



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

DISSERTAÇÃO

DE

MESTRADO

Catalisadores a base de $\text{SrSnO}_3\text{:Ni}^{2+}$ não suportados e suportados para reação de redução de NO com CO

João Jarlllys Nóbrega de Souza

João Pessoa - PB- Brasil

Abril/2012



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Catalisadores a base de $\text{SrSnO}_3:\text{Ni}^{2+}$ não suportados e suportados para reação de redução de NO com CO

João Jarllys Nóbrega de Souza*

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

João Pessoa - PB- Brasil

Abril/2012

S729c Souza, João Jarllys Nóbrega de.
Catalisadores a base de $\text{SrSnO}_3\text{:Ni}^{2+}$ não suportados e suportados para reação de redução de NO com CO / João Jarllys Nóbrega de Souza.-- João Pessoa, 2012.
97f. : il.
Orientadores: Iêda Maria Garcia dos Santos, Ary da Silva Maia
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN
1. Química. 2. SrSnO_3 . 3. Perovskita. 4. Métodos dos precursores poliméricos. 5. NO – redução catalítica.

Dissertação de mestrado submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química Inorgânica.

Catalisadores a base de $\text{SrSnO}_3\text{:Ni}^{2+}$ não suportados e suportados para reação de redução de NO com CO.

APROVADA PELA BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos
(Orientadora)

Prof. Dr. Ary da Silva Maia
(Orientador)

Prof^a. Dr^a. Heloysa Martins Carvalho Andrade
(examinadora)

Prof^a. Dr^a. Cláudia Menegaz Zaccaron Cristiano
(examinadora)

DEDICATÓRIA

*Dedico a **DEUS**,
Causa primária de tudo e de todos!
Aos meus pais: **João e Geralda**,
Meus mestres na escola da vida!
Aos meus Irmãos: **João, Pedro, Denise e Leandro**,
Meus amigos!
A minha namorada **Tainá**,
Minha incansável companheira!
E Aos meus sobrinhos: **Bianca, Heitor, Isadora e Luca**,
Meus professores de arte, cultura e lazer!*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela vida e a oportunidade de aprender aqui nessa escola chamada terra;

A família maravilhosa onde tive o primeiro contato com as regras da sociedade, aprendendo a respeitar o próximo, respeitando as diferenças dos cidadãos;

Aos meus pais pelo incansável esforço e dedicação em me ajudar na construção de tudo o que consegui no meio acadêmico e principalmente na formação do meu caráter;

Aos meus irmãos que por vezes se confundiam com pai e mãe nos momentos em que precisei. A minha irmã pela revisão gramatical e ortográfica do trabalho;

A minha namorada Tainá, que esteve comigo em cada momento que precisei nesta caminhada, pelo carinho e apoio incondicional, e a confiança em mim depositada, e pela colaboração diária na hora de redigir este trabalho e preparação da apresentação;

A professora Fátima Trindade, responsável direta pela escolha de cursar química, pelo seu incentivo, atenção, respeito, paciência, carinho e dedicação na hora de me ensinar química;

Aos meus orientadores, professora Dr^a Iêda Maria Garcia dos Santos e professor Dr. Ary da Silva Maia, pela orientação e principalmente pela paciência, apoio e confiança, depositados em mim;

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

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

Aos professores Dr. Tibério Andrade Passos e Dr. Severino Jackson Guedes de Lima, pelas análises de MEV realizadas;

A Jailson e Arquimedes pelo apoio, incentivo e confiança, determinante para realização deste sonho;

A Danniely pela atenção e orientações na reta final deste trabalho e nos momentos mais difíceis (no início) que passei nesta caminhada. De coração, sem você seria muito difícil terminar este trabalho;

Aos amigos do LACOM, Rosa, Fagner, Márcia, Mary, André, Andréa, Alex, Guilherme, Kleber, Anderson, Arnayra, Suellen, Laís, Yolanda, Sarah, Ana Flávia, Herbet, Jandilson, Suelânio, Marco Aurélio, Ângela, Geuza, Marileide, Christiano, Poliana, Nataly, Kassandra, Jaqueline, Augusto, o professor Marcelo Rodrigues, o professor Jefferson e a todos que fazem parte do LACOM;

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

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

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

Aos professores que participaram da qualificação e da banca examinadora;

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

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

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
1 INTRODUÇÃO	8
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1 REDUÇÃO DE NO POR CO	14
3.2 ESTRUTURA DA PEROVSKITA	16
3.2.1 Estanato de Estrôncio (SrSnO_3)	19
3.2.2 Métodos de Síntese para obtenção do SrSnO_3	21
3.3 SUPORTES CATALÍTICOS	23
3.3.1 Dióxido de titânio (TiO_2)	24
3.3.2 Óxido de alumínio (Al_2O_3)	24
3.3.3 Dióxido de cério (CeO_2)	25
3.3.4 Dióxido de zircônio (ZrO_2)	26
4 METODOLOGIA	28
4.1 REAGENTES UTILIZADOS	28
4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES NÃO SUPORTADOS	28
4.2.1 Preparação do Citrato de Estanho	28
4.2.2 Obtenção do SrSnO_3 e $\text{SrSnO}_3\text{:Ni}$	30
4.2.3 Impregnação do $\text{SrSnO}_3\text{:Ni}$ sobre os suportes	32
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	33
4.3.1 Análise Térmica	33
4.3.2 Espectroscopia óptica nas regiões ultravioleta e visível (UV-Vis)	33
4.3.3 Difração de Raios X	34
4.3.3.1 Parâmetros de rede	35
4.3.3.2 Largura a meia altura (FWHM) e tamanho médio do cristalito	35
4.3.4 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho	36

4.3.5 Espectroscopia RAMAN	36
4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	36
4.3.7 Área Superficial	37
4.4 TESTE CATALÍTICO	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
5.1 CATALISADORES NÃO SUPORTADOS	39
5.1.1 Caracterização dos Catalisadores	39
5.1.1.1 Análise Térmica (TG/DTA)	39
5.1.1.2 Espectroscopia De Absorção Na Região Do Ultravioleta-Visível (UV-VIS)	40
5.1.1.3 Difração de Raios-X (DRX)	43
5.1.1.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)	46
5.1.1.5 Espectroscopia Raman	48
5.1.1.6 Área superficial	50
5.1.2 Teste Catalítico (Reação de NO com CO)	51
5.1.3 Caracterização dos catalisadores após o teste catalítico	52
5.2 CATALISADORES SUPORTADOS	54
5.2.1 Otimização do processo de deposição	54
5.2.2 Caracterização do material suportado	58
5.2.2.1 Dióxido de titânio (TiO ₂)	58
5.2.2.2 Gama alumina (γ – Al ₂ O ₃)	62
5.2.2.3 Dióxido de cério CeO ₂	65
5.2.2.4 Dióxido de zircônio ZrO ₂	69
5.2.2.5 Área superficial dos suportes e dos catalisadores suportados	72
5.2.3 Teste catalítico dos catalisadores suportados (Reação de NO com CO)	73
6 CONCLUSÕES	79
Referências	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura cristalina da perovskita cúbica ABO_3	17
Figura 2 - Estrutura ortorrômbica do SrSnO_3 (Pbnm)	20
Figura 3 - Esquema representativo das reações envolvidas no Método dos Precursores Poliméricos	22
Figura 4 - Fluxograma de preparação do Citrato de Estanho	30
Figura 5 - Fluxograma de preparação dos sistemas $\text{SrSnO}_3\text{:Ni}$ pelo método dos precursores poliméricos	32
Figura 6 - Cálculo da energia do gap pelo método de WOOD e TAUC	34
Figura 7 - Curvas de TG e DTA do precursor SrSnO_3 puro e dopado com níquel	39
Figura 8 - Espectros de absorbância de UV-Visível dos sistemas SrSnO_3 puro e dopado calcinados a 800°C	41
Figura 9 - Difrátogramas de raios-X dos sistemas SrSnO_3 puro e dopado calcinados a 800°C	43
Figura 10 - Espectros de infravermelho dos sistemas SrSnO_3 puro e dopado calcinados a 800°C	47
Figura 11 - Espectros Raman dos sistemas SrSnO_3 puro e dopado calcinados a 800°C	49
Figura 12 (a e b) - Conversão de NO a N_2 (%) e de CO a CO_2 (%) dos sistemas SrSnO_3 dopados com níquel	51
Figura 13 - Difrátogramas de Raios-X do sistema $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ antes e após a reação de redução do NO com CO	52
Figura 14 - Espectros na região do infravermelho do sistema $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ antes e após a reação de redução do NO com CO	53
Figura 15 - Espectros Raman do sistema $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ antes e após a reação de redução do NO com CO	54
Figura 16 - DRX da avaliação entre os métodos de deposição do SrSnO_3 nos suportes	55
Figura 17 - Micrografias do sistema $\text{SrSnO}_3/\text{TiO}_2$ (filtrado)	56
Figura 18 - Micrografias do sistema $\text{SrSnO}_3/\text{TiO}_2$ (rotavapor)	56
Figura 19 - Mapeamento do sistema $\text{SrSnO}_3/\text{TiO}_2$ (filtrado)	57
Figura 20 - Mapeamento do sistema $\text{SrSnO}_3/\text{TiO}_2$ (rotavapor)	57
Figura 21 - EDS do sistema $\text{SrSnO}_3/\text{TiO}_2$ (filtrado)	58
Figura 22 - EDS do sistema $\text{SrSnO}_3/\text{TiO}_2$ (rotavapor)	58
Figura 23 - DRX do sistema SrSnO_3 (a) e $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (b) suportados	

em TiO_2 , calcinados a 800°C	59
Figura 24 - Infravermelho do sistema SrSnO_3 (a) e $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (b) suportados em TiO_2 calcinados a 800°C	59
Figura 25 - Espectros Raman do sistema SrSnO_3 suportado em TiO_2 calcinado a 800°C	60
Figura 26 – Espectros Raman do sistema SrSnO_3 suportado em TiO_2 e do TiO_2 ampliados entre 215 e 255 cm^{-1}	61
Figura 27 - Espectros Raman do sistema $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ dopado suportado em TiO_2 , calcinado a 800°C	61
Figura 28 – Espectros Raman do sistema $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ suportado em TiO_2 e do TiO_2 ampliados entre 215 e 255 cm^{-1}	62
Figura 29 - DRX do sistema SrSnO_3 (a) e $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (b) suportados em Al_2O_3 calcinados a 800°C	62
Figura 30 - Infravermelho do sistema SrSnO_3 (a) e $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (b) suportados em Al_2O_3 , calcinados a 800°C	63
Figura 31 - Espectros Raman do sistema SrSnO_3 (a) e $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (b) suportados em Al_2O_3 calcinado a 800°C	64
Figura 32 - Micrografias do sistema $\text{SrSnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	64
Figura 33 - EDS do sistema $\text{SrSnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	65
Figura 34 - DRX do sistema SrSnO_3 (a) e $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (b) suportados em CeO_2 calcinados a 800°C	65
Figura 35 - Infravermelho do sistema SrSnO_3 (a) e $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (b) suportados em CeO_2 calcinados a 800°C	66
Figura 36 – Espectros Raman do sistema SrSnO_3 suportado em CeO_2 calcinado a 800°C	67
Figura 37 – Espectros Raman do sistema $\text{SrSnO}_3/\text{CeO}_2$ e do CeO_2 ampliado entre 105 e 345 cm^{-1}	67
Figura 38 – Espectros Raman do sistema SrSnO_3 dopado suportado em CeO_2 calcinado a 800°C	68
Figura 39 – Espectros Raman do sistema $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3/\text{CeO}_2$ e do CeO_2 ampliado entre 140 e 345 cm^{-1}	68
Figura 40 - Micrografias do sistema $\text{SrSnO}_3/\text{CeO}_2$	69
Figura 41 - EDS do sistema $\text{SrSnO}_3/\text{CeO}_2$	69
Figura 42 - DRX do sistema SrSnO_3 (a) e $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (b) suportados em ZrO_2 calcinados a 800°C	70
Figura 43 - Infravermelho do sistema SrSnO_3 (a) $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (b) suportados em ZrO_2 , calcinados a 800°C	70
Figura 44 – Espectros Raman do sistema SrSnO_3 (a) e $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (b) suportados em ZrO_2 calcinados a 800°C	71

Figura 45 - Micrografias do sistema $\text{SrSnO}_3/\text{ZrO}_2$	72
Figura 46 - EDS do sistema $\text{SrSnO}_3/\text{ZrO}_2$	72
Figura 47 - Conversão de NO a N_2 (a) e de CO a CO_2 (b) dos catalisadores puro e dopado com níquel suportados em TiO_2	74
Figura 48 - Conversão de NO a N_2 (a) e de CO a CO_2 (b) dos catalisadores puro e dopado com níquel suportado em Al_2O_3	75
Figura 49 - Conversão de NO a N_2 (a) e de CO a CO_2 (b) dos catalisadores puro e dopado com níquel suportados em ZrO_2	76
Figura 50 - Conversão de NO a N_2 (a) e de CO a CO_2 (b) dos catalisadores puro e dopado com níquel suportados em CeO_2	77
Figura 51 – Avaliação do efeito da massa de fase ativa na conversão de NO a N_2 (a) e de CO a CO_2 (b) dos catalisadores dopados com níquel suportados em TiO_2	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Atividade de algumas perovskitas para conversão de NO em N ₂ (Condições: NO + O ₂)	15
Tabela 2 - Precursores utilizados na síntese dos compostos de SrSnO ₃ ...	28
Tabela 3 - Quantidades de reagentes utilizados na preparação das resinas	31
Tabela 4 - Condições do Raman dos sistemas suportados	36
Tabela 5 - Resultados da decomposição térmica do precursor SrSnO ₃ puro e dopado com níquel	40
Tabela 6 - Transições eletrônicas observadas para o NiO ₆	42
Tabela 7 - Energia do “gap” calculado para o SrSnO ₃ puro e dopado	42
Tabela 8 - Padrões JCPDS para fase ortorrômbica do SrSnO ₃ e os dados experimentais dos sistemas SrSnO ₃ puro e dopado	44
Tabela 9 - Parâmetros de rede do sistema SrSnO ₃ puro e dopado	45
Tabela 10 - Largura a meia altura do estanato puro e dopado com níquel..	46
Tabela 11 - Tamanho de cristalito do estanato puro e dopado com níquel	46
Tabela 12 - Modos Raman observados para o SrSnO ₃ , de acordo com a literatura	49
Tabela 13 - Área superficial do estanato puro e dopado com níquel calcinado a 800°C	50
Tabela 14 - Área superficial dos suportes e dos catalisadores suportados .	73
Tabela 15 - Volume de poros dos suportes e dos catalisadores suportados	73

RESUMO

João Jarllys Nóbrega de Souza; Orientadores: Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos, Prof. Dr. Ary da Silva Maia.

Este trabalho envolveu a síntese de um óxido com a estrutura perovskita (ABO_3), o estanato de estrôncio (SrSnO_3), com estrutura ortorrômbica com grupo espacial Pbnm , usando o método dos precursores poliméricos. Este material apresenta aplicações como capacitores, sensores de gases como o CO , NO_x , H_2 , umidade e atualmente vem sendo estudado como catalisador. No início deste trabalho, o SrSnO_3 puro e dopado com 10 % em mol de níquel ($\text{Sr}_{0,9}\text{SnNi}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$) foi caracterizado, fazendo uso da análise térmica (TG/DTA), espectroscopia de infravermelho (IV), espectroscopia na região do Ultra-violeta - visível, espectroscopia RAMAN, Difração de Raios-X (DRX) e área superficial pelo método de BET. A atividade catalítica dos materiais não suportados foi avaliada na reação de redução do monóxido de nitrogênio (NO) com monóxido de carbono (CO) seguida de caracterização por DRX, IV e Raman. O material calcinado a 800°C , apresenta o SrCO_3 como fase secundária, sendo que a substituição do Sr^{2+} pelo Ni^{2+} reduz a formação de carbonato. A dopagem não alterou significativamente a ordem a longo alcance mas aumentou a desordem a ordem curto alcance. O sistema com melhor desempenho catalítico ($\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$) obteve conversões de aproximadamente 90% de CO a CO_2 e 85% de NO a N_2 . Na segunda parte do trabalho os catalisadores foram suportados (10% em massa, fase ativa/suporte), na anatase, gama alumina, céria e zircônia, a partir da resina obtida pelo método dos precursores poliméricos, com caracterização pelas técnicas descritas anteriormente. Buscou-se, dessa forma, avaliar o efeito do suporte na atividade desta perovskita nas mesmas condições reacionais. Foi possível confirmar a deposição do catalisador sobre todos os suportes, sendo a análise dificultada por se tratar de um filme na superfície do pó, às vezes com sobreposição de picos/bandas.

Palavras-chave: SrSnO_3 , perovskita, método dos precursores poliméricos, suportes, redução catalítica de NO.

ABSTRACT

João Jarllys Nóbrega de Souza; Advisors: Prof^a. Dr^a. Iêda Maria G. Santos, Prof. Dr. Ary da Silva Maia.

This work involved the synthesis of an oxide with perovskite structure (ABO_3), the strontium stannate (SrSnO_3), with orthorhombic structure, space group Pbnm, by the polymeric precursor method. This material has been applied as capacitor, sensor for gases as NO, CO, H_2 , humidity and it is actually being studied as a catalyst. At the beginning of this work, pure SrSnO_3 and doped with 10 mol % of nickel ($\text{Sr}_{0,9}\text{SnNi}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$) were characterized by thermal analysis (TG / DTA), infrared spectroscopy (IR), Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), Raman spectroscopy, X-ray diffraction and surface area by BET method. The catalytic activity of the non-supported material was evaluated in the reduction reaction of nitrogen monoxide (NO) by carbon monoxide (CO), followed by characterization by XRD, IR and Raman analysis. The material calcined at 800°C presented SrCO_3 as secondary phase, with a reduction in its intensity when Ni^{2+} replaces Sr^{2+} in the lattice. Doping did not lead to a meaningful change in the long range order by increased the short range order. The system best catalytic performance ($\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$) achieved approximately 90% of conversion of CO into CO_2 and 85% of NO into N_2 . In the second part of the work catalysts were supported (10% mass, the active phase /support) on anatase, gamma alumina, ceria and zirconia, using the resin obtained by the polymeric precursor method, with characterization as described before. This procedure aimed at evaluating the effect of the support in the activity of perovskite for the same reaction conditions. It was possible to confirm the catalyst deposition on all supports, in spite of the difficulty in the characterization as a film was formed on the powder surface, leading to superposition of peaks/bands.

Key-words: SrSnO_3 , perovskite, polymeric precursor method, supports, catalytic reduction of NO by CO.

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O meio ambiente em que estamos inseridos não é mais o mesmo desde a revolução industrial. Com a capacidade do homem de modificar a paisagem natural, surgiram novos segmentos industriais que vêm consumindo os recursos naturais.

O ciclo natural de alguns elementos como nitrogênio, carbono e enxofre sofreu algumas “alterações” devido à ação antrópica, trazendo complicações para sociedade, colocando em risco a existência e sobrevivência de algumas espécies da flora, uma vez que a paisagem natural foi por vezes alterada na busca de matéria-prima, comprometendo o ecossistema de modo geral.

O desequilíbrio no ciclo de alguns elementos responde por vários problemas no meio ambiente, entre eles, o efeito estufa e a chuva ácida, que foram agravados devido à grande quantidade de gases emitidos e acumulados na atmosfera que reagem facilmente com a água na precipitação, trazendo prejuízo para o homem e constituindo risco para todo o ecossistema aquático e para humanidade, uma vez que esta acidez pode destruir monumentos históricos, estruturas metálicas utilizadas em construção e reagir com metais presentes no solo como chumbo e cádmio, carreando-os para fontes de abastecimento de água.

Vale lembrar que alguns destes metais carregam consigo um alto nível de toxicidade, capaz de causar diversos problemas à saúde humana e alterações ao meio, uma vez que eles podem ser transmitidos, acumulados e bioamplificados ao longo da cadeia alimentar.

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) podem ser destacados e os principais são: NO, NO₂ e N₂O, sendo que 40% deles derivam do uso de gasolina e óleo diesel como combustível e 48% provém de usinas termoeletricas, gás natural ou carvão. Estes óxidos também são oriundos de fontes naturais, tais como vulcões e decomposição de matéria orgânica por bactérias. A consequência da emissão desenfreada destes óxidos é observada na chuva ácida e na eutrofização dos rios e lagos, comprometendo a vida dos peixes e o abastecimento de água (DÍAZ CÓNUL *et al.*, 2004; MARTINS *et al.*, 2003).

Com a crescente necessidade de diminuir ao máximo qualquer tipo de poluição, o desenvolvimento de métodos e materiais para a retenção de poluentes, busca reduzir de forma significativa e eficiente a presença de contaminantes, minimizando os impactos ambientais na atmosfera, enfatizando a importância de reconhecer, tratar e reciclar os mais diversos agentes tóxicos, como uma forma de preservar a vida no planeta. Nesta linha de pensamento, pode-se destacar a ascendente pesquisa e aplicação de materiais com propriedades catalíticas, que desempenham papel importante na redução da poluição causada por gases nocivos.

Na literatura, alguns sistemas catalíticos são encontrados nas reações para redução de NO_x, visto que gases como os óxidos de nitrogênio não sofrem decomposição espontaneamente, justificando desta forma o uso de catalisadores, que em grande parte, são constituídos de metais nobres (ABDULHAMID *et al.*, 2006), zeólitas (HADJIIVANOV *et al.*, 1996) e óxidos mistos (ZHU e THOMAS, 2009).

Uma alternativa bastante plausível para substituição destes materiais, principalmente os de metais nobres, devido ao seu custo, são os óxidos com estrutura perovskita (ABO₃), justificada pela sua alta estabilidade térmica, baixo custo de obtenção e grande versatilidade (ZHU e THOMAS, 2009; ZHANG *et al.*, 2006). Estes óxidos têm a capacidade de acomodar na sua estrutura uma grande concentração de defeitos e suas propriedades do estado sólido são relativamente fáceis de controlar e substituir, modificando sua composição química, dando origem a propriedades catalíticas.

Os sistemas catalíticos podem ser divididos em dois grupos: suportados e não-suportados. A utilização de um suporte na catálise heterogênea visa melhorar a dispersão da fase ativa, fazendo com que mais sítios ativos possam participar da reação, melhorando o desempenho dos sistemas catalíticos depositados na superfície do suporte, além de melhorar a resistência mecânica dos catalisadores (MARINHO, 2011).

Os catalisadores podem ser obtidos por diferentes rotas de síntese, levando a obtenção de materiais com as mesmas estruturas e podendo apresentar atividade e seletividade diferenciadas, logo, o método de síntese é fundamental para o desenvolvimento do projeto de um catalisador, pois será determinante para o controle de área superficial, grau de aglomeração e

reprodutibilidade. Destes métodos podemos destacar o sol-gel, co-precipitação, mistura de óxidos e o método dos precursores poliméricos (SANTOS, 2007; MARINHO, 2011).

O grupo de pesquisa LACOM vem investigando a atividade catalítica do estanato de estrôncio (SrSnO_3) na redução de NO com CO. Este material foi dopado com níquel, substituindo o estrôncio, por Nascimento (2007), obtido pelo método dos precursores poliméricos, para a redução catalítica do NO pelo CO. O autor observou que o Ni^{2+} , ao substituir o Sr^{2+} , promoveu a geração das vacâncias de oxigênio e que estas seriam as responsáveis pelo potencial catalítico do sistema. De acordo com Vieira (2011), no sistema $\text{SrSnO}_3\text{:Fe}$ obtido pelo método dos precursores poliméricos, para a redução catalítica do NO pelo CO, a dopagem com o Fe^{3+} aumentou significativamente a conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 . O autor relatou que o melhor resultado obtido foi o do sistema com 20% de ferro, com uma conversão de 85 % para o NO e 81 % para o CO. Melo (2011), estudou o comportamento catalítico do sistema $\text{SrSnO}_3\text{:Cu}$, e o melhor resultado obtido foi com 5% de cobre na estrutura, substituindo o estrôncio e o estanho, com uma conversão catalítica de 100% de NO a N_2 e 100% de CO a CO_2 .

Diante disto, o presente trabalho tem como proposta produzir e caracterizar catalisadores a base de $\text{SrSnO}_3\text{:Ni}$, com estrutura perovskita sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e suportar estes catalisadores sobre titânia, alumina, céria e zircônia para avaliar as propriedades dos sistemas catalisador/suportes.

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência do dopante nas propriedades estruturais e catalíticas das perovskitas SrSnO_3 , $\text{Sr}_{0,9}\text{SnNi}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$, e $\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ obtidas pelo método dos precursores poliméricos, não suportadas e suportadas em óxidos comerciais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os catalisadores $\text{Sr}_{0,9}\text{SnNi}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$, pelo método dos precursores poliméricos, determinando a influência da dopagem na estrutura cristalina das perovskitas;
- Testar os catalisadores puros, na redução catalítica de NO com CO;
- Caracterizar os catalisadores, após teste catalítico, determinando as mudanças ocorridas no material, correlacionando com a eficiência catalítica;
- Suportar o catalisador de maior eficiência, 10% em massa fase ativa/suporte, determinado previamente, usando a resina precursora, sobre TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 e Al_2O_3 , avaliando a influência do suporte na eficiência catalítica;
- Testar os quatro diferentes sistemas, na redução catalítica de NO com CO.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 REDUÇÃO DE NO COM CO

A literatura traz alguns materiais estudados na reação de redução de NO com CO, como zeólitas, metais nobres e alguns óxidos metálicos (HADJIIIVANOV *et al.*, 1996; SONG *et al.*, 2006; PARK *et al.*, 2004; VERMISOGLOU *et al.*, 2011; ZHU e THOMAS, 2009; POPLAWSKI *et al.*, 2000). Nesta reação de NO com CO, perovskitas contendo lantânio foram as mais investigadas (PARVULESCU *et al.*, 1998).

A mobilidade de oxigênio nas perovskitas desempenha papel importante na reação de redução de NO com CO e a literatura correlaciona a atividade catalítica com um defeito estrutural (vacância de oxigênio) que oferecem espaço e facilitam a adsorção do NO e a capacidade redox, mostrando que a geração de vacâncias favorece a ativação de O₂ e NO_x, enquanto que a mudança no estado de oxidação do cátion no sítio B promove o processo redox do catalisador, os quais quando combinados favoreceram a reação de NO com CO (ZHU *et al.*, 2005; DAI *et al.*, 2004). Assim, a escolha do cátion que vai ocupar o sítio B é importante na hora de projetar o catalisador. A atividade específica de catalisadores com estrutura perovskita contendo lantânio em geral, apresenta boa atividade para redução do NO e oxidação do CO como: LaFeO₃, LaCoO₃, LaMnO₃, LaFe_{1-x}Co_xO₃, La_{1-x}Sr_xAl_{1-2y}Cu_yRu_yO₃, LaNiO₃.

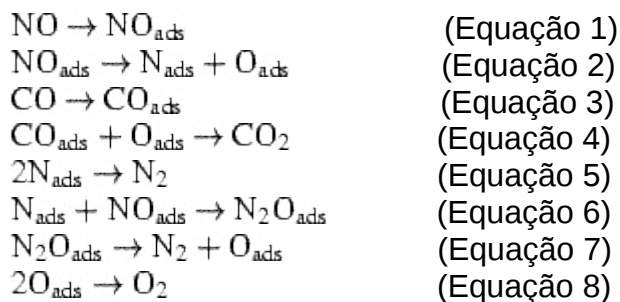
Alguns fatores determinantes que controlam a adsorção sobre as perovskitas são a energia da ligação B-O e a eletropositividade do cátion que ocupa o sítio A, observando também concentração e a temperatura do gás (HODJATI *et al.*, 2000; PEÑA; FIERRO, 2001; ZHU *et al.*, 2005).

A Tabela 1 mostra a atividade de algumas perovskitas para a conversão de NO em N₂.

Tabela 1 - Atividade de algumas perovskitas para conversão de NO em N₂ (Condições: NO + O₂) (FRITZ e PITCHON, 1997).

Catalisador	Conversão em nitrogênio (%)
LaAlO ₃	14
La _{0,8} Sr _{0,2} AlO ₃	21
LaAl _{0,9} Mg _{0,1} O ₃	14
LaAl _{0,95} Cu _{0,05} O ₃	3
LaAl _{0,99} Co _{0,01} O ₃	3
SrSnO ₃	8
CaSn _{0,8} Co _{0,2} O ₃	3
CaTiO ₃	11
CaTi _{0,8} Fe _{0,2} O ₃	0

Alguns mecanismos são apresentados na literatura que indicam que a primeira etapa desta reação é a adsorção do NO e posterior dissociação em nitrogênio e oxigênio atômico. Consequentemente a saída destes átomos deixa os sítios livres para outra adsorção. A redução de NO com CO também pode ocorrer com formação de N₂O como intermediário da reação de acordo com os mecanismos abaixo (LADAVOS *et al.*, 1993; LEONTIOU *et al.*, 2003).



