



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

TESE DE DOUTORADO

Perovskitas a base de $\text{SrSnO}_3\text{:Fe}$ aplicadas à
redução de NO_x

Fagner Ticiano Gomes Vieira

João Pessoa – PB
2011



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

Perovskitas a base de SrSnO_3 : Fe aplicadas à redução de NO_x

Fagner Ticiano Gomes Vieira*

TESE de doutorado apresentada
ao Programa de pós-graduação
em Química da Universidade
Federal da Paraíba, em
cumprimento às exigências para
obtenção do título de Doutor em
Química Inorgânica.

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

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

* Bolsista: CNPq

João Pessoa – PB
2011

V658p Vieira, Fagner Ticiano Gomes.
Perovskitas a base de SrSnO_3 : Fe aplicadas à redução
de NO_x / Fagner Ticiano Gomes Vieira.-- João Pessoa,
2011.
118f. : il.
Orientadores: Iêda Maria Garcia dos Santos, Ary da
Silva Maia
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN
1. Química Inorgânica. 2. Estanatos. 3. Ferro. 4. Método
Pechini. 5. NO. 6. CO.

UFPB/BC

CDU: 546(043)


Tese de doutorado 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 como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Química Inorgânica.

Perovskitas a Base de $\text{SrSnO}_3\text{:Fe}$ Aplicadas à Redução de NO_x .

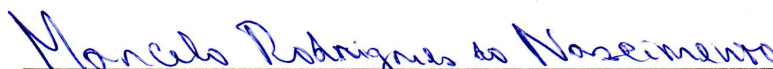
Aprovada pela banca examinadora:



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



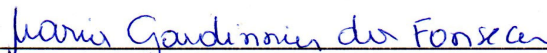
Prof. Dr. Ary da Silva Maia
2º. Orientador



Prof. Dr. Marcelo Rodrigues do Nascimento
Examinador



Prof. Dr. Sandro Marden Torres
Examinador



Profa. Dra. Maria Gardênia da Fonseca
Examinadora



Profa. Dra. Cláudia Menegaz Zaccaron Cristiano
Examinadora

Dedicatória

Aos meus pais e à minha família, o apoio deles foi fundamental nessa caminhada.

Agradecimentos

A Deus, pela nossa existência;

À minha família, pelo apoio na minha caminhada profissional e crescimento pessoal;

À minha orientadora, professora Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos, pela paciência e grandiosa orientação e confiança e inspiração no amadurecimento dos meus conhecimentos;

Ao professor e co-orientador Dr. Ary Silva Maia, pelas idéias e sugestões na interpretação de dados;

Ao professor Dr. Antonio Gouveia de Souza, pela confiança depositada em mim, proporcionando o meu início na pesquisa científica junto ao laboratório;

À todos os amigos do LACOM e da UFPB: Dr^a. Camila, Msc. Danniely, Msc. Renata, Dr^a. Mary, Msc. André, Dr. Marcelo, Dr^a. Geuza, Msc. Christiano, Dr^a. Evaneide, Msc. Lidiane, Dr. Sávio, Msc. Anderson, Msc. Andréa, Msc. Nilton, Dr. Jailson, Msc. Ricardo, Msc. Vaeuldo, Dr. Raul, Msc. Nataly, Dr^a. Mérgia, Dr. Manoel, Msc. Joselma, Msc. Herbet, Dr^a. Márcia, Dr^a. Marileide, Msc. Poliana, Dr^a. Sayonara, Dr. Vasco, Dr^a. Marta Célia, Dr^a. Soraia, Dr. Soledade, Dr^a. Rosa, Dr. Gabriel, Raphael, Rebeca, Jailson Alexandre, Kerick, Pablo, e ainda aos diversos amigos que conheci nos laboratórios, nas disciplinas, nos congressos pela ajuda, incentivo, amizade durante todo o trabalho;

Aos professores da UEPB, onde dei inicio aos meus estudos universitários em especial ao professor Dr. Josué Eugenio Viana e ao professor Dr. José Arimatéia Nóbrega e a professora Dr^a. Maria Gardênia da Fonseca;

Aos professores do programa de pós-graduação em Química da UFPB em especial ao professor Dr. José Geraldo Espínola pela imensa contribuição na qualificação com suas idéias e sugestões;

Ao técnico Rogério (UV-vis e IV), Sr. Itânio (DRX), Lúcia (TG/DTA) e Sr. João (Hialotecnica) pelas análises executadas e apoio durante este trabalho;

Ao professor Dr. Severino Jackson Guedes de Lima, pela execução das analise de DRX;

Ao professor Dr. Elson Longo e Dr^a. Graziela Casali pela execução das análises de fotoluminescência;

Ao professor Dr. William Paschoal, pela execução das análises de micro-Raman;

Um agradecimento especial ao professor Dr. Ernesto Urquieta e Dr^a. Cristiane Sierra-Pereira pela execução dos testes catalíticos;

Ao secretário da coordenação de pós-graduação em Química, Msc. Marcos Pequeno;

A secretária do LACOM dona Lurdes;

Aos professores que participaram da qualificação e banca examinadora;

Ao CNPq, pelo apoio financeiro, e a Petrobras pelo incentivo que vem proporcionando ao LACOM.

Resumo

Perovskitas a base de SrSnO_3 : Fe aplicadas à redução de NO_x

Fagner Ticiano Gomes Vieira; Orientadores: Prof. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos (UFPB) e Prof. Dr. Ary da Silva Maia (UFPB).

