



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Perovskita de estanato de estrôncio
dopada com níquel como catalisador
para síntese de bio-óleo**

Augusto Dantas Filho

João Pessoa - PB- Brasil

Dezembro/2012



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Perovskita de estanato de estrôncio dopada com níquel como catalisador para síntese de bio-óleo

Augusto Dantas Filho*

Dissertação apresentada ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de mestre em Química.

Orientadores:

Prof. Dr. Ary da Silva Maia

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

*Bolsista: CAPES

João Pessoa - PB- Brasil

Dezembro/2012

D192p Dantas Filho, Augusto.

Perovskita de estanho dopada com níquel como catalisador para síntese de bio-óleo / Augusto Dantas Filho.-- João Pessoa, 2012.

69f. : il.

Orientadores: Ary da Silva Maia, Iêda Maria Garcia dos Santos

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN

1. Química. 2. SrSnO_3 . 3. Perovskita. 4. Precursores poliméricos – métodos. 5. Descarboxilação de ácidos graxos. 6. Bio-óleo.

“Perovskitas de Estrôncio e Níquel como Catalisadores para Síntese de Bio-Óleo”.

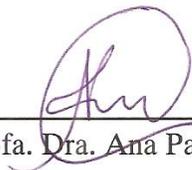
Dissertação de Mestrado de Augusto Dantas Filho aprovada pela banca examinadora em 10 de dezembro de 2012:



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Orientador/Presidente



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



Profa. Dra. Ana Paula de Melo Alves
Examinadora



Profa. Dra. Márcia Rejane Santos da Silva
Examinadora

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais: Augusto Dantas

(in memorian) e Francinete Resende Dantas!

Aos meus Irmãos: Andreiny, Arielly e Cristina!

A minha esposa Saramiliany!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter me dado a oportunidade, força e determinação em mais uma etapa da minha vida;

Aos meus pais, meus irmãos, e a minha esposa por terem me incentivado bastante;

A minha família e aos meus parentes, pelo apoio e companheirismo;

Aos meus orientadores, professor Dr. Ary da Silva Maia e a professora Dr^a Iêda Maria Garcia dos Santos, pela orientação, paciência e confiança no desenvolvimento desse trabalho;

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

Aos amigos do LACOM, João Jarllys, Danniely, Ana Rosa, Rosa, Márcia, Mary, André, Andréa Suame, Alex, Éverton, Guilherme, Kleber, Anderson, Arnayra, Suellen, Laís, Yolanda, Sarah, Ana Flávia, Herbet, Jandilson, Adriana, Camila, Lane, Maria de Fátima, Romero, Rebeca, Vanderlucy, Kiko, Ielena, Anderson Eduardo, Suelânio, Marco Aurélio, Ângela, Marileide, Clediana, Gibran, Christiano, Poliana, Nataly, Jefferson Maul, Aline e a todos que fazem parte do LACOM;

Aos professores da UEPB, em especial aos professores Dr. Josué Eugênio, Dr. Juracy Régis, MSc. Maria do Socorro e MSc. Maria de Fátima Nascimento;

Aos técnicos do LACOM, Lúcia, Evaneide e Edvaldo, pela ajuda nas análises utilizadas neste trabalho;

Ao professor Dr. Raul Rosenhain, pelo apoio e ajuda;

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

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

Aos professores que participaram da qualificação e da banca examinadora;

Aos meus amigos da pós-graduação, Wagner André, Renê, Juliana Kelly, Helivaldo;

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

SUMÁRIO

| | |
|---|-----|
| LISTA DE FIGURAS | I |
| LISTA DE TABELAS | III |
| RESUMO | IV |
| ABSTRACT | V |
| 1 INTRODUÇÃO | 7 |
| 2 OBJETIVOS | 11 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 11 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 11 |
| 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 13 |
| 3.1 PEROVSKITAS | 13 |
| 3.1.1 Estanatos de metais alcalinos terrosos do tipo $ASnO_3$ | 16 |
| 3.1.2 Métodos de obtenção do $SrSnO_3$ | 17 |
| 3.2 REAÇÕES DE DESOXIGENAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS | 20 |
| 4 METODOLOGIA | 25 |
| 4.1 REAGENTES E MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADOS | 25 |
| 4.2 PREPARAÇÃO DO CITRATO DE ESTANHO | 26 |
| 4.3 OBTENÇÃO DO $SrSnO_3$ E $SrSnO_3:Ni$ | 27 |
| 4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES | 29 |
| 4.4.1 Análise Térmica (TG/DTA) | 29 |
| 4.4.2 Espectroscopia óptica nas regiões ultravioleta e visível (UV-Vis) 30 | |
| 4.4.3 Difratometria de raios-X (DRX) | 30 |
| 4.4.3.1 Parâmetros de rede | 31 |
| 4.4.3.2 Largura a meia altura (FWHM) e tamanho médio de cristalito | 31 |
| 4.4.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) | 32 |
| 4.4.5 Espectroscopia micro-RAMAN | 32 |
| 4.4.6 Caracterização textural (BET) | 32 |
| 4.5 TESTE CATALÍTICO | 32 |
| 4.5.1 Procedimentos | 32 |
| 4.5.2 Análise dos produtos da reação | 33 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 36 |

| | |
|---|-----------|
| 5.1 Estabilidade térmica (TG/DTA)..... | 36 |
| 5.2 Difractometria de Raios-X (DRX)..... | 36 |
| 5.3 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) | 40 |
| 5.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)..... | 43 |
| 5.5 Espectroscopia micro-Raman..... | 44 |
| 5.6 Área superficial..... | 45 |
| 5.7 Testes catalíticos..... | 47 |
| 6 CONCLUSÕES | 55 |
| REFERÊNCIAS | 57 |
| APÊNDICE | 68 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura1 - Estrutura da perovskita cúbica | 14 |
| Figura2 - Modelo da estrutura ortorrômbica do SrSnO_3 (<i>Pbnm</i>)..... | 16 |
| Figura3 -Reações desenvolvidas no método dos precursores poliméricos..... | 19 |
| Figura 4 - Reações envolvidas na desoxigenação de ácidos graxos insaturados para obtenção do bio-óleo..... | 22 |
| Figura 5 - Preparação do citrato de estanho..... | 27 |
| Figura 6 - Fluxograma de preparação dos sistemas $\text{SrSnO}_3\text{:Ni}$ pelo método dos precursores poliméricos | 29 |
| Figura 7 - Curvas de TG/DTA do precursor SrSnO_3 puro e dopado com níquel..... | 36 |
| Figura 8 - Difractogramas de Raios-X dos sistemas SrSnO_3 puro e dopado após calcinação a 800 °C..... | 38 |
| Figura 9 - Espectros de absorvância de UV-visível dos sistemas SrSnO_3 puro e dopado após calcinação a 800 °C..... | 41 |
| Figura 10 - Espectros de infravermelho dos sistemas SrSnO_3 puro e dopado após calcinação a 800 °C..... | 43 |
| Figura 11 - Espectros micro-Raman dos sistemas SrSnO_3 puro e dopado após calcinação a 800 °C..... | 45 |
| Figura 12 - Conversão do ácido esteárico nas concentrações de (a) 0,015 m mol L^{-1} , (b) 0,3 m mol L^{-1} e (c) 0,45 m mol L^{-1} para o catalisador $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ em função do tempo de reação..... | 48 |
| Figura 13 - Seletividade para formação de heptadecano em testes catalíticos utilizando ácido esteárico à (a) 0,015 m mol L^{-1} , (b) 0,3 m mol L^{-1} e (c) 0,45 m mol L^{-1} para o catalisador $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ em função do tempo de reação..... | 49 |
| Figura 14 - Seletividade para formação de heptadecenos em testes catalíticos utilizando ácido esteárico à (a) 0,15 m mol L^{-1} , (b) 0,3 m mol L^{-1} e (c) 0,45 m mol L^{-1} para o catalisador $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ em função do tempo de reação..... | 50 |

| | |
|---|----|
| Figura 15 - Seletividade para formação de octadecano em testes catalíticos utilizando ácido esteárico à (a) 0,15m mol L ⁻¹ , (b) 0,3 m mol L ⁻¹ e (c) 0,45 m mol L ⁻¹ para o catalisador SrSn _{0,9} Ni _{0,1} O ₃ em função do tempo de reação..... | 51 |
| Figura 16 - Seletividade para formação de octadecenos em testes catalíticos utilizando ácido esteárico à (a) 0,15 m mol L ⁻¹ , (b) 0,3 m mol L ⁻¹ e (c) 0,45 m mol L ⁻¹ para o catalisador SrSn _{0,9} Ni _{0,1} O ₃ em função do tempo de reação..... | 52 |
| Figura 17 - (a) Conversão de ácido esteárico e (b) seletividades para as espécies formadas no teste catalítico utilizando ácido esteárico à 0,45 m mol L ⁻¹ para o catalisador SrSnO ₃ em função do tempo de reação..... | 53 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Exemplos de perovskitas utilizadas como catalisadores, adaptada de MELO, (2011)..... | 13 |
| Tabela 2 - Reagentes e gases utilizados na parte experimental..... | 25 |
| Tabela 3 - Quantidades de reagentes utilizados na preparação das resinas | 28 |
| Tabela 4 - Condições dos testes catalíticos realizados com o catalisador $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ | 33 |
| Tabela 5 - Resultados da decomposição térmica do precursor SrSnO_3 puro e dopado com níquel | 37 |
| Tabela 6 - Padrões JCPDS para fase ortorrômbica do SrSnO_3 e os dados experimentais dos sistemas SrSnO_3 puro e dopado após calcinação a 800 °C por 4h. | 38 |
| Tabela 7 - Parâmetros de rede do sistema SrSnO_3 puro e dopado após a calcinação a 800 °C por 4h..... | 39 |
| Tabela 8 - Largura a meia altura do pico (2 0 0) estanato puro e dopado com níquel..... | 40 |
| Tabela 9 - Tamanho de cristalito do estanato puro e dopado com níquel..... | 40 |
| Tabela 10 - Transições eletrônicas observadas para o NiO_6 | 42 |
| Tabela 11 - Energia do <i>gap</i> calculado para o SrSnO_3 puro e dopado após a calcinação a 800 °C..... | 42 |
| Tabela 12 - Área superficial calculada pelo método BET para o estanato de estrôncio puro e dopado com níquel após calcinação a 800 °C..... | 46 |

RESUMO

Augusto Dantas Filho; Orientadores: Prof. Dr. Ary da Silva Maia, Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

As reações de desogixenação de ácidos graxos são bastante utilizadas para a produção de biocombustíveis, com o uso de temperatura variando entre 300-350 °C. A proposta deste trabalho foi preparar e caracterizar o catalisador $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ e aplicá-lo na descarboxilação do ácido esteárico para obtenção de bio-óleo. O estanato de estrôncio (SrSnO_3) é uma perovskita ortorrômbica bastante estudada devido suas aplicações tecnológicas e atualmente vem sendo muito utilizada na área de catálise. Neste trabalho, o SrSnO_3 puro e dopado com 10 % em mol de níquel (SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$) foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos. Os sólidos foram caracterizados pelas técnicas de análise térmica (TG/DTA), espectroscopia de infravermelho (IV), espectroscopia na região do ultravioleta-visível, espectroscopia micro-RAMAN, Difratometria de Raios-X (DRX) e área superficial pelo método de BET. Os materiais obtidos, apresentaram o SrCO_3 como fase secundária, sendo que a adição de níquel na estrutura aumentou a formação de carbonato, conforme os resultados de termogravimetria (TG) e espectroscopia de infravermelho, e ainda provocou uma desorganização a longo e curto alcance, de acordo com os dados de espectroscopia micro-Raman e Difratometria de Raios-X (DRX). O catalisador $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ utilizado na reação de descarboxilação catalítica do ácido esteárico a 340 °C, em atmosfera de H_2 apresentou atividade para o produto principal (heptadecano), mas não mostrou-se seletivo devido a formação de octadecenos em maior quantidade. Foi observada uma tendência para maior conversão do ácido esteárico em menores concentrações de H_2 .

Palavras-chave: SrSnO_3 , perovskita, método dos precursores poliméricos, descarboxilação de ácidos graxos, bio-óleo.

ABSTRACT

Augusto Dantas Filho; Advisors: Prof. Dr. Ary da Silva Maia, Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

The reactions of deoxygenation fatty acids are widely used for production of biofuels, using temperatures ranging from 300-350 °C. The purpose of this work was to prepare and characterize the catalyst $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ applied in decarboxylation of stearic acid to obtain bio-oil. The strontium stannate (SrSnO_3) orthorhombic perovskite is widely studied due to their technological applications and is now being widely used in catalysis. In this work, the SrSnO_3 pure and doped with 10 mol % nickel (SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$) were synthesized by the polymeric precursor method. The solids were characterized by the techniques of thermal analysis (TG/DTA), infrared spectroscopy (IR) spectroscopy of the ultraviolet-visible, micro-Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and surface area by the BET method. The materials obtained showed SrCO_3 as the secondary phase, with the addition of nickel in the structure increased the formation of carbonate as the results of thermogravimetry (TG) and infrared spectroscopy, and still caused a disruption long and short range, according to the data of micro-Raman spectroscopy and XRD. The catalyst $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ used in catalytic decarboxylation reaction of stearic acid at 340 °C in H_2 atmosphere showed activity for the major product (heptadecane) but not proved to be due to the selective formation of octadecenos in greater quantity. There was a trend to higher conversion of stearic acid to lower concentrations of H_2 .

Key-words: SrSnO_3 , perovskite, polymeric precursor method, fatty acid decarboxylation, bio-oil.

Capítulo I

Introdução

1 INTRODUÇÃO

A crise do petróleo que se instaurou nas últimas décadas, aliada ao aumento da demanda por combustíveis e à crescente preocupação com o meio ambiente, preconizou a busca por fontes alternativas de energia no Brasil e no mundo. As pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável, para a produção de combustíveis que possam substituir os derivados de petróleo, o que coloca a biomassa em um papel de destaque, em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo (SUAREZ *et al.*, 2009).

Com as reservas de petróleo em declínio, há um grande esforço para se explorar matérias primas renováveis, que causam menos danos ambientais (ROZMYSLOWICZ *et al.*, 2010). Diante da necessária busca por fontes de energias limpas e renováveis, o uso de biocombustíveis tem se apresentado como uma alternativa viável para a solução destes problemas (BORSATO *et al.*, 2010).

Geralmente o termo biodiesel é usado para designar ésteres mono-alquil de ácidos graxos de cadeia longa. Este biodiesel, chamado de primeira geração de biocombustíveis, vem sendo produzido por reações de esterificação e transesterificação de diversos óleos e gorduras. Estas reações podem ser realizadas tanto em sistemas homogêneos utilizando catalisadores ácidos e básicos, como também em sistemas com catalisadores heterogêneos (LESTARI *et al.*, 2009).

Um parâmetro de grande importância para o controle de qualidade do biodiesel é sua estabilidade à oxidação. O processo de degradação oxidativa do biodiesel depende da natureza dos ácidos graxos utilizados na sua produção associado, principalmente, ao grau de insaturação dos ésteres que o compõem, além de umidade, temperatura e absorção de luz. Assim a instabilidade oxidativa do biodiesel é atribuída principalmente ao fato deste possuir um alto teor de ésteres insaturados, os quais podem ser facilmente oxidados, como o linoleato de metila (C18:2) e linolenato de metila (C18:3), levando a compostos de decomposição como ácidos, ésteres, aldeídos, cetonas, peróxidos e álcoois. Estes produtos não afetam somente as propriedades do biodiesel, mas também trazem problemas de funcionamento no motor (BORSATO *et al.*, 2010).

Mais recentemente uma segunda geração de biocombustíveis começou a ser estudada, envolvendo a produção de hidrocarbonetos (semelhante ao da fração de diesel fóssil) a partir de materiais graxos processados através de craqueamento, hidrocrackeamento ou eletrocrackeamento (SUAREZ *et al.*, 2009). Esse processo consiste na quebra das moléculas do óleo ou da gordura, levando à formação de uma mistura de hidrocarbonetos, semelhantes ao diesel convencional, chamado de bio-óleo. Quando o craqueamento ocorre na presença de moléculas de hidrogênio, ele é chamado de hidrocrackeamento. Esse processo tem como principal vantagem a eliminação completa de produtos oxigenados no final da reação, o que dificilmente acontece apenas por craqueamento (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

Dentre as diversas rotas de produção de bio-óleo, uma que merece destaque é a desoxigenação de ácidos graxos, óleos e gorduras, com o emprego de catalisadores de Pd/C. Este método já é utilizado a nível industrial em uma usina em Porvoo a 48 Km a leste de Helsinki na Finlândia. Com produção total de 170.000 ton/ano de bio-óleo, esta unidade usa principalmente óleo palma como matéria prima, e outras empresas estão seguindo a mesma rota (MADSEN *et al.*, 2011).

Diversos catalisadores metálicos foram testados nas reações de desoxigenação de ácidos graxos, sendo que o catalisador Pd/C apresentou melhores resultados para a reação de desoxigenação do ácido esteárico. O catalisador Pd/C alcançou conversão de 100 % com seletividade de 98 % para hidrocarbonetos C17 (SNARE *et al.*, 2006; BERNAS *et al.*, 2010).

O nosso grupo de pesquisa (LACOM) já possui uma linha de pesquisa nessa área, versando sobre a síntese do bio-óleo a partir de moléculas modelo de ácidos graxos, utilizando catalisadores de paládio suportado em carvão ativado. No entanto, o elevado custo do paládio coloca em risco a viabilidade econômica dos catalisadores Pd/C para este processo de produção de bio-óleo.

O uso dos óxidos do tipo perovskita (ABO_3) como catalisadores foi estudado pela primeira vez por Meadowcroft em 1970 na redução eletroquímica do oxigênio. Os óxidos do tipo perovskitas são caracterizados por possuírem uma estrutura capaz de acomodar uma grande concentração de defeitos e por exibirem propriedades do estado sólido que são relativamente fáceis de controlar e modificar, mediante trocas na composição química, originando interessantes propriedades

catalíticas (NASCIMENTO, 2007). As vacâncias de oxigênio desempenham um papel bastante importante na atividade catalítica das perovskitas. De acordo com ROYER *et al.*, (2008) as vacâncias de oxigênio da cobaltita de lantânio (LaCoO_3) foram fundamentais para um bom processo catalítico na descarboxilação do ácido esteárico.

O presente trabalho enfoca a síntese e caracterização do catalisador $\text{SrSnO}_3:\text{Ni}$, e avaliação catalítica para reação de desoxigenação do ácido esteárico em condições mais apropriadas, com destaque na variação da pressão e concentração do ácido esteárico em condições isotérmicas. Não existem trabalhos na literatura com perovskitas com essa aplicação.