O grupo de pesquisa do LACOM vem investigando a atividade do SrSnO₃ na redução de NO com CO e os autores concluíram que as vacâncias de oxigênio têm papel fundamental neste tipo de reação envolvendo esta perovskita (NASCIMENTO, 2007; VIEIRA, 2011; MELO, 2011).

3.2 ESTRUTURA DA PEROVSKITA

Um grande número de cerâmicas de fórmula ABX_3 , onde A e B são cátions de diferentes tamanhos, tem seu nome derivado do mineral específico titanato de cálcio ($CaTiO_3$), conhecido como Perovskita, descoberta em 1830. Seu descobridor, o geólogo Gustav Rosa, nomeou tal mineral em homenagem ao mineralogista *Count Lev Aleksevich Von Perovski* (NASCIMENTO, 2007; MELO, 2007).

Os compostos mais numerosos e interessantes com a estrutura perovskita são os óxidos mistos, com fórmula geral ABO_3 e grupo espacial $Pm3m$ para estrutura cúbica (PEÑA e FIERRO, 2001). Os sítios A (cátion de raio iônico maior) dodecacoordenados podem ser ocupados por terras-raras, alcalinos terrosos e alcalinos (K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} , Nd^{3+}) ou outros íons que se encaixem neste sítio; os sítios B (cátion de raio iônico menor) hexacoordenados (octaedros) são usualmente ocupados com cátions metálicos de transição (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Mn^{4+} , Pb^{4+} , Nb^{5+}) sendo o Sn^{4+} no presente trabalho; e X pode ser um óxido (os mais estudados), um haleto, um carbeto, um nitreto ou um hidreto (GASPAROTTO *et al.*, 2003; LEMOS *et al.*, 2005; LIMA e ASSAF, 2007; SANTOS *et al.*, 2011; FENG *et al.*, 2008; SOARES *et al.*, 2007; VERMA e JINDAL, 2009). Assim, os cátions no sítio A podem ser monovalentes, divalentes ou trivalentes, enquanto os cátions no sítio B podem ser pentavalentes, tetravalentes ou trivalentes (BEURMANN *et al.*, 2003; SILVA, 2004). Esta estrutura permite acomodar uma grande variedade de íons metálicos e tem uma capacidade incomum para aceitar diferentes tipos de defeitos (ALIFANTI *et al.*, 2004).

A estrutura cristalina geral da perovskita ABO_3 está ilustrada na Figura 1, mostrando os íons na posição para formação de uma estrutura cúbica ideal da perovskita.

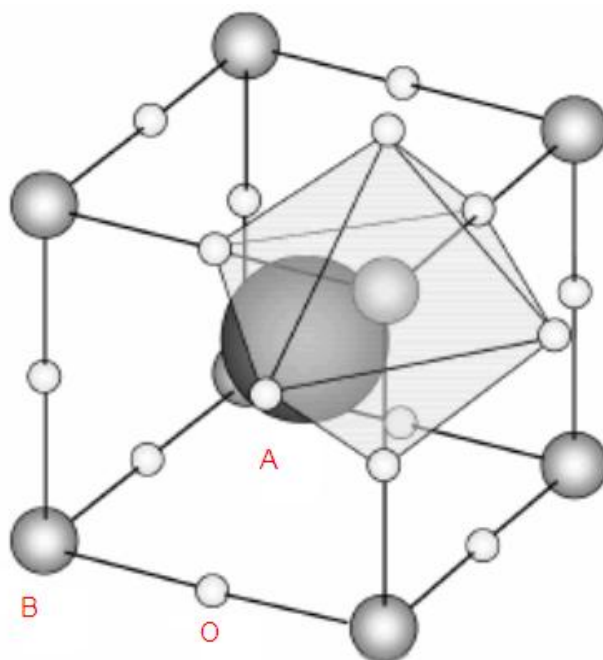


Figura 1 - Estrutura cristalina da perovskita cúbica ABO_3 (SILVA *et al.*, 2007).

Como pode ser observado na estrutura em três dimensões (Figura 1), os cátions apresentam-se em uma simetria cúbica, e os íons oxigênios em um octaedro, com o cátion A ocupando o centro da célula unitária e o cátion B os vértices. Parte das perovskitas apresenta distorções na estrutura cúbica ideal, formando redes romboédricas, ortorrômbicas e tetragonais, tendo como causas básicas o efeito Jahn-Teller e/ou inclusão de íons com diferentes raios iônicos no sítio A e pelo deslocamento dos íons nos sítios B. Estes efeitos por sua vez podem aparecer combinados ou separadamente (NASCIMENTO, 2007).

A formação dos óxidos do tipo perovskita só ocorre quando a relação entre os raios dos íons metálicos envolvidos obedece ao fator de tolerância t . Este fator define a estabilidade da perovskita e deve estar entre 0,75-1,0 (TANABE e ASSAF, 2009), sendo que a estrutura cúbica ideal aparece para valores de t próximos a 1 e em altas temperaturas (PEÑA e FIERRO, 2001) podendo sofrer distorções a partir da estrutura ideal cúbica (que corresponde ao ângulo Sn – O – Sn de 180°). Quando o fator de tolerância diminui, $t < 1$, os ângulos Sn – O – Sn começam a diminuir e se tornam menores que 180° . Este fator pode ser calculado pela equação 9, com erro médio próximo de 0,63% (FENG *et al.*, 2008).

$$t = \frac{Ra+Rb}{\sqrt{2(Ra+Rb)}} \quad \text{(Equação 9)}$$

Nesta equação, R representa o raio dos íons, a e b (ou do oxigênio) obedecendo aos valores acima mencionados para haver formação da estrutura perovskita. Vale ressaltar que esta relação entre os íons não é o único determinante para formação de tal estrutura, deve ser considerada também a eletronegatividade dos íons.

As perovskitas são estáveis podendo haver substituição parcial e não estequiométrica dos cátions A e B sem perda de estrutura, gerando uma enorme quantidade de materiais do tipo $A_{x-1}A_xB_{y-1}B_yO_{3\pm\delta}$, onde δ representa o excesso ou deficiência de oxigênio devido à não-estequiometria destas espécies (BARNABÉ *et al.*, 2004; LADAVOS e POMONIS, 1997). A substituição destes cátions acarreta na formação de propriedades importantes na estrutura deste composto (vacâncias aniônicas ou catiônicas), que são geralmente associados a propriedades físicas e químicas do material, podendo favorecer o transporte de íons dentro da estrutura (TANABE e ASSAF, 2009).

Estes óxidos têm ampla aplicação na indústria devido sua alta estabilidade térmica juntamente com as propriedades condutoras ($SrSnO_3$), isolante ($SrTiO_3$), ferroelétricas ($KNbO_3$, $BaTiO_3$, $PbZr_xTi_{1-x}O_3$), ferromagnética ($La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, $SrRuO_3$), piezoelétrica ($BaTiO_3$), supercondutora ($YBa_2Cu_3O_7$), catalítica ($LaMnO_3$) e alguns sistemas podem apresentar propriedades fotoluminescentes ($Ca(Zr,Ti)O_3$) (ARAÚJO e EIRAS, 2001; BHALLA *et al.*, 2000; CAVALCANTE, 2008; LI *et al.*, 2011; LIU. *et al.*, 2011; SINGH e NATH, 2011) e fotocatalíticas ($SrSnO_3$) (ZHANG *et al.*, 2006; CHEN e YE, 2007).

Nos últimos anos, os óxidos do tipo perovskita têm sido reconhecidos como catalisadores ativos, em substituição aos metais nobres, para uma variedade de reações, uma vez que seus íons podem ser trocados por outros, que apresentem boa atividade e seletividade. A aplicação destes óxidos como catalisadores teve início em 1970 por Meadowcroft para redução eletroquímica de oxigênio usando ($LaCoO_3$), e em 1972, (VOORHOEVE *et al.*, 1972) descreveram a atividade catalítica dos sistemas $RE_{1-x}Pb_xMnO_3$ e $RECoO_3$, onde RE (Rare Earth), na oxidação de monóxido carbono para tratamento catalítico no escape de automóveis. Desde então, estes óxidos ganharam a

atenção no tocante a pesquisa para este tipo de reação, dado seu bom desempenho.

Outros processos envolvendo a aplicação destes óxidos são: reação de redução de NO com CO (LEONTIOU *et al.*, 2004; ZHANG *et al.*, 2006), oxidação de CO e hidrocarbonetos (CIAMBELLI *et al.*, 2002; CIMINO *et al.*, 2002; SPINICCI *et al.*, 2003), tratamento dos gases de exaustão, redução de óxido nítrico com propeno (LEONTIOU *et al.*, 2004), combustão de metano (LADAVOS *et al.*, 2009; YI *et al.*, 2005).

3.2.1 Estanato de Estrôncio (SrSnO_3)

De acordo com Mizoguchi *et al.* (2004) as estruturas do estanato de bário (BaSnO_3), de estrôncio (SrSnO_3) e de cálcio (CaSnO_3) são perovskitas. Os compostos SrSnO_3 e CaSnO_3 apresentam cubos distorcidos, devido às inclinações de seus octaedros, gerando uma estrutura ortorrômbica e grupo espacial Pbnm. Nestes, o ambiente do Sn^{4+} é mantido e os arranjos tridimensionais dos octaedros também são preservados, porém as inclinações geram mudanças no ambiente do cátion A (Ba, Sr ou Ca). Estes estanatos são materiais importantes para a indústria eletrônica, devido as suas propriedades dielétricas com algumas de suas aplicações em capacitores termicamente estáveis, sensores de umidade, sensores de gases como óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO) e vapor de água (CERDÀ *et al.*, 2002; LAMPE *et al.*, 1995; JAYARAMAN *et al.*, 1996). A estrutura abaixo demonstra o cátion de estanho ocupando o sítio B, formando *clusters* octaédricos $[\text{SnO}_6]$ com os íons O^{2-} e os cátions de estrôncio formando *clusters* dodecaédricos $[\text{SrO}_{12}]$ no sítio A, entre oito octaedros.

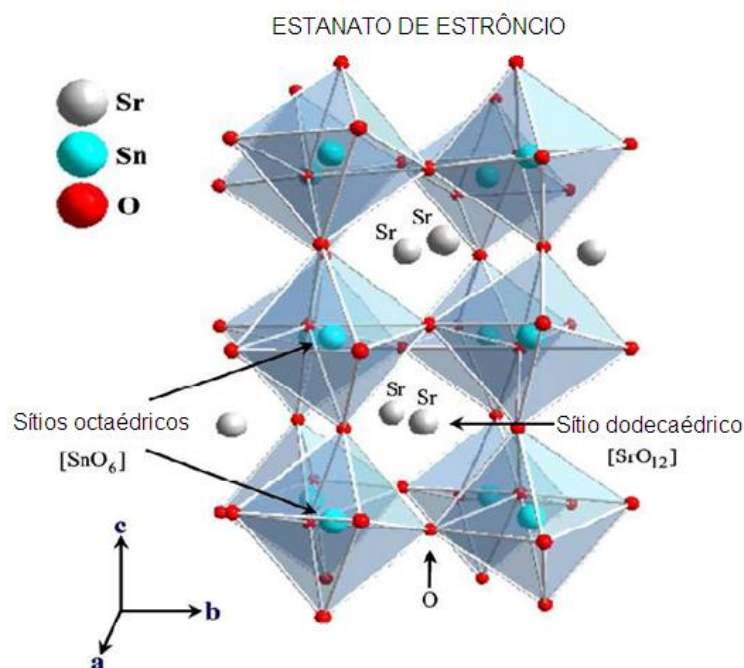
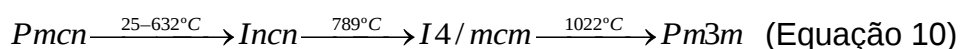


Figura 2 - Estrutura ortorrômbica do SrSnO₃ (Pbnm). Adaptado de Bohnemann *et al.* (2009).

Este tipo de distorção refere-se comumente a uma distorção octaédrica, que é muito comum em perovskitas, segundo Mizoguchi *et al.*, 2004. Para Deepa *et al.* (2011) o estanato de bário, BaSnO₃, tem estrutura perovskita cúbica ideal com grupo espacial Pm3m, com ângulo de 180° nas ligações estanho oxigênio estanho (Sn-O-Sn). O estanato de estrôncio, SrSnO₃, tem uma estrutura distorcida da cúbica, ortorrômbica, com grupo espacial Pbnm. Estas distorções a curto alcance desorganizam a estrutura, gerando diferentes propriedades catalíticas nestes materiais (GREEN *et al.*, 2000; NASCIMENTO *et al.*, 2008).

A literatura reporta as transições de fase do SrSnO₃ de ortorrômbica para tetragonal e de tetragonal para cúbica, variando a temperatura, a dopagem ou ambos. A existência de transições estruturais no SrSnO₃ com o aumento da temperatura é observada em três temperaturas, referentes à ortorrômbica, à tetragonal e à cúbica, estas por sua vez indicam o grau de ordem e desordem no material, conforme representado na equação 10 (MOUSSA *et al.*, 2001; GLERUP *et al.*, 2005).



Os estanatos de cálcio, estrôncio e bário despertam interesse dos pesquisadores, devido as suas propriedades físico-químicas, importantes para

reações catalíticas. Estes materiais, ASnO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$ e Ba), apresentam boa atividade catalítica, despontando como promissores em processos de oxidação de poluentes, como por exemplo, NO (HODJATI *et al.*, 2000). De acordo com os estudos deste mesmo autor, entre os estannatos (Ba, Sr e Ca), o BaSnO_3 teve melhor desempenho seguido do SrSnO_3 na captura de NO_x . A explicação para tal reatividade pode estar ligada à eletropositividade do cátion no sítio A ($\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca}$). Alguns trabalhos são encontrados na literatura relatando a síntese de estannatos de metais alcalinos terrosos puros e dopados, com poucos fazendo aplicação em catálise, especificamente na remoção de NO .

3.2.2 Métodos de síntese para obtenção do SrSnO_3

Os métodos de síntese de materiais estão ligados ao custo benefício destes e são determinantes para as características que se quer obter. Assim, um mesmo material pode apresentar diferentes propriedades, a partir da mudança da rota de síntese. Alguns parâmetros como área superficial, facilidade de incorporação de íons no catalisador que possam melhorar a atividade e seletividade podem ser facilmente trabalhados, influenciando na dispersão da espécie ativa e na estequiometria do oxigênio, bem como no estado de oxidação dos cátions, uma vez escolhido o método de síntese adequado para tal. Vale ressaltar que o método de síntese deve ser reprodutível.

A síntese do SrSnO_3 é reportada na literatura por diversos métodos podendo citar o hidrotermal (BOHNEMANN *et al.*, 2009; LU *et al.*, 2004), co-precipitação e combustão (WANG *et al.*, 2007), reação no estado sólido (AZAD *et al.*, 1999; ZHANG *et al.*, 2006; MIZOGUCHI *et al.*, 2004; MOUNTSTEVENS *et al.*, 2003), sol-gel (AZAD *et al.*, 2000) e precursores poliméricos (ALVES *et al.*, 2009). Estes métodos apresentam vantagens e desvantagens.

A reação no estado sólido é a mais comum na preparação destes materiais, que parte de uma mistura estequiométrica dos óxidos homogeneizados em um moinho, sendo calcinado em altas temperaturas. Conforme mencionado, este método tem suas desvantagens, podendo levar à formação de fases secundárias, tamanhos de partículas variadas e a alta temperatura de calcinação acarreta em perda da estequiometria, por

volatilização e sinterização, havendo assim, redução de área superficial (KAKIHANA e YOSHIMURA, 1999)

O método Pechini deriva-se do sol-gel, tendo sido desenvolvido em 1967 (TAI e LESSING, 1992). Este método fundamenta-se na obtenção de poliésteres a partir de citratos, levando à formação de quelatos entre os cátions metálicos, dissolvidos em água a partir de seus sais (cloretos, carbonatos e nitratos, por exemplo) com um ácido carboxílico, podendo ser o ácido cítrico, que leva a uma reação de poliesterificação usando um poliálcool, etileno glicol, promovendo a polimerização (TAI e LESSING, 1992). A resina formada é aquecida a aproximadamente 300 °C quebrando o polímero, queimando parte da matéria orgânica, levando a formação de um precursor semicarbonizado. Os tratamentos térmicos subsequentes favorecem a eliminação de material orgânico bem como a formação da fase desejada, neste caso a perovskita. (POPA e CALDERON, 2009; CARREÑO *et al.*, 2002). A Figura 3 demonstra algumas reações envolvidas no método dos precursores poliméricos.

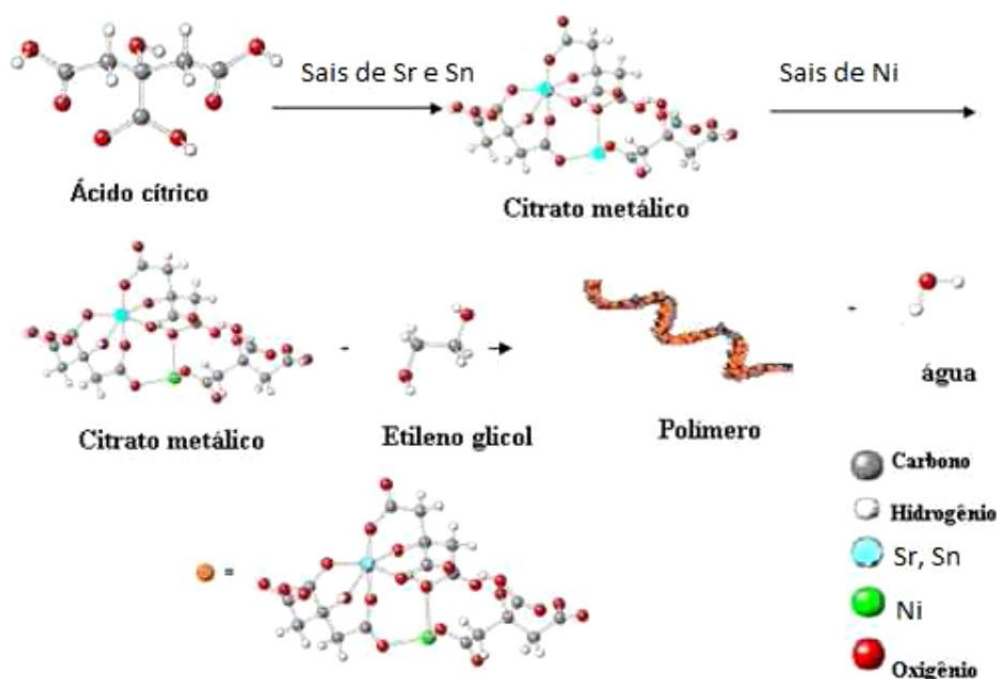


Figura 3 - Esquema representativo das reações envolvidas no método dos precursores poliméricos (MARINHO, 2011).

As vantagens deste método estão centradas em:

- as temperaturas de síntese são mais baixas quando comparadas com os métodos convencionais, a exemplo das reações no estado sólido;
- homogeneidade química dos multicomponentes em escala atômica;

- controle da estequiometria de sistemas complexos;
- facilidade na obtenção e processamento de pós cerâmicos com partículas finas;
- reprodutibilidade (GASPAROTTO *et al.*, 2003).

Apesar das vantagens mencionadas, este método apresenta como desvantagem, a geração de matéria orgânica, que deve ser eliminada na decomposição do polímero, uma vez que esta pode levar à formação de fases secundárias (MELO *et al.*, 2007).

3.3 SUPORTES CATALÍTICOS

Na catálise heterogênea é possível encontrar, catalisadores não suportados e suportados (impregnados em um suporte). Nos meios reacionais estes catalisadores suportados são constituídos de uma fase ativa dispersa em um suporte química e termicamente estável. Nos óxidos com estrutura perovskita, no intento de aumentar sua área superficial, assim como a resistência mecânica, fazer a dispersão sobre um suporte é uma boa alternativa, mas a reação entre a fase ativa e o suporte pode levar à formação de fases indesejáveis (SANTOS, 2007; BURCH *et al.*, 2001).

O suporte catalítico tem sido assunto de novas pesquisas no sentido de obter matérias com características requeridas em termos de uniformidade no tamanho das partículas, na forma, na morfologia, na estrutura física e na pureza química. Deve-se levar em consideração, no entanto, a ocorrência de interações com o suporte a ser utilizado, pois estas interações podem alterar significativamente as propriedades catalíticas da fase suportada. Logo, o suporte não somente deve ter uma elevada área superficial, mas precisa ter características que não prejudiquem a formação da perovskita e nem as suas propriedades catalíticas (SANTOS, 2007).

Nos materiais usados como suporte optou-se pela alumina, titânia, céria e zircônia.

3.3.1 Dióxido de titânio (TiO₂)

Dióxido de titânio (TiO₂) é extensivamente estudado devido a suas propriedades fotocatalíticas, catalíticas, eletrônicas e ópticas. O TiO₂ apresenta três polimorfos comuns: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal), e bruquita (ortorrômbico). A bruquita é uma fase que ocorre naturalmente, assim como as outras, sendo extremamente difícil de sintetizar. A titânia normalmente passa da anatase para a fase rutilo na faixa de temperatura entre 600 e 700°C (HU *et al.*, 2003). O polimorfo mais estável é o rutilo, mas a anatase tem apresentado uma maior atividade fotocatalítica do que o rutilo para diversas reações. Essa atividade pode estar relacionada com diferenças na estrutura ou na superfície geométrica, eletrônicas ou ambas dos dois polimorfos (HERMAN *et al.*, 2000; BERSANI *et al.*, 1998; YAN *et al.*, 2004).

A titânia é reconhecida como um pigmento em tintas e também em esmaltes para cerâmica e devido a suas propriedades fotocatalíticas, catalíticas, suportes para catalisadores, propriedades eletrônicas e ópticas sendo utilizado na produção de eletrodos, capacitores e células solares, por ser um bom sensor de umidade monóxido e dióxido de carbono, monóxido de nitrogênio, dióxido de enxofre, amônia e na desoxigenação de moléculas em reações orgânicas (LINSEBIGLER *et al.*, 1995). Há relatos que este óxido foi utilizado em diversas reações fotoquímicas como a conversão de energia solar, fotossíntese de aminoácidos, fotodecomposição de compostos aromáticos e esterilização fotocatalítica da água (SAKAI *et al.*, 1994; SURESH *et al.*, 1998).

3.3.2 Óxido de alumínio (Al₂O₃)

O óxido de alumínio (Al₂O₃) é um composto químico de alumínio e oxigênio, também conhecido como alumina, sendo o principal componente da bauxita. A γ -Al₂O₃ apresenta elevada área superficial, é extensamente utilizada nos processos de hidrotreatamento dos derivados de petróleo (hidrodenitrogenação e hidrodessulfurização), na síntese da amônia, no hidrocrackeamento, e na reforma do petróleo, entre outros. A sua larga aplicabilidade é devido a sua alta área superficial. Alumina é uma cerâmica amplamente utilizada devido às suas propriedades como boa estabilidade

química, alta dureza e resistência ao desgaste em altas temperaturas, menor custo e capacidade de interagir com a fase ativa (CHENG *et al.*, 1996; LABHSETWAR *et al.*, 2001; ARUNA *et al.*, 2011). A alumina pode ser usada como suporte de catalisadores por ser considerada um material de baixo custo de produção, possui propriedades ácidas e básicas moderadas, elevada área específica, estabilidade térmica elevada e pela facilidade controlar suas propriedades textura (BERGAMASCHI, 2005).

A aproximadamente 800°C este material começa a sofrer redução na sua área, dada à eliminação de microporos, havendo transição da fase γ -alumina para a fase α -alumina, que apresenta menor área superficial (SCHAPER *et al.*, 1983; SANTOS, 2007).

3.3.3 Dióxido de cério (CeO₂)

O dióxido de cério (CeO₂) tem estrutura tipo fluorita, sendo cúbica de face centrada, na qual o íon metálico está cercado por oito ânions O²⁻, que formam os vértices do cubo. Esta estrutura cristalina é relativamente aberta o que a torna susceptível a um elevado grau de desordem atômica que pode ser introduzida tanto por dopagem como por processos de redução ou oxidação. Quando o cristal é dopado por impurezas de íons di ou trivalentes ocorre a promoção de alta concentração de vacâncias de oxigênio. Com isso, o CeO₂ (céria) é um condutor elétrico misto, isto é, condutor eletrônico e iônico e a condutividade eletrônica é proporcional à temperatura e à pressão parcial de oxigênio (CROCHEMORE e SOUZA, 2009; CATALUÑA *et al.*, 2001).

Os catalisadores a base cério são amplamente utilizados nos sistemas de controle de poluição gasosa associados a motores de forma a reduzir os NO_x, e simultaneamente a oxidar o CO e hidrocarbonetos. Recentemente, a ceria tem sido empregada como catalisador na redução catalítica seletiva (SCR) de NO_x por hidrocarbonetos onde alguns estudos são dedicados ao comportamento de adsorção / dessorção de NO e NO₂ na ceria (AZAMBRE *et al.*, 2009). A atuação do óxido de cério na oxidação de CO envolve a participação do oxigênio da rede versus vacância de oxigênio (CATALUÑA *et al.*, 2001).

3.3.4 Dióxido de zircônio (ZrO_2)

O dióxido de zircônio (ZrO_2) é também conhecido como zircônia, composto sólido de cor branca, cristalino, altamente refratário, com ponto de fusão de aproximadamente 2700 °C, encontrado na natureza como um mineral chamado de badeleíta. A temperatura e pressão ambiente, a estrutura estável é a monoclínica, que sofre uma transformação em torno de 1100 °C, passando tetragonal e em 2300 °C se transforma na cúbica, estável até o ponto de fusão de 2700 °C, liquefazendo a partir desta temperatura (STACHS *et al.*, 1997; KURANAGA *et al.*, 2005).

Desta forma, este material quando utilizado como suporte estrutural apresenta excelentes propriedades, tais como resistência a altas temperaturas, resistência química e boa resistência mecânica. As atividades catalíticas podem ser baseadas na própria zircônia ou na adsorção superficial de metais nesse óxido. Portanto a zircônia na forma porosa pode ser uma alternativa bem sucedida como material a ser usado como suporte catalítico devido à alta atividade para conversão de combustíveis e por suas propriedades como trocador ácido-base e capacidade de armazenar oxigênio. Nesse sentido, reação de oxidação e sistemas catalíticos para gases de exaustão em automóveis foram aceleradas pela adição de zircônio, óxidos metálicos ou perovskitas como fase ativa (ARATA *et al.*, 1990; TANABE e YAMAGUCHI, 1994; CIMINO *et al.*, 2002).

METODOLOGIA

4 METODOLOGIA

Nesta parte do trabalho é descrito o procedimento experimental, os reagentes utilizados nas sínteses e as técnicas de caracterizações dos materiais que foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) e em outros grupos de pesquisas.

4.1 REAGENTES UTILIZADOS

Os reagentes precursores utilizados na síntese do estanhoato de estrôncio puro (SrSnO_3) e dopado com 10 % de níquel ($\text{SrSnO}_3\text{:Ni}$) estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Precursores utilizados na síntese dos compostos de SrSnO_3 .

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

Na síntese do estanhoato puro e dopado com 10 % de níquel, utilizou-se o método dos precursores poliméricos, através de duas etapas, na primeira a preparação do citrato de estanho e na segunda a preparação dos materiais na forma de pó, que serão descritas em seguida.

4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES NÃO SUPORTADOS

4.2.1 Preparação do Citrato de Estanho

Com o auxílio de um béquer com água destilada e agitação constante, com a temperatura próxima dos 70°C , adicionou-se 341 g de ácido cítrico. Após completa dissolução do ácido cítrico foi dissolvido 100 g do cloreto de

estanho dihidratado, estequiometricamente. A relação entre o cloreto de estanho dihidratado e o ácido cítrico foi de 1 mol para 3 mols, respectivamente.

Seguindo a reação, foi dado um choque térmico na solução, imergindo o béquer parcialmente em um recipiente contendo gelo, no intento de facilitar a precipitação do citrato de estanho.