Estudos sobre como diminuir a quantidade de NO lançado na atmosfera indicam que se faz necessário o uso de catalisadores para a redução do NO na presença de agentes redutores, como CO. Atualmente os catalisadores têm como sítios ativos metais nobres ou terras raras, o que eleva muito o seu custo. Neste trabalho, foram obtidos os pós de SrSnO_3 : Fe com diferentes percentagens em mol de dopante, utilizando o método dos precursores poliméricos com calcinação em atmosfera oxidante a 300 °C/ 7 h e entre 400-800 °C/4 h e 1100 °C/4 h. Para caracterização utilizou-se as técnicas de análise térmica (TG e DTA), espectroscopia de UV/Visível, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoluminescência, difração de raios-X (DRX), fisissorção de nitrogênio e em seguida os materiais foram avaliados frente aos ensaios catalíticos (redução de NO na presença de CO). A quantidade de carbonatos diminui com aumento da temperatura de calcinação fato evidenciado pela análise térmica, pelos espectros de infravermelho e pela difração de raios-X, e aumenta após os ensaios catalíticos. Os espectros de infravermelho, Raman, e os de fotoluminescência (FL) e a difração de raios-X evidenciam a formação da perovskita ortorrômbica. A partir dos espectros de infravermelho pode ser observada a formação de duas regiões de simetria no sítio BO_6 para os sistemas dopados com Fe^{3+} . De acordo com espectro Raman foi possível confirmar a entrada de Fe^{3+} no sítio do Sn^{4+} . A redução nos valores de gap indica que a entrada de Fe^{3+} proporciona uma maior desordem a curto alcance no sistema SrSnO_3 . A fase perovskita com estrutura ortorrômbica se organiza a longo alcance após calcinação a 600 °C de acordo com os DRX iniciando a cristalização, sendo que a amostra $\text{Sr}_{0,80}\text{SnFe}_{0,20}\text{O}_3$ se organiza a longo alcance após calcinação a 700 °C. Esse resultado está em conformidade com as análises de infravermelho e de UV-vis, indicando que uma maior organização a curto alcance é necessária antes que a organização a longo alcance ocorra. Através dos ensaios catalíticos observa-se que a maior atividade catalítica ocorre no sistema com 20 % de Fe^{3+} sendo este o sistema com alta desordem a curto alcance, e deficiência de estrôncio na estrutura, fator importante no aumento da atividade catalítica. Após o teste catalítico ocorrem mudanças na simetria no sítio BO_6 da estrutura da perovskita, que provavelmente está relacionado ao processo de adsorção.

Palavras chave: Estanatos, ferro, método Pechini, NO, CO.

Abstract

Perovskite based SrSnO₃: Fe applied in the NO_x reduction

Fagner Ticiano Gomes Vieira; Advisors: Prof. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos (UFPB) e Prof. Dr. Ary da Silva Maia (UFPB).

Studies on how to decrease the amount of NO in atmosphere indicate that the use of catalysts is necessary to reduce NO in the presence of reducing agents, as CO. Actually, catalysts have noble metals or rare earths as active sites, leading a high cost. In this work, powders in the system SrSnO₃: Fe with different mol percentages of dopant were obtained using the polymeric precursor method with calcinations in oxidant atmosphere at 300 °C / 7h and between 400-800 °C/4 h and at 1100 °C/4 h. For characterization, thermal analysis (TG/DTA), infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, photoluminescence spectroscopy (FL), X-ray diffraction (XRD) and nitrogen fisissorption were used, followed by catalytic evaluation (NO reduction in the presence of CO). The amount of carbonate decreases with heat treatment temperature increase as observed by thermal analysis, infrared spectra and XRD patterns and increase after the catalytic tests. Infrared spectra, Raman spectra and X-ray diffraction confirm the perovskite formation with orthorhombic structure. From infrared spectra, the formation of two symmetry regions for BO₆ site was observed for Fe³⁺ doped systems. According to Raman spectra it was possible to confirm the replacement of Sn⁴⁺ by Fe³⁺. Decrease in band gap values indicates that Fe³⁺ leads to a higher short range disorder in the SrSnO₃. The perovskite phase with orthorhombic structure has a long range order after calcinations at 600 °C according to XRD patterns indicating the crystallization, except for Sr_{0.80}SnFe_{0.20}O₃ that has long range order after calcination at 700 °C. This result is in agreement with infrared and UV-vis analysis indicating that a higher short range order is necessary before long range order takes place. From the catalytic tests, a higher catalytic activity occurred in the system with 20 % of Fe³⁺ and Sr²⁺ deficiency. This systems has high short range disorder. After catalytic test, changes in the symmetry of BO₆ site of the perovskite structure occur, being probably related to adsorption process.

Keywords: stannates, iron, Pechini method, NO, CO.

Artigos publicados durante o doutorado

Durante o período do doutorado foram publicados 7 artigos internacionais (2 aceitos), sendo 2 referentes ao mestrado, 4 referentes a outros trabalhos (1 aceito), e 1 referente a tese de doutorado (aceito).

F. T. G. Vieira, A. L. M. Oliveira, D. S. Melo, S. J. G. Lima, E. Longo, A. S. Maia, A. G. Souza, I. M. G. Santos. Crystallization study of SrSnO₃: Fe. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, DOI 10.1007/s10973-011-1509-6.

D. Melo, R. M. M. Marinho, **F. T. G. Vieira**, S. J. G. Lima, E. Longo, A. G. Souza, A. S. Maia, I. M. G. Santos. Influence of Cu(II) in the SrSnO₃ . Crystallization, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, DOI 10.1007/s10973-011-1526-5.

Soraia C. Souza, Mary C. F. Alves, André Luiz M. de Oliveira, Elson Longo, **Fagner T. G. Vieira**, Rodinei M. Gomes, Antonio G. Souza, Iêda M. G. Santos. SrSnO₃: Nd obtained by the polymeric precursor method. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 97: 185, 2009.

Fagner T. G. Vieira, Danniely Silva Melo, Severino Jackson G. Lima, Elson Longo, Carlos A. Paskocimas, Wilson Silva Jr, Antônio G. Souza, Iêda M. G. Santos. The influence of temperature on the color of TiO₂: Cr pigments. Materials Research Bulletin, 44: 1086, 2009.

Fagner T. G. Vieira, Soraia C. Souza, André Luiz M. Oliveira, Severino Jackson G. Lima, Elson Longo, Carlos A. Paskocimas, Antônio G. Souza, Iêda M. G. Santos. Thermogravimetry and Uv-Vis spectroscopy applied in the study of chromium redox reactions in rutile pigments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97: 99, 2009.