Capítulo II

Objetivos

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Preparar, caracterizar e testar o catalisador $\text{SrSnO}_3\text{:Ni}$ na desoxigenação catalítica do ácido esteárico, para obtenção de bio-óleo.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar os catalisadores SrSnO_3 e $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ pelo método dos precursores poliméricos.
- Avaliar a influência da dopagem na estrutura cristalina pela caracterização do material;
- Testar o catalisador $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ na reação modelo da desoxigenação catalítica do ácido esteárico para produção do biocombustível de segunda geração;
- Otimizar e avaliar as condições de pressão e concentração de ácido esteárico na reação de desoxigenação catalítica do ácido esteárico.

Capítulo III

Fundamentação Teórica

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 PEROVSKITAS

Nas montanhas de Ural em 1839 o geólogo Gustav Rose descobriu o minério CaTiO_3 e deu o nome de perovskita em homenagem ao mineralogista russo, o conde Lev Alexevich Von Perovski (RANJAN, 2008; GERRAD *et al.*, 2011). As perovskitas são materiais cerâmicos que combinam elementos metálicos com não-metálicos usualmente oxigênio. Os mais numerosos e interessantes compostos com a estrutura da perovskita são óxidos, porém alguns carbetos, nitretos, haletos e hidretos também cristalizam com essa estrutura (SOARES *et al.*, 2007).

As perovskitas são muito estudadas por possuírem propriedades eletrônicas, magnéticas, ópticas, incluindo ferroeletricidade, supercondutividade em altas temperaturas, magnetismo elevado (RORVIK *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2011), e uma grande variedade de propriedades catalíticas, como ilustra a Tabela 1.

Tabela 1- Exemplos de perovskitas utilizadas como catalisadores, adaptada de MELO, (2011).

| Reação catalítica | Óxidos sintetizados | Referência |
|--|---|---------------------------------|
| Oxidação total de composto orgânicos voláteis (COV). | $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ | BARBERO <i>et al.</i> , 2006 |
| Oxidação de tolueno. | $\text{LaCoO}_3 / \text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ | ALIFANTI <i>et al.</i> , 2005 |
| Oxidação de n-hexano. | $\text{LaCo}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ | SZABO <i>et al.</i> , 2003 |
| Oxidação de metanol. | $\text{SrSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ | AGHABOZORG <i>et al.</i> , 1996 |
| Oxidação total do etanol. | LaBO_3 (B= Mn, Ni, Fe) | FENG <i>et al.</i> , 2008 |
| Redução seletiva de NO por propeno. | $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ | ZHANG <i>et al.</i> , 2006 |
| Combustão do metano | $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ | CIAMBELLI <i>et al.</i> , 2002 |
| Redução de NO por CO. | $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ | ZHU <i>et al.</i> , 2005 |
| Decomposição direta de NO. | $\text{La}(\text{Ba})\text{Mn}(\text{In})\text{O}_3$ | ISHIHARA <i>et al.</i> , 2003 |

A perovskita ideal é cúbica com grupo espacial ($Pm\bar{3}m$) e com estrutura do tipo ABX_3 , onde A é o cátion maior podendo ser monovalente, divalente ou trivalente (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , La^{3+}), e B o cátion menor, geralmente um metal de transição trivalente, tetravalente ou pentavalente (Co^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+}), e X é um ânion como O^{2-} (SILVA, 2004; FENG *et al.*, 2008; GERRAD *et al.*, 2011; NEAGU e IRVINE, 2011).

A estrutura da perovskita cúbica é composta por um arranjo tridimensional de octaedros BO_6 compartilhando os vértices do cubo, e o cátion A possui número de coordenação 12 envolvendo os 8 octaedros BO_6 . Entre os 8 octaedros, ou seja, no interstício aniônico localiza-se o cátion A (KATO *et al.*, 2004; FENG *et al.*, 2008). A Figura 1, ilustra a estrutura do tipo ABO_3 , onde os cátions A e B apresentam simetria cúbica.

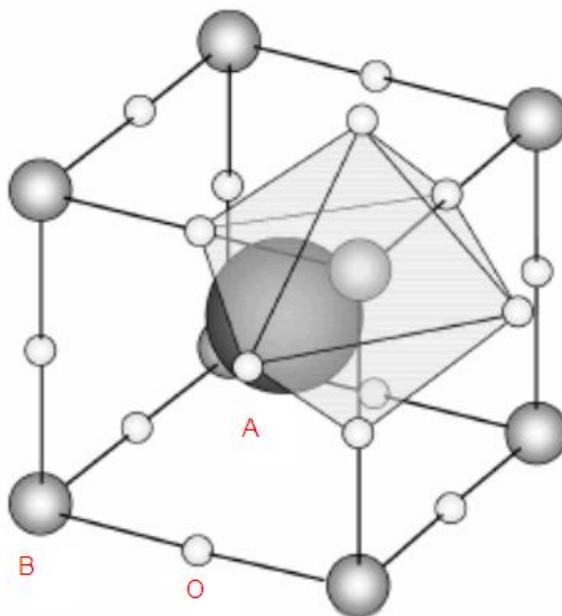


Figura 1 – Estrutura da perovskita cúbica do tipo ABO_3 (Adaptado de SOUZA, 2012).

Os cátions A e/ou B podem ser substituídos parcialmente levando a uma grande classe de materiais com fórmula geral $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_{3+\delta}$. Na fórmula, δ representa o excesso ou deficiência de oxigênio devido a não estequiometria dessas espécies (TANABE e ASSAF, 2009; BARNABÉ *et al.*, 2004). O cátion A é responsável pela resistência térmica do catalisador, enquanto o cátion B é

responsável pela atividade catalítica. Além disso, a substituição parcial do cátion A pode afetar fortemente a atividade catalítica do cátion B, devido a estabilização do estado de oxidação incomum e devido a formação simultânea de defeitos estruturais criado por tal substituição (FERRI e FORNI, 1998, ARAÚJO *et al.*, 2008).

Os defeitos estruturais dos óxidos podem ser atribuídos a sítios da rede vagos (as chamadas vacâncias), íons localizados em sítios normalmente desocupados (os chamados íons intersticiais) e íons estranhos presentes como impurezas ou dopantes, cujas cargas são diferentes das esperadas para balancear a estequiometria (TONIOLO, 2010). A presença de vacância e defeitos na estrutura é responsável, em grande parte, pela mobilidade de oxigênio dentro da rede cristalina, sendo que quanto mais vacâncias, maior é a mobilidade de oxigênio. As vacâncias iônicas afetam a atividade catalítica ao favorecer ou não a adsorção de reagentes da fase reacional (FERRI e FORNI, 1998, RUIZ-TREJO *et al.*, 2003).

Em altas temperaturas as perovskitas com estrutura cúbica são altamente simétricas e em baixas temperaturas apresentam aumento da distorção originando perda de simetria (KONYSHEVA e IRVINE, 2011). Essas estruturas aparecem frequentemente distorcidas apresentando desvios da estrutura cúbica ideal, como ortorrômbica, romboédrica, tetragonal, monoclínica e triclínica, sendo os três últimos casos mais raros de ocorrer. As estruturas romboédricas e ortorrômbicas são mais comuns (PEÑA e FIERRO, 2001). As distorções podem ocorrer devido três mecanismos básicos: a distorção dos octaedros BO_6 que é gerada pelo efeito Jahn-Teller; a inclinação ou rotação dos octaedros BO_6 , e pelo deslocamento do cátion B dentro do octaedro (MELO, 2011). Dentre esses sistemas que apresentam algum tipo de distorção, uma das estruturas mais comumente encontradas é a estrutura ortorrômbica com simetria $Pbnm$, onde o grau de distorção ortorrômbico é caracterizado pela inclinação dos octaedros BO_6 (MAGYARI-KOPE *et al.*, 2002).

De acordo com TARRIDA *et al.*, (2009) alguns sistemas apresentam aumento da distorção na estrutura e outros apresentam diminuição da distorção na estrutura com a substituição de cátions nos sítios A e B. No sistema $(Ca_x, Sr_{1-x})ZrO_3$ a diminuição da substituição de Sr^{2+} pelo Ca^{2+} produz uma forte diminuição no ângulo de inclinação, ocorrendo uma redução na distorção da estrutura. Já no sistema $Ca(Sn_y, Zr_{1-y})O_3$ a diminuição da substituição do Zr^{4+} pelo Sn^{4+} aumenta a distorção.

Logo os autores concluíram que o tamanho do cátion que está entrando na rede influencia na distorção dos octaedros BO_6 .

3.1.1 Estانات de metais alcalinos terrosos do tipo ASnO_3

Os estانات de metais alcalinos terrosos do tipo ASnO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Ba}$ e Sr) ganharam um interesse crescente devido a suas diversas aplicações tecnológicas. Algumas de suas aplicações são capacitores termicamente estáveis com baixa permissividade, revestimento de proteção, conversão de energia química, além de sensores para vários gases, incluindo CO , NO_x e H_2O ; e catalisadores visando reduzir a quantidade de substâncias poluentes, tal como NO_x (ZHANG *et al.*, 2006; NASCIMENTO *et al.*, 2008; ZIDI *et al.*, 2010).

Os três compostos SrSnO_3 , BaSnO_3 e CaSnO_3 tem sido recentemente descritos na literatura como estruturas de perovskitas ortorrômbicas e cúbicas. As perovskitas (SrSnO_3 e CaSnO_3) possuem estrutura ortorrômbica ($Pbnm$), ou seja, inclinação dos octaedros (Figura 2), enquanto o BaSnO_3 possui estrutura cúbica (grupo espacial $Pm\bar{3}m$). Nestes compostos, o ambiente octaédrico do Sn^{4+} não muda e os arranjos dos octaedros tridimensionais são preservados. Porém, diferentes inclinações dos octaedros levam a mudanças significativas no ambiente do sítio A (Sr , Ba e Ca) e dos oxigênios (MIZOGUCHI *et al.*, 2004).

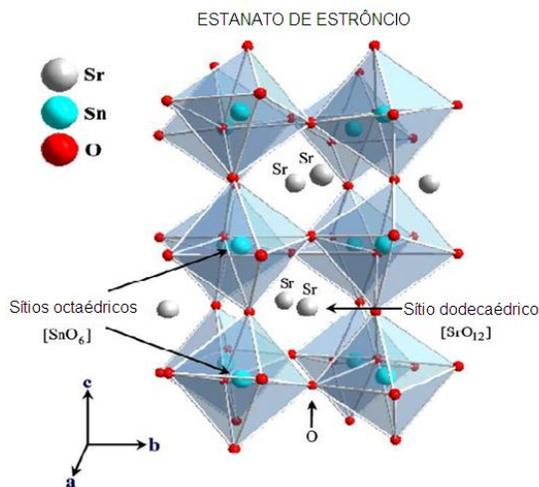


Figura 2 - Modelo da estrutura ortorrômbica do SrSnO_3 ($Pbnm$) (BOHNEMANN *et al.*, 2009).

A distância média da ligação $\text{Sn}^{4+}\text{-O}^{2-}$ não muda sistematicamente com aumento do tamanho do cátion A, mas há uma alteração contínua no ângulo Sn-O-Sn, ou seja, na forma como os octaedros estão ligados. Como consequência, as mudanças nas propriedades são observadas quando diferentes modificadores são adicionados aos estanatos (ALVES *et al.*, 2009).

O estanato de estrôncio normalmente é sintetizado em temperaturas acima de 1000 °C pela reação do estado sólido entre SrCO_3 ou SrO e SnO_2 . A cristalização dessa perovskita ocorre com sistema cúbico. A preparação do material sob altas temperaturas, leva muitas vezes a pós com partículas de tamanho elevado e com variação no teor de impurezas (PFAFF, 2000; MOUSNTSTEVENS e REDFERN, 2005).

As propriedades fotofísicas do semicondutor SrSnO_3 tem sido investigadas por estudos teóricos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e dados experimentais. O SrSnO_3 apresenta estrutura perovskita ortorrômbica e a presença de transições eletrônicas nesse material é favorecida pela distorção dos octaedros SnO_6 (ZHANG *et al.*, 2006, CHERRAD *et al.*, 2011).

3.1.2 Métodos de obtenção do SrSnO_3

Diversos métodos de síntese têm sido reportados na literatura para obtenção do SrSnO_3 , entre eles: o método hidrotermal (LU *et al.*, 2004; CHEN e YE, 2007), reação no estado sólido (MOUNSTEVENS *et al.*, 2003; MIZOGUCHI *et al.*, 2004; ZHANG *et al.*, 2006), sol-gel (AZAD *et al.*, 2000), combustão e co-precipitação (WANG *et al.*, 2007) e precursores poliméricos (ALVES *et al.*, 2009).

A síntese de óxidos com estrutura perovskita requer uma metodologia que proporcione um sólido homogêneo e uma maximização da área específica. As propriedades desses sistemas, tais como textura, estado de oxidação dos cátions e estequiometria da estrutura, são dependentes do método de síntese (TONIOLO, 2010). O método utilizado deve produzir óxidos com excelentes propriedades catalíticas, e deve ser altamente reprodutível, de forma que permita comparar propriedades de diferentes sistemas (LIMA, 2008).

Geralmente a preparação desses materiais é realizada pela reação do estado sólido, onde os reagentes iniciais são óxidos e carbonatos os quais são homogeneizados em moinho e, em seguida, calcinados em temperaturas próximas ou superiores a 1000 °C (KAKIHANA, 2009).

ZHANG *et al.*, (2006) e MOUNSTEVENNS *et al.*, (2003) sintetizaram a perovskita SrSnO_3 pelo método de reação do estado sólido em elevadas temperaturas (1300-1400 °C por 24 h). A obtenção do sistema monofásico foi confirmada por espectroscopia Raman e DRX.

O desenvolvimento de processos em solução tem proporcionado avanços significativos na síntese de materiais, com grande homogeneidade e temperaturas mais baixas, o que tornou possível resolver alguns problemas encontrados no método convencional de reação no estado sólido (KAKIHANA, 2009).

O método dos precursores poliméricos, que é derivado do método Pechini tem sido investigado para preparar uma grande variedade de óxidos cerâmicos. Este método consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos com um ácido α -hidroxicarboxílico, podendo ser o ácido cítrico. Quando esses quelatos são misturados com um álcool polihidroxicó (etileno glicol) e submetidos a um aquecimento, ocorre uma reação de poliesterificação promovendo dessa forma a polimerização, ou seja, a formação da resina polimérica (KAKIHANA e YOSHIMURA, 1999; QUINELATO *et al.*, 2001; YANG *et al.*, 2005). A representação esquemática desse processo está ilustrada na Figura 3.

Uma característica importante do método precursores poliméricos é a dispersão uniforme dos íons metálicos na solução original o que é essencialmente mantida no gel polímero. Para remover a maioria dos componentes orgânicos do polímero, uma calcinação é realizada em aproximadamente 300 °C, resultando na formação de um pó precursor semicarbonizado (KAKIHANA, 2009; POPA e CALDERON, 2009). Em seguida, um tratamento térmico é realizado para eliminação de matéria orgânica e formação da fase perovskita.

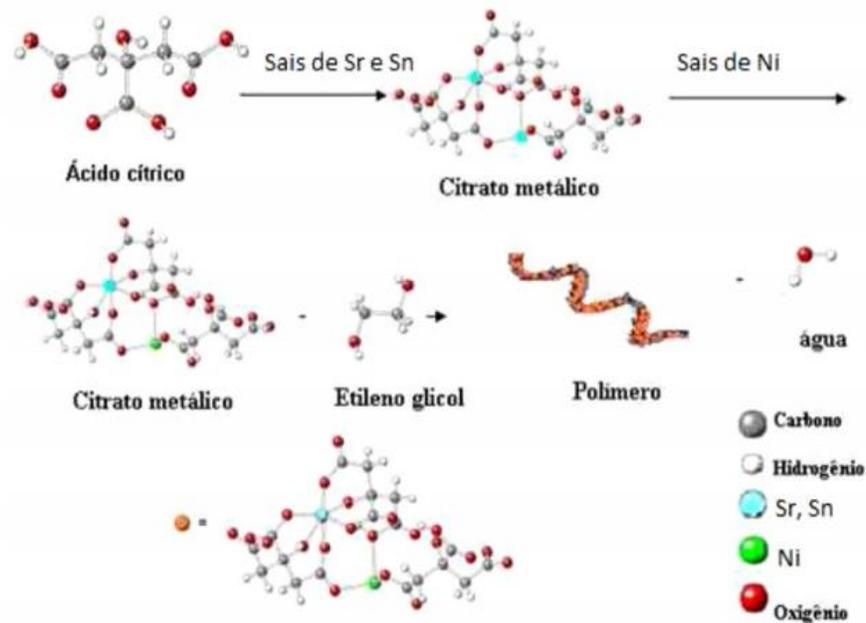


Figura 3 – Reações desenvolvidas no método dos precursores poliméricos (SOUZA, 2012).

As vantagens do método dos precursores poliméricos estão focadas em (NASCIMENTO *et al.*, 2008):

- Homogeneidade dos componentes em escala atômica;
- Controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos;
- Pós cerâmicos com partículas muito finas;
- Flexibilidade;
- Simplicidade de processamento;
- Dispersão uniforme em pequenas quantidades de dopantes (KAKIHANA, 2009).

Embora o método de formação de polímeros possibilite a obtenção de pós inorgânicos dopados com elevada homogeneidade, apresenta como principal inconveniente a grande quantidade de matéria orgânica que deve ser eliminada na etapa de decomposição do polímero (MARINHO, 2011).

NASCIMENTO (2007), sintetizou SrSnO_3 puro e dopado com níquel pelo método dos precursores poliméricos e observou que o método utilizado promove a formação da fase estável a 700 °C para o sistema puro.

3.2 REAÇÕES DE DESOXIGENAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

As reações de desoxigenação catalítica de ácidos graxos têm sido realizadas com sucesso nos últimos anos utilizando atmosfera de gás inerte ou hidrogênio em um reator semi-batelada, com temperatura entre 300-350 °C e com pressão de 6 a 40 bar. Normalmente, esta reação tem sido estudada utilizando o solvente dodecano, podendo também ser usado os solventes decano e 1,3,5-trimetilbenzeno. (MAKI-ARVELA *et al.*, 2008; LESTARI *et al.*, 2009; MAKI-ARVELA *et al.*, 2011).

