



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

Síntese e Caracterização Catalítica do Sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$

Marcelo Rodrigues do Nascimento

**João Pessoa – PB
2007**



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

Síntese e Caracterização Catalítica do Sistema
 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$

Marcelo Rodrigues do Nascimento

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

Orientadores:

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

Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

João Pessoa – PB
Dezembro de 2007

N 244s Nascimento, Marcelo Rodrigues do.

Síntese e Caracterização Catalítica do Sistema
 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ / Marcelo Rodrigues do Nascimento. –
João Pessoa, 2007.

148p.: il.

Orientadores: Iêda Maria Garcia dos Santos,
Antônio Gouveia de Souza.

Tese (doutorado) – UFPB/CCEN

1. Química. 2. Estanato de Estrôncio.
3. Perovskita.

UFPB/BC

CDU: 54 (043)

Tese apresentada 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 em cumprimento às exigências para obtenção Título de Doutor em Química

Aprovada em 21 de dezembro de 2007

BANCA EXAMINADORA:

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

Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza – UFPB (Orientador)

Prof^ª. Dr^ª. Luiza Nobuko Hirota Arakaki – UFPB (Membro)

Prof^ª. Dr^ª. Claudia de Figueiredo Braga – UFPB (Membro)

Prof^ª. Dr^ª. Ingrid Távora Weber – UFPE (Membro)

Prof. Dr. Antônio Souza Araújo – UFRN (Membro)

Dedicatória

*Dedico esse trabalho àquela
que deu tudo de si para me
ver feliz, minha querida
MÃE, Maria Ferreira.*

Agradecimentos

Primeiramente a **DEUS**, pelo privilégio de viver e vencer com ELE;

À minha **MÃE** (RAZÃO DO MEU VIVER), que aos 82 anos, me dá mais uma vez a oportunidade de retribuir seu mais puro AMOR com os frutos desse tesouro que recebi, a **EDUCAÇÃO**;

Aos meus orientadores, Prof^a **Dr^a Iêda Maria Garcia dos Santos** e Prof. **Dr. Antonio Gouveia de Souza** (Coordenador do LACOM), pela orientação, apoio, amizade e confiança, que depositaram em mim;

Às Prof^{as} **Dr^a Crislene Moraes** (UFMG) e **Dr^a Maria Rita Cássia dos Santos** (UFMG) pelo “pontapé inicial” e toda força para que eu continuasse esse trabalho;

À Prof^a **Dr^a Heloysa Andrade**, coordenadora do LabCat (UFBA) na colaboração ao trabalho com a realização dos testes catalíticos;

Ao Prof. **Dr. Elson Longo** (UNESP) pelas orientações e, toda sua equipe, pelas análises realizadas no LIEC;

À Prof^a **Dr^a Elaine Paris** (LIEC-UFSCar) por toda atenção e colaboração na “reta final” com os refinamentos Rietveld;

Ao **Dr. José Waldo** pelo apoio em realizar diversas análises no LIEC-UFSCar;

Ao Prof. **Dr. Carlos Davidson Pinheiro** (UFMG), por toda colaboração, amizade e paciência;

Aos técnicos: **Rogério** e **Lúcia** (LACOM), **Sr. Itânio** (CT) e **João** (Hialotecnia) pelas execuções de diversas análises, colaborações e compreensão;

Aos meus amigos do LACOM: MSc. Mary (amada), Prof. Dr. Sávio, MSc. Camila (GATÍSSIMA), Lydianne (chaveirinho), MSc. Fagner (FT), Prof. Dr. Jaílson Machado (CEFET-PB), MSc. Soraia (mãe de todos), MSc. Márcia, Hebert, Glauco (primo), André, Renata (gentchi), MSc. Sayonara (Spetho), Raphael, Harley, Carol, MSc. Danniely (Litha), e MSc. Christiano; pela ajuda, companheirismo e amizade;

Ao secretário da coordenação de pós-graduação em Química, **Marcos Pequeno** (raposeiro, mas gente boa), pela amizade e competência;

Aos meus professores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPB que contribuíram para aumentar meu conhecimento e gozar dos benefícios intelectuais que o curso oferece: Prof. Dr. Luiz Edmundo Bastos Soledade, Prof. Dr. Edvan Cirino da Silva, Prof. Dr. José Geraldo, Prof^ª Dr^a. Maria da Conceição Barreto, Prof. Dr. Régis Botelho e Prof^ª Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca;

Aos amigos de outros laboratórios e instituições: Armstrong, Prof. MSc. Édson Filho (UFPI), Prof^ª. MSc. Ana Paula (Aninha, LCCQS), Prof. MSc. Pedro (LAQA), MSc. Alex (LAQA), MSc. Simone (UFPE), MSc. Socorro (pãozinho, UFPE), MSc. Samara Crispim (LCA), MSc. Sara Regina e MSc. Urijatan (LCA) pela amizade e alegrias compartilhadas durante as disciplinas em que cursamos juntos;

Aos professores que participaram da pré-banca e da banca examinadora;

Aos órgãos CAPES, pela bolsa de estudos concedida durante 01 ano de curso, e
CNPq/MCT pelo incentivo que vem dando ao LACOM.

MENSAGEM

“Viva o Rock Nacional!”

(autor desconhecido)

ÍNDICE GERAL

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
PUBLICAÇÕES.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	viii
Capítulo 01 – Aspectos Gerais.....	01
Capítulo 02 – Síntese e Caracterização.....	
2.1 – Introdução.....	04
2.1.1 – Compostos com Estrutura Perovskita.....	04
2.1.1.1 – Perovskita Cúbica.....	06
2.1.1.2 – Distorções Estruturais.....	08
2.1.3 – SrSnO ₃	10
2.1.3 – Métodos de Obtenção do SrSnO ₃	15
2.1.4 – Método dos Precursores Poliméricos.....	18
2.2 – Objetivos.....	23
2.3 – Materiais e Métodos.....	24
2.3.1 – Fluxograma das Etapas de Processamento da Matrizes Cerâmicas.....	25
2.3.2 – Preparação do Citrato de Estanho.....	25
2.3.3 – Síntese dos pós cerâmicos.....	26
2.3.4 – Técnicas de Caracterização.....	28
2.3.4.1 – Termogravimetria.....	28
2.3.4.2 – Difração de raios X.....	28
2.3.4.3 – Método de Rietveld.....	29
a) Parâmetros do Refinamento Rietveld.....	30
b) Funções de Perfil.....	31

c) Intensidade Integrada e Posicionamento dos Picos.....	32
d) Convergência.....	32
2.3.4.5 – Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho.....	33
2.3.4.6 – Espectroscopia RAMAN.....	34
2.3.4.7 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	34
2.4 – Resultados e Discussões.....	35
2.4.1 – Termogravimetria.....	35
2.4.2 – Caracterização Estrutural do Sistema $Sr_{1-x}Ni_xSnO_3$ a curto e longo alcance.....	40
2.4.2.1 – Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho.....	41
2.4.2.2 – Espectroscopia RAMAN.....	47
2.4.2.3 – Difração de raios X.....	56
a) Estrutura cristalina.....	56
b) Parâmetros de Rede.....	59
c) Organização a longo alcance.....	70
2.4.3.2 – Caracterização Óptica.....	73
2.4.4 – Caracterização Morfológica dos pós do sistema $Sr_{1-x}Ni_xSnO_3$	76
2.5 – Conclusões.....	81
Capítulo 03 – Avaliação Catalítica	
3.1 – Introdução.....	83
3.1.1 – Os óxidos de nitrogênio (NO _x)	84
3.1.2 – Catálise.....	86
3.1.3 – Catalisadores para remoção de NO _x	89
3.2 – Objetivos.....	94
3.3 – Materiais e Métodos	95
3.3.1 – Moagem em Moinho Atritor.....	95
3.3.2 – Medidas da atividade catalítica.....	96
3.4 – Resultados e Discussões	99
3.4.1 – Testes Catalíticos	99
3.4.2 – Caracterização Estrutural do Sistema $Sr_{1-x}Ni_xSnO_3$ a curto e longo alcance.....	102
3.4.2.1 – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	102

3.4.2.2 – Espectroscopia Raman	105
3.4.2.3 – Difração de Raios X.....	124
3.4.3 – Caracterização Morfológica dos pós do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$	125
3.5 – Conclusões.....	127
3.5.1 – Sugestões para trabalhos futuros.....	128
3.6 – Referências Bibliográficas	129

RESUMO

Síntese e Caracterização Catalítica do Sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$

Marcelo Rodrigues do Nascimento; Orientadores: Dr.^a Iêda Maria Garcia dos Santos (UFPB) e Dr. Antônio Gouveia de Souza (UFPB).

O estanato de estrôncio (SrSnO_3) é um importante semicondutor. Exibe características tais que justificam seu estudo, como por exemplo, boa estabilidade térmica e mecânica além de ser aplicado como sensor e capacitor. Foi proposta a utilização do Método dos Precursores Poliméricos para sintetizar tais compostos, na forma pura e, dopado com Ni^{2+} . A caracterização foi feita por TG/DTA (estabilidade térmica), DRX, IV e RAMAN (identificação e evolução de fases, estrutura), UV-VISÍVEL (propriedades ópticas e eletrônicas) e por MEV/FEG (avaliação morfológica). Os resultados experimentais (Raman e refinamentos Rietveld) comprovam a formação do SrSnO_3 com a presença de fases secundárias (SnO_2 e SrCO_3) e demonstram que o estanato puro preserva a fase inicial a $700\text{ }^\circ\text{C}$ (ortorrômbica, *Pmcn*) e após sofrer tratamento térmico a $1050\text{ }^\circ\text{C}$, mantém-se estável estruturalmente. Esse comportamento diferenciado, quando comparado aos estudos anteriores, se deve às características do método de síntese, que controla a formação dos octaedros SnO_6 desde as primeiras etapas de síntese (quelação e esterificação), de modo que a “memória química” do sistema é preservada. Porém, os sistemas dopados exibem mudanças na estrutura, demonstrando que há deformações que levam ao aumento da desordem a longo alcance e dificuldade no processo de cristalização. A taxa de conversão de NO em função da temperatura foi avaliada. Os resultados da avaliação catalítica evidenciam boa atividade para a redução de NO a N_2 (40%), quando comparado a outros sistemas já testados.

Palavras-Chave: estanato de estrôncio, perovskita, estabilidade.

ABSTRACT

Marcelo Rodrigues do Nascimento; Advisers: Dr.^a Iêda Maria Garcia dos Santos (UFPB) and Dr. Antônio Gouveia de Souza (UFPB).

The strontium stannate (SrSnO_3) is an important semiconductor. It shows characteristics such that justify its study, as for example, good mechanical and thermal stability, being also applied as sensor and capacitor. The Polymeric Precursors Method was used to synthesize pure and Ni^{2+} doped SrSnO_3 . The characterization was performed by TG/DTA (thermal stability), XRD, IR and RAMAN spectroscopy (identification and structure evolution), UV-Vis spectroscopy (optic and electronic properties) and SEM/FEG (morphologic evaluation). The experimental results (Raman and Rietveld refinements) show the formation of the SrSnO_3 with the presence of secondary phases (SnO_2 and SrCO_3) and demonstrate that the pure stannate preserves the initial phase after calcination at 700 °C (orthorhombic, *Pmcn*) and 1050 °C. This differentiated behavior, when compared with the previous studies, is characteristic of the synthesis method, that controls the formation of the SnO_6 octahedra since the first synthesis stages (chelation and esterification) so that the "chemical memory" of the system is preserved. The doped systems have differences in the short range disorder and difficulty in the crystallization process. The conversion of NO as a function of temperature was evaluated. The experimental results show good performance for the reduction of the NO to N_2 (40%) when compared with other systems already tested.

Keywords: strontium stannate, perovskite, stability.

Publicações feitas até o momento

① Artigo Submetido

“**Influência da Adição de Níquel na Síntese do SrSnO₃**”, M. R. Nascimento, M. R. C. Santos, S. J. G. Lima, C. D. Pinheiro, J. W. M. Espinosa, E. Longo, A. G. Souza, I. M. G. Santos.

Aceito no Cerâmica (2007).

② Congressos

“**Estanato de Estrôncio Dopado com Ni²⁺: Avaliação Térmica, Estrutural e Morfológica**”. V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria – CBRATEC – Poços de Caldas – MG, Abril de 2006.

“**Pigmentos à Base de Estanato com Estrutura Espinélio**”. V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria – CBRATEC – Poços de Caldas – MG, Abril de 2006.

“**Efeito do Níquel nas Propriedades Térmicas e na Estrutura do Mg₂SnO₄**”. V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria – CBRATEC – Poços de Caldas – MG, Abril de 2006.

“**Synthesis of Sr_{1-x}Ni_xSnO₃ by the Polymeric Precursor Method**”. IV SBPMat – Recife – PE, October 2005.

“**SrSnO₃ - Synthesis by the Polymeric Precursor Method**”. IV SBPMat – Recife – PE, October 2005.

“**Estructural Characterization of Me_xMg_{1-x}SnO₄ synthesized by the Polymeric Precursor Method**”. IV SBPMat – Recife – PE, October 2005.

“**Influence of Sr²⁺ addition on the properties of Ca_{1-x}Sr_xSnO₃, synthesized by the polymeric precursor method**”. V SBPMat – Florianópolis – SC, October 2006.

“**Redução de NO sobre Estanato de Estrôncio Puro e Dopado com Níquel**”. 14^o CBCat – Porto de Galinhas – PE, Setembro 2007.

“**Influence of the synthesis conditions in the properties of SrSnO₃**”. VI SBPMat – Natal – RN, October 2007.

“**Influence of synthesis method in the stability of SrSnO₃**”. VI SBPMat – Natal – RN, October 2007.

LISTA DE FIGURAS :

Figura 1.1 – Estrutura cristalina da perovskita cúbica ABX_3	7
Figura 2.1a – Estrutura cristalina da perovskita em arranjo ortorrômbico.....	12
Figura 2.1b – Estrutura cristalina da perovskita em arranjo tetragonal.....	12
Figura 2.1a – Estrutura cristalina da perovskita em arranjo cúbico.....	13
Figura 2.2 – Inclinação cooperativa dos octaedros SnO_6	14
Figura 2.3 – Estrutura do $SrSnO_3$	15
Figura 2.4 – Reações orgânicas envolvidas na preparação do precursor polimérico.....	20
Figura 2.5 – Representação esquemática do processo de ruptura do polímero.....	21
Figura 2.6 – Fluxograma da Síntese do Citrato de Estanho.....	25
Figura 2.7 – Fluxograma de preparação das resinas $Sr_{1-x}Ni_xSnO_3$	27
Figura 2.8 – Curvas TG e DTG do pó precursor de $SrSnO_3$ puro.....	35
Figura 2.9 – Curva DTA do pó precursor de $SrSnO_3$ puro.....	36
Figura 2.10 – Sobreposição das curvas de TG do pó precursor de $SrSnO_3$ dopado com Ni^{2+}	37
Figura 2.11 – Sobreposição das curvas de DTG do pó precursor de $SrSnO_3$ dopado com Ni^{2+}	37
Figura 2.12 – Sobreposição das curvas de DTA do pó precursor de $SrSnO_3$ dopado com Ni^{2+}	39
Figura 2.13 – Espectros de absorção na região do infravermelho do $SrSnO_3$ puro.....	43
Figura 2.14a – Espectros de absorção na região do infravermelho do $Sr_{1-x}Ni_xSnO_3$ calcinado a 700 °C.....	45
Figura 2.14b – Espectros de absorção na região do infravermelho do $Sr_{1-x}Ni_xSnO_3$ calcinado a 800 °C.....	45
Figura 2.14c – Espectros de absorção na região do infravermelho do $Sr_{1-x}Ni_xSnO_3$ calcinado a 900 °C.....	46
Figura 2.14d – Espectros de absorção na região do infravermelho do $Sr_{1-x}Ni_xSnO_3$ calcinado a 1000 °C.....	46
Figura 2.15a – Espectro micro-Raman do $SrSnO_3$ puro calcinado a diferentes temperaturas...	49
Figura 2.15b – Espectro micro-Raman do $SrSnO_3$ puro calcinado a diferentes temperaturas...	51

Figura 2.15c – Espectro micro-Raman do SrSnO ₃ puro calcinado a diferentes temperaturas...	52
Figura 2.15d – Espectro micro-Raman do SrSnO ₃ puro calcinado a diferentes temperaturas...	52
Figura 2.16 (a-b) – Deconvolução da banda alargada compreendida entre 540- 600 cm ⁻¹ do SrSnO ₃ puro e calcinado a diferentes temperaturas	53
Figura 2.16c – Deconvolução da banda alargada compreendida entre 540- 600 cm ⁻¹ do SrSnO ₃ puro e calcinado a diferentes temperaturas	54
Figura 2.17 – Espectros Raman para amostras de Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃ em função da adição de Ni ²⁺ , calcinados a 700°C.....	55
Figura 2.18 – Difratoograma de raios X para os pós de SrSnO ₃ em função da temperatura de calcinação.....	56
Figura 2.19 – DRX observado, calculado e a diferença para o SrSnO ₃ puro.....	57
Figura 2.20 – Volume da célula unitária (Å ³) e Fator de Tetragonalidade ($\frac{c}{a}$) para os pós de SrSnO ₃ em função da temperatura de calcinação.....	61
Figura 2.21a – Difratoograma de raios X para os pós de Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃ . x = 1,0%.....	62
Figura 2.21b – Difratoograma de raios X para os pós de Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃ . x = 5,0%.....	62
Figura 2.21c – Difratoograma de raios X para os pós de Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃ . x = 10%.....	63
Figura 2.21d – Difratoograma de raios X para os pós de Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃ . x = 15%.....	63
Figura 2.21e – Difratoograma de raios X para os pós de Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃ . x = 20%.....	64
Figura 2.22 (a-d) – Deconvolução do pico (4 4 0) do DRX do sistema Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃ , calcinado a 700 °C.....	65
Figura 2.22 (e-f) – Deconvolução do pico (4 4 0) do DRX do sistema Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃ , calcinado a 700 °C.....	66
Figura 2.23 – Volume da célula unitária para os pós de Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃ em função da adição de Ni ²⁺ , calcinados a diferentes temperaturas.....	68
Figura 2.24 – FWHM para os pós de Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃ em função da porcentagem de dopante....	69
Figura 2.25 – Avaliação da cristalização do SrSnO ₃ puro em função da temperatura de calcinação. FWHM e Cristalinidade Relativa.....	70
Figura 2.26 – Tamanho de cristalito para os pós de Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃ em função da porcentagem de dopante.....	72
Figura 2.27 – Cristalinidade Relativa para os pós de Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃ em função da porcentagem de dopante.....	72

Figura 2.28 – Espectro de absorção do SrSnO ₃ puro calcinado a diferentes temperaturas.....	73
Figura 2.29 – Espectro de absorção do Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃ em função da adição de Ni ²⁺ , calcinados a 700°C.....	75
Figura 2.30 – Gap experimental do Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃ em função da adição de Ni ²⁺ , calcinados a 700°C.....	76
Figura 2.31 – Fotomicrografia para SrSnO ₃ puro calcinado a 700 °C.....	77
Figura 2.32 – Fotomicrografia para SrSnO ₃ puro calcinado a 800 °C.....	78
Figura 2.33 – Fotomicrografia para SrSnO ₃ puro calcinado a 900 °C.....	78
Figura 2.34 – Fotomicrografia para SrSnO ₃ dopado com 1,0% de Ni ²⁺ calcinado a 700 °C.....	79
Figura 2.35 – Fotomicrografia para SrSnO ₃ dopado com 5,0% de Ni ²⁺ calcinado a 700 °C.....	80
Figura 2.36 – Fotomicrografia para SrSnO ₃ dopado com 10,0% de Ni ²⁺ calcinado a 700 °C.....	80
Figura 3.1 – Transformações químicas do NO _x atmosférico	85
Figura 3.2 – Fluxograma de preparação do precursor Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃ com posterior moagem de alta energia.....	95
Figura 3.3 – Esquema do teste catalítico utilizado para avaliar a atividade dos catalisadores na redução de NO com CO	98
Figura 3.4 – Conversão (%) de NO a N ₂ em função da temperatura para os catalisadores de Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃	100
Figura 3.5 – Conversão (%) de CO a CO ₂ em função da temperatura para os catalisadores de Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃	100
Figura 3.6 – Variação da conversão de NO em função da massa do catalisador	101
Figura 3.7 (a-d) – Espectros de absorção na região do infravermelho do Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃ moído e calcinados a 700 °C, antes e depois dos testes catalíticos.....	103
Figura 3.7 (e-f) – Espectros de absorção na região do infravermelho do Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃ moído e calcinados a 700 °C, antes e depois dos testes catalíticos.....	104
Figura 3.8 – Espectros de absorção na região do infravermelho do SrSnO ₃ dopado com 10% de Ni ²⁺ e calcinados a 700 °C/4 h, antes e após o processo de moagem.....	105
Figura 3.9 (a-b) – Espectros micro-Raman para amostras de Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃ moídos em função da adição de Ni ²⁺ , calcinados a 700 °C/4 h.....	106
Figura 3.9(c-d) – Espectros micro-Raman para amostras de Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃ moídos em função da adição de Ni ²⁺ , calcinados a 700 °C/4 h.....	107

Figura 3.10 (a-b) – Deconvolução da região entre 400-750 cm^{-1} do espectro micro-RAMAN para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ moído e calcinados a 700 $^\circ\text{C}$, antes dos testes catalíticos.....	109
Figura 3.10 (c-d) – Deconvolução da região entre 400-750 cm^{-1} do espectro micro-RAMAN para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ moído e calcinados a 700 $^\circ\text{C}$, antes dos testes catalíticos.....	110
Figura 3.10 (e-f) – Deconvolução da região entre 400-750 cm^{-1} do espectro micro-RAMAN para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ moído e calcinados a 700 $^\circ\text{C}$, antes dos testes catalíticos.....	111
Figura 3.11 (a-d) – Espectros micro-RAMAN para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ moído e calcinados a 700 $^\circ\text{C}$, antes e depois dos testes catalíticos	113
Figura 3.11 (e-f) – Espectros micro-RAMAN para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ moído e calcinados a 700 $^\circ\text{C}$, antes e depois dos testes catalíticos	114
Figura 3.12 (a-b) – Deconvolução da região entre 400-750 cm^{-1} do espectro micro-RAMAN para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ moído e calcinados a 700 $^\circ\text{C}$, depois dos testes catalíticos.....	115
Figura 3.12 (c-d) – Deconvolução da região entre 400-750 cm^{-1} do espectro micro-RAMAN para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ moído e calcinados a 700 $^\circ\text{C}$, depois dos testes catalíticos.....	116
Figura 3.12 (e-f) – Deconvolução da região entre 400-750 cm^{-1} do espectro micro-RAMAN para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ moído e calcinados a 700 $^\circ\text{C}$, depois dos testes catalíticos.....	117
Figura 3.13 – Processo de adsorção do NO no cluster SnO_5	122
Figura 3.14 – Mecanismo da Redução de NO a N_2 na presença de CO/ CO_2 sobre SrSnO_3	123
Figura 3.15 (a-b) – Difratoograma de raios X para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ moído e calcinados a 700 $^\circ\text{C}$, antes e depois dos testes catalíticos.....	124
Figura 3.15 (c-f) – Difratoograma de raios X para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ moído e calcinados a 700 $^\circ\text{C}$, antes e depois dos testes catalíticos.....	125
Figura 3.16 (a-b) – Fotomicrografia dos pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ calcinados a 700 $^\circ\text{C}$ antes e depois dos testes catalíticos	126

LISTA DE TABELAS:

Tabela 2.1 – Precursores utilizados na síntese dos compostos de SrSnO ₃	24
Tabela 2.2 – Resultados da decomposição térmica dos pós precursores do sistema Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃	39
Tabela 2.3 – Picos exotérmicos dos pós precursores do sistema Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃	40
Tabela 2.4 – Frequências (cm ⁻¹) das bandas de absorção do Raman e designações para o SrSnO ₃	48
Tabela 2.5 – Parâmetros Analíticos da banda alargada compreendida entre 540-600 cm ⁻¹ do SrSnO ₃ puro e calcinado a diferentes temperaturas.....	54
Tabela 2.6 – Resultados do refinamento Rietveld para SrSnO ₃ (<i>Pmcn</i>).....	59
Tabela 2.7 – Porcentagem em massa de fases.....	59
Tabela 2.8 – Parâmetros estruturais obtidos em trabalhos anteriores para SrSnO ₃ ortorrômbico (<i>Pbnm</i>) a diferentes temperaturas.....	60
Tabela 2.9 – Parâmetros Analíticos do pico (4 4 0) do DRX das amostras de Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃ , calcinadas a 700 °C.....	66
Tabela 2.10 – Parâmetros Analíticos do gap experimental do SrSnO ₃ calcinado a diferentes temperaturas.....	74
Tabela 3.1 – Atividade de algumas perovskitas: T = 600 °C, NO = 4400 ppm, e O ₂ = 4,4%.....	93
Tabela 3.2 – Parâmetros Analíticos da região compreendida entre 400-750 cm ⁻¹ do Sr _{1-x} Ni _x SnO ₃ calcinado a 700 °C, antes e depois dos testes catalíticos.....	118

LISTA DE SÍMBOLOS:

$V_O^{\bullet\bullet}$ = vacância de oxigênio (duplamente positiva)

O_o^x = oxigênio substituindo oxigênio (espécie neutra)

$Ni_{Sn}^{''}$ = níquel II substituindo estanho IV (duplamente negativo)

CAPÍTULO

1

Aspectos Gerais

O ar, tal como a água e o solo, é um recurso indispensável na Terra. Através de ciclos naturais, seus constituintes são consumidos ou reciclados. A atmosfera tem assim, certa capacidade depuradora que, em condições naturais, garante a eliminação dos materiais nela descarregados pelos seres vivos. O desequilíbrio deste sistema natural autoregulado conduz à acumulação na atmosfera de substâncias nocivas à vida, fazendo nascer a necessidade de uma ação de prevenção ou de saneamento artificial que, conforme o caso, seja capaz de assegurar a manutenção da qualidade do ar. Os óxidos de nitrogênio (NO_x) provêm de fontes naturais, tais como atividade vulcânica, queima de biomassa (fundamentalmente queima de florestas provocada por fontes naturais) e atividade bacteriana. Porém, o tráfego automobilístico, assim como a combustão em caldeiras e fornos, constituem as principais fontes de formação destes óxidos, que são considerados importantes contaminantes ambientais, devido à sua participação na chuva ácida, responsável pela destruição das florestas, assim como no “smog” fotoquímico, que é intensamente irritante aos olhos e às mucosas [1].

As emissões de NO_x , no mundo, são de 10 milhões de toneladas por ano, provenientes de fontes naturais (1 milhão nos Estados Unidos) e 40 milhões de toneladas por ano, de fontes antropogênicas (6 milhões nos Estados Unidos), oriundas principalmente dos processos de combustão, tais como as emissões automotivas. Os catalisadores são necessários para a decomposição desses gases contaminantes [1].

Os catalisadores chamados de três vias permitem o controle da emissão de NO_x dos motores de gasolina convencionais, sempre que a relação ar/combustível for mantida perto da estequiométrica. Esses catalisadores são formados por um suporte, geralmente alumina modificada com promotores como o óxido de cério, zircônia e com cério/zircônia, e metais de transição, sendo os mais utilizados Pt e Rh.

A alumina, por sua vez, é suportada sobre um monolito cerâmico, geralmente de cordierita. A eliminação de NO_x em condições oxidantes, que ocorre nos processos de combustão em caldeiras e fornos, assim como nos motores de queima pobre (“lean-burn engines”) e motores a diesel, não é efetiva utilizando catalisadores de três vias. Normalmente, é utilizado um sistema de redução catalítica seletiva, com catalisadores à base de pentóxido de vanádio, óxido de titânio e óxido de tungstênio ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$), que emprega amônia (NH_3) como agente redutor. Existem inúmeros inconvenientes na utilização deste processo, tais como o elevado custo de operação e a emissão ao ambiente de excesso de NH_3 [1].

Os catalisadores, utilizados nos escapamentos de automóveis e na indústria, possuem a finalidade de diminuir a poluição causada pela emissão de gases nocivos à saúde, produzidos no interior do motor do automóvel e nos processos de combustão em caldeiras e fornos. O catalisador acelera as reações químicas que transformam os poluentes (monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos) em compostos menos prejudiciais ao meio ambiente (dióxido de carbono, água e nitrogênio).

O uso de óxidos do tipo perovskita como catalisadores foi estudado pela primeira vez por Meadowcroft, em 1970, na redução eletroquímica do oxigênio. Pouco depois, Voorhoeve et al (1972) reportaram a alta atividade catalítica de óxidos com estrutura tipo perovskita para a oxidação heterogênea. Os óxidos tipo perovskitas são caracterizados por possuírem uma estrutura capaz de aceitar uma grande quantidade de defeitos [1] e por exibirem propriedades do estado sólido que são relativamente fáceis de controlar e modificar, mediante trocas na composição química, originando interessantes propriedades catalíticas. Esses sólidos são mecânica e quimicamente estáveis a altas temperaturas, em condições de reação e apresentam importantes propriedades condutoras e dielétricas [2, 3].

Os estanatos, niquelatos, ferritas e manganitas de estrôncio e de níquel são conhecidos como potenciais catalisadores para diversas substâncias gasosas orgânicas e inorgânicas, como, por exemplo, os hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio (NO_x) e CO [4-30]. Estanatos e titanatos de metais alcalinos terrosos também são usados para a manufatura de capacitores cerâmicos termicamente estáveis com baixa permissividade, bem como os sensores e catalisadores [31-35].

Puros ou dopados, os estanatos foram investigados como materiais com forte potencial para sensor de vários gases, incluindo o CO, H_2 , Cl_2 , NO_2 e H_2O [36-49].

Com base nessas informações da literatura, esse trabalho visa investigar o potencial catalítico do sistema $\text{SrSnO}_3:\text{Ni}$. Para tanto, o trabalho foi dividido em duas etapas: na primeira, foram feitas a otimização da síntese e a caracterização estrutural dos materiais. Na segunda etapa, o material foi moído em moinho de alta energia, caracterizado e testado como catalisador para remoção de NO, CO e CO_2 .

CAPÍTULO

2

Síntese e Caracterização do Sistema $Sr_{1-x}Ni_xSnO_3$

2.1 – Introdução

Apesar da grande importância tecnológica, os estannatos de metais alcalinos terrosos não foram estudados tão intensamente, quanto os titanatos correspondentes. Por exemplo, não é conhecida a estabilidade termodinâmica destes compostos ou de outros compostos nos sistemas AO-SnO₂ pseudobinários. Surpreendentemente, somente um diagrama de fase parcial está disponível no sistema BaO-SnO₂, na literatura [50, 51] no entanto nenhum diagrama de fase foi encontrado para os análogos do Ca e Sr.

2.1.1 - Compostos com Estrutura Perovskita

As perovskitas formam uma grande família de cerâmicas cristalinas, que derivam seu nome de um mineral específico, conhecido como perovskita (CaTiO₃). O composto de origem, foi descrito, primeiramente, em 1830, pelo geólogo Gustav Rosa, que o nomeou depois que adotou a famosa contagem russa do mineralogista *Lev Aleksevich von Perovski*. A perovskita foi de interesse contínuo para os geólogos, com relação aos indícios que determinam a história do planeta [52].

As perovskitas apresentam algumas propriedades físicas interessantes, tais como ferroeletricidade (BaTiO₃), ferromagnetismo débil (LaFeO₃ e HoFeO₃), ferromagnetismo (SrRuO₃), supercondutividade (SrTiO₃), grande condutividade térmica (LaCoO₃), transições metal-isolante de interesse para aplicações como termoresistor (LaCoO₃), fluorescência compatível com “laser action” (LaAlO₃:Nd), propriedades de transporte de interesse para potência termoelétrica de alta temperatura e, recentemente, foi descoberto que elas apresentam magnetoresistência colossal, que faz destes materiais potenciais candidatos para aplicações tecnológicas como cabeças de leitura e escrita magnética [53].

As estruturas perovskita mais abundantes são as do tipo ABO_3 , onde A (o maior dos dois cátions) pode ser terras raras, alcalinos terrosos, alcalinos ou íons como Pb^{2+} e Bi^{3+} , que se encaixam no sítio dodecaédrico da estrutura; e os íons B podem ser íons metálicos de transição 3d, 4d e 5d localizados no centro do octaedro no qual os vértices são ocupados por O^{2-} , que são coordenados por dois cátions B e quatro cátions A.

A estabilidade das perovskitas é, primeiramente, derivada da energia eletrostática (Madelung) atingida se os cátions ocupam as posições de octaedros unidos pelos vértices. Assim o primeiro pré-requisito para uma perovskita ABO_3 estável é a existência de blocos estruturais estáveis em sítios octaedrais. Isto, por sua vez, requer que o cátion B tenha uma preferência pela coordenação octaédrica e que se tenha uma carga efetiva sobre este cátion. Como qualquer ânion A deve ocupar o interstício aniônico relativamente grande, criado pelos octaedros de vértices compartilhados. Um segundo pré-requisito é que o cátion A tenha o tamanho adequado. Quando este é grande demais, o comprimento da ligação B-O não pode ser otimizado e um empilhamento hexagonal com octaedros de faces compartilhadas aparece como arranjo competitivo. Quando o cátion A é muito pequeno, as ligações A-O se estabilizam em estruturas com coordenação aniônica menor ao redor do cátion A.

Ainda que se tenha um grande número de perovskitas simples, ABO_3 , o número de compostos é multiplicado quando um ou mais dos íons originais são substituídos por outros íons. Na maioria dos casos, esta substituição acontece nos sítios dos cátions e gera um grupo numeroso de compostos conhecidos como perovskitas duplas ou compostas, $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_6$. Quando tais substituições acontecem, os íons podem ocupar o sítio do íon original da estrutura simples numa maneira ordenada ou aleatória. Se eles adotam um arranjo ordenado, a simetria, e em muitos casos, o tamanho da cela unitária muda [54].

2.1.1.1 – Perovskita Cúbica

Na perovskita perfeita (grupo espacial cúbico $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, N° 221) do tipo ABO_3 , os íons do sítio A e B apresentam simetria local cúbica, ao passo que os íons de oxigênio organizam-se em um octaedro BO_6 , envolvendo cada íon do sítio B. A estrutura cúbica ideal consiste de um arranjo 3D de octaedros BO_6 compartilhando os vértices, com os cátions B localizados nos vértices de uma rede cúbica simples (Figura 1b). No centro da cela unitária [posição $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$] está localizado o cátion A, que se ajusta perfeitamente, se:

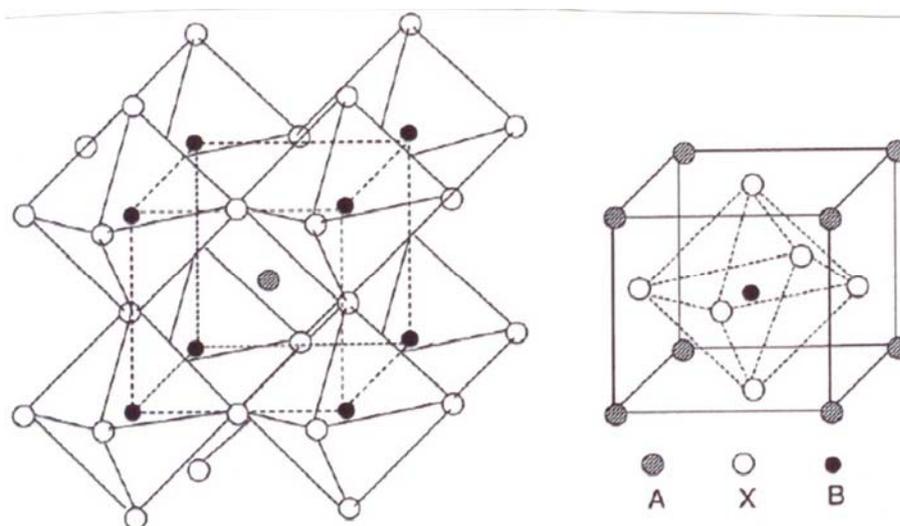
$$d_{A-O} = d_{B-O} \sqrt{2} \quad (1)$$

onde d_{A-O} representa a distância entre o sítio A e o oxigênio mais próximo, enquanto d_{B-O} corresponde à menor distância B-O.

Uma grande parte das perovskitas apresenta distorções da estrutura cúbica ideal, formando redes romboédricas, ortorrômbicas e tetragonais. Tais deformações possuem duas causas básicas: efeito Jahn-Teller e/ou inclusão de íons com diferentes raios iônicos no sítio A.

A célula unitária da estrutura perovskita cúbica é mostrada na Fig. 1.1 (a). Nesta Figura, os raios iônicos dos sítios A, B e X, são proporcionais aos raios iônicos do La^{3+} , Mn^{3+} e O^{2-} , respectivamente. Isto significa que os octaedros são formados pelos átomos de O ao redor do Mn. Às vezes convém visualizar a estrutura perovskita de um ponto de vista ligeiramente diferente, ou seja, tomando como origem o átomo B [Fig.1.1 (b)]. São mostradas as unidades de octaedros compartilhando os vértices, que formam o esqueleto estável da estrutura, e a continuidade desta é melhor visualizada. Os octaedros têm seus eixos orientados ao longo das arestas da cela e estão unidos pelos vértices formando um arranjo

tridimensional; este arranjo contém grandes buracos que são ocupados pelos átomos A. [55].



Nas perovskitas ABO_3 , os íons A, são, em geral, cataliticamente inativos; os íons metálicos ativos da posição B são situados a distância relativamente grandes (aproximadamente 0,4 nm), um do outro, de modo que uma molécula reagente interage somente com um sítio ativo. Quando os centros A e B são substituídos, podem gerar uma grande classe de materiais de fórmula geral $\text{A}_{x-1}\text{A}'_x\text{B}_{y-1}\text{B}'_y\text{O}_{3\pm\delta}$. Na fórmula, δ representa o excesso de oxigênio devido a não-estequiometria destas espécies. A quantidade e a natureza do substituinte na posição A pode estabilizar os estados de oxidação de B e/ou gerar vacâncias aniônicas no sólido. Estes defeitos estruturais ocasionam algumas mudanças nas propriedades físico-químicas, favorecendo, por exemplo, o transporte de íons para a estrutura. Pode-se dizer que a atividade catalítica dessas perovskitas não se deve unicamente a área específica, que em geral, são baixas quando comparadas com outros catalisadores, mas sim devido

aos defeitos estruturais e eletrônicos gerados, que dependem do método de síntese e do subsequente tratamento (moagem, queima em O_2 , etc).

2.1.1.2 – Distorções Estruturais

Mesmo tendo simetria cúbica em altas temperaturas, a maioria das perovskitas ABO_3 apresenta distorções com perda de simetria em baixas temperaturas, como resultado de deslocamentos atômicos. Distorções da estrutura ideal podem ser geradas por três mecanismos: “inclinação” dos octaedros, distorções dos octaedros e deslocamentos dos cátions dentro dos octaedros. O primeiro mecanismo (inclinação) é observado quando variamos o raio iônico do sítio A e usualmente tem o maior efeito sobre os parâmetros de rede. A distorção dos octaedros é gerada pelo efeito Jahn-Teller [56].

De acordo com Green et al [57], Glazer classificou as distorções observadas em combinações de três tipos: (1) deslocamentos do cátion, que têm conseqüências importantes na maioria das propriedades físicas, (2) inclinação dos octaedros BO_6 , que pode conduzir a 23 estruturas possíveis, se levarmos em consideração as estrutura com células unitárias duplas (3) uma combinação do deslocamento do cátion e da inclinação octaedral.

O primeiro pré-requisito para ter uma estrutura tipo perovskita é a existência de um arranjo BO_3 estável. Se o raio do cátion **B** é $r_B < 0,51 \text{ \AA}$ esse cátion não atinge a separação **B – O** ótima em sítio octaédrico e se estabiliza em estrutura com um número de coordenação aniônico menor. Dado um arranjo BO_3 , uma estabilidade adicional é alcançada colocando-se um cátion grande dentro dele. Como há um comprimento de ligação **A – O** ótimo, a presença de um átomo **A** geralmente distorce o arranjo BO_3 , otimizando a ligação **A – O**. Porém, se esta distorção é

grande demais, a estrutura pode adotar outros grupos espaciais. A fim de estimar os limites toleráveis no tamanho do cátion **A**, o fator de tolerância, t foi definido como:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_A + r_O)}{(r_B + r_O)} \quad (2)$$

Onde: r_A , r_B e r_O são os raios empíricos dos respectivos íons. Devido a sua geometria, a estrutura cúbica ideal tem $t = 1$; assim o fator de tolerância mede quanto uma estrutura desvia-se da cúbica ideal. A estrutura tipo perovskita só ocorre dentro do intervalo $0,75 < t < 1,00$, porém, isto não é uma condição suficiente, porque os cátions **A** e **B** devem, também, ser estáveis numa coordenação 12 e 6 respectivamente. Esta configuração reduz as variações para o raio catiônico; em óxidos, estes raios são $r_A > 0,90 \text{ \AA}$ e $r_B > 0,51 \text{ \AA}$. Além disso, Megaw [58] notou que, se $0,75 < t < 0,9$, uma rotação cooperativa dos octaedros unidos pelos vértices para otimizar os comprimentos de ligação **A – O** aumenta a célula unitária. Por outro lado, se $0,9 < t < 1$, tal rotação não pode ser observada ainda que pequenas distorções para a simetria romboédrica aconteçam. Estas são estruturas de perovskitas que exibem distorções adicionais como resultado do ordenamento eletrônico.

A fase cúbica é observada em altas temperaturas ou onde a ligação **A – O** é mais iônica (especialmente se $t \approx 1$). Quando o cátion **A** é pequeno demais ($r_A < 0,9 \text{ \AA}$) para acomodar doze vizinhos próximos, uma estrutura em que **A** e **B** estão em coordenação seis começa a aparecer como estrutura estável. Quando o cátion **A** é grande demais ($t > 1,0$), as camadas AO_3 tendem a mudar seu empilhamento de cúbico para hexagonal.

O valor de t , a pressão e temperatura ambientes, pode ser calculado a partir da soma dos raios iônicos empíricos porém, os comprimentos da ligação de equilíbrio **A – O** e **B – O** têm compressibilidade e expansão térmica diferentes. Assim, $t = t(T, p)$ só pode ter o valor ideal $t = 1,0$ em uma dada temperatura e pressão. A grande

expansão térmica da ligação **A – O**, faz $dt/dT > 0$ em todos os casos conhecidos. O caso $t < 1$ coloca a ligação **B – O** sob compressão e a **A – O** sob tração. A estrutura pode aliviar esta tensão por uma rotação cooperativa dos octaedros BO_6 que abaixa a simetria da célula unitária de cúbica para romboédrica ou ortorrômbica, por exemplo. Estas rotações mudam o ângulo de ligação **B – O – B** de 180° para $180^\circ - \phi$ e ϕ aumenta quando $t < 1$ diminui. Além disso, quando B é um metal de transição, como o Mn, a pressão interna associada com $t < 1$ pode também ser aliviada por oxidação do arranjo BO_3 , que remove elétrons “antiligantes” para reduzir o comprimento de ligação de equilíbrio **B – O**. Portanto o valor $t < 1$ facilita a oxidação do arranjo BO_3 . Por outro lado, $t > 1$ coloca a ligação **B – O** sob tração e a **A – O** sob compressão; a tensão na ligação **B – O** também facilita a redução do arranjo BO_3 . No caso da estrutura ortorrômbica, a distorção gerada pela mudança no raio iônico médio do sítio A faz com que o poliedro de coordenação deste sítio se deforme de maneira tal que o número de coordenação efetiva seja 9 em vez de 12 [54].

2.1.2 – SrSnO_3

O estanato do estrôncio, SrSnO_3 é um material dielétrico de importância tecnológica, sendo sintetizado normalmente em temperaturas acima de 1000°C , pela reação no estado sólido entre SrCO_3 ou SrO e SnO_2 , cristalizando-se no sistema cúbico, com estrutura perovskita. Sob altas temperaturas de preparação, podem ser formados, freqüentemente, pós de tamanho de grão grosseiros e com um certo grau de impureza. Existem poucos trabalhos, na literatura, sobre a síntese desse material, via úmida.

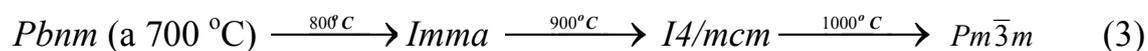
O metaestanato de estrôncio (SrSnO_3) foi relatado, primeiramente, como sendo cúbico com uma célula unitária simples, mas um estudo de difração de raios-

X de monocristais revelou a célula unitária dupla. Embora tenha ocorrido a formação de cristais gêmeos, a determinação não incluiu a posição exata dos parâmetros atômicos posicionais. Nesses casos, a difração de nêutrons se torna o melhor método para a determinação da estrutura [59].

Alguns autores consideram o SrSnO_3 como uma perovskita cúbica, mas há relatos de que SrSnO_3 tem algum desvio da estrutura cúbica ideal [62-68]. Não há muita similaridade com os espectros Raman do tipo perovskita cúbica pura, que têm picos largos característicos [60]. Após o aquecimento a $600\text{ }^\circ\text{C}$ em ar, os largos picos de SrSnO_3 tornam-se relativamente estreitos. Traços de SrCO_3 e de SnO_2 podem ser vistos no produto final, devido à alta sensibilidade do Raman.

O SrSnO_3 oferece condições para se estudar a evolução de uma estrutura representativa de perovskita através da inclinação octaedral. Glerup et al [61] utilizaram calorimetria de exploração diferencial (DSC) e dilatométrica para provar a existência de transições estruturais da fase SrSnO_3 .

São observadas transições com o aumento da temperatura de calcinação, envolvendo as fases ortorrômbica, tetragonal e cúbica (Figura 2.1 a-c). A $789\text{ }^\circ\text{C}$, há uma transição de fase de primeira ordem, onde a fase ortorrômbica passa para tetragonal ($I4/mcm$), e uma segunda transição a $1022\text{ }^\circ\text{C}$, quando passa para a fase cúbica. Todas as transições possíveis são representadas na equação (3).



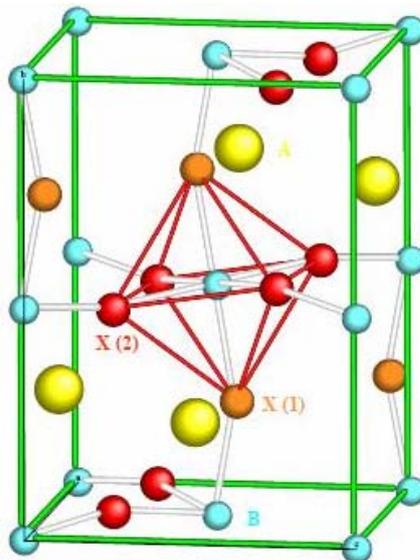


Figura 2.1 a – Estrutura cristalina da perovskita em arranjo ortorrômbico [54].