André Luiz M. de Oliveira, Jailson M. Ferreira, Márcia R. S. Silva, Soraia C. de Souza, **Fagner T. G. Vieira**, Antonio G. Souza, Iêda M. G. Santos, Elson Longo. Influence of the Thermal Treatment in the Crystallization of the NiWO_4 and ZnWO_4 . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97: 167, 2009.

C. Lima Santos, B. J. S. Capristano, **F. T. G. Vieira**, M. R. C. Santos, Severino Jackson G. Lima, Elson Longo, Carlos A. Paskocimas, Antônio G. Souza, L. E. B. Soledade, Iêda M. G. Santos. Structural and thermal characterization of $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_4$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97: 137, 2009.

Lista de abreviatura

DRX	Difração de Raios-X
FL	Fotoluminescência
NO _x	Óxidos de nitrogênio
FWHM	Largura a meia altura
B.E.T.	Método proposto por Brunauer, Emmett e Teller.
Eq.	Equação
u.a.	Unidade Arbitrária
NIR	Infravermelho próximo
FL	Fotoluminescência

Lista de figuras

Figura 1.1 Estrutura cristalina da perovskita cúbica ABO_3	11
Figura 1.2 Representação esquemática da ligação de NO em complexos.....	15
Figura 1.3 Configuração eletrônica para o monóxido de carbono (CO).....	16
Figura 1.4 Reações ocorridas no método dos precursores poliméricos.....	24
Figura 3.1 Fluxograma da preparação do citrato de estanho.....	31
Figura 3.2 Fluxograma da síntese do $SrSnO_3: Fe$	33
Figura 3.3 Linhas de ensaios catalíticos.....	39
Figura 4.1 Curvas de TG (a), DTA (b) dos precursores de $SrSnO_3$, $Sr_{0,90}Sn_{0,90}Fe_{0,20}O_3$, $Sr_{0,95}Sn_{0,95}Fe_{0,10}O_3$, $Sr_{0,975}Sn_{0,975}Fe_{0,05}O_3$	42
Figura 4.2 Curvas de TG (a), DTA (b) dos precursores de $SrSnO_3$, $SrSn_{0,80}Fe_{0,20}O_3$, $SrSn_{0,90}Fe_{0,10}O_3$, $SrSn_{0,95}Fe_{0,05}O_3$	43
Figura 4.3 Curvas de TG (a), DTA (b) dos precursores de $SrSnO_3$, $Sr_{0,80}SnFe_{0,20}O_3$, $Sr_{0,90}SnFe_{0,10}O_3$, $Sr_{0,95}SnFe_{0,05}O_3$	45
Figura 4.4 Espectro de Infravermelho do $SrSnO_3$ puro calcinado entre as temperaturas de 400 a 800 ° C: (a) KBr (b) Nujol.....	47
Figura 4.5 Espectro de infravermelho nas temperaturas entre 400 e 800 ° C do sistema $Sr_{0,975}Sn_{0,975}Fe_{0,05}O_3$: (a) KBr (b) Nujol.....	49
Figura 4.6 Espectro de infravermelho nas temperaturas entre 400 e 800 ° C do sistema $Sr_{0,95}Sn_{0,95}Fe_{0,10}O_3$: (a) KBr (b) Nujol.....	50
Figura 4.7 Espectro de infravermelho nas temperaturas entre 400 e 800 ° C do sistema $Sr_{0,90}Sn_{0,90}Fe_{0,20}O_3$: (a) KBr (b) Nujol.....	50
Figura 4.8 Espectro de infravermelho nas temperaturas entre 400 e 800 ° C do sistema $SrSn_{0,95}Fe_{0,05}O_3$: (a) KBr (b) Nujol	51
Figura 4.9 Espectro de infravermelho nas temperaturas entre 400 e 800 ° C do sistema $SrSn_{0,90}Fe_{0,10}O_3$: (a) KBr (b) Nujol.....	52

Figura 4.10 Espectro de infravermelho nas temperaturas entre 400 e 800 ° C do sistema $\text{SrSn}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$: (a) KBr (b) Nujol	52
Figura 4.11 Espectro de infravermelho nas temperaturas entre 400 e 800 ° C do sistema $\text{Sr}_{0,95}\text{SnFe}_{0,05}\text{O}_3$: (a) KBr (b) Nujol.....	53
Figura 4.12 Espectro de infravermelho nas temperaturas entre 400 e 800 ° C do sistema $\text{Sr}_{0,90}\text{SnFe}_{0,10}\text{O}_3$: (a) KBr (b) Nujol.....	54
Figura 4.13 Espectro infravermelho nas temperaturas entre 400 e 800 ° C do sistema $\text{Sr}_{0,80}\text{Sn Fe}_{0,20}\text{O}_3$: (a) KBr (b) Nujol	54
Figura 4.14 Espectro Infravermelho na temperatura 1100 °C dos sistemas SrSnO_3 e $\text{Sr}_{0,90}\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$: (a) KBr (b) Nujol.....	55
Figura 4.15 Espectro raman do SrSnO_3 calcinado a 800 °C.....	57
Figura 4.16 Espectro raman do $\text{Sr}_{0,95}\text{SnFe}_{0,05}\text{O}_3$ calcinado a 800 °C.....	58
Figura 4.17 Espectro raman do $\text{Sr}_{0,90}\text{SnFe}_{0,10}\text{O}_3$ calcinado a 800 °C.....	59
Figura 4.18 Espectro raman do $\text{Sr}_{0,80}\text{SnFe}_{0,80}\text{O}_3$ calcinado a 800 °C.....	59
Figura 4.19 Modos vibracionais do $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$: (a) 70-300 cm^{-1} (b) 400-750 cm^{-1}	60
Figura 4.20 Espectro de absorvância nas temperaturas entre 400 e 800 °C dos sistemas (a) SrSnO_3 (b) $\text{Sr}_{0,90}\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$	61
Figura 4.21 (a) Espectro de absorvância nas temperaturas entre 400 e 800 °C da amostra $\text{Sr}_{0,90}\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ após subtração espectral (b) Espectro de absorvância deconvoluido da amostra $\text{Sr}_{0,90}\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ calcinada a 600 °C, após subtração espectral.....	63
Figura 4.22 Gap óptico para o sistema puro e $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$ (x = 0.025, 0.05 e 0.10) calcinados a diferentes temperaturas.....	66
Figura 4.23 Gap óptico para o sistema puro e $\text{SrSn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (x = 0.05, 0.10 e 0.20) calcinados a diferentes temperaturas.....	67