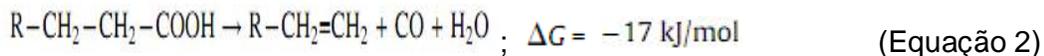
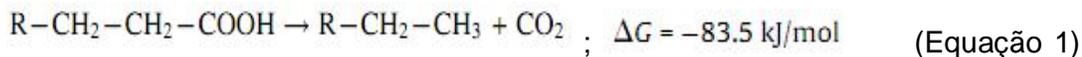
SIMAKOVA *et al.*, (2009), KUBICKA e KALUZA (2010) e FORD *et al.*, (2012), reportam que diversos catalisadores metálicos e bimetálicos foram usados nas reações de desoxigenação de ácidos graxos variando-se tanto a fase metálica (Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Ni, Os, Mo, NiMo e PdPt) como o suporte catalítico (Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , MgO e C). SNARE *et al.*, (2006), SNARE *et al.*, (2008) concluíram que os catalisadores Pd ou Pt suportados em carvão ativado são mais ativos e seletivos para esta reação, sendo o catalisador de Pd suportado em carvão ativado ainda se mostrou superior ao de Pt.

O método de desoxigenação de ácidos graxos possui grandes vantagens, pois os hidrocarbonetos obtidos são semelhantes a fração do diesel de petróleo, porém praticamente isento de enxofre. Quando comparado ao biodiesel da transesterificação possui produtos ausentes de oxigênio e produz menos subprodutos como exemplo a glicerina (LESTARI *et al.*, 2009).

De acordo com SIMAKOVA *et al.*, (2011), as taxas de descarboxilação de diferentes ácidos graxos com cadeia carbônica variando entre C17 e C22 deve ser aproximadamente as mesmas sobre o catalisador Pd/C, independente do tamanho da cadeia carbônica do ácido graxo, uma vez que taxas de descarboxilação foram diferentes nos testes realizados devido as impurezas presentes na matéria-prima. LESTARI *et al.*, (2009) estudaram as taxas de descarboxilação dos ácidos graxos C16 e C17 sobre Pd/C, e também concluíram que essas taxas independem da cadeia carbônica do ácido graxo. De maneira diferente de outros autores FORD *et*

al., (2012) estudaram as taxas de descarboxilação de ácidos graxos C10 a C18 sobre catalisadores de paládio suportado em carvão ativado, observando que é possível que o efeito da cadeia carbônica seja menos significativa para ácidos graxos com C16 ou superiores. Já os ácidos graxos C12 e C14 tiveram suas taxas de descarboxilação baixas em relação aos com cadeia carbônica maior, indicando que a adsorção de ácidos graxos com cadeia carbônica longa são mais favoráveis em carvão ativado.

Existem vários caminhos possíveis da reação para produção de hidrocarbonetos a partir de ácidos graxos. Os ácidos graxos podem ser diretamente descarboxilados ou descarbonilados. A descarboxilação (Equação 1) direta remove o grupo carboxila liberando dióxido de carbono e produzindo um hidrocarboneto parafínico, enquanto que na descarbonilação (Equação 2) direta ocorre a formação de um hidrocarboneto oleofínico com liberação de monóxido de carbono e água. As reações de descarboxilação ou descarbonilação do ácido esteárico são termodinamicamente favoráveis a 300 °C (Equação 1 e 2), respectivamente (SNARE *et al.*, 2006; IMMER *et al.*, 2010; AREND *et al.*, 2011; FORD *et al.*, 2012,).



O ácido esteárico têm sido bastante estudado nas reações de desoxigenação catalítica de ácidos graxos como composto modelo (LESTARI *et al.*, 2010; SIMAKOVA *et al.*, 2011). No entanto, um mecanismo foi proposto para reação de desoxigenação do ácido linoléico (Figura 4). Os ácidos graxos poliinsaturados geralmente formam dímeros e trímeros durante a reação de desoxigenação. Pode-se afirmar que ácidos graxos insaturados podem ser tanto isomerizados como hidrogenados durante as fases iniciais da reação, no segundo passo os produtos primários formados a partir de ácidos graxos são descarboxilados para hidrocarbonetos C17 lineares, tanto saturados como insaturados. Além dos produtos de descarboxilação, hidrocarbonetos C17 aromáticos também são formados a partir dos hidrocarbonetos insaturados através da ciclização e desidrogenação (SNARE *et al.*, 2008; MAKI-ARVELA *et al.*, 2011, SIMAKOVA *et al.*, 2011).

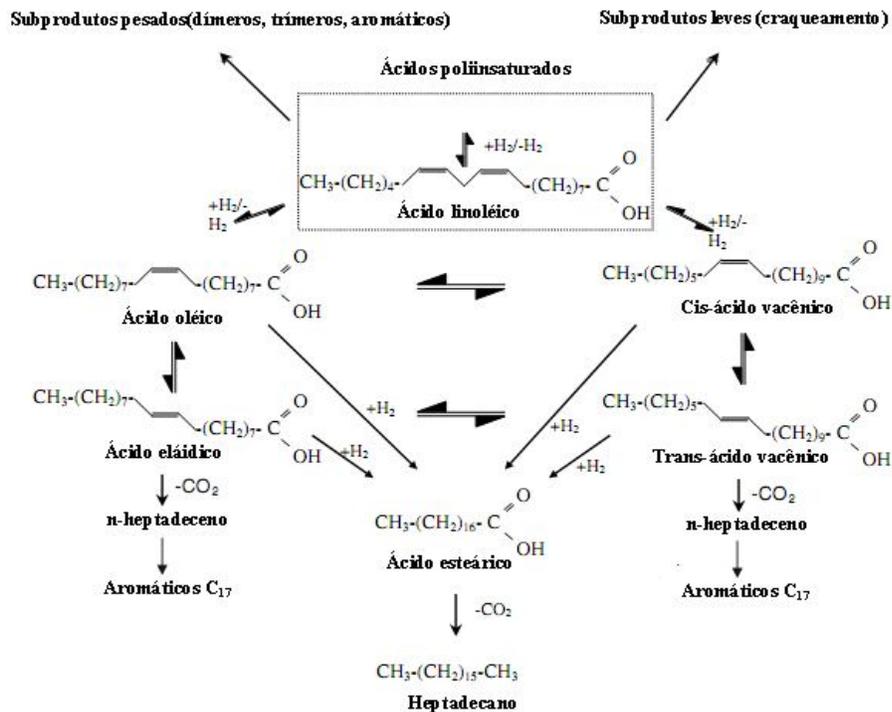


Figura 4 – Reações envolvidas na desoxigenação de ácidos graxos insaturados para obtenção do bio-óleo (Adaptado de MAKI-ARVELA *et al.*, 2011).

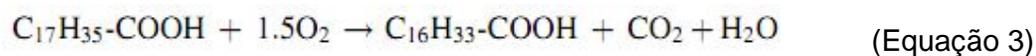
Nosso grupo de pesquisa investigou e comprovou o efeito da dispersão metálica sob a taxa de reação na desoxigenação do ácido esteárico em fase líquida. FERNANDES (2011) observou um tamanho ideal de partículas de paládio, em função da atividade catalítica, que não foi coincidentemente o menor diâmetro. Alegou-se, então, que na amostra de catalisador mais disperso com partículas com diâmetro médio de 13,9 nm ocorreriam interações fortes entre a fase metálica e o suporte, resultando em mudanças na estrutura do paládio.

FORD *et al.*, (2012) realizaram testes de desoxigenação do ácido esteárico, utilizando o catalisador 5% Pd/C com temperatura de 300 °C, sob atmosfera de 5% de H₂ em He com pressão de 15 bar. Após 4 horas de reação o rendimento para n-heptadecano foi de 100%. Qualquer n-heptadeceno formado foi hidrogenado para n-heptadecano.

Um desafio da desoxigenação catalítica de ácidos graxos com catalisadores metálicos suportados em carvão ativado é a desativação do catalisador. A razão para desativação é o envenenamento por impurezas presentes na matéria-prima,

formação de coque ou envenenamento dos sítios ativos do catalisador originados a partir da adsorção forte de possíveis compostos aromáticos indesejáveis na superfície do catalisador (KUBICKOVA *et al.*, 2005; SIMAKOVA *et al.*, 2011).

ROYER *et al.*, (2008) estudando a decomposição catalítica do ácido esteárico, utilizaram LaCoO_3 como catalisador, a 200 °C, sob pressão de O_2 de 20 bar e usando água destilada como solvente, concluíram que essa perovskita consegue realizar a desoxigenação do ácido esteárico, seguida da oxidação do mesmo gerando um ácido graxo com uma cadeia carbônica menor (Equação 3).



Capítulo IV

Metodología

4 METODOLOGIA

Neste capítulo é descrito o procedimento experimental, enfatizando os reagentes, técnicas de caracterização e principalmente os testes catalíticos desenvolvidos neste trabalho. As sínteses foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) no Departamento de Química/CCEN da UFPB.

4.1 REAGENTES E MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADOS

Os reagentes precursores utilizados na síntese do estanho de estrôncio puro (SrSnO_3) e dopado com 10 % de níquel ($\text{SrSnO}_3:\text{Ni}$), e no teste catalítico estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Reagentes e gases utilizados na parte experimental

| Reagentes | Fórmula química | MM (g mol^{-1}) | Pureza (%) | Fornecedor |
|---|---|----------------------------|------------|---------------|
| Ácido cítrico | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 192,13 | 99,5 | Cargill |
| Cloreto de estanho | $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 225,65 | 99,9 | J.T.Baker |
| Hidróxido de amônio | NH_4OH | 35,04 | 99,9 | Sigma |
| Nitrato de níquel | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ | 290,81 | 97,0 | Vetec |
| Nitrato de estrôncio | $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ | 211,63 | 99,0 | Vetec |
| Ácido nítrico | HNO_3 | 63,00 | 65,0 | Dinamica |
| Etileno glicol | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ | 62,07 | 99,5 | Vetec |
| Decano | $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ | 142,29 | PA | Aldrich |
| Piridina | $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ | 75,10 | PA | Aldrich |
| Ácido esteárico | $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ | 284,47 | 99 | Aldrich |
| Hidrogênio gasoso | H_2 | 2,0 | UP | White Martins |
| BSTFA (N,O-bis-trimetilsililtrifluoroacetamida) | $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{F}_3\text{NOSi}_2$ | 257,40 | PA | Aldrich |

Neste trabalho, utilizou-se o método dos precursores poliméricos para obter o estanho de estrôncio puro e dopado com 10 % de níquel, sendo feita a preparação do citrato de estanho e em seguida a preparação dos catalisadores.

4.2 PREPARAÇÃO DO CITRATO DE ESTANHO

Em um béquer com água destilada e agitação constante, com a temperatura de aproximadamente 70 °C, adicionou-se 682 g de ácido cítrico. Após completa dissolução do ácido cítrico, foi dissolvido uma quantidade estequiométrica de 200 g do cloreto de estanho dihidratado. A relação em mol entre o cloreto de estanho dihidratado e o ácido cítrico foi de 1:3. Em seguida, foi dado um choque térmico na solução, imergindo o béquer parcialmente em um recipiente contendo gelo, a fim de facilitar a precipitação do citrato de estanho. Para a formação do precipitado foi necessária à adição de 34 mL de hidróxido de amônio, que foi lentamente adicionado com o auxílio de uma bureta. A relação em mol entre o cloreto de estanho dihidratado e o hidróxido de amônio foi de 1:1. Nesta etapa, foi necessário o controle rigoroso do pH, o qual deveria permanecer menor ou igual a 3 para evitar a formação de Sn(OH)_4 . Com a formação do precipitado branco de citrato de estanho, a solução foi armazenada na geladeira.

O citrato de estanho foi “lavado” várias vezes com água destilada, sempre trocando o líquido sobrenadante, até total eliminação de íons cloretos. Para confirmar a eliminação do cloreto foi realizado o teste de cloreto, utilizando-se um pouco do líquido sobrenadante e acrescentando algumas gotas de uma solução de nitrato de prata (AgNO_3) 0,01 mol L⁻¹.

Uma vez eliminado o cloreto, o precipitado foi filtrado e colocado em uma estufa a aproximadamente 60 °C por 24 h. O material foi seco, desaglomerado e armazenado em um recipiente dentro do dessecador. O método de preparação do citrato de estanho está representado na forma de fluxograma, apresentado na Figura 5.

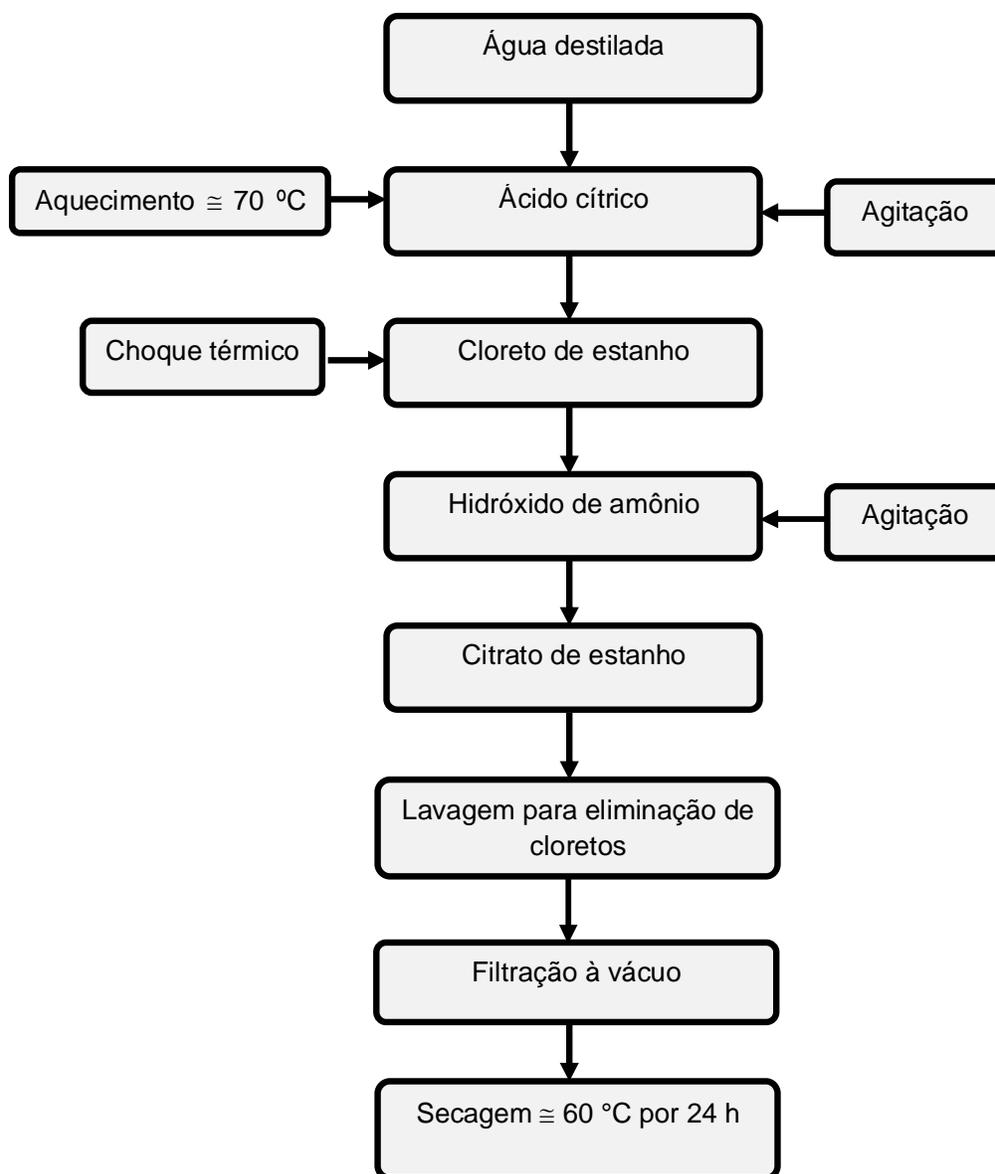


Figura 5 – Preparação do citrato de estanho

4.3 OBTENÇÃO DO SrSnO_3 E $\text{SrSnO}_3:\text{Ni}$

Inicialmente foram preparadas uma solução de citrato de estrôncio em um béquer, e em outro béquer uma segunda solução usando-se citrato de estanho e ácido nítrico. Depois a solução de citrato de estrôncio foi adicionada à solução de citrato de estanho e, em seguida o etileno glicol. No sistema com o dopante Ni^{2+} , foi preparada uma terceira solução de citrato de níquel e adicionado na solução. A relação em mol entre o ácido cítrico e o metal foi de 3:1, e entre ácido cítrico e o

etileno glicol foi de 60:40 em massa. Todos os processos de preparação de citratos ocorreram sob agitação constante e temperatura de aproximadamente 70 °C.

O citrato de estanho foi solubilizado em algumas gotas de ácido nítrico PA e depois o citrato de níquel e de estrôncio foram misturados ao citrato de estanho completamente solubilizados, respectivamente. Após a mistura, foi adicionada uma quantidade estequiométrica de etilenoglicol referente aos citratos. As quantidades dos reagentes utilizados para a síntese destes materiais precursores são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Quantidades de reagentes utilizados na preparação das resinas.

| Sistemas | Citrato de estanho (g) | Nitrato de estrôncio (g) | Nitrato de Níquel (g) | Etilenoglicol (mL) |
|--|------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------|
| SrSnO ₃ | 11, 5 | 8, 3 | ----- | 26,0 |
| SrSn _{0,9} Ni _{0,1} O ₃ | 8, 8 | 8, 5 | 1, 2 | 27,9 |

Após 20 minutos a solução foi aquecida até 90 °C, com uma taxa de 10 °C min⁻¹, aproximadamente, com o objetivo de promover a reação de esterificação, formando uma resina polimérica límpida e transparente. As resinas sofreram uma calcinação inicial a 300 °C por 2 h, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em um forno tipo mufla, para a formação do pó precursor. O precursor foi desagregado com o auxílio de um almofariz e pistilo, em seguida foi passado em uma peneira de 100 mesh.

O pó precursor foi moído em meio alcoólico (etanol), em moinho tipo atritor, durante 4 horas. Após o processo de moagem, todos os materiais obtidos foram tratados a 300 °C por 12 h, com taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹ em atmosfera de fluxo de O₂. O pó resultante foi inicialmente caracterizado por análise térmica (TG e DTA), em seguida, submetido a uma segunda calcinação a 800 °C por 4 h, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em forno tipo mufla em ar.

Após estas etapas de calcinação, as amostras passaram em peneira de 200 mesh e foram submetidas as caracterizações. A Figura 6 ilustra o fluxograma de obtenção dos pós SrSnO₃:Ni.