A adição de aproximadamente 17 mL de hidróxido de amônio foi necessária para formação do precipitado, que foi lentamente adicionado com o auxílio de uma bureta. Nesta etapa, foi necessário o controle rigoroso do pH, o qual deveria permanecer menor ou igual a 3 para evitar a formação de Sn(OH)_4 . Com a formação do precipitado branco, citrato de estanho, a solução foi armazenada na geladeira. A relação entre o cloreto de estanho dihidratado e o hidróxido de amônio foi de 1 para 1 mol.

O citrato de estanho foi “lavado” várias vezes com água destilada, sempre trocando o líquido sobrenadante, para a eliminação do cloreto. Para confirmar a eliminação desse cloreto foi realizado o teste de cloreto, utilizando-se um pouco do líquido sobrenadante e acrescentando algumas gotas de nitrato de prata (AgNO_3). Também foi realizado, após a síntese, a análise do SrSnO_3 por EDS e este não indicou pico referente ao cloro, confirmando a eliminação do cloreto na lavagem. 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 no dessecador.

O método de preparação do citrato de estanho está representado na forma de fluxograma, na Figura 4.

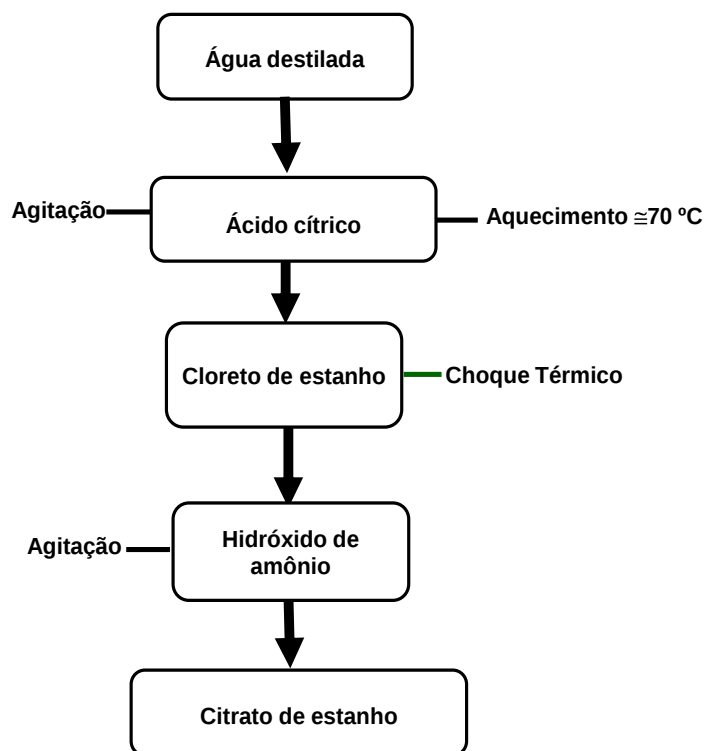


Figura 4 - Fluxograma de preparação do citrato de estanho.

4.2.2 Obtenção do SrSnO_3 e $\text{SrSnO}_3\text{:Ni}$

A obtenção destes sistemas foi pelo método dos precursores poliméricos.

Uma solução de citrato de estrôncio foi previamente preparada. Uma segunda solução foi preparada usando-se citrato de estanho e ácido nítrico e depois se adicionou a primeira solução à segunda e etilenoglicol. Nos sistemas com o dopante Ni^{2+} , foi preparada em uma segunda solução, de citrato de níquel, e adicionado na solução.

A relação estequiométrica entre o ácido cítrico: metal foi de 3:1 em mol e entre ácido cítrico:etileno glicol foi de 60:40 em massa. Todos os processos de preparação de citratos ocorreram sob agitação constante e temperatura de aproximadamente 70 °C.

O citrato de estanho foi solubilizado em um pequeno volume de ácido nítrico e depois os citratos de estrôncio e níquel (previamente preparados) foram misturados ao citrato de estanho, solubilizado. 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, 4868	8, 3210	-----	26,04
$\text{Sr}_{0,9}\text{SnNi}_{0,1}\text{O}_3$	9, 7004	7, 5751	1, 1566	27,57
$\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$	8, 8397	8, 5222	1, 1711	27,91
$\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$	9, 3100	8, 0780	1, 1685	27,82

*quantidade em gramas; ** quantidade em mililitros.

A solução foi aquecida até 90 °C, com uma taxa de 10 °C a cada 10 minutos, 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 razão de aquecimento de 10 °C por minuto em um forno tipo mufla, objetivando a formação do pó precursor, constituído por um material semicarbonizado. O precursor foi desagregado com o auxílio de um almofariz e em seguida foi passado em uma peneira de 100 mesh.

Os precursores foram moídos em meio alcoólico, 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 rampa de aquecimento de 1 °C por minuto em atmosfera de oxigênio. O pó resultante foi 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 por minuto em forno tipo mufla. Após estas etapas de calcinação, as amostras foram passadas em peneira de 200 mesh e realizadas as caracterizações por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho (IR), espectroscopia Raman, área superficial por BET e espectroscopia UV-visível. A Figura 5 ilustra o fluxograma de obtenção dos pós $\text{SrSnO}_3\text{:Ni}$.

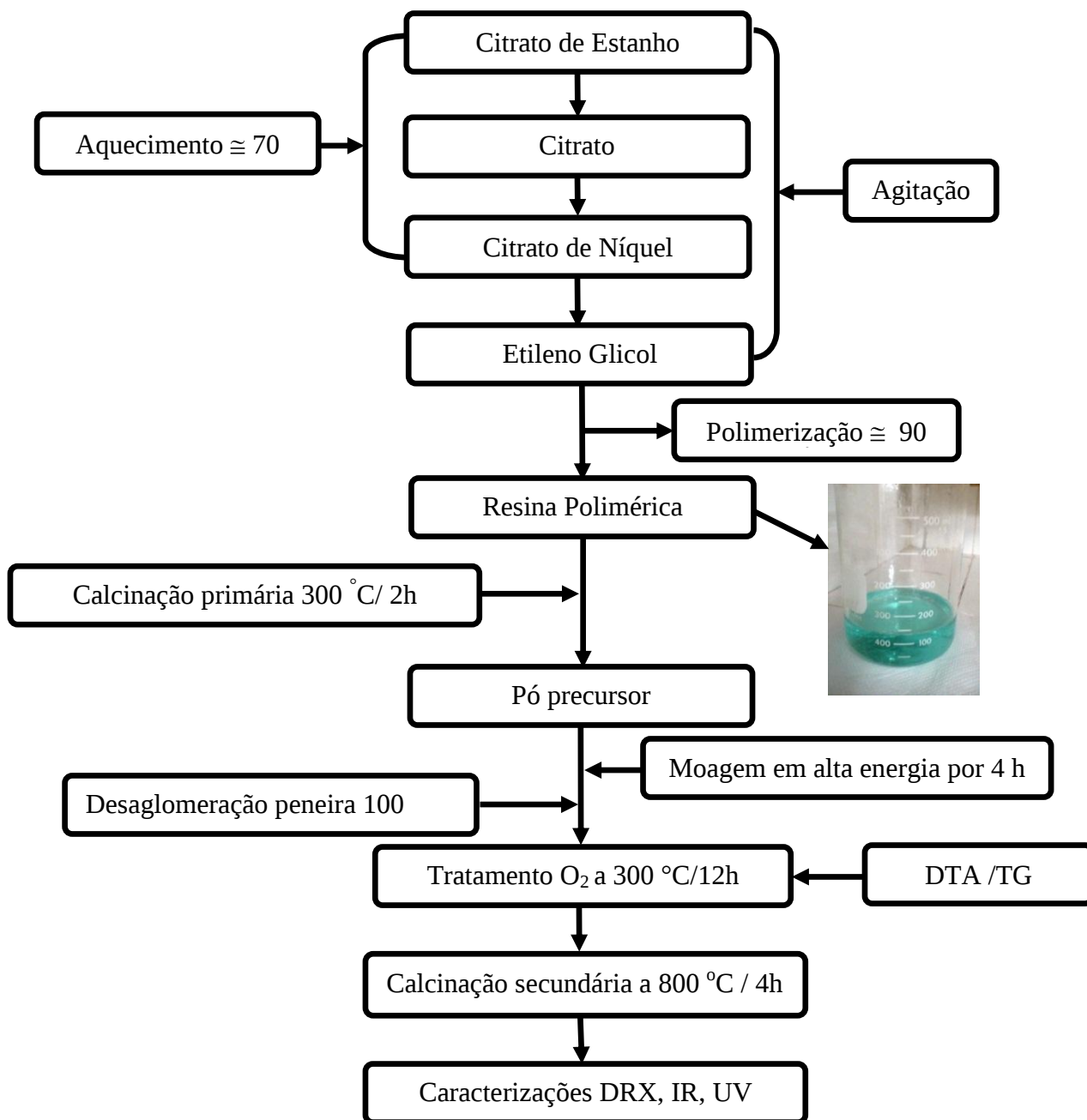


Figura 5 - Fluxograma de preparação dos sistemas $\text{SrSnO}_3\text{:Ni}$ pelo método dos precursores poliméricos.

4.2.3 Impregnação do $\text{SrSnO}_3\text{:Ni}$ sobre os suportes

Os suportes utilizados neste trabalho são óxidos comerciais de titânio (TiO_2 , anatase, Evonik: 99,5%), de alumínio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, gama-alumina, Porocel: 95,0%), de cério (CeO_2 , céria, Aldrich: 99,9%) e de zircônio (ZrO_2 , zircônia, Aldrich: 99,0%). Foi preparada uma resina, como descrito anteriormente, de

modo a obter no final, aproximadamente 0,5 g da perovskita, para preparar amostras com 10% fase ativa/suporte de catalisador suportado.

Após esta etapa, colocou-se 4,5 g de suporte em um balão de 50 mL onde aos poucos se adicionou a resina. A etapa subsequente, a secagem, ocorreu em um rotavapor, por aproximadamente 4 h. A secagem no rotavapor foi escolhida após um estudo comparativo com a filtração simples, em que um volume de aproximadamente 50 mL da resina foi misturado com suporte e filtrado e outra alíquota com mesmo volume de resina com suporte foi submetido à secagem no rotavapor e observado através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). A umidade remanescente foi removida em estufa, a aproximadamente 80°C durante 1 h. Esta rota foi repetida para os quatro suportes. As etapas seguintes consistiram em um tratamento em oxigênio por 12 h e posterior calcinação por 8 h em atmosfera de ar, conforme descrito anteriormente para os demais sistemas. Por fim, os sistemas foram passados em peneira de 200 mesh e caracterizados por difração de raios-X, infravermelho, BET, MEV, EDS e espectroscopia Raman.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.3.1 Análise Térmica

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento SDT2960 Simultâneo DSC-TGA da TA Instruments, em atmosfera de 100 mL.min⁻¹ de ar sintético. Nesta análise foi utilizado cadinho de alumina, razão de aquecimento de 10°C/min, massa da amostra de 10,0 ± 0,5 mg, em intervalo de temperatura de 25 a 1200 °C. O tratamento dos dados coletados foi realizado em programa TASYs.

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

O equipamento utilizado foi um espectrômetro UV-Vis, modelo UV-2550/120V, da marca Shimadzu, com comprimento de onda na região entre 190-900 nm. As amostras foram colocadas em uma cubeta circular e

prensadas. Os valores do gap de energia foram obtidos a partir dos espectros de absorbância, de acordo com o método de WOOD e TAUC (1972), ilustrado na Figura 6.

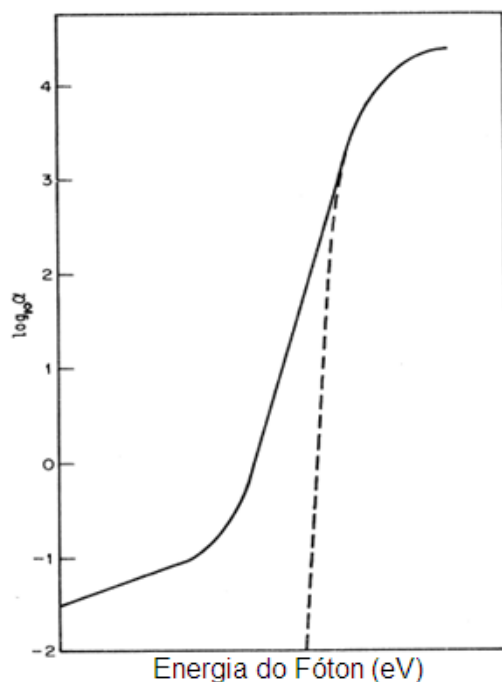


Figura 6 - Cálculo da energia do gap pelo método de WOOD e TAUC.

Neste modelo, o “gap” ótico é calculado a partir dos dados da região de maior energia, fazendo uma extrapolação da reta ajustada ao eixo das abscissas. A constante de absorção α pode ser descrita pela relação abaixo:

$$\hbar\omega\alpha \sim (\hbar\omega - E_g)^r \quad (\text{Equação 10})$$

onde a constante r é normalmente igual a 2 ou 3, $\hbar\omega$ é a energia do fóton e E_g é a energia do *gap* óptico (*gap* de Tauc).

4.3.3 Difração de Raios-X

Os difratogramas de Raios X foram obtidos utilizando um Difratorômetro, marca Shimadzu, modelo Lab X/XRD-6000, na faixa de $2\theta = 15 - 80^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de passo de 2,0 s, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre como fonte de radiação monocromática.

4.3.3.1 Parâmetros de rede

Os cálculos dos parâmetros de rede da célula unitária da perovskita foram calculados a partir da ficha JCPDS 77-1798, considerando os planos (200), (220), (312), (400) da simetria ortorrômbica. Foi utilizado o programa Rede 93, desenvolvido na Unesp – Araraquara.

4.3.3.2 Largura a meia altura (FWHM) e tamanho médio do cristalito

O tamanho médio do cristalito foi calculado a partir do pico de maior intensidade, referente ao plano de difração (200), utilizando o padrão externo de quartzo e a equação de Scherrer (Equação 11).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Equação 11})$$

Onde:

D = tamanho médio do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética, CuK α ;

θ = ângulo de difração;

β = largura a meia altura (FWHM) do pico de difração, em que se considera a Equação 12:

$$\beta^2 = (B^2 - b^2) \quad (\text{Equação 12})$$

Onde:

B = largura da meia altura (FWHM) dos picos da amostra;

b = largura da meia altura dos picos de um padrão. A largura a meia altura dos picos foi determinada usando o programa computacional PeakFit.

4.3.4 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

As bandas de infravermelho das matrizes sintetizadas foram obtidas em um espectrofotômetro, marca Bomem, modelo MB – 102, na região de 2000 a 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 400 a 240 cm^{-1} foi utilizado, aproximadamente 3 mg das amostras, dispersas em 2 gotas de óleo mineral (NUJOL) e colocadas em disco de Csl.

4.3.5 Espectroscopia RAMAN

As análises feitas por espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro inVia Raman Microscope – RENISHAW usando um laser de Ar - 20 mW - 518 nm com 100% da potência laser, em uma região de 100-1200 cm^{-1} para os sistemas não suportados. Os sistemas suportados foram obtidos no mesmo equipamento, porém, após um processo de otimização seguindo as condições abaixo, mencionadas na Tabela 4.

Tabela 4. Condições do Raman dos sistemas suportados.

Sistemas suportados	Condições
SrSnO ₃ /TiO ₂ e SrSn _{0,9} Ni _{0,1} O ₃ /TiO ₂	10% da potência do laser com 10 acumulações
SrSnO ₃ /Al ₂ O ₃ e SrSn _{0,9} Ni _{0,1} O ₃ / Al ₂ O ₃	100% da potência do laser com 10 acumulações
SrSnO ₃ /CeO ₂ e SrSn _{0,9} Ni _{0,1} O ₃ / CeO ₂	1% da potência do laser com 15 acumulações
SrSnO ₃ /ZrO ₂ e SrSn _{0,9} Ni _{0,1} O ₃ / ZrO ₂	-----

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

Para análise da morfologia das partículas e das características microestruturais dos pós, após as calcinações, fez-se uso de um microscópio eletrônico de varredura, marca ZEISS DSM, modelo – 940 A. As amostras

foram prensadas em vácuo para obtenção de pastilhas e recobertas com uma fina camada de ouro, no intento de garantir uma melhor condutividade dos elétrons. As análises foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) no Departamento de Engenharia Mecânica/CT da UFPB.

4.3.7 Área Superficial

As áreas superficiais destes materiais foram analisadas em um equipamento de modelo BELSORP II-MINI da marca BEL JAPAN através de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77k. As amostras passaram por um tratamento térmico inicial a 200°C por 2 h, em fluxo de nitrogênio, para remoção de possíveis gases adsorvidos nas amostras.

4.4 TESTE CATALÍTICO

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

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CATALISADORES NÃO SUPORTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento dos catalisadores não suportados antes do teste catalítico, assim como as caracterizações após o teste catalítico e os catalisadores suportados.

5.1.1 Caracterização dos Catalisadores

5.1.1.1 Análise térmica (TG/DTA)

Os precursores foram analisados por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), buscando avaliar a decomposição do precursor. As curvas termogravimétricas trazem informações sobre a estabilidade térmica das amostras. Na Figura 7 estão os resultados das análises térmicas para os diferentes precursores.

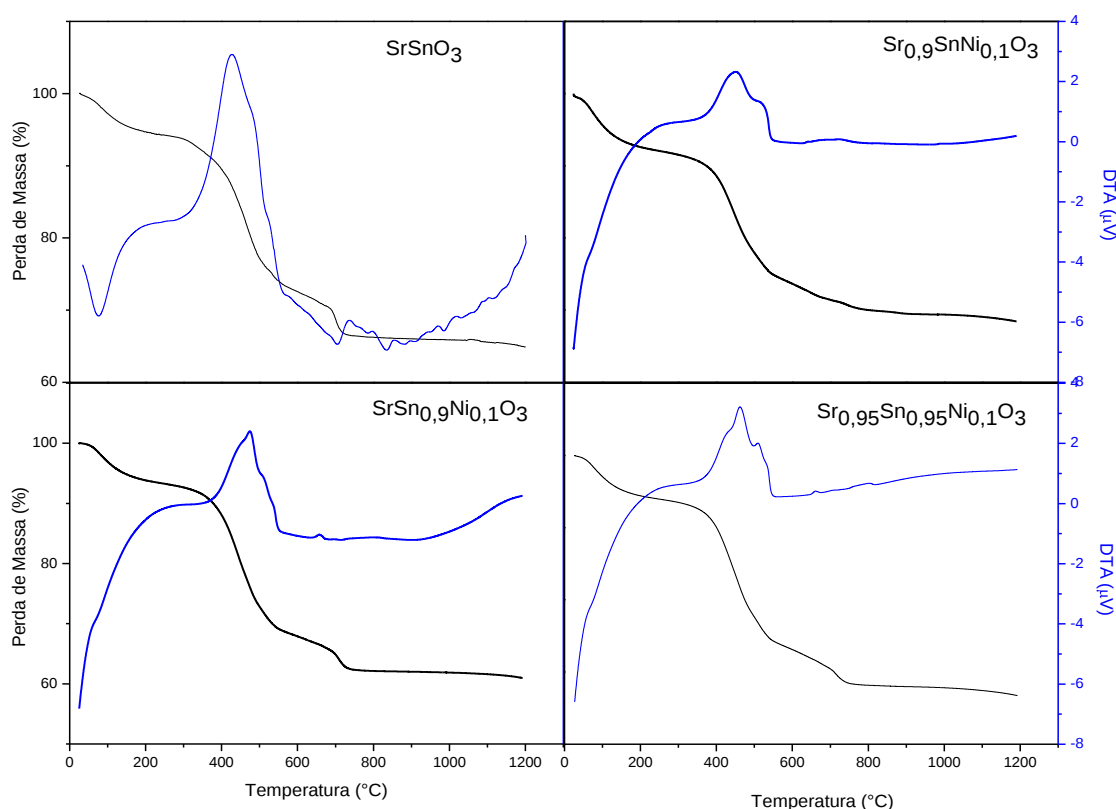


Figura 7 - Curvas de TG e DTA do precursor SrSnO_3 puro e dopado com níquel.

As curvas de TG/DTA (Figura 7) indicam que para o precursor do SrSnO_3 puro o material apresenta quatro etapas de decomposição térmica. A primeira é referente à eliminação de água e gases adsorvidos na superfície do material, com um pico endotérmico na curva de DTA em torno de 77 °C. A segunda é referente à combustão da matéria orgânica, característico do método dos precursores poliméricos, associada com o pico exotérmico na curva de DTA entre 250 e 650 °C (UDAWATTE *et al.*, 2000). A terceira é referente ao início da decomposição do carbonato, com um pico endotérmico na curva de DTA em torno de 730 °C. A quarta pode ser devido à decomposição dos vestígios de carbonato presente na amostra e foi associada com o pico endotérmico na curva de DTA em torno de 1000°C, conforme Deepa *et al.* (2011). A Tabela 5 abaixo apresenta os dados da análise térmica.

Tabela 5 - Resultados da decomposição térmica do precursor SrSnO_3 puro e dopado com níquel.

Temperatura (°C)	Variação de perda de massa (%)			
	SrSnO_3	$\text{Sr}_{0,9}\text{SnNi}_{0,1}\text{O}_3$	$\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$	$\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$
25 – 250	5,8	7,9	6,7	6,1
250 – 650	22,9	19,7	26,6	22,0
650 – 800	5,1	-	4,6	3,8
650 – 920	-	2,9	-	-
800 (920)* - 1200	1,3	1,0	1,1	1,4

*faixa de temperatura para o $\text{Sr}_{0,9}\text{SnNi}_{0,1}\text{O}_3$

Uma vez dopados com 10% de níquel, observa-se nas curvas de DTA (Figura 7) até dois picos exotérmicos referentes à eliminação da matéria orgânica (combustão). Estes resultados evidenciam que a presença de Ni^{2+} faz com que a quebra das cadeias carbônicas e outros grupos orgânicos no precursor ocorra de forma homogênea segundo Nascimento *et al.* (2008).

5.1.1.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-VIS)

As curvas de absorção na região do UV-vísivel possibilitam obter informações sobre o estado de oxidação e da localização dos íons na rede. A Figura 8, apresenta as curvas de absorbância na região do UV-visível

dos sistemas SrSnO_3 puro e dopado calcinados a 800°C .

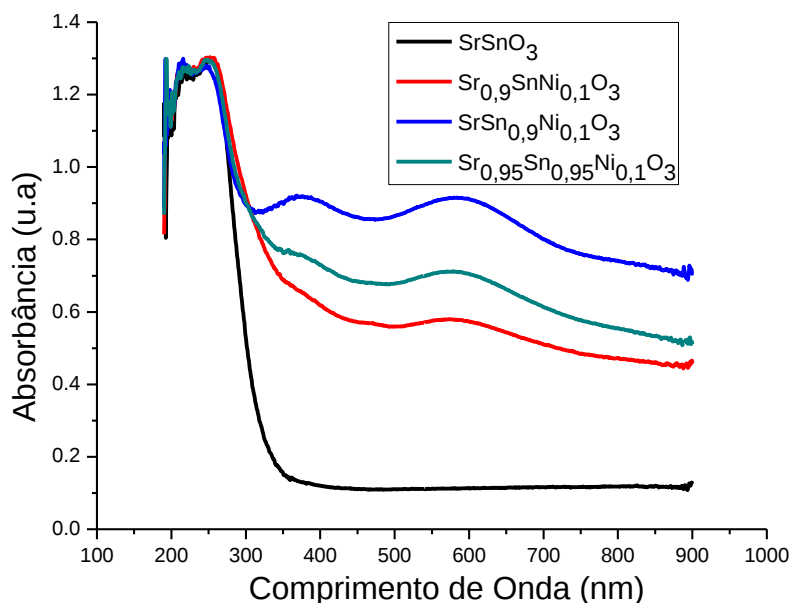


Figura 8 – Espectros de absorvância de UV-visível dos sistemas SrSnO_3 puro e dopado calcinados a 800°C .

Estes espectros (Figura 8) apresentam perfis semelhantes, com uma alta intensidade nas regiões entre 200 e 350 nm (região de menor comprimento de onda), enquanto que, entre 350 e 900 nm, o SrSnO_3 praticamente não absorve, sendo esta uma característica de materiais de coloração clara.

Apesar da semelhança entre eles, observa-se que o estanho puro apresenta apenas duas bandas de absorção, entre 206 e 280 nm que pode ser atribuído a $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ transição de transferência de carga para o Sn^{4+} , com íons em um ambiente octaédrico de acordo com Liu *et al.* (2006), enquanto que nos sistemas dopados observam-se quatro bandas, a primeira em torno de 210 nm, a segunda por volta de 250 nm, a terceira entre 320 e 450 nm (com menor intensidade nos sistemas $\text{Sr}_{0,9}\text{SnNi}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$) e a quarta entre 490 e 650 nm.

A baixa intensidade da banda de absorção entre 320 e 450 nm nos sistemas $\text{Sr}_{0,9}\text{SnNi}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ pode indicar uma menor concentração de níquel em sítio octaédrico, uma vez que, quando o níquel é direcionado para o lugar do estanho observa-se as bandas próximas de 380 e

em torno de 600 nm, que são atribuídas a Ni^{2+} em um sítio octaédrico de acordo com Sorli *et al.* (2004) e Dondi *et al.* (2006), conforme a Tabela 6.

Tabela 6 - Transições eletrônicas observadas para o NiO_6 .

Região (nm)	Transições permitidas
370-550	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$
500-900	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$
800-1400	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$

A análise dos resultados do UV-visível, utilizando o método de Wood e Tauc (1972), permite que se obtenha o “gap” ótico, onde este é calculado a partir dos dados da região de maior energia e assim avaliar a influência do dopante na ordem-desordem do sistema, partindo dos cálculos de energia do “gap”.

O estanato de estrôncio é um semicondutor com um *band gap* entre 3,0 e 4,0 eV (LIU *et al.*, 2011; MIZOGUCHI *et al.*, 2004). O “gap” das amostras calcinadas a 800 °C encontram-se na Tabela 7 e desses valores encontrados, percebe-se que o valor experimental do sistema SrSnO_3 puro está de acordo com a literatura.

Vale lembrar que a presença de fases secundárias no material (SrCO_3) influencia diretamente no cálculo do “gap” de energia.

Tabela 7 - Energia do “gap” calculado para o SrSnO_3 puro e dopado.

Amostras calcinadas a 800 °C	Gap experimental (eV)
SrSnO_3	3,7
$\text{Sr}_{0,9}\text{SnNi}_{0,1}\text{O}_3$	2,4
$\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$	2,9
$\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$	2,4

As distorções na rede do material podem ser causadas pelos defeitos, que podem ser gerados por dopantes e, estes podem gerar níveis intermediários na região do “gap” e facilitar a transição dos elétrons, reduzindo

o valor do “gap”, como observado para os sistemas dopados. Esta redução indica que os materiais estão mais desorganizados a curto alcance.

5.1.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

Esta análise permite avaliar o comportamento estrutural a longo alcance das amostras, dentro do seu limite de detecção. Não há picos referentes aos compostos de níquel, indicando que o níquel foi incorporado ao estanato. Os difratogramas de raios-X dos estanatos com estrutura perovskita são apresentados na Figura 9.

No difratograma pode-se observar a presença de picos referentes ao carbonato estrôncio (SrCO_3), em torno $25,3^\circ$, $36,2^\circ$, $47,2^\circ$ e $50,0^\circ$ onde a literatura assinala estes picos em torno de $25,3^\circ$, $36,3^\circ$, $44,0^\circ$ e $50,0^\circ$ (ALVES *et al.*, 2009).

Os sistemas apresentados neste trabalho (SrSnO_3 ; $\text{Sr}_{0,9}\text{SnNi}_{0,1}\text{O}_3$; $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$) tem como estrutura perovskita ortorrômbica como fase principal de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 77-1798 (ortorrômbica).

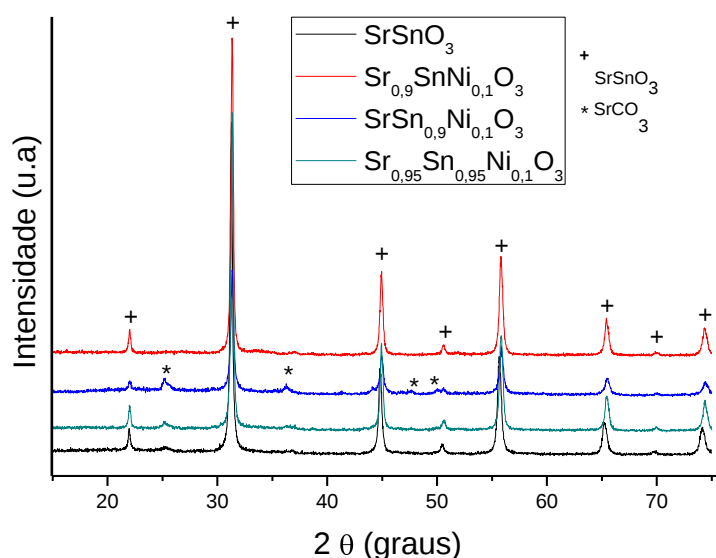


Figura 9 - Difratogramas de Raios-X dos sistemas SrSnO_3 puro e dopado calcinados a 800°C .