Figura 4.24 Gap óptico para o sistema puro e $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10$ e 0.20) calcinados a diferentes temperaturas.....	68
Figura 4.25 Gap dos sistemas: $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnO}_3$ calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h.....	68
Figura 4.26 Fotoluminescência para SrSnO_3 calcinado a diferentes temperaturas.....	71
Figura 4.27 Fotoluminescência nas temperaturas entre 400 e $800\text{ }^\circ\text{C}$ dos sistemas: (a) $\text{Sr}_{0,975}\text{Sn}_{0,975}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$; (b) $\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$; (c) $\text{Sr}_{0,90}\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$	74
Figura 4.28 Fotoluminescência nas temperaturas entre 400 e $800\text{ }^\circ\text{C}$ dos sistemas: (a) $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$; (b) $\text{SrSn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$; (c) $\text{SrSn}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$	76
Figura 4.29 Fotoluminescência nas temperaturas entre 400 e $800\text{ }^\circ\text{C}$ dos sistemas: (a) $\text{Sr}_{0,95}\text{SnFe}_{0,05}\text{O}_3$; (b) $\text{Sr}_{0,90}\text{SnFe}_{0,10}\text{O}_3$; (c) $\text{Sr}_{0,80}\text{SnFe}_{0,20}\text{O}_3$	78
Figura 4.30 Difrátogramas de raios-X dos sistemas puros (SrSnO_3) nas temperaturas entre $400 - 800\text{ }^\circ\text{C}$	80
Figura 4.31 Difrátogramas de raios-X nas temperaturas entre 400 e $800\text{ }^\circ\text{C}$ dos sistemas: (a) $\text{Sr}_{0,975}\text{Sn}_{0,975}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ (b) $\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$ (c) $\text{Sr}_{0,90}\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$	82
Figura 4.32 Difrátogramas de raios-X nas temperaturas entre 400 e $800\text{ }^\circ\text{C}$ dos sistemas: (a) $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$; (b) $\text{SrSn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$; (c) $\text{SrSn}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$	84
Figura 4.33 Difrátogramas de raios-X nas temperaturas entre 400 e $800\text{ }^\circ\text{C}$ dos sistemas: (a) $\text{Sr}_{0,95}\text{SnFe}_{0,05}\text{O}_3$; (b) $\text{Sr}_{0,90}\text{SnFe}_{0,10}\text{O}_3$; (c) $\text{Sr}_{0,80}\text{SnFe}_{0,20}\text{O}_3$	86
Figura 4.34 FWHM dos sistemas: $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$ calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h.....	87

Figura 4.35 Volume da célula unitária dos sistemas: $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$ calcinados a 800 °C por 4h.....	89
Figura 4.36 Conversão (%) de NO a N_2 (a) e de CO a CO_2 (b) em função da temperatura para os catalisadores puros e dopados com 5 % de Fe.....	92
Figura 4.37 Conversão (%) de NO a N_2 (a) e de CO a CO_2 (b) em função da temperatura para os catalisadores puros e dopados com 10 % de Fe.....	93
Figura 4.38 Conversão (%) de NO a N_2 (a) e de CO a CO_2 (b) em função da temperatura para os catalisadores puros e dopados com 20 % de Fe.....	93
Figura 4.39 Espectro de infravermelho após o teste catalítico de SrSnO_3 : Fe ($\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$) : (a) KBr (b) nujol.....	95
Figura 4.40 Espectro de infravermelho após o teste catalítico de SrSnO_3 : Fe ($\text{SrSn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$) : (a) KBr (b) nujol.....	96
Figura 4.41 Espectro de infravermelho após o teste catalítico de SrSnO_3 : Fe ($\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$) : (a) KBr (b) nujol.....	96
Figura 4.42 Espectro raman do SrSnO_3 calcinado a 800 °C após o teste catalítico.....	97
Figura 4.43 Espectro raman do $\text{Sr}_{0,95}\text{SnFe}_{0,05}\text{O}_3$ calcinado a 800 °C após o teste catalítico.....	98
Figura 4.44 Espectro raman do $\text{Sr}_{0,90}\text{SnFe}_{0,10}\text{O}_3$ calcinado a 800 °C após o teste catalítico.....	99
Figura 4.45 Espectro raman do $\text{Sr}_{0,80}\text{SnFe}_{0,20}\text{O}_3$ calcinado a 800 °C após o teste catalítico.....	99

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 Perovskitas aplicadas na conversão de NO + CO de acordo com a literatura.....	19
Tabela 3.1 Precursores utilizados na síntese das perovskitas (SrSnO ₃ : Fe).....	29
Tabela 4.1 Resultados de TG dos precursores SrSnO ₃ e Sr _{1-x} Sn _{1-y} Fe _{x+y} O ₃ (x = 0,025; 0,05 e 0,10).....	42
Tabela 4.2 Resultados de TG dos precursores SrSnO ₃ e SrSn _{1-y} Fe _y O ₃ (x = 0,05; 0,10 e 0,20).....	44
Tabela 4.3 Resultados de TG dos precursores SrSnO ₃ e Sr _{1-x} SnFe _x O ₃ (x = 0,05; 0,10 e 0,20).....	45
Tabela 4.4 Resultados da deconvolução do espectro SrSnO ₃	62
Tabela 4.5 Resultados da deconvolução do espectro Sr _{0,90} Sn _{0,90} Fe _{0,20} O ₃ calcinados a 800 °C.....	64
Tabela 4.6 Resultados da deconvolução do espectro Sr _{1-x} Sn _{1-y} Fe _{x+y} O ₃ , Sr _{1-x} SnFe _x O ₃ , SrSn _{1-y} Fe _y O ₃ calcinados a 800 °C.....	65
Tabela 4.7 Área superficial específica dos sistemas puros e dopados calcinados a 700 °C.....	90
Tabela 4.8 Área superficial específica dos sistemas puros e dopados calcinados a 800 °C.....	90