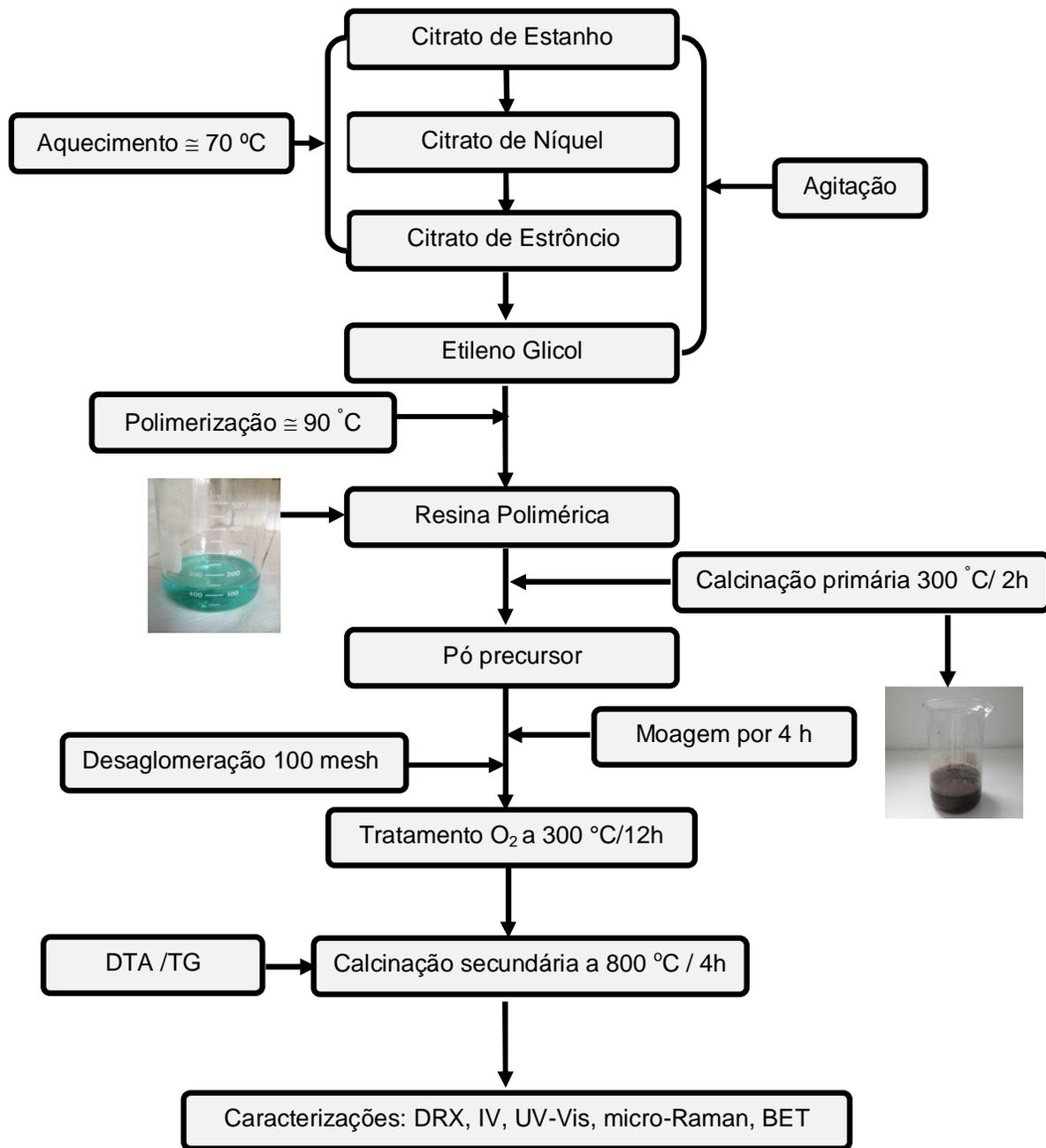


Figura 6 - Fluxograma de preparação dos sistemas SrSnO₃:Ni pelo método dos precursores poliméricos.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Todas as análises e testes catalíticos foram realizados no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) no Departamento de Química/CCEN da UFPB.

4.4.1 Análise Térmica (TG/DTA)

A decomposição térmica das amostras foi realizada em um equipamento SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA da TA Instruments, em atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 ml min^{-1} . Foi utilizado um cadinho de alumina, contendo aproximadamente 10 mg das amostras que foram analisadas em um intervalo de temperatura de 25 a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. O tratamento dos dados coletados foi realizado no programa Universal Analysis 2000.

4.4.2 Espectroscopia óptica nas regiões ultravioleta e visível (UV-Vis)

Os espectros UV-Vis das amostras foram obtidos em um espectrofotômetro UV-visível, marca SHIMADZU, modelo UV-2550, na faixa de comprimento de onda entre 190-900 nm. Os espectros foram obtidos no modo de reflectância.

Os valores do *gap* de energia foram obtidos a partir dos espectros de absorbância, de acordo com o método de WOOD e TAUC (1972), e neste modelo, o *gap* ótico é calculado a partir dos dados da região de maior energia, fazendo uma extrapolação da reta ajustada ao eixo da abcissa.

4.4.3 Difratometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas de Raios X foram obtidos utilizando um Difratometro, marca Shimadzu, modelo Lab X/XRD-6000, na faixa $15 \leq 2\theta \leq 75^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de passo de 2,0 s, utilizando a radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda=1,5406$) como fonte de radiação monocromática.

4.4.3.1 Parâmetros de rede

Os parâmetros de rede da célula unitária da perovskita foram calculados utilizando a ficha JCPDS 77-1798, a partir dos planos (2 0 0), (2 2 0), (3 1 2) e (4 0 0) da simetria ortorrômbica. Foi utilizado o programa Rede 93, desenvolvido na Unesp – Araraquara, que baseia-se no método dos mínimos quadrados (PAIVA-SANTOS, 1989).

4.4.3.2 Largura a meia altura (FWHM) e tamanho médio de cristalito.

O tamanho médio do cristalito foi calculado a partir do pico de maior intensidade, referente ao plano de difração (2 0 0), utilizando o padrão de quartzo e a equação de Scherrer (Equação 4) (CULLITY, 1956).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que:

D = tamanho médio do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética, $\text{CuK}\alpha$;

θ = ângulo de difração;

β = largura a meia altura do pico de difração, em que se considera a Equação 5:

$$\beta^2 = (B^2 - b^2) \quad (\text{Equação 5})$$

Em que:

B = largura da meia altura do pico relacionada à amostra;

b = largura da meia altura do pico (h k l) de um padrão.

A largura a meia altura e o 2θ do pico foi determinada por deconvolução usando o programa computacional PeakFit.

4.4.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro por transformada de Fourier (FTIR), marca Bomem, modelo MB – 102 entre 2000 e 240 cm^{-1} . Na região entre 2000 e 400 cm^{-1} foi utilizado aproximadamente 1 mg das amostras dispersas em 50 mg de KBr, com homogeneização e prensagem na forma de pastilhas. Na região de 800 a 240 cm^{-1} foi utilizado aproximadamente 3 mg das amostras e dispersas em 2 gotas de óleo mineral (Nujol) e colocadas em disco de iodeto de césio (CsI).

4.4.5 Espectroscopia micro-Raman

Os espectros micro-Raman foram obtidos em um espectrômetro in Via Raman Microscope – RENISHAW usando um laser de Ar, com potência de 20 mW e comprimento de onda 518 nm com 100 % da potência laser, na região de 100-1200 cm^{-1} . As amostras não passaram por um pré-tratamento antes da análise.

4.4.6 Caracterização textural (BET)

As amostras foram submetidas a análises em um equipamento de medida automática de área superficial, da marca Bel Japan, modelo BELSORP mini II, através de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, a temperatura de 77 K. As amostras passaram inicialmente por um pré-tratamento a 200 °C, sob fluxo de nitrogênio, por 2 horas, para remoção de possíveis gases adsorvidos na superfície.

4.5 Teste catalítico

4.5.1 Procedimentos

A reação de descarboxilação do ácido esteárico foi realizada em um Reator Parr (300 ml) modelo 4561 na temperatura de 340 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} . As pressões finais autógenas no reator alcançaram valores de 24, 27

e 30 bar, para as pressões iniciais com hidrogênio de 3, 5 e 7 bar. Para cada pressão inicial realizou-se testes com massa de ácido esteárico de 0,4267 g (0,15 m mol L⁻¹), 0,8535 g (0,3 m mol L⁻¹) e 1,2800 g (0,45 m mol L⁻¹) em um tempo total de reação de 6 horas, conforme resumo na Tabela 4.

Tabela 4 – Condições dos testes catalíticos realizados com o catalisador SrSn_{0,9}Ni_{0,1}O₃.

| Testes catalíticos | | | |
|----------------------------|---|-----|------|
| Pressões de H ₂ | Concentrações de ácido esteárico (m mol L ⁻¹) | | |
| 3 bar | 0,15 | 0,3 | 0,45 |
| 5 bar | 0,15 | 0,3 | 0,45 |
| 7 bar | 0,15 | 0,3 | 0,45 |

Inicialmente pesou-se 0,1 g do catalisador (SrSn_{0,9}Ni_{0,1}O₃) e colocou-se no reator, adicionou-se a massa do ácido esteárico desejado e em seguida 100 mL do solvente decano. Pressurizou-se o reator com gás hidrogênio até a pressão inicial desejada. Imediatamente a agitação foi ligada e ajustada a 600 rpm. Quando a temperatura de 340 °C foi alcançada, iniciou-se a contagem de tempo de reação. Sendo que alíquotas de 1,0 mL foram retiradas em intervalos determinados (1, 2, 3, 4 e 6 h), utilizando-se a válvula de retirada de amostra líquida.

Foi realizado um teste em branco, onde avaliou-se a possibilidade de desoxigenação térmica a 340 °C. Neste caso, o procedimento foi semelhante ao descrito anteriormente, sem a adição de catalisador. Foi também avaliada a atividade catalítica do estanato de estrôncio puro SrSnO₃. O teste em branco e a avaliação do estanato puro foram feitos na condição onde houve a melhor conversão de ácido esteárico para o catalisador dopado (3 bar, 0,45 m mol L⁻¹).

4.5.2 Análise dos produtos da reação

As amostras para as análises cromatográficas foram sililadas a fim de permitir a detecção do ácido esteárico no cromatógrafo a gás, conforme procedimento detalhado por SNARE *et al.*, (2006). Para este procedimento, misturou-se uma

alíquota de 1,0 mL do produto da reação em um tubo de ensaio, com 30 % em massa de piridina (catalisador) e fez-se a sililação com 100 % em massa de BSTFA (N,O-bis-trimetilsililtrifluoracetamida) em excesso, sob aquecimento em banho-maria a 60 °C por 30 minutos em um becker de 5,0 mL. Em seguida preparou-se a solução do padrão interno para ser injetada no cromatógrafo gasoso utilizando aproximadamente 700 µl da solução sililada com 3,0 µl do hexadecano utilizado como padrão cromatográfico para as análises. O cálculo da concentração das espécies formadas na reação foram feitos com base na introdução do padrão interno (hexadecano) nas amostras, e a razão entre as áreas do pico do analito e do padrão interno funcionam como parâmetro analítico.

Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massa, modelo GC/MS – QP 2010 – SHIMADZU. A coluna utilizada foi a RTx-1 de 60 m.

Foi injetado 1 µl da amostra no CG com injetor split = 1:100 e velocidade linear média do gás hélio (gás de arraste) de 45 cm s⁻¹. A temperatura inicial do injetor foi de 265 °C e a do detector de 290 °C. A programação da temperatura do cromatógrafo a gás baseou-se na metodologia analítica que LESTARI *et al.*, (2008) utilizaram em suas análises. A temperatura inicial foi de 130 °C por 1 minuto com taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹ até 169 °C, sendo mantido nesta temperatura por 5 minutos. Após esta etapa aplicou-se uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ até 246 °C, temperatura na qual foi mantido durante 14,6 minutos. O tempo total de análise foi de 75 minutos. A pressão inicial e final do gás no cromatógrafo foi ajustada em 170 kpa por 30 minutos e 221 kpa durante 45 minutos, para conseguir a separação satisfatória do produto desejado.

A caracterização dos perfis do produto da reação ocorreu por comparação do espectro de massa com os padrões existentes na biblioteca do software (Mass Spectral Database NIST/EPA/NIH). Um computador acoplado ao cromatógrafo foi usado para processar e armazenar os cromatogramas através do software GCMS Postrun Analysis.

Capítulo V

Resultados e Discussão

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho.

5.1 Estabilidade térmica (TG/DTA)

Os precursores foram analisados por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), com a finalidade de avaliar a decomposição térmica dos precursores e a estabilidade das amostras. A Figura 7 mostra os resultados das curvas TG/DTA dos diferentes precursores.

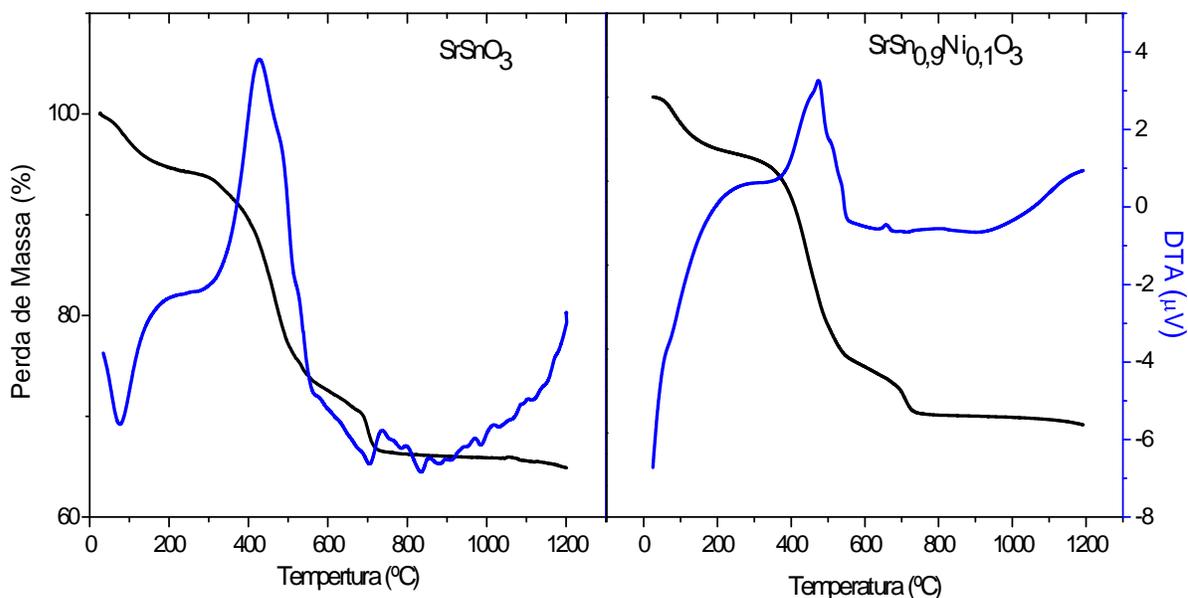


Figura 7 – Curvas TG/DTA do precursor SrSnO_3 puro e dopado com níquel.

As curvas TG/DTA (Figura 7) para o SrSnO_3 puro e dopado apresentam um comportamento semelhante e indicam que o material apresenta quatro etapas de decomposição térmica. A primeira está relacionada com a perda de água e gases adsorvidos na superfície do material, com pico endotérmico na curva DTA em torno de 77 °C. A segunda está relacionada com a combustão da matéria orgânica, característica do método dos precursores poliméricos, associada ao pico exotérmico

na curva DTA entre 250 e 650 °C (UDAWATTE *et al.*, 2000). A terceira perda está associada à decomposição de carbonato, com um pico endotérmico na curva DTA em torno de 730 °C. A quarta etapa apresenta valores insignificantes. Os dados de termogravimetria das amostras estão resumidos na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados da decomposição térmica do precursor SrSnO₃ puro e dopado com níquel

| Temperatura (°C) | Variação de perda de massa (%) | |
|------------------|--------------------------------|--|
| | SrSnO ₃ | SrSn _{0,9} Ni _{0,1} O ₃ |
| 25 – 250 | 5,8 | 6,7 |
| 250 – 650 | 22,9 | 26,6 |
| 650 – 800 | 5,1 | 4,6 |

5.2 Difractometria de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X dos estannatos com estrutura perovskita são apresentados na Figura 8. Esta análise permite avaliar o comportamento estrutural a longo alcance das amostras, dentro do limite de detecção da técnica. Não há picos referentes a compostos de níquel, indicando que o níquel foi incorporado a estrutura da perovskita. As amostras sintetizadas nesse trabalho (SrSnO₃; SrSn_{0,9}Ni_{0,1}O₃) possuem como fase principal a estrutura perovskita ortorrômbica, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 01-77-1978.

No presente trabalho pode-se observar a presença de picos referentes ao carbonato de estrôncio (SrCO₃) em torno de 25,3°, 36,2°, 44°, 47,7° e 50° corroborando com a ficha cristalográfica JCPDS 84-1778.

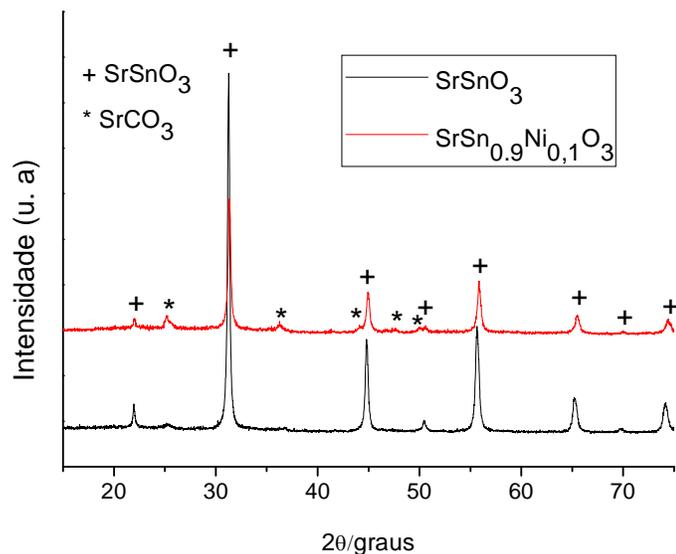


Figura 8 - Difratogramas de Raios-X dos sistemas SrSnO_3 puro e dopado após calcinação a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

De acordo com a Tabela 6, observa-se que a posição dos picos principais, característicos da estrutura SrSnO_3 , estão de acordo com os encontrados para a perovskita ortorrômbica.