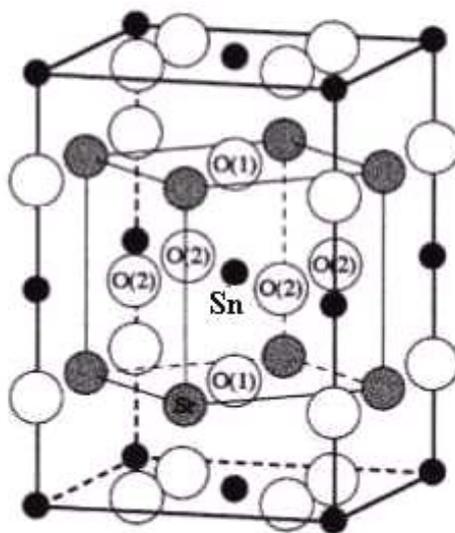


Figura 2.1 b – Estrutura cristalina da perovskita em arranjo tetragonal [54]

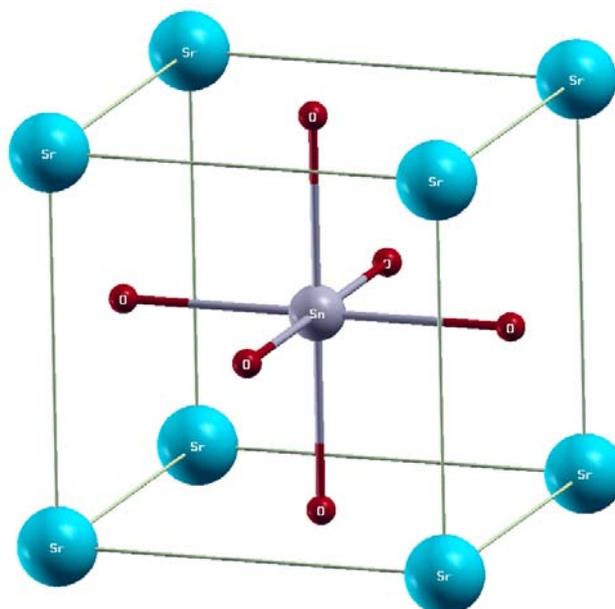


Figura 2.1 c – Estrutura cristalina da perovskita em arranjo cúbico

De acordo com Green et al [57], o SrSnO_3 apresenta dois ângulos de ligação de Sn–O–Sn definido como Sn–O(1)–Sn e Sn–O(2)–Sn, respectivamente, iguais a $158,8$ e $159,0^\circ$ a temperatura ambiente. Mizoguchi et al [69] encontraram que esses ângulos são iguais $159,0^\circ$ e $159,2^\circ$. Estes trabalhos obtiveram parâmetros posicionais e térmicos usando o refinamento Rietveld, que indicou a presença de uma estrutura ortorrômbica com o grupo espacial $Pbnm$ (N° 62).

Vale ressaltar que, pela comparação com outros exemplos, estas distorções de inclinação são relativamente pequenas. Geralmente, a distorção das estruturas ABO_3 cúbicas ocorre quando o fator da tolerância é menor do que 0,85. Considerando os raios iônicos do Sr^{2+} , Sn^{4+} e O^{2-} sendo iguais a 1,13; 0,71 e 1,40 Å, respectivamente, o fator da tolerância no SrSnO_3 é 0,85. A distorção para o SrSnO_3 é, conseqüentemente, esperada. Para o SrSnO_3 , a 12 e a 300 K, os parâmetros posicionais e térmicos, obtidos a partir de refinamentos Rietveld, comprovaram a estrutura ortorrômbica e o grupo espacial $Pbnm$ (SG N° . 62, figura 2.1a).

De acordo com Mizoguchi et al [69], SrSnO_3 possui simetria cúbica distorcida por conta de uma inclinação octaedral. Nestes compostos, o ambiente octaedral em torno do Sn^{4+} é mantido, mas as inclinações dos octaedros conduzem às mudanças significativas no ambiente do cátion (Sr^{2+}) bem como no ânion oxigênio. Esta mudança se dá por um mau ajuste do cátion nos interstícios octaedrais. De acordo com Green et al [57], esta inclinação é cooperativa, e é fundamental para a estabilidade da estrutura (Figura 2.2).

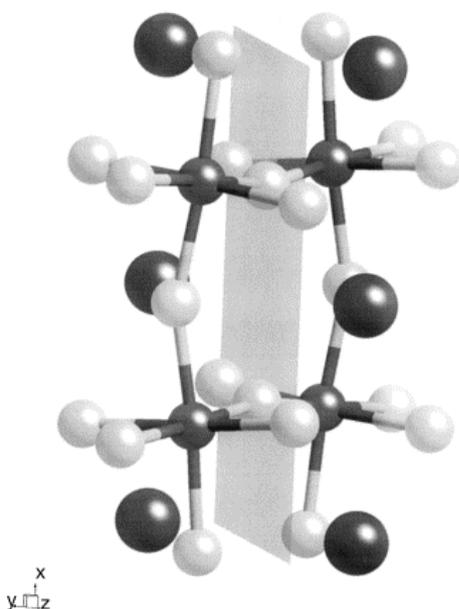


Figura 2.2 – Inclinação cooperativa dos octaedros SnO_6 [57].

Essas distorções se repetem periodicamente, de modo que a longo alcance, a estrutura é organizada (Figura 2.3).

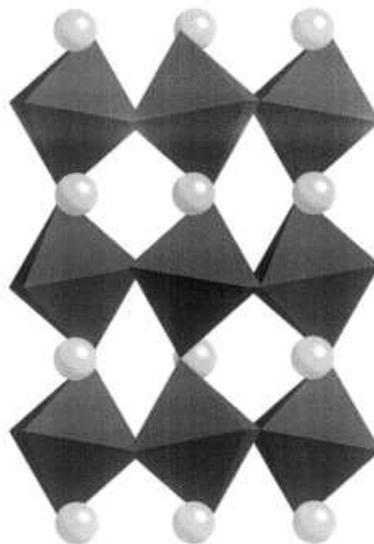


Figura 2.3 – Estrutura do SrSnO_3 [57].

2.1.3 – Métodos de Obtenção do SrSnO_3

Até o presente momento, os trabalhos publicados utilizaram cinco métodos distintos para a obtenção do meta-estanoato de estrôncio (SrSnO_3). Esses métodos são: mistura de óxidos (ou reação do estado sólido, SSR) [70, 71], SHS (Self-Heat-Sustained, ou seja, que usa o próprio calor da reação a partir do $\text{Sn}_{(l)}$) [47], combustão, coprecipitação [72] e PC (complexo polimerizado) [73]. O método dos precursores poliméricos é uma alternativa viável para a obtenção de materiais cerâmicos tipo-perovskita, e ainda não foi avaliado como precursor para a produção de SrSnO_3 para fins catalíticos.

Pfaff [76] sintetizou os pós SrSnO_3 e Sr_2SnO_4 através de um processo de baixa temperatura, quando comparado com a reação do estado sólido. Os precursores de peroxo resultam das reações entre soluções de estrôncio e de estanho com peróxido de hidrogênio e amônia. Os precursores obtidos foram tratados termicamente em temperaturas acima de 900 °C e isso conduziu à formação de estanatos cristalinos e monofásicos. De acordo com Pfaff, é possível

sintetizar este material a partir de um precipitado do estanato hidratado de composição $\text{SrSnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. A evaporação da água durante a calcinação ocorre abaixo de $300\text{ }^\circ\text{C}$, e os primeiros sinais da formação do SrSnO_3 no DRX são indicados em temperaturas de aproximadamente $430\text{ }^\circ\text{C}$.

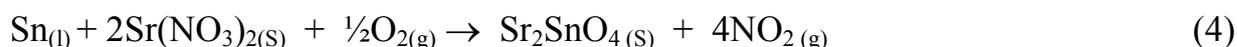
Leoni et al [77] relataram a precipitação de $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ hidratado em meio aquoso a baixa temperatura, seguida pelo tratamento térmico a $950\text{ }^\circ\text{C} / 14\text{ h}$ para formar o composto anidro, SrSnO_3 . Devido à similaridade das estruturas cristalinas e dos tamanhos dos íons, podem ser formadas uma série completa de soluções sólidas entre BaSnO_3 e SrSnO_3 . Testes padrões de DRX de BaSnO_3 , de SrSnO_3 e de amostras puras de composição $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{SnO}_3$ com $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 foram feitos e os estudos de TG-DTA, nesta solução sólida, indicam que a cristalização ocorre, em todas as amostras, entre 500 e $700\text{ }^\circ\text{C}$. A série mostrou transições da forma cúbica ideal a uma estrutura pseudocúbica [70].

Azad et al [47] sintetizaram o SrSnO_3 , usando a reação no estado sólido, a partir do óxido de estanho e do nitrato de estrôncio. Os resultados das caracterizações dos pós obtidos pela reação do estado sólido indicam a formação do composto pretendido, SrSnO_3 monofásico. A ausência dos picos de difração dos materiais precursores ou de fases secundárias no sistema M-Sn-O, mostrou que o pó obtido é de alta qualidade. Por outro lado, a difração de raios-X revelou a presença de uma segunda fase (ortoestanato de estrôncio, Sr_2SnO_4) para as amostras obtidas através do método SHS.

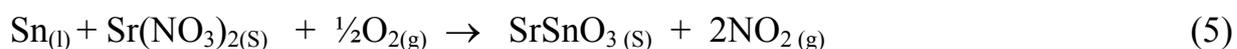
De acordo com os autores, seguindo-se a técnica da reação do estado sólido, obtém-se partículas geralmente maiores devido ao uso da alta temperatura e às diversas repetições de aquecimento nas etapas de mistura. Esse processo apresentou uma redução na temperatura quando comparado ao uso carbonato como precursor. O uso do nitrato metálico propicia melhores condições de síntese, pois ele tem uma cinética de decomposição mais favorável comparado aos carbonatos

correspondentes. Isto leva a uma redução na temperatura de calcinação, que é geralmente a 1200 °C/4h e vai para 1000 °C/4 h.

Na síntese do SrSnO_3 , a técnica SHS emprega o baixo ponto de fusão do estanho metálico. Quando o estanho líquido mistura-se com o $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, sob fluxo gravitacional, ele forma, primeiramente, Sr_2SnO_4 . A reação que ocorre, segundo AZAD et al [46, 47], é:



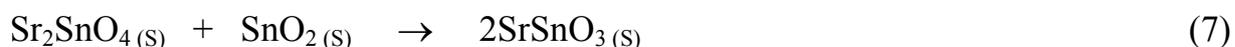
ou



A fase rica em Sr em (4) poderá reagir com mais Sn ou SnO_2 para formar SrSnO_3 :



ou



A formação do composto na técnica de SHS se inicia a, aproximadamente, 800 °C. Os difratogramas mostraram uma mistura dos picos que correspondem à fase rica em Sr (Sr_2SnO_4), além daqueles que pertencem ao SrSnO_3 (composto pretendido). Os testes padrões de DRX das amostras calcinadas em 1200 °C concordaram com aqueles relatados para SrSnO_3 puro e foram idênticos àqueles obtidos derivados do estado sólido.

2.1.4 – Método dos Precursores Poliméricos.

Um dos métodos de síntese que vem se popularizando é o método dos precursores poliméricos, derivado do método Pechini, que se baseia na obtenção de poliésteres a partir de citratos. O processo Pechini foi originalmente desenvolvido para preparação de pós de óxidos multicomponentes, materiais dielétricos com estequiometria controlada, que, pelo método convencional, é extremamente difícil. Originalmente, o método foi aplicado para obter pós de perovskita [78].

Este método consiste na formação de uma rede polimérica a partir de um poliálcool e um poliácido carboxílico, com cátions metálicos distribuídos de forma homogênea por toda a rede. Quando a rede polimérica é calcinada, resulta em um pó cerâmico de alta qualidade, quando comparado com os pós sintetizados por reação no estado sólido. A idéia geral por trás da rota do método Pechini é reduzir a individualidade dos diferentes íons metálicos, a partir de uma vizinhança estável dos complexos metálicos. Com o crescimento do sistema polimérico, o complexo metálico é imobilizado na rede semi-rígida do polímero orgânico, impedindo assim, a segregação de metais e garantindo, deste modo, a homogeneidade da composição. Com a calcinação em atmosfera ambiente, ocorre a quebra do polímero, e conseqüentemente, a formação de cristalitos de óxidos mistos.

Vários sais de cátions podem ser usados, tais como, carbonatos, cloretos, hidróxidos, isopropóxido e nitratos. Os sais metálicos e o ácido cítrico são dissolvidos em água, e misturados a um polihidroxi álcool (etileno glicol). Com o aquecimento entre 75 a 120 °C, ocorre a poliesterificação e, à medida que a água é eliminada, surge o gel polimérico ou resina polimérica (Figura 2.4). Muitos íons metálicos formam complexos estáveis com o ácido cítrico (AC), visto que o AC é um ácido polibásico contendo três grupos de ácidos carboxílicos e um grupo alcóólico em uma molécula. A habilidade do AC em solubilizar uma extensa faixa

de íons metálicos em uma mistura de etileno glicol e água é de suma importância, especialmente para sistemas envolvendo cátions suscetíveis à hidrólise, formando precipitados insolúveis em água. Uma grande vantagem do método Pechini em relação a outros métodos de síntese química, é o seu baixo custo, uma vez que os reagentes usados em maior quantidade são relativamente baratos.

A idéia principal do método é manter a mesma estequiometria dos íons metálicos na resina polimérica transparente, desde a solução inicial até o produto que se deseja obter. A distribuição destes íons metálicos na resina polimérica tem que ser completamente uniforme, de forma que, quando se rompe a rede orgânica por calcinação, a aproximadamente 300 °C, se obtenha uma distribuição homogênea destes íons metálicos.

A forma e o tamanho das partículas cerâmicas produzidas pelo método Pechini são determinados, principalmente, pela morfologia do precursor polimérico (material semi-carbonizado devido à combustão). Portanto, precursores com alta porosidade e fragilidade são preferidos para produção de óxidos mistos, finos e sem grandes agregados. Conclui-se que as altas quantidades de material orgânico e água afetam diretamente a formação deste precursor.

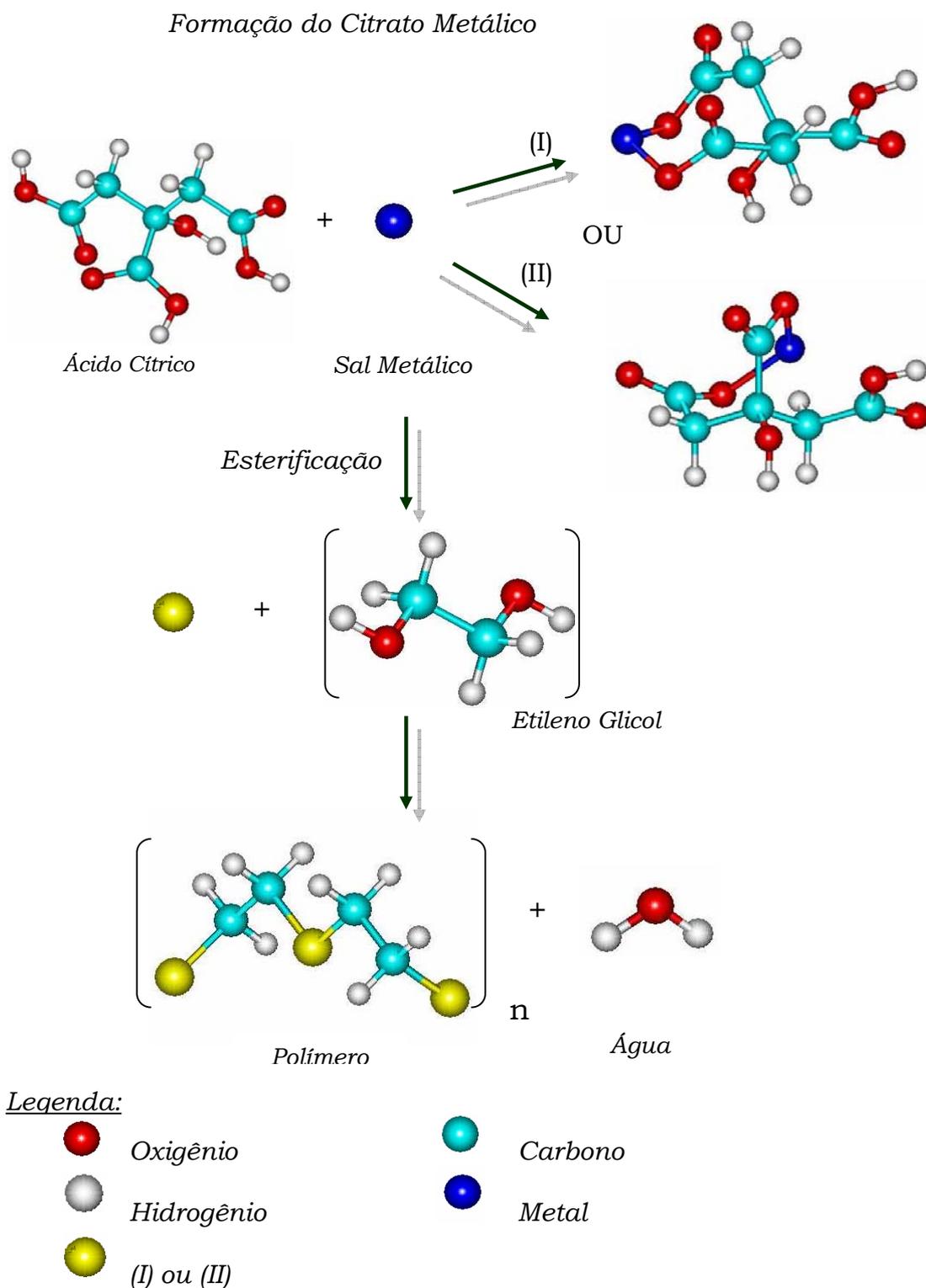


Figura 2.4 – Reações orgânicas envolvidas na preparação do precursor polimérico

O aquecimento da resina polimérica provoca a ruptura do polímero e, como conseqüência da termoplasticidade do mesmo, é de se esperar que se produza uma segregação menos acentuada de vários cátions durante o processo de combustão, devido à baixa mobilidade dos cátions nas ramificações dos polímeros.

Um esquema da ruptura do polímero é ilustrado na Figura 2.5. Forma-se, então, o precursor polimérico.

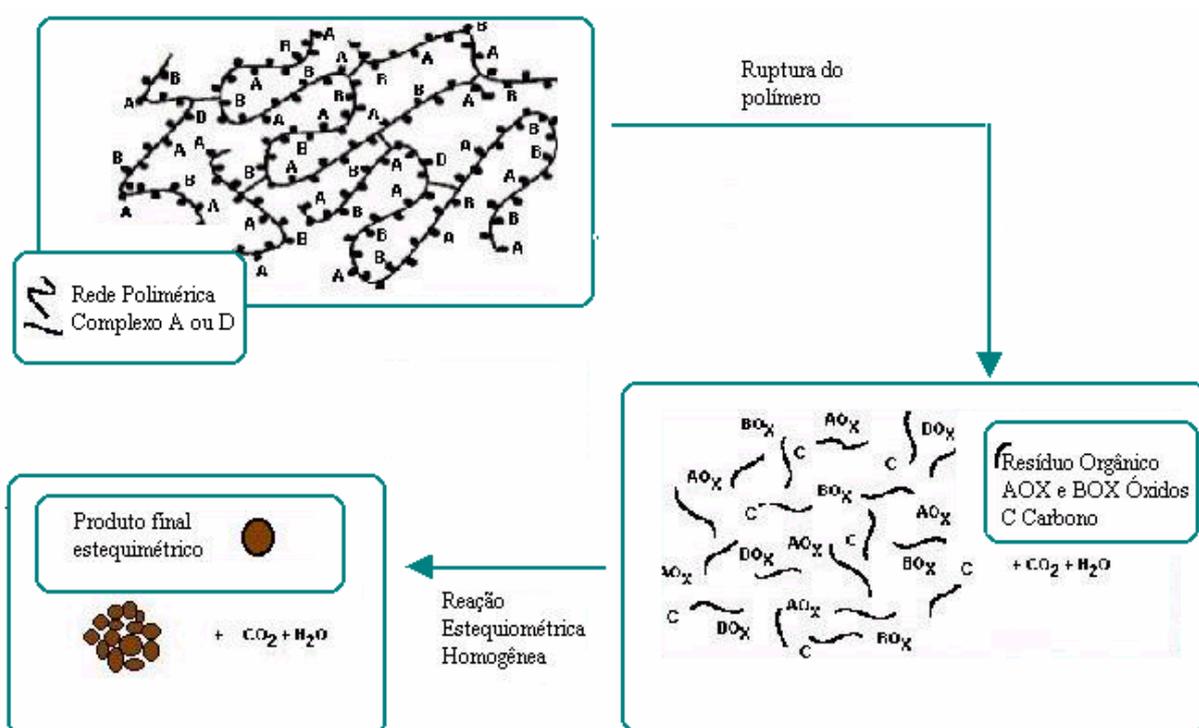


Figura 2.5 – Representação esquemática do processo de ruptura do polímero. [79]

O Método Pechini apresenta as seguintes vantagens e desvantagens em relação às outras técnicas:

❖ **Vantagens:**

- ① Homogeneidade química dos multicomponentes em escala atômica;
- ② Controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas;
- ③ Pós-cerâmicos com partículas muito finas e simplicidade de processamento;
- ④ Flexibilidade, podendo ser empregado na obtenção de diversos óxidos, com diferentes estruturas por simples ajuste de variáveis.

❖ **Desvantagem:**

● Alta perda de massa levando a baixo rendimento e/ou formação de agregados. A decomposição do material orgânico durante a calcinação pode produzir um aquecimento adicional, devido à combustão, levando à formação de agregados parcialmente sinterizados. Logo, o controle da decomposição térmica do precursor, é fundamental para o melhoramento deste método.

2.2 – Objetivos

2.2.1 – Geral

O objetivo dessa etapa do trabalho foi desenvolver pós cerâmicos microestruturados de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ e estudar as suas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas.

2.2.2 – Específicos

- ① Sintetizar a matriz, SrSnO_3 , utilizando o método de precursores poliméricos;
- ② Realizar a adição de Ni ($0 \leq x \leq 0,2$) no sentido de alterar a morfologia e as propriedades estruturais do material;
- ③ Caracterizar o material, morfológicamente, por microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG);
- ④ Caracterizar estruturalmente, por difração de raios-X (DRX), verificando a periodicidade a longo alcance, além de aplicar o refinamento Rietveld, para compreender melhor a estrutura do SrSnO_3 e, ainda por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR) e espectroscopia RAMAN, a fim de verificar as vibrações dos poliedros de coordenação referentes ao composto, bem como sua desordem a curto alcance;
- ⑤ Caracterizar o material, opticamente, por medidas de Espectroscopia de UV-VIS, determinando-se o gap pelo método de Tauc.

2.3 – Materiais e Métodos

2.3.1–Fluxograma das Etapas de Processamento das Matrizes Cerâmicas

Os precursores utilizados na síntese do SrSnO_3 puro e dopado estão descritos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Precursores utilizados na síntese dos compostos de SrSnO_3

REAGENTES	FÓRMULA QUÍMICA	MM ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	PUREZA (%)	FABRICANTE
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$	192,13	99,5	Cargill
Etileno Glicol	$\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$	62,07	99,0	Vetec
Acetato de Níquel	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	248,84	98,0	Avocado
Nitrato de Estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211,63	99,0	Vetec
Ácido Nítrico	HNO_3	62,997	65,0	Dinâmica
Cloreto de Estanho	$\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	225,65	99,9	Mallinkrodt
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	35,04	99,0	Nuclear

2.3.2 – Preparação do Citrato de Estanho

Em um béquer contendo água destilada, sob agitação constante e aquecimento entre as temperaturas 60 e 70 °C, foi dissolvido uma quantidade estequiométrica de ácido cítrico. Em seguida, adicionou-se a massa de cloreto de estanho dihidratado e, assim como para o ácido, esperou-se haver total dissolução.

A reação entre o ácido cítrico e o cloreto de estanho dihidratado produz citrato de estanho (sólido). A relação entre o cloreto de estanho dihidratado e o ácido cítrico foi de 1 mol do cloreto para 3 mols do ácido. Um leve ajuste do pH, com a adição de hidróxido de amônio (calculado estequiometricamente como 1 mol do cloreto para 1 mol do hidróxido), e baixa temperatura (reação exotérmica), são

as condições para que a cinética dessa reação seja facilitada. Dessa forma, o béquer contendo essa solução foi imerso parcialmente em um recipiente contendo água gelada e gelo.

O hidróxido de amônio (NH_4OH) foi adicionado lentamente com o auxílio de uma bureta. Nesta etapa, foi necessário o controle rigoroso do pH, o qual deveria permanecer menor ou igual a 3 para evitar a formação de $Sn(OH)_4$ ou Sn metálico. Após adicionado todo o hidróxido, o béquer foi armazenado na geladeira. O citrato de estanho foi “lavado” várias vezes para eliminar todo o cloreto. A confirmação da eliminação desse cloreto deu-se através do chamado teste do cloreto, utilizando-se $AgNO_3$. Após a filtração, colocou-se o filtrado em uma estufa durante 24 h a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Retirada toda a água, o pó foi macerado e armazenado em um recipiente no dessecador. O método de síntese do citrato é resumido na Figura 2.6.

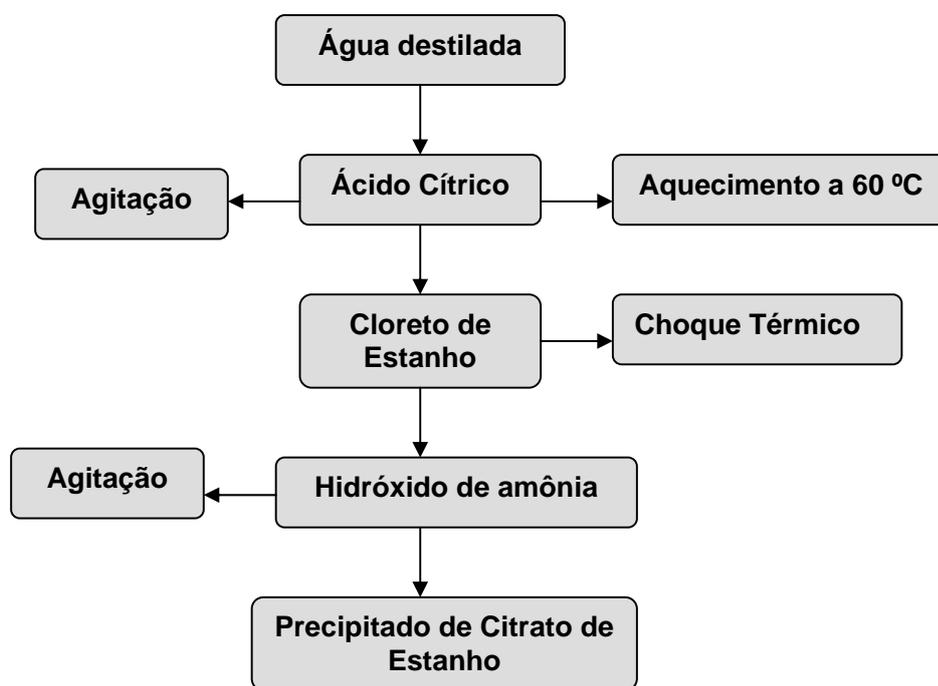


Figura 2.6 – Fluxograma da síntese do citrato de estanho

2.3.3 – Síntese dos pós cerâmicos

Os pós cerâmicos foram obtidos pelo método dos precursores poliméricos [80]. O procedimento é descrito e esquematizado na Figura 2.7.

Primeiramente, prepara-se uma solução de ácido cítrico e nitrato de estrôncio, $Sr(NO_3)_2$, com pouca água. No caso da preparação com dopantes, o metal, também na forma de nitrato, é adicionado nesta solução. Uma segunda solução é preparada usando-se citrato de estanho e ácido nítrico. Em seguida, misturou-se a primeira solução à segunda. Por fim, foi adicionado o etilenoglicol.

Apos a mistura das soluções acima, mediu-se o pH, o qual apresentou-se bastante ácido, próximo de zero, em todas as resinas. Essa última solução foi deixada sob agitação constante e aquecimento entre 70 e 90 °C, por mais ou menos 1 h e 30 min, ou até sair todo NO_x presente na solução. O pH foi novamente medido a fim de confirmar que houve a polimerização. Normalmente, os valores encontrados variavam de 3 a 4.

Essa resina sofreu uma calcinação primária a 300 °C durante 1 h, em um forno tipo mufla, havendo 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.

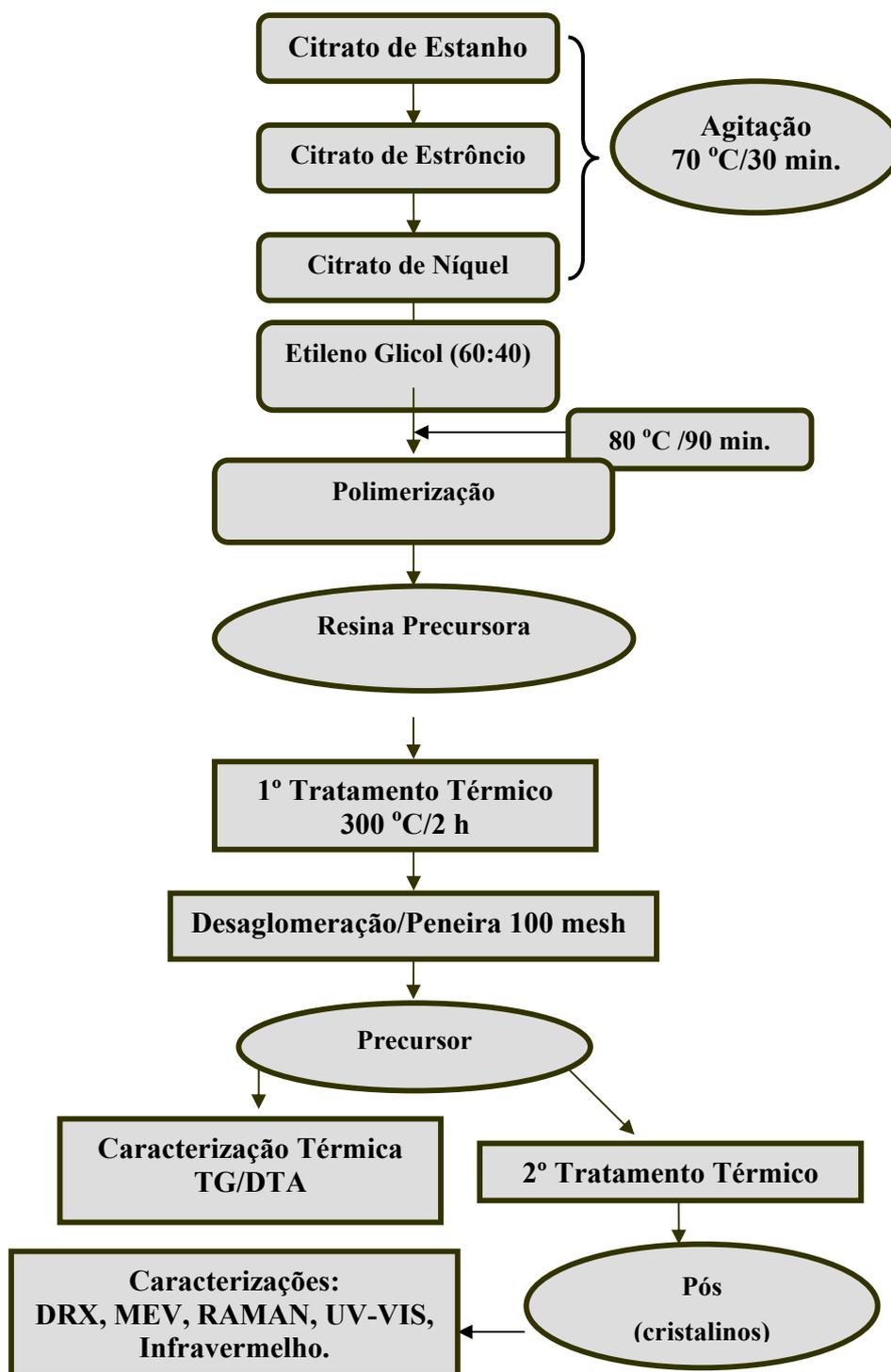


Figura 2.7 – Fluxograma de preparação do sistema $Sr_{1-x}Ni_xSnO_3$.

2.3.4 – Técnicas de Caracterização

2.3.4.1 – *Termogravimetria*

As curvas TG/DTG e DTA foram obtidas em uma termobalança SDT2960 Simultâneo DSC-TGA da TA Instruments, em atmosfera de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de ar sintético. Nesta análise, foram utilizados cadinho de alumina, razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, massa da amostra de $10,0 \pm 0,5 \text{ mg}$, em intervalo de temperatura de 25 a 1200°C . O tratamento dos dados coletados foi realizado em programa TASYs.

2.3.4.2 – *Difração de raios X*

Para caracterizar a evolução estrutural dos pós cerâmicos, foi utilizada a difração de raios X: (D-5000, Siemens), na faixa de $2\theta = 10 - 90^\circ$, com um passo de $0,03^\circ$ e tempo de passo de 1,0 segundo, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre como fonte de radiação monocromática, incidência normal, a temperatura ambiente.

Foi necessário a obtenção de um difratograma do padrão SiO_2 para se eliminar o alargamento dos picos, devido ao próprio equipamento. Foi possível, desta maneira, o cálculo do tamanho de cristalito, usando-se a Equação de Scherrer (8) [81]:

$$D_c = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (8)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada, θ é o ângulo de Bragg e β a largura a meia altura do pico mais intenso, corrigida pela Equação (9). Neste caso, foi usado o pico (200) para o metaestanoato de estrôncio, tipo-perovskita.

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (9)$$

Onde B é a largura a meia altura do pico 100% da amostra e b a largura a meia altura do pico 100% do padrão, quartzo, no presente caso.

O parâmetro de rede foi calculado a partir do programa Rede 93 [82], desenvolvido na Unesp – Araraquara, que se baseia no método dos mínimos quadrados. Este cálculo nos fornece uma visão de como a célula unitária se comporta com a adição do dopante (no caso Ni^{2+}) na rede cristalina.

2.3.4.3 – Método de Rietveld

O Método Rietveld (MR) é um método de refinamento de estruturas cristalinas, a partir de dados de difração de raios-X ou nêutrons. Ou seja, ele permite obter valores refinados para os parâmetros da estrutura cristalina de um dado material, utilizando dados coletados de difração, chamados, de agora em diante, de difratograma observado.

Este método foi desenvolvido por H.M. Rietveld durante a década de 60, entretanto, considera-se que o seu primeiro trabalho envolvendo o MR foi em 1969. Inicialmente, foi desenvolvido para a difração de nêutrons, mas logo foi adaptado para a difração de raios X. Apenas a partir de 1977, esta técnica começou a ser mais utilizada entre aqueles que estudam estrutura cristalina. Desde então, seu uso vem sendo disseminado, ora com mais, ora com menos sucesso.

Para fazer uso do MR, uma coleta especial de dados é necessária. Precisa-se ter um difratograma bem resolvido e com altas intensidades. Para obtenção do difratograma, utiliza-se de coletas longas, em processo de varredura passo a passo com incremento de $\Delta 2\theta$, nos quais o tamanho de passo é tipicamente da ordem de $0,01^\circ$. O uso de fendas para colimar o feixe também é comum.

O refinamento calcula o difratograma ponto a ponto e é feito com base no método dos mínimos quadrados. São refinados parâmetros estruturais (aqueles que fazem parte do modelo em uso) e não estruturais (aqueles advindos de questões instrumentais). Por isso, o uso de um padrão de estrutura conhecida e elevado grau de cristalinidade se faz necessário.

Uma das grandes vantagens do MR é que ele permite refinar simultaneamente e com grande precisão, posições atômicas, parâmetros de ocupação de sítios, parâmetros do retículo, parâmetros de alargamento dos picos (tamanho de cristalito e microdeformação), além de ruído”, componentes amorfas e permitir o ajuste de várias fases. Claro, que nem tudo é tão simples. Restrições e necessidade de ajuste do método existem. Ainda há muito a se desenvolver, mas resultados obtidos com este método são de grande valia para a caracterização de materiais ou elucidação de dúvidas no que se refere a indexação de fases cristalinas, refinamentos de cela unitária, determinação de microdeformação e tamanho de cristalito e análise quantitativa de fases (vale ressaltar, sem a necessidade de curva de calibração). Tudo isto com precisão relativamente alta e custo operacional não tão alto [83].

a) *Parâmetros do Refinamento Rietveld*

Quando se está utilizando o MR, pode-se fazer uma associação entre algumas características do pico e parâmetros que estão sendo refinados. Por exemplo, a largura a meia altura do pico está relacionada a tamanho de cristalito e microdeformação. A posição do pico está relacionada com os parâmetros de célula unitária. A intensidade dos picos se relaciona com a estrutura cristalina. Existem funções e fatores que descrevem e alteram cada uma dessas características, e um pouco sobre alguns deles será discutido a seguir.

b) Funções de Perfil

O MR utiliza-se de uma função para ajustar a forma e intensidade dos picos de difração. Com base em alguns dados da literatura, percebe-se que ainda não se obteve uma função com todas as características desejadas e que isso deve ser um desafio para pesquisadores da área. Entretanto, ao menos uma função vem sendo utilizada com certo êxito. Esta função é uma do tipo Voigt e permite a determinação do tamanho de cristalito e microdeformação isotrópicos.

$$\eta L + (1 - \eta)G \quad (10)$$

Sendo η a fração Lorentziana, L a função Lorentziana e G a função Gaussiana.

Em variação da função Voigt, utilizada para os refinamentos Rietveld (conhecida por pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada), são encontrados, dentro do termo η , os parâmetros W , U , V , X , Y e Z , que se referem às componentes Gaussiana e Lorentziana;

$$H_G = \left(Utg^2\theta + Vtg\theta + \frac{Z}{\cos^2\theta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

$$H_L = \frac{Y}{\cos\theta} + Xtg\theta \quad (12)$$

U e X , que variam com $tg\theta$, estão relacionados à microdeformação. Já Z e Y , que variam com $1/\cos\theta$, estão relacionados ao tamanho de cristalito. Esta é uma das grandes vantagens de utilizar MR para refinar estruturas de nanopartículas cerâmicas: separar as contribuições de tamanho de cristalito e microdeformação, o que não é possível utilizando a equação de Scherrer.

Vale ressaltar que este tipo de função não prevê a análise anisotrópica de tamanho de cristalito e/ou microdeformação, nem distribuição de tamanho de cristalitos.

c) *Intensidade Integrada e Posicionamento dos Picos*

A intensidade integrada dos picos é utilizada para calcular um parâmetro de convergência do refinamento (R_{Bragg}). Esta quantidade está relacionada com a estrutura cristalina do material, ou seja, as posições atômicas, a simetria, a ocupação, desordens, etc. A intensidade depende do posicionamento dos diversos tipos de átomo na célula, e esta dependência varia com uma constante de proporcionalidade e com o quadrado do fator de estrutura do plano analisado.

$$I(hkl) = c \cdot [F(hkl)]^2 \quad (13)$$

A posição dos picos é dependente dos parâmetros de célula, ou seja, dos parâmetros da rede. É com base no posicionamento dos picos, e seus possíveis deslocamentos, que são calculados os parâmetros **a**, **b** e **c** da estrutura e conseqüentemente o volume da célula unitária.

d) *Convergência*

O refinamento chegou ao fim quando o difratograma calculado (DC) é o mais próximo possível do difratograma observado (DO). Ou seja, quando não há mais parâmetros a variar que possam melhorar o “fitting” entre o DC e DO. Como em todos os métodos que usam o método dos mínimos quadrados, quando isto acontece, o quadrado da diferença entre o calculado e o observado é mínimo.

Para acompanhar a evolução de um refinamento, alguns parâmetros são utilizados. Os principais deles são:

$\mathbf{R}_{\text{exp}} \Rightarrow$ é uma análise estatística dos dados com intenção de prever o valor final do refinamento, ou seja, do \mathbf{R}_{wp} .

$\mathbf{R}_{\text{wp}} \Rightarrow$ é o \mathbf{R} ponderado. Indica o quão bom ficou o refinamento. Quanto mais próximo de \mathbf{R}_{exp} estiver o \mathbf{R}_{wp} , melhor será o refinamento, pois indica que tudo o que poderia ser calculado, realmente foi.

$\chi^2 \Rightarrow$ é a razão entre \mathbf{R}_{wp} e \mathbf{R}_{exp} . Deve ser a mais próxima possível de um. Aceita-se usualmente, como um bom refinamento, valores de χ^2 até 1,8. Mas atenção, é preciso ter cuidado ao analisar os valores de χ^2 . Se a coleta de dados não for boa, o \mathbf{R}_{exp} e o \mathbf{R}_{wp} terão valores altos, mas o χ^2 pode estar muito próximo de um, sem no entanto, que isto indique que aquele refinamento está muito próximo da estrutura real do material. O inverso também pode ocorrer.

$\mathbf{R}_{\text{Bragg}} \Rightarrow$ é descrito como a função das intensidades integradas e é o único parâmetro que avalia a qualidade do modelo estrutural refinado entre as intensidades observadas, calculadas, pois essas intensidades integradas estão relacionadas à estrutura cristalina [83].

2.3.4.5 – Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho, do sistema dopado e do estanato puro, foram obtidos em pastilhas de KBr, prensadas sob vácuo; neste experimento foi utilizado um Espectrofotômetro, marca BOMEM, modelo MB. Os espectros foram registrados na região compreendida 4000 e 400 cm^{-1} .

2.3.4.6 – Espectroscopia micro-RAMAN

A espectroscopia micro-Raman foi feita usando um triplo-monocromador T-6400 Jobin-Yvon, acoplado a um dispositivo detector de carga (CCD). Durante estas análises, as amostras foram colocadas em um forno TMS 93 (Linkam Scientific Instruments) à temperatura ambiente, indo até 500 °C. Foi usado um microscópio ótico com uma lente 50x objetiva para focalizar a linha de 647.0 nm do laser Coherent Innova 70C Ar-Kr que incide na amostra.

2.3.4.7 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para análise da morfologia das partículas e das características microestruturais dos pós, após as calcinações, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca ZEISS DSM, modelo – 940 A. Foi feita uma suspensão bastante diluída da amostra em álcool isopropílico. Em seguida, adicionou-se uma gota da suspensão no substrato de vidro, que foi recoberto com filme de carbono.

2.4 – Resultados e Discussões

2.4.1 – Termogravimetria

Os pós precursores foram analisados por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), de modo a avaliar a decomposição do precursor. As curvas geradas na termogravimetria possibilitam a obtenção de informações a respeito da estabilidade térmica da amostra. Nas Figuras 2.8-2.11 são apresentados resultados de análises térmicas para os diferentes precursores em estudo.

As curvas de TG/DTG (Figura 2.8) para o precursor do SrSnO_3 puro indica que o material apresenta quatro etapas de decomposição térmica. A primeira está relacionada com a saída de água e de alguns gases adsorvidos na superfície do material. A segunda, terceira e quarta etapas estão relacionadas com a decomposição da matéria orgânica. Observa-se ainda, que os pós de metaestanoato de estrôncio puro perdem cerca de 51% da matéria orgânica até 690 °C.

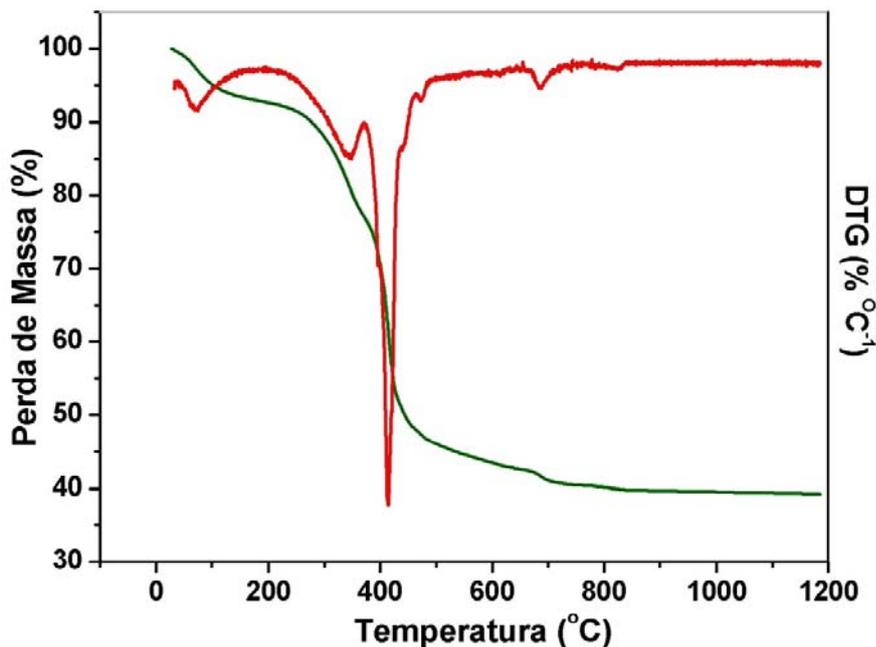


Figura 2.8 – Curvas TG e DTG do pó precursor de SrSnO_3 puro.

As curvas DTA (Figura 2.9) do precursor do SrSnO_3 puro indicam a presença de picos exotérmicos. Esses picos revelam a combustão do material orgânico.

Segundo UDAWATTE et al [70], as curvas de TG-DTA para os precursores do SrSnO_3 (derivados do método PC) apresentaram um pico exotérmico em 441°C , após sofrerem calcinação primária a $350^\circ\text{C}/2\text{ h}$.