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Introdução	2
1.2 Fundamentação teórica.....	3
1.2.1 Óxidos de nitrogênio na atmosfera	3
1.2.2 Processos de remoção de NO _x	5
1.2.3 Catalisadores	8
1.2.4 Perovskitas	10
1.2.5 SrSnO ₃	12
1.2.6 Perovskitas como catalisadores.....	13
1.2.7 Preparação das perovskitas (SrSnO ₃)	23
2. OBJETIVOS	26
2.1 Objetivos específicos.....	27
3. METODOLOGIA	28
3.1 Preparação do citrato de estanho.....	30
3.2 Preparação do SrSnO ₃ puro e SrSnO ₃ : Fe.....	31
3.3 Técnicas de caracterização	34
3.3.1 Análise térmica (TG/DTA)	34
3.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	34
3.3.3 Espectroscopia raman.....	35

3.3.4 Espectroscopia de absorção na região do UV-visível.....	35
3.3.5 Espectroscopia de fotoluminescência	36
3.3.6 Difractometria de raios-X (DRX).....	36
3.3.6.1 Largura a meia altura (FWHM) e parâmetro de rede (Å).....	37
3.3.7 Fisissorção de nitrogênio – (BET)	37
3.3.8 Testes catalíticos (NO + CO)	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1 Análise térmica.....	41
4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	46
4.3 Espectroscopia raman.....	56
4.4 Espectroscopia na região do UV-visível (UV-vis).....	61
4.4.1 Estimativa do “band gap” experimental.....	65
4.5 Espectroscopia de fotoluminescência	69
4.6 Difração de raios -X (DRX)	79
4.6.1 Largura a meia altura (FWHM) e parâmetro de rede (Å).....	86
4.7 Área superficial específica.....	89
4.8 Testes catalíticos (NO + CO)	91
4.8.1 Espectroscopia infravermelho após o teste catalítico	94
4.8.2 Espectroscopia raman após o teste catalítico.....	97
5. CONCLUSÕES	102
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105

7. REFERÊNCIAS	107
ANEXOS.....	118

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

Os problemas de poluição atmosférica estão relacionados com o aumento nas concentrações de compostos considerados prejudiciais ao homem e/ou ao meio ambiente, como por exemplo: CO, NO_x, hidrocarbonetos, SO_x [1]. Devido ao rápido movimento de seu meio fluido, a atmosfera tornou-se um dos lugares mais afetados por substâncias indesejáveis, causando inúmeros problemas ambientais, como o aquecimento da terra, a chuva ácida e o efeito estufa. Este último é causado por gases quimicamente estáveis e inertes o suficiente para se acumularem na atmosfera, tais como o dióxido de carbono, o metano, os óxidos de nitrogênio [2].

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) podem ser provenientes de fontes naturais, tais como atividade vulcânica, queima de biomassa (fundamentalmente queima de florestas) 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. Por serem altamente reativos esses poluentes participam de várias reações que contribuem para a formação da chuva ácida, do “smog” fotoquímico (fumaça fotoquímica), sendo extremamente irritantes aos olhos e às mucosas, além de diminuírem as concentrações de ozônio na estratosfera e ainda contribuírem com o aquecimento global [1].

A redução da emissão de óxidos de nitrogênio hoje é um dos grandes desafios para pesquisadores da área ambiental, podendo ser eliminados por redução catalítica de NO com amônia; em presença de CO e/ou hidrogênio; em presença de hidrocarbonetos; ou por decomposição direta de NO [3].

Os óxidos do tipo perovskita têm sido reconhecidos como catalisadores ativos para diversas reações: combustão catalítica de hidrocarbonetos; redução NO com propeno, oxidação de CO e hidrocarboneto e na redução de NO com CO para formar N_2 e CO_2 .

A redução catalítica de NO usando o CO como agente redutor na presença de perovskia tem sido estudada extensivamente. Os óxidos do tipo perovskita apresentam várias vantagens em relação aos óxidos simples, devido à possibilidade de acomodar uma variedade de íons de diferentes valências, levando a uma alta mobilidade de oxigênio, formando assim um óxido não-estequiométrico, que influencia nas suas propriedades.

Os estannatos de estrôncio dopados com níquel foram testados na redução de NO na presença de CO, e contaminantes, com uma conversão de 40 % de NO a N_2 e 100 % de CO a CO_2 .

Assim o estudo de catalisadores que tenham atividade considerável, é a principal idéia da qual se desenvolveu esta tese, além de compreender como ocorrem às reações de decomposição dos gases poluentes.

1.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.2.1 Óxidos de nitrogênio na atmosfera

O termo óxidos de nitrogênio, denominados NO_x , envolve o óxido nítrico (NO), o óxido nitroso (N_2O) e o dióxido de nitrogênio (NO_2). Os NO_x , com relação às emissões de origem antropogênica, resultam principalmente da queima, a altas temperaturas, de combustíveis fósseis em instalações fixas ou em veículos automotores. Entre os NO_x , o NO e o NO_2 são os que apresentam

relevância quanto à poluição ambiental. Destes, mais de 95% das emissões estão sob a forma de NO.

O óxido nitroso (N₂O) é o mais abundante na atmosfera, é estável e quimicamente não reativo, sendo introduzido no ambiente através dos motores de combustão interna, termoelétricas e indústrias de fertilizante. Este óxido não é normalmente considerado poluente, embora tenha um efeito sobre as concentrações de ozônio estratosférico, devido à sua capacidade de reagir com o oxigênio atômico (Equação 1) e formar óxido nítrico, gerando outro problema: quando liberado para a atmosfera, acaba ajudando a destruir a camada de ozônio [1].



