds. **Physics and Chemistry of Minerals**. v. 36, p. 403-413, 2009.
- TANABE, K.; YAMAGUCHI, T. Acid-base bifunctional catalysis by ZrO₂ and its mixed oxides. **Catalysis Today**, v. 20, n. 2, p.185-197, 1994

- TANABE, E. Y. **Óxidos do tipo perovskitas para reações de decomposição direta de NO e redução de NO com CO**. 2006, 137 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- TANABE, E. Y.; ASSAF, E. E. Óxidos do tipo perovskita para reação de redução de NO com CO. **Química. Nova**, v. 32, n. 5, p. 1129-1133, 2009.
- TANG, W. Z.; HUANG, C. P. Photocatalyzed oxidation pathways of 2,4-dichlorophenol by CdS in basic and acidic aqueous solutions, **Water Research**, v. 29, p. 745–756, 1995.
- TAO, S. et al. Ethanol-sensing characteristics of barium stannate prepared by chemical precipitation. **Sensors and Actuators B**, v. 71, p. 223-227, 2000.
- TAUC, J. **Optical Properties of Solids**. Amsterdam : North-Holland, 1972.
- TEIXEIRA, T. P. F. **Avaliação da eficiência do uso de hidrotalcitas calcinadas na remoção de azo corantes aniônicos presentes em efluentes de indústria têxtil**. 2011, 111 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de pós-graduação em engenharia ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.
- TEIXEIRA, T. P. F.; PEREIRA, S. I.; AQUINO, S. F.; DIAS, A. Calcined layered double hydroxides for decolorization of azo dye solutions: equilibrium, kinetics, and recycling studies. **Environmental Engineering Science**, v. 29, n. 7, p. 685 - 692, 2012.
- TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G.; TASCÓN, J. M. D. Structure and reactivity of Perovskite-Type Oxides. **Advanced in Catalysis**, v. 26, p. 237 - 328, 1989.
- THANGADURAI, V. et al. W. Mixed oxide ion and electronic conductivity in perovskite-type SrSnO₃ by Fe substitution. **Materials Science and Engineering: B**. v. 100, p. 18-22, 2003.
- THIRUMALAIRAJAN, S. et al. Shape evolution of perovskite LaFeO₃ nanostructures: a systematic investigation of growth mechanism, properties and morphology dependent photocatalytic activities. **RSC Advances**, v. 3, p. 7549–7561, 2013.
- TRIPATHI, S. et al. Ferromagnetic CaRuO₃. **Scientific reports**, v. 4, p. 3877, 2014.
- TÜTÜNCÜ, H. M. e SRIVASTAVA, G. P. Phonons and superconductivity in the cubic perovskite Cr₃RhN. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 9, p. 093914, 2012.
- TYAGI, B. et al. Synthesis os nanocrystalline zirconia using sol-gel and precipitation techniques. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 25, p. 8643-8650, 2006.
- UMADEVI, M.; CHRISTY, A. J. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of CuO nanoflowers, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 109, p. 133-137, 2013.
- VIEIRA, F. T. G. et al. Crystallization study of SrSnO₃:Fe. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, p. 507-512, 2011.
- VIEIRA, F. T. G. **Perovskitas a base de SrSnO₃:Fe aplicadas à redução de NO_x**. 2011, 118 p. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.
- VIEIRA, F. T. G. et al. Photoluminescence in SrSnO₃:Fe³⁺ Perovskite. **Current Physical Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 21-29, 2014.
- VIJAYANAND, P. et al. On the nature of Pdⁿ⁺ surface carbonyl and nitrosyl complexes formed on Pd-promoted tungstated zirconia catalyst. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, p. 4040-4044, 2003.