Tabela 6 - Padrões JCPDS para fase ortorrômbica do SrSnO_3 e os dados experimentais dos sistemas SrSnO_3 puro e dopado após calcinação a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h.

| JCPDS (77-1798) 2θ (°) | DADOS EXPERIMENTAIS | |
|------------------------------|---------------------|--|
| | SrSnO_3 | $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ |
| 22,00 (1 1 0) | 22,03 | 22,03 |
| 31,33 (2 0 0) | 31,31 | 31,35 |
| 44,88 (2 2 0) | 44,81 | 44,95 |
| 50,54 (2 2 2) | 50,55 | 50,49 |
| 55,76 (3 1 2) | 55,61 | 55,87 |
| 65,38 (4 0 0) | 65,21 | 65,47 |
| 69,90 (1 3 4) | 69,87 | 69,88 |
| 74,32 (3 3 2) | 74,15 | 74,41 |

Os parâmetros de rede foram calculados utilizando os valores experimentais da ficha JCPDS 01-077-1978, referente à perovskita com estrutura ortorrômbica *Pbnm*. Na Tabela 7, são apresentados os valores dos parâmetros de rede, o volume da célula unitária e os ângulos de inclinações dos octaedros, para os sistemas SrSnO_3 e $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$

Para o sistema de SrSnO_3 puro (Tabela 7), observa-se que os valores dos volumes da célula unitária são menores que o valor teórico. Isso indica que a estrutura do SrSnO_3 encontra-se distorcida.

Tabela 7 - Parâmetros de rede do sistema SrSnO_3 puro e dopado após a calcinação a 800 °C por 4h.

| JCPDS (77-1798) | DADOS EXPERIMENTAIS | |
|-----------------------------|---------------------|--|
| | SrSnO_3 | $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ |
| a (Å) = 5,71 | 5,70 | 5,70 |
| b (Å) = 5,71 | 5,70 | 5,70 |
| c (Å) = 8,06 | 8,06 | 8,05 |
| V(Å ³) = 262,64 | 262,09 | 261,54 |
| Φ (°) = -3,5 | 1,2 | -2,9 |
| φ (°) = -3,5 | -1,4 | -2,9 |
| θ (°) = 0 | 1,8 | 0 |

No sistema dopado (Tabela 7), com a entrada do níquel na rede cristalina do SrSnO_3 , observa-se uma variação nos ângulos e direções de inclinação. Essa variação nos ângulos de inclinação pode ser devido ao caráter covalente da ligação Ni-O, bem como pela formação de vacâncias de oxigênio.

O grau de desordem a longo alcance, avaliado pela largura meia altura do pico principal (2 0 0) próximo de 31,33° (2 θ) de cada amostra calcinada a 800 °C é apresentado na Tabela 8. É possível observar (Tabela 8) que com a dopagem, ocorre um aumento expressivo da largura a meia altura do sistema $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$, indicando que a substituição no formador de rede pelo níquel promove um aumento significativo na desorganização a longo alcance.

Tabela 8 - Largura a meia altura do pico (2 0 0) estanato puro e dopado com níquel.

| AMOSTRA | LARGURA A MEIA ALTURA (graus) |
|--|-------------------------------|
| SrSnO ₃ | 0,26 |
| SrSn _{0,9} Ni _{0,1} O ₃ | 0,58 |

Os resultados do tamanho dos cristalitos são apresentados na Tabela 9, indicando que houve uma diminuição significativa do tamanho de cristalito para o sistema SrSn_{0,9}Ni_{0,1}O₃.

Tabela 9 – Tamanho de cristalito do estanato puro e dopado com níquel.

| AMOSTRA | TAMANHO DE CRISTALITO (nm) |
|--|----------------------------|
| SrSnO ₃ | 34,80 |
| SrSn _{0,9} Ni _{0,1} O ₃ | 23,00 |

Os resultados indicam que o método de síntese desses sistemas em temperaturas relativamente baixas leva a redução dos custos do processo, quando comparado a outros métodos de síntese. Além disso, temperaturas mais baixas de calcinação evitam a redução da área superficial por processos de sinterização, o que também favorece os processos catalíticos.

5.3 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Os espectros UV-Vis foram analisados a fim de avaliar as possíveis transições do Ni²⁺ na rede da perovskita. Os resultados de espectroscopia UV-visível permitem avaliar a influência do dopante no processo de transição eletrônica. A Figura 9 ilustra as curvas de absorbância na região do UV-visível dos sistemas SrSnO₃ puro e dopado com 10% de níquel após a calcinação a 800 °C.

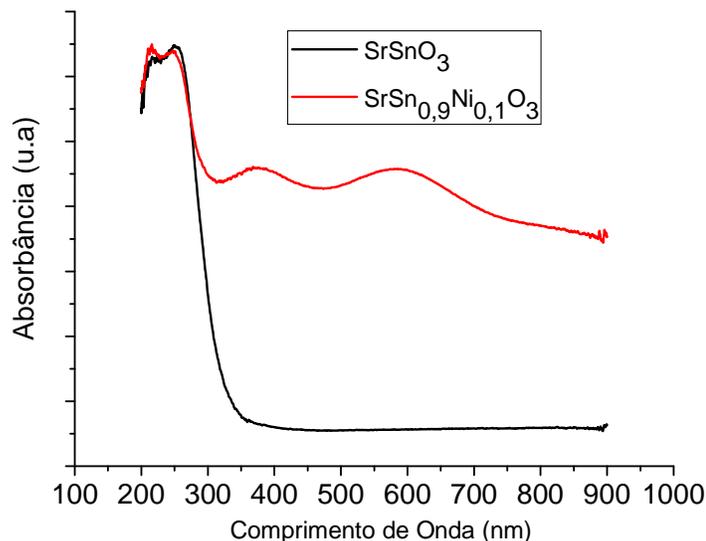


Figura 9 – Espectros de absorvância de UV-visível dos sistemas SrSnO_3 puro e dopado após calcinação a 800°C

Todos os espectros apresentam uma alta intensidade em uma região de menor comprimento de onda, entre 200 e 300 nm, enquanto que, entre 350 e 900 nm, o SrSnO_3 puro não apresenta intensidade de absorção.

De acordo com LIU *et al.*, (2006), as duas bandas de absorção entre 230 e 280 nm do estannato de estrôncio puro, são referentes a transição de transferência de carga para o Sn^{4+} ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$), em ambiente octaédrico. Já no sistema dopado observam-se quatro bandas de absorção, a primeira em torno de 210 nm, a segunda em torno de 250 nm, a terceira em torno entre 320 e 450 nm, e a quarta entre 490 e 650 nm.

SOUZA (2012) estudou o sistema $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ e concluiu que quando o níquel é direcionado para o sítio do estanho observa-se bandas próximas de 380 nm e em torno de 600 nm, que são relativas ao Ni^{2+} em um sítio octaédrico. A Tabela 12 apresenta possíveis transições eletrônicas para o Ni^{2+} em um sítio octaédrico de acordo com SORLI *et al.*, (2004) e DONDI *et al.*, (2006).

Tabela 10 - Transições eletrônicas observadas para o NiO₆.

| Região (nm) | Transições permitidas |
|-------------|-------------------------------------|
| 370-550 | ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ |
| 500-900 | ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ |
| 800-1400 | ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ |

Os resultados de espectroscopia UV-visível permitem avaliar a influência do dopante na ordem-desordem no processo de transição eletrônica, permitindo utilizar o cálculo do *gap*, a partir do método WOOD e TAUC (1972). O valor do *gap* experimental do sistema SrSnO₃ puro (3,7 eV) é típico de materiais semicondutores, e está de acordo com a literatura que varia entre 3,0 e 4,0 eV (LIU *et al.*, 2011; MIZHOGUCHI *et al.*, 2004). É importante ressaltar que a presença de fase secundária (SrCO₃) pode influenciar diretamente no cálculo do *gap* de energia. O *gap* das amostras calcinadas a 800 °C estão ilustrados na Tabela 11.

Tabela 11 - Energia do *gap* calculado para o SrSnO₃ puro e dopado após a calcinação a 800 °C.

| Amostras calcinadas a 800 °C | Gap experimental (eV) |
|--|-----------------------|
| SrSnO ₃ | 3,7 |
| SrSn _{0,9} Ni _{0,1} O ₃ | 2,9 |

As distorções na rede do material podem ser causadas pelos defeitos, o que pode gerar níveis intermediários na região do *gap*, facilitando a transição de elétrons. No sistema dopado (Tabela 11), foi observado que o valor de energia do *gap* foi menor do que no sistema puro, e esta redução indica que o material está mais desorganizado a curto alcance.

5.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros das amostras pura e dopada (SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$) tratadas termicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ são apresentados na Figura 10. De acordo com NYQUIST e KAGEL (1971), as bandas referentes ao carbonato aparecem em 1530-1320 (forte), 1100-1040 (fraca) e 890-800 (média). No presente trabalho, a formação de fase secundária indicada pelas bandas referentes a carbonatos são encontradas em torno de 1770, 1470, 1070 e 860 cm^{-1} . Segundo DEEPA *et al.*, (2011), essas bandas referente a carbonatos são reportadas na literatura em torno de 1750, 1430, 1060 e 850 cm^{-1} .

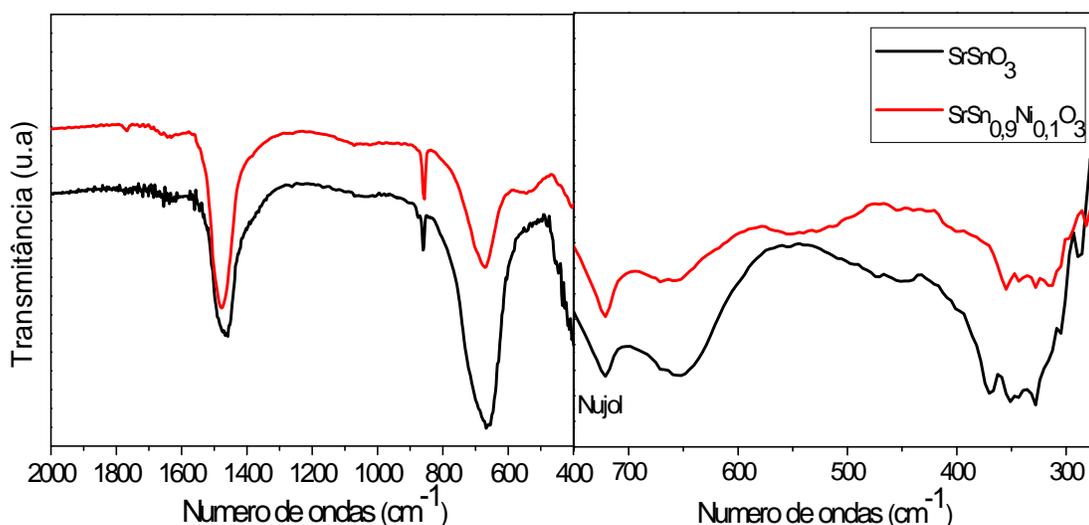


Figura 10 - Espectros na região do infravermelho para os sistemas SrSnO_3 puro e dopado após calcinação a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Segundo KARLSSON *et al.*, (2008), para os materiais com estrutura perovskita, os três modos ativos são triplamente degenerados, sendo eles: ν_1 atribuído ao modo de rede A- BO_3 ($80\text{-}140\text{ cm}^{-1}$), ν_2 atribuído ao modo de dobramento O-B-O ($170\text{-}280\text{ cm}^{-1}$) e ν_3 atribuído ao modo estiramento B-O ($490\text{-}680\text{ cm}^{-1}$). O modo torsional F_{2u} pode se tornar ativo em perovskitas com distorção estrutural da simetria cúbica ideal. Logo, as perovskitas que apresentam distorção estrutural apresentam mais bandas, ou seja, bandas mais alargadas ou com ombros.

Para o presente trabalho, na amostra SrSnO_3 (Figura 10) é observada uma banda em torno de 670 cm^{-1} referente a vibração do modo estiramento (Sn-O), e outra banda referente ao modo deformação (O-Sn-O) entre 350 cm^{-1} . A banda em torno de 670 cm^{-1} é característica de perovskitas ortorrômbricas com distorção dos octaedros. De acordo com LAST (1957), os compostos com estrutura perovskita cúbica apresentam uma banda bem definida em torno de 500 cm^{-1} referente ao modo vibracional ν_3 . Já para estrutura ortorrômbrica, essa banda bem definida referente ao modo vibracional ν_3 surge em torno de 660 cm^{-1} .

Com a adição de níquel no sistema ($\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$), são observadas bandas em torno de 670 , 540 e 350 cm^{-1} . A primeira e a segunda referente a vibração do modo estiramento (Sn-O) e a terceira referente ao modo deformação (O-Sn-O). Percebe-se que quando o níquel é adicionado ao SrSnO_3 ocorre o surgimento de uma banda em torno de 540 cm^{-1} , indicando que os octaedros se encontram mais distorcidos.

5.5 Espectroscopia micro-Raman

Segundo ZHANG *et al.*, (2007) e MOREIRA *et al.*, (2011), as perovskitas ortorrômbricas SrSnO_3 apresentam 24 modos ativos no Raman, como indicado na representação irredutível, $\Gamma_{\text{Raman}} = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$. No entanto, nem todos os modos são observados, devido à sobreposição de alguns modos previstos ou baixa polarização dos átomos.

De acordo com TARRIDA *et al.*, (2009), o modo atribuído a ligação do formador de rede A- BO_3 aparece entre 95 e 185 cm^{-1} ; entre 190 e 300 cm^{-1} relacionado ao dobramento O-B-O; entre 300 e 450 cm^{-1} atribuído ao modo torsional BO_3 e o modo estiramento B-O que surge em torno de 470 e 600 cm^{-1} .

Na Figura 11, são apresentados os espectros Raman do SrSnO_3 puro e com dopante. No presente trabalho, o sistema SrSnO_3 puro apresentou 8 modos ativos no Raman referentes a perovskita ortorrômbrica, em torno de 115 , 169 , 223 , 254 , 307 , 395 , 410 e 450 cm^{-1} . As bandas em torno de 115 e 169 cm^{-1} correspondem ao modo de rede (Sr-SnO₃); as bandas em torno de 223 e 254 cm^{-1} correspondem ao

modo dobramento (Sn-O-Sn); e as bandas em torno de 307, 395, 410 e 450 cm^{-1} correspondem ao modo torsional (SnO_3) (MOREIRA *et al.*, 2011).

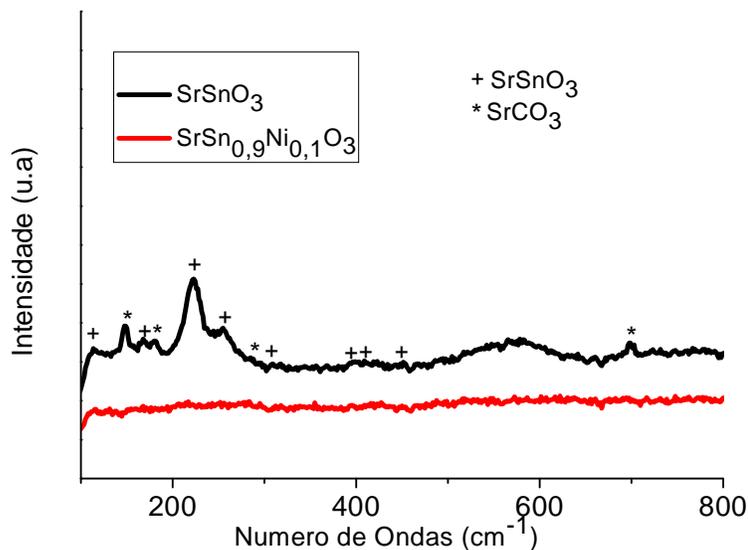


Figura 11 - Espectros micro-Raman dos sistemas SrSnO_3 puro e dopado após calcinação a 800 $^\circ\text{C}$.

Com a adição do níquel no sistema $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (Figura 11), foi possível observar o desaparecimento das principais bandas da perovskita, indicando uma desorganização a curto alcance, e conseqüentemente uma perda de simetria.

Segundo KAABAR *et al.*, (2011), o carbonato de estrôncio (SrCO_3) apresenta modos ativos no espectro Raman em torno de 148, 180, 214, 236, 244, 258, 690 e 1064 cm^{-1} justificando os modos ativos referente ao carbonato que estão indicados na Figura 11.

5.6 Área superficial

A aplicação das perovskitas como catalisadores foi muito limitada, devido a obtenção de áreas superficiais muito pequenas, geralmente menor que $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. E a principal razão da área baixa obtida, deve-se ao fato de que as perovskitas são essencialmente fases de óxidos obtidas por métodos com temperatura elevada (SILVA, 2004). Já o método dos precursores poliméricos utiliza temperaturas bem mais baixas quando comparado ao método de reação no estado sólido.

A Tabela 12 apresenta os valores de área superficial do SrSnO_3 puro e dopado com níquel calcinados a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Percebe-se que no sistema dopado ocorre uma leve redução da área superficial, possivelmente devido à desorganização na estrutura causada pela entrada do níquel.

Tabela 12 - Área superficial calculada pelo método BET para o estanato de estrôncio puro e dopado com níquel após calcinação a $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

| Perovskita | Área superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) |
|--|--|
| SrSnO_3 | 18 |
| $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ | 16 |

O valor da área superficial obtido para a amostra SrSnO_3 sintetizada pelo método dos precursores poliméricos foi melhor do que o encontrado na literatura para o estanato de estrôncio. HODJATI *et al.*, (2000) sintetizaram o SrSnO_3 pelo método sol-gel e obteve uma área superficial de $16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; ZHANG *et al.*, (2007), sintetizaram pelo método de reação do estado sólido e obteve uma área superficial de $0,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. PETIT *et al.*, (2007), sintetizaram pelo método hidrotermal e obteve pós com uma área superficial $0,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Mesmo com uma diminuição da área superficial do material dopado, o mesmo ainda apresenta área superficial semelhante ao de maior valor encontrado literatura que foi sintetizado por HODJATI *et al.*, (2000).

5.7 Testes catalíticos

As análises de cromatografia gasosa possibilitaram identificar os produtos com o espectrômetro de massa, e assim determinar a concentração dos hidrocarbonetos saturados, insaturados e aromáticos e do octadecanol presentes na mistura final da reação. Os resultados para formação de heptadecano, heptadeceno, octadecano e aromáticos estão em concordância com os resultados da literatura (KUBICKOVÁ *et al.*, 2005 ; SNARE *et al.*, 2006). A formação do hidrocarboneto octadeceno não é citada na literatura em reações de desoxigenação catalítica, enquanto que a formação de octadecanol é citada nas reações de desoxigenação por FERNANDES, (2011).

Os resultados da cromatografia mostraram uma mistura de compostos, com tempos de retenção próximos identificados pela similaridade dos fragmentos da espectrometria de massa, como sendo uma mistura de isômeros posicionais para identificação de algumas das espécies encontradas. Como não se dispunha de padrões destes produtos, optou-se por chamá-los de heptadecenos, aromáticos e octadecenos.