Comparando os resultados com a ficha-padrão do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), observa-se que

posição dos picos principais, característicos da estrutura SrSnO_3 estão de acordo com os encontrados para perovskita ortorrômbica (JCPDS 01-077-1798), conforme a Tabela 8 abaixo.

Tabela 8 - Padrões JCPDS para fase ortorrômbica do SrSnO_3 e os dados experimentais dos sistemas SrSnO_3 puro e dopado.

JCPDS (77-1798)	DADOS EXPERIMENTAIS (800 °C/4h)			
	SrSnO_3	$\text{Sr}_{0,9}\text{SnNi}_{0,1}\text{O}_3$	$\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$	$\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$
22,00	22,03	22,03	22,03	22,03
31,33	31,31	31,35	31,35	31,35
44,88	44,81	44,95	44,95	44,95
50,54	50,55	50,55	50,49	50,69
55,76	55,61	55,75	55,87	55,75
65,38	65,21	65,35	65,47	65,47
69,90	69,87	69,81	69,88	69,87
74,32	74,15	74,27	74,41	74,21

A baixa temperatura de síntese destes sistemas, quando comparado a outros métodos, leva a redução no custo do processo e em baixas temperaturas há menor indício de sinterização, reduzindo assim a perda de área superficial interessando desta forma a catálise.

Partindo dos valores experimentais encontrados na ficha JCPDS 01-077-1798, referentes à perovskita com estrutura ortorrômbica Pbnm , calculou-se os parâmetros de rede, o volume da célula unitária e os ângulos de inclinações entre os octaedros das amostras de $\text{SrSnO}_3\text{:Ni}$, apresentados na Tabela 9. Para o sistema SrSnO_3 puro, é observado que os valores dos parâmetros de rede (a, b e c) e o volume da célula unitária são menores que o valor teórico. A estrutura do estanho puro apresenta-se distorcida, e tal comportamento também é observado à medida que o níquel entra na estrutura, independente do sítio.

Tabela 9 - Parâmetros de rede do sistema SrSnO_3 puro e dopado.

JCPDS (77-1798)	DADOS EXPERIMENTAIS (800 °C/4h)			
	SrSnO_3	$\text{Sr}_{0,9}\text{SnNi}_{0,1}\text{O}_3$	$\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$	$\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$
a (Å) = 5,71	5,70	5,70	5,70	5,71
b (Å) = 5,71	5,70	5,71	5,70	5,69
c (Å) = 8,06	8,06	8,07	8,05	8,05
V(Å³) = 262,64	262,09	262,65	261,54	261,54
Φ (°) = -3,5	1,2	4,3	-2,9	-6,6
φ (°) = -3,5	-1,4	2,7	-2,9	-4,5
θ(°) = 0	1,8	3,4	0	-4,8

Nos sistemas dopados, de acordo com a tabela acima, com a introdução do níquel na rede cristalina do SrSnO_3 observa-se uma variação nos valores dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária, bem como nos ângulos e direções de inclinação. Estas distorções podem ser provocadas pelas vacâncias de oxigênio, bem como pelo maior caráter covalente da ligação Ni-O, que pode provocar mudanças nos ângulos de inclinação dos octaedros SnO_6 .

Segundo a literatura um cátion de menor tamanho quando substitui o cátion no sítio A, promove um aumento nos parâmetros de rede e no volume da célula unitária e uma diminuição na distorção da estrutura de acordo com Tarrida *et al.* (2009). A modificação dos parâmetros de rede para as amostras substituídas podem ser explicada pela presença do Ni^{2+} . Segundo a literatura, quando um cátion com o raio diferente é introduzido em uma perovskita, a diferença entre os átomos Sr^{2+} (1,44 Å) e os dopantes Ni^{2+} (0,83 Å) cria uma distorção na rede, que pode afetar o tamanho da célula unitária (DOROFTEI *et al.*, 2012).

O grau de desordem a longo alcance dos sistemas pode ser avaliado a partir da largura à meia altura. A tabela 10 apresenta os valores da largura a meia altura do estanato puro e dopado.

Tabela 10 - Largura a meia altura do estanato puro e dopado com níquel.

AMOSTRAS	LARGURA A MEIA ALTURA (rad)
SrSnO_3	0,0045
$\text{Sr}_{0,9}\text{SnNi}_{0,1}\text{O}_3$	0,0082
$\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$	0,0101
$\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$	0,0088

A largura a meia altura foi calculada tomando como base o pico principal desta perovskita (2 0 0), próximo de 31° (2 Theta). Em relação à dopagem, a largura a meia altura tem aumento expressivo apenas para o sistema $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$, indicando que a substituição do formador de rede pelo níquel promove um aumento significativo na desorganização a longo alcance.

Os resultados do tamanho dos cristalitos são apresentados na Tabela 11. Foi possível observar a redução no cristalito com a dopagem com o níquel.

Tabela 11 – Tamanho de cristalito do estanato puro e dopado com níquel.

AMOSTRAS	TAMANHO DE CRISTALITO (nm)
SrSnO_3	34,80
$\text{Sr}_{0,9}\text{SnNi}_{0,1}\text{O}_3$	20,94
$\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$	23,00
$\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$	16,85

O maior tamanho de cristalito foi observado para a amostra pura calcinada a 800°C e entre as dopadas foi a amostra $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ calcinada na mesma temperatura.

5.1.1.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

Segundo Moreira *et al.* (2011), a fase ortorrômbica do SrSnO_3 apresenta 57 modos normais, com 25 modos ativos no infravermelho, $\Gamma_{iv} = 9B_{1u} + 7B_{2u} + 9B_{3u}$. A estrutura perovskita de acordo com Karlsson *et al.* (2008), apresenta bandas definidas referentes aos três modos ativos, triplamente degenerados,

sendo eles: ν_1 (A-BO₃) entre 80-140 cm⁻¹, modo de rede, ν_2 (O-B-O) entre 170-280 cm⁻¹, modo de dobramento e ν_3 (B-O) modo de estiramento, entre 490-680 cm⁻¹ e o modo torsional F_{2u}, pode se tornar ativo em perovskitas com distorção estrutural da simetria cúbica ideal e esta distorção leva ao surgimento de mais bandas. Em relação ao modo ν_3 , os compostos com estrutura perovskita cúbica apresentam uma banda bem definida em torno de 500 cm⁻¹ enquanto na estrutura ortorrômbica, essa banda surge em torno de 660 cm⁻¹, devido à deformação do octaedro (LAST, 1957). Nesse sentido, Pfaff *et al.* (1998), observaram a vibração devido ao estiramento da ligação Sn-O no BaSnO₃ (cúbico) em aproximadamente 550 cm⁻¹, enquanto LAST (1957) obteve bandas em torno de 666 cm⁻¹, para o SrSnO₃ (ortorrômbico). LAST também observou bandas em 330 cm⁻¹, referentes às vibrações do modo deformação (O-Sn-O). Segundo Moreira *et al.* (2011), as vibrações referentes ao grupo estanato (SnO₃²⁻) apresentam bandas nas regiões de 300-400 e 600-700 cm⁻¹, com estiramento da ligação Sn-O localizado próximo de 674 e 530 cm⁻¹.

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de SrSnO₃ puro e dopado com 10% de níquel tratadas a 800°C por quatro horas, são ilustrados na Figura 10.

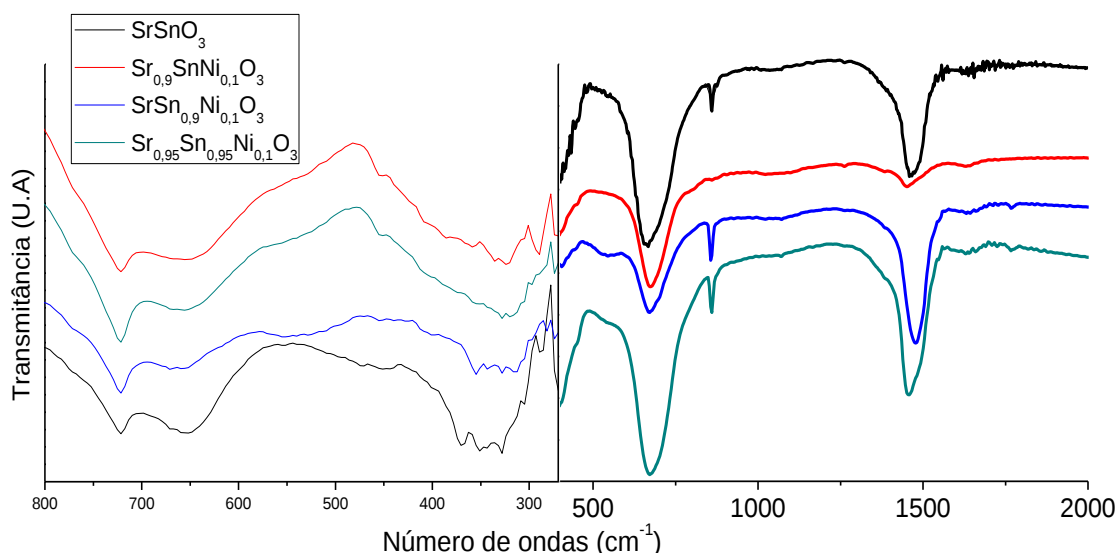


Figura 10 - Espectros de infravermelho dos sistemas SrSnO₃ puro e dopado calcinados a 800°C.

No presente trabalho, a vibração Sn-O é observada em torno de 670 cm⁻¹, com um ombro próximo de 540 cm⁻¹, indicando a existência de diferenças

na simetria do sítio SnO_6 . A banda de absorção em torno de 350 cm^{-1} é atribuída ao modo de rede O-Sn-O.

Com a adição do níquel, as mesmas bandas são observadas. Por outro lado, quando o níquel é adicionado ao SrSnO_3 , com deficiência de estanho, percebe-se que a banda em torno de 540 cm^{-1} , tem maior intensidade, indicando assim que o octaedro encontra-se mais distorcido quando comparado aos demais sistemas.

A formação de fase secundária está indicada pelas bandas referentes ao estiramento de carbonatos encontradas em torno de 860, 1070, 1470 e 1770 cm^{-1} observadas neste trabalho. Estas são reportadas na literatura como estando em torno de 1750, 1430, 1060 e 850 cm^{-1} (DEEPA *et al.*, 2011). Nyquist e Kagel (1971) afirmam que as bandas referentes ao carbonato aparecem em 1530-1320 (forte), 1100-1040 (fraca) e 890-800 (média).

Com a adição de 10% de níquel substituindo o estrôncio ($\text{Sr}_{0,9}\text{SnNi}_{0,1}\text{O}_3$) observa-se uma redução na banda em torno de 1470 cm^{-1} e o desaparecimento das bandas em 860 e 1770 cm^{-1} atribuindo tal comportamento à capacidade do estrôncio em formar carbonato, logo, a deficiência estequiométrica deste cátion reduz a formação desta fase secundária na matriz. A banda em torno 1630 cm^{-1} indica a presença de umidade, distinta do grupo hidroxila que apresenta modo vibracional em torno de 1200 cm^{-1} de acordo com Nakamoto (1986).

5.1.1.5 Espectroscopia Raman

As perovskitas ortorrômbricas apresentam 24 modos ativos no Raman, de acordo com a representação irredutível, $\Gamma_{\text{Raman}} = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$, mas nem todos os modos são observados, pois pode haver sobreposição de alguns modos previstos ou baixa polarizabilidade das ligações químicas. Dados da literatura relativos aos modos Raman da perovskita ortorrômbrica SrSnO_3 são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Modos Raman observados para o SrSnO_3 , de acordo com a literatura*.

Posição (cm^{-1})		Modo vibracional	Atribuição
Literatura	Presente trabalho		
89	----	A_g	$A\text{-BO}_3$
113	115	B_{2g}	Sr-SnO_3
167	163	A_g	Sr-SnO_3
223	223	A_g	Sn-O-Sn
251	251	A_g	Sn-O-Sn, O-Sn-O
305	313	A_u	SnO_3
398	398	----	SnO_3
410	420	----	SnO_3
437	---	B_{3u}	SnO_3
450	450	B_{3g}	SnO_3

* (Moreira *et al.*, 2011; Tarrida *et al.*, 2009)

Neste trabalho, os espectros Raman dos materiais calcinados a 800°C são apresentados na Figura 11, enquanto as posições das bandas do material sem dopante são descritas na Tabela 12.

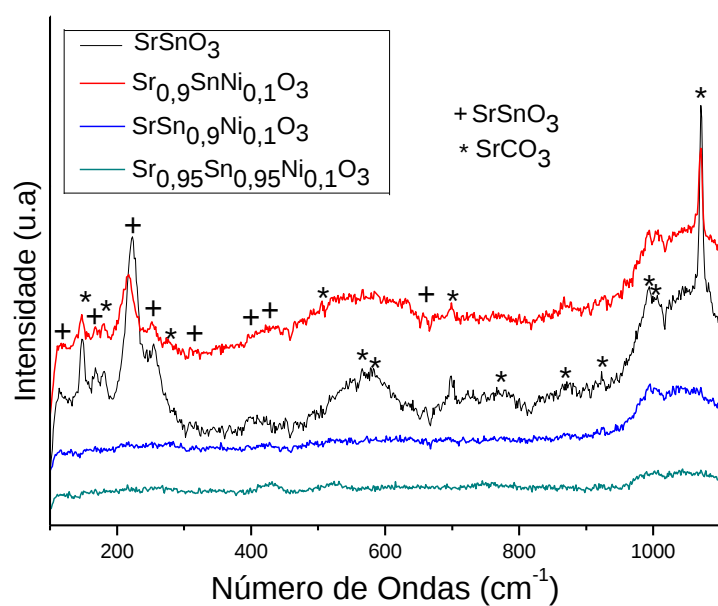


Figura 11 - Espectros Raman dos sistemas SrSnO_3 puro e dopado calcinados a 800°C .

Quando o níquel entra na rede do sistema com deficiência de estanho ($\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ ou $\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$) é observada uma quebra de simetria do sistema, com desaparecimento dos picos principais da perovskita, indicando que este sistema está muito desorganizado a curto alcance. No sistema com deficiência de estrôncio ($\text{Sr}_{0,9}\text{SnNi}_{0,1}\text{O}_3$) há um deslocamento da banda de 223 para 217 cm^{-1} e da banda 255 para 252 cm^{-1} , indicando que houve um enfraquecimento da força de ligação.

De acordo com Kaabar *et al.* (2011), no espectro Raman do carbonato de estrôncio (SrCO_3) são observadas bandas em 148, 180, 214, 236, 244, 258, 690 e 1064 cm^{-1} e bandas de fraca intensidade em 511 cm^{-1} , assinaladas pelo autor, que não foram reportadas na literatura.

5.1.1.6 Área superficial

A tabela 13 apresenta as áreas superficiais específicas do estanato puro e dopados com níquel calcinados a 800°C . Percebe-se que todos os sistemas dopados apresentam redução de área. Uma grande área superficial nem sempre está ligada com a boa eficiência catalítica, é o que observamos no trabalho de Dai *et al.* (2004), que conseguiram bons resultados na redução de NO com CO com perovskitas com áreas superficial menor que $8\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Tabela 13 - Área superficial do estanato puro e dopado com níquel calcinado a 800°C .

Perovskita	Área superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
SrSnO_3	18,1
$\text{Sr}_{0,9}\text{SnNi}_{0,1}\text{O}_3$	14,3
$\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$	15,7
$\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$	14,1

Hodjati e colaboradores (2000) obtiveram estanato de estrôncio com área próxima de $16\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, este obtido pelo método sol-gel. O estanato sintetizado neste trabalho apresenta área de $18,1\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, obtido pelo método dos precursores poliméricos, pouco superior ao mencionado anteriormente.

5.1.2 Teste Catalítico (Reação de NO com CO)

Na Figura 12 (a e b) são apresentados os resultados relativos à conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 sobre as perovskitas $Sr_{0,9}SnNi_{0,1}O_3$, $SrSn_{0,9}Ni_{0,1}O_3$ e $Sr_{0,95}Sn_{0,95}Ni_{0,1}O_3$ respectivamente, calcinadas a 800 °C. De acordo com os dados obtidos da conversão, todos os sistemas estudados, independente da sua composição, foram cataliticamente ativos para a reação de redução de NO a N_2 e oxidação de CO a CO_2 . O sistema $SrSnO_3$ puro apresentou a menor conversão de NO a N_2 (38%) e de CO a CO_2 (34%) a 600 °C, este por sua vez foi estudado pelo grupo de pesquisa do LACOM (MELO 2011; VIEIRA, 2011).

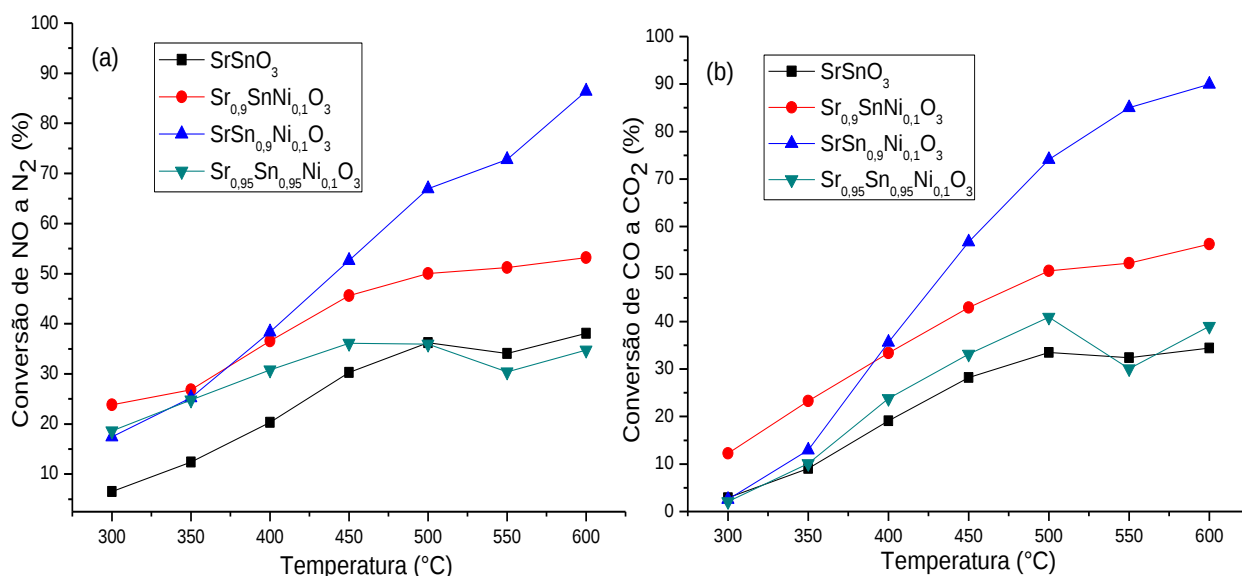


Figura 12 (a e b) - Conversão de NO a N_2 (%) e de CO a CO_2 (%) dos sistemas $SrSnO_3$ puro e dopados com níquel.

O aumento da temperatura de reação promove um aumento nas conversões de NO e CO (Figuras 12 a e b). O melhor desempenho catalítico foi observado no sistema em que o níquel entra na estrutura do $SrSnO_3$ substituindo o estanho ($SrSn_{0,9}Ni_{0,1}O_3$) com conversão de aproximadamente 85 % de NO a N_2 e 90 % de CO a CO_2 , podendo esta atividade ser devido a maior desorganização deste material a curto e longo alcance conforme os resultados de largura a meia altura do DRX e do espectro Raman desta amostra.

5.1.3 Caracterização dos catalisadores após o teste catalítico

Os difratogramas de raios-X da amostra que teve melhor desempenho catalítico, $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ antes e após ($\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ PC) o teste catalítico da reação para a redução de NO com CO, são apresentados nas Figura 13. Foi observado um aumento nos picos referentes à formação mais acentuada de carbonato de estrôncio (SrCO_3), corroborando com os resultados de espectroscopia de Raman.

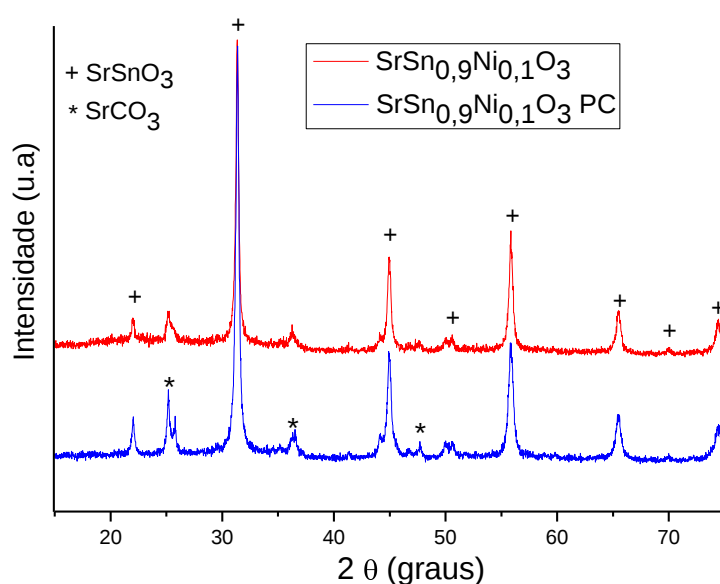


Figura 13 – Difratogramas de Raios-X do sistema $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ antes e após a reação de redução do NO com CO.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos sistemas $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ antes e após ($\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ PC) após a reação para a redução de NO com CO, são apresentados na Figura 14.

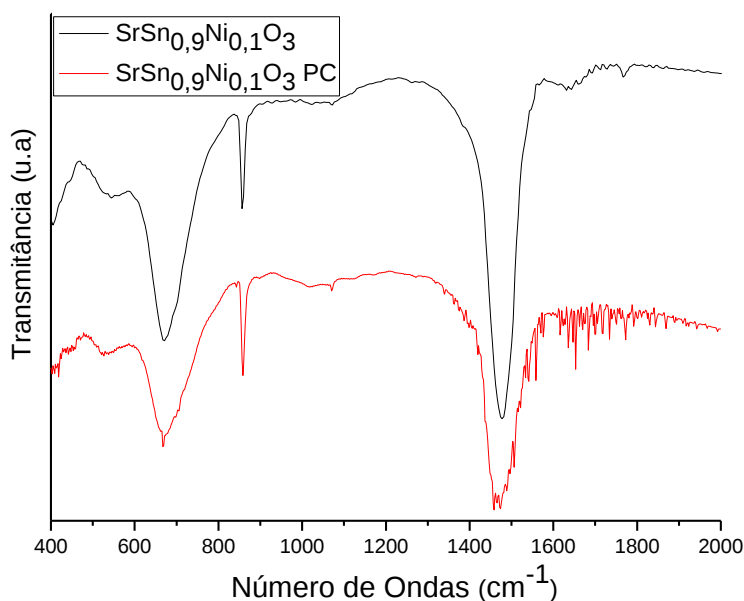


Figura 14 – Espectros na região do infravermelho do sistema $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ antes e após a reação de redução do NO com CO.

A banda referente a carbonato de estrôncio, em torno de 1460 cm^{-1} , tem um pequeno alargamento com pequena redução na intensidade após o teste catalítico. As bandas em torno de 660 e 540 cm^{-1} diminuem de intensidade após a reação de NO na presença de CO. A presença de grupos nitratos e/ou NO na superfície do material nos espectros na região do infravermelho não foi identificada, pois suas bandas características são localizadas em regiões próximas as dos grupos carbonato, valendo ressaltar que estas espécies se desdoram da superfície do catalisador.

Os espectros Raman dos sistemas $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ antes e após ($\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ PC) a reação para a redução de NO com CO, são apresentados na Figura 15. É possível observar uma mudança no perfil das bandas, quando comparado com o espectro antes da reação.

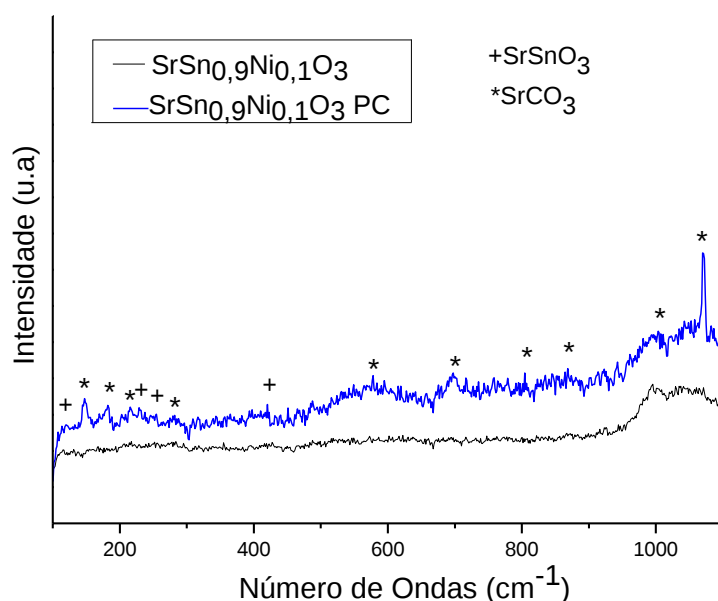


Figura 15 – Espectros Raman do sistema $\text{SrSn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ antes e após a reação de redução do NO com CO.

Após o teste catalítico foi observado o surgimento das bandas referentes ao carbonato de estrôncio (SrCO_3) em torno de 182, 565-580, 805, 869, 940, 1000 e 1070 cm^{-1} , com aumento de intensidade após a reação de redução do NO com CO, assim como as bandas referentes ao SrSnO_3 , atribuídas ao modo ligação (Sn-O-Sn) em torno de 223 e 253 cm^{-1} . Também é possível observar que surgem outras bandas referentes à perovskita, o que indica uma tentativa de organização a curto alcance nos octaedros após a reação, provavelmente devido à adsorção de NO nos octaedros e mudança nas vacâncias de oxigênio.

5.2 CATALISADORES SUPORTADOS

5.2.1 Otimização do processo de deposição

Os difratogramas de raios-x ilustrados na Figura 16 apresentam o estudo inicial para determinação do melhor método a ser escolhido para deposição do estanato de estrôncio nos suportes, buscando aquele que apresentasse maior homogeneidade na distribuição do material.

O suporte utilizado foi o dióxido de titânio, escolhido de forma arbitrária. Tal estudo consistiu em preparar duas resinas de estanho de estrôncio e imergir massas iguais do suporte em ambas. Uma foi filtrada e a outra foi seca em um rotavapor. A amostra filtrada, doravante chamada de $\text{SrSnO}_3/\text{TiO}_2\text{F}$ e a amostra seca no rotavapor indicada por $\text{SrSnO}_3/\text{TiO}_2$. A figura 16 mostra o difratograma do estanho de estrôncio puro, da fase anatase (não calcinada), e da anatase calcinada a 800 °C (levada para fase rutilo), representada por $\text{TiO}_2/800\text{ °C}$, todos estes sistemas foram calcinados nesta temperatura.

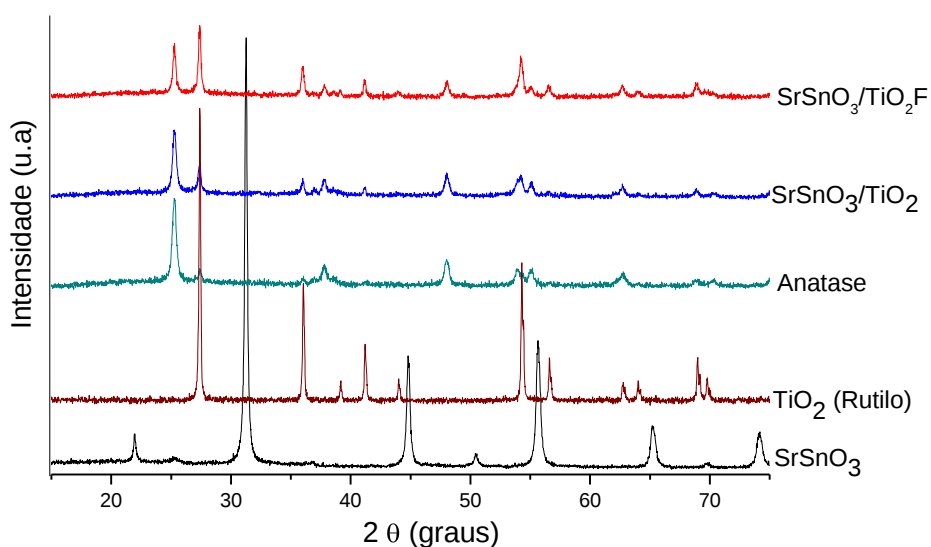


Figura 16 - DRX da avaliação entre os métodos de deposição do SrSnO_3 nos suportes.