O óxido nítrico é introduzido no ambiente, principalmente, pelos gases de escape dos automóveis, em consequência da alta temperatura. O NO pode oxidar-se facilmente formando dióxido de nitrogênio, através da reação com oxigênio ou com ozônio presentes na atmosfera. O óxido nítrico pode diminuir as concentrações de ozônio na estratosfera (Equação 2), contribuindo com a destruição da camada de ozônio.



O O₃ na estratosfera atua como filtro solar, impedindo ou reduzindo a passagem da radiação ultravioleta do sol, prejudicial à saúde humana, sendo principal causa do câncer de pele [1].

O dióxido de nitrogênio (NO₂) é um gás muito tóxico, reage com todas as partes do corpo expostas ao ar, pele e mucosas provocando lesões celulares.

Em caso de intoxicação grave, a inalação provoca edema pulmonar, hemorragias alveolares e insuficiência respiratória causando morte.

O dióxido de nitrogênio pode reagir também com radicais hidróxidos provenientes, principalmente, da água e formar ácido nítrico, sendo esse um dos óxidos responsáveis pelo fenômeno da chuva ácida. O dióxido de nitrogênio pode ser produzido pela oxidação do NO de acordo com a Equação 3 [1].



1.2.2 Processos de remoção de NO_x

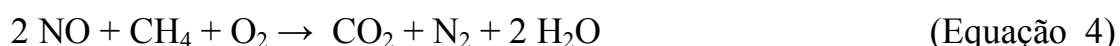
Os óxidos de nitrogênio podem ser removidos dos gases de combustão por redução, podendo-se usar um hidrocarboneto, hidrogênio, monóxido de carbono, ou a amônia como agente redutor. Outra forma de remoção é a sua decomposição direta em nitrogênio e oxigênio [2].

Uma situação diferenciada é a dos motores a diesel e fontes estacionárias, como caldeiras industriais, que operam sob grande excesso de O_2 , conhecida como queima pobre, que gera quantidades de NO_x muito maiores que quando são utilizadas condições ricas. Nesses casos, a tecnologia mais utilizada comercialmente, para redução dos óxidos de nitrogênio, envolve a amônia (NH_3) como agente redutor e catalisadores constituídos fundamentalmente por dióxido de titânio (TiO_2), trióxido de tungstênio (WO_3), pentóxido de vanádio (V_2O_5) e trióxido de molibdênio (MoO_3) [1].

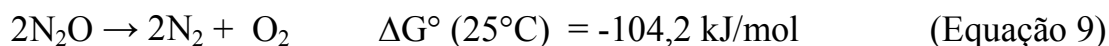
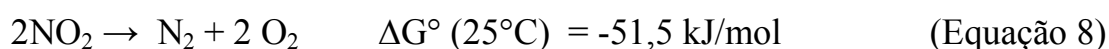
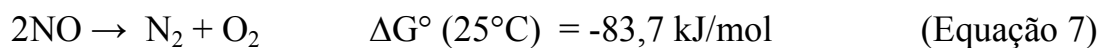
Este processo deveria utilizar quantidades de amônia segundo a razão molar $\text{NH}_3/\text{NO} = 1$, mas, na prática, não é obtida nessas condições uma

mistura homogênea do agente redutor com os óxidos de nitrogênio. Desta forma, é necessário utilizar quantidades maiores de amônia. Isto gera um excesso de amônia que é descarregado na atmosfera contaminando o meio ambiente [1]. Como o processo de redução de NO com NH₃ é muito utilizado e a amônia, além de ser tóxica e inflamável, apresenta um alto custo, há um grande interesse em encontrar alternativas para o controle da emissão de NO em fontes estacionárias.

Na redução seletiva de NO com hidrocarbonetos, a principal vantagem está no uso de uma mistura gasosa muito similar à encontrada em gases de exaustão automotivos. Os hidrocarbonetos propano e metano são os mais utilizados. Embora menos reativo, o metano apresenta a vantagem de existir em grande quantidade e possuir baixo custo. Normalmente se utiliza um pequeno excesso de hidrocarboneto em ambiente oxidante, para garantir a redução de NO. O uso de grande quantidade de hidrocarboneto pode levar à produção de grandes quantidades de CO₂ (Equações 4) ocorrendo paralelamente as reações apresentadas nas (Equações 5-6) [4].



A decomposição direta de NO_x em nitrogênio e oxigênio é termodinamicamente favorável em temperatura ambiente, de acordo com as reações apresentadas nas Equações 7 a 9. Para que essas reações ocorram para aplicação industrial (maior velocidade) é necessária a utilização de catalisadores [5].



A decomposição do NO é favorecida termodinamicamente em ampla faixa de temperatura (25 – 727 °C), sendo o ΔG° sempre menor que zero. No entanto, devido à alta energia de dissociação da molécula do NO (641 KJ/mol), essa reação praticamente não ocorre na ausência de catalisador [3]. Um dos maiores problemas na decomposição direta é a desativação de catalisadores [6–7], com isso ocorre à formação de N_2O e NO_2 de acordo com as Equações 10 e 11.



A redução da espécie NO pelo monóxido de carbono é uma das reações mais importantes entre aquelas que ocorrem nos conversores catalíticos, uma vez que as duas espécies estão presentes como poluentes. Na presença de CO (agente redutor), a reação de redução do NO em N_2 apresenta uma diminuição significativa nos valores de ΔG° quando comparados à reação de decomposição. Em presença de CO, na faixa de temperatura (25 – 727 °C), o ΔG° será sempre < 0 [3].

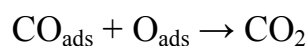
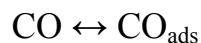
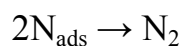
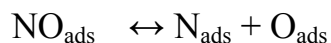
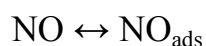
Em geral, admite-se que a redução do óxido nítrico com monóxido de carbono ocorra de acordo com a Equação 12.