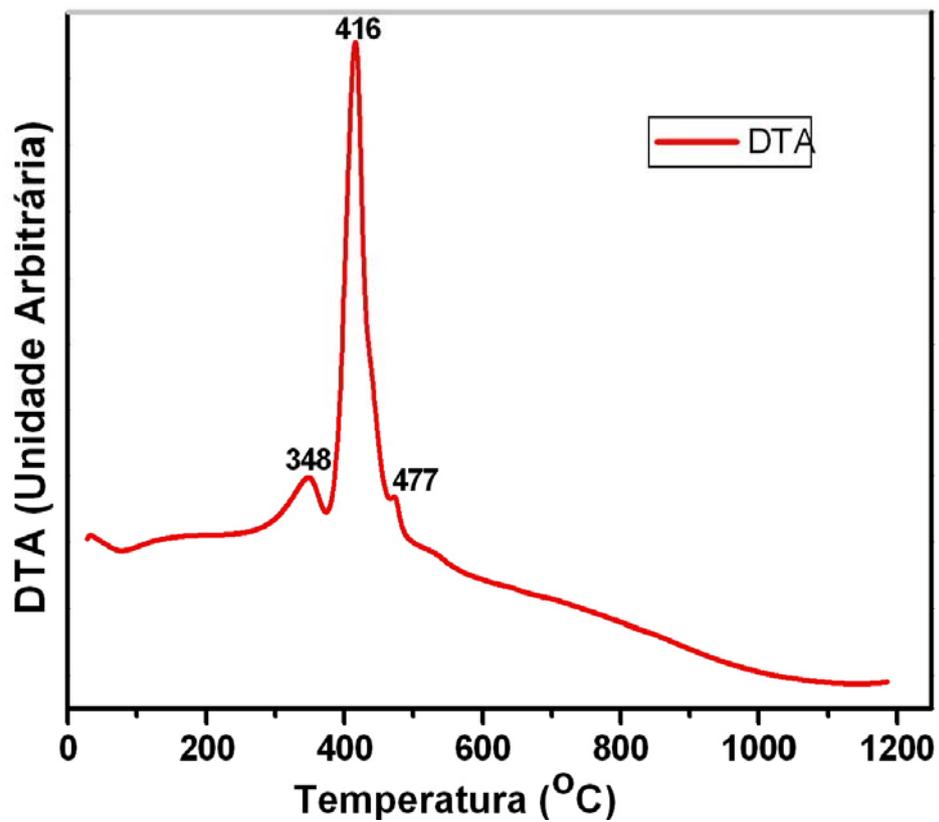


Figura 2.9 – Curva DTA do pó precursor de SrSnO_3 puro.

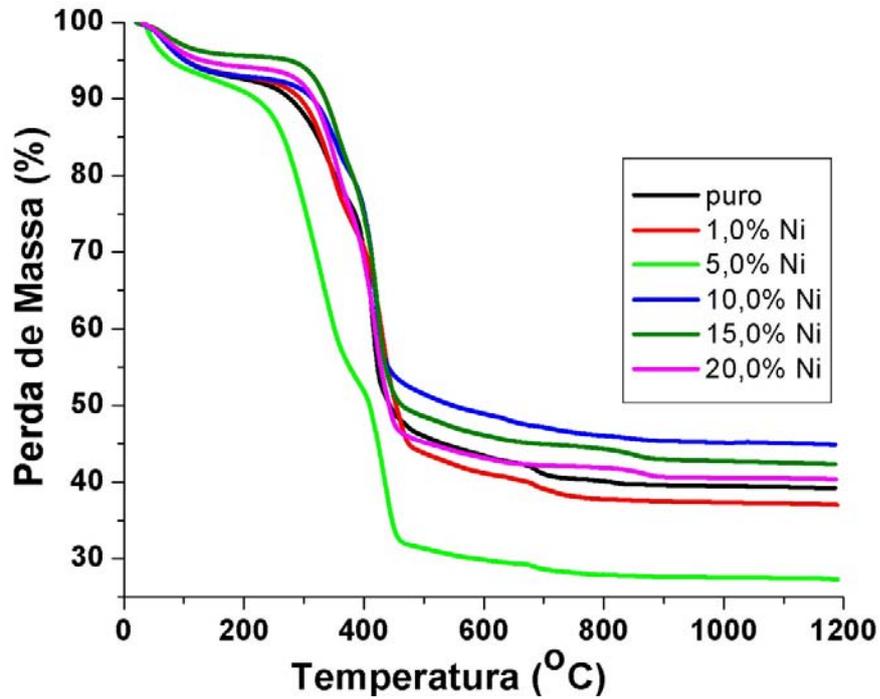


Figura 2.10 – Sobreposição das curvas de TG do pó precursor de SrSnO_3 dopado com Ni^{2+} .

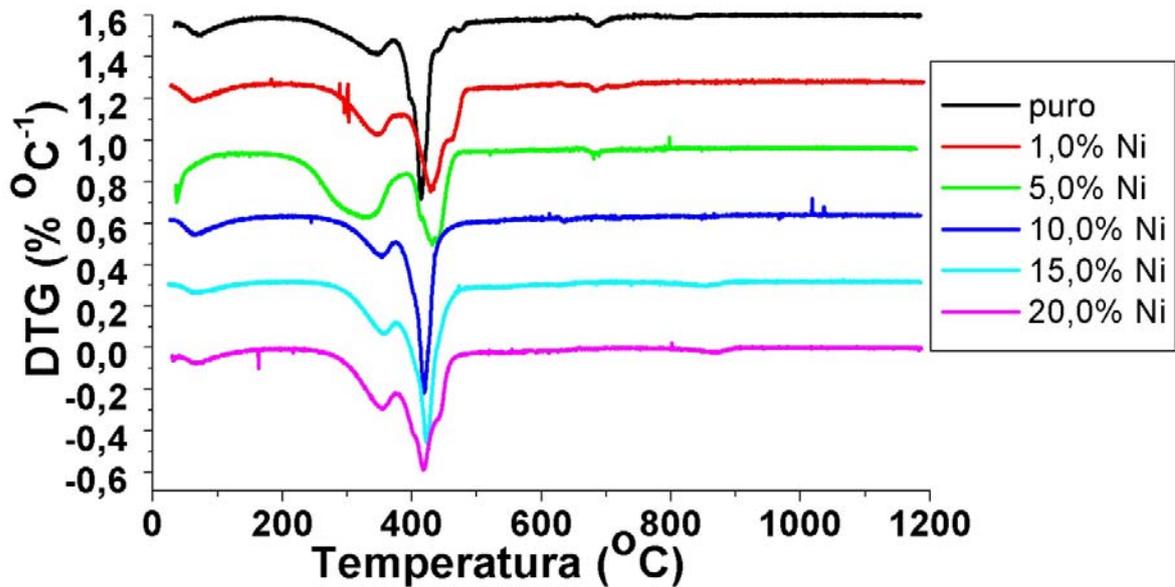


Figura 2.11 – Sobreposição das curvas de DTG do pó precursor de SrSnO_3 dopado com Ni^{2+} .

Os resultados das curvas de TG e DTG, Figuras 2.10 e 2.11 e Tabelas 2.1 e 2.2, mostram que quando se tem quantidades acima de 1% de dopante, há um aumento na temperatura de decomposição da matéria orgânica. Essa variação pode ser devido a dois fatores: uma mudança no tamanho das cadeias carbônicas, no tamanho das partículas ou à atuação do dopante como catalisador ou estabilizador da decomposição da cadeia carbônica na rede polimérica.

À medida que se adicionam frações de Ni^{2+} , até 20% em mol, observa-se, das curvas de DTA (Figura 2.12) até três picos exotérmicos (Tabela 2.3), todos referentes à degradação/eliminação da matéria orgânica (processo de combustão). A presença de picos largos indica a existência de uma grande distribuição no tamanho da partícula, e a ruptura da cadeia polimérica pode estar ocorrendo de maneiras diferentes.

O processo de combustão do precursor da amostra de SrSnO_3 puro apresenta três picos exotérmicos em torno de 416 °C (Figura 2.8). Já o SrSnO_3 dopado com Ni^{2+} apresenta este processo de eliminação da matéria orgânica em dois ou mais eventos exotérmicos no intervalo de 350-655 °C. Estes resultados evidenciam que a presença de Ni^{2+} homogeniza a quebra das cadeias carbônicas e outros grupos orgânicos no precursor.

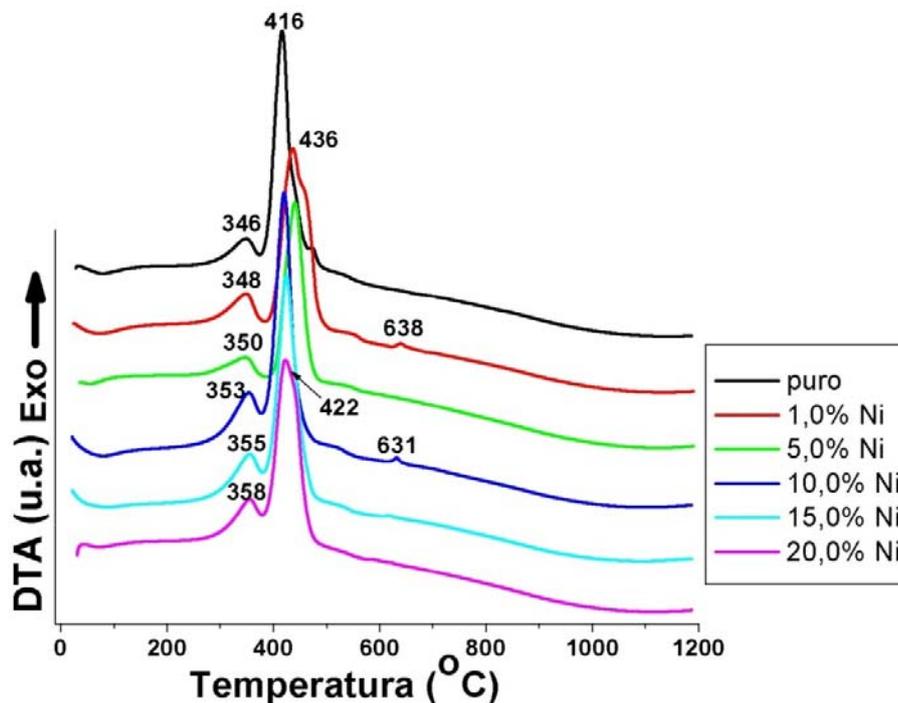


Figura 2.12 – Sobreposição das curvas de DTA do pó precursor de SrSnO_3 dopado com Ni^{2+} .

Tabela 2.2 – Resultados da decomposição térmica dos pós precursores do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$.

Amostra (%) em mol de Níquel)	Evento 2		Evento 3		Evento 4	
	Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)
0	221 - 347	11,39	346 - 416	19,37	416 - 720	20,81
1,0	233 - 346	11,66	348 - 436	22,67	436 - 772	19,38
5,0	200 - 330	23,52	350 - 440	27,13	440 - 750	11,91
10,0	243 - 354	8,38	354 - 420	19,17	420 - 900	19,56
15,0	243 - 357	11,39	355 - 423	22,44	423 - 855	18,04
20,0	241 - 357	13,42	358 - 427	19,67	427 - 886	19,96

Tabela 2.3 – Picos exotérmicos dos pós precursores do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$.

Amostra (%) em mol de Níquel)	1° Pico (°C)	2° Pico (°C)	3° Pico (°C)
0	348	417	477
1,0	348	436	638
5,0	350	440	-
10,0	353	420	631
15,0	355	423	-
20,0	358	427	-

2.4.2 – Caracterização Estrutural do Sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ a curto e longo alcance

Os resultados e a discussão abordados nesse tópico visam demonstrar a influência do dopante Ni^{2+} na rede cristalina do estannato de estrôncio. É fundamental saber se a inserção do dopante na rede causa formação de fases secundárias e se modifica a organização do sistema a curto e a longo alcance. Esse estudo preliminar é importante para a segunda etapa do trabalho, que será o estudo da atividade catalítica desse material após a moagem.

2.4.2.1 – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

De acordo com Tarte et al [84], a interpretação do espectro vibracional de um sólido pode ser considerada sob dois pontos de vista, que naturalmente não se excluem as propriedades de simetria das bandas vibracionais e a tentativa de se atribuir essas frequências observadas às vibrações de átomos definitivos ou aos grupos dos átomos. A primeira oferece a possibilidade de uma análise teórica do grupo, o número e a atividade infravermelha (IV) Raman das vibrações, e sua distribuição entre as classes diferentes de simetria. Esta análise é possível somente se a estrutura é conhecida e detalhada, e uma análise profunda de seus resultados necessita de estudos de monocristais na luz polarizada.

Deve-se enfatizar que, nos casos simples isolados, esta análise não fornece as atribuições das bandas às vibrações de átomos: a teoria do grupo trata somente das propriedades de simetria, e não das forças da ligação. O problema se torna muito mais difícil se as características ou os detalhes específicos forem interpretados e correlacionados com a estrutura que se tem. Uma dificuldade comum é a existência de “mistura de vibrações”. As vibrações que não são localizadas em um átomo isolado ou em um grupo pequeno de átomos, mas ao contrário implicam a participação simultânea de diversos átomos diferentes (cátions e/ou ânions).

Para a perovskita cúbica, os modos normais de vibração da rede são dadas na representação irreduzível:

$$\Gamma^{\text{total}} = 4F_{1u} + F_{2u} \quad (14)$$

Um dos modos F_{1u} corresponde ao modo acústico (fônon) e o modo F_{2u} é ótico (silencioso), isto é, não é ativo no IV ou Raman. Os três modos restantes F_i são ativos no IV, correspondendo, respectivamente, aos seguintes movimentos vibracionais: distância modular da ligação Sn-O (modo de estiramento), movimento translacional dos átomos de estrôncio na rede do SnO_3 e do ângulo Sn-O [39]. Um estudo comparativo feito por G. Pfaff et al [85] mostrou que os picos do estanato de bário e do titanato de bário são encontrados em posições similares, mas os do estanato são mais intensos e mais definidos.

Os espectros de absorção na região do infravermelho, para a amostra de SrSnO_3 pura, são ilustrados na Figura 2.13. De acordo com Pfaff et al [85], a vibração devido ao estiramento da ligação Sn-O, por exemplo, é observada a aproximadamente 550 cm^{-1} . No presente trabalho, essa vibração é observada em aproximadamente 530 cm^{-1} . De acordo com Nyquist e Kagel [86] as vibrações do grupo do estanato (SnO_3^{2-}) são observadas em bandas de intensidade elevada, na faixa entre $300\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ e em $600\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$. Nesse trabalho, não foram verificadas bandas no primeiro intervalo citado na literatura e a última banda é observada em 664 cm^{-1} , com pequenas variações de acordo com a temperatura de calcinação.

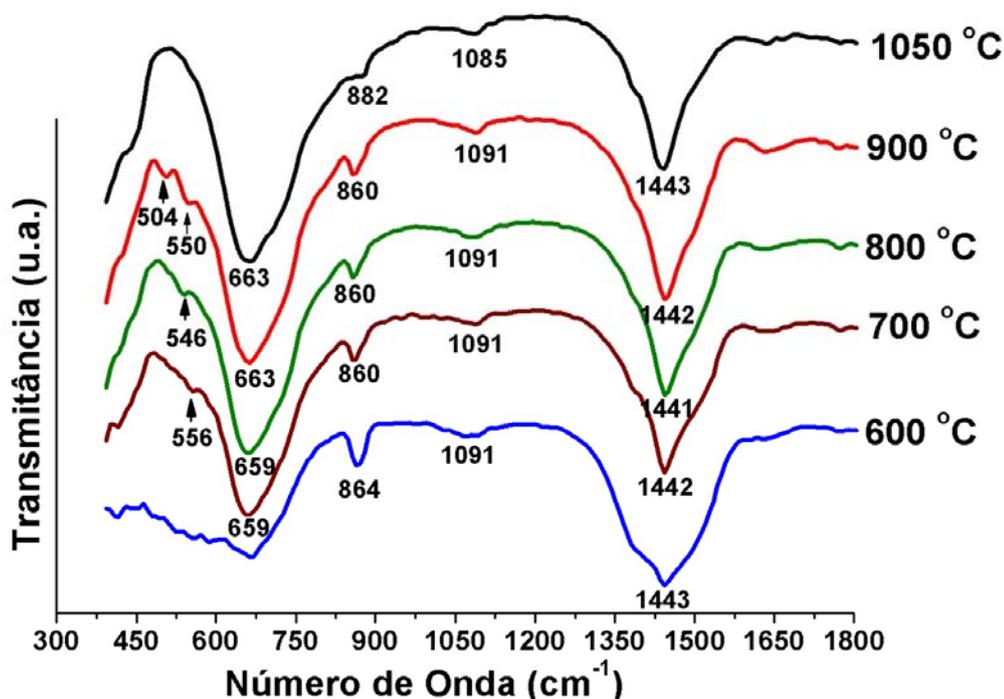


Figura 2.13 – Espectros de absorção na região do infravermelho do SrSnO_3 puro calcinados a diferentes temperaturas.

Ainda de acordo com G. Pfaff et al [85], os picos intensos em 700, 850 e 1050 cm^{-1} para o BaSnO_3 devem ser atribuídos aos traços de carbonato. Além disso, afirmam que o carbonato é uma impureza sem nenhum impacto na estrutura do composto. Licheron et al [37] afirmam que as duas bandas principais, características do carbonato do estrôncio observadas nos estannatos, são em 870 e 1430 cm^{-1} . De acordo com Nyquist e Kagel, as bandas de absorção dos grupos carbonato são observadas em $1320\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$ (forte), em $1040\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ (fraco) e em $800\text{-}890\text{ cm}^{-1}$ (médio) [87]. No presente trabalho, essas bandas são observadas a aproximadamente 1450, 1080 e 860 cm^{-1} . A intensidade destas bandas não diminui mesmo após calcinações a 1000 °C . Este resultado está de acordo com a análise térmica (DTA), que não apresenta picos endotérmicos, relacionadas à decomposição de carbonatos.

A banda encontrada a 512 cm^{-1} (δ M-O) em [87, 88] é associada, no presente trabalho, ao estiramento da ligação Sn-O, em 530 cm^{-1} (δ Sn-O).

Os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras de SrSnO_3 dopadas são ilustrados nas Figuras 2.14 (a-d). Os resultados revelaram que o comportamento do metaestanoato de estrôncio, quando submetido às dopagens com Ni^{2+} , não é tão diferente em relação ao composto puro, no que diz respeito às vibrações do grupo estanoato, uma vez que os deslocamentos dessas bandas são discretos. Um fato curioso e interessante acontece nas amostras dopadas (com todas as porcentagens de Ni^{2+}) e tratadas a partir de $800\text{ }^\circ\text{C}$, onde se percebe com clareza a diminuição gradativa das bandas de absorção do grupo carbonato, observadas em 860 cm^{-1} (média), 1090 (fraca) e 1450 cm^{-1} (forte), sem que ocorra o desaparecimento total desta última, mesmo após calcinação a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Com relação às bandas referentes às vibrações do grupo estanoato (SnO_3^{2-}) e ao estiramento da ligação do Sn-O, percebe-se apenas um deslocamento (comparado ao SrSnO_3 puro) em consequência da adição do dopante. A banda de absorção em torno de 450 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação Ni-O.

O aumento da concentração do dopante provoca uma diminuição gradativa na definição da banda em aproximadamente 668 cm^{-1} (vibrações do grupo do estanoato). Por outro lado, percebe-se que há um aumento no número de bandas de pequena intensidade na região entre $460\text{-}560\text{ cm}^{-1}$. Esse fato está relacionado à maior dificuldade de organização do sistema, quando o Ni^{2+} é adicionado à rede. Esse fato advém da maior covalência do níquel, levando a uma ligação mais direcional e, conseqüentemente, mais distorcida. Como as bandas no infravermelho estão relacionadas à organização a curto alcance, elas se tornam menos definidas, especialmente a baixas temperaturas.

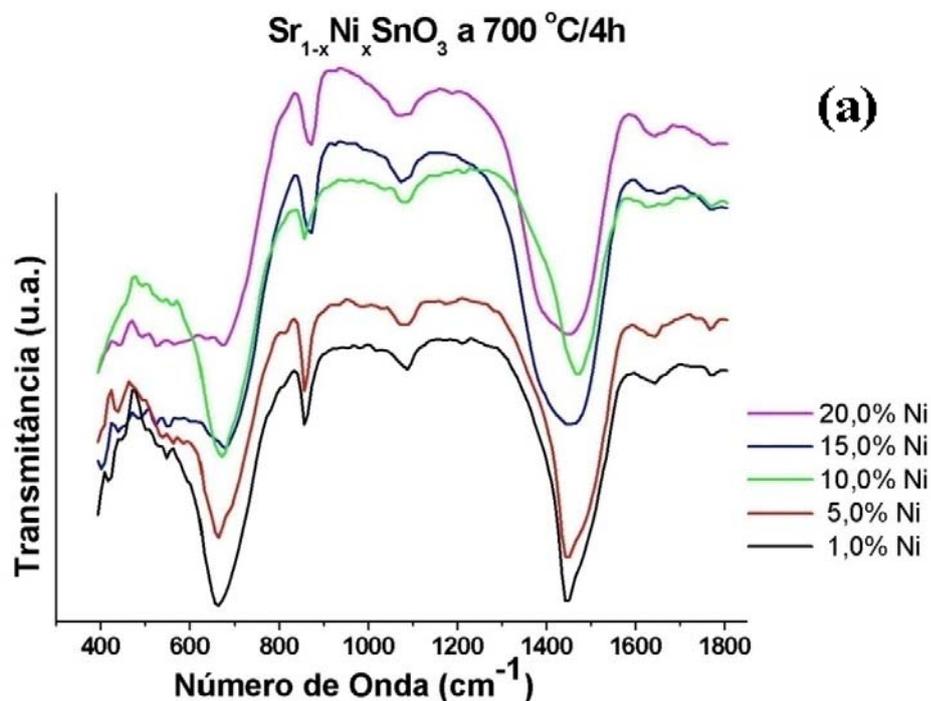


Figura 2.14a – Espectros de absorção na região do infravermelho do $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ calcinados a 700 °C.

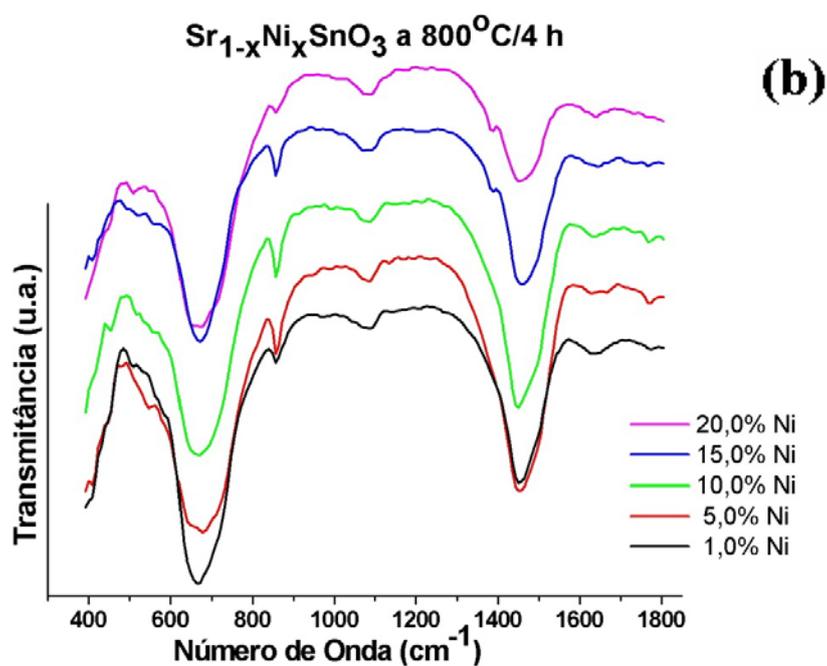


Figura 2.14b – Espectros de absorção na região do infravermelho do $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ calcinados a 800 °C.

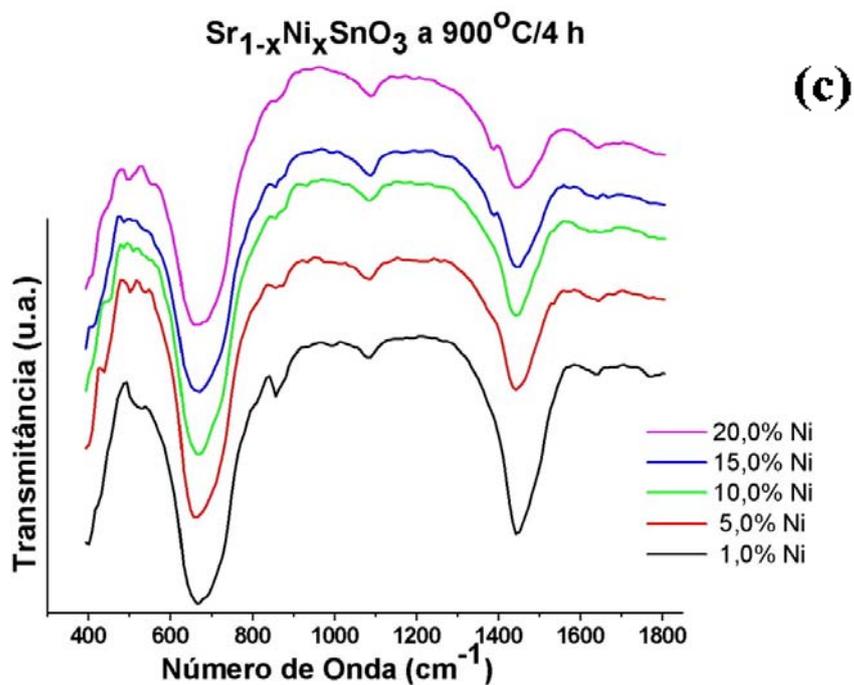


Figura 2.14c – Espectros de absorção na região do infravermelho do $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ calcinados a 900 °C.

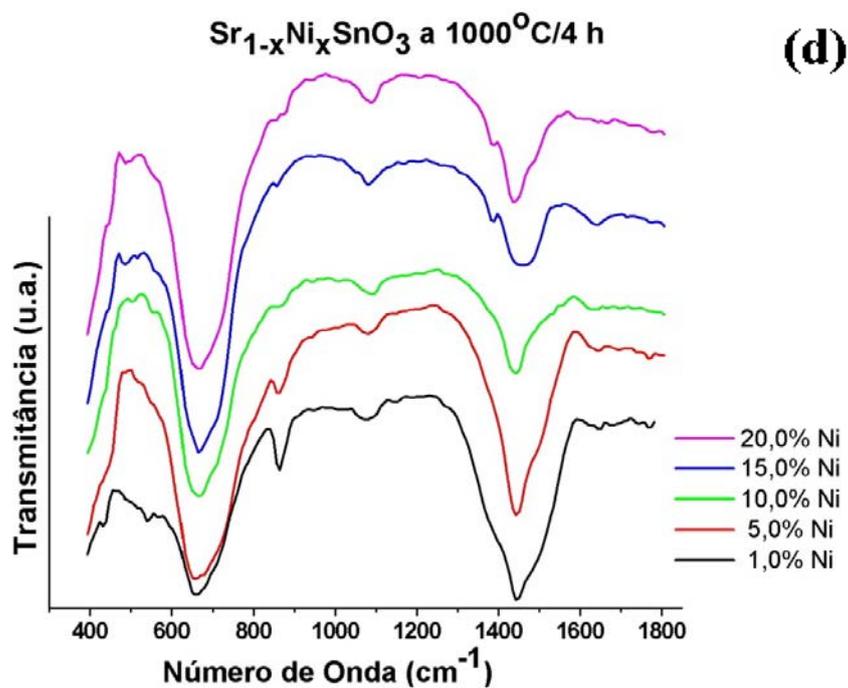


Figura 2.14d – Espectros de absorção na região do infravermelho do $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ calcinados a 1000 °C.

2.4.2.2 – Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada para se obter informações estruturais de materiais semicondutores, tais como: composição e evolução de fases observadas para cada sistema em função da temperatura, da quantidade de impurezas e etc [2, 92].

A espectroscopia Raman, bem como a espectroscopia no Infravermelho, informa sobre os modos vibracionais de uma molécula. A regra de seleção, para a observação do sinal produzido é distinta para as duas técnicas. Deste modo, alguns modos (vibracionais e rotacionais) podem ser apenas detectados por Raman (Raman ativo) ou Infravermelho (Infravermelho ativo). Sendo assim, as duas técnicas em diversos casos, tornam-se complementares. As vibrações e rotações em moléculas ou redes sólidas são excitadas tanto pela absorção de fótons, no caso da espectroscopia no Infravermelho ou pelo espalhamento de fótons, no caso, da espectroscopia Raman. Este espalhamento é inelástico devido à perda de energia do fóton com a excitação de modos vibracionais na amostra. Os fótons com frequência ν de uma radiação eletromagnética, podem ser absorvidos em uma molécula, caso apresentem energia correspondente à diferença entre o estado fundamental e um nível excitado da molécula. Após a absorção, a molécula volta para o estado fundamental e os fótons são reemitidos em todas as direções, sem ocorrer mudança de frequência. Esse processo é um espalhamento elástico, chamado de Efeito Rayleigh. Entretanto, em muitos casos, o espalhamento ocorre com o deslocamento de frequência originando uma colisão inelástica entre a molécula e o fóton, através da perda de energia com a excitação de modos vibracionais na molécula, sendo esse fenômeno chamado de Efeito Raman. [93].

As medidas Raman prevêm 11 modos ativos de acordo com a análise do fator de grupo para a perovskita ortorrômbica (grupo espacial $Pbnm$), que surgem em 119, 150, 168, 220, 257, 305, 403, 511, 596, 713, e 890 cm^{-1} (Tabela 2.4) [92].

Tabela 2.4 – Frequências (cm^{-1}) das bandas de absorção do Raman e designações para o SrSnO_3 em diferentes temperaturas de calcinação.

MODOS	SrSnO ₃ (o) [92]	SrSnO ₃ (pc) [60]	BaSnO ₃ (pc) [43,73]	PRESENTE TRABALHO			
				700 °C (o)	800 °C (o)	900 °C (o)	1050 °C (o)
Sr-SnO₃ (rede)		90		91(s)	92(s)	92(s)	92(s)
	119			118(vw)	117(vw)	117(vw)	116(vw)
	150	150	147	151(s)	151(s)	152(s)	152(s)
	168			-	-	-	170(s)
O-Sn-O (ligação)	220	220	191	-	-	-	-
				225(vs)	225(vs)	224(vs)	224(vs)
	257	259	250	260(m)	260(m)	260(m)	261(m)
	305	308	310	307(vw)	307(vw)	307(vw)	308(vw)
Sn-O₃ (torsional)	403	403	410	404(w)	404(w)	405(w)	404(w)
	511			516(vw)	518(vw)	521(vw)	516(w)
		573	570	578(s)	576(s)	575(s)	-
Sn-O (estiramento simétrico)	596						
	713	-	-	701(m)	701(m)	700(m)	701(m)
	890	-	-	893(vw)	890(vw)	891(vw)	889(vw)

*(vw) muito fraca; (w) fraca; (m) média; (s) forte; (vs) muito forte.
(o) ortorrômbico; (pc) pseudocúbico.

Nesse trabalho, os espectros Raman foram usados para avaliar as variações na ordem a curto alcance (Figura 2.15). As diferenças ocorridas nos perfis das bandas de absorção demonstram que os octaedros de coordenação sofrem alterações com o aumento de temperatura. A 600 °C, o espectro Raman apresenta uma definição muito baixa. Quando a temperatura de calcinação aumenta, é observada uma maior ordem a curto alcance, indicando uma maior simetria do sistema. O espectro do SrSnO_3 puro, calcinado entre 700 e 1050 °C (Figura 2.15) é característico da fase perovskita.

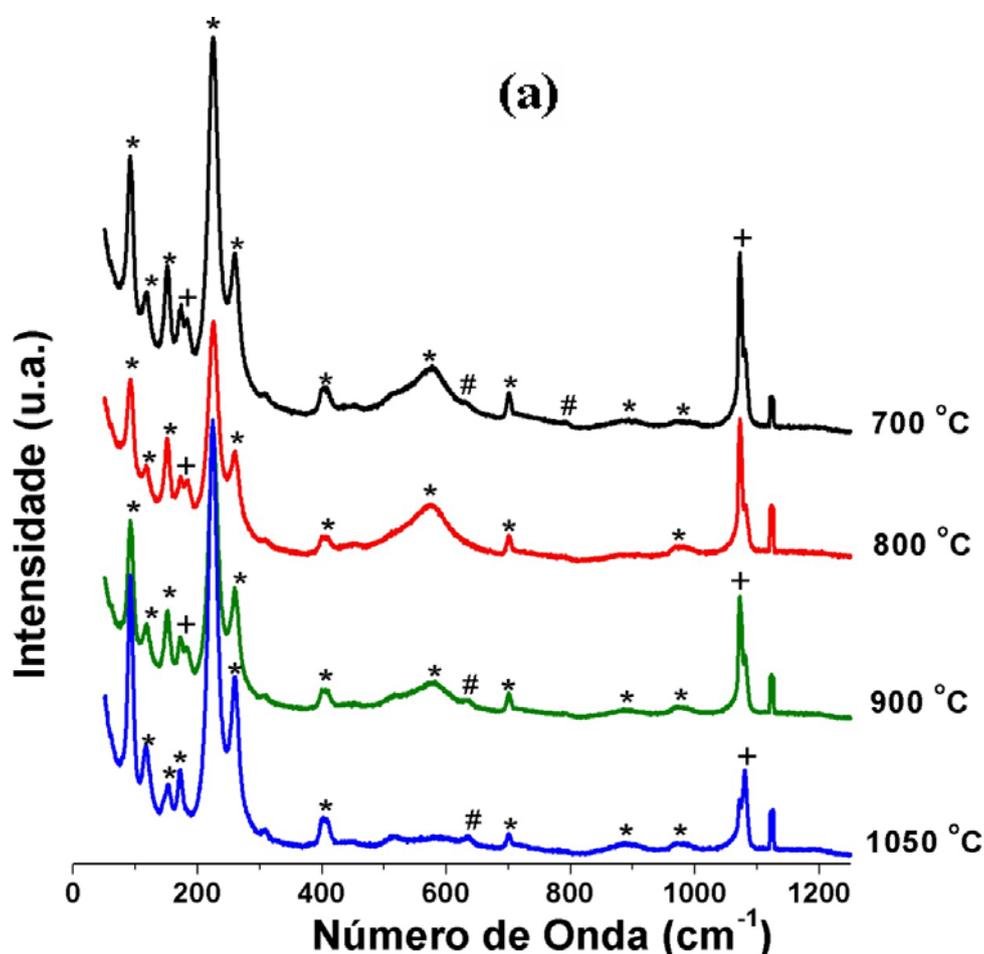


Figura 2.15a – Espectro micro-Raman do SrSnO_3 puro calcinado a diferentes temperaturas. (a) total. (#) SnO_2 , (+) SrCO_3 , (*) SrSnO_3 .

Os espectros Raman mostram a mudança significativa no modo torsional SnO_3 ($\sim 590 \text{ cm}^{-1}$). Isto pode ser relacionado a uma mudança na simetria dos poliedros SnO_6 , quando a temperatura é aumentada.

Duas bandas são atribuídas ao rutilo (SnO_2), em 91 cm^{-1} (modo B_{2g}) e em 631 cm^{-1} (modo A_{1g}), concordando com os testes padrões de DRX. A $900 \text{ }^\circ\text{C}$, esta última banda é observada a 636 cm^{-1} , e com uma melhor definição $1050 \text{ }^\circ\text{C}$. Duas outras bandas são atribuídas ao carbonato de estrôncio (SrCO_3) e podem ser identificadas em torno de $182,4$ forte (modo B_{2g}) e de $1071,6 \text{ cm}^{-1}$ (modo A_{1g} , muito forte), que diminuem com o aumento da temperatura.

Outras bandas, que podem ser identificadas em torno de 980 cm^{-1} (pequena e alargada) e 1124 cm^{-1} , não foram indexadas, pois não foram encontradas na literatura, informações sobre os modos vibracionais e os grupos responsáveis por tais vibrações.

A $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, ocorre uma mudança no perfil do espectro e algumas bandas e picos não podem ser observados, indicando que há modificações na simetria da estrutura a curto alcance, entre 700 e $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, porém esta mudança não é suficiente para confirmar uma mudança de fase, como reportado na literatura. Este comportamento pode estar relacionado à elevada homogeneidade química alcançada quando se usa o método dos precursores poliméricos. É bem sabido que a formação dos octaedros SnO_6 é obtida durante as primeiras etapas da síntese (quelação e polimerização). Após a calcinação, a organização a curto alcance destes poliedros é mantida.

Esse comportamento foi observado para PbTiO_3 , observou-se que os planos octaédricos que são formados pelo oxigênio e pelo metal, se assemelham com os planos octaédricos da célula unitária cristalina [94]. Em consequência desta memória química, é obtido um material altamente ordenado, favorecendo a formação de estruturas mais estáveis.

Este resultado não concorda com os trabalhos precedentes, que usaram Rietveld [95] e outras técnicas como a difração de nêutrons [62-69] e calorimetria exploratória diferencial associada à dilatométrica [60], para detectar as possíveis transições de fase. Vale salientar que nesses estudos precedentes, a síntese do SrSnO_3 foi feita a partir da reação do estado sólido. Fica claro, então, que o método de síntese é fundamental na determinação das propriedades do material desejado.

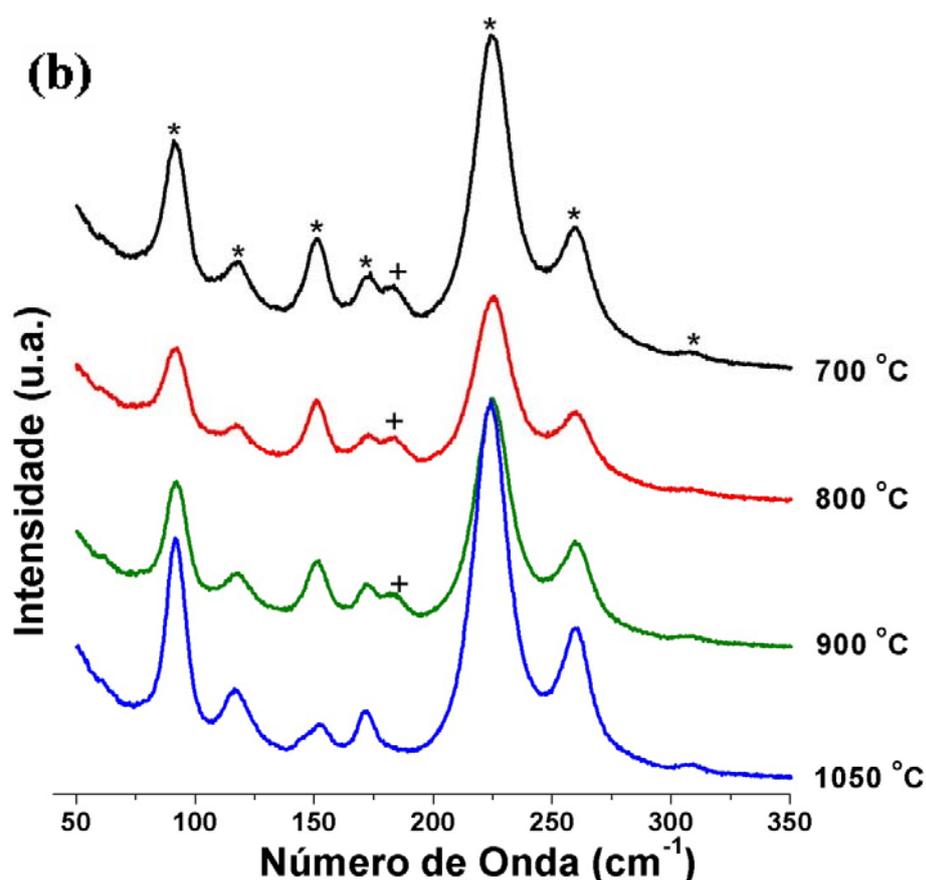


Figura 2.15b – Espectro micro-Raman do SrSnO_3 puro calcinado a diferentes temperaturas. (b) 0-400 cm^{-1} . (#) SnO_2 , (+) SrCO_3 , (*) SrSnO_3 .

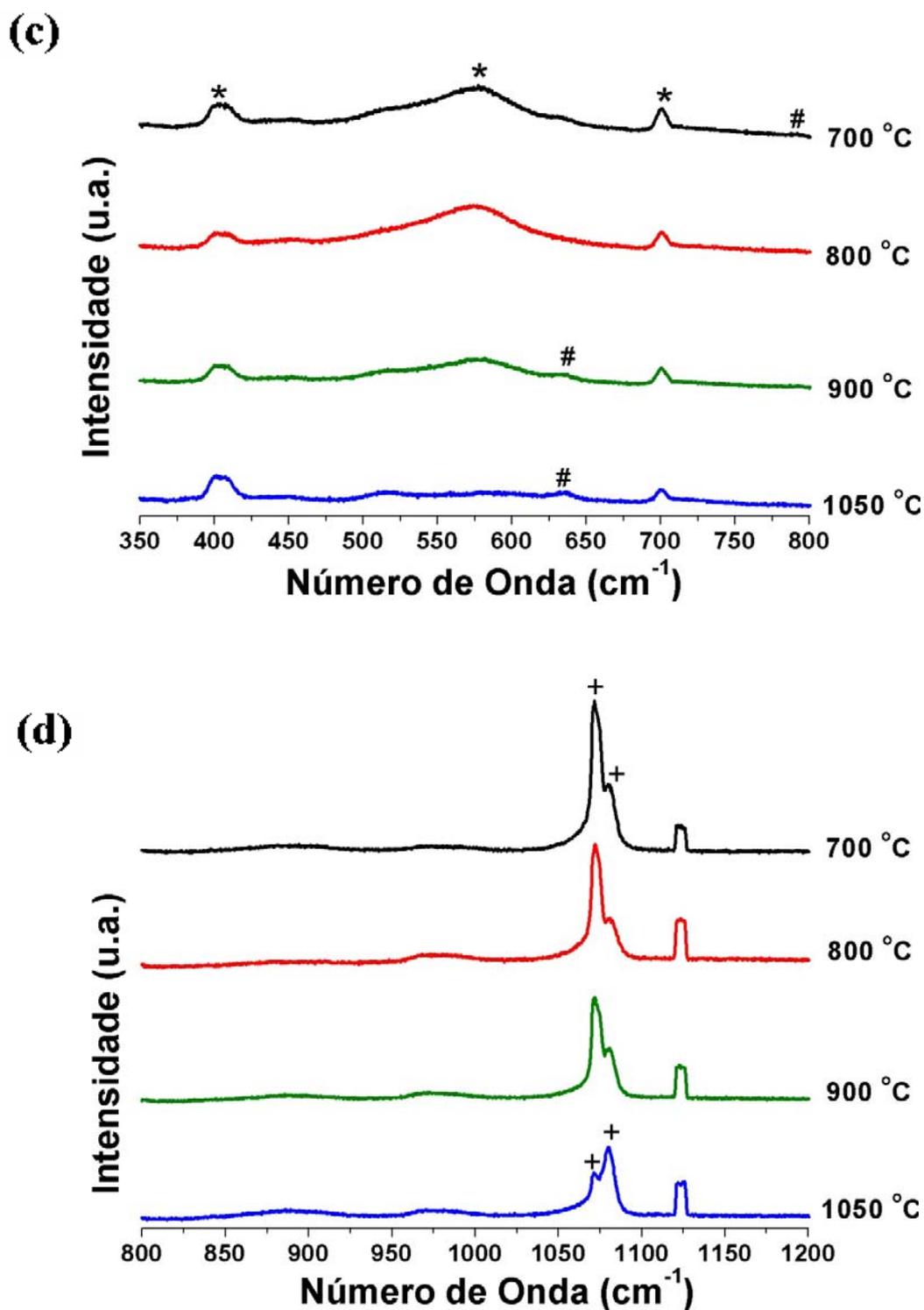


Figura 2.15 – Espectro micro-Raman do SrSnO_3 puro calcinado a diferentes temperaturas. (c) 400-800; (d) 800-1200 cm^{-1} . (#) SnO_2 , (+) SrCO_3 , (*) SrSnO_3 .

A interpretação do espectro Raman prevê a estabilidade da fase ortorrômbica do SrSnO_3 puro com a evolução da temperatura, porém com mudanças na simetria a curto alcance.

A partir da deconvolução da banda alargada entre $540\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (região do formador da rede, vibração da ligação devido ao estiramento da ligação Sn-O) das amostras puras tratadas entre $700\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 2.16 e Tabela 2.5), nota-se pequenas diferenças na simetria da estrutura.

Para a amostra tratada a $700\text{ }^\circ\text{C}$, a deconvolução foi feita com cinco picos. As outras amostras (800 e $900\text{ }^\circ\text{C}$) possuem quatro e três picos, respectivamente, demonstrando que há uma discreta organização a curto alcance, porém não o suficiente para mudar a estrutura do sistema.

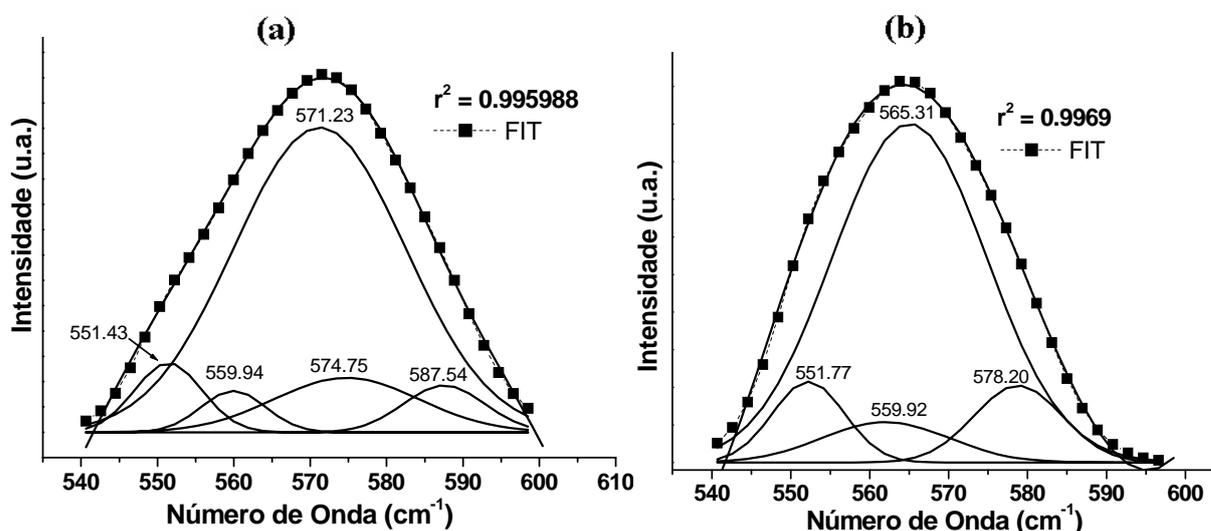


Figura 2.16 (a-b) – Deconvolução da banda alargada compreendida entre $540\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ do SrSnO_3 puro e calcinado a diferentes temperaturas. (a) $x = 700\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $x = 800\text{ }^\circ\text{C}$;

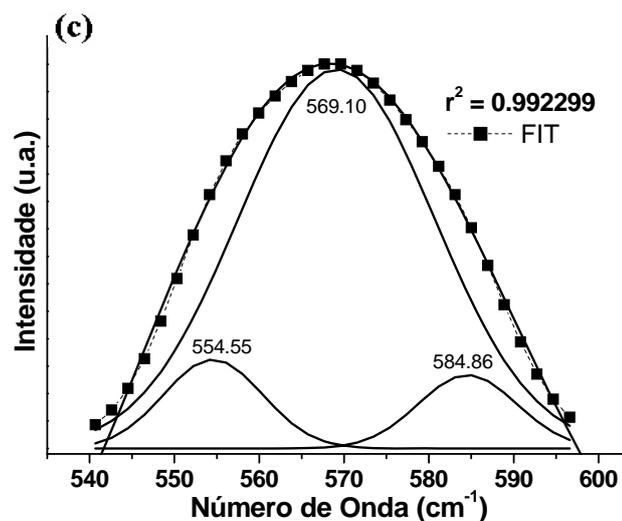


Figura 2.16c – Deconvolução da banda alargada compreendida entre 540- 600 cm^{-1} do SrSnO_3 puro e calcinado a diferentes temperaturas. (c) $x = 900$ °C.