Analisando estes difratogramas observa-se que toda anatase é convertida na fase rutilo nesta temperatura (800 °C). Segundo Hoang *et al.* (2011), a anatase passa para fase rutilo a partir da calcinação a 800°C e em 1000 °C transformando-se completamente na fase rutilo. O mesmo não se observa quando o estanho de estrôncio é depositado sobre a anatase e calcinado, onde se observa uma mistura das fases em ambos os métodos de deposição. Pela deposição no rotavapor, há uma maior conservação do pico principal da anatase. Este é um fato desejado, já que a anatase é normalmente ativa cataliticamente.

As micrografias referentes à avaliação entre o sistema suportado na anatase (filtrado) e o sistema suportado na anatase (rotavapor) estão representadas nas Figuras 17 e 18. De acordo com as micrografias do sistema

SrSnO_3 (rotavapor) percebe-se que há melhor dispersão do estanato na superfície da anatase, determinante para escolha do método secagem, uma vez que o sistema filtrado apresenta-se mais aglomerado na superfície do suporte, conforme Figura 18.

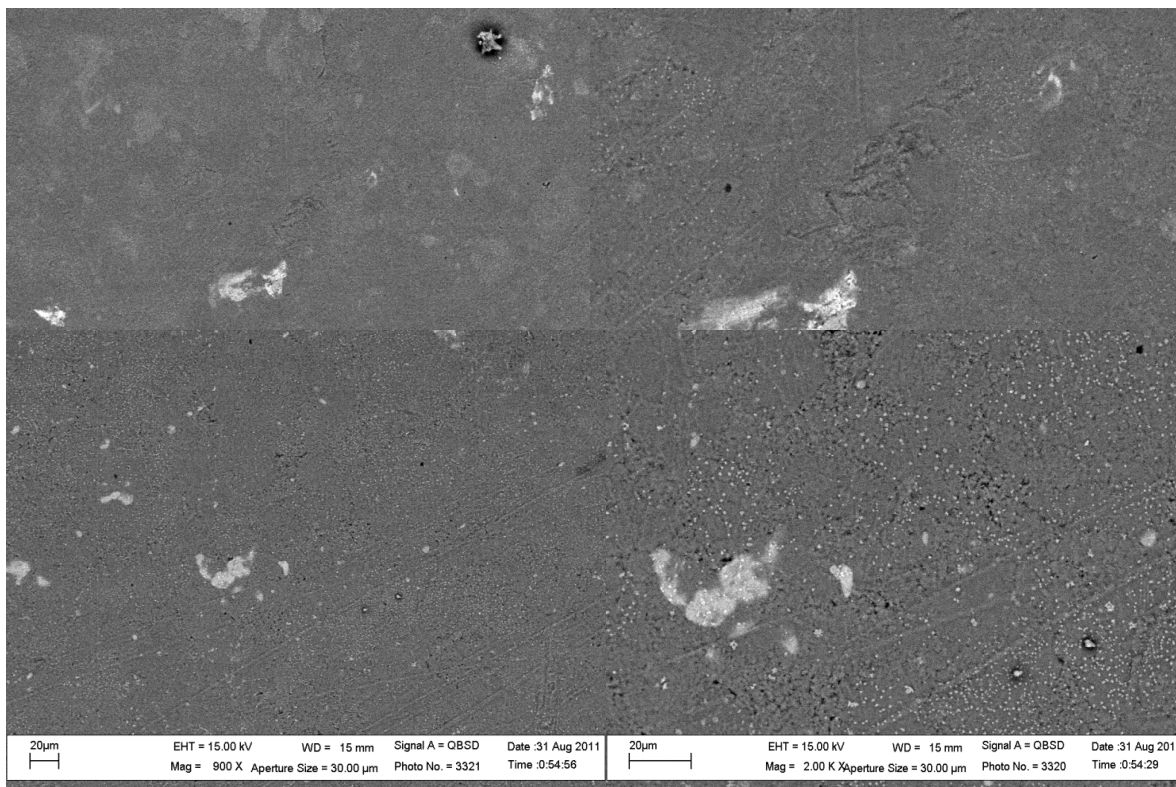


Figura 18 - Micrografias do sistema $\text{SrSnO}_3/\text{TiO}_2$ (rotavapor).

O mapeamento obtido por EDS (Figuras 19 e 20) confirmou a presença de titânio, estanho, estrôncio e oxigênio para ambos os sistemas (filtrado e rotavapor).

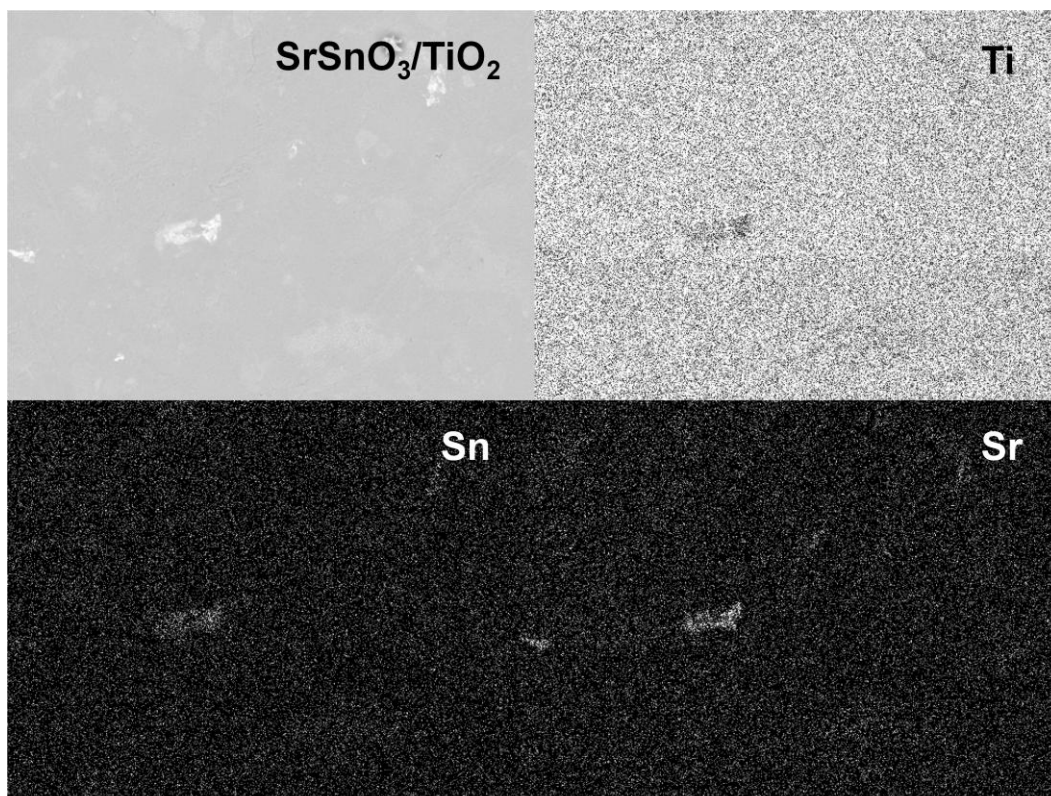


Figura 19 - Mapeamento do sistema $\text{SrSnO}_3/\text{TiO}_2$ (filtrado).

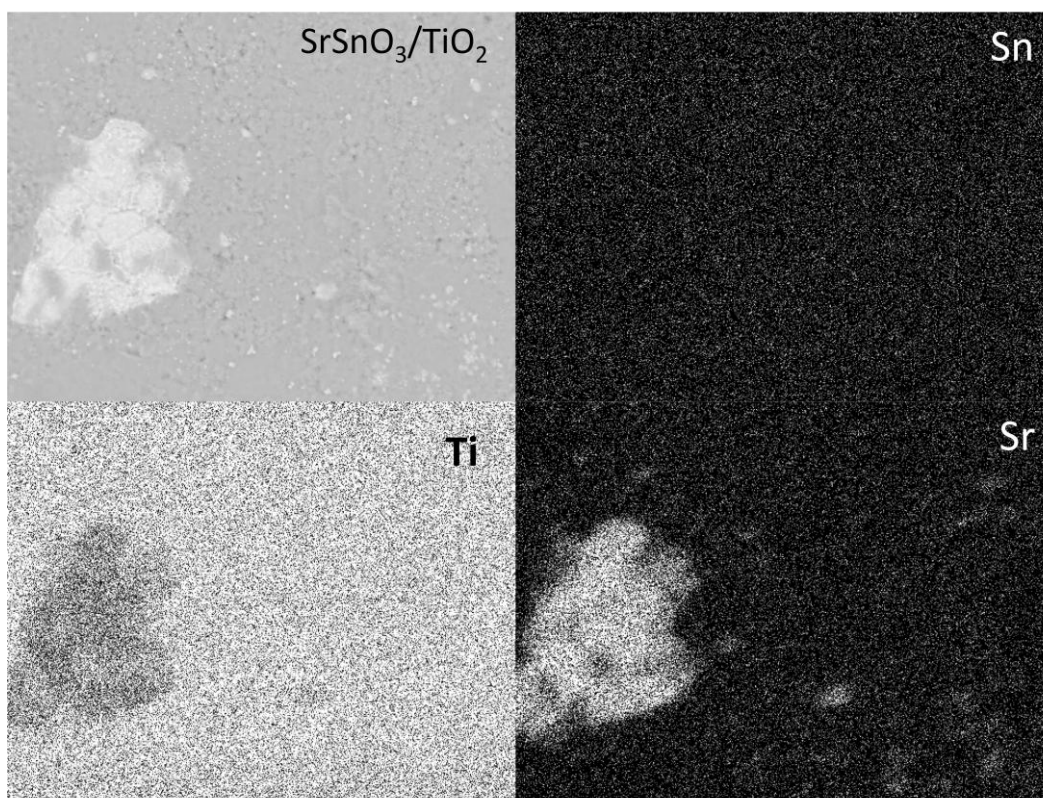


Figura 20 - Mapeamento do sistema $\text{SrSnO}_3/\text{TiO}_2$ (rotavapor).

Através do espectro EDS para os sistemas suportados na anatase (filtrado e rotavapor), foi possível observar os picos referentes aos elementos titânio (Ti), estanho (Sn) e estrôncio (Sr) (Figuras 21 e 22).

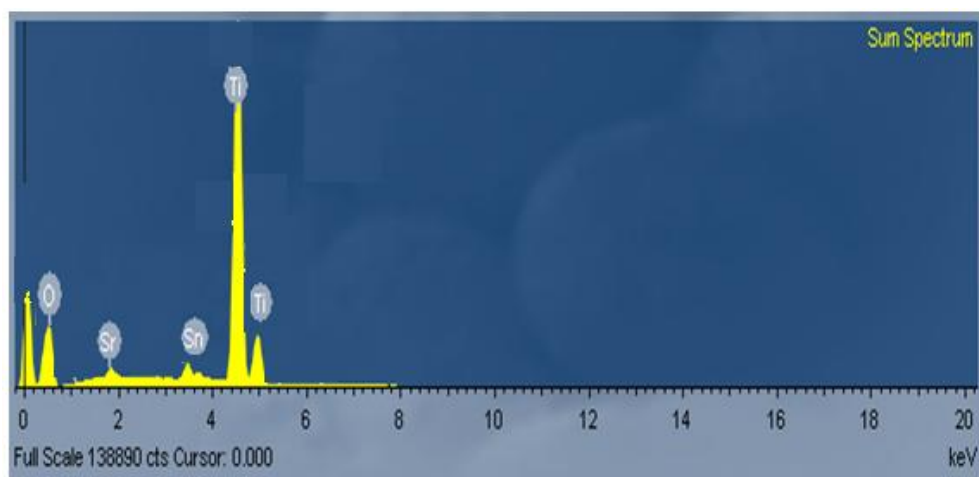


Figura 21 – EDS do sistema SrSnO₃/TiO₂ (filtrado).

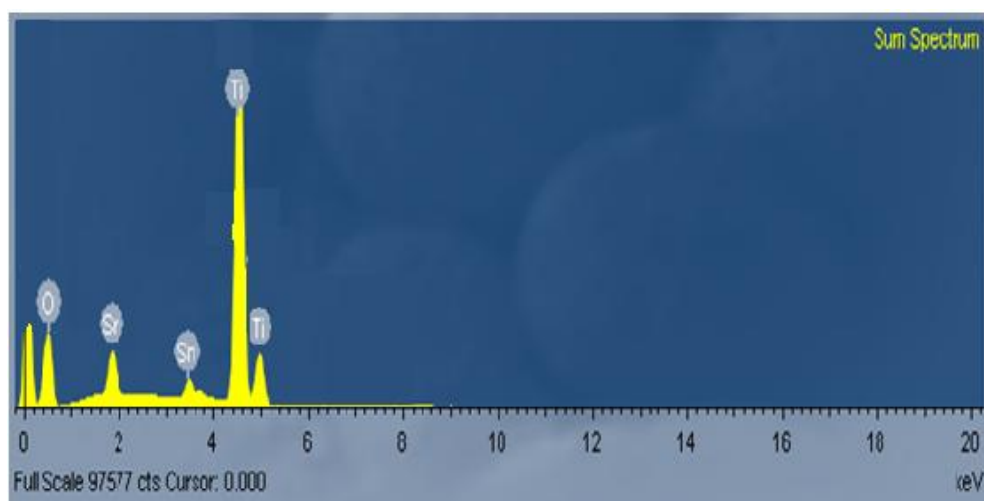


Figura 22 – EDS do sistema SrSnO₃/TiO₂ (rotavapor).

5.2.2 Caracterização do material suportado

Os catalisadores suportados foram o SrSnO₃ e o SrSn_{0,9}Ni_{0,1}O₃, que apresentou melhor desempenho catalítico na reação de redução de NO com CO.

5.2.2.1 Dióxido de titânio (TiO₂)

Os difratogramas de raios-x das amostras puras e dopadas suportadas sobre TiO_2 são apresentadas na Figura 23. Em ambos os sistemas foi observada a redução da transição de fase anatase para rutilo, sendo menor no sistema puro.

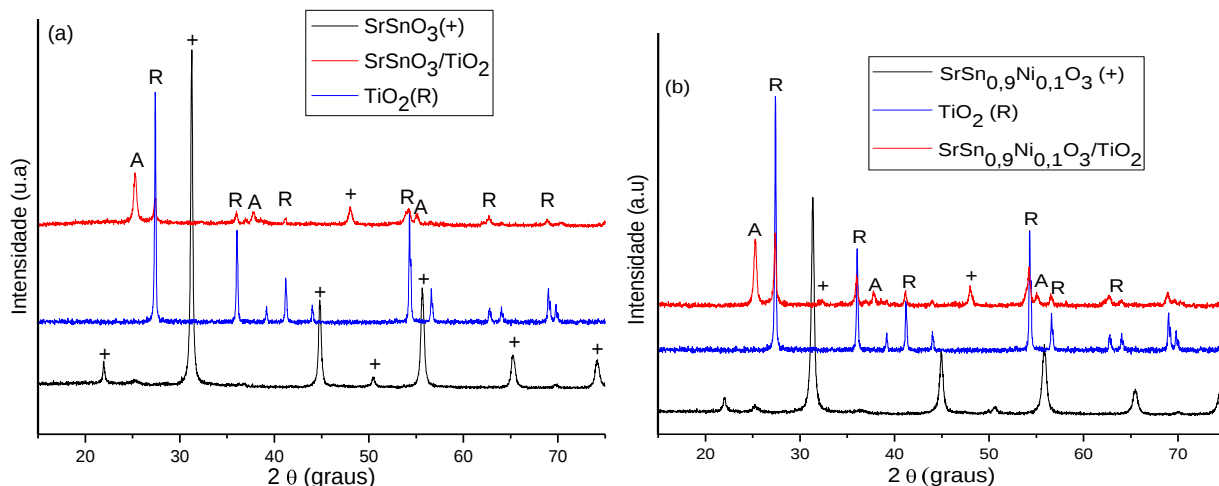


Figura 23 - DRX do sistema SrSnO_3 (a) e $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (b) suportados em TiO_2 , calcinados a 800°C .

Na temperatura em que as amostras foram calcinadas (800°C), os picos da anatase (A), deveriam ter menor intensidade que os do rutilo (R) (HOANG *et al.*, 2011), no entanto não é o que se observa nos difratogramas acima, em que há uma redução na intensidade dos picos do rutilo ou até mesmo desaparecimento, atribuindo tal comportamento à interação do SrSnO_3 com o suporte, preservando a anatase.

A figura 24 (a e b) mostra os espectros de absorção no infravermelho para o estanato puro ($\text{SrSnO}_3/\text{TiO}_2$) e dopado ($\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3/\text{TiO}_2$) suportado na titânia (TiO_2).

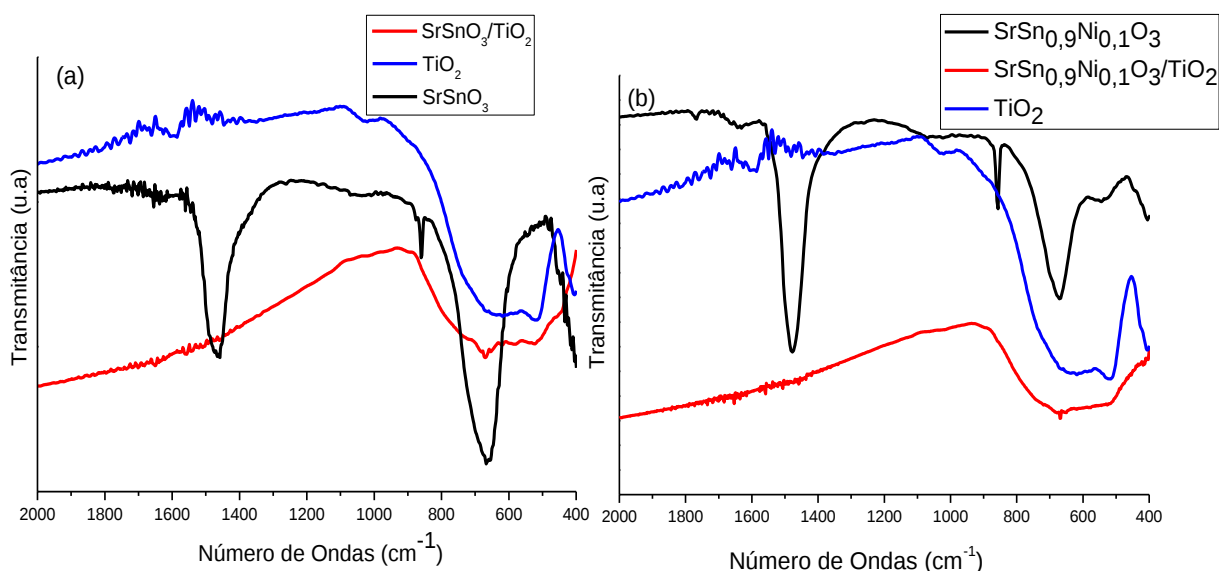


Figura 24 - Infravermelho do sistema SrSnO_3 (a) e $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (b) suportados em TiO_2 calcinados a 800°C .

As vibrações atribuídas ao TiO_2 , que aparecem nos espectros, estão localizadas em torno de 515 , 653 e 1030 cm^{-1} . A banda típica referente ao rutilo aparece em torno de 505 cm^{-1} , de acordo com *et al.* (2005) e Ocaña *et al.* (2006), enquanto que a banda referente a anatase é observada em 435 cm^{-1} (VIEIRA, 2007). A banda de baixa intensidade, em 1030 cm^{-1} pode ser associada à presença de hidroxilas na superfície do material (NAKAMOTO, 1980). Uma banda em torno de 1600 cm^{-1} pode ser atribuída à umidade na amostra, característico da fase anatase (BEZRODNA *et al.*, 2004).

Observa-se, próximo de 665 cm^{-1} , nas curvas referentes ao estanho puro e dopado suportados, uma pequena banda referente ao grupo (SnO_3^{2-}) , além da banda em 450 cm^{-1} , confirmando a deposição da perovskita sobre o TiO_2 .

As figuras 25 a 28 apresentam os espectros de Raman do SrSnO_3 puro e dopado suportado na titânia (anatase), calcinados a 800°C .

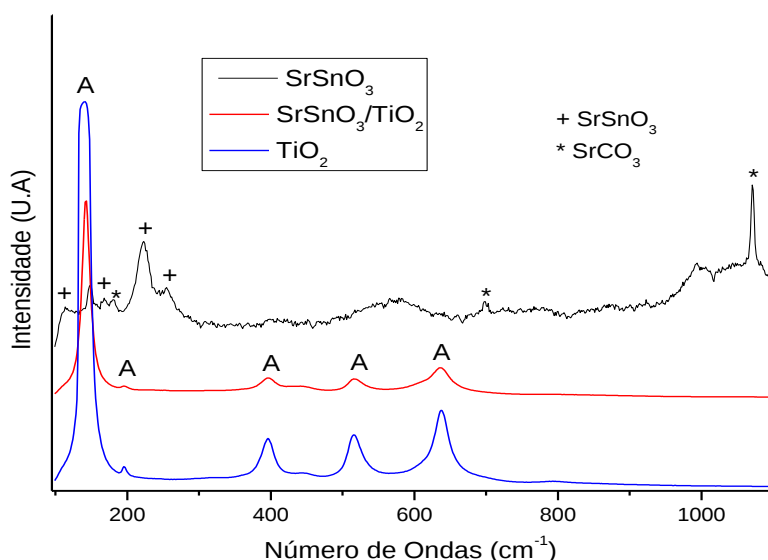


Figura 25 - Espectros Raman do sistema SrSnO_3 suportado em TiO_2 calcinado a 800°C .

De acordo Hoang *et al.* (2011) os picos da anatase estão em torno de 145 , 200 , 400 , 520 e 640 cm^{-1} , todos observados nos sistemas suportados (Figuras 30 a 33), confirmando que esta é preservada. No intento de melhor destacar a diferença entre o suporte e os sistemas suportados, fez-se um aumento em uma mesma região dos espectros, conforme as Figuras 26 e 28. É

perceptível a diferença nas curvas entre os sistemas suportados e o suporte, confirmando a formação da perovskita.

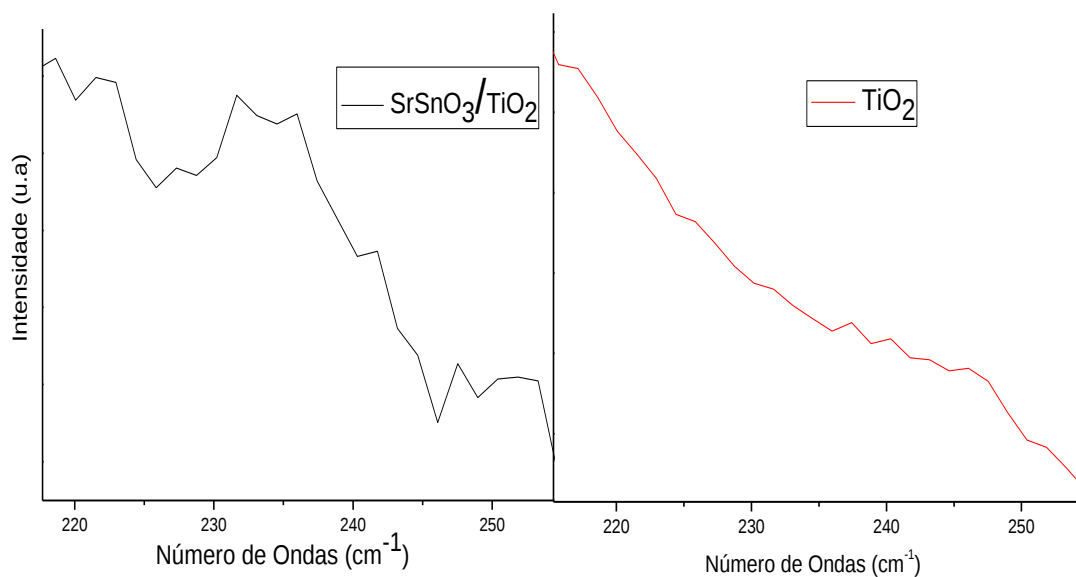


Figura 26 - Espectros Raman do sistema SrSnO_3 suportado em TiO_2 e do TiO_2 ampliados entre 215 e 255 cm^{-1} .

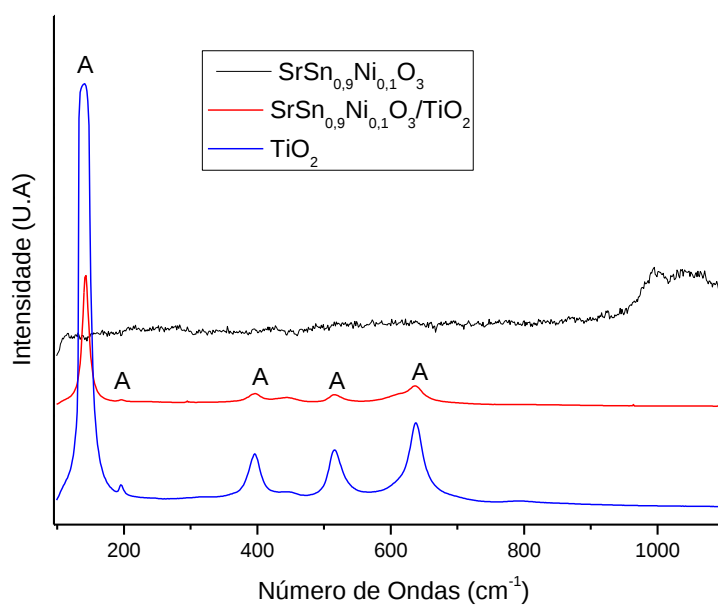


Figura 27 – Espectros Raman do sistema $\text{SrSn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ suportado em TiO_2 , calcinado a 800°C.

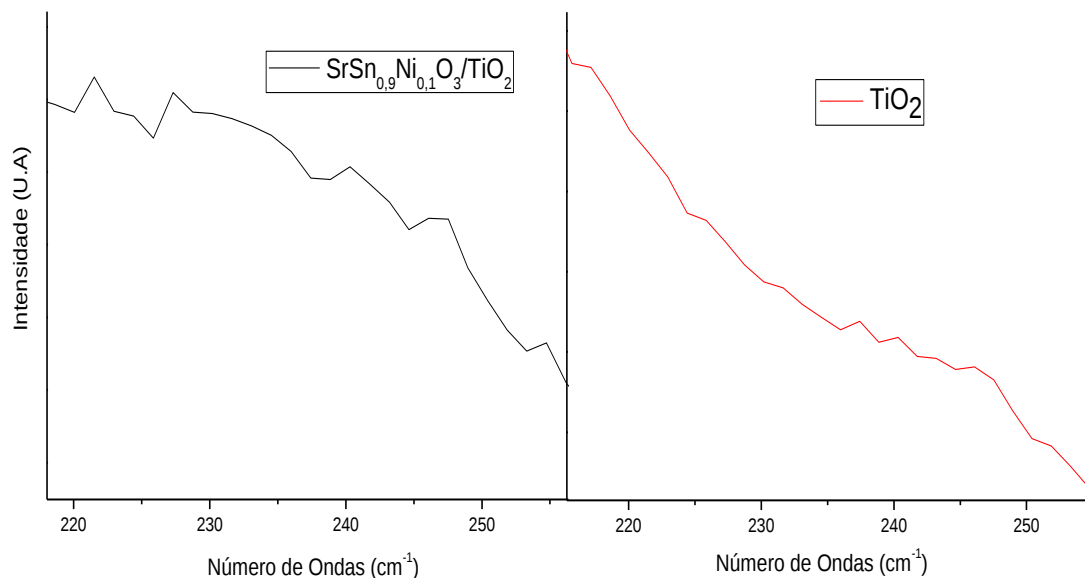


Figura 28 - Espectros Raman do sistema $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ suportado em TiO_2 e do TiO_2 ampliados entre 215 e 255cm^{-1} .