Foi identificada a possibilidade de formação de isômeros de hidrocarbonetos aromáticos substituídos (undecilbenzeno) (Apêndice – Figura 2), com grau de similaridade próximo a 83%. Nos trabalhos de KUBICKOVÁ *et al.*, (2005), SNARE *et al.*, (2006), SIMAKOVA *et al.*, (2011) foi relatada a produção de undecilbenzeno. Um outro subproduto foi um álcool, segundo o espectro de massa com similaridade de 77 % para octadecanol (Apêndice – Figura 1).

Os resultados de conversão do ácido esteárico são apresentados na Figura 12. Optou-se primeiramente por fazer a comparação de todos os resultados com uma avaliação da variação da concentração para determinadas pressões.

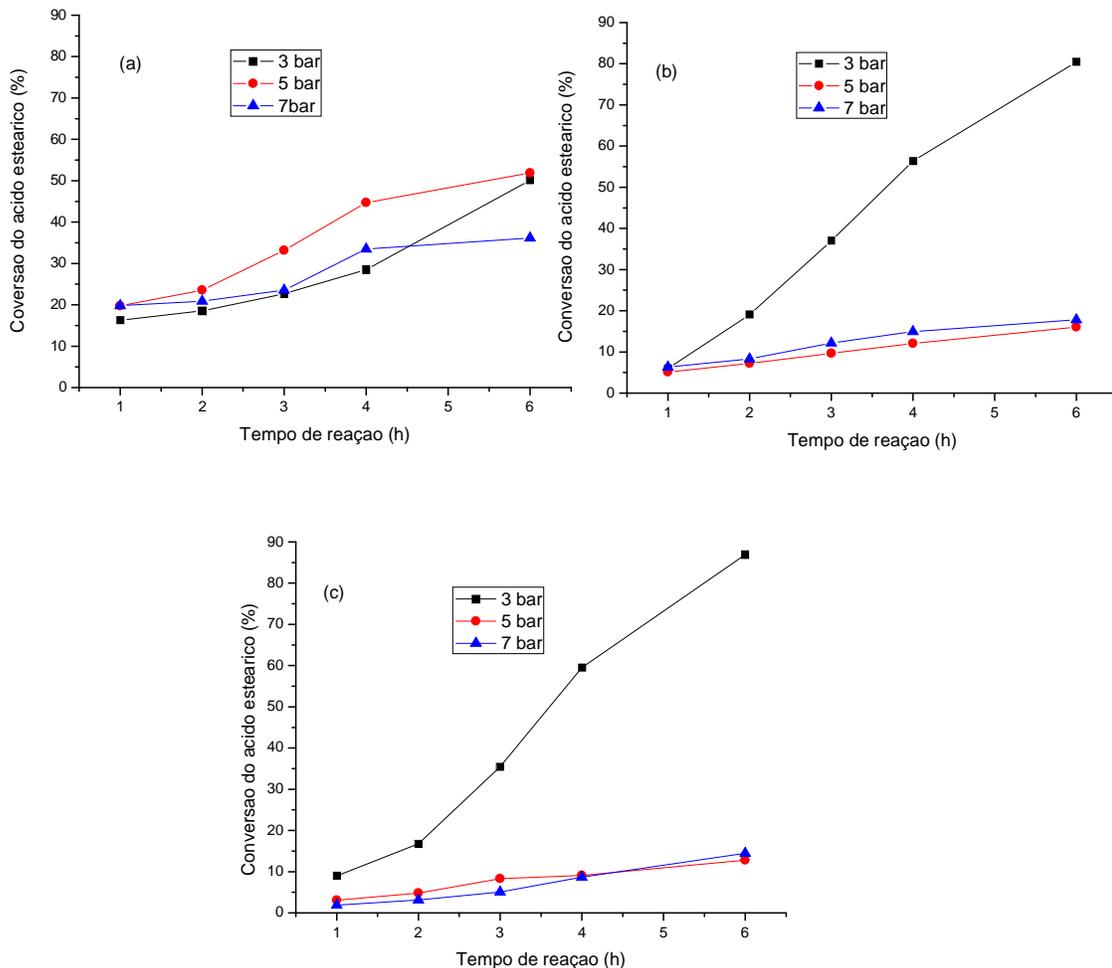


Figura 12 - Conversão do ácido esteárico nas concentrações de (a) 0,015 m mol L⁻¹, (b) 0,3 m mol L⁻¹ e (c) 0,45 m mol L⁻¹ para o catalisador SrSn_{0,9}Ni_{0,1}O₃ em função do tempo de reação.

De acordo com a Figura 12, observa-se que em baixas pressões de H₂ ocorre uma conversão crescente com o aumento da concentração molar do ácido esteárico com conversão máxima de 90 %. Para altas pressões de H₂ o catalisador apresenta uma diminuição na conversão com o aumento da concentração molar do ácido esteárico com uma estabilização da conversão após 4 horas de reação.

No presente trabalho o sistema reacional utilizado foi um Reator Parr em batelada, enquanto que o sistema reacional utilizado pelos autores SNARE *et al.*, (2006), MAKI-ARVELA *et al.*, (2008) e LESTARI *et al.*, (2009), foi um sistema semi-batelada onde o fluxo dos produtos gasosos eram controlados.

Durante os testes catalíticos observou-se um elevado aumento de pressão de origem autógena. No início dos testes catalíticos as pressões de hidrogênio submetidas foram de 3, 5 e 7 bar alcançando pressões finais de 24, 27 e 30 bar, respectivamente. O aumento da pressão no reator devido ao acúmulo de produtos gasosos formados, principalmente CO e CO₂, pode gerar um deslocamento do equilíbrio da reação no sentido dos reagentes, gerando uma atividade catalítica menos eficiente.

A Figura 13 apresenta as seletividades para formação do hidrocarboneto heptadecano.

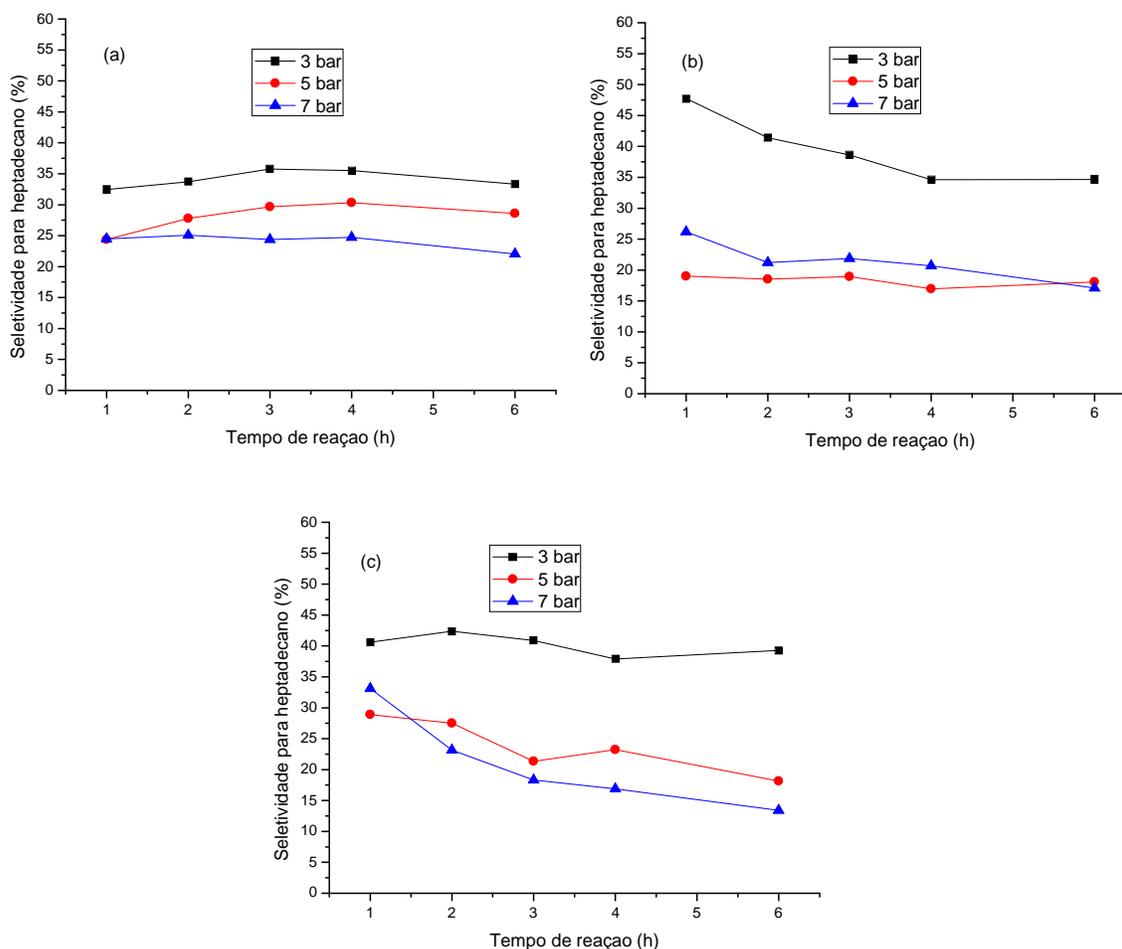


Figura 13 - Seletividade para formação de heptadecano em testes catalíticos utilizando ácido esteárico à (a) 0,015 mol L⁻¹, (b) 0,3 mol L⁻¹ e (c) 0,45 mol L⁻¹ para o catalisador SrSn_{0,9}Ni_{0,1}O₃ em função do tempo de reação.

Conforme apresentado na Figura 13, o catalisador apresentou maiores conversões para o heptadecano baixas pressões de H₂, com um aumento na seletividade quando a concentração do ácido esteárico foi aumentada, e com uma estabilização da seletividade após 3 horas de reação. Com o aumento da pressão de H₂ ocorreu uma menor seletividade para o heptadecano, seletividades iniciais maiores com o aumento da concentração molar do ácido esteárico, e uma estabilização na seletividade após 2 horas de reação.

Os resultados de seletividades para heptadecenos são apresentados na Figura 14.

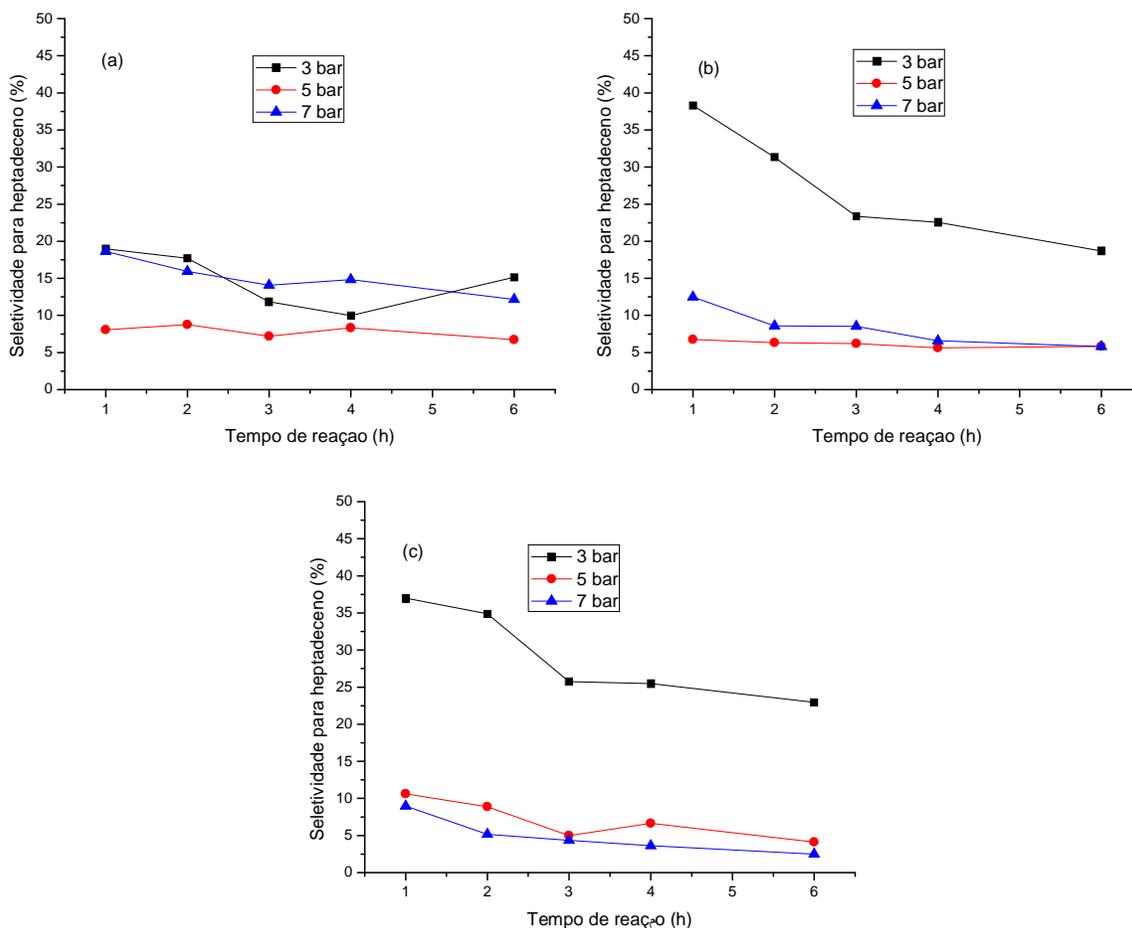


Figura 14 - Seletividade para formação de heptadecenos em testes catalíticos utilizando ácido esteárico à (a) 0,15 mol L⁻¹, (b) 0,3 mol L⁻¹ e (c) 0,45 mol L⁻¹ para o catalisador SrSn_{0,9}Ni_{0,1}O₃ em função do tempo de reação.

Observa-se na Figura 14, que a maior conversão para heptadecenos foi encontrada em maiores concentrações de ácido esteárico para baixas pressões de H₂. Já em altas pressões de H₂ ocorreu uma diminuição na seletividade para heptadecenos semelhante em maiores concentrações de ácido esteárico.

Os resultados de seletividades para octadecano são apresentados na Figura 15.

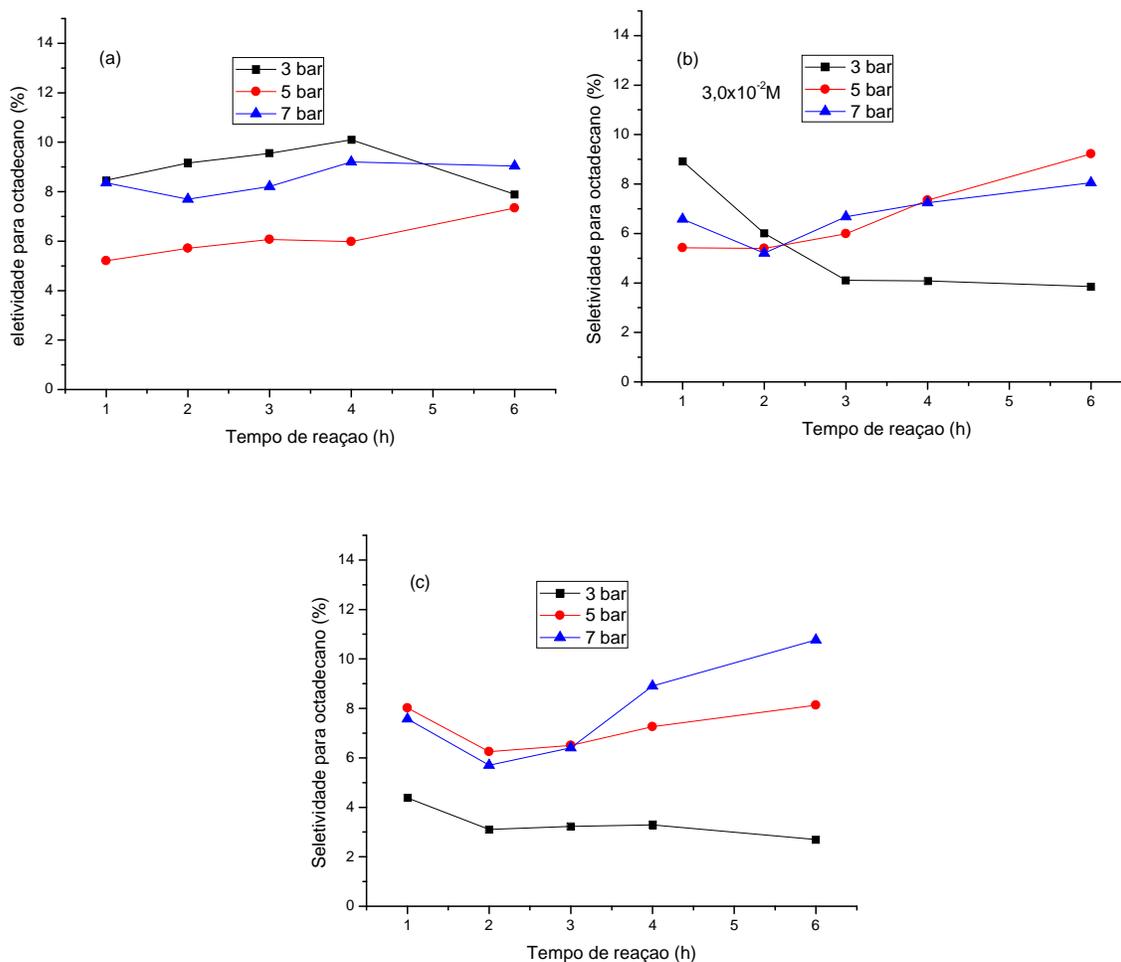


Figura 15 - Seletividade para formação de octadecano em testes catalíticos utilizando ácido esteárico à (a) 0,15 mol L⁻¹, (b) 0,3 mol L⁻¹ e (c) 0,45 mol L⁻¹ para o catalisador SrSn_{0,9}Ni_{0,1}O₃ em função do tempo de reação.

De acordo com a Figura 15, em baixas pressões de H₂ o catalisador apresentou uma maior seletividade para octadecano para menores concentrações de ácido esteárico com comportamento crescente até 4 horas de reação. Em altas pressões de H₂, o comportamento da seletividade para octadecano é bem semelhante e decrescente em tempos iniciais, e apresenta comportamento crescente após 2 horas de reação com o aumento da concentração de ácido esteárico.

Os resultados de seletividades para octadecenos são apresentados na Figura 16.