Tabela 2.5 – Parâmetros Analíticos da banda compreendida entre 540-600 cm^{-1} do SrSnO_3 puro e calcinado a diferentes temperaturas.

TEMPERATURA	Banda (cm^{-1})	Amplitude Normalizada	FWHM (grau)
700 °C	551,43	0,23	10,45
	559,94	0,14	9,95
	571,23	1	26,42
	574,75	0,18	22,36
	587,54	0,15	12,57
800 °C	552,23	0,24	10,78
	562,01	0,12	18,93
	565,03	1	22,98
	578,80	0,23	13,17
900 °C	554,55	0,23	13,72
	569,10	1	27,26
	584,56	0,19	13,65

Quando níquel é adicionado ao material (Figura 2.17), nota-se grandes diferenças. Na amostra com 1% de dopante são identificadas as mesmas bandas comparado ao SrSnO_3 puro, porém o aumento na concentração de dopante, provoca alterações na região do modificador (Sr^{2+}) e, mais fortemente na do formador de rede (Sn^{4+}), alterando o perfil da banda em torno de 570 cm^{-1} (SnO_6), que praticamente desaparece. De acordo com a literatura [43, 60, 73], o aparecimento de largas bandas no espectro Raman indica a presença de uma fase pseudocúbica (sistema pouco polarizável). Estas bandas alargadas indicam também que ocorre uma desordem a curto alcance. Isto ocorre provavelmente, devido à presença concomitante dos grupos $[\text{SrO}_{12}]$ e $[\text{NiO}_{12}]$ e ao maior caráter covalente das ligações $\text{Ni}^{2+} - \text{O}^{2-}$.

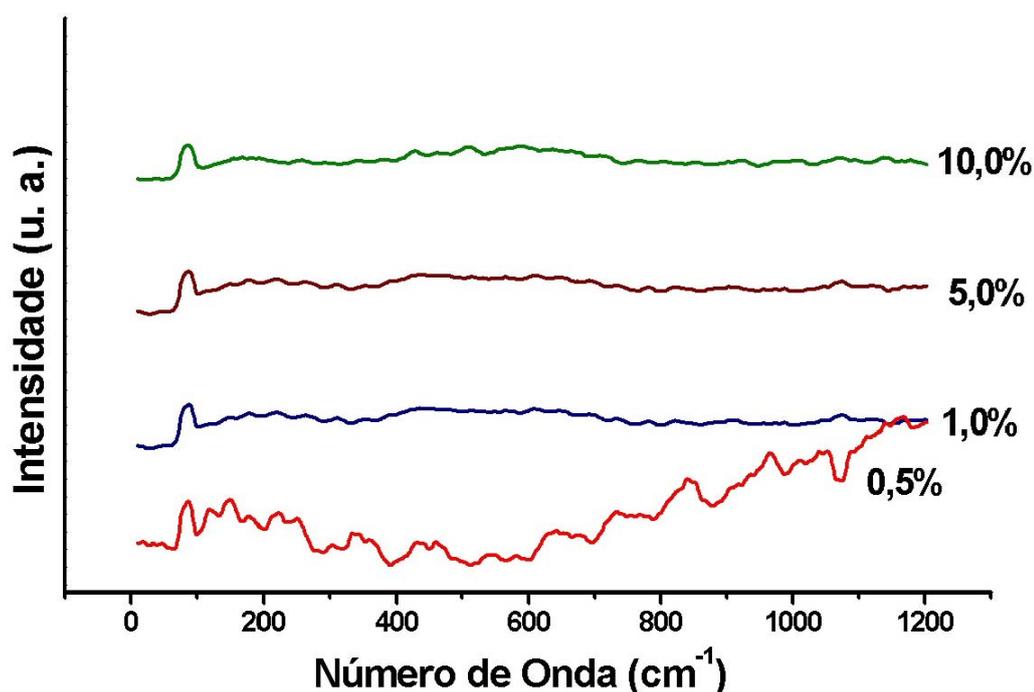


Figura 2.17 – Espectros Raman para amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ em função da adição de Ni^{2+} , calcinados a 700°C .

2.4.2.3 – Difração de Raios-X

a) Estrutura cristalina

A evolução estrutural, em função da temperatura de tratamento térmico, foi avaliada no intervalo de calcinação de 600 a 1050 °C por 8 h (Figura 2.18). A identificação das fases, bem como os valores dos parâmetros de rede, referentes ao SrSnO_3 , foram extraídos da ficha cristalográfica JCPDS 77-1798 (ortorrômbica). Não é possível afirmar qual é fase predominante a partir da simples análise do DRX. O difratograma de raios X para o SrSnO_3 puro indica que o material já é cristalino após calcinação a 600 °C, com uma maior cristalinidade a 700 °C.

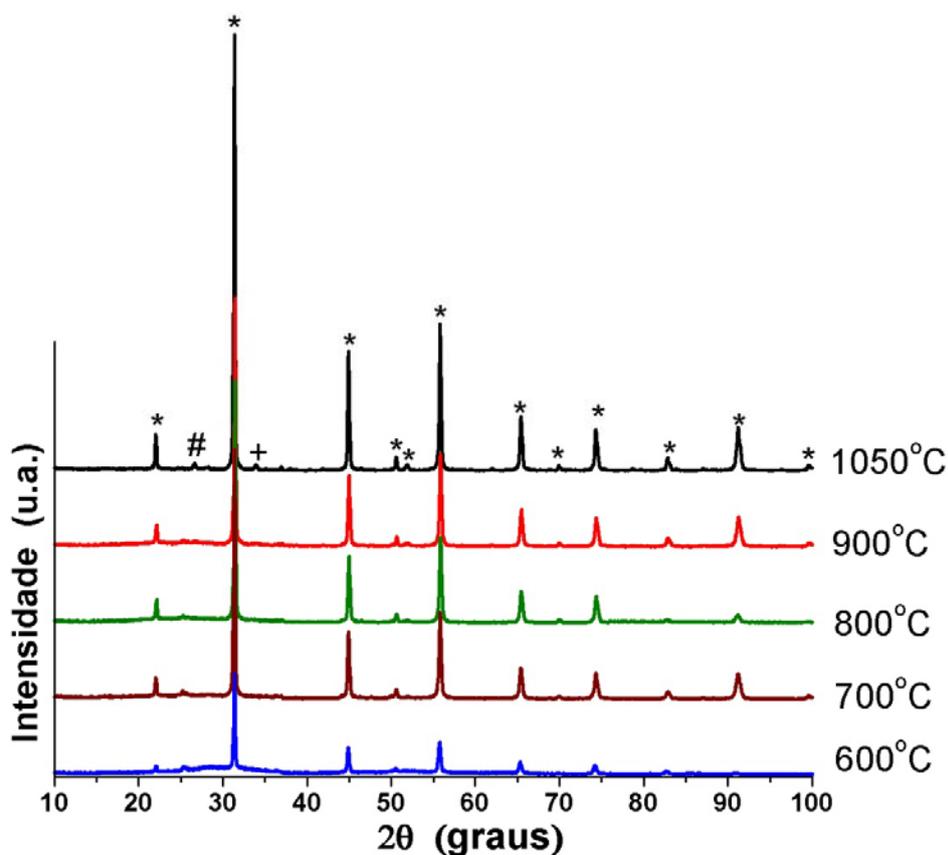


Figura 2.18 – Difratograma de raios X para os pós de SrSnO_3 em função da temperatura de calcinação. (#) SnO_2 , (*) SrSnO_3 , (+) SrCO_3 .

Na literatura [66], a temperatura de formação do metaestanoato de estrôncio, utilizando o método dos complexos polimerizados (PC – derivado do Pechini) se inicia a 600 °C, porém é perceptível traços de carbonato de estrôncio e cassiterita (SnO_2). PFAFF [76], usando o método dos precursores peroxo, observou a formação do metaestanoato e do ortoestanoato (Sr_2SnO_4) puros, acima de 750 °C. Azad et al [46], utilizando os métodos da reação do estado sólido e reação auto-sustentada–SHS, observaram a formação do SrSnO_3 a 1100 °C e 800 °C, respectivamente. O método dos precursores poliméricos promove a formação desta fase, exibindo-a de forma estável, a 700 °C.

Este resultado é de grande interesse para catálise, afinal, se obtém amostras com a estrutura desejada, em temperatura mais baixa, economizando tempo e energia, reduzindo o custo do processo. Além disso, temperaturas mais baixas de calcinação levam a materiais de maior área superficial, o que também favorece os processos catalíticos.

O refinamento Rietveld das amostras tratadas a 1050 e 900°C, obtidos pelo programa GSAS, confirmou que, o SrSnO_3 é ortorrômbico (grupo espacial *Pmcn*). Os refinamentos das amostras a 700 e 800 °C não forneceram bons valores para o R de Bragg.

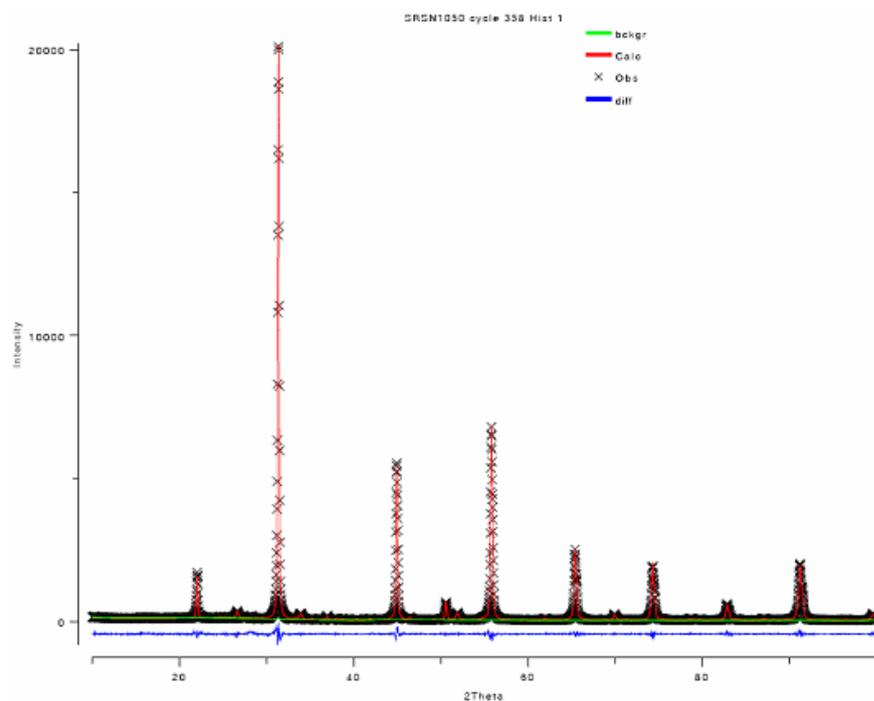
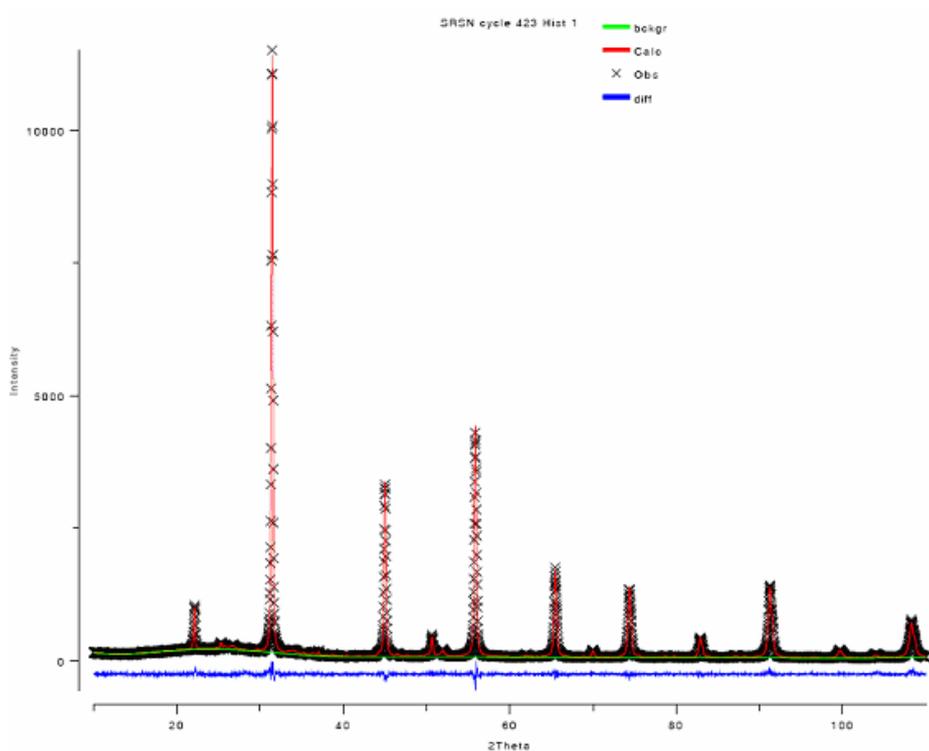


Figura 2.19 – DRX observado, calculado e a diferença para o SrSnO_3 puro: (a) 900 °C e (b) 1050 °C.

Os parâmetros estruturais e as porcentagens em massa das fases encontradas nesse sistema, determinados pelos refinamentos Rietveld para os DRX mostrados anteriormente, estão listados nas Tabelas 2.6 e 2.7. É importante ressaltar que os valores obtidos de R_p , R_{wp} e R_{bragg} são melhores do que os obtidos anteriormente em outros estudos [56, 89].

Tabela 2.6 – Resultados do refinamento Rietveld para SrSnO_3 ($Pm\bar{c}n$).

T (°C)	Parâmetros de Rede (Å)			Volume da Célula (Å ³)	R_{Bragg} (%)	R_p (%)	R_{WP} (%)	χ^2
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>					
900	8,067167	5,719478	5,706151	263,282	3,10	4,74	5,72	1,332
1050	8,070363	5,716411	5,705265	263,204	1,98	4,43	5,77	1,695

Tabela 2.7 – Porcentagem em massa de fases

Temperatura (°C)	SrSnO_3 (%)	SnO_2 (%)	SrCO_3 (%)
900	89,653	4,9501	5,3973
1050	95,892	3,3198	0,78870

b) Parâmetros de Rede

Os resultados dos parâmetros de rede foram calculados para todas as temperaturas (700-1050 °C), utilizando os valores extraídos da ficha JCPDS 77-1798, (ortorrômbico, $Pbmn$). Todos os valores, reportados na literatura, dos parâmetros de rede do SrSnO_3 , obtido por outros métodos, estão listados na Tabela 2.8.

O aumento da temperatura provoca uma pequena diminuição do volume da célula unitária, associado à redução do fator de tetragonalidade (Tabela 2.8. e Figura 2.20). Esses dois fatos indicam que a célula unitária do SrSnO_3 a 1050 °C possui maior simetria a longo alcance.

Tabela 2.8 – Parâmetros estruturais obtidos em trabalhos anteriores para SrSnO_3 ortorrômbico ($Pbnm$), a diferentes temperaturas.

Parâmetros de rede (Å)	Temperatura (°C)	Método de Síntese	Ref.
5,7079 5,7035 8,0645	1360-1400	SSR	62, 63
5,7586 5,7455 8,1127	700	SSR	61
5,7077 5,6982 8,0641	1350	SSR	91
5,7089 5,7034 8,0648	1300	SSR	57
5,7082 5,7035 8,0659	1300	SSR	88, 90
5,70 5,71 8,08	700	esse trabalho	
5,70 5,71 8,06	800	esse trabalho	
5,71 5,69 8,06	900	esse trabalho	
5,70 5,70 8,06	1050	esse trabalho	

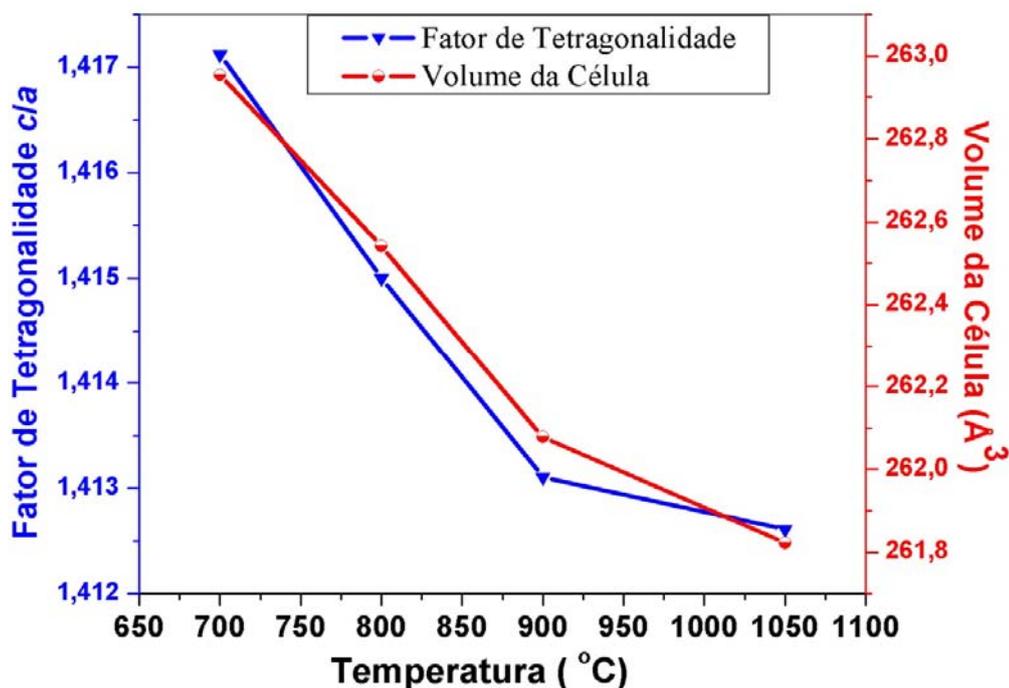


Figura 2.20 – Volume da célula unitária (Å^3) e Fator de Tetragonalidade (c/a) para os pós de SrSnO_3 em função da temperatura de calcinação.

Os difratogramas de raios-X das amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ ($x = 0$ a $0,2$), calcinados a diferentes temperaturas, são apresentados na Figura 2.21 e exibem os mesmos picos de difração quando comparados à amostra não-dopada. É observada a formação de fases secundárias, de cassiterita (SnO_2 tetragonal) e carbonato de estrôncio (SrCO_3), este último já observado nos resultados de infravermelho. A amostra calcinada a 700 °C , contendo 20% de Ni^{2+} , apresenta uma pequena banda referente a material amorfo, entre 25° e 35° , sendo, portanto, difícil indicar a presença dessas fases secundárias. De acordo com testes padrões de DRX, foi observada uma diminuição na cristalinidade para as amostras que contêm 15 e 20% em mol de Ni^{2+} , indicando que, apesar da precipitação do SnO_2 , o níquel que consegue se acomodar na célula unitária, torna a cristalização do sistema mais difícil.

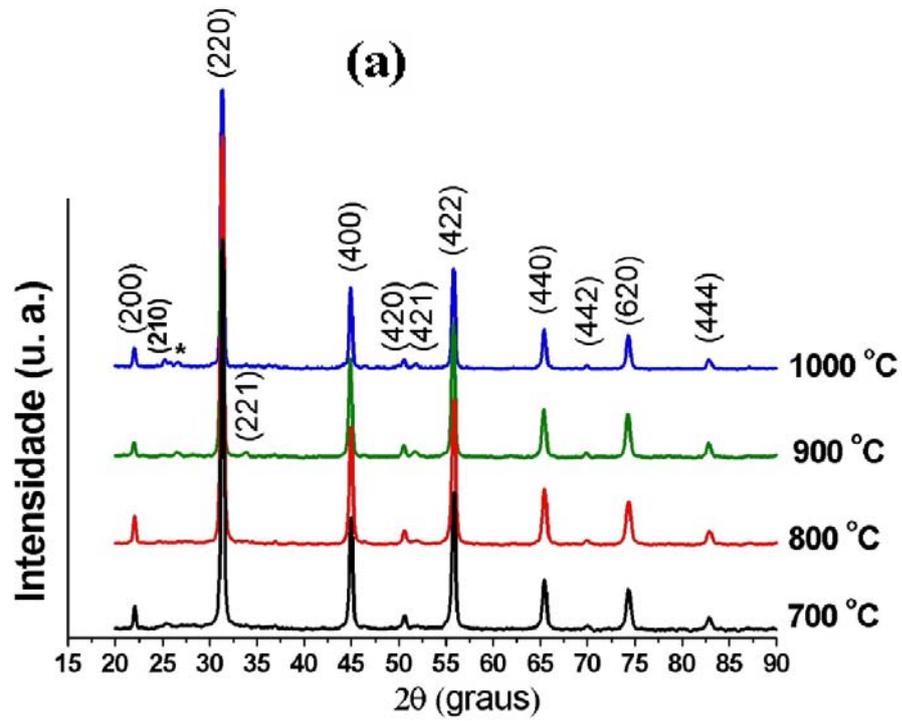


Figura 2.21a – Difratoograma de raios X para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$. $x = 1,0\%$.

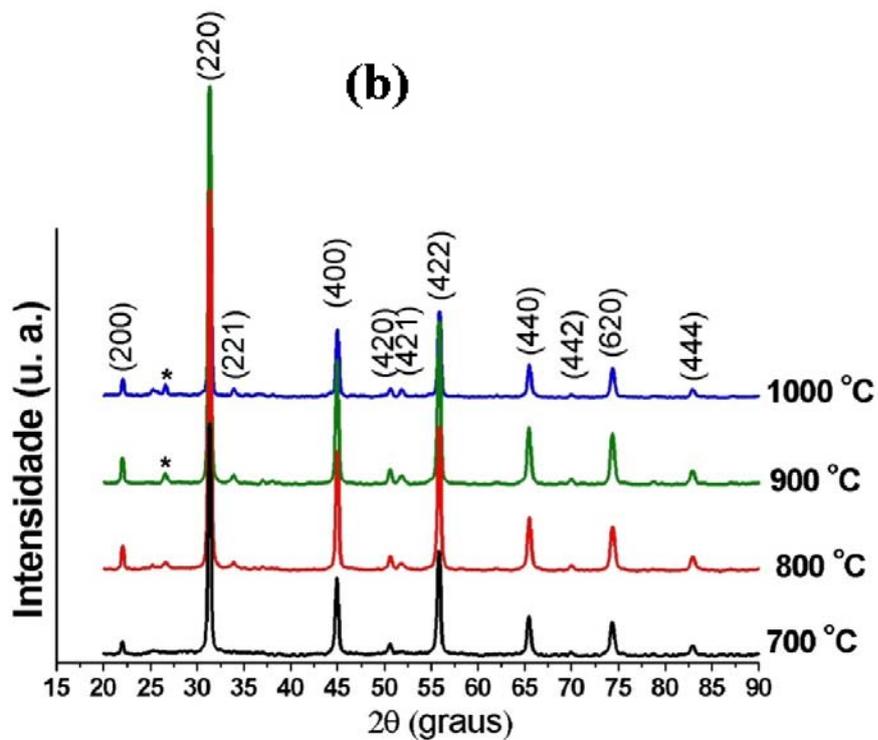


Figura 2.21b – Difratoograma de raios X para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$. $x = 5,0\%$.

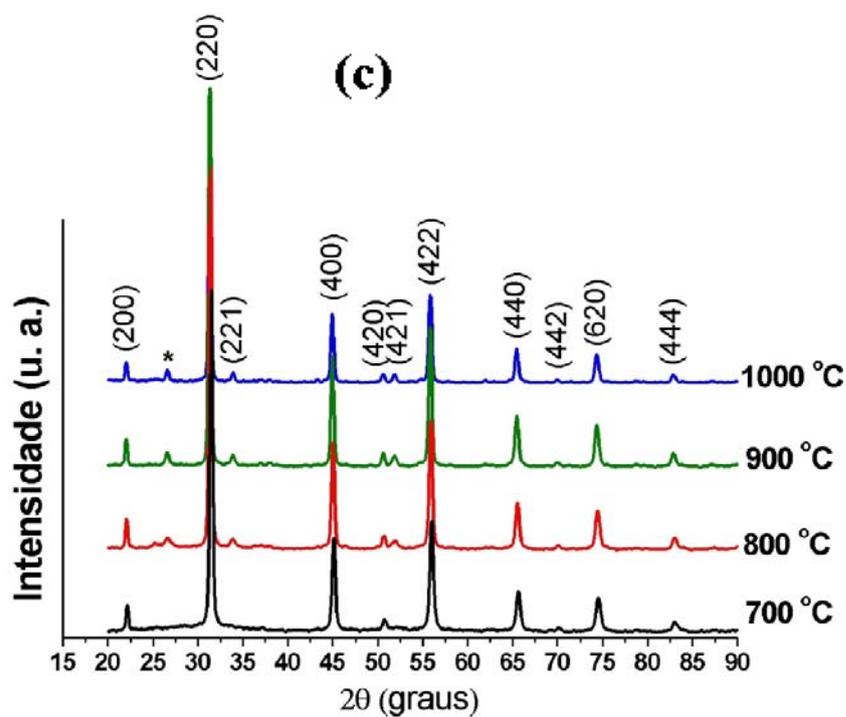


Figura 2.21c – Difratoograma de raios X para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$. $x = 10,0\%$.

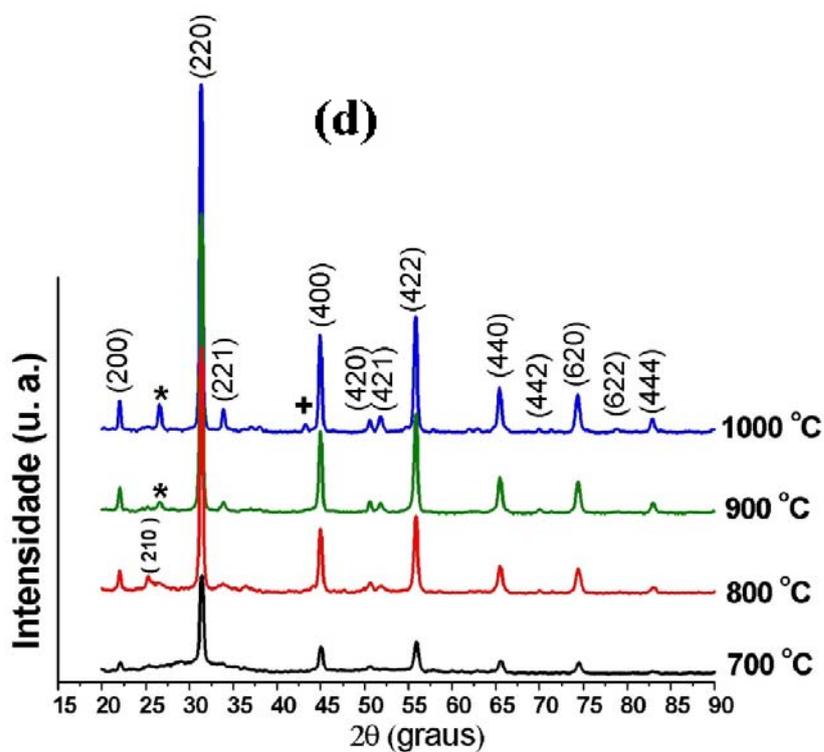


Figura 2.21d – Difratoograma de raios X para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$. $x = 15,0\%$.

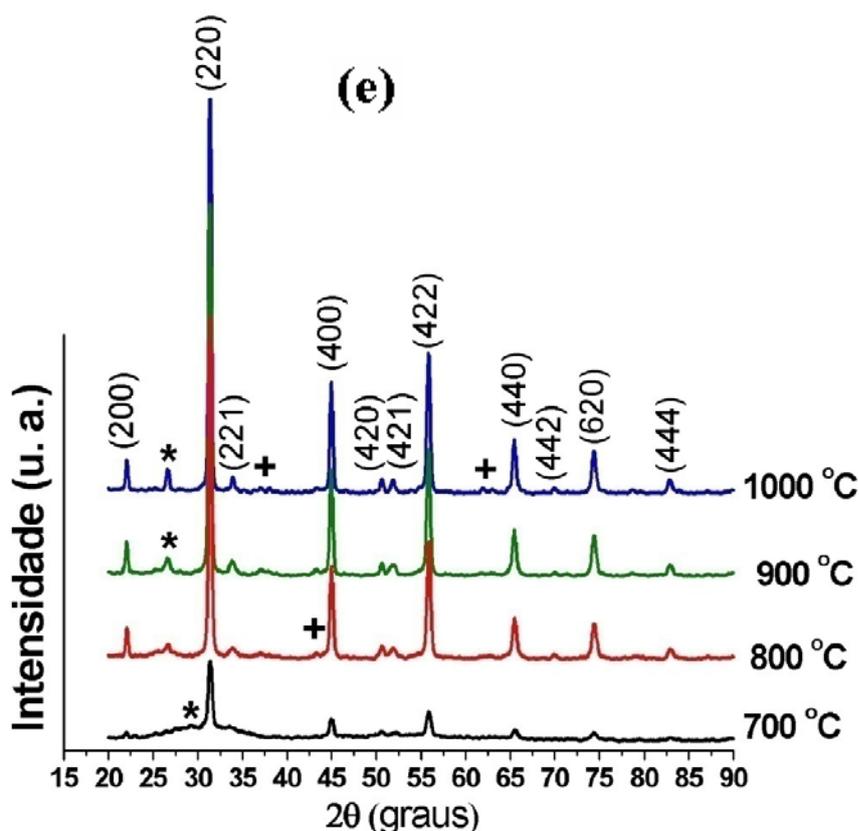


Figura 2.21e – Difratoograma de raios X para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ $x = 20\%$. (* SnO_2 , + SrCO_3).

A partir da deconvolução dos picos (4 4 0) da amostra tratada a 700 °C (Figura 2.22 e Tabela 2.9), nota-se uma diferença significativa no perfil do pico deconvoluído da amostra não-dopada, com relação às amostras que contêm níquel. Os distintos perfis desses picos são indícios das distorções estruturais sofridas pela rede cristalina a longo alcance, a fim de buscar o equilíbrio do sistema.

Para a amostra não-dopada, a deconvolução produziu três picos principais, indicando uma estrutura ortorrômbica. Diferente desse comportamento, as amostras dopadas exibiram um pico central com elevada amplitude e dois picos menores, localizados em cada um dos lados do pico central. Os sinais desses picos menores se confundem com o background, sendo, portanto, desprezíveis.

Essa avaliação indica que o sistema se organizou a longo alcance, pois os picos de difração se tornaram mais definidos e há menos picos secundários com amplitudes consideráveis. Acredita-se que pode estar ocorrendo uma reorganização da fase a longo alcance. Esses resultados serão confirmados com os espectros Raman, que mostram um sistema desorganizado a curto alcance, essa é uma característica de sistemas pseudo-cúbicos.

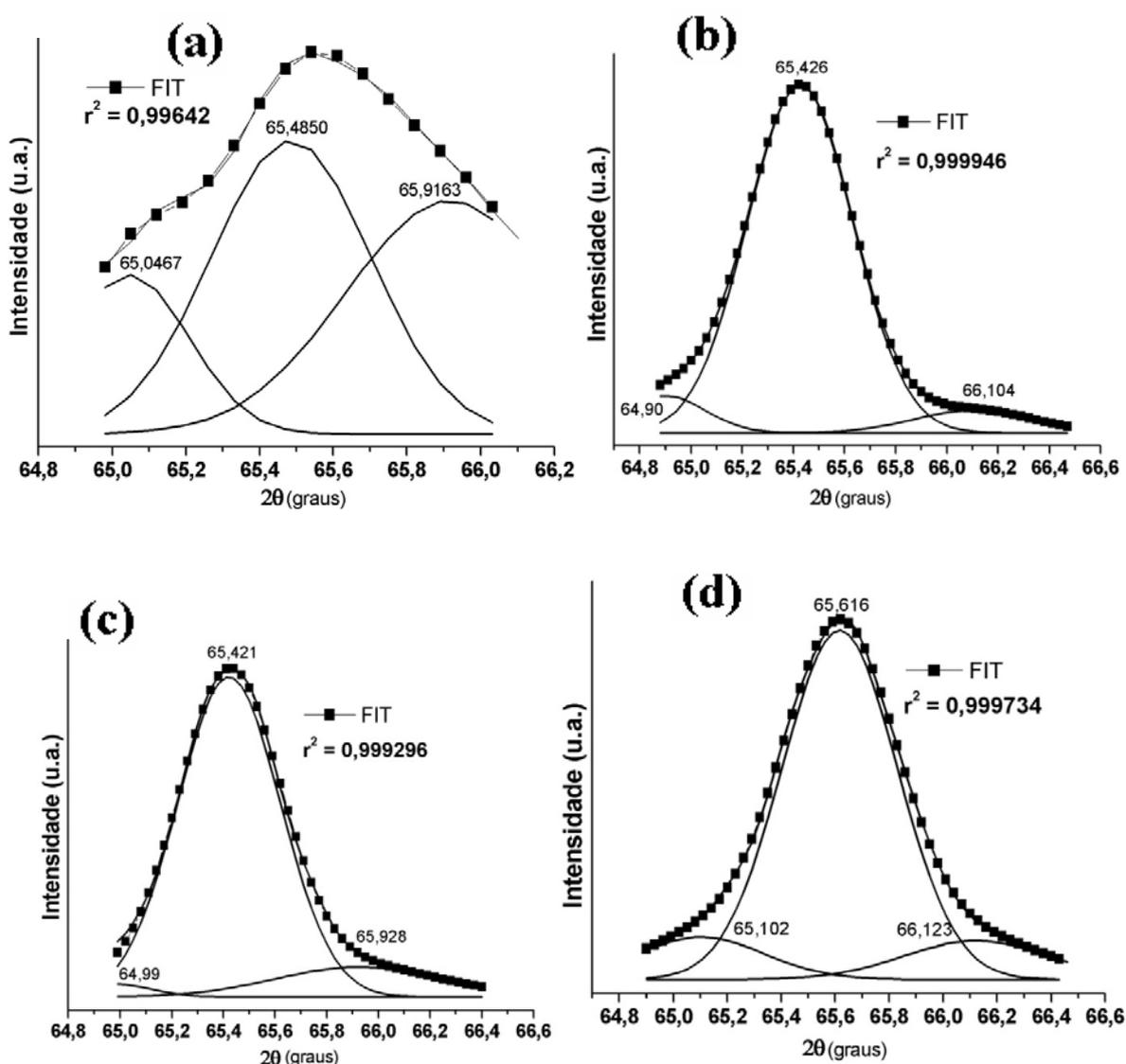


Figura 2.22 (a-d) – Deconvolução do pico (4 4 0) do DRX do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$, calcinado a 700 °C. (a) $x = 0$; (b) $x = 0,01$; (c) $x = 0,05$ e (d) $x = 0,10$.

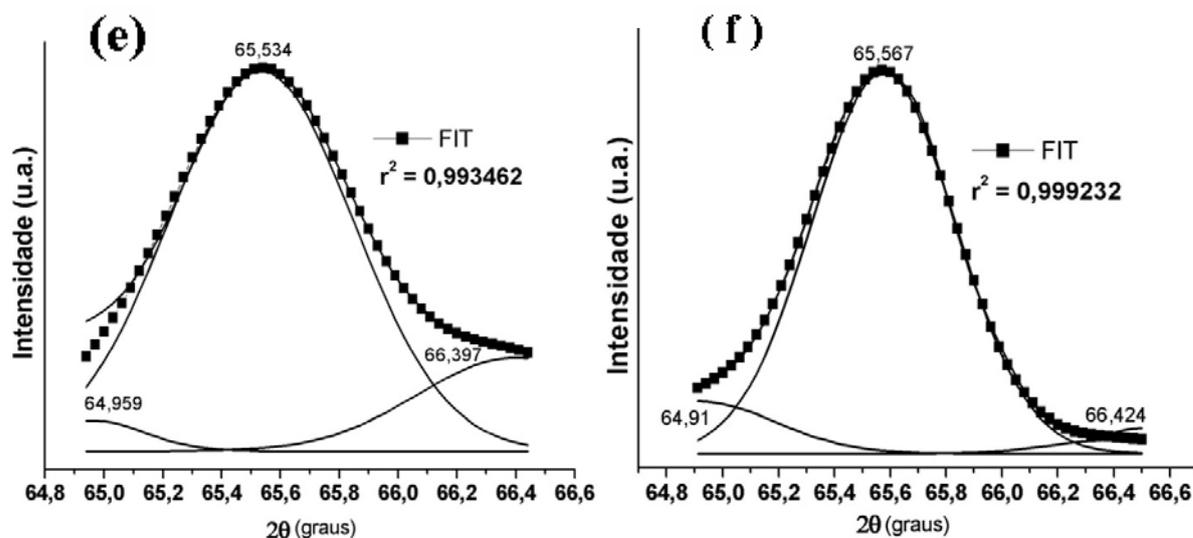


Figura 2.22 (e-f) – Deconvolução do pico (4 4 0) do DRX do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$, calcinado a 700 °C. (e) $x = 0,15$ e (f) $x = 0,20$.

Tabela 2.9 – Parâmetros Analíticos do pico (4 4 0) do DRX das amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$, calcinadas a 700 °C.

Dopante (%)	Pico (grau)	Amplitude Normalizada	FWHM (grau)
0	65,05	0,54	0,38
	65,48	1	0,51
	65,92	0,79	0,66
	64,90	0,11	0,37
1	65,43	1	0,49
	66,10	0,66	0,54
	64,99	0,040	0,34
5	65,42	1	0,47
	65,92	0,093	0,76
	65,10	0,12	0,56
10	65,62	1	0,50
	66,12	0,11	0,64
	64,96	0,080	0,42
	65,53	1	0,74
15	66,40	0,24	0,77
	64,91	0,12	0,41
	65,57	1	0,63
20	66,42	0,040	0,31

A adição do dopante altera de forma similar os parâmetros estruturais dos sistemas calcinados entre 700-1000 °C. Com base na deconvolução do DRX, (Figura 2.22), adotou-se a ficha catalográfica JCPDS 22-1422, cúbico, para efetuar os cálculos dos parâmetros de redes.

Foi verificado que o parâmetro de rede do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$, no intervalo de temperatura 700-1000 °C, diminui com a adição do Ni^{2+} na rede.

O volume previsto, de acordo com a ficha cristalográfica, para a célula unitária do SrSnO_3 cúbico é, aproximadamente, igual a $262,61 \text{ \AA}^3$. Na Figura 2.23, são apresentados os volumes das células unitárias para os sistemas calcinados entre 700-1000 °C, em função da adição do dopante.

A redução no volume da célula unitária era esperada para todas as dopagens de níquel, em função da grande diferença dos raios iônicos do Ni^{2+} (0,69 Å) e Sr^{2+} (1,44 Å). Porém, o resultado mostra que há variações que são consequência das formações de fases secundárias.

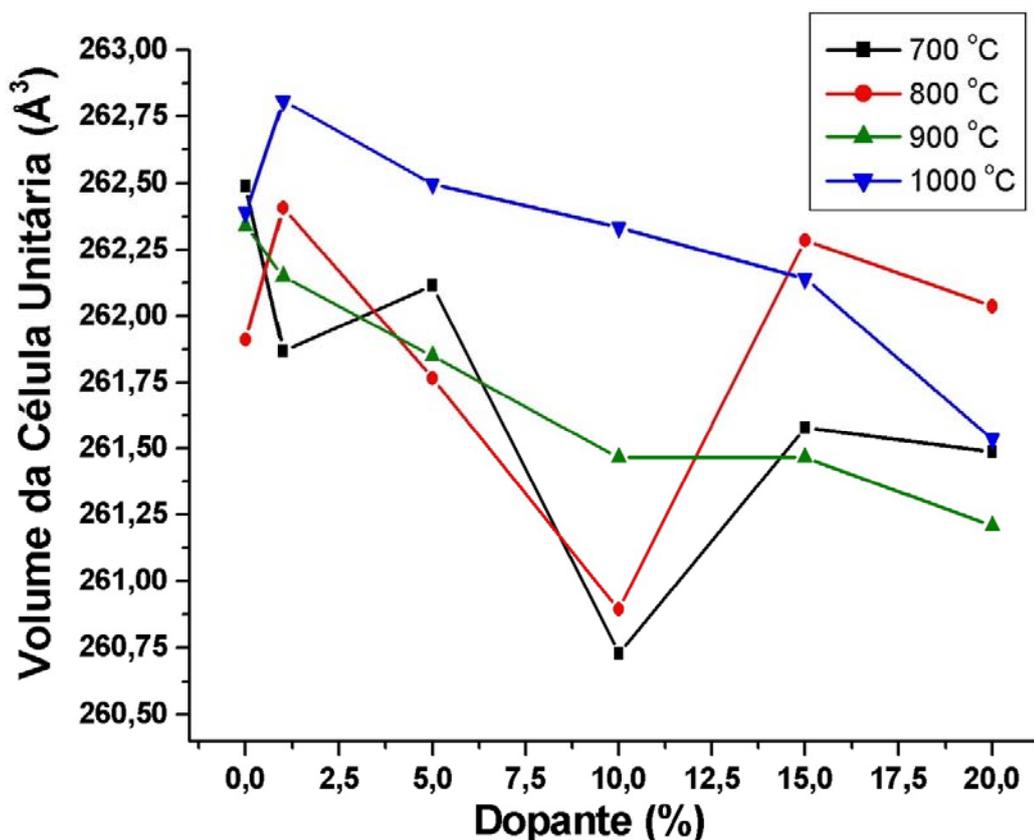


Figura 2.23 – Volume da célula unitária para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ em função da adição de Ni^{2+} , calcinados a diferentes temperaturas.

Na Figura 2.24, são apresentadas as curvas da largura a meia altura calculadas para os sistemas de SrSnO_3 após a adição de Ni^{2+} , para as amostras calcinadas de 700 a 1000 °C/ 4 h. O cálculo da largura a meia altura dos picos de DRX é importante para que se tenha uma estimativa do grau de desordem do sistema a curto e longo alcance. À medida que se aumenta a temperatura de calcinação, observa-se o aumento da organização do sistema, com a diminuição da largura a meia altura. O aumento da concentração de Ni^{2+} no sistema leva a uma maior organização a longo alcance, exceto para a calcinação a 700 °C.

O aumento da deformação a curto alcance leva à saída do Sn^{4+} da rede, conduzindo à formação da fase secundária (SnO_2), quando há uma maior quantidade de dopante (a partir de 5,0 % em mol). Este fato também indica que parte do Ni^{2+} pode estar substituindo o Sn^{4+} , na perovskita, e não apenas o Sr^{2+} . Quando o estanho sai da célula unitária, ocorre uma diminuição das tensões e a periodicidade a longo alcance é recuperada como indicado pela diminuição dos valores de FWHM.

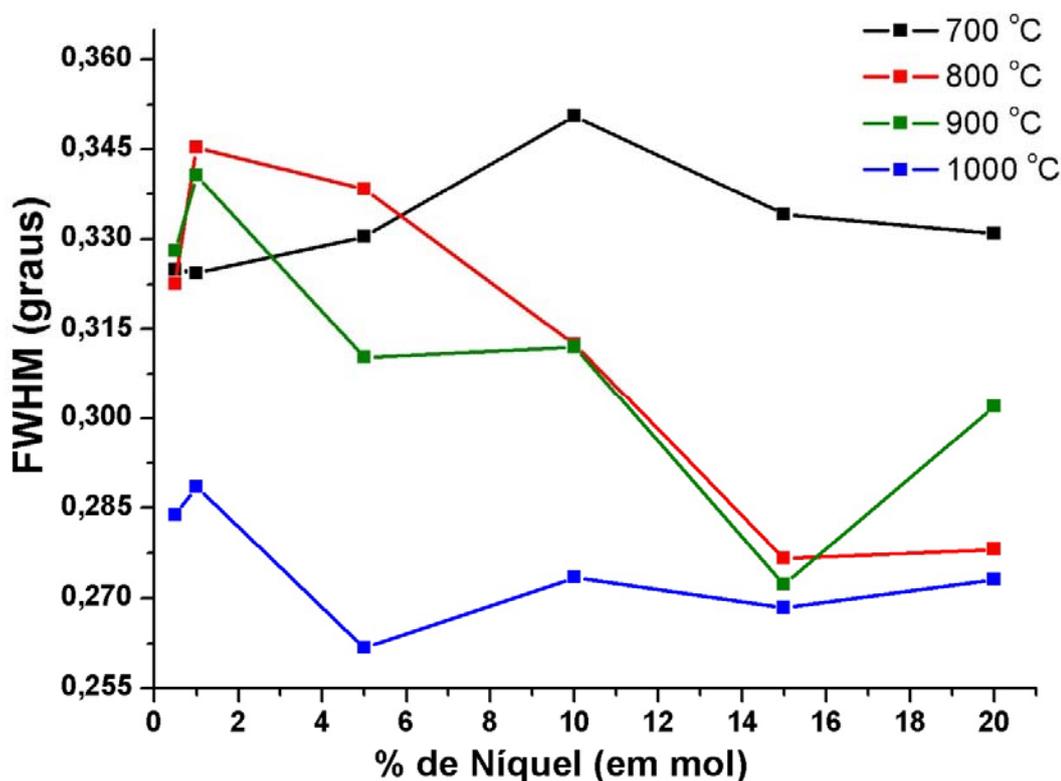


Figura 2.24 – FWHM para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ em função da porcentagem de dopante.

c) Organização a longo alcance

O aumento na temperatura conduz a uma maior ordem a longo alcance da estrutura SrSnO_3 , como indicado pela diminuição da largura à meia altura (Figura 2.24). Além disso, o aumento da temperatura fornece uma maior mobilidade aos átomos na rede, causando o crescimento dos cristais. A cristalinidade relativa aumenta com tratamento térmico (Figura 2.25). Os pós calcinados a 700, 800 e 900 °C possuem graus de cristalinidade iguais (em torno de 42% da cristalinidade total). A cristalinidade mais elevada é observada após a calcinação 1050 °C.