5.2.2.2 Gama alumina ($\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$)

A Figura 29 (a e b) apresenta os difratogramas referentes aos sistemas suportados na gama alumina.

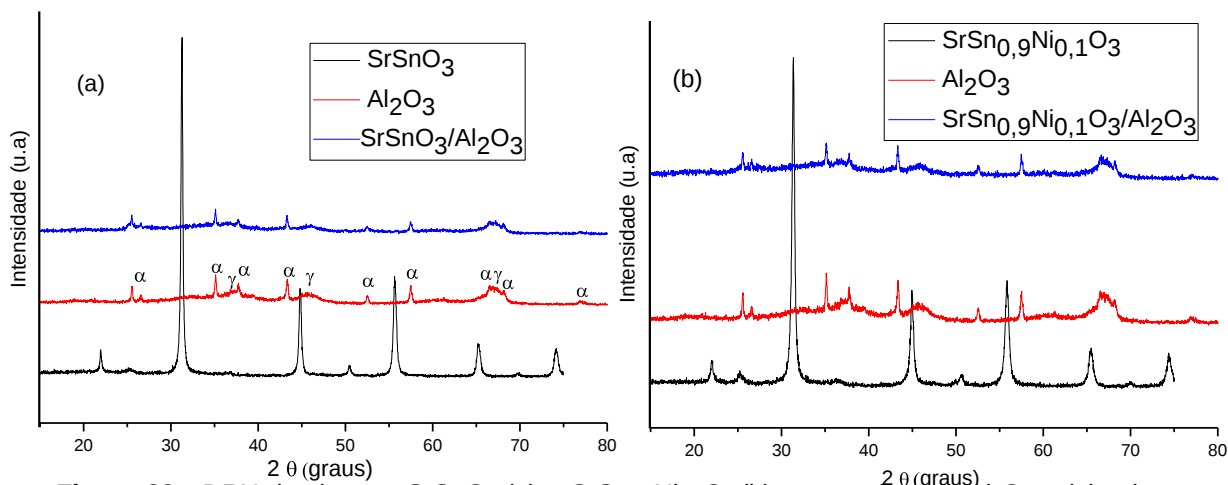


Figura 29 - DRX do sistema SrSnO_3 (a) e $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (b) suportados em Al_2O_3 calcinados a 800°C .

Pode-se observar que há uma mistura de fases da alumina, alfa e gama, após o processo de calcinação, que estão de acordo com Lee *et al.* (2007). Os picos da perovskita não são observados nestas amostras suportadas,

indicando que há uma boa dispersão da fase ativa sobre a superfície da alumina.

A Figura 30 (a e b) mostra os espectros de infravermelho do estanato puro suportado ($\text{SrSnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) e dopado ($\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) suportados na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

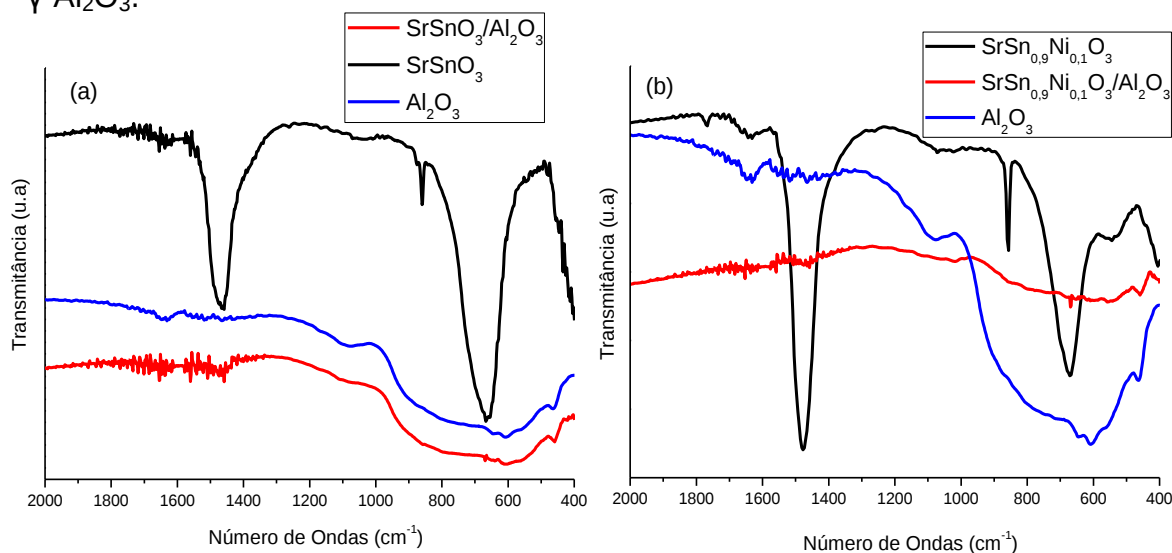


Figura 30 - Infravermelho do sistema SrSnO_3 (a) e $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (b) suportados em Al_2O_3 , calcinados a 800°C .

Para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ são observadas bandas em 460 , $605\text{-}640$ e 1080 cm^{-1} , em conformidade com Pereira *et al.* (2006), e um pequeno ombro em torno de 550 cm^{-1} , banda de absorção característica de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ assim como observado por LI *et al.* (2006), confirmando desta forma uma mistura destas fases da alumina.

Percebe-se que, próximo de 665 cm^{-1} , na curva referente ao estanato puro e dopado suportado um pequeno ombro referente ao grupo (SnO_3^{2-}) bem como o surgimento das bandas referentes ao grupo carbonato em torno de 850 e 1470 cm^{-1} .

A Figura 31 (a e b) apresenta os espectros Raman do SrSnO_3 puro e dopado suportado na gama alumina calcinados a 800°C .

O espectro Raman da gama alumina apresenta um perfil semelhante ao de Tang *et al.* (2009). Uma vez suportado o estanato puro e dopado, percebe-se uma mudança no perfil do Raman da gama alumina, surgindo picos referentes ao estanato de estrôncio, assim como ao carbonato.

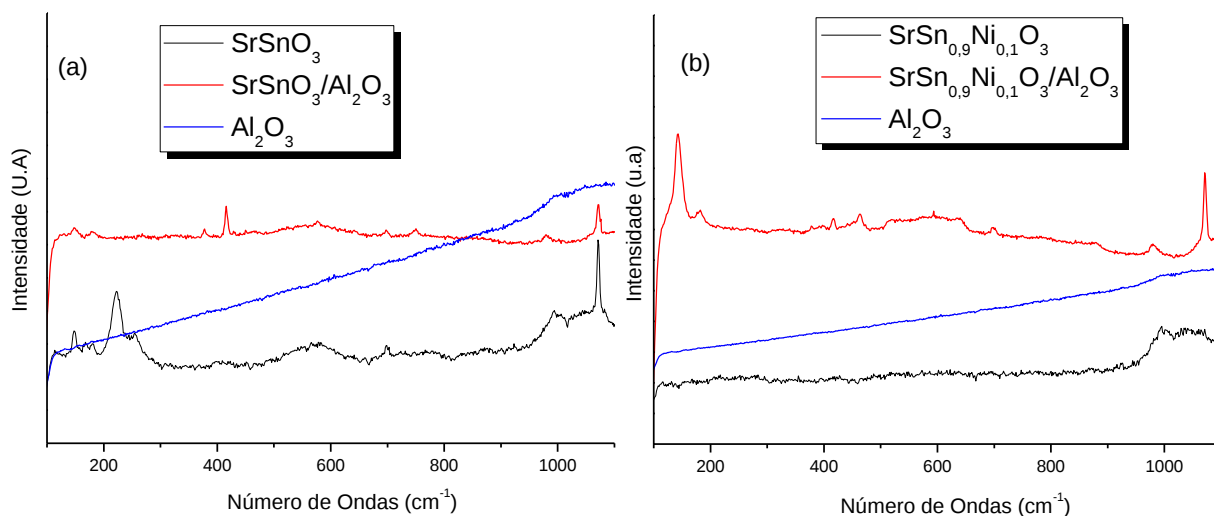


Figura 31 – Espectros Raman do sistema SrSnO_3 (a) e $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (b) suportados em Al_2O_3 calcinado a 800°C .

A Figura 32 ilustra a micrografia para o estanato puro suportado na gama alumina. A partir destas pode-se perceber que há uma boa dispersão do estanato na superfície da alumina, corroborando com o EDS (Figura 33). Neste mapeamento são confirmados os elementos alumínio (Al), estanho (Sn) e estrôncio (Sr), que estão relacionados com a alumina e o estanato de estrôncio.

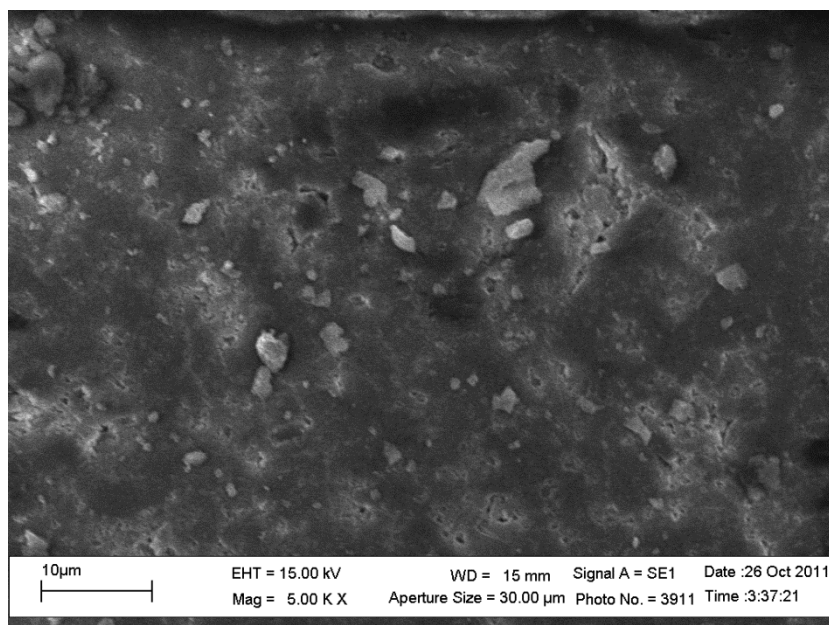


Figura 32 – Micrografia do sistema $\text{SrSnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

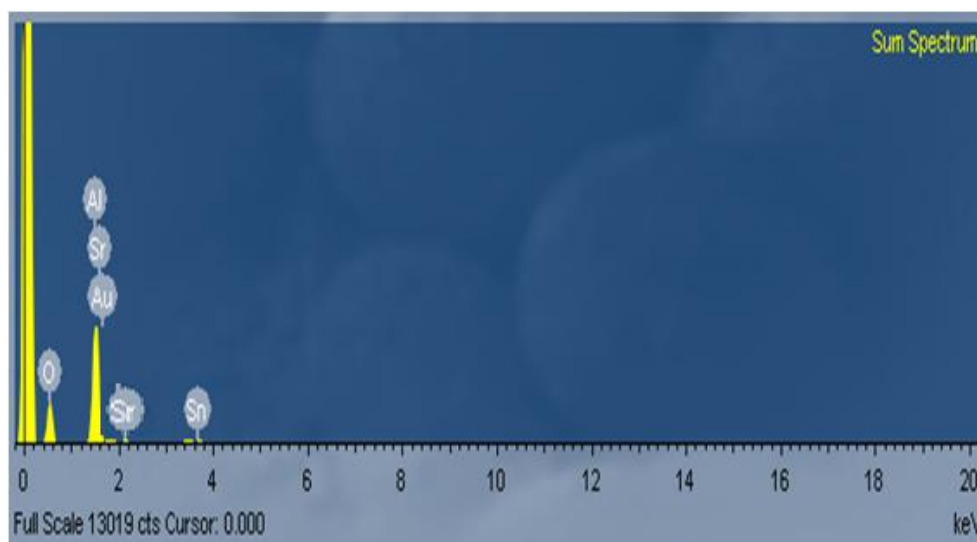


Figura 33 - EDS do sistema $\text{SrSnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

5.2.2.3 Dióxido de cério CeO_2

A Figura 34 (a e b) apresenta os difratogramas referentes ao sistema puro e dopado suportado na céria.

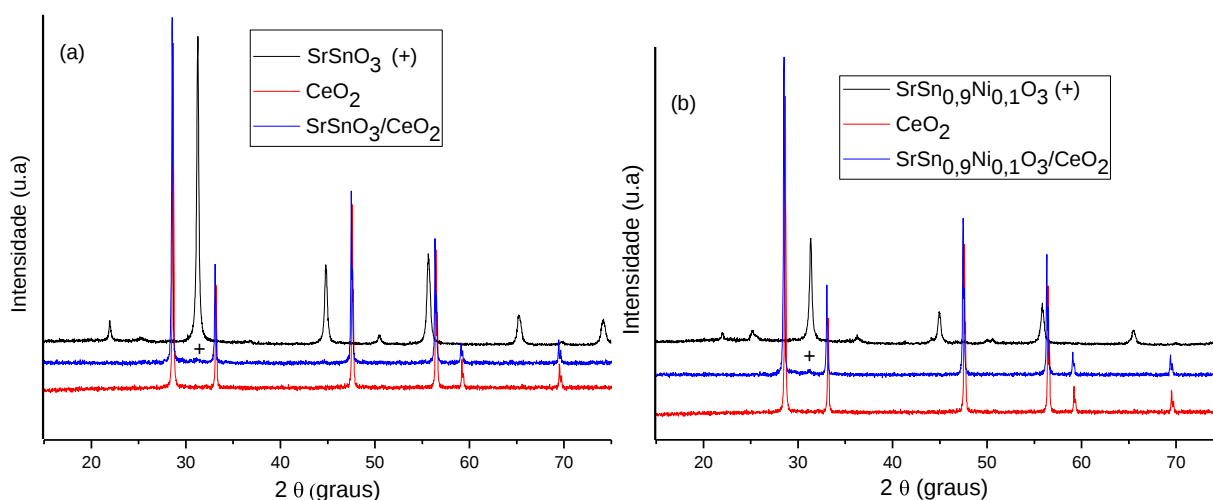


Figura 34 - DRX do sistema SrSnO_3 (a) e $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (b) suportados em CeO_2 calcinados a 800°C .

De acordo com Alifanti *et al.* (2005) os picos referentes ao óxido de cério são encontrados em torno de 29° , $33,5^\circ$, 48° e 57° e neste trabalho após calcinação a 800°C por quatro horas pode-se observar que estão em $28,5^\circ$, $33,2^\circ$, $47,6^\circ$, $56,5^\circ$. Nos difratogramas dos sistemas puro e dopado suportado, pode-se observar que há um pico de baixa intensidade próximo de $31,1^\circ$, identificado como sendo referente ao pico principal da perovskita, uma vez que

não há nenhum pico relacionado ao suporte nesta região, podendo este evidenciar a formação da perovskita sobre o suporte, conforme a figura 35 (a e b).

A figura 35 (a e b) mostra os espectros de absorção no infravermelho para o estanato puro suportado ($\text{SrSnO}_3/\text{CeO}_2$) e dopado ($\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3/\text{CeO}_2$) suportado na céria (CeO_2). As bandas referentes à céria estão em torno de 1030 cm^{-1} e exibe banda larga entre 400 e 700 cm^{-1} relativo ao modo (Ce-O-Ce) (SANTOS *et al.*, 2008; BINET *et al.*, 1994; Riccardi *et al.*, 2009).

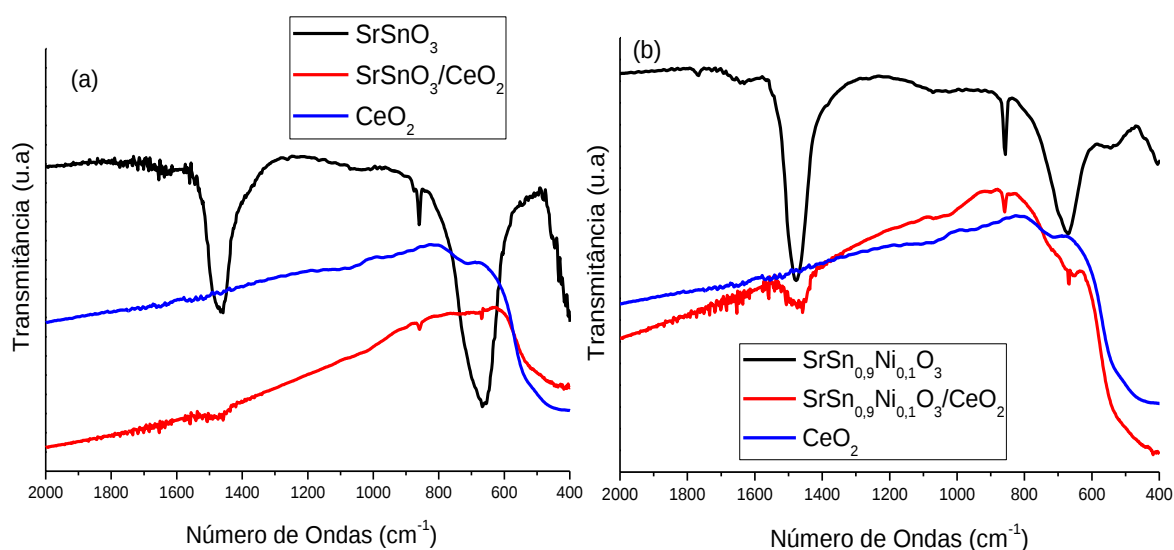


Figura 35 - Infravermelho do sistema SrSnO_3 (a) e $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (b) suportados em CeO_2 calcinados a 800°C .

Observa-se próximo de 670 cm^{-1} , na curva referente ao estanato puro e dopado suportados um pequeno ombro referente ao grupo (SnO_3^{2-}) bem como o surgimento das bandas referentes ao grupo carbonato em 850 e 1470 cm^{-1} .

Os espectros Raman do SrSnO_3 puro e dopado suportado na céria calcinados a 800°C são apresentados nas Figuras 36 a 39.

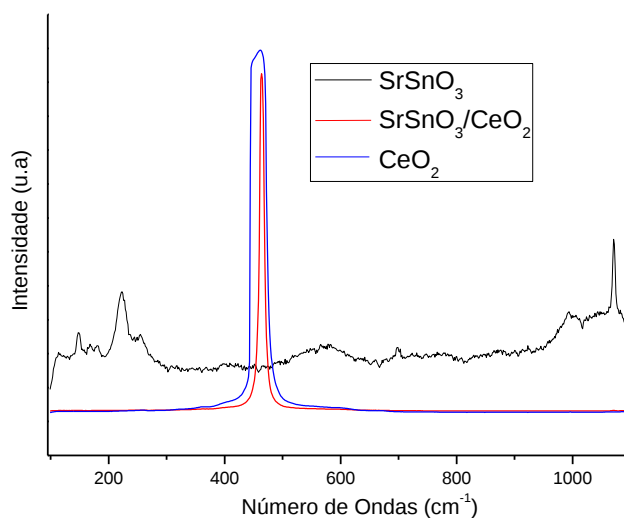


Figura 36 – Espectros do sistema SrSnO_3 suportado em CeO_2 calcinado a 800°C .

Para óxido de cério puro o espectro de Raman obtido exibe apenas um pico em torno de 459 cm^{-1} , relacionado com a estrutura cúbica da fluorita, que corresponde ao estiramento O-Ce-O (AZAMBRE *et al.*, 2009). O CeO_2 , quando comparado ao sistema suportado puro e dopado suportado, não há evidência de modificação no espectro, mas uma vez ampliados, os picos referentes à estrutura do estanato de estrôncio podem ser identificados.

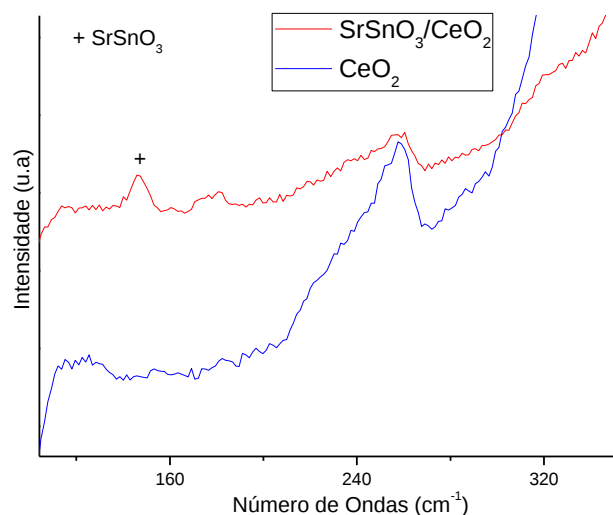


Figura 37 – Espectros Raman do sistema $\text{SrSnO}_3/\text{CeO}_2$ e do CeO_2 ampliado entre 105 e 345 cm^{-1} .

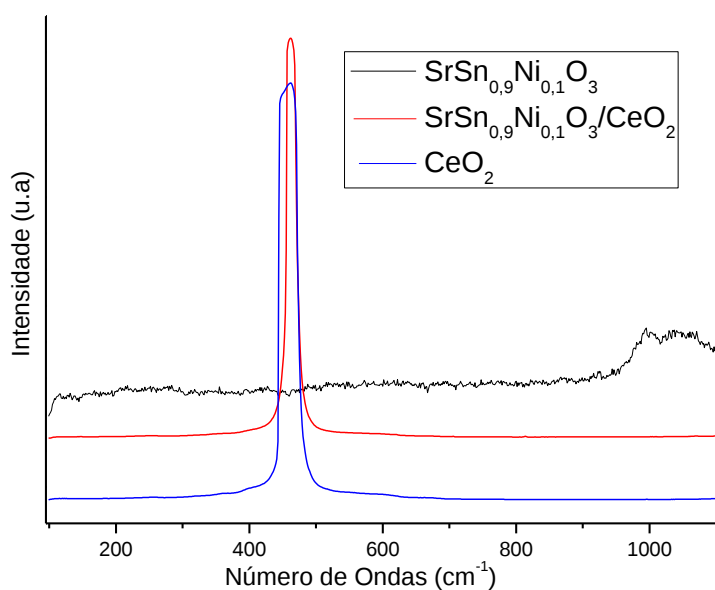


Figura 38 – Espectros Raman do sistema $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ suportado em CeO_2 calcinado a 800°C .

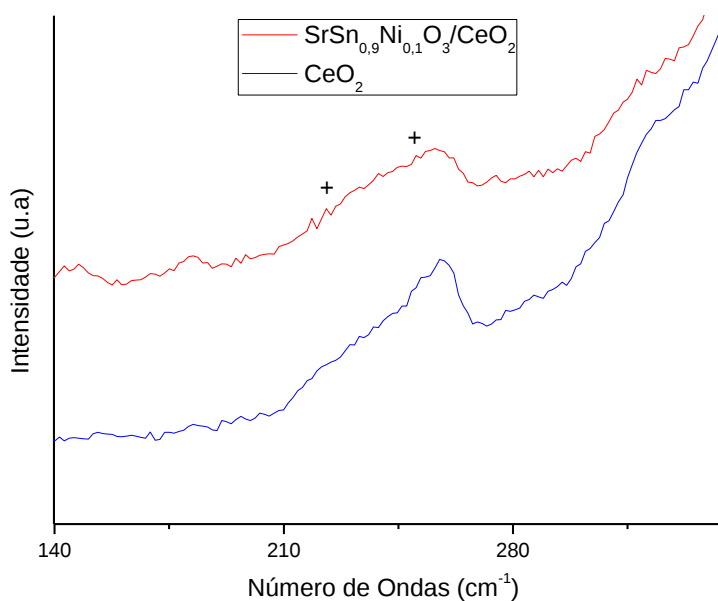


Figura 39 – Espectros Raman do sistema $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3/\text{CeO}_2$ e do CeO_2 ampliado entre 140 e 345 cm^{-1} .

A Figura 40 apresenta a micrografia referente ao estannato de estrôncio puro suportado na céria ($\text{SrSnO}_3/\text{CeO}_2$). Percebe-se que há uma boa distribuição do estannato na superfície da céria, confirmado EDS (Figura 41), este por sua vez, indicando a presença do cério, estanho e estrôncio elementos presentes no CeO_2 e SrSnO_3 .

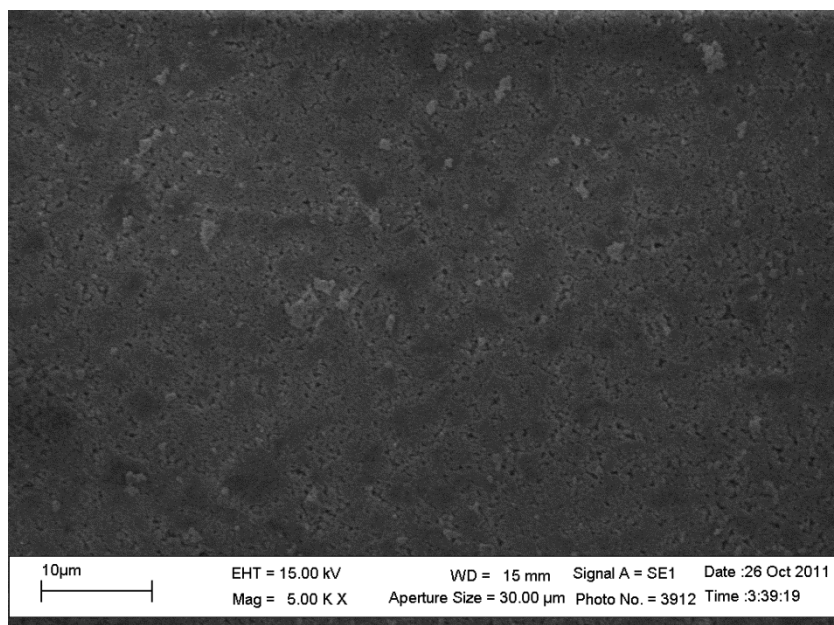


Figura 40 - Micrografia do sistema $\text{SrSnO}_3/\text{CeO}_2$.

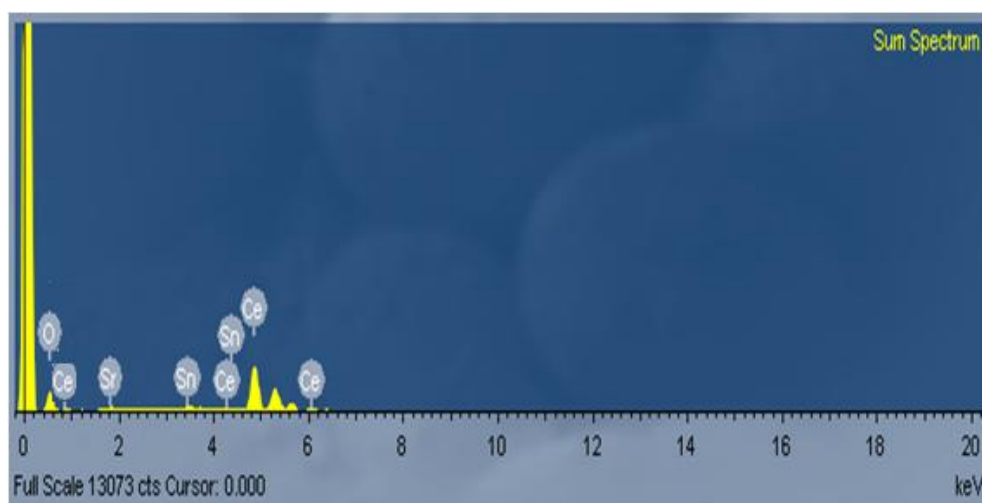


Figura 41 - EDS do sistema $\text{SrSnO}_3/\text{CeO}_2$.

5.2.2.4 Dióxido de zircônio ZrO_2

Os difratogramas referentes ao sistema puro e dopado suportado na zircônia são apresentados na Figura 42 (a e b) abaixo.