- YAMADA, Y.; KANEMITSU, Y. Photoluminescence spectra of perovskite oxide semiconductors. **Journal of Luminescence**, v. 133, p. 30-34, 2013.
- YANG, S. et al. Low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn–Fe spinel: Performance, mechanism and kinetic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 110, p. 71-80, 2011.
- YANG, W. et al. Activity of perovskite-type mixed oxides for the low-temperature CO oxidation: Evidence of oxygen species participation from the solid. **Journal of Catalysis**, v. 295, p. 45-48, 2012.
- YU, J. G. et al. The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by liquid phase deposition. **The Journal of Physical Chemistry: B**, v. 107, n. 50, p. 13871-13879, 2003.
- YUE, X. et al. A situ hydrothermal synthesis of SrTiO₃/TiO₂ heterostructure nanosheets with exposed (0 0 1) facets for enhancing photocatalytic degradation activity. **Applied Surface Science**, v. 319, p. 68-74, 2014.
- XIAOYUAN, J. et al. Effect of CuO/TiO₂ and CuO-ZrO₂/TiO₂ in NO + CO reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 218, n. 2, p. 187-195, 2004.
- XIE, J. et al. CaSnO₃:Tb³⁺, Eu³⁺: a distorted-perovskite structure phosphor with tunable photoluminescence properties. **Journal of Materials Science**, v. 51, p. 7471-7479, 2016.
- XIN, B. F. et al. Preparation, characterizations and photocatalytic activity of Cu-doped TiO₂ nanoparticles. **Chem J Chin Univ**, v. 25, n. 6, p. 1076-1080, 2004.
- XU, W. et al. Selective catalytic reduction of NO by NH₃ over a CeO₂/TiO₂ catalyst. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 6, p. 1453-1457, 2008.
- XU, J. et al. Erbium and nitrogen co-doped SrTiO₃ with highly visible light photocatalytic activity and stability by solvothermal synthesis. **Material Research Bulletin**, v. 70, p. 114-121, 2015.
- WACHS, I. E.; ROBERTS, C. A. Monitoring surface metal oxide catalytic active sites with Raman spectroscopy. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 5002-5017, 2010.
- WAGNER, C. D. et al. NIST Standard Reference Database 20, v. 3.5, In: National Institute of Standards and Technology, 2007.
- WANG, W. et al. Hydrothermal synthesis and catalytic performances of a new photocatalyst CaSnO₃ with microcube morphology. **Scripta Materialia**, v. 60, n. 3, p. 186–189, 2009.
- WANG, H. et al. Decolorization of CaSnO₃ particles for methyl Orange. **New Chemical Materials**, v. 41, n. 8, p. 183-184, 2013.
- WANG, W. et al. Microwave hydrothermal synthesis of MSnO₃ (M²⁺ = Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺): effect of M²⁺ on crystal structure and photocatalytic properties. **Journal of Materials Science**, v. 49, p. 1893-1902, 2014.
- WATERHOUSE, G. I. N.; BOWMAKER, G. A.; METSON, J. B. The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: a combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, p. 3838–3845, 2001.
- WOODWARD, P. M. Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations. **Acta Crystallographica Section B**, v. 53, p. 32-43, 1997.
- ZANETTI, S. M. et al. Preparation of ferroelectric bi-layered thin films using the modified polymeric precursor method. **Materials Research**, v. 4, n. 3, p. 157-162, 2001.