A reação de redução de NO com CO não é considerada altamente seletiva, devido à possibilidade de formação de N₂O, juntamente com N₂ de acordo com a Equação 13.



Durante essa reação o catalisador participa do mecanismo de reação, sendo oxidado pelo NO e reduzido pelo CO, pela transferência de oxigênio para o CO. O comportamento do catalisador está relacionado com o estado inicial do metal antes da reação, afinidade do catalisador pelo NO, sendo posteriormente reduzido pelo CO [8]. As etapas da reação de redução de NO com CO podem ser representadas abaixo:



1.2.3 Catalisadores

Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de uma reação química, mas não alteram o equilíbrio da mesma e podem ser recuperados ao final do processo [9].

O principal papel do catalisador em uma reação é diminuir a energia de ativação, atuando nas etapas intermediárias. Um catalisador intervém no

mecanismo da reação formando ligações químicas com um ou mais reagentes, proporcionando assim um novo percurso para a sua conversão em produtos. Como um catalisador torna possível a obtenção de um produto final por um caminho diferente (por exemplo, com uma barreira de energia menor), ele pode afetar tanto o rendimento quanto a seletividade.

As principais propriedades dos catalisadores (atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica) estão intimamente relacionadas à sua composição e metodologia de preparação [10–12].

A catálise heterogênea envolve mais de uma fase, uma vez que normalmente o catalisador é sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida ou gasosa. Nesse caso, o catalisador fornece uma superfície onde os reagentes irão reagir mais facilmente, com uma menor energia de ativação.

A redução catalítica de NO por CO é um processo químico importante, devido à necessidade de controlar ambas as emissões. Esta reação tem sido estudada extensivamente com perovskitas, tendo como foco principalmente as composições contendo o terra rara lantânio, $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ e LaCoO_3 [13–15].

Em relação aos catalisadores entre os métodos de preparação freqüentemente usados, estão os métodos de impregnação e sol gel [9–10]. As perovskitas podem ser obtidas por diferentes métodos de síntese, como a reação no estado sólido (mistura de óxidos) ou preparação por via úmida [16–17].

1.2.4 Perovskitas

O composto inorgânico CaTiO_3 , mineral encontrado na natureza, foi nomeado “Perovskite” em homenagem ao geólogo russo Count Lev Aleksevich von Perovski. Como alguns óxidos de fórmula geral ABO_3 encontrados na natureza ou sintetizados apresentam semelhanças na sua estrutura, quando comparados com o CaTiO_3 , foram classificados como óxidos do tipo perovskita. Alguns exemplos são BaTiO_3 , SrSnO_3 , BaSnO_3 , SrZrO_3 [18]. A estrutura perovskita tem despertado interesse de cristalógrafos durante muitos anos e continua atraindo um grande interesse de pesquisadores devido às suas fascinantes propriedades elétricas e magnéticas [19].

A estrutura cristalina das perovskitas é determinada pelo balanço entre a interação dos cátions A e B e íons oxigênio. A perovskita ideal é cúbica com grupo espacial ($Pm3m$) com uma estrutura particularmente simples sendo as mais abundantes as do tipo ABX_3 , em que A é um cátion podendo ser um metal alcalino, alcalino terroso ou terra rara (K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , La^{3+} , Nd^{3+}) ou íons que se encaixem no sítio de coordenação 12 da estrutura, B é um cátion, geralmente um metal de transição 3d, 4d, 5d localizado no centro do octaedro (Ti^{4+} , Mn^{4+} , Zr^{4+}) e X é um ânion como O^{2-} [18–19].

Um estudo mostra que para uma perovskita ser formada, é necessário obedecer a Equação 14, que determina o fator de tolerância, que é uma relação entre os raios dos íons envolvidos, devendo estar entre 0,8 – 1,0 [17].

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_A + r_o)}{r_B + r_o} \quad (\text{Equação 14})$$

onde: r é o raio do cátion A, B e raio do ânion O e t é o fator de tolerância.

O fator de tolerância tem sido aceito como critério para formação da perovskita, mas pesquisas têm discutido a estabilidade da estrutura cúbica, relatando que o fator de tolerância não é uma condição suficiente para a sua formação [18]. Em vários sistemas em que $t = 0,8 - 0,9$ a estrutura perovskita cúbica não é estável, por exemplo: LaVO_3 , CaMoO_3 . Estabeleceu-se que a estrutura perovskita cúbica só é estável se um fator de tolerância t estiver num intervalo de $0,95 < t < 1,0$ [18].

Os óxidos com estrutura perovskita (Figura 1.1) são bons exemplos de sistemas com alta quantidade de impurezas o que proporciona uma forte influência nos defeitos estruturais [17].

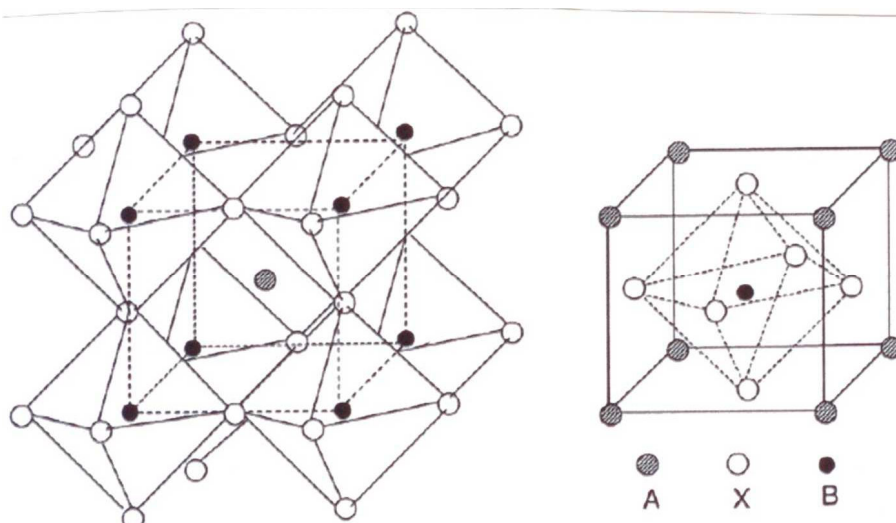


Figura 1.1 Estrutura cristalina da perovskita cúbica ABO_3 .