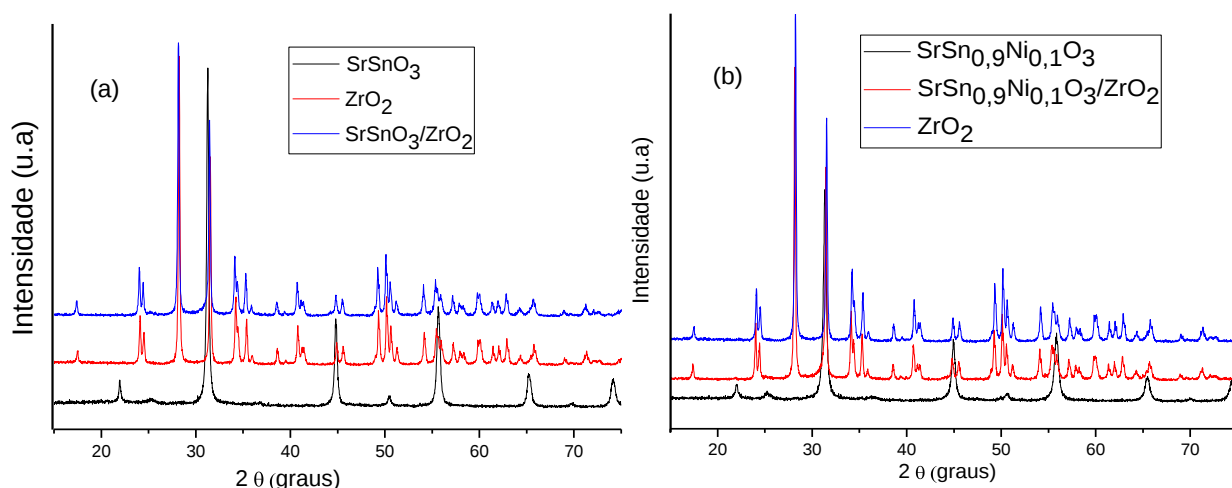


Figura 42 - DRX do sistema SrSnO_3 (a) e $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (b) suportados em ZrO_2 calcinados a 800°C .

Os picos relacionados ao estanato de estrôncio não são observados nos sistemas suportados, uma vez que o suporte (a zircônia) apresenta picos de grande intensidade na região que coincide com os picos do material suportado (SrSnO_3) dificultando assim a sua identificação.

A Figura 43 (a e b) mostra os espectros de absorção no infravermelho para o estanato puro ($\text{SrSnO}_3/\text{ZrO}_2$) e dopado ($\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3/\text{ZrO}_2$) suportado na zircônia (ZrO_2). As bandas de absorção em 418 , 745 , 1116 e 1156 cm^{-1} em ambas as amostras são típicas de zircônia monoclinica (estável até 1100°C) de acordo com Kanade *et al.* (2008).

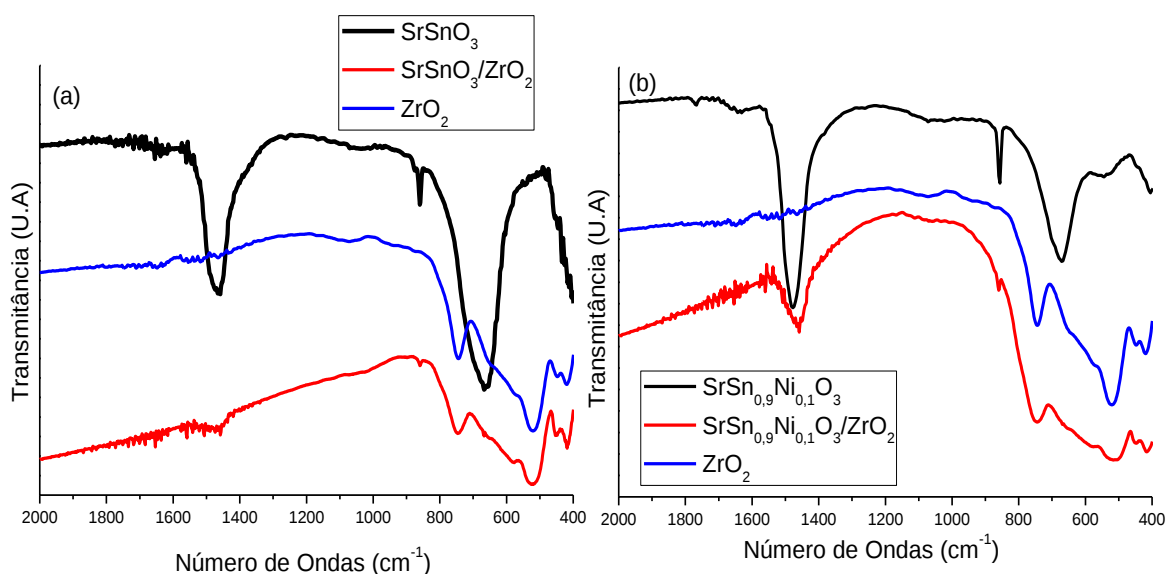


Figura 43 - Infravermelho do sistema SrSnO_3 (a) $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (b) suportados em ZrO_2 , calcinados a 800°C .

Observa-se, próximo de 670 cm^{-1} , na curva referente ao estanato puro suportado um pequeno ombro referente ao grupo (SnO_3^{2-}) bem como o surgimento das bandas referentes ao grupo carbonato em 850 e 1470 cm^{-1} .

Espectros Raman do SrSnO_3 puro e dopado suportado na zircônia calcinados a 800°C são apresentados na Figura 44 (a e b).

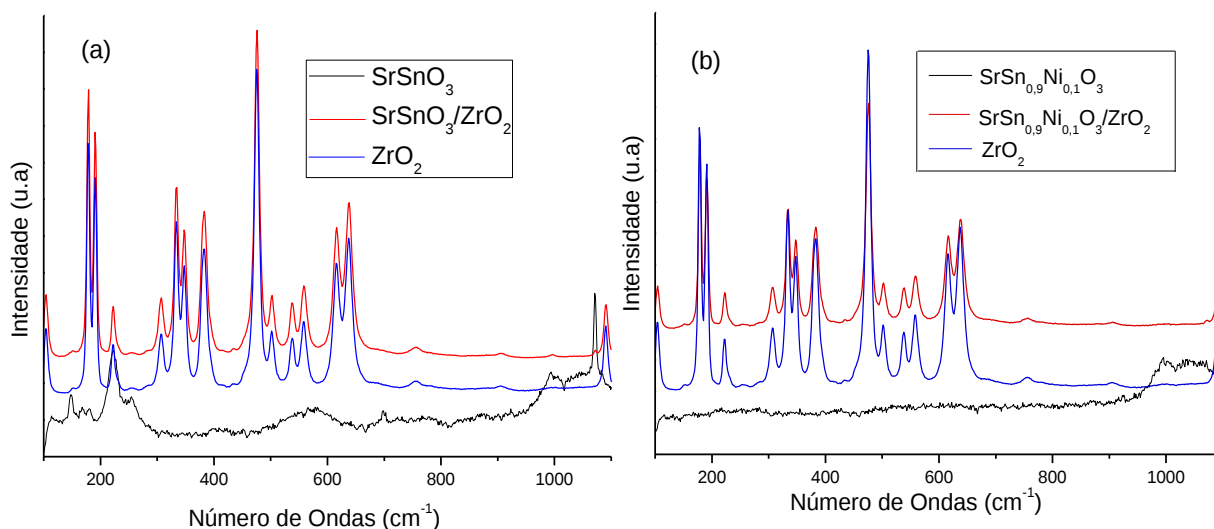


Figura 44 – Espectros Raman do sistema SrSnO_3 (a) e $\text{SrSn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ (b) suportados em ZrO_2 calcinados a 800°C .

Para óxido de zircônio puro (a zircônia) as bandas principais aparecem em 337 , 349 , 382 e 474 cm^{-1} , que são característicos da zircônia, referentes a fase monoclinica, de acordo com Oliveira *et al.* (2012). Quando comparado ao sistema suportado puro e dopado, percebe-se que o suporte apresenta picos de grande intensidade, dificultando assim a identificação dos picos referentes ao estanato de estrôncio.

Na Figura 45 está ilustrada a micrografia do estanato de estrôncio suportado na zircônia ($\text{SrSnO}_3/\text{ZrO}_2$). Percebe-se que há uma distribuição homogênea do estanato na superfície da zircônia, confirmado pelo mapeamento do EDS (Figura 46), que identificou a presença de zircônio (Zr), estanho (Sn), estrôncio (Sr).

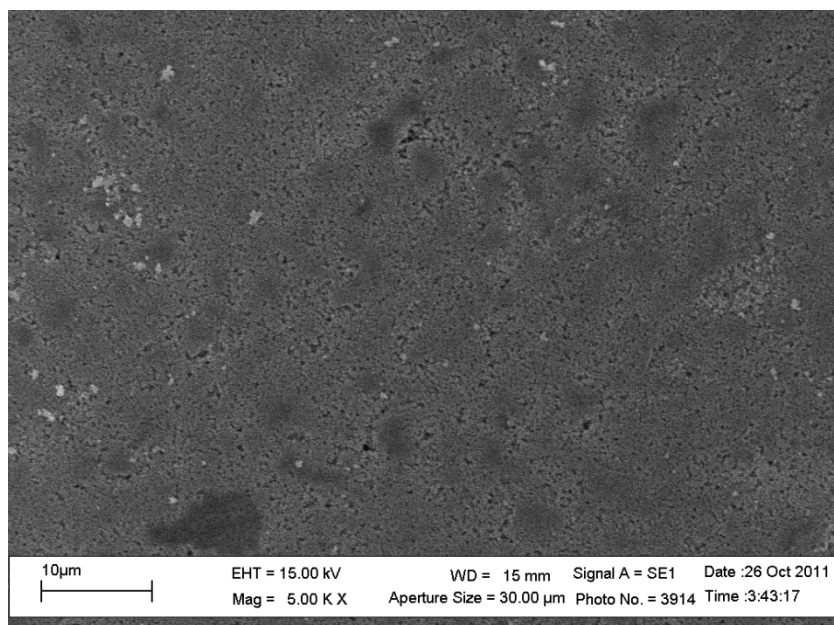


Figura 45 - Micrografia do sistema $\text{SrSnO}_3/\text{ZrO}_2$.

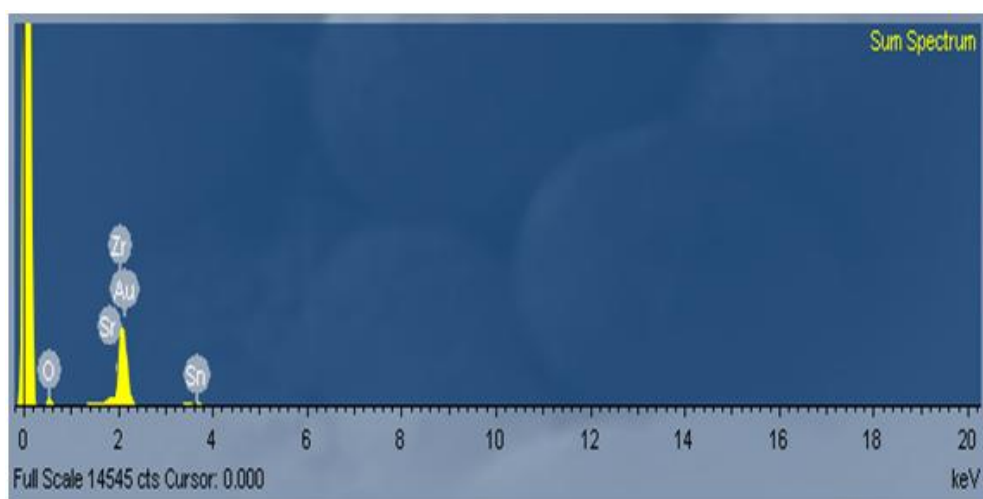


Figura 46 - EDS do sistema $\text{SrSnO}_3/\text{ZrO}_2$.

5.2.2.5 Área superficial dos suportes e dos catalisadores suportados

A Tabela 14 apresenta as áreas superficiais específicas dos suportes (TiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 e ZrO_2) comerciais e dos catalisadores puro e dopado suportados nestes óxidos, calcinados a 800 °C.

Tabela 14 - Área superficial dos suportes e dos catalisadores suportados.

Área (m ² /g)			
Suporte Puro		Suportados	
		SrSnO ₃	SrSn _{0,9} Ni _{0,1} O ₃
TiO ₂	45	25,1	23,6
Al ₂ O ₃	198	93,5	108
CeO ₂	1,8	4,94	3,95
ZrO ₂	3,6	5,72	5,35

Tabela 15 - Volume de poros dos suportes e dos catalisadores suportados.

V _{Poros} (cm ³ /g)			
Suporte Puro		Suportados	
		SrSnO ₃	SrSn _{0,9} Ni _{0,1} O ₃
TiO ₂	5,30E-03	1,40E-02	1,30E-02
Al ₂ O ₃	1,10E-01	5,50E-02	5,80E-02
CeO ₂	1,03E-03	2,60E-03	2,10E-03
ZrO ₂	1,90E-03	3,10E-03	2,90E-03

Analisando os valores de área superficial, percebe-se que há uma tendência de redução da área dos suportes da titânia e da alumina, quando o estanato é suportado nestes óxidos. Nos sistemas suportados na alumina, esta redução de área pode ser atribuída à oclusão dos poros da alumina pelo estanato, uma vez que o volume de poros reduz pela metade quando o estanato (puro e dopado) é suportado no Al₂O₃.

Nos sistemas suportados na céria e na zircônia, observa-se que há um aumento de área dos sistemas suportados, quando comparado com o suporte. Tal comportamento pode ser devido à área do estanato obtido neste trabalho (18 m²/g) ser superior a do suporte, aumentando também o volume de poros.

5.2.3 Teste catalítico dos catalisadores suportados (Reação de NO com CO)

Nos testes catalíticos referentes aos catalisadores suportados, percebe-se que as conversões de monóxido de carbono (CO) a dióxido de carbono (CO₂), em geral, são maiores que as conversões de monóxido de nitrogênio

(NO) a nitrogênio (N_2) para os materiais puros suportados, salvo a exceção do catalisador dopado suportado na zircônia, que apresenta conversão de NO a N_2 superior a conversão de CO a CO_2 .

Na Figura 47 encontram-se os resultados dos testes catalíticos referentes aos materiais suportados na titânia.

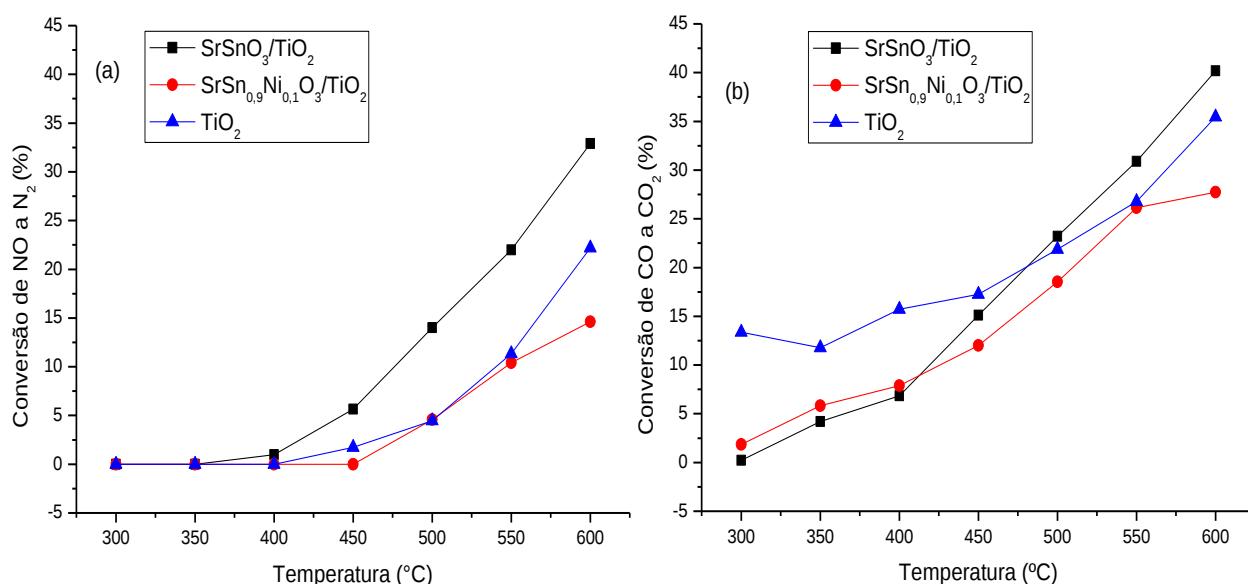


Figura 47 - Conversão de NO a N_2 (a) e de CO a CO_2 (b) dos catalisadores puro e dopado com níquel suportados em TiO_2 .

De acordo com a Figura 47, observa-se que a conversão de NO a N_2 está próxima de 32% e de CO a CO_2 próximo de 40% do catalisador puro suportado na titânia ($SrSnO_3/TiO_2$). Esta atividade pode ser da perovskita, bem como da anatase, uma vez que a anatase apresenta atividade neste meio reacional de acordo com os resultados obtidos.

Os resultados dos testes catalíticos referentes aos materiais suportados na alumina são apresentados na Figura 48.

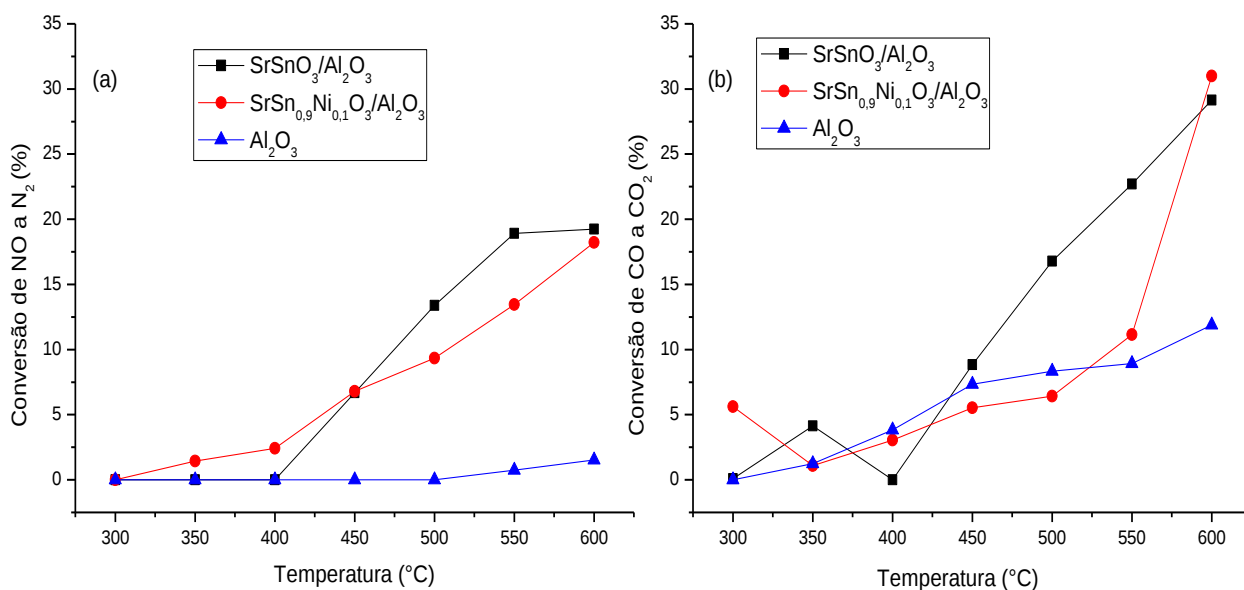


Figura 48 - Conversão de NO a N_2 (a) e de CO a CO_2 (b) dos catalisadores puro e dopado com níquel suportado em Al_2O_3 .

Os catalisadores suportados na alumina apresentam, na temperatura de 600 °C, conversões próximas de 30% de CO a CO_2 , para os catalisadores $\text{SrSnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{SrSn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Uma vez que alumina pura apresenta atividade para conversão a CO_2 , em torno de 10%, nesta temperatura, pode-se admitir que esta diferença nos valores de conversão seja atribuída ao efeito de dispersão da fase ativa sobre o suporte. O Al_2O_3 mostrou-se parcialmente inerte para conversão do NO, atribuindo a perovskita a conversão acima dos 400 °C.

Na Figura 49 encontram-se os resultados dos testes catalíticos referentes aos materiais suportados na zircônia.

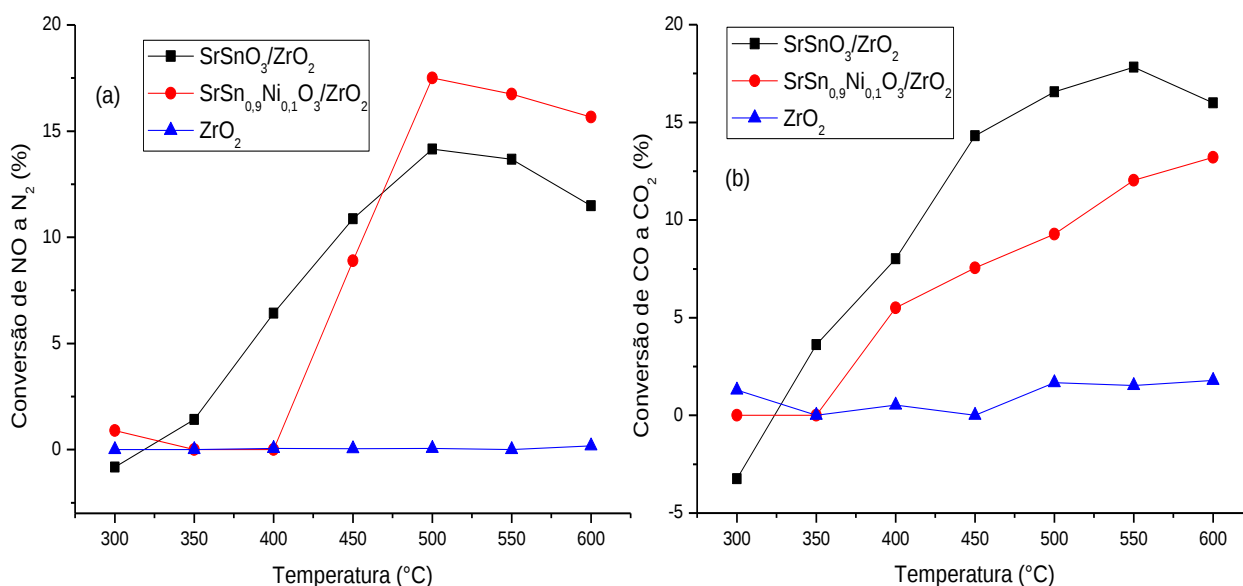


Figura 49 - Conversão de NO a N₂ (a) e de CO a CO₂ (b) dos catalisadores puro e dopado com níquel suportados em ZrO₂.

Conforme apresentado na Figura 49, o catalisador dopado suportado na zircônia (SrSn_{0.9}Ni_{0.1}O₃/ZrO₂) é o único que apresenta desempenho maior que o puro suportado (SrSnO₃/ZrO₂) em temperaturas maiores que 500 °C. A taxa de conversão dos catalisadores suportados na zircônia pode ser atribuída ao estanato (puro e dopado), uma vez que a zircônia não apresentou atividade para esta reação, apresentando conversões próximas de zero para N₂ e CO₂, desta forma, considerando o suporte inerte para meio reacional.

Os resultados dos testes catalíticos referentes aos materiais suportados na céria são apresentados na Figura 50.

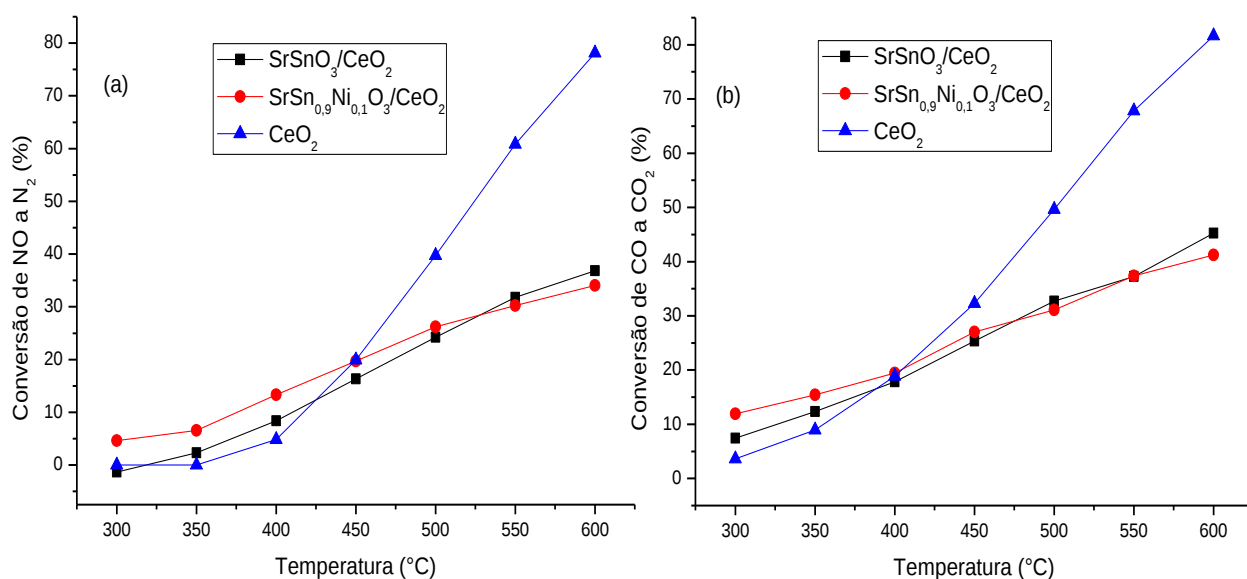


Figura 50 - Conversão de NO a N₂ (a) e de CO a CO₂ (b) dos catalisadores puro e dopado com níquel suportados em CeO₂.

De acordo com a Figura 50, percebe-se que a cérta (CeO₂) pode atuar como catalisador para esta reação. O estanato puro e dopado, diminui o desempenho catalítico do CeO₂, podendo-se atribuir esta queda na atividade à perovskita, uma vez que o estanato puro apresenta área superficial maior que o suporte, reduzindo a área de contato da cérta com o meio reacional.

Buscando-se avaliar a influência da quantidade de fase ativa nos testes catalíticos, realizou-se uma comparação entre o desempenho dos catalisadores mássicos, que foram realizados com 100 mg de catalisador (100 mg de fase ativa) com os catalisadores suportados, também realizado com 100 mg de catalisador (10 mg da fase ativa). Desta forma fez-se um teste com o dobro da massa utilizada nos testes, 200 mg de catalisador (20 mg da fase ativa) conforme a Figura 51.

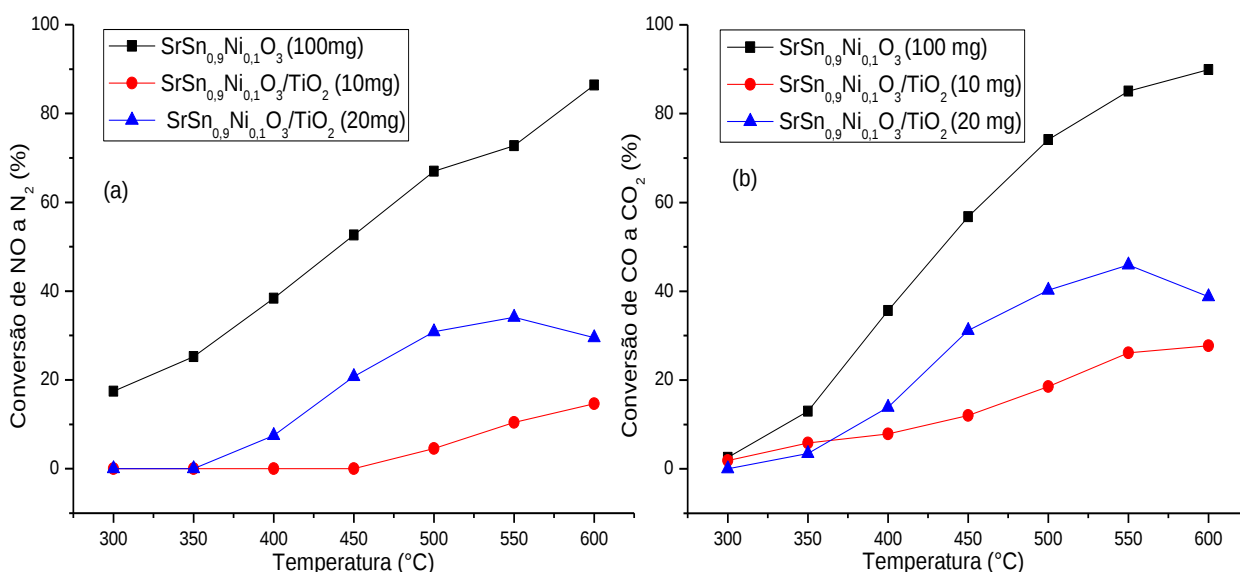


Figura 51 – avaliação do efeito da massa de fase ativa na conversão de NO a N₂ (a) e de CO a CO₂ (b) dos catalisadores dopados com níquel suportados em TiO₂.

Para esta avaliação, foi selecionado o catalisador dopado suportado na titânia, uma vez que este apresentou maior atividade nesta reação, entre os catalisadores suportados.