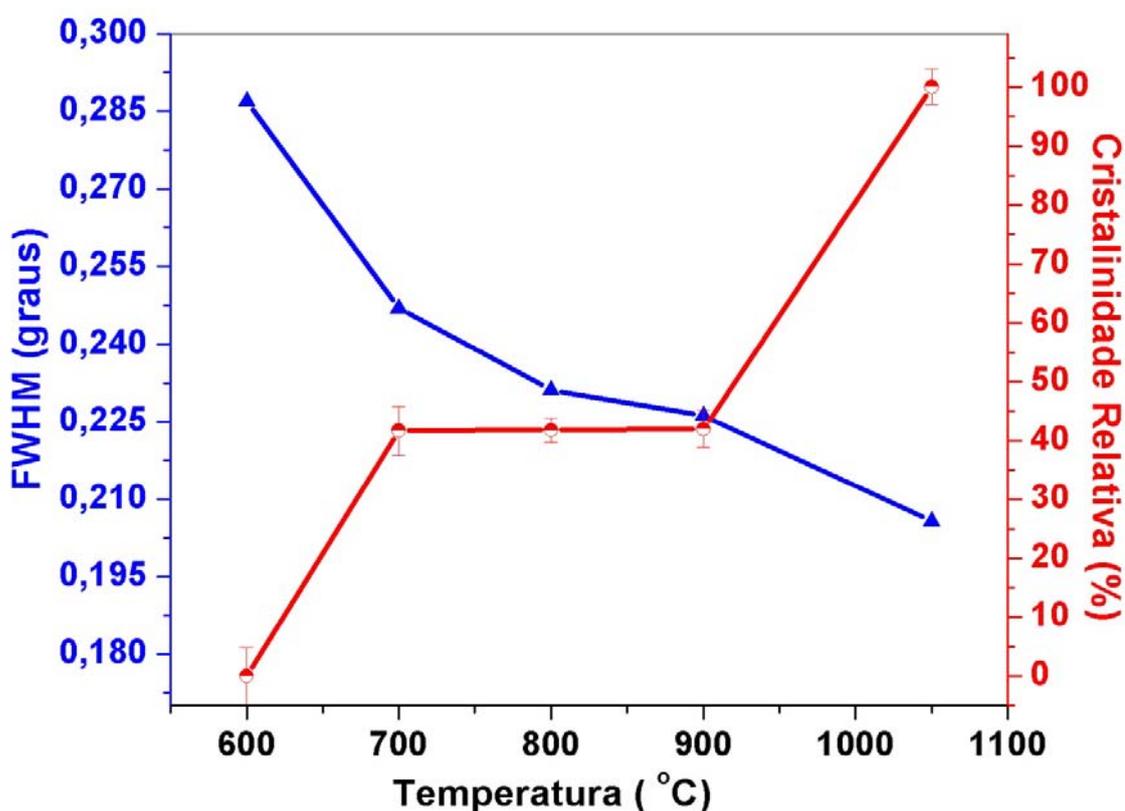
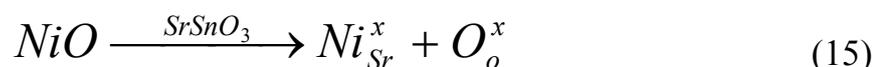


Figura 2.25 – Avaliação da cristalização do SrSnO_3 puro em função da temperatura de calcinação. FWHM e Cristalinidade Relativa.

Quando Ni^{2+} substitui o modificador da rede, Sr^{2+} , o aumento do caráter covalente do Ni^{2+} provoca uma deformação na estrutura cristalina. A adição do níquel provoca transformações estruturais a curto alcance que podem conduzir a uma transição de fase. Esse fenômeno é comum nas perovskitas quando se substitui o modificador da rede [63].

A Equação (15) apresenta o balanço de carga usando a notação de Krogër-Vink [54]. Eletronicamente falando, a impressão que se tem, a partir da análise da equação, observa-se que nenhuma mudança ocorre. Porém, as distorções provocadas pelo aumento do caráter covalente da ligação Ni-O (mais direcional) quando comparada a Sr-O e as diferenças nas distâncias dessas ligações devem provocar mudanças nos ângulos de inclinação dos octaedros SnO_6 .



A Figura 2.26 ilustra a evolução do tamanho de cristalito, calculado pela equação de Scherrer. Quando a concentração do dopante aumenta até 20 % em mol, há um aumento no tamanho dos cristais das amostras calcinadas entre 800 e 1000 °C. Os resultados de cristalinidade relativa são apresentados na Figura 2.27. Observa-se o aumento da concentração do dopante dificulta o processo de cristalização do sistema. O maior grau de cristalinidade é verificado quando o sistema possui 10% de dopante na rede do $SrSnO_3$.

Considerando-se os resultados de cristalinidade relativa e tamanho de cristalito, acredita-se que a maior deformação na célula unitária, ocasionada pelo Ni^{2+} , dificulta a formação dos cristalitos. Como consequência, poucos cristalitos são nucleados, o que leva ao seu maior crescimento, pela organização de amorfo, induzida pelos núcleos previamente organizados.

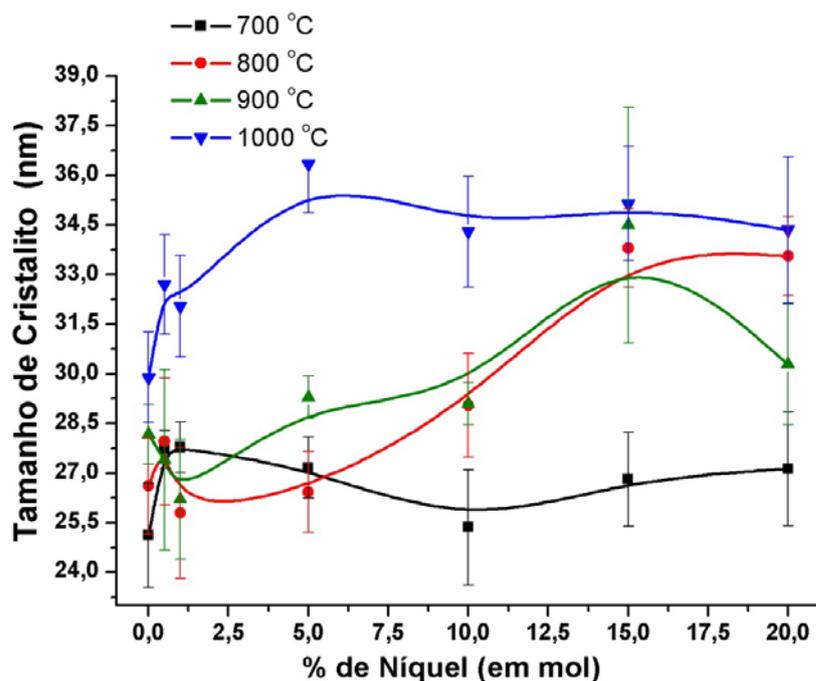


Figura 2.26 – Tamanho de cristalito para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ em função da porcentagem de dopante.

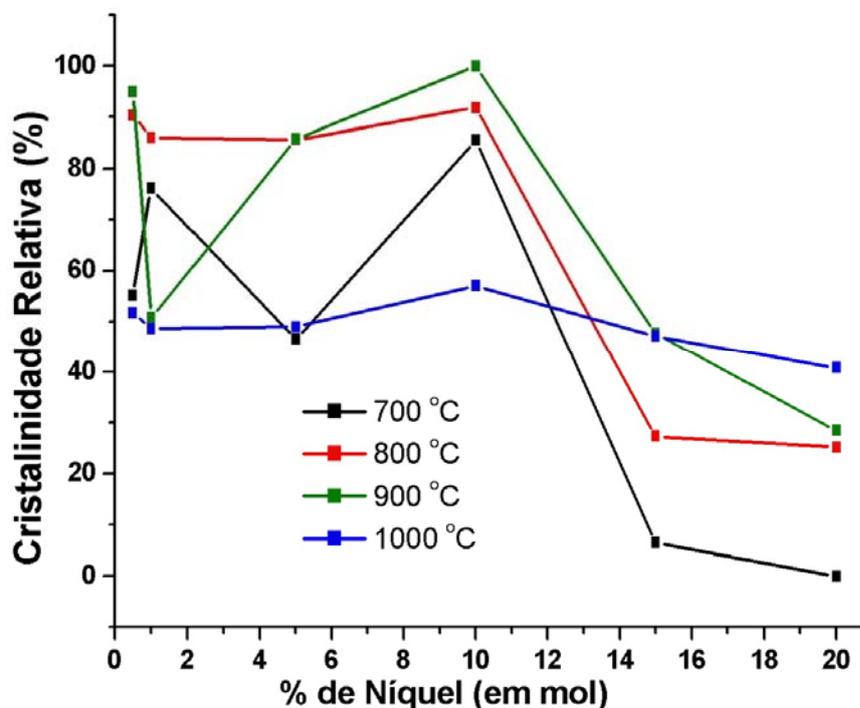


Figura 2.27 – Cristalinidade Relativa para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ em função da porcentagem de dopante.

2.4.3 – Caracterização Óptica

Os resultados de espectroscopia no UV-visível permitem avaliar a influência da temperatura na ordem-desordem do sistema e nos processos de transição eletrônica, permitindo realizar o cálculo do gap, a partir do método de Tauc [97].

O aumento do grau de organização da célula unitária, em função da temperatura de calcinação, está relacionado com o desaparecimento das caudas de absorção apresentadas nos testes de UV/VIS. Conseqüentemente, ocorre uma diminuição na absorbância do material em regiões de baixa energia, pois os processos de transição eletrônica dentro do gap diminuem (Figura 2.28). A cauda de absorção de Urbach é observada para a temperatura de 600 °C, característica de estruturas desordenadas, confirmando os resultados de Raman e IV.

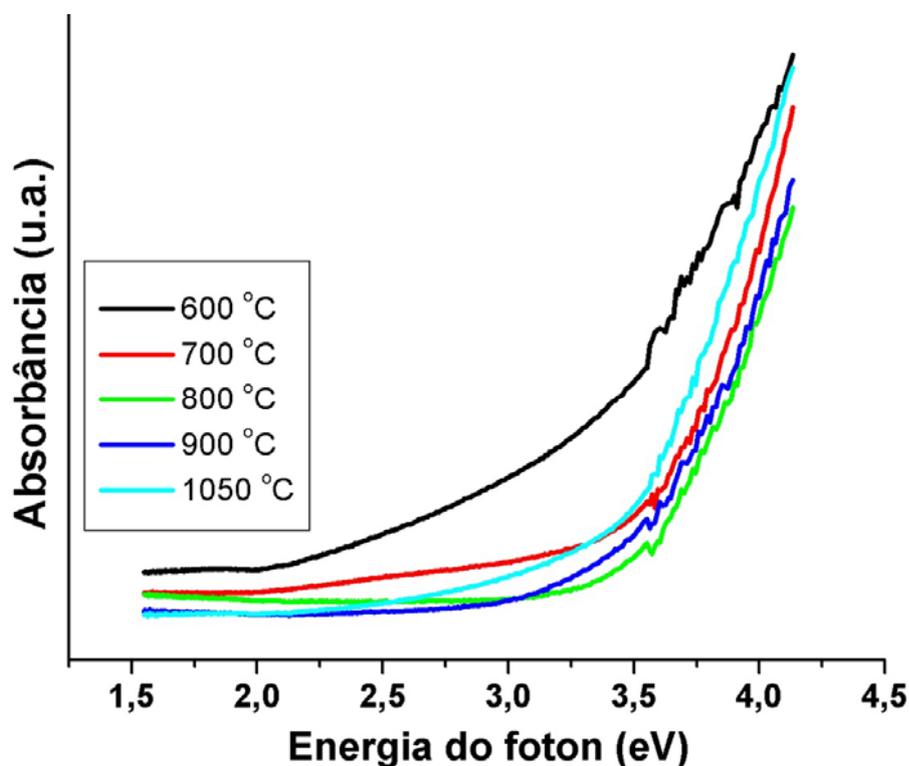


Figura 2.28 – Espectro de absorção do SrSnO_3 puro calcinado a diferentes temperaturas.

A partir das curvas de absorvância, foi feito o cálculo do gap do SrSnO_3 puro, utilizando o método de TAUC [97] (Tabela 2.10).

Os valores são típicos de semicondutores. O coeficiente de correlação e o desvio padrão também foram calculados. Vale ressaltar que as pequenas diferenças nos valores do gap de todos os sistemas concordam com as modificações a curto alcance descritas nos resultados do RAMAN para a fase ortorrômbica do SrSnO_3 . Os valores são próximos ao resultado obtido por Mizoguchi et al [69], que foi de 4,1 eV.

Tabela 2.10 – Parâmetros Analíticos do gap experimental do SrSnO_3 calcinado a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Coef. de correlação (r^2)	Desvio padrão	Gap (eV)
600	0,99413	2,97115E-10	3,53
700	0,99351	4,49937E-10	3,77
800	0,99571	2,48108E-10	3,76
900	0,99283	3,58719E-10	3,71
1000	0,99514	3,62999E-10	3,72

É importante ressaltar que a presença de fases secundárias no material (SrCO_3 e SnO_2) influencia diretamente no cálculo do gap de energia.

Os resultados de espectroscopia no UV-visível permitem avaliar a influência do dopante nos processos de transição eletrônica. O aumento do grau de desorganização em função da concentração do dopante também é indicado pelas caudas de absorção apresentadas nos testes de UV / VIS (Figura 2.29) para as amostras calcinadas a 700 °C.

O aumento da concentração do dopante aumenta a absorbância do estanato de estrôncio. Isso sugere que esta energia absorvida promove as transições eletrônicas e, devido à criação de níveis intermediários dentro do gap do material. Além da desordem, o Ni^{2+} possui transições $d-d$, com absorção na região do visível. Esse resultado está de acordo com o aumento da desordem do sistema a curto alcance observado nos espectros Raman (Figura 2.26). O gap do material dopado com 10% de Ni^{2+} é em torno de 1,5 eV (Figura 2.30).

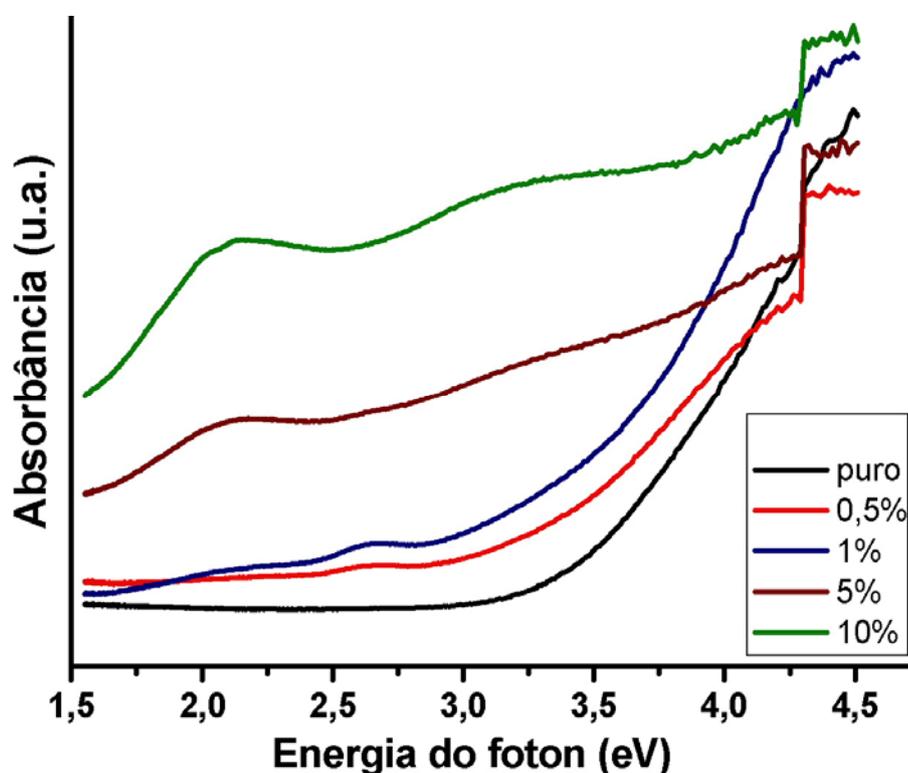


Figura 2.29 – Espectro de absorção do $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ em função da adição de Ni^{2+} , calcinados a 700°C .

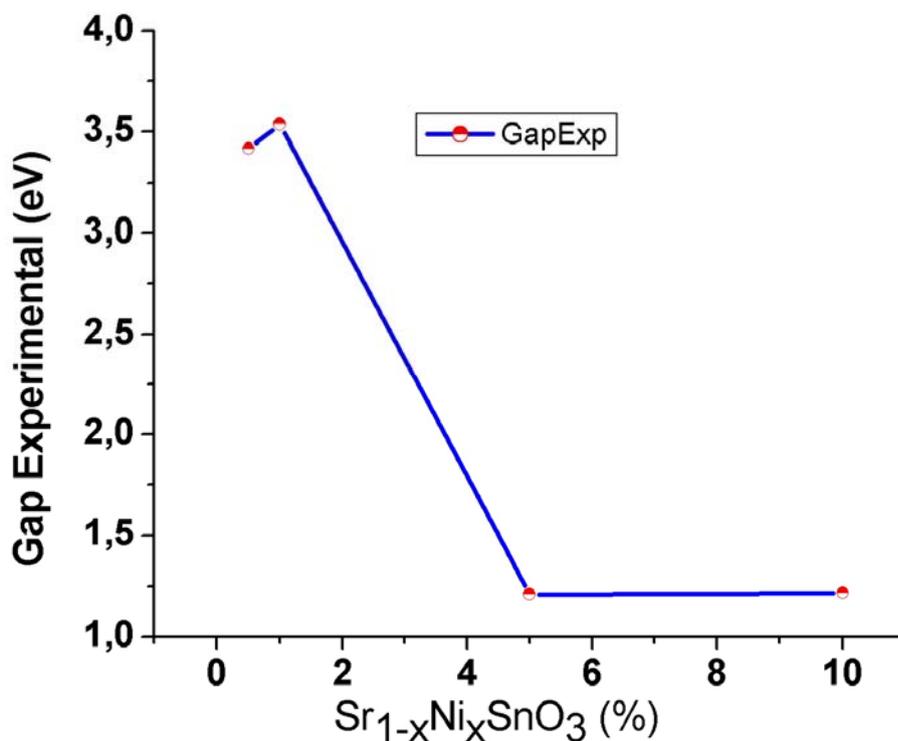


Figura 2.30 – Gap experimental do $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ em função da adição de Ni^{2+} , calcinado a 700°C .

2.4.4 – Caracterização Morfológica dos pós do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$

As morfologias das amostras após tratamento térmico entre 700 e 900°C estão apresentadas nas Figuras 2.31 a 2.33. Os resultados indicam que há uma larga distribuição no tamanho das partículas. De forma geral, se tem pequenas partículas formando grandes agregados com até $200\ \mu\text{m}$, mas as partículas individuais são, na grande maioria, submicrométricas. A 900°C , observa-se o início do processo de sinterização.

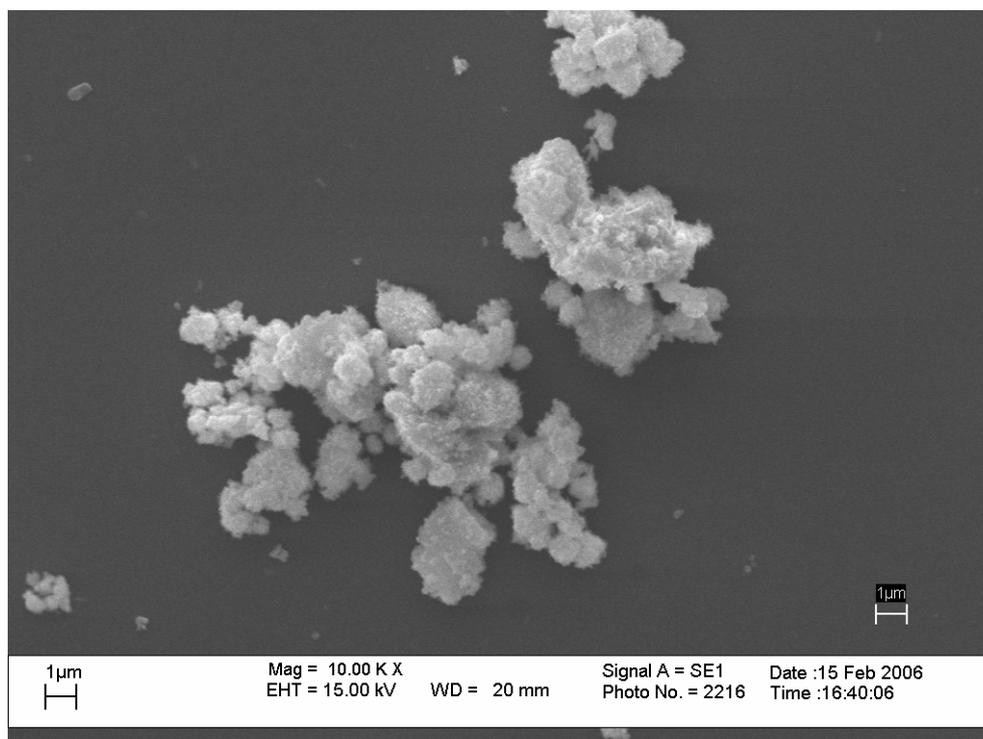


Figura 2.31 – Fotomicrografia para SrSnO_3 puro calcinado a 700 °C.

A 800 e 900°C observa-se um maior número de agregados, porém a larga distribuição no tamanho permanece, assim como os aglomerados unidos por interações de Van der Waals. O material apresenta boa porosidade, que é uma propriedade que favorece a catálise.

De acordo com Azad et al [46], a morfologia de pós cerâmicos diferem quando obtidos por técnicas distintas, como por exemplo SSR, SHS e complexos de citrato.

Azad et al observaram que as amostras de SrSnO_3 , derivadas da reação do estado sólido e sinterizadas a 1200 °C/24 e 72 h, não apresentaram uma evolução da microestrutura desejável; os aglomerados cúbicos consistiram de 20 a 30 partículas de tamanhos variados, e muito poucos grãos individuais puderam ser observados.

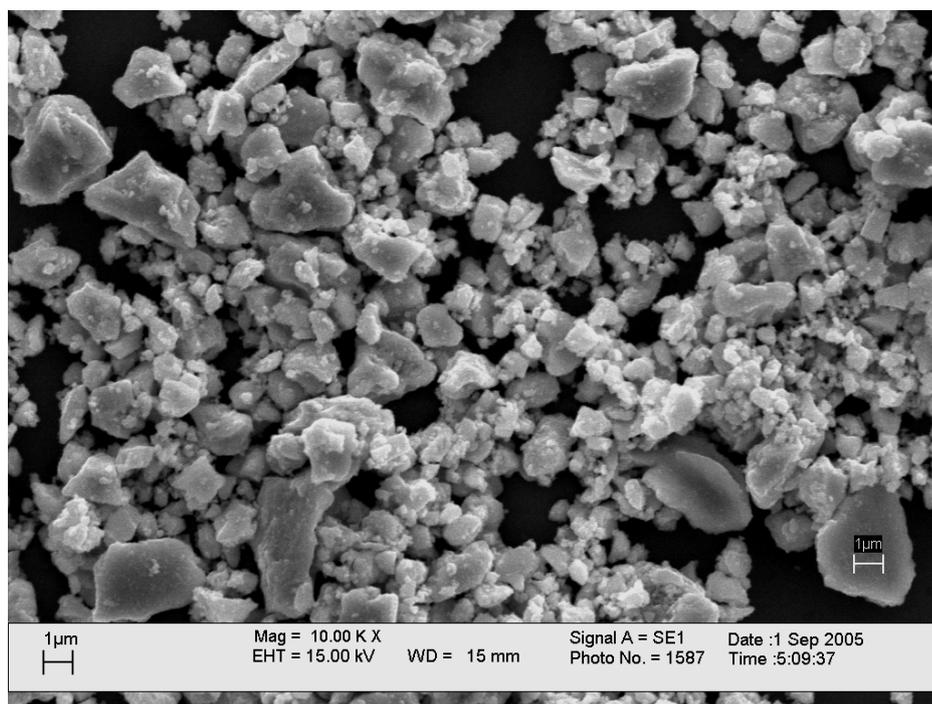


Figura 2.32 – Fotomicrografia para SrSnO_3 puro calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

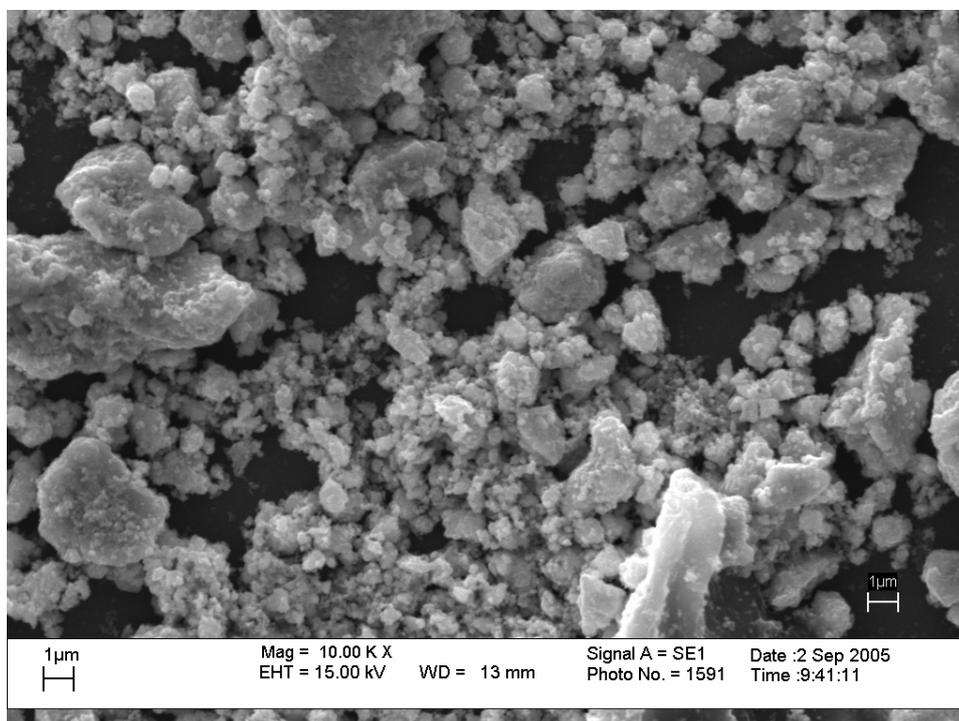


Figura 2.33 – Fotomicrografia para SrSnO_3 puro calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

As figuras 2.34 a 2.38 apresentam as fotomicrografias dos pós do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ em função da adição de Ni^{2+} , calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$. É observado que as partículas são micrométricas, apresentando algumas partículas de forma acicular. A adição do dopante aumenta a formação dos aglomerados. O processo de sinterização é semelhante em todas as porcentagens de dopantes para as amostras calcinadas nesta temperatura. Essa sinterização pode ser reduzida pela moagem do precursor e eliminação controlada de carbono.

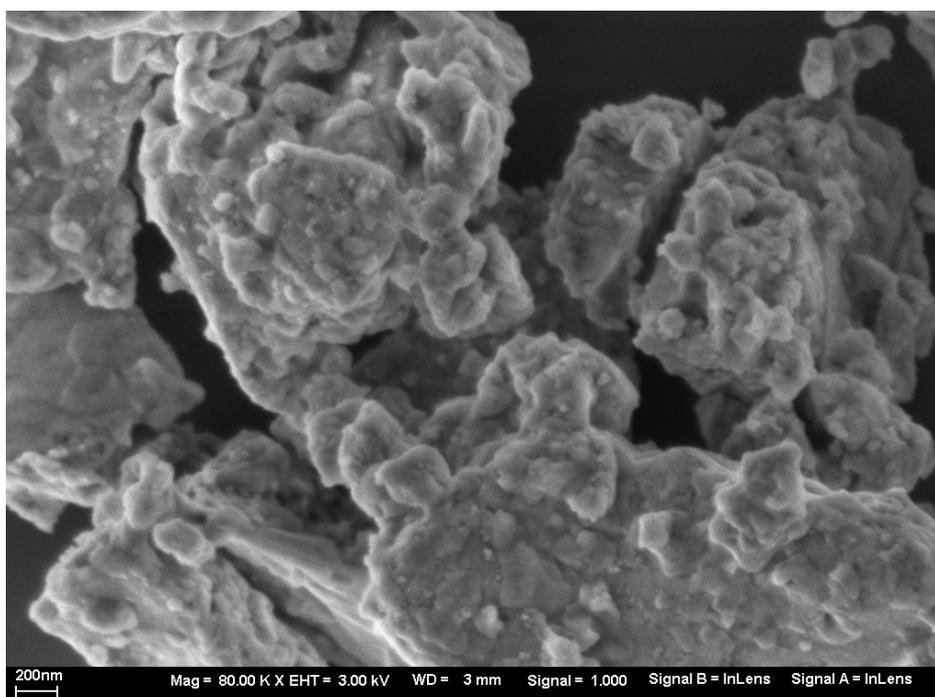


Figura 2.34 – Fotomicrografia para SrSnO_3 dopado com 1,0% de Ni^{2+} calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

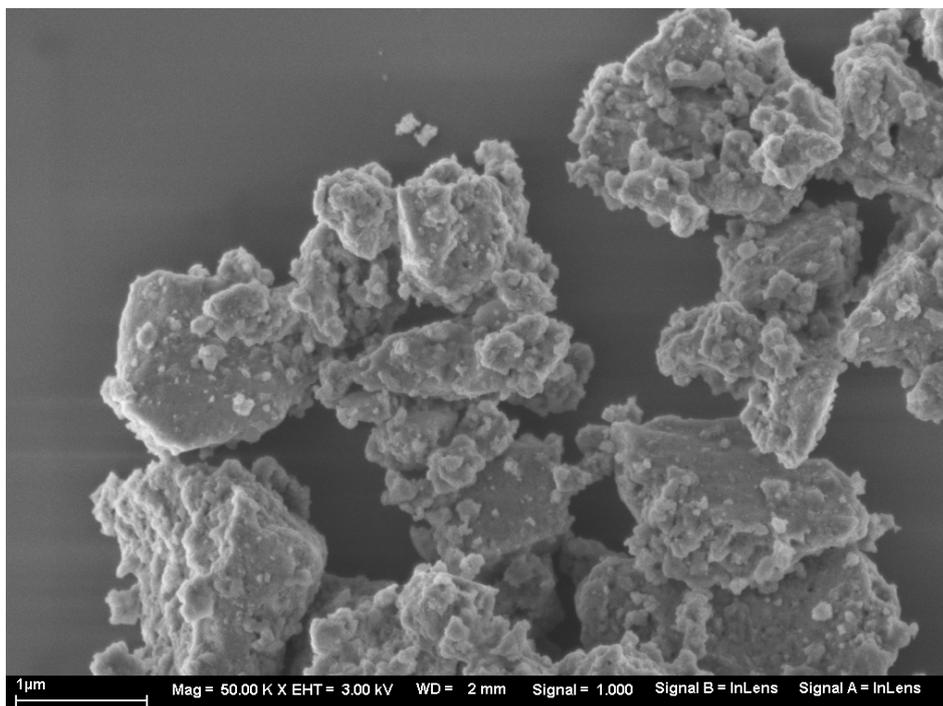


Figura 2.35 – Fotomicrografia para SrSnO_3 dopado com 5,0% de Ni^{2+} calcinado a 700 °C.

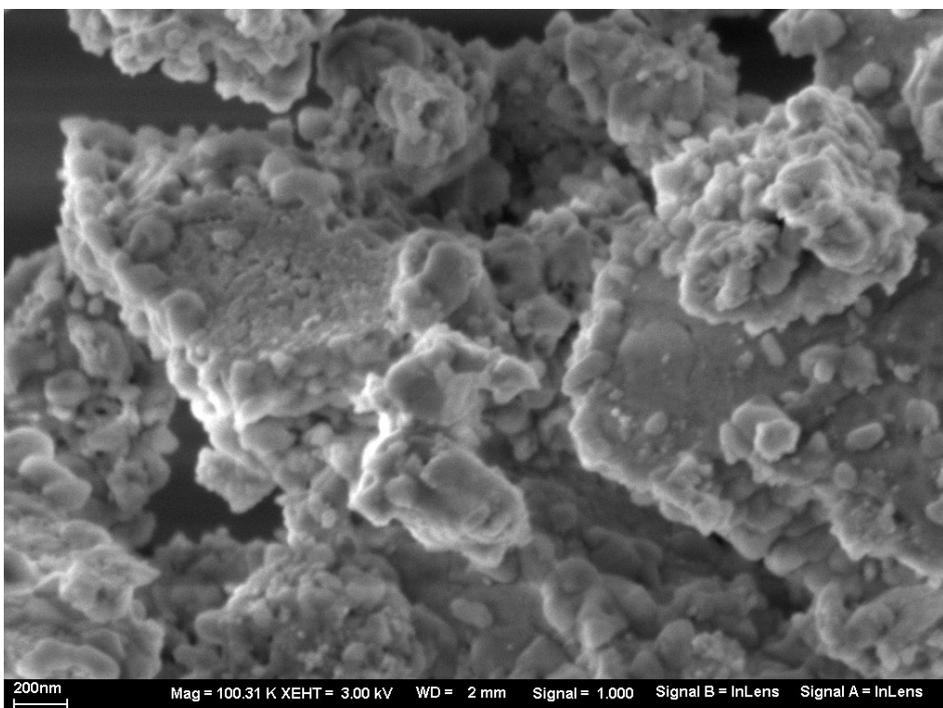


Figura 2.36 – Fotomicrografia para SrSnO_3 dopado com 10,0% de Ni^{2+} calcinado a 700 °C.

2.5 – CONCLUSÕES

O método dos precursores poliméricos permitiu a obtenção do metaestanoato de estrôncio (SrSnO_3) tipo-perovskita a uma baixa temperatura (700 °C) e em curto tempo (4 h). De acordo com o espectro Raman e o refinamento Rietveld, o metaestanoato de estrôncio puro, calcinado de 700-1050 °C, apresenta estrutura ortorrômbica, diferentemente do que foi reportado na literatura.

O sistema SrSnO_3 foi dopado com Ni^{2+} , o qual atua como modificador da rede no lugar do estrôncio. As perovskitas substituídas com concentrações iguais ou superiores a 5% em mol de Ni^{2+} apresentaram a fase secundária SnO_2 (cassiterita) e SrCO_3 (carbonato de estrôncio). A formação da fase secundária nos sistemas dopados diminui a largura a meia altura e reorganiza a rede cristalina. Porém, não há aumento significativo no tamanho dos cristais com a inserção do dopante, e o efeito da temperatura de calcinação aumenta a cristalinidade relativa nos sistemas não-dopados.

Os espectros IV mostram bandas menos definidas após a entrada do dopante, que está relacionado à maior dificuldade de organização do sistema, quando o Ni^{2+} é adicionado à rede. Esse fato advém da maior covalência do níquel, levando a uma ligação mais direcional e, conseqüentemente, mais distorcida.

Quando dopado, percebe-se nos espectros Raman alterações na região do modificador (Sr^{2+}) e, mais fortemente na do formador de rede (Sn^{+4}), modificando o perfil da banda em torno de 570 cm^{-1} (SnO_6), que praticamente desaparece com a adição de Ni^{2+} . Esse comportamento corrobora os resultados do IV e indicam a desordem a curto alcance.

A inclusão do dopante ocasiona um decréscimo no volume da célula unitária em todos os sistemas estudados. Esse fato era esperado, pois há uma relevante diferença nos raios iônicos dos modificadores de rede e no caráter covalente das ligações Ni-O.

Os resultados das fotomicrografias indicam que há uma larga distribuição no tamanho das partículas, e as pequenas partículas formam grandes agregados com até 200 μm , mas as partículas individuais são, na grande maioria, submicrométricas. A 900°C observa-se o início do processo de sinterização. O material apresenta boa porosidade, que é uma propriedade exigida para a catálise. É observado, nas amostras calcinadas a 700 °C, que as partículas são micrométricas, e a adição do dopante favorece a formação de agregados. Este resultado indica a necessidade de um processo de moagem para tornar a morfologia das partículas mais adequadas ao processo catalítico, com o aumento da área superficial.

Verifica-se que o material calcinado a 700 °C é o que apresenta maior desordem a curto e longo alcance, e melhor morfologia para fins catalíticos. Esses dois fatores são muito importantes para um bom desempenho do catalisador, pois a desordem está ligada diretamente com a geração de vacâncias de oxigênio enquanto que uma maior área superficial pode propiciar mais sítios ativos para adsorção de NO e CO/CO₂.

CAPÍTULO

3

**Avaliação
Catalítica**

3.1 – Introdução

A necessidade de aprimorar os processos de produção industrial, racionalizar as formas de utilização de energia e de desenvolver métodos de obtenção de produtos com impacto tecnológico menos agressivos ao meio ambiente, tem levado a inovações tecnológicas que passam obrigatoriamente pelo desenvolvimento de novos catalisadores [98]. Esta obrigatoriedade se justifica pelo fato de que 90% dos produtos de transformação da indústria química utilizam catalisadores em alguma etapa de sua produção. Este emprego é ainda superior quando se consideram as reações para controle de poluição ambiental [99].

O uso de catalisadores em veículos automotores é um exemplo importante da utilização dos processos catalíticos no controle da emissão dos poluentes. Exemplos como esse serão mais frequentes à medida que a diminuição dos custos de produção se der via novos processos, ao invés da aplicação dos princípios de economia de escala, e à medida que a legislação de controle ambiental se tornar mais rigorosa.

Os gases de NO_x incluindo NO e NO_2 podem gerar um impacto negativo no ambiente bem como na saúde humana e animal. A formação de grandes áreas metropolitanas vem sendo a causa do excesso de NO_x e hidrocarbonetos, que reagem com a luz ultravioleta e geram a fumaça. A fumaça fotoquímica pode causar irritação dos olhos e pulmão, diminuir a visibilidade, destruir plantações e formar compostos corrosivos. Os gases de NO_x e os óxidos de enxofre, SO_2 e SO_3 são precursores da chuva ácida, e podem se dispersar por muito quilômetros de onde foram produzidos inicialmente. Estes gases reagem com a água da chuva e formam os ácidos nítrico (HNO_3) e sulfúrico (H_2SO_4), respectivamente. A chuva ácida afeta muitos biossistemas naturais.

Algumas conseqüências da chuva ácida são: destruição de florestas, problemas respiratórios nos seres humanos e animais, corrosão de edifícios e monumentos. A inalação de grandes quantidades de NO_x pode causar irritação respiratória, náusea, vômito, e morte devido a edema pulmonar. A exposição repetitiva pode resultar na diminuição permanente das funções pulmonares.

3.1.1 - Os óxidos de nitrogênio (NO_x)

Devido a todos os problemas causados pela emissão de NO_x , torna-se importante o desenvolvimento de novos catalisadores mais eficientes, na redução de NO_x a N_2 .

As principais fontes de NO e NO_2 são motores de combustão interna (gasolina e diesel) usados nos carros e caminhões, turbinas de gás em plantas industriais e aviões.

Em automóveis à gasolina, de todo NO_x emitido, 95% está na forma de NO devido a sua estabilidade em altas temperaturas com o restante estando na forma de NO_2 e N_2O . As transformações químicas de óxidos do nitrogênio são apresentadas na Figura 3.1 [102].

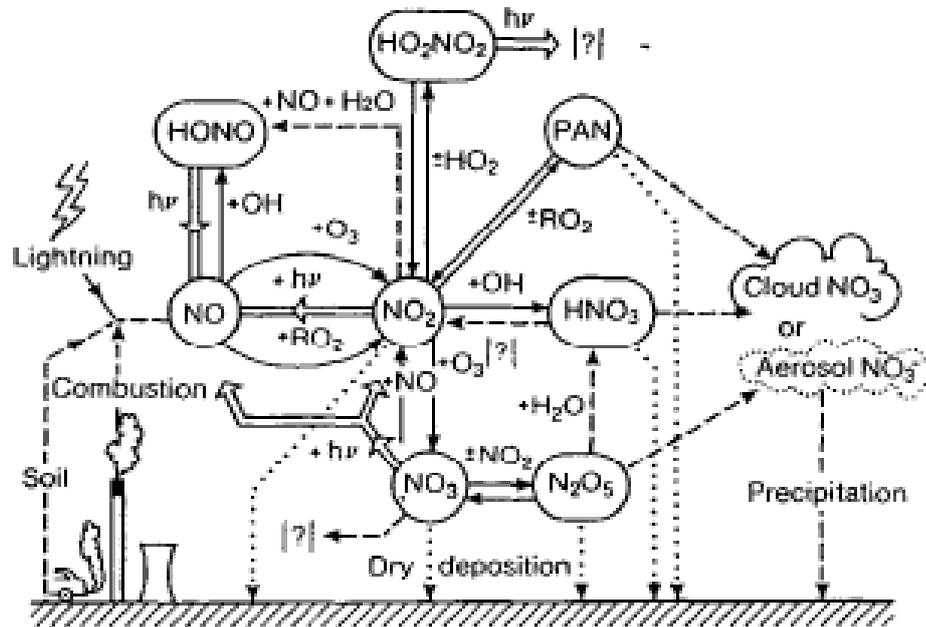
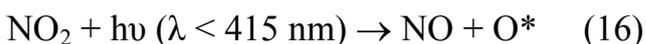


Figura 3.1 – Transformações químicas do NO_x atmosférico: (====>) processos fotoquímicos, (—>) processos térmicos da fase gasosa, (.....>.a) deposição seca, e (----->) reações heterogêneas [102].

As chuvas ácidas são formadas geralmente em locais acima das nuvens, onde os óxidos do nitrogênio reagem com água, oxigênio e outros oxidantes. Estes compostos são transformados em HNO₃ que acidifica então a chuva, a neve ou a névoa por causa de sua alta solubilidade. Esse ácido perturba extremamente os ecossistemas aquáticos e pode causar a morte biológica dos lagos e dos rios. Os óxidos de nitrogênio contribuem também com a poluição fotoquímica promovendo a formação do ozônio através das reações [103]:



O monóxido do nitrogênio é termodinamicamente instável ($\text{NO} \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$; $\Delta G_f^0 = -86 \text{ kJ/mol}$). Teoricamente, deve se decompor assim que for formado.

Entretanto, a reação de decomposição é inibida por uma energia de ativação elevada de 364 kJ/mol. Conseqüentemente, é necessário um catalisador para abaixar esta energia de ativação a fim de facilitar esta decomposição.

Por outro lado, a diminuição na concentração NO_2 foi verificada acima de 400°C e pode ser explicada por sua decomposição parcial a NO devido ao equilíbrio termodinâmico que existe entre NO e NO_2 . A termodinâmica favorece o NO_2 a baixa temperatura e quando o NO está na presença do O_2 . Esse último torna-se mais estável com o aumento da temperatura.

3.1.2 - Catálise

Um catalisador é uma substância que altera a velocidade de conversão de reagentes a produtos, sem ser consumida no processo. O catalisador, propriamente dito, apenas aumenta a velocidade da reação, mas não altera a posição de equilíbrio da mesma, o que é decidido pelas estabilidades termodinâmicas relativas entre reagentes e produtos. Para a maioria dos metais de transição, o caminho reacional de uma reação catalisada é completamente diferente daquele da reação não catalisada. Um catalisador aumenta a velocidade de processos pela introdução de novas etapas (mecanismo) com energia de ativação livre de Gibbs (ΔG) mais baixas e é um fator importante no perfil da energia livre de uma reação catalítica, não apenas a entalpia ou perfil de energia, por causa de novas etapas elementares que ocorrem no processo catalisado que tem diferentes entropias de ativação. O catalisador não afeta a energia livre de Gibbs da reação global porque G é uma função de estado. Assim, reações que são termodinamicamente não favoráveis não podem se tornar favoráveis por um catalisador. A cada vez que um produto é formado e que a espécie inicial é recuperada, tem-se um ciclo catalítico.

Idealmente, esse ciclo deveria se repetir indefinidamente. Entretanto, é possível que espécies sejam desviadas para fora do ciclo, tornando-se inativas, ou que contaminantes presentes no meio reacional gerem espécies igualmente inativas.

Os catalisadores inorgânicos são usados em quase todos os processos de insumos orgânicos como, combustíveis, petroquímicos e plásticos, desta maneira, apresentam grande importância econômica e contribuição à qualidade de vida.

A atividade catalítica é, geralmente, expressa como o número de ciclos que são realmente efetuados em presença de um determinado catalisador. Tem-se, então, o Número de Turnover, TON (= número de ciclos = número de rotação), dado por: mol de produto/mol de catalisador.

Conforme os reagentes vão sendo consumidos, produtos e reagentes passam a competir pelo sítio de coordenação, e a taxa de conversão diminui. Além disso, as impurezas podem suprimir a catálise pela forte coordenação aos sítios cataliticamente ativos. Tais impurezas atuam como venenos ou inibidores catalíticos.

A taxa de conversão é dada pela Frequência de Turnover (= frequência de rotação), isto é, pelo número de ciclos efetuados por unidade de tempo (dTON/dt). Assim, para um sistema em batelada, só faz sentido falar em Frequência de Turnover Inicial.

Em catálise heterogênea, é comum a utilização de reatores dinâmicos, em que o catalisador é depositado sobre um leito (fixo ou não) e os reagentes são alimentados continuamente (em fluxo). Ao atravessarem o leito catalítico, os substratos são convertidos em produtos. Nesta situação, a conversão (e, conseqüentemente, o Número de Turnover) é quase constante em função do tempo, e a Frequência de Turnover também o será. Esses parâmetros são quase constantes porque nada é perfeito e, por maior que seja a vida útil do catalisador, ele acabará

por ser desativado. Catalisadores heterogêneos, entretanto, geralmente oferecem a possibilidade de serem regenerados, muitas vezes através de simples calcinação.

As principais propriedades dos catalisadores (atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica) estão intimamente relacionadas a sua composição e metodologia de preparação [114, 115]. Essas propriedades dependem, principalmente, da seleção entre os diversos materiais e dos métodos de preparação.