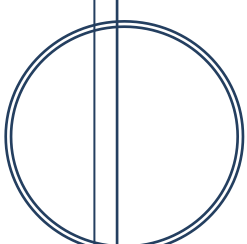
- ZHAO, Z., YANG, X., WU, Y. Comparative study of Nickel-based perovskite-like mixed oxide catalysts for direct decomposition of NO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 8, p. 281-297, 1996.
- ZHAO J, ROSS, N. L.; ANGEL, R. J. Tilting and distortion of CaSnO_3 perovskite to 7 GPa determined from single-crystal X-ray diffraction. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 31, n. 5, p. 299-305, 2004.
- ZHAO, S.; BAI, Y.; ZHANG, W. F. Electrochemical performance of flowerlike CaSnO_3 as high capacity anode material for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 12, p. 3891-3896, 2010.
- ZHAO, Z.; ELWOOD, J.; CARPENTER, M. A. Phonon Anharmonicity of PdO Studied by Raman Spectrometry. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2015. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07652
- ZHAN, H. et al. Photoluminescence activity of BaTiO_3 nanocrystals dependence on the structural evolution. **Journal of Crystal Growth**, v. 433, p. 80-85, 2016.
- ZHANG, R.; LEE, J. Y.; LIU, Z. L. Pechini process-derived tin oxide and tin oxide-graphite composites for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 112, n. 2, p. 596 - 605, 2002.
- ZHANG, R. et al. Reduction of NO by CO over nanoscale $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ and $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ perovskites. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 258, p. 22-34, 2006a.
- ZHANG, R. et al. Cu- and Pd-substituted nanoscale Fe-based perovskites for selective catalytic reduction of NO by propene. **Journal of Catalysis**, v. 237, n. 2, p. 368-380, 2006b.
- ZHANG, R. ALAMDARI, H. KALIAGUINE, S. Fe-based perovskites substituted by copper and palladium for NO + CO reaction. **Journal of Catalysis**, v. 242, p. 241-253, 2006.
- ZHANG, W. F.; TANG, J.; YE, J. Photoluminescence and photocatalytic proprieties of SrSnO_3 perovskite. **Chemical Physics Letters**, v. 418, p. 174-178, 2006.
- ZHANG, Y. et al. BiMnO_3 Perovskite Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO with NH_3 at Low Temperature. **Chinese Journal Of Catalysis**, v. 33, n. 9, p. 1448-1454, 2012.
- ZHANG, R. et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 using perovskite-type oxides as the novel catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 371, p. 86- 93, 2013.
- ZHANG, R. et al. Low-temperature NH_3 -SCR of NO by lanthanum manganite perovskites: Effect of A /B-site substitution and $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ support. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 146, p. 94- 104, 2014.
- ZHENG, H. et al. Raman spectroscopy of CaTiO_3 -based perovskite solid solutions. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 2, p. 488-495, 2004.
- ZHENG, H. L. et al. Vibrational spectra of CaGa_2O_4 , Ca_2GeO_4 , CaIn_2O_4 and CaSnO_3 prepared by electrospinning. **Applied Physics A**, v. 108, p. 465-473, 2012.
- ZHONG, F. et al. Structural evolution of alkaline earth metal stannates MSnO_3 (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts for hydrogen production. **RCS Advances**, v. 6, p. 42474-42481, 2016.
- ZHOU, C. et al. NO oxidation catalysis on copper doped hexagonal phase LaCoO_3 : a combined experimental and theoretical study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 5106-5112, 2014
- ZHU, J. et al. Active site structure of NO decomposition on perovskite (-like) oxides: An investigation from experimental and density functional theory. **The of physical chemistry C**, v. 111, n. 3, p. 1487-1490, 2007.
- ZHU, J.; THOMAS, A. Perovskite-type mixed oxides as catalytic material for NO removal. **Applied Catalysis B**, v. 92, p. 225-233, 2009.

ZHU, H. et al. Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO₂/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation. **Desalination**, v. 286, p. 41–48, 2012.

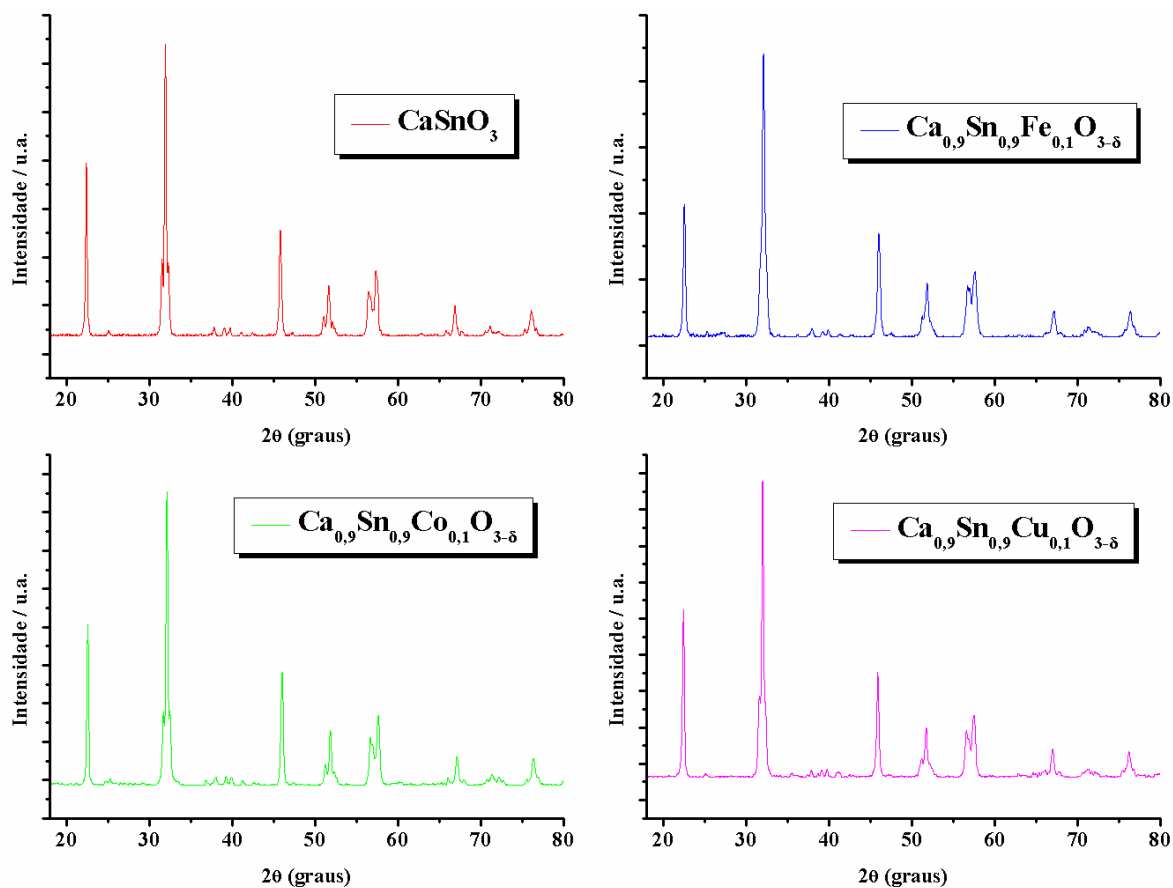
ZHU, J. et al. Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis. **ACS Catalysis**, v. 4, p. 2917–2940, 2014.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.