Dobrando-se a massa de fase ativa presente no sistema dopado suportado (SrSn_{0.9}Ni_{0.1}O₃/TiO₂) de 10 mg para 20 mg (SrSn_{0.9}Ni_{0.1}O₃/TiO₂), observou-se um aumento da conversão deste catalisador, na faixa de temperatura entre 400 e 550 °C. A conversão do CO alcançou valores próximos de 46 %, enquanto a de NO, em torno de 35 %. Estes resultados implicaram em um aumento de conversão de aproximadamente 2 vezes em relação a conversão observada para o teste com 100 mg de catalisador suportado. Fica perceptível que a quantidade de fase ativa influencia diretamente no rendimento da reação, nas conversões para N₂ e CO₂, sabendo que com 100 mg de fase ativa, a conversão se aproxima dos 85% para N₂ e 90% para CO₂.

6 CONCLUSÕES

A síntese dos catalisadores a base de perovskita $\text{SrSnO}_3\text{:Ni}$ não suportados e suportados, pelo método dos precursores poliméricos, foi bem sucedida, utilizando temperaturas mais baixas que a reação no estado sólido.

A entrada do níquel no sistema SrSnO_3 promoveu uma maior desorganização a curto e longo alcance, no sistema $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$, de acordo com o espectro Raman e o difratograma de raios-X, respectivamente. O sistema com deficiência de estrôncio ($\text{Sr}_{0,9}\text{SnNi}_{0,1}\text{O}_3$), apresentou menor quantidade de fase secundária, de acordo com a TG e o espectro de infravermelho.

No teste catalítico, na reação de redução do NO com CO, o melhor desempenho catalítico foi do sistema com deficiência de estanho ($\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$), podendo atribuir este desempenho a alta desorganização neste catalisador.

A dispersão da fase ativa sobre os suportes comerciais apresenta boa homogeneidade de acordo com as micrografias, podendo gerar resultados catalíticos interessantes.

O comportamento do catalisador suportado variou de acordo com o suporte. Em geral, a dopagem não parece melhorar a atividade catalítica. Os melhores resultados foram obtidos para o TiO_2 e para o Al_2O_3 .

REFERÊNCIAS

ABDULHAMID, H.; FRIDELL, E.; SKOGLUNDH, M. The reduction phase in NO(x) storage catalysis: Effect of type of precious metal and reducing agent. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 62, n. 3-4, p. 319–328, 2006.

ALIFANTI, M.; KIRCHNEROVA, J.; DELMON, B.; KLVANA, D. Methane and propane combustion over lanthanum transition-metal perovskites: role of oxygen mobility. **Applied Catalysis A: General**, v. 262, n. 2, p. 167–176, 2004.

ALIFANTI, M.; FLOREA, M.; SOMACESCU, S.; PARVULESCU, V. I. Supported perovskites for total oxidation of toluene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 60, n. 1–2, p. 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**, v. 476, n. 1-2, p. 507–512, 2009.

ALVAREZ, E. S.; TOLEDANO-LUQUE, M.; PRADO, A. DEL; NAVACERRADA, M. A.; MARTIL, I.; GONZÁLEZ-DÍAZ, G.; BOHNE, W.; RÖHRICH, J.; STRUB, E. Physical properties of high pressure reactively sputtered TiO₂. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 23, n. 6, p. 1523-1530, 2005.

ARATA, K.; HINO, M. Preparation of superacids by metal oxides and their catalytic action. **Materials Chemistry and Physics**, v. 26, n. 3–4, p. 213–237, 1990.

ARAÚJO, E. B.; EIRAS, J. A. Optimization of structural, dielectric and ferroelectric parameters of PZT thin films. **Cerâmica**, v. 47, n. 301, p. 9–12, 2001.

ARUNA, S. T.; EZHIL, S. V.; GRIPS, W. V. K.; RAJAM, K. S. Corrosion- and wear-resistant properties of Ni–Al₂O₃ composite coatings containing various forms of alumina. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 41, n. 4, p. 461–468, 2011.

AZAD, A. M.; SHYAN, L. L. W.; YEN, P. T. Synthesis, processing and microstructural characterization of CaSnO₃ and SrSnO₃ ceramics. **Journal of alloys and compounds**, v. 282, n. 1-2, p. 109–124, 1999.

AZAD, A. M.; HASHIM, M.; BAPTIST, S.; BADRI, A.; HAQ, A. U. Phase evolution and microstructural development in sol-gel derived MSnO₃ (M= Ca, Sr and Ba). **Journal of materials science**, v. 35, n. 21, p. 5475–5483, 2000.

AZAMBRE, B.; ZENBOURY, L.; KOCH, A. WEBER, J. V.; DEMANGE, R. V.; CHIMIE, I. U. T. Adsorption and Desorption of NO_x on Commercial Ceria-Zirconia (Ce_xZr_{1-x}O₂) Mixed Oxides: A Combined TGA, TPD-MS, and DRIFTS study. **Society**, v. 113, n. 2, p. 13287–13299, 2009.

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**, v. 39, n. 4–5, p. 725–735, 2004.

BERGAMASCHI, V. S. Preparação e caracterização de Catalisadores de metais de transição Suportados em zircônia. Uso na reforma a Vapor do etanol para obtenção de hidrogênio. IPEN. AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. São Paulo, 2005

BERSANI, D.; LOTTICI, P.; DING, X. Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO_2 nanocrystals. **Applied Physics Letters**, v. 72, n. 1, p. 73–75, 1998.

BEURMANN, P. S.; THANGADURAI, V.; WEPPNER, W. Phase transitions in the SrSnO_3 – SrFeO_3 solid solutions: X-ray diffraction and Mössbauer studies. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 174, n. 2, p. 392–402, 2003.

BEZRODNA, T.; PUCHKOVSKA, G.; SHYMANOVSKA, V.; BARAN, J.; RATAJCZAK, H. IR-analysis of H-bonded H_2O on the pure TiO_2 surface. **Journal of Molecular Structure**, v. 700, n. 1–3, p. 175–181, 2004.

BHALLA, A.; GUO, R.; ROY, R. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. **Materials Research Innovations**, v. 4, n. 1, p. 3–26, 2000.

BINET, C.; BADRI, A.; LAVALLEY, J. C. A Spectroscopic Characterization of the Reduction of Ceria from Electronic Transitions of Intrinsic Point Defects. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 98, n. 25, p. 6392–6398, 1994.

BOHNEMANN, J.; LIBANORI, R.; MOREIRA, M. L.; LONGO, E. High-efficient microwave synthesis and characterisation of SrSnO_3 . **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 905–909, 2009.

BURCH, R.; HARRIS, P. J. .; PIPE, C. Preparation and characterisation of supported $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$. **Applied Catalysis A: General**, v. 210, n. 1–2, p. 63–73, 2001.

CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; FILHO, P. N. L.; LONGO, E.; ARAÚJO, G. C. L.; BARISON, A.; FERREIRA, A. G.; VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D. Synthesis, characterization and study of magnetic and catalytic properties of dispersed Ni nanoparticles on mesoporous SiO_2 matrix. **Química Nova**, v. 25, n. 6A, p. 935–942, 2002.

CATALUÑA, R.; BAIBICH, IONE M.; DALLAGO, R. M.; PICININI, C., MARTÍNEZ-ARIAS, A., SORIA, J. Characterization of $\text{Cu/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts by temperature programmed reduction and activity for CO oxidation. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 55–59, 2001.

CAVALCANTE, L. S. Study of structural evolution and photoluminescent properties at room temperature of $\text{Ca}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 464, n. 1-2, p. 340–346, 2008.

_____, R.; MORANTE, J. R. Perovskite-type BaSnO_3 powders for high temperature gas sensor applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 84, n. 1, p. 21–25, 2002.

CHEN, D.; YE, J. SrSnO_3 nanostructures: Synthesis, characterization, and photocatalytic properties RID C-2412-2009. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 18, p. 4585–4591, 2007.

CHENG, Z.; WU, Q.; LI, J.L.; ZHU, Q. Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ catalyst. **Catalysis Today**, v. 30, n. 1-3, p. 147–155, 1996.

CIAMBELLI, P.; CIMINO, S.; LASORELLA, G.; LISI, L.; DE ROSSI, S.; FATICANTI, M.; MINELLI, G.; PORTA, P. CO oxidation and methane combustion on $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ perovskite solid solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, n. 3, p. 231–241, 2002.

CIMINO, S.; COLONNA, S.; ROSSI, S. DE; FATICANTI, M.; LISI, L.; PETTITI, I. PORTA, P. Methane Combustion and CO Oxidation on Zirconia-Supported La, Mn Oxides and LaMnO_3 Perovskite. **Journal of Catalysis**, v. 205, n. 2, p. 309–317, 2002.

CROCHEMORE, G. B.; SOUZA, D. P. Gd_2O_3 doped ceria electrolytes for solid oxide fuel cells. **Matéria**, v. 14, n. 3, p. 1076–1087, 2009.

DAI, H.; HE, H.; LI, P.; GAO, L.; AU, C.T. The relationship of structural defect–redox property–catalytic performance of perovskites and their related compounds for CO and NO_x removal. **Catalysis Today**, v. 90, n. 3–4, p. 231–244, 2004.

DEEPA, A. S.; VIDYA, S.; MANU, P. C.; SALOMÃO, S.; ANNAMMA, J.; THOMAS, J. K. Structural and optical characterization of BaSnO_3 nanopowder synthesized through a novel combustion technique. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, p. 1830–1835, 2011.

DÍAZ CÓNSUL, J. M.; THIELE, D.; CATALUÑA, V. R.; BAIBICH, I. M.; DALLAGO, R. M. Catalytic decomposition of nitrogen oxides. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 432–440, 2004.

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**, v. 32, n. 4, p. 393–405, 2006.

DOROFTEI, C.; POPA, P. D.; IACOMI, F. Study of the influence of nickel ions substitutes in barium stannates used as humidity resistive sensors. **Sensors**

and Actuators A: Physical, v. 173, n. 1, p. 24–29, 2012.

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**, v. 69, n. 4, p. 967–974, 2008.

FRITZ, A.; PITCHON, V. The current state of research on automotive lean NO_x catalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 13, n. 1, p. 1–25, 1997.

GASPAROTTO, G.; SIMÕES, A. Z.; ZAGHETE, M. A.; PERAZOLLI, L.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Synthesis and characterization of barium-doped PZT ceramics. **Cerâmica**, v. 49, n. 310, p. 110–115, 2003.

GLERUP, M.; KNIGHT, K. S.; POULSEN, F. W. High temperature structural phase transitions in SrSnO_3 perovskite. **Materials Research Bulletin**, v. 40, n. 3, p. 507–520, 2005.

GREEN, M.; PRASSIDES, K.; DAY, P.; NEUMANN, D. Structure of the $n=2$ and $n=\infty$ member of the Ruddlesden-Popper series, $\text{Sr}_{(n+1)}\text{Sn}_{(n)}\text{O}_{3(n+1)}$ RID C-9804-2009. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 2, n. 1, p. 35–41, 2000.

HADJIIVANOV, K.; KLISSURSKI, D.; RAMIS, G.; BUSCA, G. Fourier transform IR study of NO_x adsorption on a CuZSM-5 De NO_x catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 7, n. 3-4, p. 251–267, 1996.

HERMAN, G. S.; GAO, Y.; TRAN, T. T.; OSTERWALDER, J. X-ray photoelectron diffraction study of an anatase thin film: $\text{TiO}_2(001)$. **Surface Science**, v. 447, n. 1–3, p. 201–211, 2000.

HOANG, L. H.; HAI, P. VAN; HANH, P. VAN; HAI, N. H.; CHEN, X. B.; YANG, I. S. Microwave-assisted synthesis and characterization of $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ ($x=0.0-0.10$) nanopowders. **Materials Letters**, v. 65, n. 19-20, p. 3047-3050, 2011.

HODJATI, S.; VAEZZADEH, K.; PETIT, C.; PITCHON, V.; KIENNEMANN, A. Absorption/desorption of NO_x process on perovskites: performances to remove NO_x from a lean exhaust gas. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 26, n. 1, p. 5–16, 2000.

HU, Y.; TSAI, H.L.; HUANG, C.L. Phase transformation of precipitated TiO_2 nanoparticles. **Materials Science and Engineering: A**, v. 344, n. 1–2, p. 209–214, 2003.

JAYARAMAN, V.; MANGAMMA, G.; GNANASEKARAN, T.; PERIASWAMI, G. Evaluation of BaSnO_3 and $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Sn})\text{O}_3$ solid solutions as semiconductor sensor materials. **Solid State Ionics**, v. 86-8, p. 1111–1114, 1996.

KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 72, n. 7, p. 1427–1443, 1999.

KANADE, K.; BAEG, J.; APTE, S.; PRAKASH, T.; KALE, B. Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia by hydrothermal method. **Materials Research Bulletin**, v. 43, n. 3, p. 723–729, 2008.

KARLSSON, M.; MATIC, A.; KNEE, C. S.; AHMED, I.; ERIKSSON, S. G.; BORJESSON, L. Short-Range Structure of Proton-Conducting Perovskite $\text{Ba}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-x/2}$ ($x = 0-0.75$). **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 10, p. 3480–3486, 2008.

KURANAGA, C.; RIBEIRO, F. S. DE A.; FILGUEIRA, M. Sintering of rare earth-doped zirconia under 5 GPa pressure. **Cerâmica**, v. 51, n. 318, p. 163–167, 2005.

LABHSETWAR, N. K.; WATANABE, A.; BINIWALE, R.; KUMAR, R.; MITSUHASHI, T. Alumina supported, perovskite oxide based catalytic materials and their auto-exhaust application. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 33, n. 2, p. 165–173, 2001.

LADAVOS, A. K.; POMONIS, P. J. Structure and catalytic activity of perovskites La-Ni-O supported on alumina and zirconia. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 2, n. 1, p. 27–47, 1993.

LADAVOS, A. K.; POMONIS, P. J. Mechanistic aspects of NO+CO reaction on $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ ($x=0.00-1.50$) perovskite-type oxides. **Applied catalysis. A, General**, v. 165, n. 1-2, p. 73–85, 1997.

LAMPE, U.; GERBLINGER, J.; MEIXNER, H. Nitrogen oxide sensors based on thin films of BaSnO_3 . **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 26, n. 1-3, p. 97–98, 1995.

LAST, J. T. Infrared-Absorption Studies on Barium Titanate and Related Materials. **Physical Review**, v. 105, n. 6, p. 1740–1750, 1957.

LEE, Y.; WEN, S.; WENGLIN, L.; LIN, C. Nano $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Powder Preparation by Calcining an Emulsion Precursor. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 6, p. 1723–1727, 2007.

LEMOES, F. C. D.; LONGO, E.; MELO, D. M. A.; SILVA, A. O.; LIMA, F. J. S.; SILVA, J. E. C. Thermal behavior of rare earth modified PbTiO_3 . **Cerâmica**, v. 51, n. 319, p. 252–258, 2005.

LEONTIOU, A.; LADAVOS, A. K.; ARMATAS, G.; TRIKALITIS, P.; POMONIS, P. J. Kinetics investigation of NO + CO reaction on La-Sr-Mn-O perovskite-type mixed oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 263, n. 2, p. 227–239, 2004.

LEONTIOU, A.; LADAVOS, A.; POMONIS, P. Catalytic NO reduction with CO on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+})\text{O}_{3\pm\delta}$. Perovskite-type mixed oxides ($x=0.00, 0.15, 0.30, 0.40, 0.60, 0.70, 0.80$, and 0.90). **Applied Catalysis A-General**, v. 241, n. 1-2,

p. 133–141, 2003.

LI, J.; PAN, Y.; XIANG, C.; GE, Q.; GUO, J. Low temperature synthesis of ultrafine α - Al_2O_3 powder by a simple aqueous sol–gel process. **Ceramics International**, v. 32, n. 5, p. 587–591, 2006.

LI, C.-L.; JIANG, B.-S.; FANCHIANG, W.-L.; LIN, Y.-C. The effect of Pd content in LaMnO_3 for methanol partial oxidation. **Catalysis Communications**, v. 16, n. 1, p. 165–169, 2011.

LIMA, S. M. DE; ASSAF, J. M. Preparation and characterization of $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskites as catalyst precursors for synthesis gas generation by CO_2 reforming of methane. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 298–303, 2007.

LINSEBIGLER, A.; LU, G.; YATES, J. Photocatalysis on TiO_2 surfaces - principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1995.

LIU, Z. C.; CHEN, H. R.; HUANG, W. M.; GU, J. L.; BU, W. B.; HUA, Z. L.; SHI, J. L. Synthesis of a new SnO_2 /mesoporous silica composite with room-temperature photoluminescence. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 89, n. 1–3, p. 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**, v. 519, n. 18, p. 6059–6063, 2011.

LU, Z.; LIU, J.; TANG, Y.; LI, Y. Hydrothermal synthesis of CaSnO_3 cubes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 7, n. 6, p. 731–733, 2004.

MARINHO, R. M. M. Filtro Cerâmico - Uso como suporte do SrSnO_3 : para aplicação em catálise. Tese apresentada junto à Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

MARTINS, C. R.; PEREIRA, P. A. P.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. DE. Ciclos globais de carbono, nitrogênio e enxofre. **Cadernos temáticos de Química Nova na Escola–Química, Vida e Ambiente**, p. 28–41, 2003.

MELO, D. S.; MARINHO, E. P.; SOLEDADE, L. E. B.; LUIZ, E. B.; MELO, D. M. A.; LIMA, S. J. G.; LONGO, E.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Lanthanum-based perovskites obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 2, p. 551–556, 2007.

MELO, D. S. $\text{SrSnO}_3\text{:Cu}$, 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 Sn^{4+} or Sb^{5+} . **Inorganic Chemistry**, v. 43, n. 5, p. 1667–1680, 2004.

MOREIRA, E.; HENRIQUES, J. M.; AZEVEDO, D. L.; CAETANO, E. W. S.; FREIRE, V. N.; ALBUQUERQUE, E. L. Structural, optoelectronic, infrared and Raman spectra of orthorhombic SrSnO_3 from DFT calculations. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 4, p. 921–928, 2011.

MOUNTSTEVENS, E. H.; ATTFIELD, J. P.; REDFERN, S. A. T. Cation-size control of structural phase transitions in tin perovskites. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, p. 8315-8326, 2003.

MOUSSA, S. M.; KENNEDY, B. J.; VOGT, T. Structural variants in ABO_3 type perovskite oxides. On the structure of BaPbO_3 . **Solid State Communications**, v. 119, n. 8-9, p. 549–552, 2001.

NAKAMOTO, K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley and Sons, New York, 1980.

NASCIMENTO, M. R. Síntese e Caracterização Catalítica do Sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$. 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 SrSnO_3 synthesis. **Cerâmica**, v. 54, n. 329, p. 120–128, 2008.

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

OCAÑA, M.; PECHARROMÁN, C.; GRACÍA, F.; HOLGADO, J. P.; GONZÁLEZ-ELIPE, A. R. Analysis of texture and microstructure of anatase thin films by Fourier transform infrared spectroscopy. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 4, p. 1585–1591, 2006.

OLIVEIRA, C. F.; GARCIA, F. A. C.; ARAÚJO, D. R.; MACEDO, J. L.; DIAS, S. C. L.; DIAS, J. A. Effects of preparation and structure of cerium-zirconium mixed oxides on diesel soot catalytic combustion. **Applied Catalysis A: General**, v. 413–414, p. 292–300, 2012.

PARK, S.; SONG, H. S.; CHOI, H.-J.; MOON, J. NO decomposition over the electrochemical cell of lanthanum stannate pyrochlore and YSZ composite electrode. **Solid State Ionics**, v. 175, n. 1-4, p. 625–629, 2004.

PARVULESCU, V.; GRANGE, P.; DELMON, B. Catalytic removal of NO RID A-9117-2011. **Catalysis Today**, v. 46, n. 4, p. 233–316, 1998.

PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981–2018, 2001.

PEREIRA, L. G.; ARAUJO, A. S.; SOUZA, M. J. B.; PEDROSA, A. M. G.; SANTOS, M. R. C.; SANTOS, I. M. G.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G.

MoO₃-based HDS catalyst obtained by the polymeric precursor method. **Materials Letters**, v. 60, n. 21–22, p. 2638–2641, 2006.

PFAFF, G.; HILDENBRAND, V.; FUESS, H. Spectroscopic Study of Amorphous Precursors for Alkaline–earth Titanates and Stannates. **Journal of materials science letters**, v. 17, n. 23, p. 1983–1985, 1998.

POPA, M.; CALDERON-MORENO, J. M. Lanthanum cobaltite nanoparticles using the polymeric precursor method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 11, p. 2281–2287, 2009.

POPLAWSKI, K.; LICHTENBERGER, J.; KEIL, F. J.; SCHNITZLEIN, K.; AMIRIDIS, M. D. Catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene over ABO₃-type perovskites. **Catalysis Today**, v. 62, n. 4, p. 329–336, 2000.

RICCARDI, C. S.; LIMA, R. C.; SANTOS, M. L. DOS; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Preparation of CeO₂ by a simple microwave–hydrothermal method. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 2–3, p. 288–291, 2009.

SAKAI, H.; ITO, E.; CAI, R.X.; YOSHIOKA, T. KUBOTA, Y.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, U. Intracellular Ca²⁺ concentration change of T24 cell under irradiation in the presence of TiO₂ ultrafine particles. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects**, v. 1201, n. 2, p. 259–265, 1994.

SANTOS, L. F. Perovskitas La_{1-x}Sr_xMnO₃ suportadas em alumina e zircônia aplicadas à Combustão do Metano, Dissertação de mestrado, São Carlos, 2007.

SANTOS, M. L. D.; LIMA, R. C.; RICCARDI, C. S.; TRANQUILIN, R. L.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method. **Materials Letters**, v. 62, n. 30, p. 4509–4511, 2008.

SANTOS, J. C.; PEDROSA, A. M. G.; MESQUITA, M. E.; SOUZA, M. J. B. Synthesis of LaNiO₃ perovskite type by chelating precursor method using EDTA: optimization of chelating content. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1339–1342, 2011.

SCHAPER, H.; DOESBURG, E.; REIJEN, L. VAN. The influence of lanthanum oxide on the thermal stability of gamma alumina catalyst supports. **Applied Catalysis**, v. 7, n. 2, p. 211–220, 1983.

SILVA, P. R. N. Employment of perovskite - type oxide in the propane and CO oxidations. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 35–41, 2004.

SILVA, W. J.; MELO, D. M. A.; SOARES, S. F. C. X.; PIMENTEL, P. M.; NASCIMENTO, R. M. DO; MARTINELLI, A. E.; RABELO, A. A. Synthesis of lanthanum manganites with partial substitution La by Sr using citrate method. **Matéria**, v. 12, n. 1, p. 65–71, 2007.

SINGH, K. C.; NATH, A. K. Barium titanate nanoparticles produced by planetary

ball milling and piezoelectric properties of corresponding ceramics. **Materials Letters**, v. 65, n. 6, p. 970–973, 2011.

SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N.; FREITAS, J. C. C.; ALMEIDA, C. M. Study of total oxidation of ethanol using the perovskite-type oxides LaBO_3 (B= Mn, Ni, Fe). **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1061–1066, 2007.

SONG, H.-S.; MOON, J.; HWANG, H. J. Electrochemical decomposition of NO over composite electrodes on YSZ electrolyte. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 6, p. 981–986, 2006.

SORLÍ, S. M. A.; TENA, J. A., BADENES, J. C.; CALBO, M.; LLUSAR, G. M. Structure and color of $\text{NixA}_{1-3x}\text{B}_{2x}\text{O}_2$ (A=Ti, Sn; B=Sb, Nb) solid solutions. **Journal of the European Ceramic Society** v. 24, p. 2425–2432, 2004.

SOUZA, S. C. “Estrutura e Fotoluminescência do Sistema SrSnO_3 : Nd^{+3} ”. Tese apresentada junto à universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

SPINICCI, R.; DELMASTRO, A.; RONCHETTI, S.; TOFANARI, A. Catalytic behaviour of stoichiometric and non-stoichiometric LaMnO_3 perovskite towards methane combustion. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 2, p. 393–399, 2003.

STACHS, O.; GERBER, T.; PETKOV, V. Atomic-scale structure of ZrO_2 xerogels by X-ray diffraction and reverse Monte Carlo simulations. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 210, n. 1, p. 14–22, 1997.

SURESH, C.; BIJU, V.; MUKUNDAN, P.; WARRIER, K. G. Anatase to rutile transformation in sol-gel titania by modification of precursor. **Polyhedron**, v. 17, n. 18, p. 3131–3135, 1998.

TAI, L.W.; LESSING, P. A. Modified Resin–intermediate Processing of Perovskite Powders: Part II. Processing for Fine, Nonagglomerated Sr-Doped Lanthanum Chromite Powders. **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 02, p. 511–519, 1992.

TANABE, E. Y.; ASSAF, E. M. Perovskite-type oxides to no reduction with CO. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1129–1133, 2009.

TANABE, K.; YAMAGUCHI, T. Acid-base bifunctional catalysis by ZrO_2 and its mixed oxides. **Catalysis Today**, v. 20, n. 2, p. 185–197, 1994.

TANG, Q.; HUANG, X.; WU, C.; ZHAO, P.; CHEN, Y.; YANG, Y. Structure and catalytic properties of K-doped manganese oxide supported on alumina. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 306, n. 1–2, p. 48–53, 2009.

TARRIDA, M.; LARGUEM, H.; MADON, M. Structural investigations of $(\text{Ca},\text{Sr})\text{ZrO}_3$ and $\text{Ca}(\text{Sn},\text{Zr})\text{O}_3$ perovskite compounds. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 36, n. 7, p. 403–413, 2009.

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**, v. 128, n. 1, p. 217–226, 2000.

VERMA, A. S.; JINDAL, V. K. Lattice constant of cubic perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 485, n. 1–2, p. 514–518, 2009.

VERMISOGLU, E. C.; ROMANOS, G. E.; KARANIKOLOS, G. N.; KANELLOPOULOS, N. K. Catalytic NO_x removal by single-wall carbon nanotube-supported Rh nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 194, p. 144–155, 2011.

VIEIRA, F. T. G. Influência dos contra-íons (antimônio e molibidênio) em pigmentos à base de $\text{TiO}_2\text{:Cr}$. Programa de Pós-graduação em Química, Dissertação de Mestrado em Química/UFPB, 2007.

VIEIRA, F. T. G. Perovskitas a base de SrSnO_3 : Fe aplicadas à redução de NO_x . Tese apresentada junto à Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

VOORHOEVE, R. J. H.; REMEIKA, J. P.; FREELAND, P. E.; MATTHIAS, B. T. Rare-earth oxides of manganese and cobalt rival platinum for the treatment of carbon monoxide in auto exhaust. **Science**, v. 177, n. 4046, p. 353–354, 1972.

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**, v. 432, n. 1-2, p. 265–268, 2007.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144–3151, 1972.

YAN, W.; CHEN, B.; MAHURIN, S. M.; HAGAMAN, E. W.; DAI, S.; OVERBURY S. H. Surface sol-gel modification of mesoporous silica materials with TiO_2 for the assembly of ultrasmall gold nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 9, p. 2793–2796, 2004.

YI, N.; CAO, Y.; SU, Y.; DAI, W.; ELE, H.; FAN, K. Nanocrystalline LaCoO_3 perovskite particles confined in SBA-15 silica as a new efficient catalyst for hydrocarbon oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 230, n. 1, p. 249–253, 2005.

ZHANG, R.; VILLANUEVA, A.; ALAMDARI, H.; KALIAGUINE, S. Cu- and Pd-substituted nanoscale Fe-based perovskites for selective catalytic reduction of NO by propene. **Journal of Catalysis**, v. 237, n. 2, p. 368–380, 2006.

ZHANG, R.; VILLANUEVA, A.; ALAMDARI, H.; KALIAGUINE, S. Reduction of NO by CO over nanoscale $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ and $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ perovskites. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 258, n. 1–2, p. 22–34, 2006.

ZHANG, W. F.; TANG, J.; YE, J. Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO_3 perovskite. **Chemical Physics Letters**, v. 418, n. 1-3, p.

174–178, 2006.

ZHU, J.; THOMAS, A. Perovskite-type mixed oxides as catalytic material for NO removal. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 92, n. 3-4, p. 225–233, 2009.

ZHU, J.; ZHAO, Z.; XIAO, D.; LIA, J.; YANG, X.; WU, Y. 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 O₂-TPD, H₂-TPR and cyclic voltammetry. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 238, n. 1-2, p. 35–40, 2005.