Em vista disso, a catálise heterogênea, mais especificamente a catálise de oxidação, tem-se mostrado uma ferramenta promissora na conversão de biomassa em energia (células a combustível a base de metano) e na transformação de moléculas de baixo valor agregado (metanol, metano, etanol, hidrocarbonetos leves, etc) em intermediários de grande interesse industrial (ésteres, aldeídos, e ácidos carboxílicos). Nos processos de oxidação de substâncias poluentes, como NO_x , por exemplo, os catalisadores à base de estannatos de metais alcalinos terrosos (ASnO_3) são promissores e revelam ter uma boa atividade catalítica [100].

Entre os métodos de preparação freqüentemente usados para obter esses catalisadores, estão os métodos de impregnação e sol gel [115]. Catalisadores contendo metais preparados por reações entre complexos orgânicos e inorgânicos apropriados e óxidos inorgânicos, com superfícies controladas química e estruturalmente, também podem contribuir para elucidar os mecanismos catalíticos envolvendo mudanças dinâmicas dos sítios ativos em escala molecular [115].

O processamento de catalisadores com "clusters" metálicos, suportados em superfícies ativas, pode guiar, freqüentemente, o surgimento de diferentes tipos de reações químicas nos processos catalíticos, decorrentes das interações entre os sítios ativos metálicos e os suportes do catalisador.

De fato, muitos óxidos inorgânicos, usados como suporte, possuem sítios ativos: ácidos/básicos de grupos hidroxilas ou centros ácidos/básicos de Lewis, tais

como: Al^{3+} , Mg^{2+} e O^{2-} . A quantidade relativa dos sítios de Brønsted ou Lewis, e suas características ácido/base estão relacionadas com a natureza dos óxidos e grau de hidratação superficial.

A superfície de óxidos inorgânicos pode conseqüentemente, ser representada como um ligante multidentado. Este dualismo da superfície reativa pode ser interpretado como um "sólido-ligante" de elevada atividade [106, 116-118].

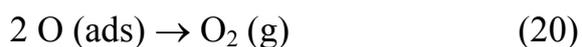
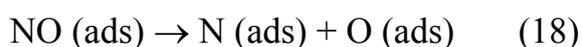
3.1.3 – Catalisadores para remoção de NO_x

Os métodos tradicionais que foram utilizados para o tratamento de resíduos de exaustão incluem catalisadores de oxidação para hidrocarbonetos (HC) e CO, e catalisadores de redução para espécies de NO_x , ou catalisadores três vias (TWC), formados por mistura de óxidos de Pt e Rh.

Os critérios gerais para um catalisador de NO_x são:

- ❶ Deve, seletivamente, remover NO e NO_2 , em níveis de 5-300ppm de NO e NO_2 em ambientes com 3-8% de O_2 e presença de vapor de água;
- ❷ Fisicamente, o catalisador deve ser estável em altas taxas de fluxo de gás, e durante as possíveis oscilações de temperatura (300-700 °C, dependendo do tipo do motor) e em um ambiente particulado, sujo, por conta da fuligem;
- ❸ O tempo de resposta deve ser rápido para o controle da combustão (100 ms).

A maioria dos estudos de decomposição do NO foi realizada com o metal platina sozinho ou acoplado, ou ainda em uma liga, ambos incorporando um segundo metal de transição. Os estudos cinéticos da reação incluíram observações experimentais tais como as pressões parciais do oxigênio e do NO. As conclusões extraídas destas observações afirmam que o mecanismo, geralmente aceito, sugere uma primeira etapa da adsorção do NO e sua subsequente dissociação em átomos de nitrogênio e oxigênio. Posteriormente, a dessorção do nitrogênio e oxigênio molecular fornecem os sítios para uma nova adsorção [119]:



De acordo com esses estudos, as vacâncias de oxigênio exercem um papel importante para a redução do NO. Geralmente, na estrutura das perovskitas existem muitas vacâncias de oxigênio, que oferecem espaço e facilitam a adsorção do NO. Entretanto, deve-se ressaltar que as vacâncias de oxigênio que participam na reação devem estar desorganizadas [120]. A presença de uma quantidade grande de vacâncias do oxigênio acelera a mobilidade do oxigênio e dos formadores da rede.

Teoricamente, há três tipos de adsorção de NO sobre os óxidos metálicos que correspondem a três tipos de configuração eletrônica do NO, isto é, NO^- , NO e NO^+ . O NO^- é a espécie ativa para a decomposição do NO porque faz a ligação N-O mais fraca do que na molécula do NO. A espécie NO^+ não é mais ativa porque possui ligação mais forte do que N-O. As ordens de ligação do NO^- , NO e NO^+ são 2, 2,5 e 3,0, respectivamente. Isto é porque a força da adsorção do NO sobre o óxido metálico é correlacionada com a valência do íon metálico no óxido. Caso se forme uma espécie negativa (NO^-), somente uma ligação é quebrada para a dessorção de óxidos do nitrogênio, a temperatura da dessorção é freqüentemente

mais baixa. Caso se forme uma espécie positiva (NO^+) duas ligações devem ser quebradas, conseqüentemente, a temperatura de dessorção é freqüentemente mais elevada [102].

Uma forma de reduzir NO_x é na presença de CO , como apresentado nas reações abaixo.



A reação total (21) pode ser representada como a soma das reações (22) e (23). Quando a conversão 100% do NO e do CO produz somente N_2 e não N_2O (como intermediário da reação), não é fácil conseguir seletividade 100% de N_2 . Quase todos os estudos mostram a presença de N_2O no sistema de reação [122]. Os mecanismos envolvidos nesse processo podem ser bastante complexos e apresentar várias etapas [123].

Entre os sistemas testados na catálise de NO_x , destacam-se as perovskitas. De acordo com Hodjati et al [104] os fatores chaves que controlam a adsorção de NO_2 sobre perovskitas (ABO_3) são a energia da ligação B-O e a eletropositividade de A. Outros fatores importantes no processo são a concentração do gás e a temperatura. Nesse estudo, o BaSnO_3 foi o catalisador que “capturou” maior quantidade de NO_x , 17 mg/g de catalisador, enquanto que o SrSnO_3 veio logo em seguida com 13 mg/g (embora apresente maior área superficial, 16 m^2/g , quando comparado a outros estannatos, zirconatos e titanatos correspondentes). Os zirconatos e titanatos correspondentes atingiram valores 2 vezes menor, em média. As amostras de BaSnO_3 foram caracterizadas após os testes catalíticos, e os difratogramas exibiram a presença de dois picos adicionais, SnO_2 e BaCO_3 .

Contudo, as fases secundárias foram submetidas aos testes com NO_x e não apresentaram capacidade de adsorção, demonstrando que a estrutura perovskita é a única responsável pela captura do NO_x .

No caso dos estannatos de metais alcalinos terrosos (ASnO_3), o conteúdo de NO_x removido esteve relacionado diretamente com a eletropositividade de A ($\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca}$). Um estudo comparativo entre BaSnO_3 , BaZrO_3 e BaTiO_3 indicou que o formador de rede também está diretamente ligado com a capacidade catalítica do material. A capacidade de capturar moléculas do gás, no caso NO_x , foi mensurada, indiretamente, pelo cálculo da energia da ligação B-O (B = Sn, Zr e Ti). Os resultados indicaram que a ligação Sn-O é a mais fraca e, conseqüentemente, pode explicar a maior capacidade de adsorção do BaSnO_3 , pois seria a estrutura que se liga mais facilmente permitindo a captura das moléculas de NO_x [104].

Misturas sólidas do tipo $\text{BaSnO}_3\text{-WO}_3$ e $\text{SrSnO}_3\text{-WO}_3$ obtidas pelo método da Reação do Estado Sólido foram utilizadas para a adsorção e remoção de NO [105] e exibiram elevada sensibilidade ao NO até mesmo a 550 °C, que é considerada uma alta temperatura para processos de adsorção dessa substância. O uso do sistema $\text{BaSnO}_3\text{-WO}_3$ ocasionou a formação de BaWO_4 como fase secundária, após análise do DRX. Esse fato sugere que esse sensor reage facilmente formando fases secundárias, logo, pode-se dizer que a estabilidade, a longo prazo, desse sensor tende a diminuir. Por outro lado, antes e depois dos testes de adsorção, os testes de DRX mostram que os picos de difração do SrSnO_3 e WO_3 são bem distintos, e não há picos de fases secundárias. Dessa forma, essa mistura se mostrou estável e apropriada para ser um sensor de NO_x , até mesmo a altas temperaturas, embora a sensibilidade ao NO fosse ligeiramente mais baixa do que a do $\text{BaSnO}_3\text{-WO}_3$.

A seletividade do NO_x (um outro fator importante no sensor para o controle de combustão e análise de gases de exaustão) também foi verificada nesse trabalho,

e os resultados indicam que, embora a capacidade do $\text{SrSnO}_3\text{-WO}_3$ fosse afetada pela introdução do CO ou do CO_2 , a mistura de óxidos foi mais sensível ao NO do que ao CO ou ao CO_2 .

Ishihara et al [106] relataram em outro estudo, que a adição de metais nobres como Pt, Pd e Rh, nesse mesmo sensor de $\text{SrSnO}_3\text{-WO}_3$, diminuiu a sensibilidade ao NO.

Um fato interessante relatado nesses estudos anteriores, é que a sensibilidade ao NO foi maior quando comparada ao NO_2 . Esse resultado discorda de todos os trabalhos feitos anteriormente com sensores de eletrólitos sólidos. Sendo assim, a sensibilidade elevada a NO é favorável para monitorar NO_x em gases de exaustão de motores de combustão interna, pois a quantidade de NO é maior do que a de NO_2 . A Tabela 3.1 mostra a atividade de algumas perovskitas para a conversão de NO em N_2 .

Tabela 3.1 – Atividade de algumas perovskitas: $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{NO} = 4400\text{ ppm}$, e $\text{O}_2 = 4,4\%$ [121].

Catalisador	Conversão em N_2 (%)
LaAlO_3	14
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{AlO}_3$	21
$\text{LaAl}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$	14
$\text{LaAl}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3$	3
$\text{LaAl}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$	3
SrSnO_3	8
$\text{CaSn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	3
CaTiO_3	11
$\text{CaTi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	0

3.2 – Objetivos

3.2.1 – Geral

O objetivo da segunda etapa do trabalho foi desenvolver pós cerâmicos nanométricos de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ e estudar as suas propriedades catalíticas.

3.2.2 – Específicos

- ① Realizar processos de moagem e calcinação em oxigênio, de modo a se obter partículas com elevada área superficial;
- ② Realizar a adição de Ni ($0 \leq x \leq 0,2$) no sentido de alterar a morfologia e as propriedades estruturais do material;
- ③ Caracterizar o material, morfologicamente, por microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG);
- ④ Caracterizar estruturalmente, por difração de raios-X (DRX), verificando a periodicidade a longo alcance, por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR) e espectroscopia RAMAN, a fim de verificar as vibrações dos poliedros de coordenação referentes ao composto, bem como sua desordem a curto alcance;
- ⑤ Realização de testes catalíticos para redução de moléculas de NO na presença de CO;
- ⑥ Propor mecanismos de reações coerentes, para avaliar os processos de adsorção de espécies na superfície catalítica, visando dar suporte às investigações e interpretações de resultados experimentais.

3.3 – Materiais e Métodos

3.3.1 – Moagem em Moinho Atritor

Nessa etapa, o pó precursor obtido conforme descrito no capítulo 2, foi desagregado com o auxílio de um almofariz, e passado numa peneira de 100 mesh, sendo então, tratado a 300 °C por 12 h em atmosfera de oxigênio. Em seguida, o material foi calcinado a 700 °C por 4 h, em um forno tipo mufla (Figura 3.2).

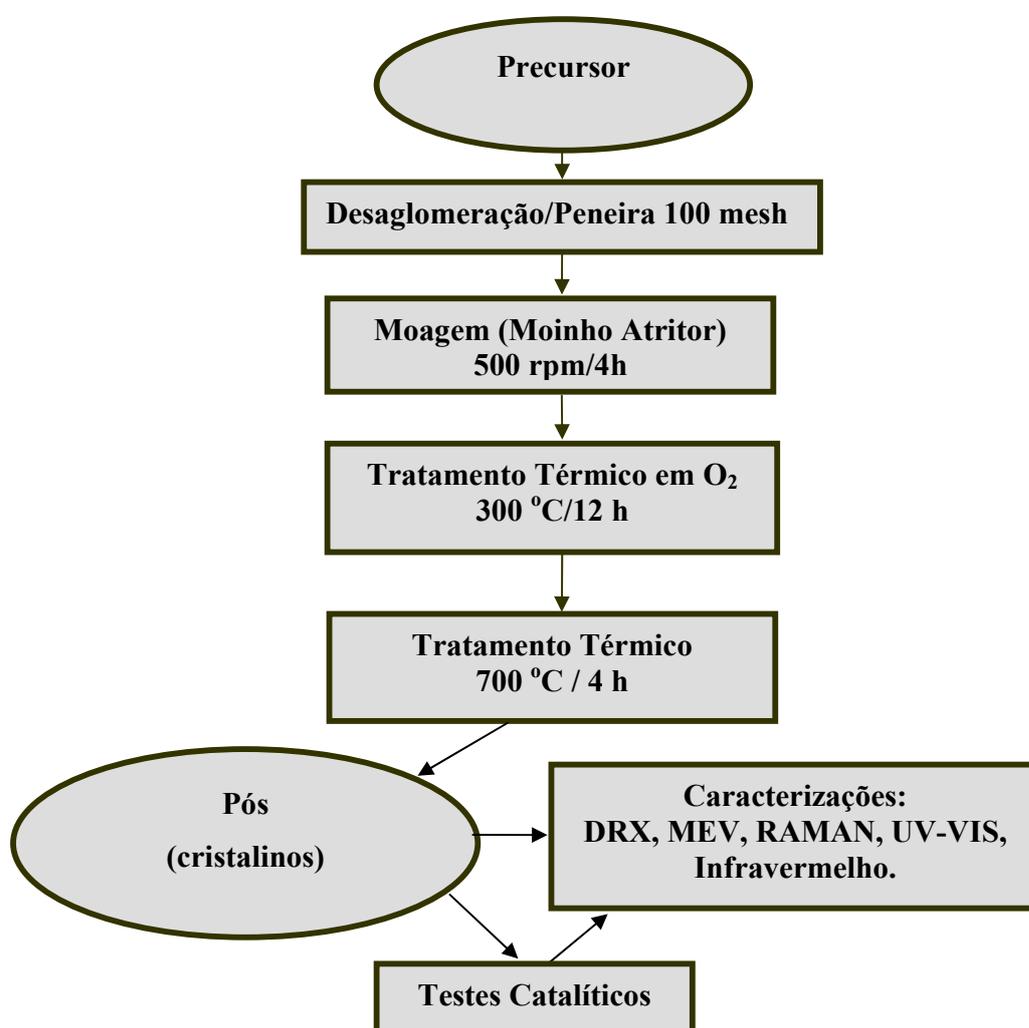


Figura 3.2 – Fluxograma de preparação do precursor $Sr_{1-x}Ni_xSnO_3$ com posterior moagem de alta energia.

3.3.2 – Medidas da atividade catalítica

Os catalisadores foram testados na redução de NO com CO, em excesso de O₂, com vapor d'água e CO₂. Os reagentes de entrada são:

- ♦ 5000 ppm de NO;
- ♦ 1% de CO;
- ♦ 5% de O₂;
- ♦ 10% de H₂O;
- ♦ 5 % de CO₂;
- ♦ balanço em He.

A unidade de teste catalítico de bancada era composta por:

- ✓ Sistema de alimentação de gases:
- ✓ Oxigênio (O₂): mistura padrão 10% mol/mol O₂/He (AIR PRODUCTS);
Monóxido de carbono (CO): mistura padrão 4,99% mol/mol CO/He (AIR PRODUCTS);
- ✓ Óxido nítrico (NO): mistura padrão 5,2% mol/mol NO/He (WHITE MARTINS);
Hélio (He): 5.0 analítico, pureza 99,999% (WHITE MARTINS).
- ✓ Vapor d'água (H₂O): obtido através de um saturador com temperatura adequada a fornecer 10% mol/mol de vapor ao sistema.
- ✓ Dióxido de carbono (CO₂): mistura padrão primário 1% mol/mol CO₂/He (WHITE MARTINS).

- ✓ Sistema de controle de vazão de gases, constituído de válvulas on/off, válvulas de ajuste fino (agulha), manômetros e medidor de fluxo (“bolhómetro”).
- ✓ Sistema de aquecimento:
- ✓ Reator em “U” de vidro borossilicato, com leito de vidro sinterizado;
- ✓ Forno, potência de 1500 W.
- ✓ Sistema de análise dos efluentes reacionais:
- ✓ Cromatógrafo à gás, GC-17A SHIMADZU, operando com coluna capilar Carboxen 1010 PLOT (30m x 0,53mm), à temperatura de 30 °C (vazão do gás de arraste = 3mL.min⁻¹), e detector de condutividade térmica (corrente = 80mA), utilizando He como gás de arraste e uma válvula de 10 vias.

Os testes catalíticos foram feitos na faixa de temperatura de 300 – 600 °C. A massa dos catalisadores utilizada foi de aproximadamente 0,1 g, a qual foi transferida para o reator em U juntamente com bolinhas de vidros (utilizadas como diluente). Primeiramente, o catalisador foi pré-tratado a uma temperatura de 500 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob fluxo de hélio, permanecendo nesta temperatura por 1 h. Posteriormente, o reator foi resfriado até 300 °C, fazendo-se passar sobre o catalisador a mistura reacional, em um fluxo total de 200 mL.min⁻¹.

A temperatura foi aumentada em intervalos de 50 e 100 °C, obtendo quatro injeções reproduzíveis para cada temperatura com objetivo de se determinar as concentrações dos reagentes e produtos. Foram realizados brancos para cada batelada de experimentos catalíticos.

O esquema do sistema catalítico de bancada está representado na Figura 3.3.

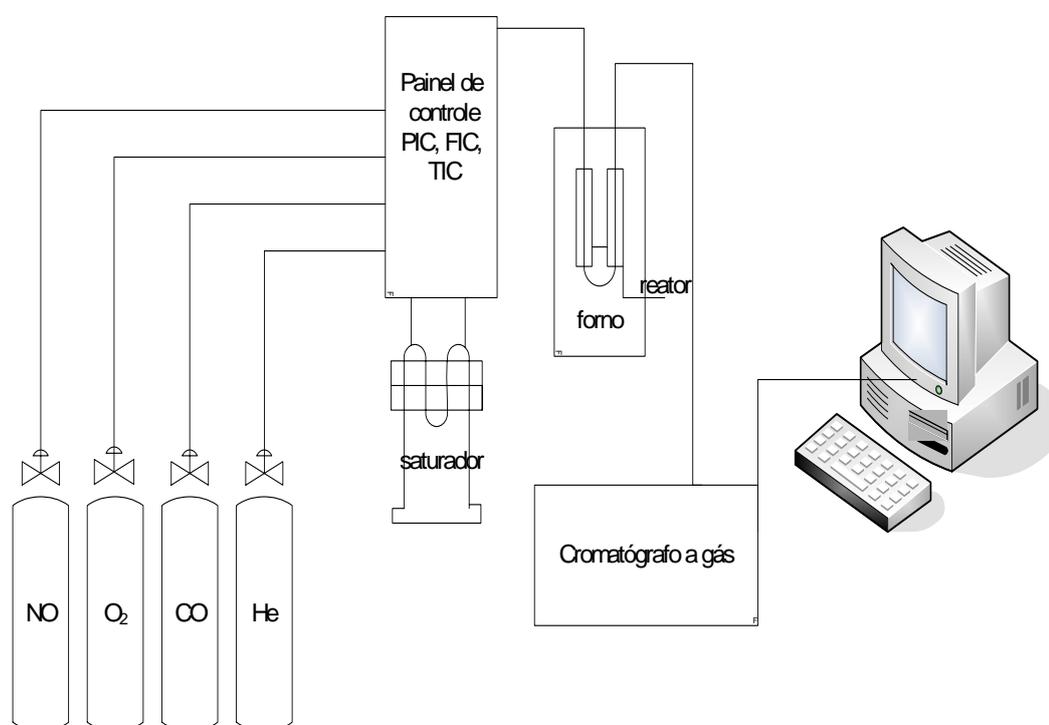


Figura 3.3 – Esquema do teste catalítico utilizado para avaliar a atividade dos catalisadores na redução de NO com CO.

3.4 – Resultados e Discussão

3.4.1 – Testes Catalíticos

Os resultados dos ensaios da atividade catalítica na reação de conversão de NO a N₂ (usando CO como agente redutor) e de CO a CO₂ sobre as amostras de Sr_{1-x}Ni_xSnO₃ ($0 \leq x \leq 0,2$) são apresentados a seguir nas Figuras 3.4 e 3.5.

O maior percentual de conversão (40%) foi verificado a 500 °C para o sistema dopado com 10% de Ni²⁺. Essa porcentagem de dopante foi a que garantiu os melhores resultados.

Ishihara et al [105] investigaram a capacidade sensitiva da mistura SrSnO₃-WO₃ para NO, e em seus estudos foi observado que em temperaturas menores que 450 °C, a sensibilidade dos sensores ao NO (100 ppm) diminui. Esse fato está fortemente relacionado com o estado de adsorção do NO sobre o SrSnO₃. A sensibilidade máxima a NO foi obtida em torno de 550 °C [105]. A sensibilidade ao NO aumentou gradativamente com o aumento da temperatura e após ter alcançado um valor máximo, diminuiu.

Vale ressaltar que esses resultados de conversão de NO em N₂ são tão bons quanto os obtidos por Buciuman et al [18, 19] que, utilizando manganitas de lantânio La_{0,8}A_{0,2}MnO₃ (A = Sr, Ba, K, Cs) e LaMn_{0,8}B_{0,2}O₃ (B = Ni, Zn, Cu) alcançaram 21% de conversão de NO a N₂ a 400 °C e 55% de NO_x a N₂ a 300 °C, ambos os processos na presença de propeno (C₃H₆). S. Roy et al [122] obteve uma conversão de até 80% em torno de 300 °C, utilizando óxido de cério dopado com paládio (Ce_{0,98}Pd_{0,02}O₂) em presença de CO como agente redutor.

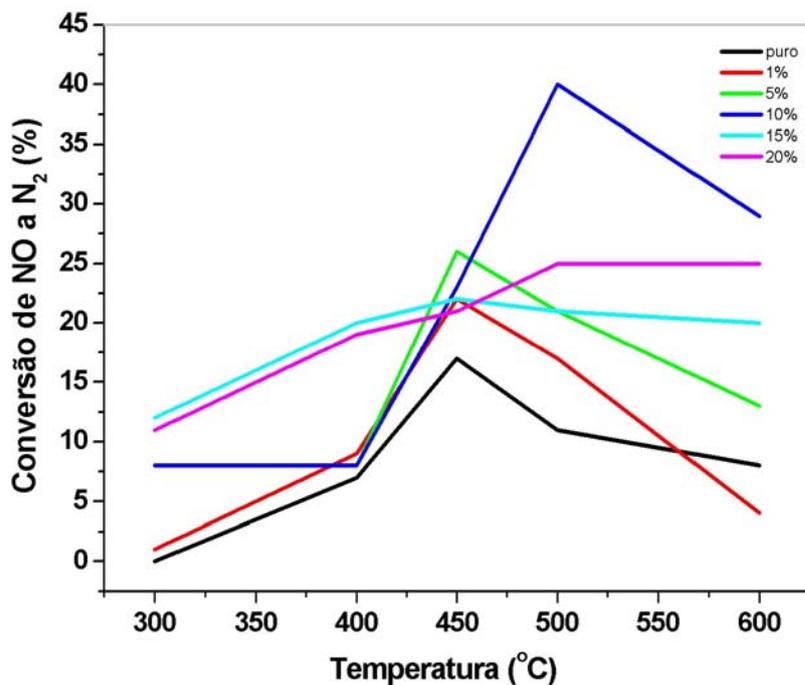


Figura 3.4 – Conversão (%) de NO a N₂ e de CO a CO₂ em função da temperatura para os catalisadores de Sr_{1-x}Ni_xSnO₃.

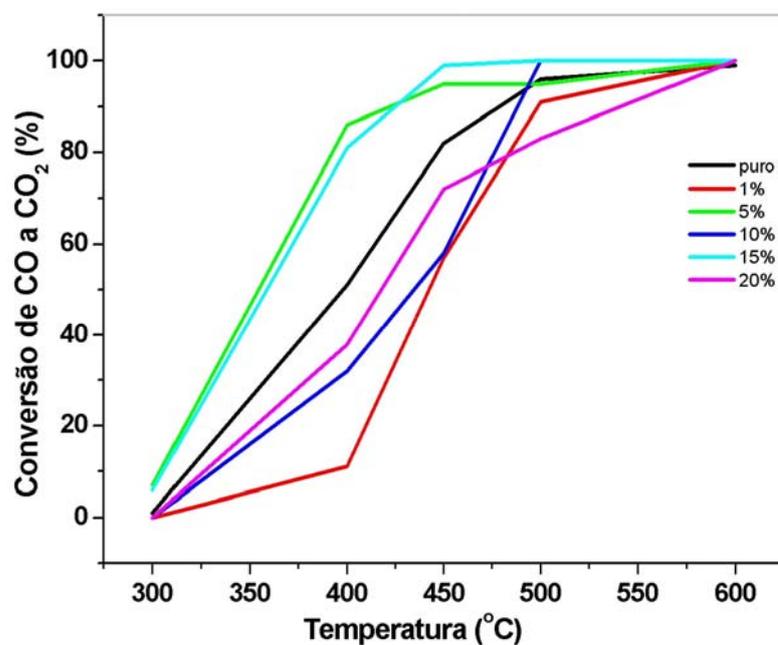


Figura 3.5 – Conversão (%) de CO a CO₂ em função da temperatura para os catalisadores de Sr_{1-x}Ni_xSnO₃.

Outro aspecto importante é a adsorção reversível de CO_2 pelo catalisador, na forma de carbonato de estrôncio (SrCO_3). Estes carbonatos superficiais são desorvidos como CO_2 a temperaturas mais altas, que por sua vez parecem estar relacionados com o teor de Ni^{2+} na amostra. O dopante “libera” o estrôncio para reagir com os carbonatos, enquanto que ele próprio atua na captura das moléculas de NO.

A Figura 3.6 mostra como varia conversão de NO a N_2 em função da massa do dopante pelo fluxo de NO que passa no reator. Os resultados deixam claro que o teor de níquel na amostra é fundamental para o processo catalítico. A temperatura que apresentou comportamento mais estável foi $450\text{ }^\circ\text{C}$, pois se tem uma conversão mais uniforme para todas as dopagens (apesar de não ser o mais eficiente).

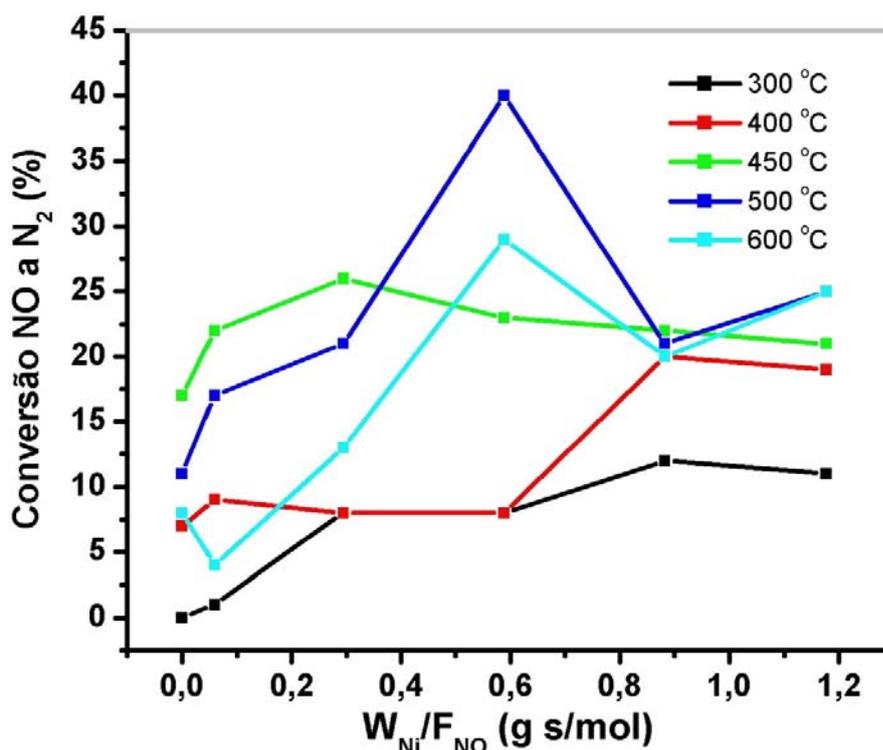


Figura 3.6 – Variação da conversão de NO em função da massa do catalisador e em diferentes temperaturas.

3.4.2 – Caracterização Estrutural do Sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ a curto e longo alcance

3.4.2.1 – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho, para as amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$, são ilustrados na Figura 3.7 (a-f). São observadas todas as vibrações devido aos estiramentos (Sn-O) e do grupo do estanato (SnO_3^{2-}) entre $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. As bandas dos grupos carbonatos são visíveis para todos os sistemas, sendo observadas em torno de 856 , 1090 e 1460 cm^{-1} . A intensidade destas bandas, em geral, aumentou depois da catálise, demonstrando que está havendo a formação de carbonato de estrôncio em todas as amostras estudadas. É difícil afirmar a presença de grupos nitrato e/ou NO na superfície do material apenas com a observação dos espectros de IV. Essas espécies são bastante voláteis e tendem a se desorver da superfície do catalisador facilmente. Outro fato é que suas bandas características são localizadas em regiões próximas as dos grupos carbonato e CO. A literatura [124, 125] diz que as espécies nitrato exibem bandas em torno de 1240 e 1385 cm^{-1} .

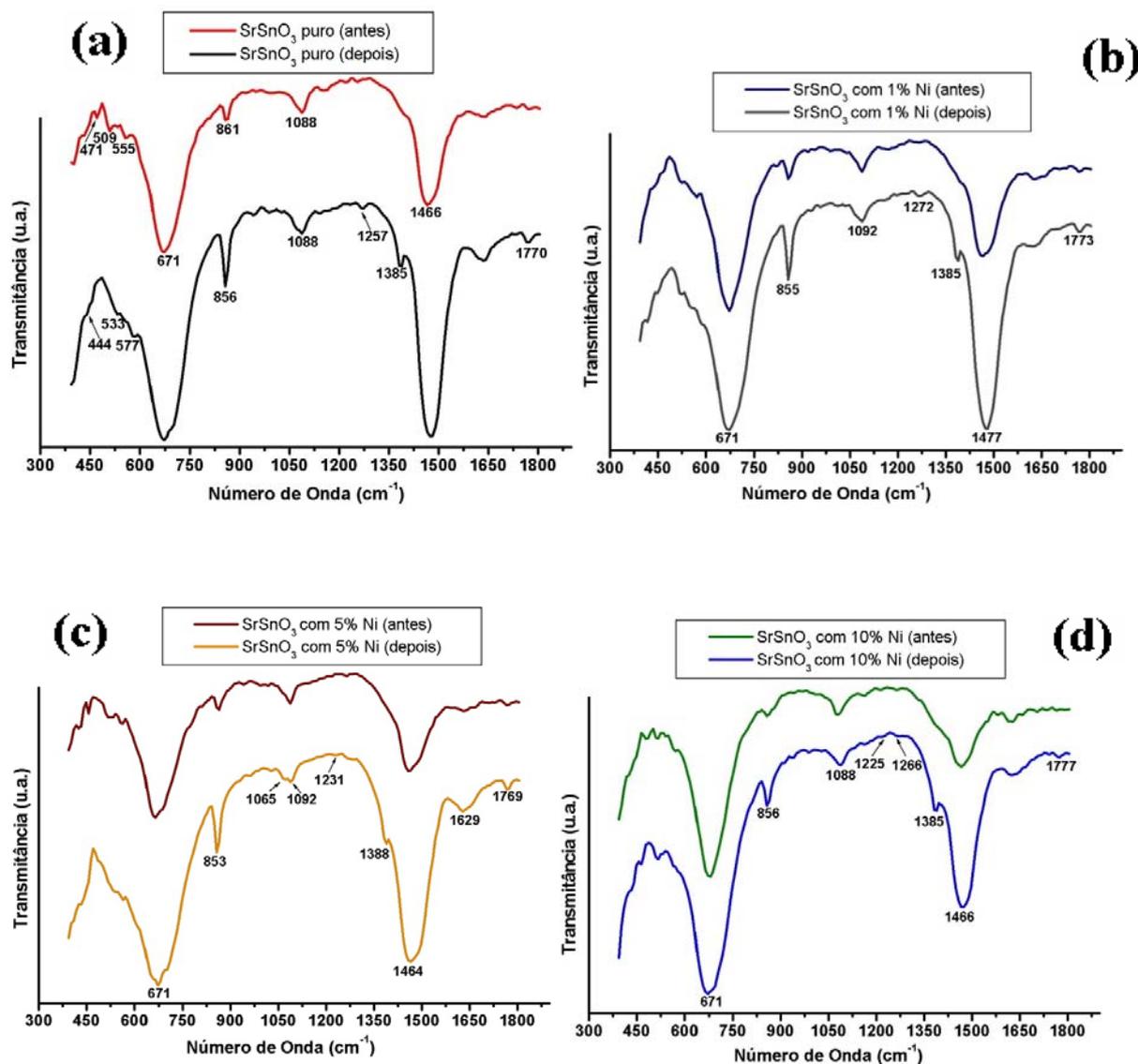


Figura 3.7 (a-d) – Espectros de absorção na região do infravermelho do $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ moído e calcinados a 700 °C, antes e depois dos testes catalíticos. (a) $x = 0$; (b) $x = 0,01$; (c) $x = 0,05$ e (d) $x = 0,10$.

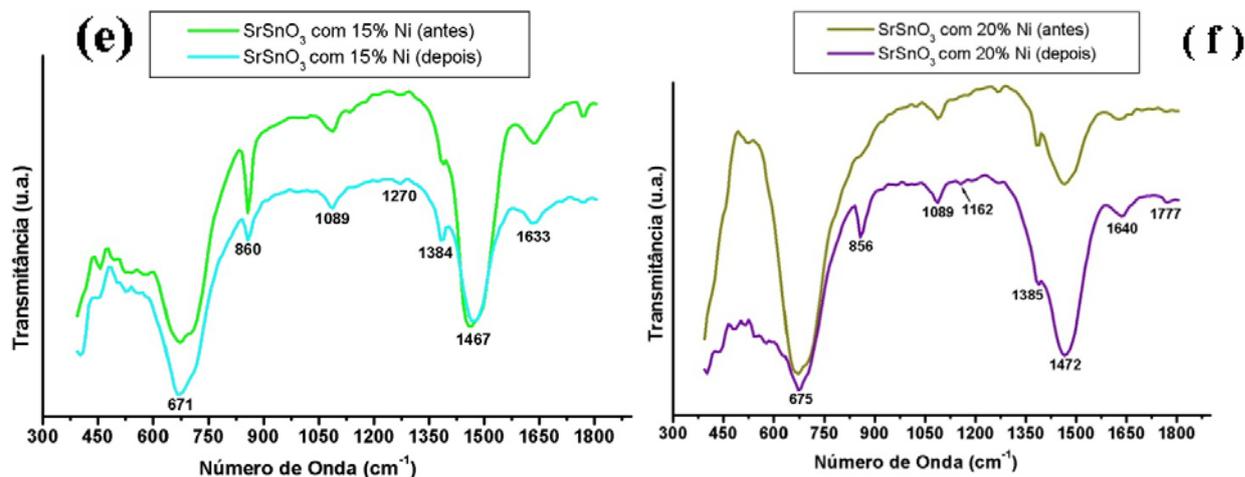


Figura 3.7 (e-f) – Espectros de absorção na região do infravermelho do Sr_{1-x}Ni_xSnO₃ moído e calcinados a 700 °C, antes e depois dos testes catalíticos. (e) x = 0,15 e (f) x = 0,2.

Os processos de moagem e eliminação prévia de carbono no material diminuem consideravelmente a quantidade de carbonatos após a calcinação. O espectro de infravermelho (Figura 3.8) para o sistema dopado com 10% de Ni²⁺ (com maior eficiência catalítica), observa-se a redução da intensidade das bandas na região dos grupos carbonatos. Esse fato revela que o modificador da rede (Sr²⁺), se encontra menos ligado a esses grupos antes do teste catalítico. Após a passagem do fluxo gasoso sobre a superfície do catalisador, ocorre a adsorção dos grupos CO e CO₂ no material, esses grupos são oxidados a carbonatos (CO₃²⁻), que por sua vez, se ligam fortemente aos Sr²⁺. A redução do NO a N₂ ocorre simultaneamente ao processo de oxidação (Equações 21-23).

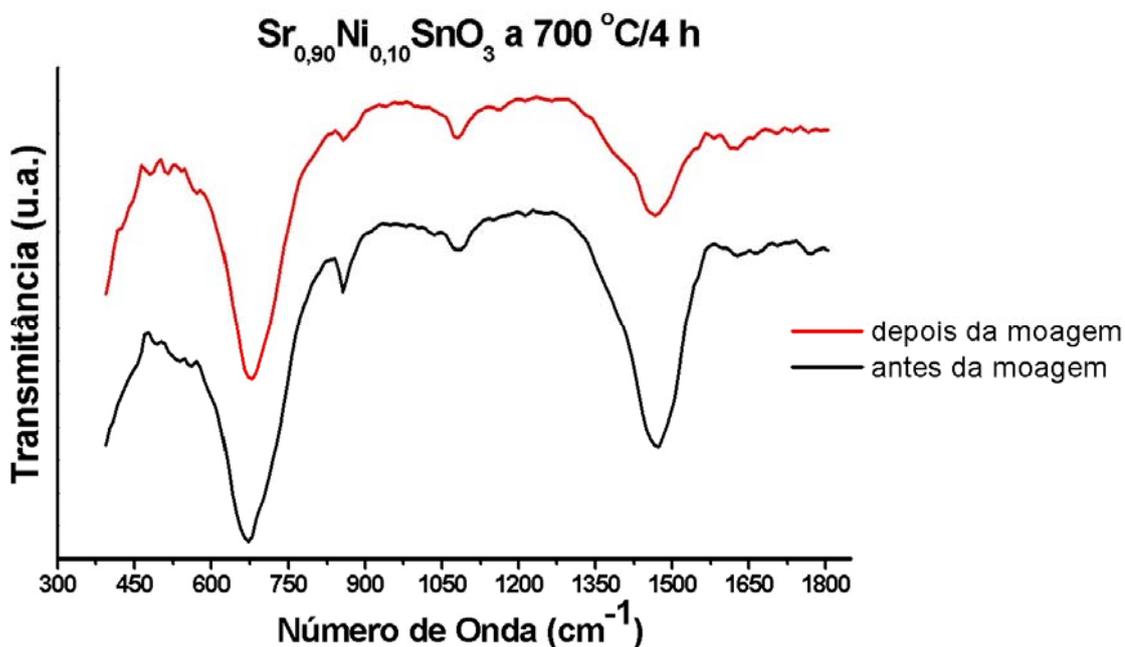


Figura 3.8 – Espectros de absorção na região do infravermelho do SrSnO_3 dopado com 10% de Ni^{2+} e calcinados a 700 °C/4 h, antes e após o processo de moagem.

3.4.2.2 – Espectroscopia Raman

Os espectros Raman (Figura 3.9 a-d) para o sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ calcinados a 700 °C após o processo de moagem, mostram mudanças no perfil das bandas com a inserção gradual do dopante. Fica claro nos espectros que a entrada do Ni^{2+} não ocorre apenas no lugar do Sr^{2+} , mas também na região do formador da rede, uma vez que a banda em torno de 550 cm^{-1} apresenta um deslocamento e um alargamento. Na região do modificador de rede (Figura 3.9 b), observa-se uma forte redução na intensidade dos picos, associada a um deslocamento para regiões de menor energia, para dopagem acima de 1 %.

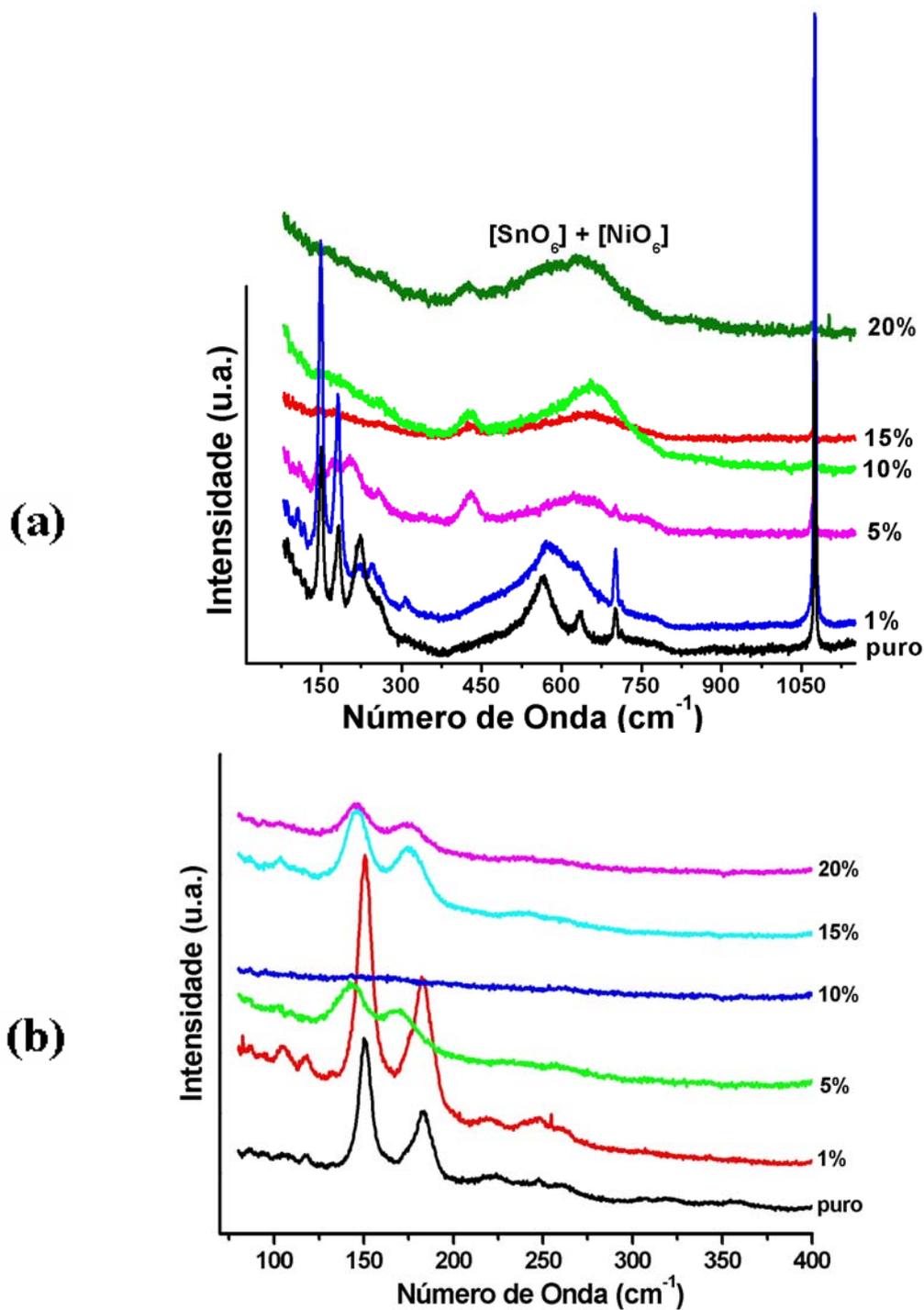


Figura 3.9 (a-b) – Espectros micro-Raman para amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ moídos em função da adição de Ni^{2+} , calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$. (a) Total ; (b) $0\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

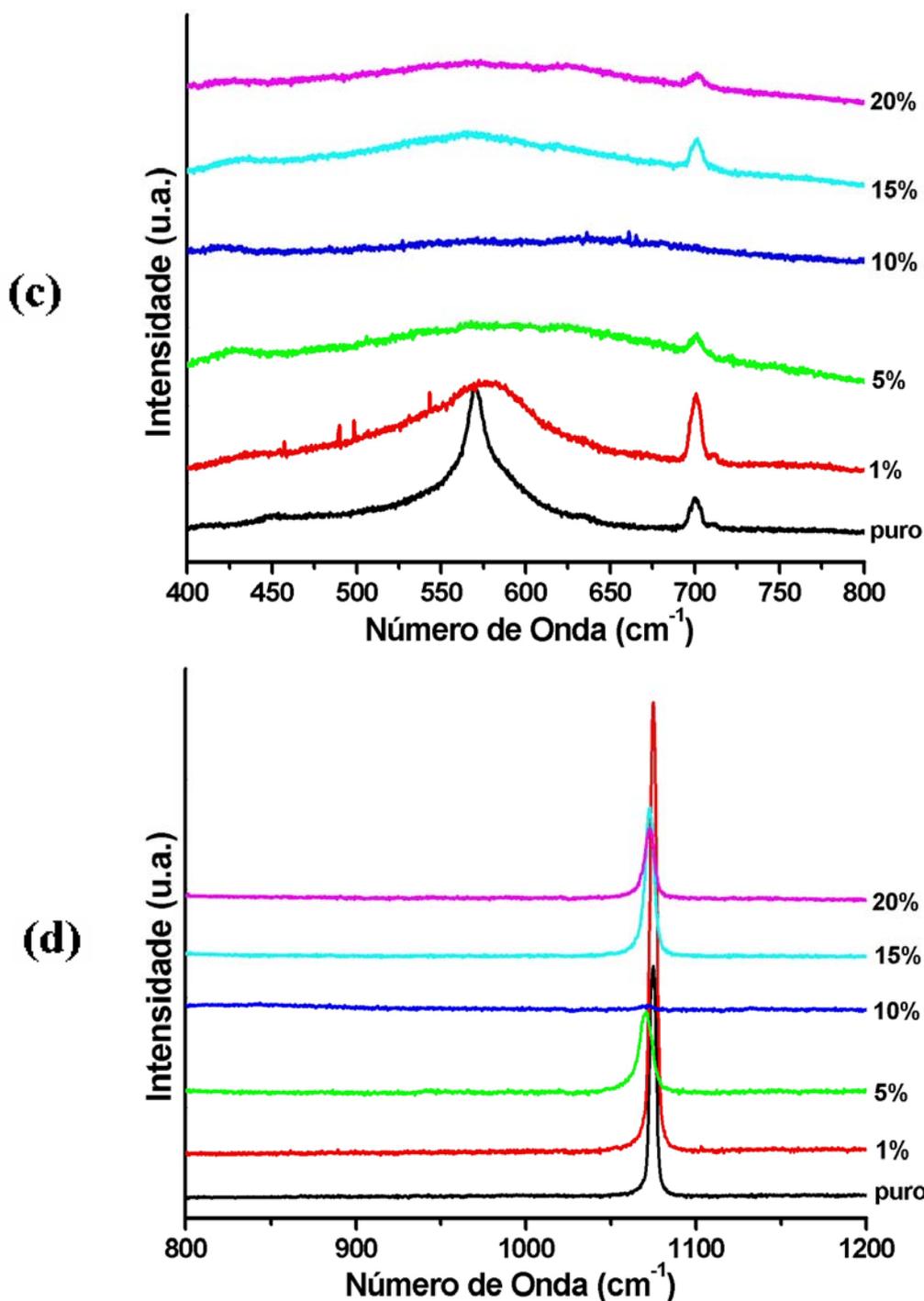


Figura 3.9(c-d) – Espectros micro-Raman para amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ moídos em função da adição de Ni^{2+} , calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$. (c) $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$; (d) $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$.