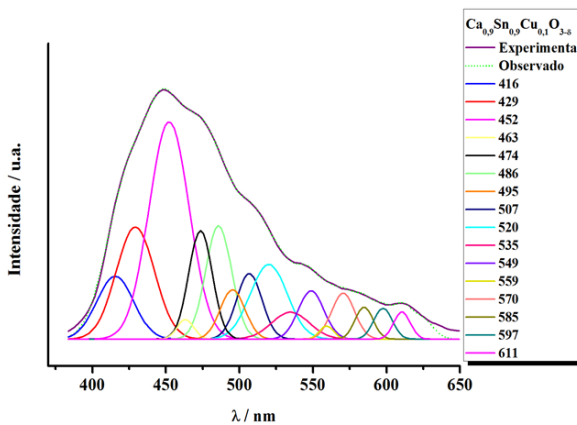
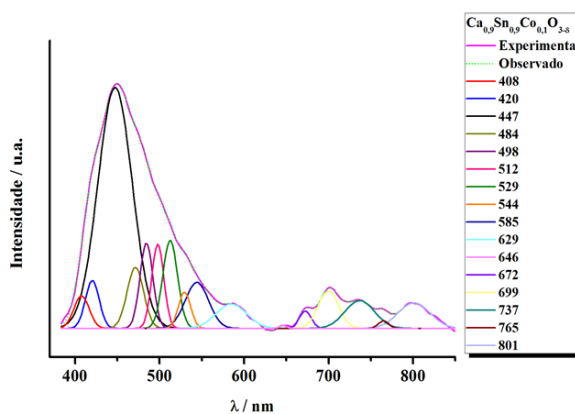
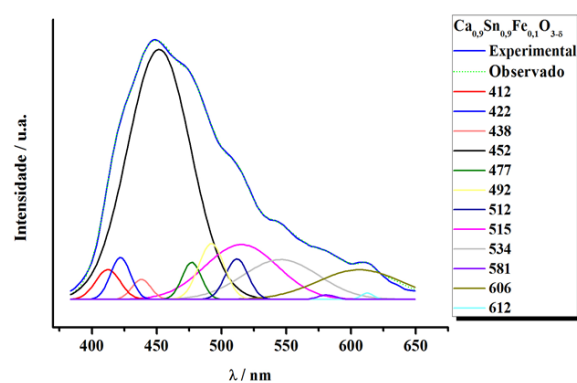
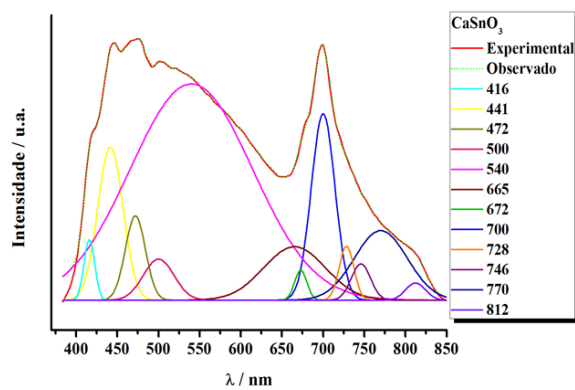
ANEXOS