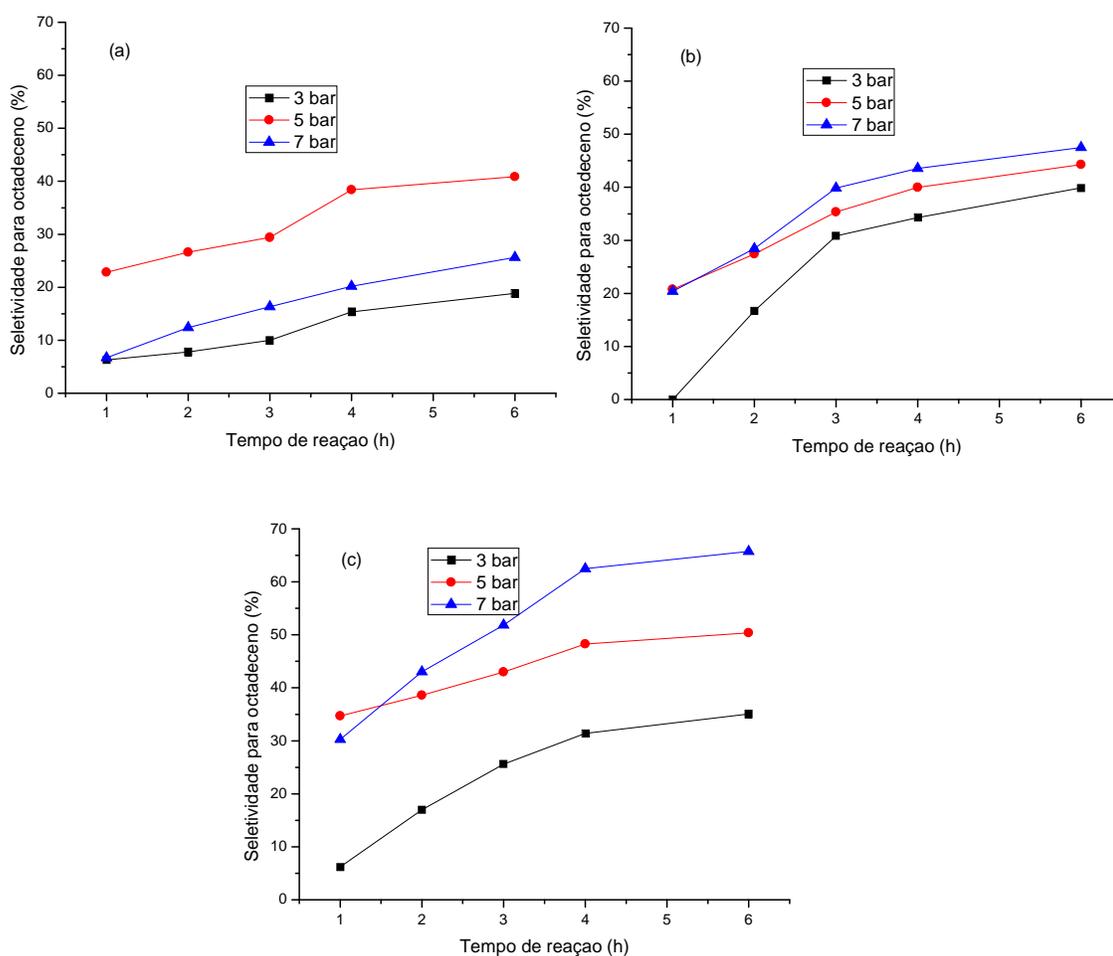


Figura 16 - Seletividade para formação de octadecenos em testes catalíticos utilizando ácido esteárico à (a) 0,15 m mol L⁻¹, (b) 0,3 m mol L⁻¹ e (c) 0,45 m mol L⁻¹ para o catalisador SrSn_{0,9}Ni_{0,1}O₃ em função do tempo de reação.

Conforme apresentado na Figura 16, o catalisador apresentou menores seletividades para octadeceno em baixas pressões de H₂ com comportamento crescente com o aumento da concentração molar de ácido esteárico. Em altas pressões de H₂ o catalisador apresenta maiores seletividades para octadecenos com um comportamento crescente de seletividade com o aumento da concentração molar do ácido esteárico.

Os produtos formados em maior quantidade nas reações de desoxigenação do ácido esteárico realizado neste trabalho foram os octadecenos. Estes produtos ainda não foram relatados na literatura nestas reações.

Os resultados de conversão de ácido esteárico e seletividades para as espécies formadas são apresentados na Figura 17.

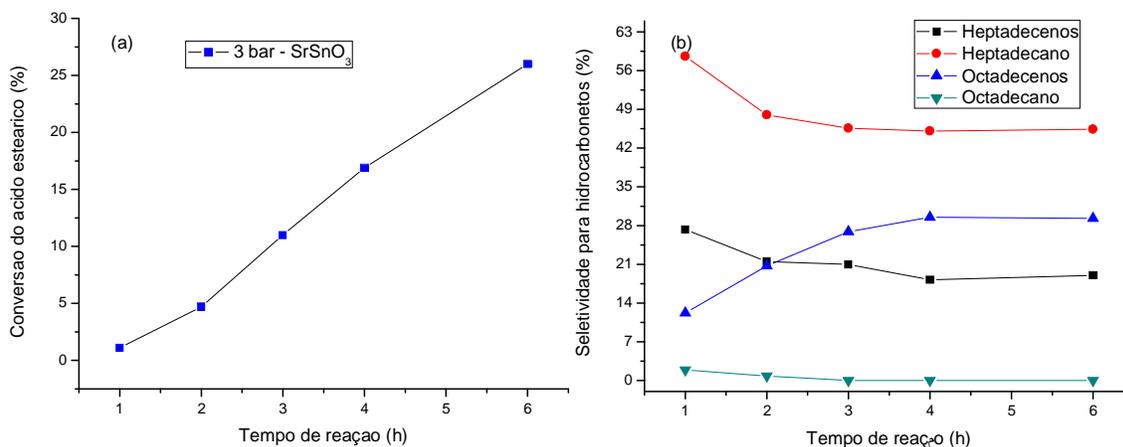


Figura 17 – (a) Conversão de ácido esteárico e (b) seletividades para as espécies formadas no teste catalítico utilizando ácido esteárico à 0,45 m mol L⁻¹ para o catalisador SrSnO₃ em função do tempo de reação.

De acordo com a Figura 17, observa-se que o catalisador SrSnO₃ apresentou uma conversão de ácido esteárico bem inferior quando comparado ao teste catalítico do catalisador SrSn_{0,9}Ni_{0,1}O₃ nas mesmas condições. Com relação as espécies formadas na reação, o catalisador SrSnO₃ apresentou uma maior seletividade para heptadecano e não houve formação de aromáticos e octadecanol.

Capítulo VI

Conclusões

6 CONCLUSÕES

O método dos precursores poliméricos para síntese do catalisador $\text{SrSnO}_3\text{:Ni}$ com estrutura perovskita mostrou-se bem satisfatório, utilizando temperaturas mais baixas em relação a reação do estado sólido com tempos mais curtos, e com área superficial relativamente alta em relação a outros métodos.

De acordo com o espectro Raman e o difratograma de raio-X, a adição do níquel na estrutura do SrSnO_3 , levou a uma maior desorganização a curto e a longo alcance, respectivamente. O sistema $(\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3)$ também apresentou uma maior quantidade de fase secundária, conforme os resultados de TG e do espectro de infravermelho.

A adição de níquel na estrutura cristalina do SrSnO_3 aumentou a formação de vacâncias de oxigênio, contribuindo para o desempenho do catalisador no processo catalítico.

O catalisador $(\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3)$ apresentou maiores conversões do ácido esteárico em menores pressões de H_2 , devido uma menor formação de sub-produtos gasosos formados no sistema reacional, como a formação de octadecenos, pois devido ao seu alto ponto de ebulição possuem grande tendência a aumentar a pressão dentro do reator.

O catalisador $(\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3)$ se mostrou ativo para a formação do produto desejado que é o heptadecano, um hidrocarboneto saturado que seria bem aproveitado como bio-óleo, mas não seletivo devido a formação considerável de octadecenos que poderiam ser empregados como matéria prima em uma série de sínteses na área de polímeros.

Capítulo VII

Referências

REFERÊNCIAS

AGHABOZORG, H.R., SAKAKINI, B.H., ROBERTS, A.J., VICKERMAN J.C., FLAVELL, W.R. Catalytic properties of $\text{SrSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ in methanol oxidation. **Catalysis Letters**. 39: 97-104, 1996.

ALIFANTI, M., FLOREA, M., SOMACESCU, S., PARVULESCU, V. I., Supported perovskites for total oxidation of toluene. **Applied Catalysis B: Environmental**. 60: 33-39, 2005.

ALVES, M. C. F.; SOUZA, S. C.; LIMA, H. H. S.; SILVA, M. R. S.; ESPINOSA, J. W. M.; LIMA, S. J. G.; LONGO, E.; PIZANI, O. S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Influence of the modifier on the short and long range disorder of stannate perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**. 476: 507–512, 2009.

ARAÚJO, G. C.; LIMA, S. M.; ASSAF, J. M.; PEÑA. M. A.; FIERRO, J. L. G.; RANGEL, M. C. Catalytic evaluation of perovskite-type oxide $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ in methane dry reforming. **Catalysis Today**. 133: 129–135, 2008.

AREND, M.; NONNEM, T.; HOELDERICH, W. F.; FISCHER, J.; GROOS, J. Catalytic Deoxygenation of Oleic Acid in Continuous Gas Flow for the Production of Diesel-like Hydrocarbons. **Applied Catalysis A: General**. 399: 198–204, 2011.

AZAD, A. M.; HASHIM, M.; BAPTIST, S.; BADRI, A.; HAQ, A. U. Phase evolution and microstructural development in sol-gel derived MSnO_3 (M= Ca, Sr and Ba). **Journal of Materials Science**. 35: 5475-5483, 2000.

BARBERO, B.P., GAMBOA, J.A., CADU'S, L.E. Synthesis and characterisation of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds. **Applied Catalysis B: Environmental** 65: 21–30, 2006.

BARNABÉ, A.; GAUDON, M.; BERNARD, C.; LABERTY, C.; DURAND, B. Low temperature synthesis and structural characterization of over-stoichiometric $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ perovskites. **Materials Research Bulletin**. 39: 725-735, 2004.

BERNAS, H.; ERANEN, K.; SIMAKOVA, I.; LEINO, A.R.; KORDÁS, K.; MYLLYOJA, K.; ARVELA, P.M.; SALMI, T.; MURZIN, D.Y. Deoxygenation of dodecanoic acid under inert atmosphere. **Fuel**. 89: 2033-2039, 2010.

BOHNEMANN, J.; LIBANORI, R.; MOREIRA, M. L.; LONGO, E. High-efficient microwave synthesis and characterisation of SrSnO₃. **Chemical Engineering Journal**. 155: 905-909, 2009.

BORSATO, D.; ANTONIA, L.H.D.; GUEDES, C.L.B.; MAIA, E.C.R.; FREITAS, H.R.; MOREIRA, I.; SPACINO, K.R. Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. **Química Nova**. 33: 1726-1731, 2010.

CIAMBELLI, P., CIMINO, S., LASORELLA, G., LISI, L., ROSSI, S., FATICANTI, M., MINELLI, G., PORTA, P. Applied CO oxidation and methane combustion on LaAl_{1-x}Fe_xO₃ perovskite solid solutions **Catalysis B: Environmental**. 37: 231-241, 2002.

CHEN, D.; YE, J. SrSnO₃ nanostructures: Synthesis, characterization, and photocatalytic properties RID C-2412-2009. **Chemistry of Materials**. 19: 4585-4591, 2007.

CHEN, Z.; TYSON, T. A.; AHN, K. H.; ZHONG, Z.; HU, J.; Origin of the non-linear pressure effects in perovskite manganites: Buckling of Mn–O–Mn bond and Jahn–Teller distortion of the MnO₆ octahedra induced by pressure. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. 322: 3049-3052, 2010.

CHERRAD, D.; MAOUCHE, M., MAAMACHE, M.; KRACHE, L. Influence of valence electron concentration on elastic, electronic and optical properties of the alkaline-earth tin oxides A₃SnO (A=Ca, Sr and Ba): A comparative study with ASnO₃ compound. **Physica B**. 406: 2714-2722, 2011.

CULLITY, B.; D. Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Reading – Massachusetts, 1956.

DEEPA, A. S.; VIDYA, S.; MANU, P. C.; SALOMÃO, S.; ANNAMMA, J.; THOMAS, J. K. Structural and optical characterization of BaSnO₃ nanopowder synthesized through a novel combustion technique. **Journal of Alloys and Compounds**. 509: 1830-1835, 2011.

- DONDI, M.; CRUCIANI, G.; GUARINI, G.; MATTEUCCI, F.; RAIMONDO, M. The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile ceramic pigments: Part 2. Colour and technological properties. **Ceramics International**. 32: 393-405, 2006.
- FENG, L. M.; JIANG, L. Q.; ZHU, M.; LIU, H. B.; ZHOU, X.; LI, C.H. Formability of ABO_3 cubic perovskites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. 69: 967-974, 2008.
- FERNANDES, J. S. Catalisadores de paládio suportado em carvão ativado para produção de biocombustíveis. Dissertação de mestrado apresentada junto à Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.
- FERRI, D., FORNI, L. Methane combustion on some perovskite-like mixed Oxides. **Applied Catalysis B**. 16: 119-126, 1998.
- FORD, J. P.; IMMER J. G.; LAMB, H. H. Palladium Catalysts for Fatty Acid Deoxygenation: Influence of the Support and Fatty Acid Chain Length on Decarboxylation Kinetics. **Top Catalysis**. 55:175–184, 2012.
- GLERUP, M.; KNIGHT, K. S.; POULSEN, F. W. High temperature structural phase transitions in $SrSnO_3$ perovskite. **Materials Research Bulletin**. 40: 507-520, 2005.
- HODJATI, S.; VAEZZADEH, K.; PETIT, C.; PITCHON, V.; KIENNEMANN, A. Absorption/desorption of NO_x process on perovskites: performances to remove NO_x from a lean exhaust gas. **Applied Catalysis B: Environmental**. 26: 5-16, 2000.
- IMMER, J. G.; KELLY, M. J.; LAMB, H. H. Catalytic reaction pathways in liquid-phase deoxygenation of C_{18} free fatty acids. **Applied Catalysis A: General**. 375: 134-139, 2010.
- ISHIHARA, T., ANDO, M., SADA, K., TAKIISHI, K., YAMADA, K., NISHIGUCHI, H., TAKITA Y. Direct decomposition of NO into N_2 and O_2 over $La(Ba)Mn(In)O_3$ perovskite oxide. **Journal of Catalysis**. 220: 104-114, 2003.
- KAABAR, W.; BOTT, S.; DEVONSHIRE, R. Raman spectroscopic study of mixed carbonate materials. **Spectrochimica Acta Part A**. 78: 136-141, 2011.

KATO, S.; OGASAWARA, M.; SUGAI, M.; NAKATA, S.; Crystal structure and property of perovskite-type oxides containing ion vacancy. **Catalysis Surveys from Asia**. 8:27-34, 2004.

KARLSSON, M.; MATIC, A.; KNEE, C. S.; AHMED, I.; ERIKSSON, S. G.; BORJESSON, L. Short-Range Structure of Proton-Conducting Perovskite $Ba_{1-x}Zr_xO_{3-x/2}$ ($x = 0-0.75$). **Chemistry of Materials**. 20: 3480-3486, 2008.

KAKIHANA, M. Synthesis of high-performance ceramics based on polymerizable complex method. **Journal of the Ceramic Society of Japan**. 117: 857-862, 2009.

KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**. 72: 1427-1443, 1999.

KONYSHEVA, E.; IRVINE, J. S.; In Situ High-Temperature Neutron Diffraction Study of A-Site Deficient Perovskites with Transition Metals on the B-Sublattice and Structure – Conductivity Correlation. **Chemistry of Materials**. 23: 1841-1850, 2011.

KUBICKA, D.; KALUZA, L. Deoxygenation of Vegetable Oils Over Sulfided Ni, Mo and NiMo Catalysts. **Applied Catalysis A: General**. 372: 199-218, 2010.

KUBICKOVÁ, I.; SNARE, M., ERANEN, K., ARVELA, P. M.; MURZIN, D.Y. Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils. **Catalysis Today**. 106: 197-200, 2005.

LAST, J. T. Infrared-Absorption Studies on Barium Titanate and Related Materials. **Physical Review**. 105: 1740-1750, 1957.

LESTARI, S., SIMAKOVA, I., TOKAREV, A., ARVELA, P.M., ERANEN, K MURZIN, D.Y. Synthesis of Biodiesel Via Deoxygenation of Stearic Acid Over Supported Pd/C Catalyst. **Catalysis Letters**. 122: 247-251, 2008.

LESTARI, S.; MAKI-ARVELA, S.; SIMAKOVA, I.; BELTRAMINI, J.; MAXLU, G.Q.; MURZIN, D.Y. Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid and Palmitic Acid in Semibatch Mode. **Catalysis Letters**. 130: 48-51, 2009.

LESTARI, S.; MAKI-ARVELA, P.; ERANEM, K.; BELTRAMINI, J.; MAX, L. G. Q.; MURZIN, D. Y. Diesel-like Hydrocarbons from Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid over Supported Pd Nanoparticles on SBA-15 Catalysts. **Catalysis Letters**. 134:250-257, 2010.

LIMA, S. M. Preparação e aplicação de óxidos tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ para obtenção de gás de síntese a partir do metano. Tese de doutorado apresentada junto à Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

LIU, Z. C.; CHEN, H. R.; HUANG, W. M.; GU, J. L.; BU, W. B.; HUA, Z. L.; SHI, J. L. Synthesis of a new SnO_2 /mesoporous silica composite with room-temperature photoluminescence. **Microporous and Mesoporous Materials**. 89: 270-275, 2006.

LIU, Q.; DAI, J.; ZHANG, X.; ZHU, G.; LIU, Z.; DING, G. Perovskite-type transparent and conductive oxide films: Sb- and Nd-doped SrSnO_3 . **Thin Solid Films**. 519: 6059-6063, 2011.

LU, Z.; LIU, J.; TANG, Y.; LI, Y. Hydrothermal synthesis of CaSnO_3 cubes. **Inorganic Chemistry Communications**. 7: 731-733, 2004.

MADSEN, A. T.; ROZMYSŁOWICZ B.; SIMAKOVA, I L.; KILPIO, T.; LEINO, A.; KORDÁZ, K.; ERANEM, K.; MAKI-ARVELA, P.; MURZIN, D. Y. Step Changes and Deactivation Behavior in the Continuous Decarboxylation of Stearic Acid . **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 50: 11049-11058, 2011.

MAGYARI-KOPE, B.; VITOS, L.; JOHANSSON, B.; KOLLAR, J.; Model structure of perovskites: Cubic-orthorhombic phase transition. **Computational Materials Science**. 25: 615-621, 2002.