A partir da deconvolução (Figura 3.10 e Tabela 3.2) da região compreendida entre 400-750 cm^{-1} (modo torsional do SnO_3 em, aproximadamente, 570 cm^{-1}), pode-se fazer uma avaliação mais exata do que ocorre na estrutura após a entrada do dopante. Observam-se sensíveis mudanças nessa região. Isto pode ser relacionado a uma mudança na simetria a curto alcance, quando ocorre a inserção do Ni^{2+} .

No espectro da amostra pura, percebe-se que o pico de maior intensidade é na região de 570 cm^{-1} (SnO_6) com pequenas contribuições de outros picos, inclusive o de SnO_2 , em 634 cm^{-1} . À medida que se adiciona Ni^{2+} , há um deslocamento da banda de 570 cm^{-1} para valores de maior energia, com aumento da desordem, como indicado pelo alargamento dessas bandas em todas as porcentagens de dopante. Além disso, são observadas novas bandas, sugerindo que o Ni^{2+} está formando ligações nessa região, promovendo o surgimento de octaedros NiO_6 . De acordo com MINH et al [126], as bandas de absorção do espectro Raman referentes ao grupo NiO_6 são localizadas em 530 e 670 cm^{-1} . Essas bandas podem ser identificadas em todas as amostras dopadas.

Outro fator importante é o aumento da intensidade da banda atribuída ao rutilo (SnO_2) em 630 cm^{-1} (modo A_{1g}), à medida que o níquel é adicionado na estrutura. Assim como o resultado anterior, isso também indica que o níquel não está substituindo apenas o estrôncio, mas também o estanho, levando à sua precipitação.

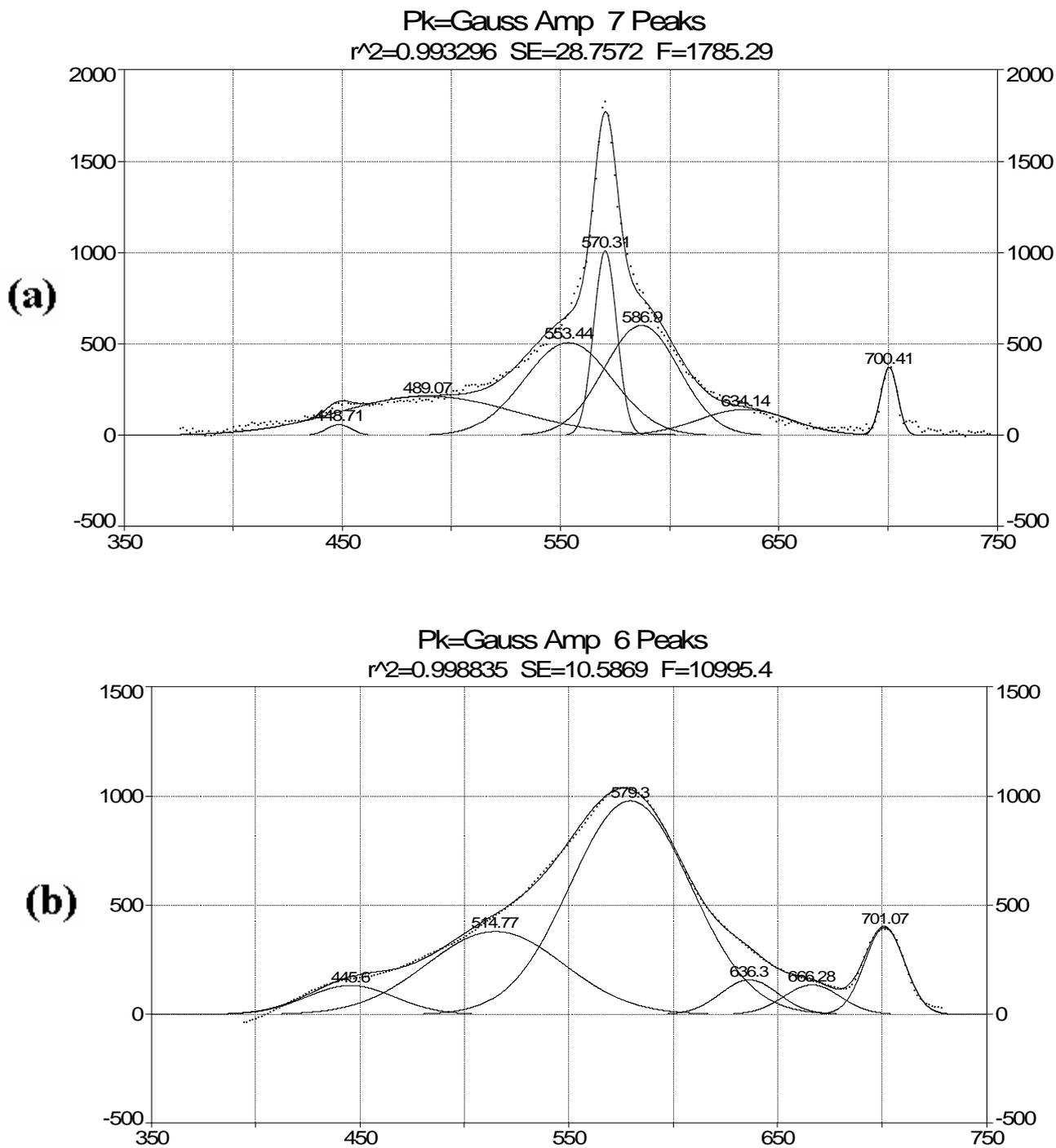


Figura 3.10 (a-b) – Deconvolução da região entre 400-750 cm^{-1} do espectro micro-RAMAN para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ moído e calcinados a 700 $^\circ\text{C}$, antes dos testes catalíticos. (a) $x = 0$ e (b) $x = 0,01$.

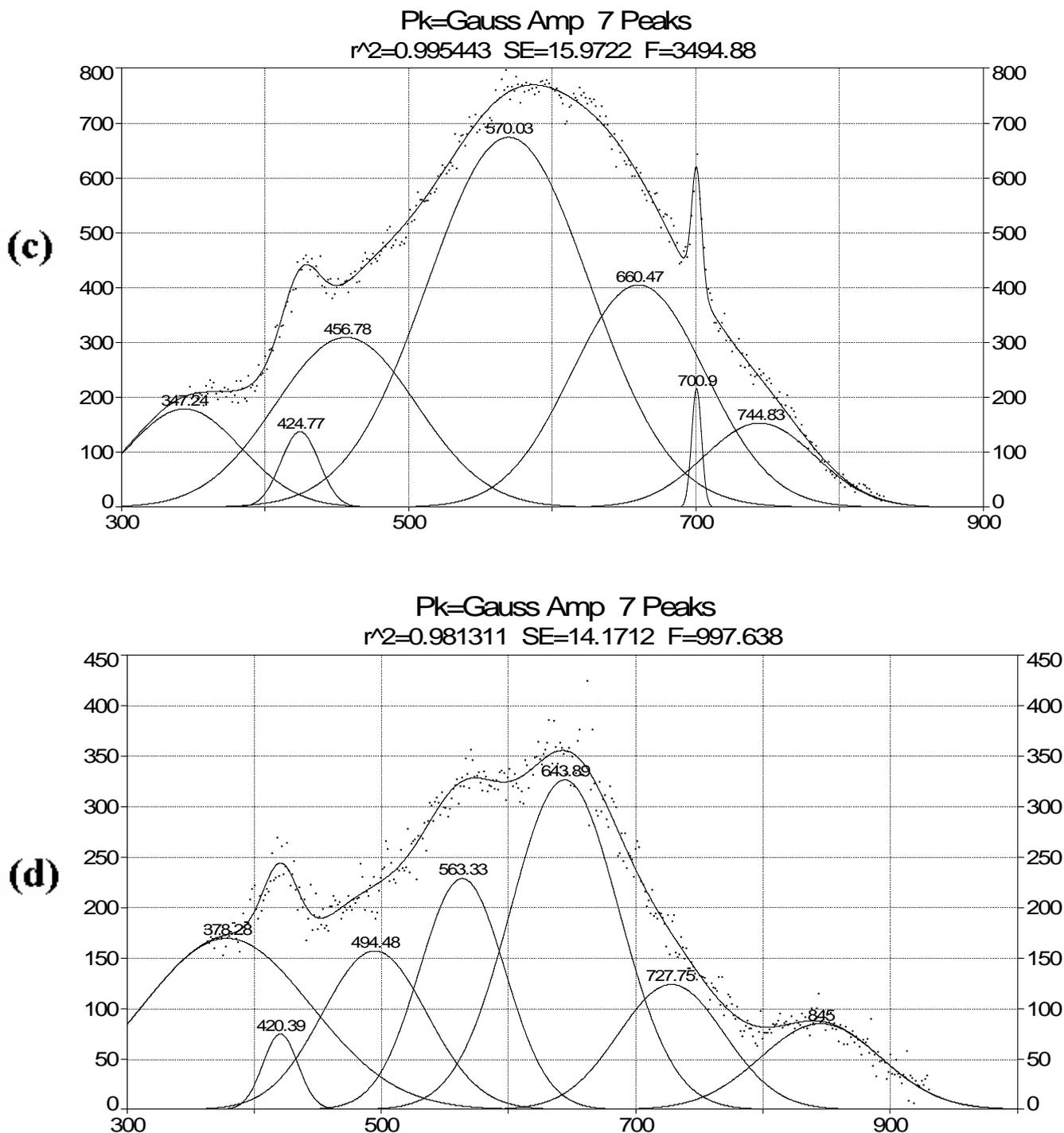


Figura 3.10 (c-d) – Deconvolução da região entre 400-750 cm^{-1} do espectro micro-RAMAN para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ moído e calcinados a 700 $^\circ\text{C}$, antes dos testes catalíticos. (c) $x = 0,05$ e (d) $x = 0,10$.

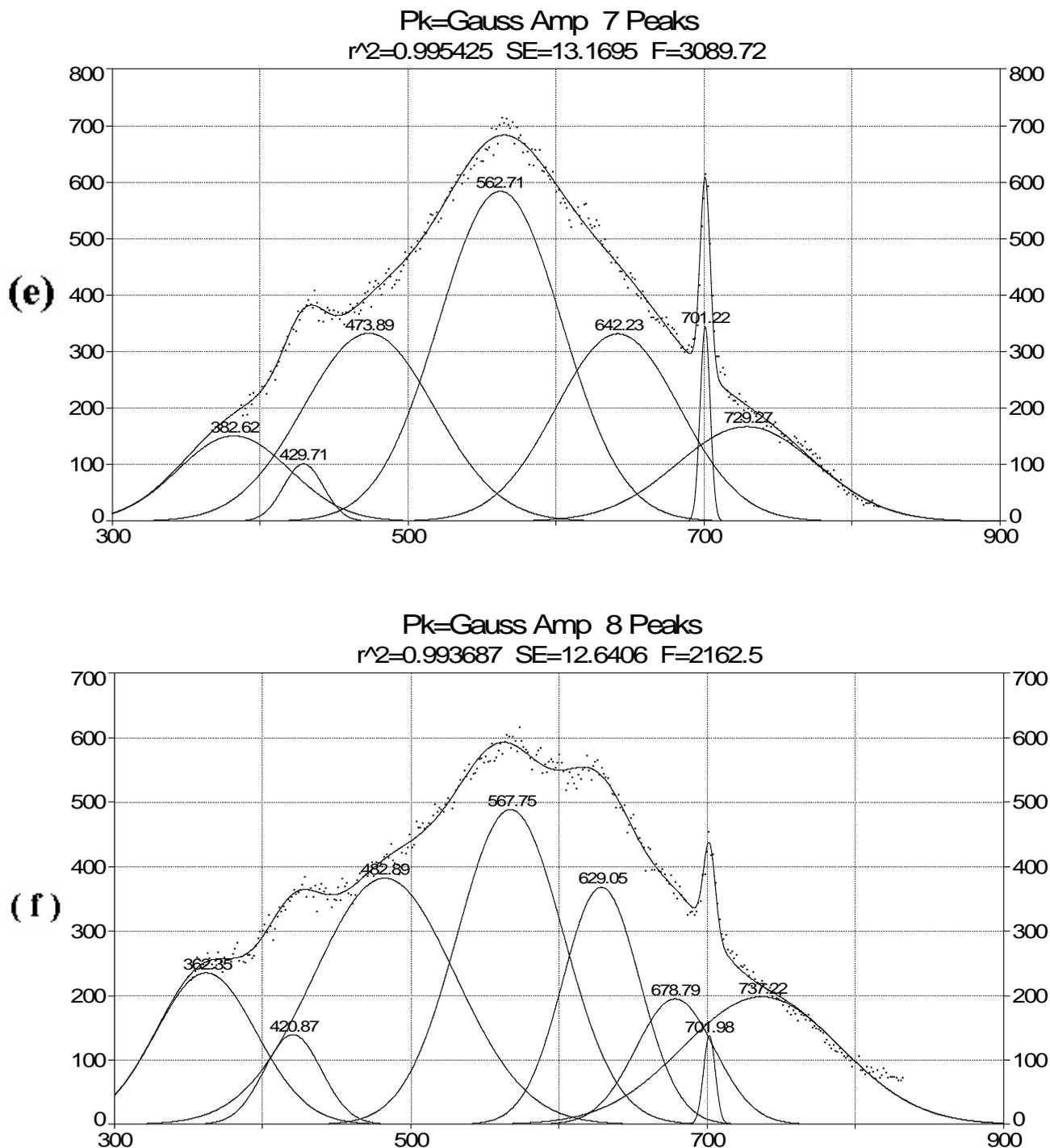
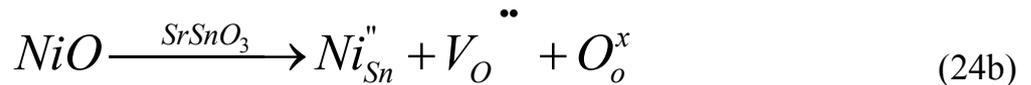
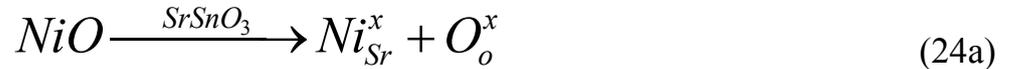


Figura 3.10 (e-f) – Deconvolução da região entre 400-750 cm^{-1} do espectro micro-RAMAN para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ moído e calcinados a 700 $^\circ\text{C}$, antes dos testes catalíticos. (e) $x = 0,15$ e (f) $x = 0,20$.

As notações de Krogër-Vink [7] para a substituição de Ni^{2+} por Sr^{2+} e Sn^{4+} são mostradas a seguir:



Da primeira substituição, podem ser gerados defeitos estruturais, pela diferença do caráter covalente. Por outro lado, a substituição do formador da rede acarreta mudança de coordenação do Sn^{4+} , tornando o $SnO_5 \cdot V_o$ ao mesmo tempo um doador e um acceptor de elétrons, dependendo do seu estado de oxidação.

Após os testes catalíticos (Figuras 3.11 e 3.12), verifica-se o aumento da intensidade da banda de SnO_2 , indicando que ocorre uma desestabilização da estrutura após a adsorção dos grupos NO e CO/CO₂.

É interessante notar na Tabela 3.2 que as amplitudes normalizadas da principal banda SnO_6 ($\sim 570 \text{ cm}^{-1}$) no $SrSnO_3$ puro e dopado com Ni^{2+} são iguais ou muito próximos a 1. Após a catálise, é verificado que a máxima amplitude se desloca para bandas de maior energia, referente ao NiO_6 ($\sim 670 \text{ cm}^{-1}$), e surgem outras bandas nas regiões acima de 600 cm^{-1} . Observa-se, ainda, um aumento na intensidade da banda em $\sim 425 \text{ cm}^{-1}$, também referente ao modo torsional do SnO_6 . No material puro, essa banda está localizada em 403 cm^{-1} , indicando a necessidade de uma maior energia para promover a excitação.

Não há diferenças significativas entre os espectros do $SrSnO_3$ puro e o dopado com 1% de Ni^{2+} , após os testes catalíticos. São observadas as mesmas bandas de absorção em ambos, porém com um pequeno deslocamento para maiores energias no sistema dopado. Comparado ao espectro Raman antes da catálise, observa-se um alargamento na banda em $\sim 570 \text{ cm}^{-1}$, indicando um aumento na desordem.

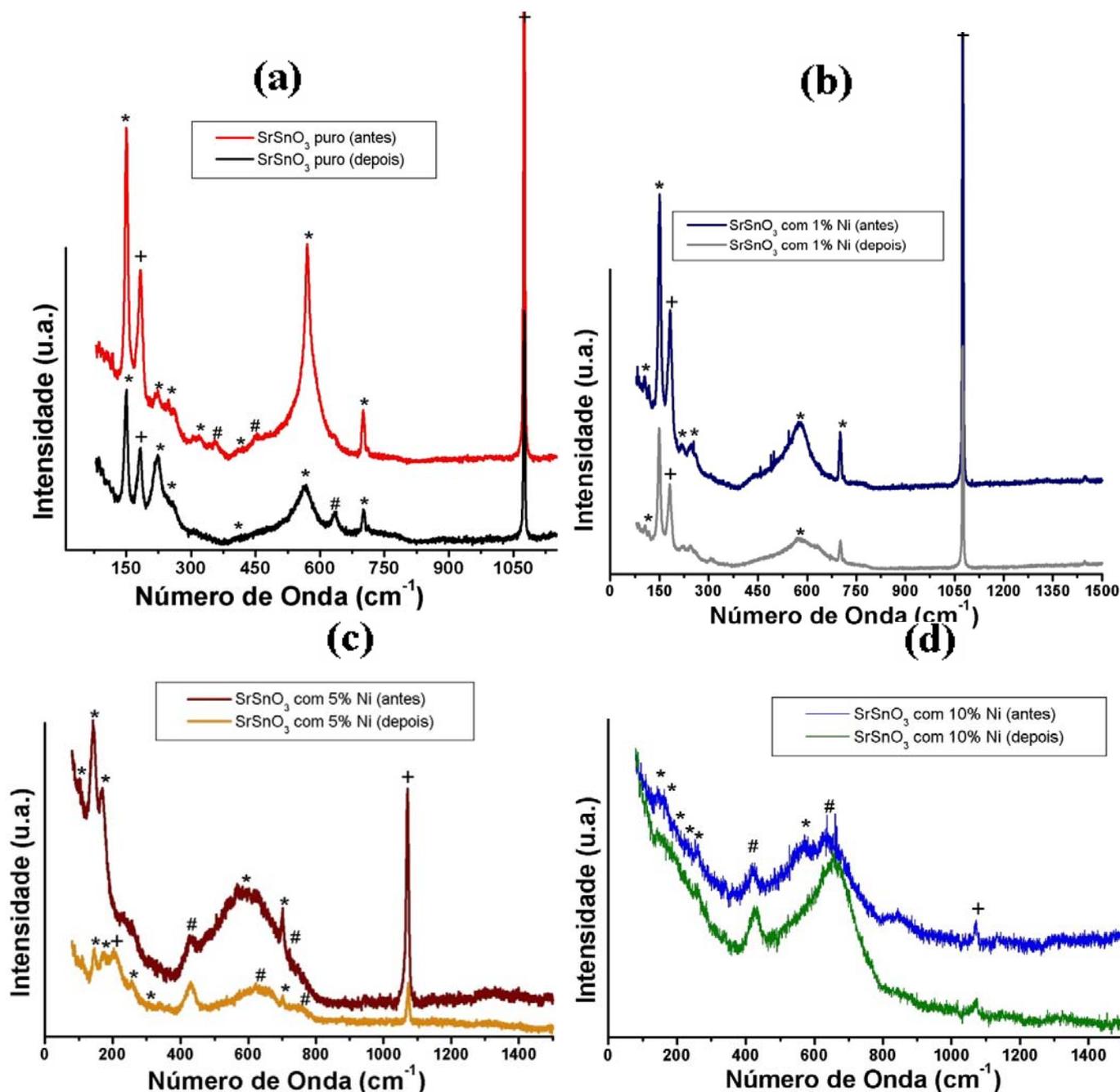


Figura 3.11 (a-d) – Espectros micro-RAMAN para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ moído e calcinados a 700 °C, antes e depois dos testes catalíticos. (a) $x = 0$; (b) $x = 0,01$; (c) $x = 0,05$ e (d) $x = 0,10$. (* SrSnO_3 , # SnO_2 , + SrCO_3).

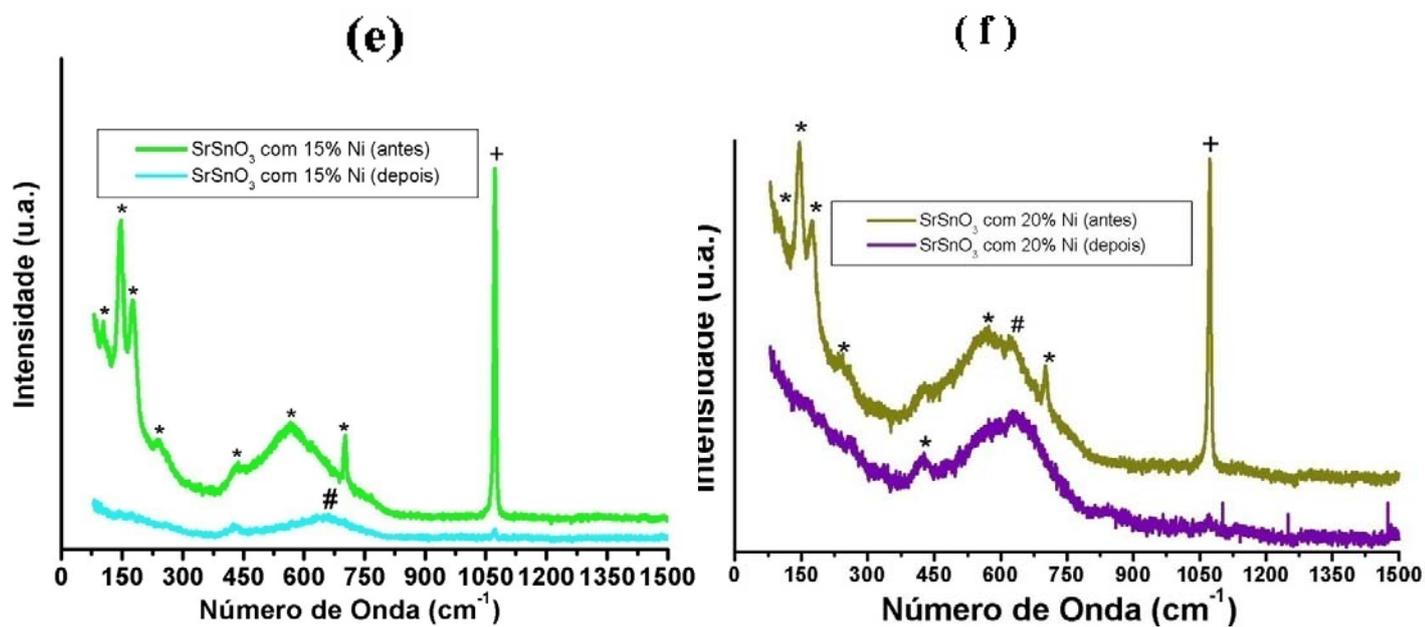


Figura 3.11 (e-f) – Espectros micro-RAMAN para os pós de Sr_{1-x}Ni_xSnO₃ moído e calcinados a 700 °C, antes e depois dos testes catalíticos. (e) x = 0,15 e (f) x = 0,20. (* SrSnO₃, #SnO₂, + SrCO₃).

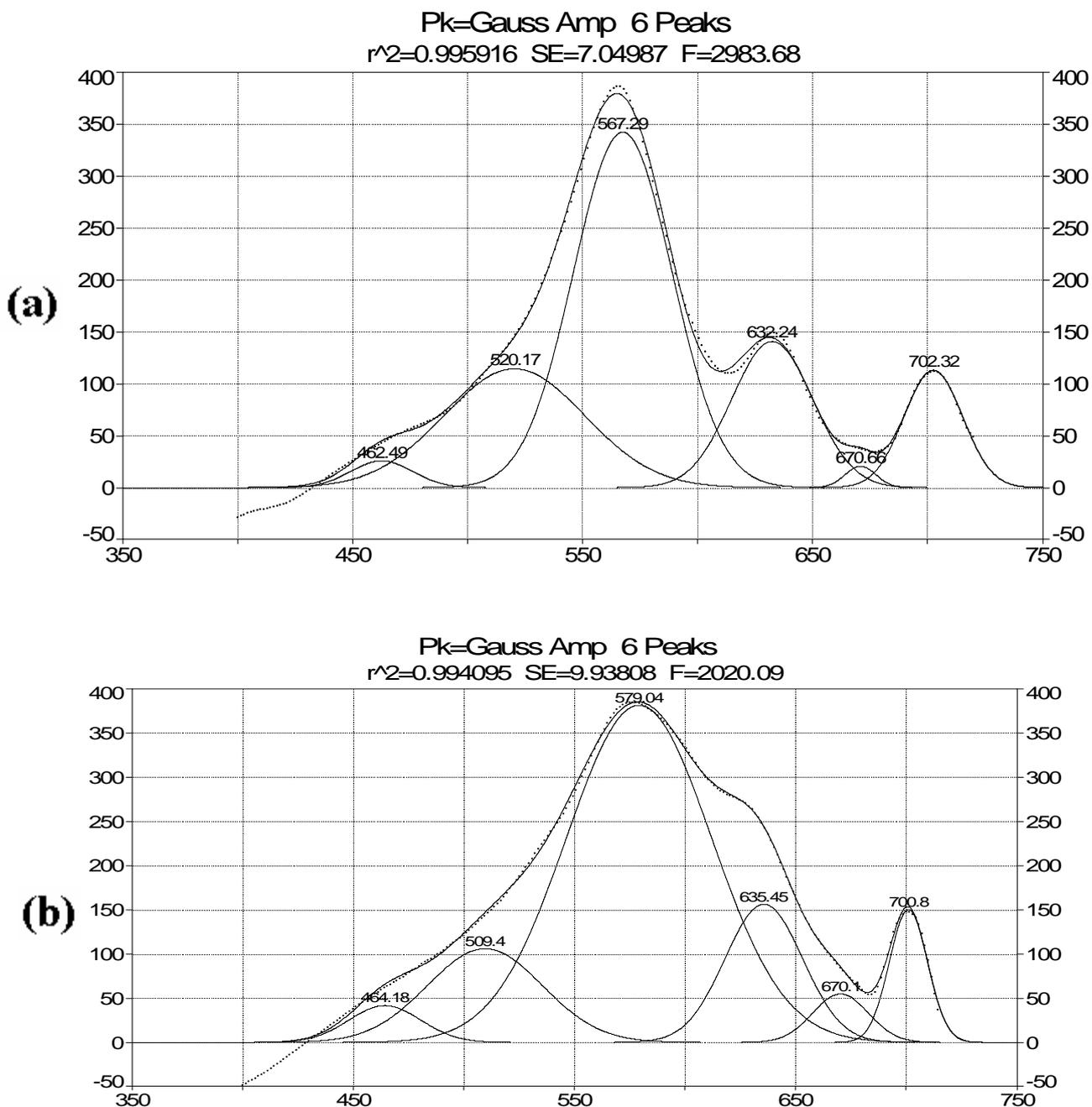


Figura 3.12 (a-b) – Deconvolução da região entre 400-750 cm^{-1} do espectro micro-RAMAN para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ moído e calcinados a 700 °C, depois dos testes catalíticos. (a) $x = 0$ e (b) $x = 0,01$.

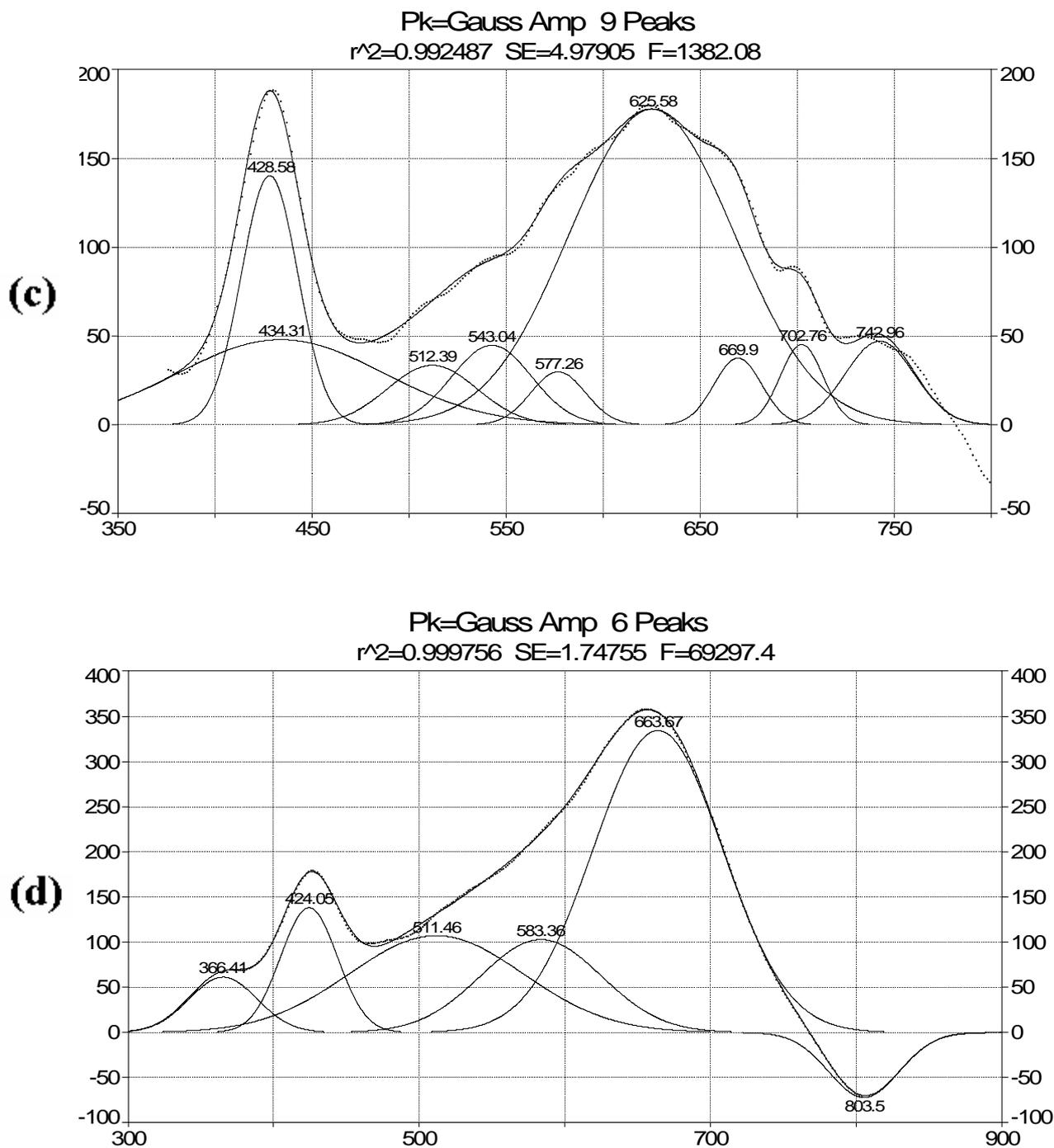


Figura 3.12 (c-d) – Deconvolução da região entre 400-750 cm⁻¹ do espectro micro-RAMAN para os pós de Sr_{1-x}Ni_xSnO₃ moído e calcinados a 700 °C, depois dos testes catalíticos. (c) x = 0,05 e (d) x = 0,10.

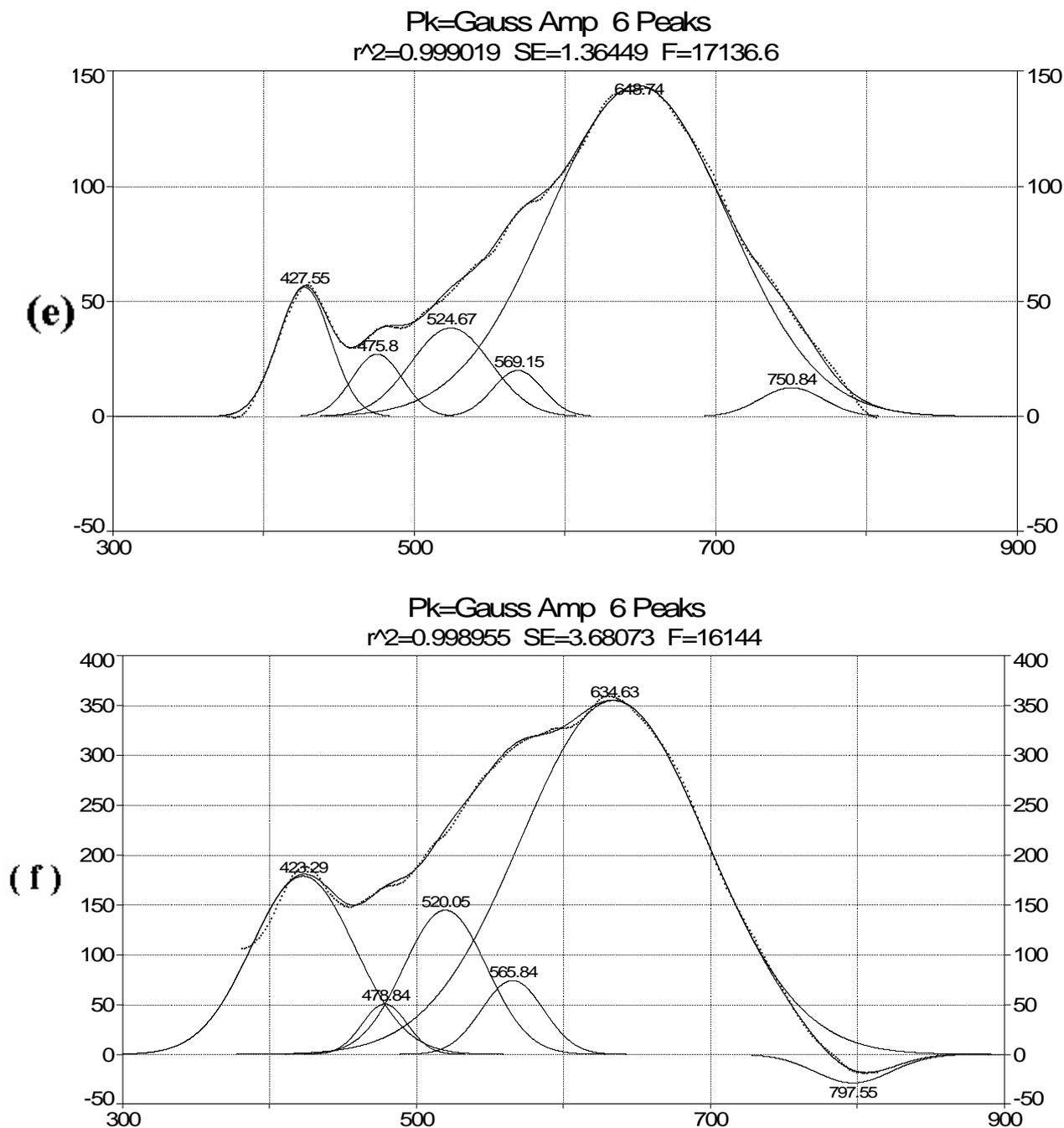


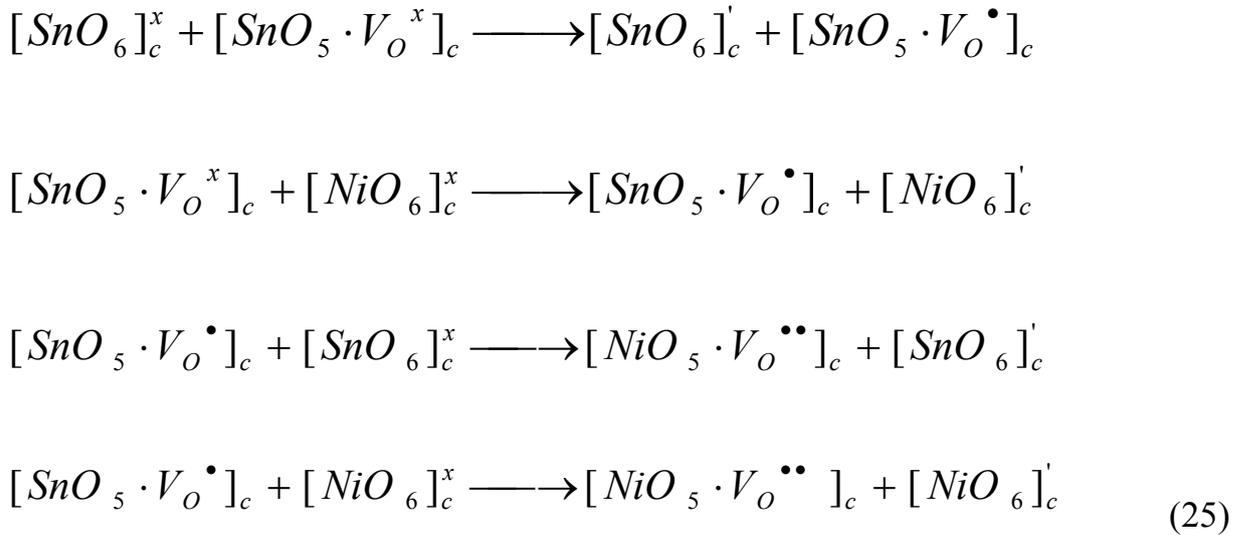
Figura 3.12 (e-f) – Deconvolução da região entre 400-750 cm^{-1} do espectro micro-RAMAN para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ moído e calcinados a 700 $^\circ\text{C}$, antes dos testes catalíticos. (e) $x = 0,15$ e (f) $x = 0,20$.

Tabela 3.2– Parâmetros Analíticos da região compreendida entre 400-750 cm^{-1} do $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ calcinado a 700 $^\circ\text{C}$, antes e depois dos testes catalíticos.

Dopante (%)	Antes da Catálise			Após a catálise		
	Banda (cm^{-1})	Amplitude Normalizada	FWHM (grau)	Banda (cm^{-1})	Amplitude Normalizada	FWHM (grau)
0	549,7	0,61	72,1	520,2	0,33	72,2
	570,4	1	11,5	567,3	1	50,5
	581,1	0,74	58,9	632,2	0,41	41,4
				702,3	0,33	29,9
1	452,4	0,19	71,5	509,4	0,28	61,3
	524,4	0,46	70,8	579,0	1	77,3
	580,0	1	59,4	635,4	0,41	41,3
				700,8	0,39	20,3
5	347,2	0,26	93,1	428,6	0,79	34,2
	424,8	0,20	31,1	434,3	0,27	125,3
	456,8	0,46	115,6	512,4	0,19	54,3
	570,0	1	132,7	543,0	0,25	48,6
	660,4	0,60	109,4	577,3	0,17	33,2
	700,9	0,32	8,04	625,6	1	100,1
	744,8	0,23	91,0	669,9	0,21	28,9
				702,8	0,25	26,0
			742,9	0,26	42,1	
10	378,3	0,52	156,3	366,4	0,18	55,1
	420,4	0,23	32,2	424,0	0,41	46,0
	494,5	0,48	96,7	511,5	0,32	140,7
	563,3	0,70	78,8	583,4	0,31	98,1
	643,9	1	100,2	663,7	1	104,9
	727,7	0,38	97,8			
	845,0	0,26	111,1			

15	382,6	0,26	88,6	427,5	0,39	40,9
	429,7	0,17	31,7	475,8	0,19	39,5
	473,9	0,57	104,2	524,7	0,27	62,4
	562,7	1	97,6	569,1	0,14	38,8
	642,2	0,57	98,3	648,7	1	140,5
	701,2	0,59	7,9			
	729,3	0,28	110,8			
20	362,3	0,48	80,2	423,3	0,50	82,4
	420,8	0,28	45,5	478,8	0,14	36,2
	482,9	0,78	112,3	520,1	0,41	66,5
	567,7	1	84,0	565,8	0,21	49,7
	629,0	0,75	61,2	634,6	1	149,1
	678,8	0,40	62,4			
	702,0	0,28	9,3			
737,2	0,41	125,2				

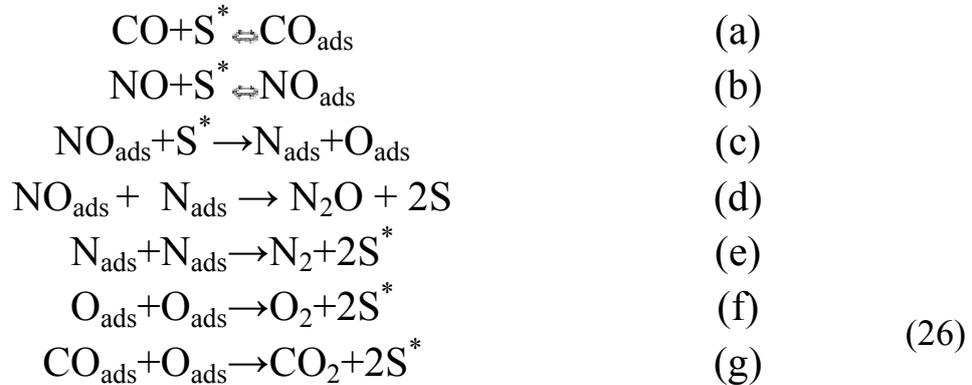
A partir de 5% de Ni^{2+} ocorrem mudanças perceptíveis no espectro Raman. O fato mais importante é o decréscimo da intensidade da banda de SnO_6 (em $\sim 570 \text{ cm}^{-1}$), enquanto a banda NiO_6 ($\sim 670 \text{ cm}^{-1}$) permanece com uma alta intensidade. Isso indica o $\text{SnO}_6/\text{SnO}_5$ é o sítio ativo que captura as moléculas de NO. O complexo $\text{SnO}_5\text{V}_\text{O}$ pode atuar tanto como ácido ou base de Lewis, dependendo do seu estado de oxidação, Equação (25).



onde: c é o complexo

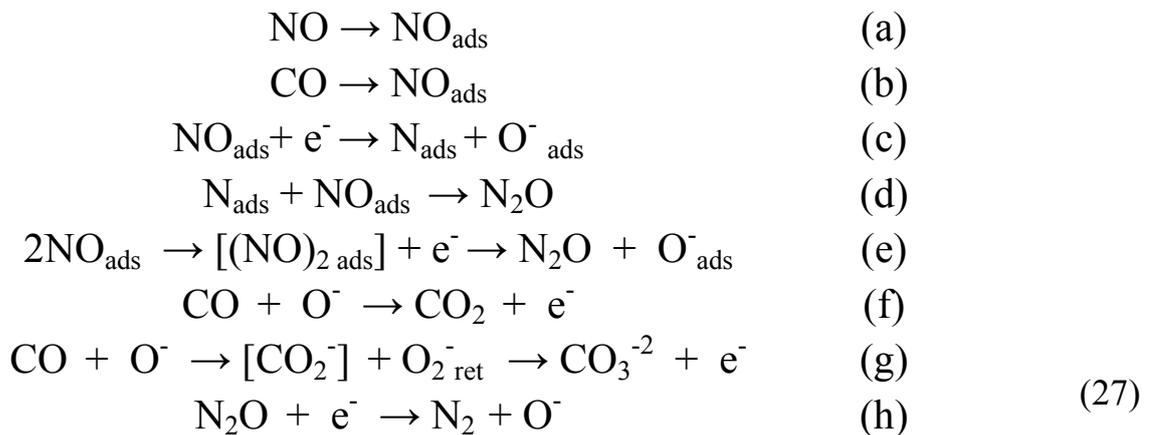
Com a adição de níquel, ocorre uma maior desordem a curto alcance, devido ao fato de dois diferentes cátions ocuparem um mesmo sítio. Os defeitos formados são apresentados na Equação 25. Pode ser observado que o Sn^{4+} forma poliedros coordenados por 5 oxigênios, além do poliedro usual coordenado por 6 oxigênios. Como consequência, são formadas regiões de ordem-desordem, com dois tipos de coordenação para os íons estanho, com a formação de clusters. Além disso, as vacâncias de oxigênio podem acontecer com três cargas diferentes: o estado $[SnO_5 \cdot V_O^x]_{complexo}$, o qual doa elétrons e é relativamente neutro na rede (estado doador), o estado $[SnO_5 \cdot V_O^{\bullet\bullet}]_{complexo}$, o qual captura elétron e é duplamente positivo com respeito à rede (estado receptor) e o estado $[SnO_5 \cdot V_O^\bullet]_{complexo}$, simplesmente ionizado (estado receptor e doador). Portanto, as vacâncias de oxigênio não podem ser vistas isoladamente, e sim determinando a formação de diferentes complexos catiônicos, que geram regiões ordem-desordem [127].

O mecanismo para a redução de NO a N₂ na presença de CO, é em maior parte, descrito pela literatura [122], como apresentado na Equação 26.



onde: S* é a superfície ativada.

No entanto, BOCCUZZI et al [125], descreveram um mecanismo que leva em consideração a formação de carbonatos após a adsorção de CO em zeólitas de Cu suportado por TiO₂ (Equação 27).



No SrSnO_3 dopado com Ni^{2+} , o mecanismo de captura das moléculas de NO se dá através das espécies descritas anteriormente (Figura 3.13). Acreditamos que a espécie $[\text{SnO}_5 \cdot V_{\text{O}}^{\bullet}]_{\text{complexo}}$ doa um elétron para o NO, levando à formação do NO^- , que, de acordo com a literatura [102, 125] é a espécie mais ativa para a decomposição do NO. Como consequência, é formada a espécie $[\text{SnO}_5 \cdot V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]_{\text{complexo}}$.