Anexo 1: Difratogramas de raios-X das amostras de CaSnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} e Cu^{2+}) calcinadas em 800 °C/ 4 h.



Anexo 2: Deconvolução dos espectros de fotoluminescência (FL) das amostras de (a) CaSnO_3 e (b) $\text{Ca}_{0.9}\text{Sn}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{2+} e Cu^{2+}) calcinadas em $800^\circ\text{C}/4\text{ h}$.



Anexo 3: Produção científica no período de 2013 - 2017.

Artigos completos publicados em periódicos

LUCENA, G. L.; LIMA, L. C.; HONÓRIO, L. M. C.; OLIVEIRA, A. L. M.; MAUL, J.; TRANQUILIM, R. L.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; MAIA, A. S.; SANTOS, I. M. G. CaSnO_3 obtained by the modified Pechini method applied in the photocatalytic degradation of an azo dye. ***Cerâmica***, 2017 (Artigo aceito).

LUCENA, G. L.; MAIA, A. S.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. A Facile Synthesis Method to Obtain $\text{SrSnO}_3\text{@AO}_2$ (A = Ti or Zr) Core Shell Systems. ***Current Physical Chemistry***, v.5, n. 3, p. 214 - 222, 2016.

LUCENA, G. L.; SILVA, A. G.; HONÓRIO, L. M. C.; SANTOS, V. D. Evaluation of the Adsorption Capacity of Chitosan Quaternized in the Removal of Cu and Cr Ions. ***Revista Virtual de Química***, v. 7, p. 2166 - 2179, 2015.

LUCENA, G. L.; MAIA, A. S.; Souza, A. G.; SANTOS, I. M. G. Structural changes in Fe-doped SrSnO_3 perovskites during thermal analysis. ***Journal of Thermal Analysis and Calorimetry***, v. 115, p. 137-144, 2014.

LUCENA, G. L.; SOUZA, J. J. N.; MAIA, A. S.; SOLEDADE, L. E. B.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. New methodology for a faster synthesis of SrSnO_3 by the modified Pechini method. ***Cerâmica***, v. 59, p. 249-253, 2013.

LUCENA, G. L.; SILVA, A. G.; HONÓRIO, L. M. C.; SANTOS, V. D. Remoção de corantes têxteis a partir de soluções aquosas por quitosana modificada com tioacetamida. ***Revista Ambiente & Água***, v. 8, p. 144 - 154, 2013.

Artigos completos de colaboração publicados em periódicos

QUIRINO, M. R.; OLIVEIRA, M. J. C.; **LUCENA, G. L.;** OLIVEIRA, J. B. L.; GAMA, L. Synthesis of zinc oxide by microwave hydrothermal method for application to transesterification of soybean oil (biodiesel). ***Materials Chemistry and Physics***, v. 185, p. 24 - 30, 2017.

QUIRINO, M. R.; OLIVEIRA, M. J. C.; KEYSON, D.; **LUCENA, G. L.;** OLIVEIRA, J. B. L.; GAMA, L. Synthesis of zinc aluminate with high surface area by microwave hydrothermal method applied in the transesterification of soybean oil (biodiesel). ***Materials Research Bulletin***. v. 74, p. 124 - 128, 2016.

Anexo 4: Direito autoral pessoal e institucional

As figuras originais ilustradas neste trabalho, exceto as modificadas e adaptadas, são de autoria própria de **Guilherme Leocárdio Lucena dos Santos**. Elas podem ser utilizadas apenas com a correta citação, sendo proibida, no entanto, a publicação das mesmas em periódicos e afins sem expressa autorização do autor.

© 2017 – Santos, GLL

© PPGQ/ DQ/ CCEN/ UFPB