MAKI-ARVELA, P.; KUUSISTO, J.; SEVILLA, E. M.; SIMAKOVA, I.; MIKKOLA, J. P.; MYLLYOJA, J.; SALMI, T.; MURZIN, D. Y. Catalytic hydrogenation of linoleic acid to stearic acid over different Pd- and Ru-supported catalysts. **Applied Catalysis A: General**. 345: 201-212, 2008.

MAKI-ARVELA, P.; ROZMYSLOWICZ, B.; LESTARI, S.; SIMAKOVA, O.; ERANEM, K.; SALMI, T., MURZIN, D., Y. Catalytic Deoxygenation of Tall Oil Fatty Acid over Palladium Supported on Mesoporous Carbon. **Energy & Fuels**. 25: 2815-2825, 2011.

MARINHO, R. M. M. Filtro Cerâmico - Uso como suporte do SrSnO₃: para aplicação em catálise. Tese apresentada junto à Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

MELO, D. S. SrSnO₃:Cu, obtido pelo método dos precursores poliméricos, para a redução catalítica de NO com CO. Tese apresentada junto à Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

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

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**. 15: 8315-8326, 2003.

MOUNTSTEVENS, E. H.; REDFERN, S. A. T.; a J. P. ATTFIELD, J. P. Order-disorder octahedral tilting transitions in SrSnO₃perovskite. **Physical Review B**. 71: 220102 (R), 2005.

MOREIRA, E.; HENRIQUES, J. M.; AZEVEDO, D. L.; CAETANO, E. W. S.; FREIRE, V. N.; ALBUQUERQUE, E. L. Structural, optoelectronic, infrared and Raman spectra of orthorhombic SrSnO₃ from DFT calculations. **Journal of Solid State Chemistry**. 184: 921–928, 2011.

NASCIMENTO, M. R. Síntese e Caracterização Catalítica do Sistema Sr_{1-x}Ni_xSnO₃. Tese apresentada junto à Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

NASCIMENTO, M. R.; SANTOS, M. R. C.; LIMA, S. J. G.; PINHEIRO, C. D.; ESPINOSA, J. W. M.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Influence of nickel doping on the SrSnO₃ synthesis. **Cerâmica**. 54: 120–128, 2008.

NEAGU, D.; IRVINE. J. T. S. Enhancing Electronic Conductivity in Strontium Titanates through Correlated A and B-Site Doping. **Journal of Materials**. 23: 1607-1617, 2011.

NYQUIST, R. A., KAGEL, R. O. Infrared Spectra Inorganic Compounds, Academic Press, New York, Inc. 1971.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. **Química Nova na Escola**. 28:3-8, 2008.

PAIVA-SANTOS, C. O.; GARCIA, G.; MASCARENHAS, Y. P.; EIRAS, J. A. Influência da adição de La e Sr nos parâmetros estruturais do PbTiO₃. **Cerâmica**. 35: 253, 1989.

PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. **Chemical Reviews**. 101: 1981-2018, 2001.

PETIT, C. TEYMOURIL, M. ROGERL, A.C. REHSPRINGER, J.L. HILAIREL, L.KIENNEMANNL, A. Preparation and characterization of ASnO₃ (A = Ca, Sr or Ba) tin compounds for methane oxidative coupling. Preparation of catalysts. **VI, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts**. 91: 607-616, 1995.

PFAFF, G. Preparation and Characterization of the Strontium Stannates SrSnO₃ and Sr₂SnO₄. **Journal of Materials Science**. 35: 3017-3021, 2000.

POPA, M.; CALDERON-MORENO, J. M. Lanthanum cobaltite nanoparticles using the polymeric precursor method. **Journal of the European Ceramic Society**. 29: 2281-2287, 2009.

QUINELATO, A. L.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; BERNARDI, M. I. B.; VARELA, J. A. Synthesis and sintering of ZrO₂-CeO₂ powder by use of polymeric precursor based on Pechini process. **Journal of Materials Science**. 36: 3825-3830, 2001.

RANJAN, R. Subtle Structural Distortions in Some Dielectric Perovskites. **Journal of the Indian Institute of Science Reviews**. 8: 211-233, 2008.

ROYER, S.; LEVASSEUR, B.; ALAMDARI, H.; BARBIER, J. J.; DUPREZ, D.; KALIAGUINE, S. Mechanism of stearic acid oxidation over nanocrystalline La_{1-x}A_xBO₃

- (A' = Sr, Ce; B = Co, Mn): The role of oxygen mobility. **Applied Catalysis B: Environmental**. 80: 51-61, 2008.
- RORVIK P. M.; GRANDE T.; EINARSRUD, M.; One-Dimensional Nanostructures of Ferroelectric Perovskite. **Advanced Materials**. 23: 4007-4034, 2011.
- ROZMYSLOWICZ, B.; MAKI-ARVELA, P.; LESTARI, S.; SIMAKOVA, O., A.; ERANEM, K.; SIMAKOVA, I., L.; MURZIN, D., Y.; SALMI, T., O. Catalytic Deoxygenation of Tall Oil Fatty Acids Over a Palladium-Mesoporous Carbon Catalyst: A New Source of Biofuels. **Top catalysis**. 53: 1274-1277, 2010.
- RUIZ-TREJO, E. TAVISÓN, G. ARROYO-LANDEROS, A. Structure, point defects and ion migration in LaInO_3 . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. 64: 515-521, 2003.
- SILVA, P. R. N. Emprego de óxidos tipo perovskitas nas oxidações do propano e CO. **Química Nova**. 27: 35-41, 2004.
- SIMAKOVA, I.; SIMAKOVA, O.; MAKI-ARVELA, P.; SIMAKOV, A.; ESTRADA, M.; MURZIN, D. Y. Deoxygenation of Palmitic and Stearic Acid Over Supported Pd Catalysts: Effect of Metal Dispersion. **Applied Catalysis A: General**. 355: 100-108, 2009.
- SNARE, M., KUBICHOVA, I., ARVELA, P.M., ERANEN, K., WARNA, J., MURZIN, D.Y. Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel. **Industrial Engineering Chemistry Research**. 45: 5708-5715, 2006.
- SNARE. M.; KUBICKOVA, I.; MAKI-ARVELA, P.; CHICHOVA, D.; ERANEM, K.; MURZIN, D. Y. Catalytic Deoxygenation of Unsaturated Renewable Feedstocks for Production of Diesel Fuel Hydrocarbons. **Fuel**. 87: 933-945, 2008.
- SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N. DA; FREITAS, J. C. C.; ALMEIDA, C. M. DE. Study of total oxidation of ethanol using the perovskite-type oxides LaBO_3 (B = Mn, Ni, Fe). **Química Nova**. 30: 1061-1066, 2007.
- SORLÍ, S. M. A.; TENA, J.A., BADENES, J. C.; CALBO, M.; LLUSAR, G. M. Structure and color of $\text{Ni}_x\text{A}_{1-3x}\text{B}_{2x}\text{O}_2$ (A = Ti, Sn; B = Sb, Nb) solid solutions. **Journal of the European Ceramic Society**. 24:2425-2432, 2004.

SOUZA, J. J. N. Catalisadores a base de $\text{SrSnO}_3:\text{Ni}^{2+}$ não suportados e suportados para reação de redução de NO com CO. Dissertação de mestrado apresentada junto à Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, A.L.F.; RODRIGUES, J.P.; ALVES, M.B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: Desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**. 32: 768-77.

SZABO, V., BASSIR, M., GALLOT, J.E., NESTE, A.V., KALIAGUINE, S. Perovskite-type oxides synthesised by reactive grinding Part III. Kinetics of *n*-hexane oxidation over $\text{LaCo}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$. **Applied Catalysis B: Environmental**. 42: 265-277, 2003.5, 2009.

TANABE, E. Y.; ASSAF, E. M. Perovskite-type oxides to no reduction with CO. **Química Nova**. 32: 1129-1133, 2009.

TARRIDA, M.; LARGUEM, H.; MADON, M. Structural investigations of $(\text{Ca,Sr})\text{ZrO}_3$ and $\text{Ca}(\text{Sn,Zr})\text{O}_3$ perovskite compounds. **Physics and Chemistry of Minerals**. 36: 403-413, 2009.

TONIOLO, F. S. ÓXIDOS MISTOS DO TIPO PEROVSKITAPARA A GERAÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE. Tese apresentada junto à Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

UDAWATTE, C.; KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Low temperature synthesis of pure SrSnO_3 and the $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{SnO}_3$ solid solution by the polymerized complex method. **Solid State Ionics**. 128: 217-226, 2000.

WANG, S.; LU, M.; ZHOU, G.; ZHANG, A.; YANG, Z. Systematic investigations into SrSnO_3 nanocrystals (I) synthesis by using combustion and coprecipitation methods. **Journal of Alloys and Compounds**. 432: 265-268, 2007.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**. 5: 3144-3151, 1972.

YANG, W-D.; CHANG, Y-H.; HUANG, S-H. Influence of molar ratio of citric acid to metal ions on preparation of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ materials via polymerizable complex process. **Journal of the European Ceramic Society**. 25: 3611-3618, 2005.

ZHANG, R., VILLANUEVA, A., ALAMDARI, H., KALIAGUINE, S. Catalytic reduction of NO by propene over $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ perovskites synthesized by reactive grinding. **Applied Catalysis B: Environmental**. 64: 220-233, 2006.

ZHANG, W. F.; TANG, J.; YE, J. Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO_3 perovskite. **Chemical Physics Letters**. 418: 174–178, 2006.

ZHANG, W. TANG, J. AND YE, J. Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO_3 (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts. **Journal Materials Research**. 22: 1859-1871, 2007.

ZHANG, I.; SHEN, J.; YU, J.; ZHAO, H.; XIU, Z.; YAN, C.; LI, C.; DONG, J.; MA, Y.; Normal sintering and electric properties of $(\text{K,Na,Li})(\text{Nb,Sb})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. **Journal Electroceramics**. 26:105-111, 2011.

ZHU, J., ZHAO, Z., XIAO, D., LI, J., YANG, X., YUEWU. Study of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0$) catalysts for NO+CO reaction from the measurements of O_2 -TPD, H_2 -TPR and cyclic voltammetry. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. 238: 35-40, 2005.

ZIDI, N.; OMEIRI, S.; HADJARAB, B. BOUGUELIA, A.; AKTOUN, A.; TRARI, M. Transport properties and photo electrochemical characterization of oxygen-deficient $\text{ASnO}_{3-\delta}$ (A=Ca, Sr and Ba). **Physica B**. 405: 3355–3359, 2010.

Apêndice

APÊNDICE

A avaliação da variação da seletividade do composto octadecanol e dos aromáticos formados na reação são apresentados nas Figuras 1 a 2. A Figura 3 representa o cromatograma das espécies formadas na reação no teste catalítico.

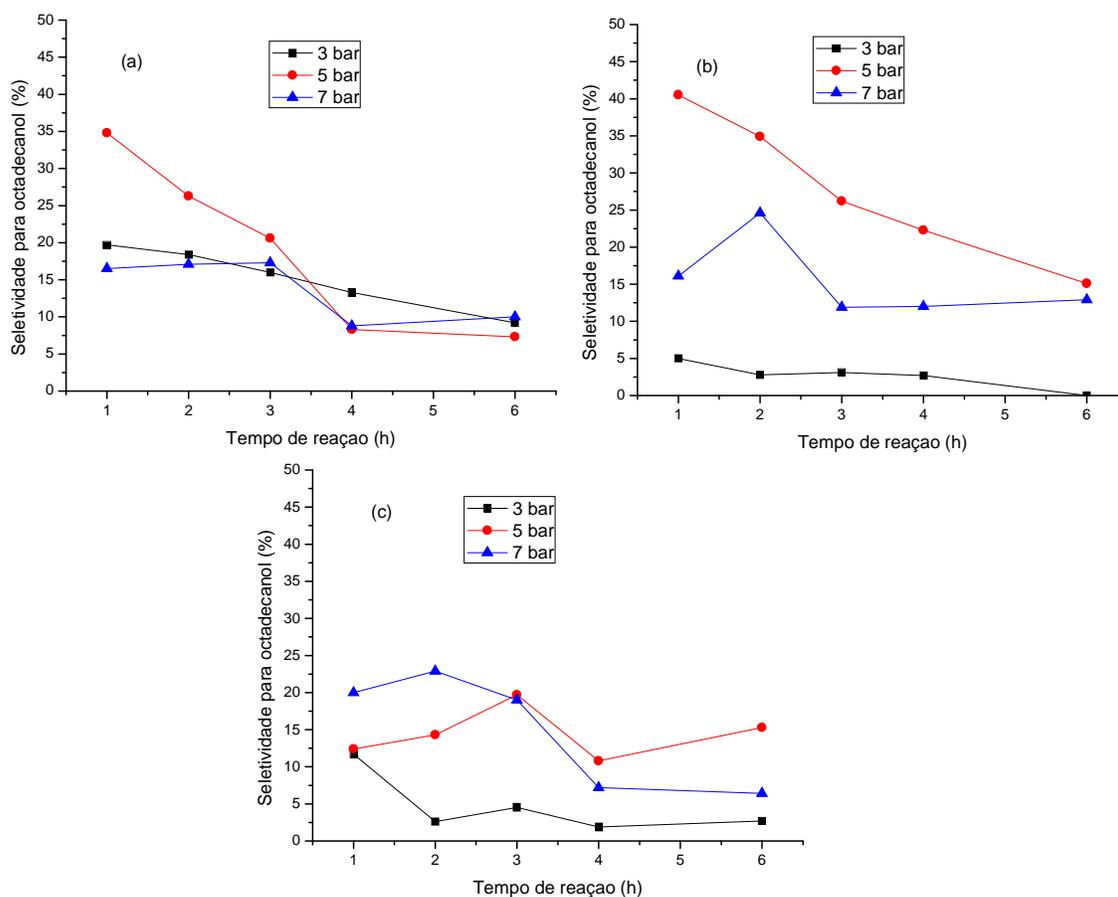


Figura 1 - Seletividade para formação de octadecanol em testes catalíticos utilizando ácido esteárico à (a) 0,015 m mol L⁻¹, (b) 0,3 m mol L⁻¹ e (c) 0,45 m L⁻¹ para o catalisador SrSn_{0,9}Ni_{0,1}O₃ em função do tempo de reação.

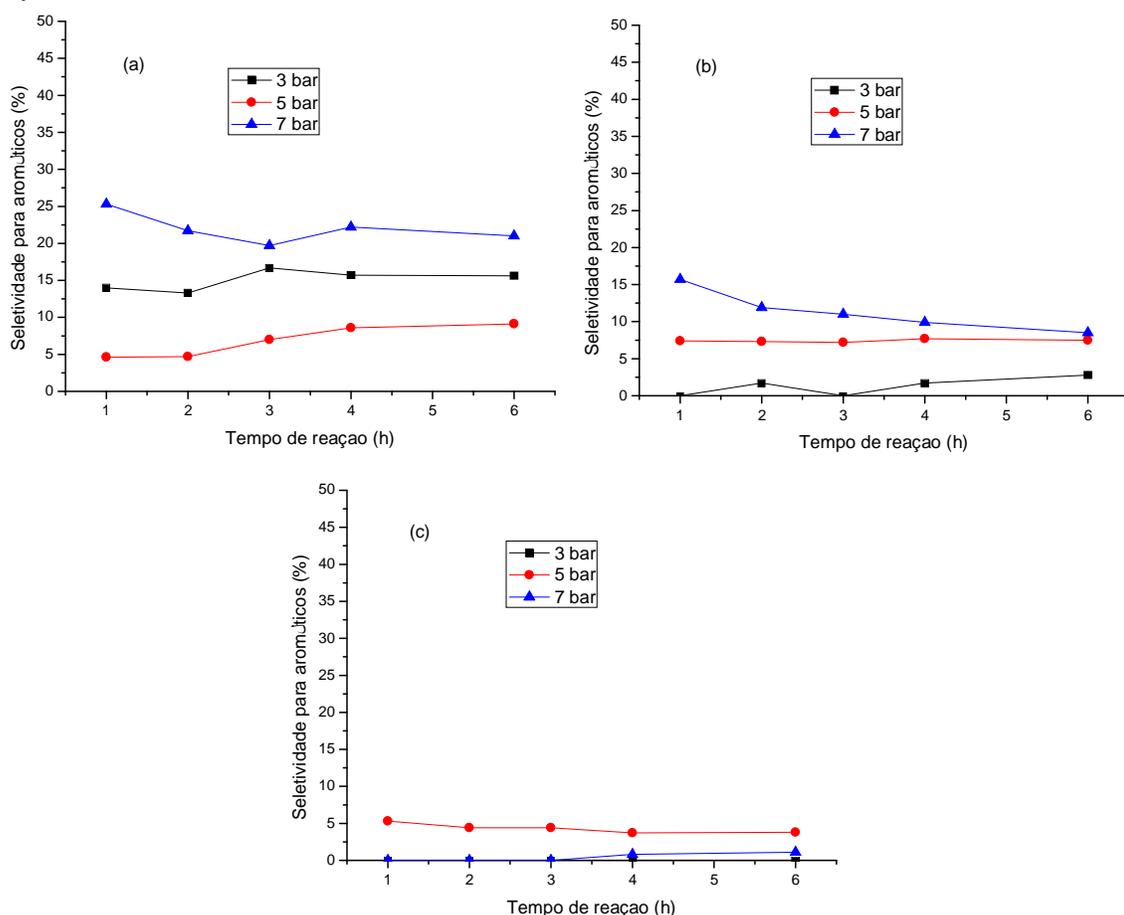


Figura 2 - Seletividade para formação de aromáticos em testes catalíticos utilizando ácido esteárico à (a) 0,015 mol L⁻¹, (b) 0,3 mol L⁻¹ e (c) 0,45 mol L⁻¹ para o catalisador SrSn_{0,9}Ni_{0,1}O₃ em função do tempo de reação.

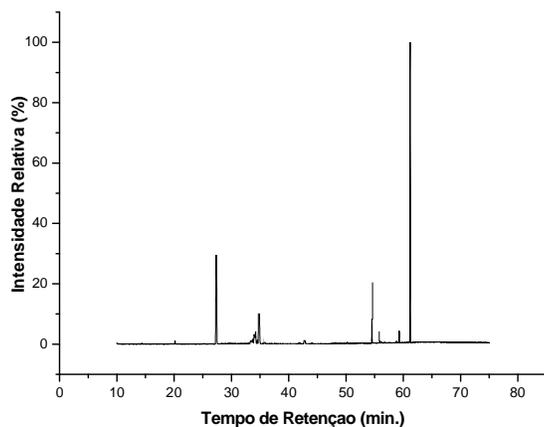


Figura 3 – Cromatograma dos produtos da reação de descarboxilação do ácido esteárico para o catalisador SrSn_{0,9}Ni_{0,1}O₃.