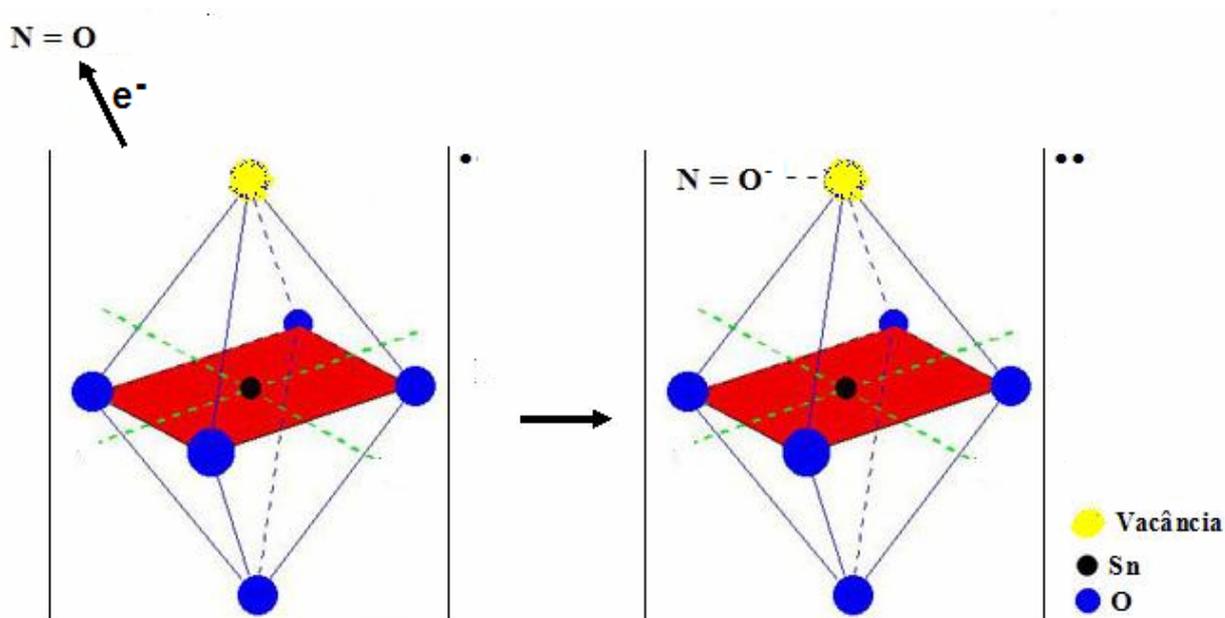


Figura 3.13 – Processo de adsorção do NO no cluster SnO_5 .

A Figura 3.14 resume o processo de redução de NO a N_2 na presença de CO. É importante ressaltar que o processo de moagem para produzir partículas com elevada área superficial, seguida de eliminação prévia de carbono, com tratamento em atmosfera oxidante de O_2 é fundamental para facilitar a adsorção do CO/ CO_2 no estrôncio.

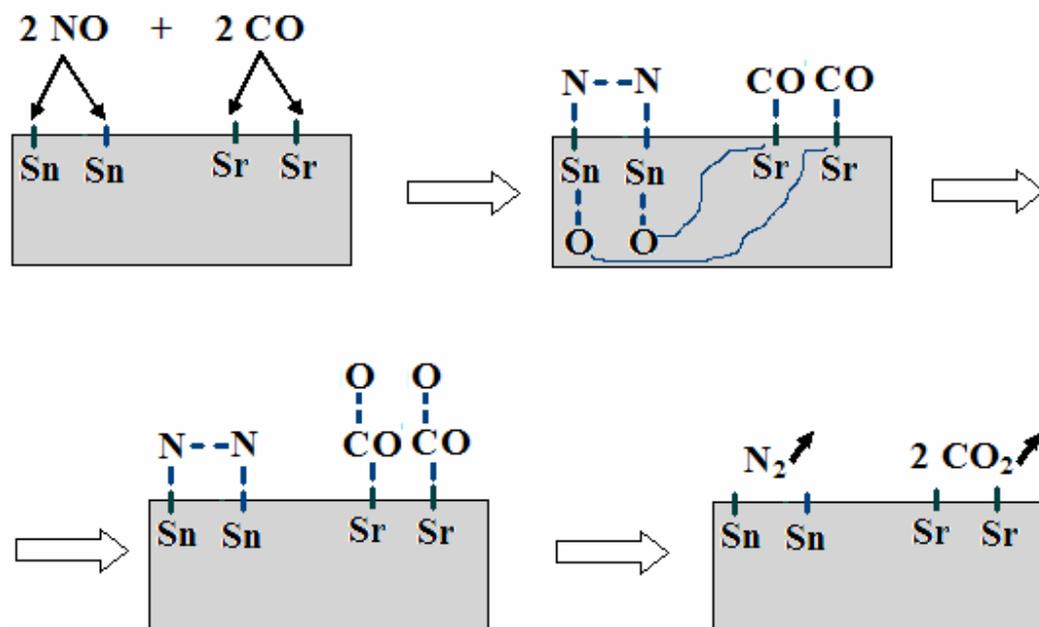


Figura 3.14 – Mecanismo da Redução de NO a N₂ na presença de CO/CO₂ sobre SrSnO₃.

Sendo assim, o Ni²⁺ é o responsável pela geração das vacâncias de oxigênio, ao substituir o estanho. Por outro lado, diminui a formação de carbonato de estrôncio, facilitando a adsorção de CO/CO₂, que sofrem oxidação após se ligarem ao oxigênio da rede, dando origem aos grupos carbonatos (CO₃²⁻). Os espectros micro-RAMAN não indicam a adsorção dos grupos carbonatos a curto alcance após os testes catalíticos, mas se percebe a formação de novas fases SnO₂, consequência da entrada do dopante na região do formador.

Além disso, as vacâncias de oxigênio facilitam a difusão do oxigênio, levando ao processo de oxidação do CO e do CO₂, e conseqüentemente, à redução do NO a N₂. A desordem a curto alcance, associada ao potencial catalítico do sistema SrSnO₃:Ni são os principais responsáveis pela boa eficiência na redução do NO e na adsorção do CO/CO₂.

3.4.2.3 – Difração de Raios X

Os difratogramas de raios-X das amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ ($x = 0$ a $0,2$) calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$, antes e depois dos testes catalíticos, são apresentados na Figura 3.15 (a-f). É observada a formação de fases secundárias, de cassiterita (SnO_2 tetragonal) e carbonato de estrôncio (SrCO_3), sendo este último já observado nos resultados de infravermelho. Foi observado um aumento na quantidade da fase carbonato de estrôncio após os testes catalíticos, corroborando com os resultados obtidos pelo IV, e demonstrando que a formação de SrCO_3 ocorre a curto e longo alcance na estrutura do estanato de estrôncio.

O aumento na intensidade dos picos relativos à cassiterita (SnO_2) pode confirmar que o Ni^{2+} está também entrando no lugar do formador da rede (estanho), forçando esse último a precipitar na forma de óxido. Em relação ao pico da perovskita, não é observada uma mudança significativa no perfil do difratograma.

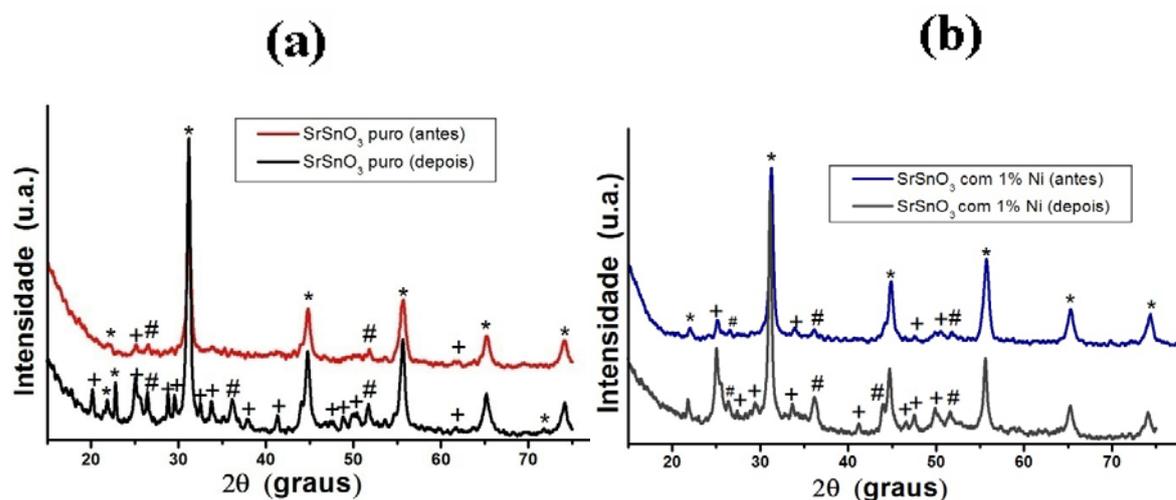


Figura 3.15 (a-b) – Difratograma de raios X para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ moído e calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$, antes e depois dos testes catalíticos. (a) $x = 0$ e (b) $x = 0,01$. (* SrSnO_3 , # SnO_2 , + SrCO_3).

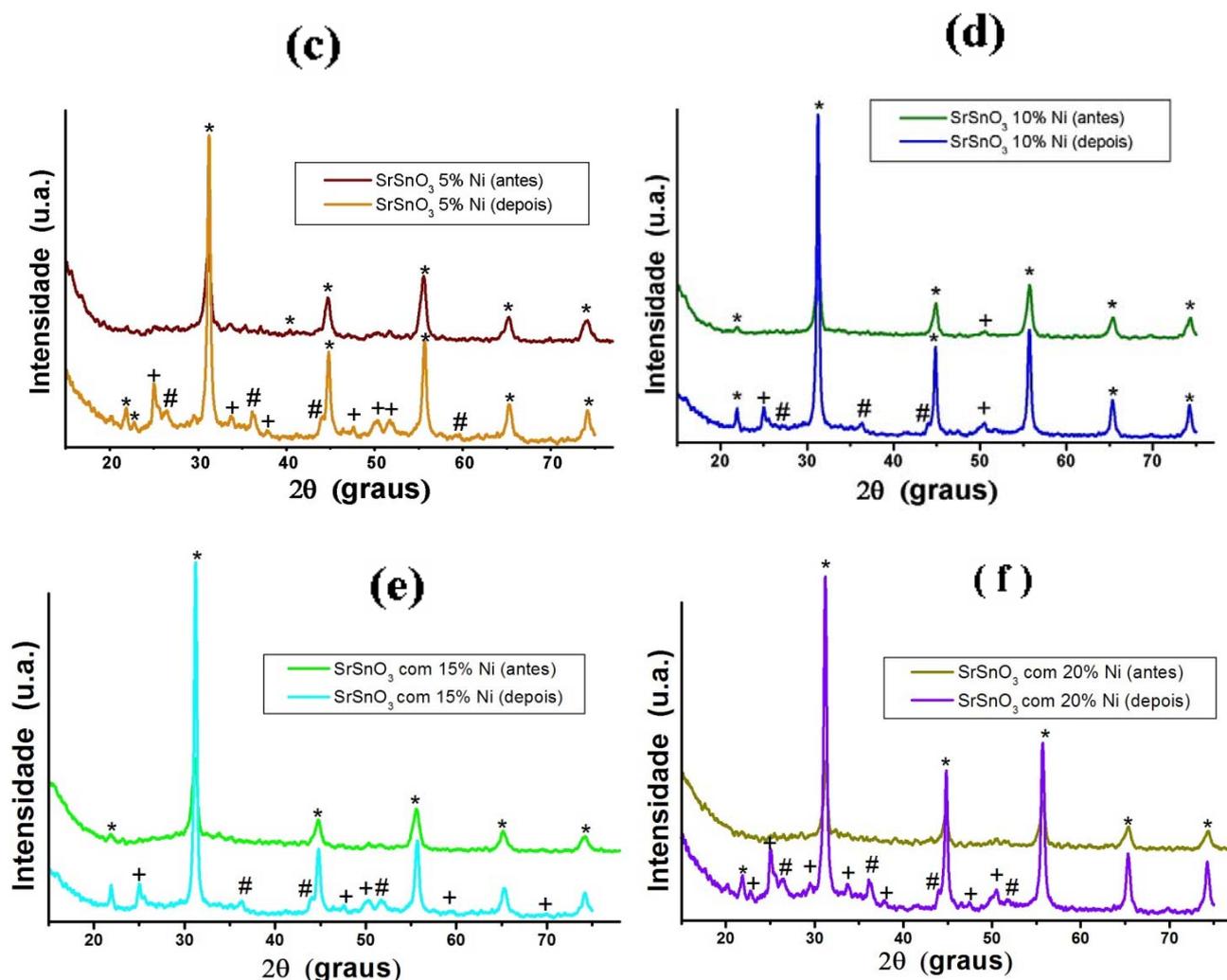


Figura 3.15 (c-f) – Difratoograma de raios X para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ moído e calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$, antes e depois dos testes catalíticos. (c) $x = 0,05$; (d) $x = 0,10$; (e) $x = 0,15$ e (f) $x = 0,2$. (* SrSnO_3 , # SnO_2 , + SrCO_3).

3.4.3 – Caracterização Morfológica dos pós do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$

As morfologias das amostras após tratamento térmico a $700\text{ }^\circ\text{C}$ antes e depois dos testes catalíticos estão apresentadas nas Figuras 3.16 (a-b). Os resultados indicam que não houve mudanças na morfologia. A distribuição no tamanho das partículas diminuiu em comparação com as amostras não moídas. De forma geral, se tem pequenas partículas até 150 nm .

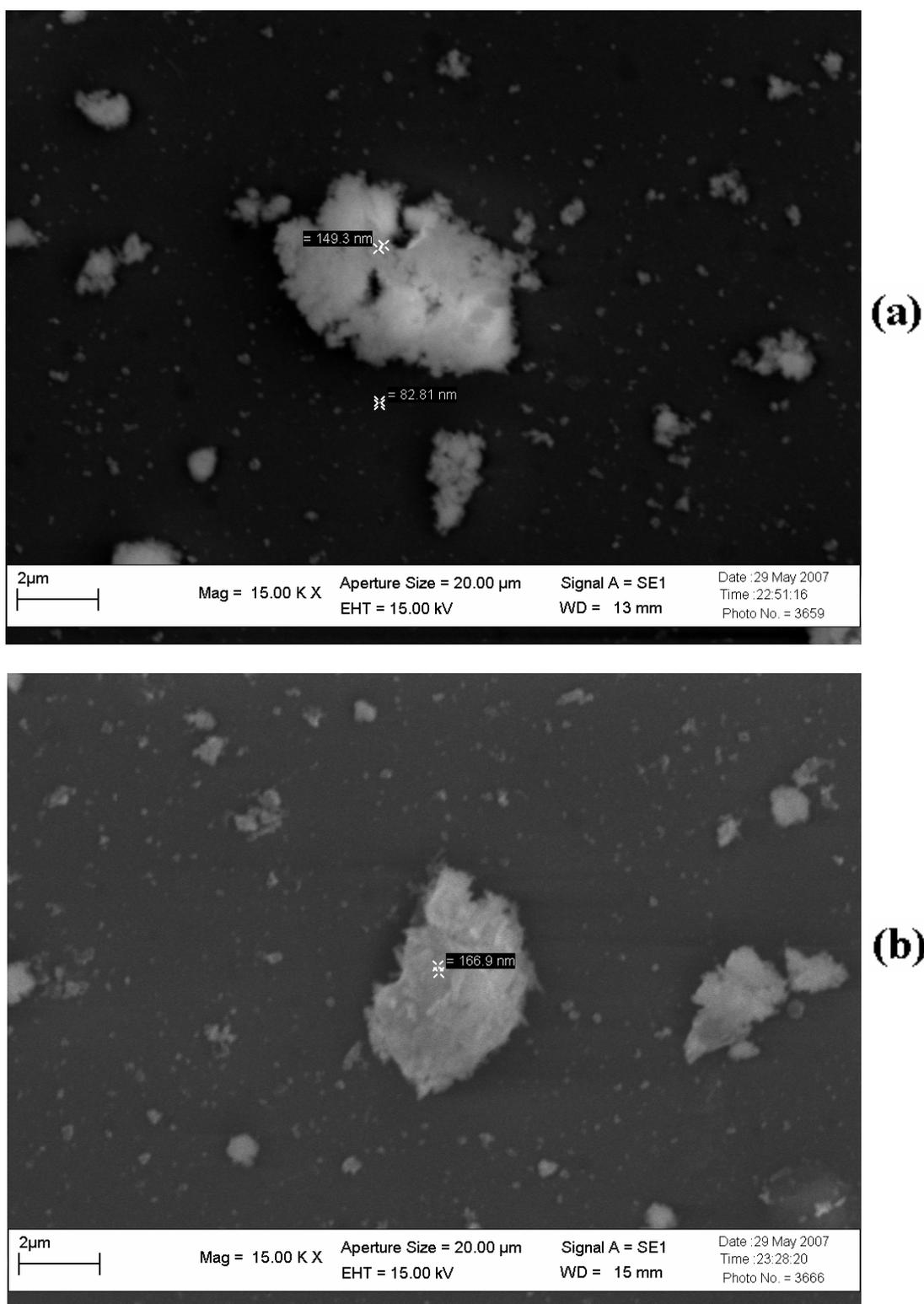


Figura 3.16 – Fotomicrografia dos pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$; (a) antes e (b) depois dos testes catalíticos. $x = 0,05$.

3.5 – CONCLUSÕES

O metaestanoato de estrôncio (SrSnO_3) tipo-perovskita se mostrou um forte candidato ao processo catalítico de redução de NO em presença de CO.

O sistema SrSnO_3 foi dopado com níquel II, atuando como modificador da rede no lugar do estrôncio, porém os espectros micro-RAMAN indicam que houve a entrada do dopante no lugar do formador de rede (Sn^{4+}), criando o sítio ativo para captura das moléculas de NO. Por outro lado, o modificador da rede apresentou alta seletividade por grupos carbonatos, como confirmado nos testes padrões de DRX e nos espectros IV.

O material se mostrou promissor no processo de redução de NO, conseguindo conversões maiores do que outras perovskitas (manganitas de lantânio) obtidas por métodos convencionais e com maior valor agregado para a industrialização, levando-se em conta o alto preço das terras raras.

Os resultados das fotomicrografias indicam que o material se mostrou inalterado morfologicamente após os testes catalíticos, e que o processo de moagem de alta energia promoveu a formação de partículas com ótimo tamanho para a aplicação na catálise heterogênea.

A desordem do material provocada pelo dopante a curto e longo alcance, associada às vacâncias de oxigênio são os responsáveis pelo potencial catalítico do sistema $\text{SrSnO}_3:\text{Ni}$ e, conseqüentemente, pela boa eficiência na redução do NO e na adsorção do CO/ CO_2 .

Sugestões para Trabalhos Futuros

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ① Otimizar o processo de eliminação prévia de carbono, afim de diminuir fases secundárias;
- ② Suportar o catalisador em Al_2O_3 ou TiO_2 ;
- ③ Fazer estudo cinético e termodinâmico do processo;
- ④ Investigar, através de refinamento Rietveld, o sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$.

Referências Bibliográficas

3.6 – Referências Bibliográficas

- [1] K.I. Zamaraev, “Catalytic science and technology for environmental issues.” *Catalysis Today* 35; 3, 1997.
- [2] C. B. Rodella, “Preparação e Caracterização de Catalisadores de V₂O₅ Suportados em TiO₂”. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001. Tese de Doutorado.
- [3] S. M. de Lima, “Preparação e aplicação de óxidos tipo perovskita La_{1-x}Ce_xNiO₃ e La_{1-x}Ca_xNiO₃ para obtenção de gás de síntese a partir do metano”. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006. Tese de Doutorado.
- [4] L. Marchetti, L. Forni, “Catalytic combustion of methane over perovskites.” *Applied Catalysis B: Environmental* 15; 179, 1998.
- [5] Q. Jing, H. Lou, J. Fei, Z. Hou, X. Zheng, “Syngas production from reforming of methane with CO₂ and O₂ over Ni/SrO–SiO₂ catalysts in a fluidized bed reactor.” *International Journal of Hydrogen Energy* 29; 1245, 2004.
- [6] S. L. González-Cortés, J. Orozco, B. Fontal, “Oxidative transformation of methane on 1.5 mol% Sr²⁺/La₂O₃-supported nickel catalysts.” *Applied Catalysis A: General* 213; 259, 2001.
- [7] X. Zhang, A. B. Walters, M. A. Vannice, “NO decomposition and reduction by CH₄ over Sr/La₂O₃.” *Applied Catalysis B: Environmental* 7; 321, 1996.

[8] S. Ponce, M.A. Peña, J. L. G. Fierro, "Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites." *Applied Catalysis B: Environmental* 24; 193, 2000.

[9] S. Park, H. S. Song, Heon-Jin Choi, J. Moon, "NO decomposition over the electrochemical cell of lanthanum stannate pyrochlore and YSZ composite electrode." *Solid State Ionics* 175; 625, 2004.

[10] J. Kirchnerova and D. Klvana, "Synthesis and characterization of perovskite catalysts." *Solid State Ionics* 123; 307, 1999.

[11] A.L. Sauvet, J.T.S. Irvine, "Catalytic activity for steam methane reforming and physical characterisation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$." *Solid State Ionics* 167; 1, 2004.

[12] A.-L. Sauvet, J. Fouletier, F. Gaillard and M. Primet, "Surface Properties and Physicochemical Characterizations of a New Type of Anode Material, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$, for a Solid Oxide Fuel Cell under Methane at Intermediate Temperature." *Journal of Catalysis* 209; 25, 2002.

[13] S. J. Lee, J. H. Jun, Seung-Hwan Lee, K. J. Yoon, T. H. Limb, Suk-W Namb, Seong-Ahn Hongb, "Partial oxidation of methane over nickel-added strontium phosphate." *Applied Catalysis A: General* 230; 61, 2002.

[14] P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, M. Faticanti, L.Lisi, G. Minelli, I. Pettiti, P. Porta, G. Russo, M. Turco, " AMnO_3 (A = La, Nd, Sm) and $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskites as combustion catalysts: structural, redox and catalytic properties." *Applied Catalysis B: Environmental* 24; 243, 2000.

- [15] L. A. Isupova, G. M. Alikina, S. V. Tsybulya, N. N. Boldyreva, G. N. Kryukova, I. S. Yakovleva, V. P. Isupov, V. A. Sadykov, "Real structure and catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ perovskites." *International Journal of Inorganic Materials* 3; 559, 2001.
- [16] K. Omata, N. Nukui, T. Hottai, Y. Showa, M. Yamada, "Strontium carbonate supported cobalt catalyst for dry reforming of methane under pressure." *Catalysis Communications* 5; 755, 2004.
- [17] G. Valderrama, M. R. Goldwasser, C. U. de Navarro, J. M. Tatibouet, J. L. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat, F. Martýnez, "Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides." *Catalysis Today* 107–108; 785, 2005.
- [18] Florina-Corina Buciuman, F. Patcas, Jean-Christophe Menezos, J. Barbier, T. Hahn, Hans-Günther Lintz, "Catalytic properties of $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,2}\text{MnO}_3$ (A = Sr, Ba, K, Cs) e $\text{LaMn}_{0,8}\text{B}_{0,2}\text{O}_3$ (B = Ni, Zn, Cu) 1. Oxidation of hydrogen and propene." *Applied Catalysis B: Environmental* 35; 175, 2002.
- [19] Florina-Corina Buciuman, F. Patcas, Jean-Christophe Menezos, J. Barbier, T. Hahn, Hans-Günther Lintz, "Catalytic properties of $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,2}\text{MnO}_3$ (A = Sr, Ba, K, Cs) e $\text{LaMn}_{0,8}\text{B}_{0,2}\text{O}_3$ (B = Ni, Zn, Cu) 2. Reduction of nitrogen oxides in the presence of oxygen." *Applied Catalysis B: Environmental* 35; 149, 2001.
- [20] Y. Liu, H. Zheng, J. Liu, T. Zhang, "Preparation of high surface area $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A = Ba, Sr or Ca) ultra-fine particles used for CH_4 oxidation." *Chemical Engineering Journal* 89; 213, 2002.

- [21] S. Upadhyay, Om Parkash, D. Kumar, "Solubility of lanthanum, nickel and chromium in barium stannate." *Materials Letters* 49; 251, 2001.
- [22] Y. Cesteros, R. Fernández, J. Estellé, E. Salagre, F. Medina, J.E. Sueiras, J. L. G. Fierro, "Characterization and catalytic properties of several La/Ni and Sr/Ni solids." *Applied Catalysis A: General* 152; 249, 1997.
- [23] K. K. Hansen, E. M. Skou, H. Christensen, and T. Turek, "Perovskites as Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Propene: Relationship between Solid State Properties and Catalytic Activity." *Journal of Catalysis* 199; 132, 2001.
- [24] N. Gunasekaran, N. Bakshi, C.B. Alcock, J.J. Carberry, "Surface characterization and catalytic properties of perovskite type solid oxide solutions, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{BO}_3$ (B = Cr, Mn, Fe, Co or Y)." *Solid State Ionics* 83 (1996) 145- 150.
- [25] J. Rynkowski, P. Samulkiewicz, A.K. Ladavos, P.J. Pomonis, "Catalytic performance of reduced $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ perovskite-like oxides for CO_2 reforming of CH_4 ." *Applied Catalysis A: General* 263; 1, 2004.
- [26] H. Lian, M. Jia, W. Pan, Y. Li, W. Zhang, D. Jiang, "Gold-base catalysts supported on carbonate for low-temperature CO oxidation." *Catalysis Communications* 6; 47, 2005.
- [27] H. Falcon, M.J. Martýnez-Lope, J. A. Alonso, J. L. G. Fierro, "Large enhancement of the catalytic activity for CO oxidation on hole doped (Ln, Sr)NiO₃ (Ln = Pr, Sm, Eu) Perovskites." *Solid State Ionics* 131; 237, 2000.

- [28] R. Ran, X. Wu, C. Quan, D. Weng, "Effect of strontium and cerium doping on the structural and catalytic properties of PrMnO₃ oxides." *Solid State Ionics* 176; 965, 2005.
- [29] W. J. Moon, J. H. Yiu, G. M. Choi, "Selective gas CO detection of SnO₂-Zn₂SnO₄ composite gas sensor." *Sensors and Actuators B* 80; 21, 2001.
- [30] J. H. Yiu, G. M. Choi, "Selective CO gas detection of Zn₂SnO₄ gas sensor." *Journal of Electroceramics*, 8; 249, 2002.
- [31] T. Wang, X.M. Chen and X.H. Zheng, Dielectric Characteristics and Tunability of Barium Stannate Titanate Ceramics, *Journal of Electroceramics*, 11; 173, 2003.
- [32] N. Yasuda, H. Ohwa, K. Arai, M. Iwata and Y. Ishibashi, "Effect of hydrostatic pressure in barium titanate stannate solid solution Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O₃." *Journal of Materials Science Letters* 16; 1315, 1997.
- [33] Xiaoyong Wei, Yujun Feng, Xing Wan and Xi Yao, "Dielectric properties of barium stannate titanate ceramics under bias field." *Ceramics International* 30; 1397, 2004.
- [34] Xiaoyong Wei, Yujun Feng, Xing Wan and Xi Yao, "Evolution of dielectric relaxation of barium stannate titanate ceramics." *Ceramics International* 30; 1401, 2004.

- [35] F. J. Berry, P. Wynn, J. Jiang, S. Mørup, “Formation of perovskite-related structures CaMO_3 (M = Sn, Ti) by mechanical milling.” *Journal of Materials Science* 36; 3637, 2001.
- [36] V. Jayaraman, G. Mangamma, T. Gnanasekaran e G. Periaswami, “Evaluation of BaSnO_3 and $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Sn})\text{O}_3$ solid solutions as semiconductor sensor materials”. *Solid State Ionics* 86-88; 1111, 1996.
- [37] M. Licheron, G. Jouarf e E. Hussona, “Characterization of BaSnO_3 Powder Obtained by a Modified Sol-Gel Route”. *Journal of the European Ceramic Society* 17; 1453, 1997.
- [38] S.V. Manorama, C.V. Gopal Reddy e V.J. Rao, “X-ray photoelectron spectroscopic studies of noble metal-incorporated BaSnO_3 based gas sensors”. *Applied Surface Science* 174; 93, 2001.
- [39] J. Cerdà, J. Arbiol, G. Dezanneau, R. Díaz e J.R. Morante “Perovskite-type BaSnO_3 powders for high temperature gas sensor applications”. *Sensors and Actuators B* 84; 21, 2002.
- [39] U. Lampe, J. Gerblinger e H. Meixner, “Carbon-monoxide sensors based on thin films of BaSnO_3 ”. *Sensors and Actuators B* N-25; 657, 1995.
- [40] Om. Parkash, D. Kumar, K. K. Srivastav e R. K. Dwivedi, “Electrical Conduction Behaviour of Cobalt Substituted BaSnO_3 ”. *Journal of Materials Science* 36; 5805, 2001.

- [41] M. D. Águas, L. Morris e I. P. Parkin, "Self-Propagating Solid State Routes to BaSnO₃; Investigation of Gas Sensing Properties". *Journal of Materials Science* 37; 375, 2002.
- [42] C. V. Gopal Reddy, S. V. Manorama e V. J. Rao, "Preparation and Characterization of Barium Stannate: Application as a Liquefied Petroleum Gas Sensor". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 12; 137, 2001.
- [43] J. Cerdà, J. Arbiol, R. Diaz, G. Dezanneau e J.R. Morante, "Synthesis of perovskite-type BaSnO₃ particles obtained by a new simple wet chemical route based on a sol-gel process." *Materials Letters* 56; 131, 2002.
- [44] A.-M. Azad, "Fine-tuning of Temperature Coefficients of Capacitance (TCC) and Dielectric Constant (TCK) of Mg₂SnO₄ via Second Phase Addition". *Journal of Materials Science* 36; 3909, 2001.
- [45] A. A. Al-Shahrani, "Sintering behavior and thermal property of Mg₂SnO₄". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 16; 193, 2005.
- [46] A.-M. Azad, M. Hashim, S. Baptist, A. Badri e A.U. Haq, "Phase Evolution and Microstructural Development in Sol-Gel Derived MSnO₃ (M = Ca, Sr and Ba)". *Journal of Materials Science* 35; 5475, 2000.
- [47] A.-M. Azad, L. L. W. Shyan, T. Y. Pang e C. H. Nee, "Microstructural Evolution in MSnO₃ Ceramics Derived via Self-Heat-Sustained (SHS) Reaction Technique". *Ceramics International* 26; 685, 2000.

- [48] A.-M. Azad, L.J. Min e M.A. Alim, “Mg₂SnO₄ Ceramics: II – Electrical Characterization”. *Ceramics International*, 27; 335, 2001.
- [49] G. Pfaff, “Synthesis of magnesium stannates by thermal decomposition of peroxo-precursors”. *Thermochimica Acta*, 237; 83, 1994.
- [50] R. Ostrick, M. Fleischer, H. Meixner, “High-Temperature Hall Measurements on BaSnO₃ Ceramics.” *J. Am. Ceram. Soc.* 80; 2153, 1997.
- [51] A.-M. Azad e L.J. Min, “Mg₂SnO₄ Ceramics: I – Synthesis-Processing-Microstructure Correlation”. *Ceramics International*, 27; 325, 2001.
- [52] Base de Dados – Materiais Cerâmicos - Perovskitas. Disponível em <http://www.engr.sjsu.edu/WofMatE/Structure.htm> - Acesso em 10/07/2005.
- [53] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*. John Wiley & Sons, New York, 1971.
- [54] O. A. G. Perez, “Estudos Estruturais a Baixas Temperaturas em Compostos com Estrutura Perovskita”. Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP - 2000. Tese de Doutorado.
- [55] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*. John Wiley & Sons, 2 ed. New York, 1976.
- [56] J. B. Goodenough, “Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites”. *Report on Progress in Physics*. 67; 1915, 2004.

[57] M.A. Green, K. Prassides, P. Day and D.A. Neumann, "Structure of the $n = 2$ and $n = \infty$ member of the Ruddlesden-Popper series, $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}$." *International Journal of Inorganic Materials*, 2; 35, 2000.

[58] H.D. MEGAW, "Crystal Structure of Double Oxides of the Perovskite Type". *The Proceedings of the Physical Society*, 58, 10, 1946.

[59] Achim. J. Mueller, "Synthese und Charakterisierung von Stannat-Keramiken für die Verwendung als Hochleistungswerkstoff". *Dissertation zur Erlangung des Grades des Doktors der Naturwissenschaften der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III Chemie, Pharmazie und Werkstoffwissenschaften der Universität des Saarlandes*. Saarbrücken 2003.

[60] C.P. Udawatte, M. Kakihana, M. Yoshimura. "Low temperature synthesis of pure SrSnO_3 and the $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{SnO}_3$ solid solution by the polymerized complex method". *Solid State Ionics* 128; 217, 2000.

[61] M. Glerup, K.S. Knight and F. W. Poulsen, "High temperature structural phase transitions in SrSnO_3 perovskite." *Materials Research Bulletin* 40; 507, 2005.

[62] E. H. Mountstevens, S. A. T. Redfern and J. P. Attfield, "Order-disorder octahedral tilting transitions in SrSnO_3 perovskite." *Physical Review B* 71; 220102 (R), 2005

[63] E. H. Mountstevens, S. A. T. Redfern, J. P. Attfield, "Cation-size control of structural phase transitions in tin perovskites." *Journal of Physics, Condensed Matter* 15; 8315, 2003.

[64] Y. Marinova, "Study of Solid Solutions, with Perovskite Structure, for Application in the Field of the Ceramic Pigments". *J. European Ceram. Society*, 23: 213, 2003

[65] B. J. Kennedy, C. J. Howard and B. C. Chakoumakos, "Phase transitions in perovskite at elevated temperatures - a powder neutron diffraction study". *J. Phys.: Condens. Matter* 11; 1479, 1999.

[66] K.S. Knight, "Structural phase transitions, oxygen vacancy ordering and protonation in doped BaCeO₃: results from time-of-flight neutron powder diffraction investigations". *Solid State Ionics* 145; 275, 2001.

[67] C. J. Howard, R. L. Withers, Z. Zhang, K. Osaka, K. Kato and M. Takata, "Space-group symmetry for the perovskite Ca_{0.3}Sr_{0.7}TiO₃". *J. Phys.: Condens. Matter* 17; 459, 2005.

[68] S. K. Mishra, R. Ranjan, D. Pandey and H. T. Stokes, "Resolving the controversies about the 'nearly cubic' and other phases of Ca_{0.3}Sr_{0.7}TiO₃ (0 ≤ x ≤ 1): I. Room temperature structures". *J. Phys.: Condens. Matter* 18; 1885, 2006.

[69] H. Mizoguchi, Hank W. Eng, and P. M. Woodward, "Probing the Electronic Structures of Ternary Perovskite and Pyrochlore Oxides Containing Sn⁴⁺ or Sb⁵⁺". *Inorganic Chemistry* 43; 1667, 2004.

[70] A.-M. Azad, N.C. Hon, "Characterization of BaSnO₃ - Based Ceramics – Part 1. Synthesis, Processing and Microstructural Development", *Journal of Alloys and Compounds* 270; 95, 1998.

[71] A.-M. Azad, L. L. W. Shyan, P.T. Yen, "Synthesis, processing and microstructural characterization of CaSnO_3 and SrSnO_3 ceramics". *Journal of Alloys and Compounds*, 282; 109, 1999.

[72] S. Wang, M. Lu, G. Zhou, Y. Zhou, A. Zhang, Z. Yang, "Systematic investigations into SrSnO_3 nanocrystals (I) synthesis by using combustion and coprecipitation methods." *Journal of Alloys and Compounds*, 432; 265, 2007.

[73] C.P. Udawatte, M.K. Masahiro e M. Yoshimura, "Preparation of Pure Perovskite-type BaSnO_3 Powders by the Polymerized Complex Method at Reduced Temperature". *Solid State Ionics* 108; 23, 1998.

[74] C.P. Udawatte e M. Yoshimura, "Preparation of Well-Crystallized BaSnO_3 Powders Under Hydrothermal Conditions." *Materials Letters* 47; 7, 2001.

[75] S. Upadhyay, O. Parkash e D. Kumar, "Preparation and Characterization of Barium Stannate BaSnO_3 ". *Journal of Materials Science Letters* 16; 1330, 1997.

[76] G. Pfaff, "Preparation and Characterization of the Strontium Stannates SrSnO_3 and Sr_2SnO_4 ". *Journal of Materials Science* 35; 3017, 2000.

[77] M. Leoni, M. Vivini, P. Nanni, V. Buscaglia, "Low-temperature aqueous synthesis (LTAS) of ceramic powders with perovskite structure". *Journal of Materials Science Letters*, 15; 1302, 1996.

[78] M. Kakihana, M. Yoshimura, "Synthesis and Characteristics Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method". *Bulletin of Chemistry Society of Japan*, 72; 1427, 1999.

[79] S. L. Pôrto, "Influência dos modificadores de rede nas propriedades estruturais e ópticas no sistema $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{WO}_4$ ". Programa de pós-Graduação em Química, UFPB, João Pessoa, 2004. Tese de doutorado.

[80] M. P. Pechini, "Method of preparing lead and alkaline: earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor." *U. S. Pat.*, nº 3.330.697, 1967.

[81] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Reading - Massachusetts n. 9 (1956), p. 259.

[82] C.O. Paiva Santos, D. Garcia, Y. P. Mascarenhas e J. A. Eiras, "Influência da Adição de La e Sr nos Parâmetros Estruturais do PbTiO_3 " *Cerâmica*, 35; 153, 1989.

[83] R. A. YOUNG; A. C. LARSON; C. O. PAIVA-SANTOS, "User's guide to program DBWS-9807a for Rietveld analysis of X ray and neutron powder diffraction patterns with a 'pc' and various others computers". Georgia: School of Physics, Institute of Technology Atlanta, 1995.

[84] P. Tarte, A. Rulmont, M. Liégeois-Duyckaerts, R. Cahay and J. M. Winand, “Vibrational Spectroscopy and Solid State Chemistry”. *Solid State Ionics* 42; 177, 1990.

[85] G. Pfaff, V. D. Hildenbrand e H. Fuess, “Spectroscopic study of amorphous precursors for alkaline-earth titanates and stannates”. *Journal of Materials Science Letters* 17; 1983, 1998.

[86] R. Nyquist and R. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45 cm^{-1})*. Academic Press Inc., New York, 1971.

[87] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Vol. B, p. 57. Wiley, New York, 1997.

[88] M. Wu, X. Li, G. Shen, J. Li, R. Xu, and D. M. Proserpio, “Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of a Novel Hydroxo Stannate: $Sr_2Sn(OH)_8$.” *Journal of Solid State Chemistry* 151; 56, 2000.

[89] K. S. Roh, K. H. Ryu, C. H. Yo, “Nonstoichiometric and Physical Properties of the $SrSn_{1-x}Fe_xO_{3-y}$ System”. *Journal of Solid State Chemistry* 142; 288, 1999.

[90] V. Thangadurai, P. Schmid Beurmann and W. Weppner, “Mixed ion and Electronic Conductivity in Perovskite type $SrSnO_3$ by Fe substitution.” *Materials Science and Engineering B* 100; 18, 2003.

- [91] M. G. Kim, H. S. Cho, C. H. Yo, “Fe K-Edge X-Ray Absorption (XANES/EXAFS) Spectroscopic Study of the nonstoichiometric SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-y} System”. *J. Phys. Chem. Solids* Vol 59, 9, 1369, 1998.
- [92] W.F. Zhang, J. Tang, J. Ye, “Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO₃ perovskite.” *Chemical Physics Letters* 418; 174, 2006.
- [93] Universidade Estadual de Campinas – Base de Dados – Materiais Cerâmicos Perovskitas < <http://www.ifi.unicamp.br/~accosta/conceitos.html#Efeito> >
Acesso em 30 de agosto de 2006.
- [94] Zampieri, M., Lazaro, S. R., Paskocimas, C. A., Ferreira, A. G., Longo, E. and Varela, J. A., “Structural Analysis of Ti and Pb Citrate Using NMR and FT-Raman Signals and Quantum Mechanics Simulations.” *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 37; 9, 2006.
- [95] P. M. Woodward, “Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations.” *Acta Crystallogr. B* 53; 32, 1997.
- [96] S. C. de Souza, “Pigmentos de Diferentes Cores a partir do Espinélio Zn₂TiO₄”. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2005. Dissertação de Mestrado.
- [97] J. Tauc, D. L. Wood. “Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors.” *Physical Review B*, 5; 3144, 1972.

[98] B. J. Alloway; D. C. Ayres, *Chemical Principles of Environmental Pollution*, Blackie Academic & Professional: London, 1994.

[99] J. A. Moulijn; P. W. N. M. van Leeuwen; R. A. van Santen; *Catalysis. An integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis*, Elsevier Science: Netherlands, 1993.

[100] Nicholas F. Szabo, “Development of Harsh Environment Nitrogen Oxides Solid-State Gas Sensors”. Dissertation Presented in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Doctor of Philosophy in the Graduate. Department of Chemistry. School of The Ohio State University, 2003.

[101] R. M. Harrison; *Pollution: Causes, effects, and control*, 2th ed., The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1995.

[102] A. Fritz, V. Pitchon, “The current state lean of research on automotive NO_x catalysis”. *Applied Catalysis B: Environmental* 13; 1, 1997.

[103] J. M. D. Cónsul, D. Thiele, R. C. Veses, I. M. Baibich e R. M. Dallago “Decomposição Catalítica de Óxidos de Nitrogênio”, *Química Nova*, 27; 3, 432, 2004.

[104] S. Hodjati, K. Vaezzadeh, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, “Absorption/desorption of NO_x process on perovskites: performances to remove NO_x from a lean exhaust gas.” *Applied Catalysis B: Environmental* 26; 5, 2000.T.

[105] T. Ishihara, H. Fujita, Y. Takita, "Effects of Pt addition for SrSnO₃-WO₃ capacitive type sensor on NO detection at high temperature." *Sensors and Actuators B* 52; 100, 1998.

[106] Ishihara, H. Fujita, H. Nishiguchi, Y. Takita, "SrSnO₃-WO₃ as capacitive type nitrogen oxide sensor for monitoring at high temperature." *Sensors and Actuators B* 65; 319, 2000.

[107] J. C. Clerc, "Catalytic diesel exhaust after treatment". *Applied Catalysis B: Environmental* 10; 99, 1996.

[108] M.C. Roco, *Nanotechnology research directions*, Kluwer Academic Publishers, 1999.

[109] L. L. Figueiredo, F. Ribeiro, "Catálise Heterogênea". Fundação Calouste Gulbenkian, (1987).

[110] A. Singhal, G. Skandan, A. Wang, N. Glumac, B. H. Kear e R. D. Hunt "On nanoparticle aggregation during vapor phase synthesis". *NanoStructured Materials*. 11; (4) 545, 1999.

[111] R. W. Siegel, M. C. Roco, *Nanostructure Science and Technology - A worldwide study*, Kluwer Academic Publishers, 1999.

- [112] P. Maciel, E. Longo e E. R. Leite, “Dióxido de Estanho Nanoestruturado: Síntese e Crescimento de Nanocristais e Nanofitas.” *Química Nova*, 26; (6) 855, 2003.
- [113] L. P. S. Santos, “Caracterização Óptica e Estrutural de PbTiO₃ Nanoestruturado Obtido por Moagem Mecânica de Alta Energia.” Escola de Engenharia de São Carlos–USP, São Carlos, 2002. Dissertação de Mestrado.
- [114] B. C. Gates, J. R. Katzer, G. C. A. Schuit, “Chemistry of Catalytic Processes.” McGraw-Hill Book Company, New York, (1979). 464p. p.276.
- [115] N. Ichikumi, M. Shirai, Y. Iwasawa, “Surface structures and catalytic properties of supported niobium oxides”. *Catalysis Today* 28; 49, 1996.
- [116] G. T. Moure, E. Morgado Jr. e C. M. C. Figueiredo, “Controle de Porosidade em Aluminas para Fins Catalíticos - Uma Revisão”. *Boletim Técnico PETROBRAS*, Rio de Janeiro, 42 (1/4); 36, 1999.
- [117] E. R. Leite, N. L. V. Carreño, L. P. S. Santos, J. H. Rangel, L. E. B. Soledade, E. Longo, C. E. M. Campos, F. Lanciotti Jr., P. S. Pizani, J. A. Varela, *Applied Physics A* 73; 567, 2001.
- [118] R. Psaro, S. Recchia, “Supported metals derived from organometallics”. *Catalysis Today* 41; 139, 1998.
- [119] A. Amimazmi and M. Boudart, “Decomposition of nitric oxide on platinum”. *Journal of Catalysis*, 39; 383, 1975.

- [120] Z. Junjiang, X. Dehai, L. Jing, Y. Xiangguang & W. Yue, “Mechanism of NO decomposition on perovskite (-like) catalysts”. *Chinese Science Bulletin* 50 (7); 707, 2005.
- [121] H. Furukawa, T. Harada, Y. Teraoka and S. Kagawa, 68th meeting of Catal. Sot. Jpn. (A), 4H215, 1991.
- [122] Sounak Roy, A. Marimuthu, M.S. Hegde, Giridhar Madras, “High rates of NO and N₂O reduction by CO, CO and hydrocarbon oxidation by O₂ over nano crystalline Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-δ}: Catalytic and kinetic studies.” *Applied Catalysis B: Environmental* 71; 23, 2007.
- [123] H. Permana, K. Y. Simon Ng, Charles H. F. Peden, Steven J. Schmieg, David K. Lambert e David N. Beltonz, ”Adsorbed Species and Reaction Rates for NO–CO over Rh (111)”. *Journal of Catalysis* 164; 194, 1996.
- [124] S. Hodjati, P. Bernhardt, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, “Removal of NOx: Part II. Species formed during the sorption/desorption processes on barium aluminates”. *Applied Catalysis B: Environmental* 19; 221, 1998.
- [125] F. Boccuzzi, E. Guglielminotti, G. Martra and G. Cerrato, “Nitric Oxide Reduction by CO on Cu/TiO₂ Catalysis”. *Journal of Catalysis*, 146; 449, 1994.
- [126] N. V. Minh, S.J. Kim, I-S. Yang, “Effect of Ni on structure and Raman scattering of LaMn_{1-x}Ni_xO_{3+δ}” *Physica B*, 327; 208, 2003.

[127] D. S. Melo, E. P. Marinho, L. B. Soledade, D. M. A. Melo, E. Longo, S. J. G. Lima, A. G. Souza, I. M. G. Santos, “Lanthanum-based perovskites obtained by the polymeric precursor method”. *Journal of Materials. Science*, 43; 551, 2008.