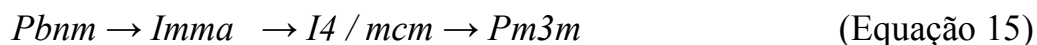
A maioria das perovskitas apresenta distorções com perda de simetria em baixas temperaturas. Usualmente a distorção surge pela combinação dos cátions A e B e uma distorção dos octaedros BO_6 formando redes romboédricas, ortorrômbicas e tetragonais, devido a duas causas básicas: efeito Jahn-Teller e /ou substituição do cátion A [19–20]. As distorções observadas geralmente são: deslocamento do cátion B dentro do octaedro,

inclinação dos octaedros BO_6 e a combinação de ambos, conduzindo a diversas estruturas possíveis e influenciando nas propriedades físico-químicas [21–23].

Um grande número de estruturas tem sido observado contendo algum tipo de distorção. A estrutura mais comum observada é com simetria ortorrômbica, grupo espacial $Pbnm$. Nesse grupo espacial, a inclinação octaédrica origina-se de rotações entre octaedros BO_6 . Em algumas perovskitas, a rotação octaédrica pode ser muito pequena, como no CaSiO_3 ou desaparecer como no SrZrO_3 . Em outras perovskitas, a distorção é mais significativa e pode desenvolver uma maior distorção, como no MgSiO_3 [24].

1.2.5 SrSnO_3

O SrSnO_3 possui transições de fase de ortorrômbico \rightarrow tetragonal \rightarrow cúbico, em função da substituição do modificador de rede, da temperatura e do método de síntese, como apresentado na Equação 15 [25].



Estudos recentes de transição de fase foram realizados usando espectroscopia Raman, avaliando a ordem a curto alcance, que resulta da distorção (inclinação octaédrica) [26].

Na síntese pelo método de complexo polimerizado, que é um tipo de Pechini modificado, de acordo com o DRX, o SrSnO_3 é monofásico quando calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ no vácuo. Por sua vez o espectro Raman evidencia que SrSnO_3 não é uma estrutura perovskita cúbica perfeita com a presença de traços de SrCO_3 e SnO_2 [27].

Roh et al. [28] sintetizaram pós de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) pelo método de reação do estado sólido com calcinação a $1300\text{ }^\circ\text{C}/48\text{ h}$, sendo que todos os sistemas foram cúbicos.

Beurmann et al. [29] obtiveram óxidos $\text{SrSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) pelo método de reação do estado sólido a temperatura de $1300\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$. Quando $x = 0-0,3$ a estrutura é ortorrômbica com grupo espacial $Pbnm$, e quando $x = 0,4-0,9$ é uma estrutura perovskita cúbica e para $x = 1$ são ortorrômbicas com grupo espacial $Cmmm$.

Kim et al. [30] avaliaram o $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-y}$ ($x = 0; 0,15; 0,5; 0,75$) tendo esses sido preparados pelo método de reação do estado sólido e caracterizados por espectroscopia de raios-X (XANES/ EXAFS) e DRX com refinamento Rietveld. Quando $x = 0 - 0,5$ a estrutura é uma perovskita cúbica simples e com grupo espacial $Pm3m$. Para $x = 0,75$ e 1 , foi identificado o grupo espacial $Pbnm$ sendo uma estrutura perovskita ortorrômbica distorcida.

Thangadurai et al. [31] prepararam, por reação do estado sólido, $\text{SrSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), calcinados a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e $1300\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h . Para $x = 0 - 0,3$ o DRX apresenta a formação da perovskita com estrutura ortorrômbica. Para $x = 0,4 - 0,9$ com estrutura cúbica; $x = 1$ com estrutura tetragonal.

1.2.6 Perovskitas como catalisadores

Uma das grandes características da estrutura perovskita é que os cátions A e B podem ser substituídos parcialmente levando a uma grande classe de materiais com excesso ou deficiência de oxigênio devido à não estequiometria destas espécies. Em muitos casos, quando ocorre uma substituição parcial dos íons, há formação de vacâncias devido à diferença de cargas entre eles [17].

As substituições parciais de A e/ou B por metais com diferentes estados de oxidação produzem defeitos na estrutura das perovskitas, e esses defeitos podem ser classificados como vacância aniônica ou vacância catiônica. De acordo Ladavos et al. [32] a substituição parcial do cátion A em perovskitas do tipo ABO_3 pode mudar o estado de oxidação do cátion B como por exemplo em $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ou $La_{1-x}Ce_xCoO_3$, aumentando as vacâncias de cátions e oxigênio. Em geral 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.

Tais vacâncias estão relacionadas ao oxigênio não estequiométrico (excesso ou deficiência), favorecendo, por exemplo, o transporte de íons dentro da estrutura e provocando diferenças no comportamento catalítico [17].

Na adsorção de NO sobre óxidos, a sua configuração eletrônica pode ser NO^- ou NO^+ [33–34]. A molécula de NO tem 15 elétrons fazendo parte de um pequeno grupo de moléculas estáveis com um número ímpar de elétrons, em que pelo menos um deve estar desemparelhado, tornando a molécula paramagnética [35]. A sua configuração eletrônica é: $(\sigma 1s^2) (\sigma^* 1s^2) (\sigma 2s^2) (\sigma^* 2s^2) (\sigma 2p^2) (\pi 2p^2) (\pi 2p^2) (\pi^* 2p^1)$, tendo ordem de ligação igual a 2,5 [36].

Essa configuração mostra esquematicamente que a retirada de um elétron forma o íon NO^+ , levando a ligações mais curtas e mais fortes, pois o elétron é removido de um orbital antiligante e a ordem de ligação aumenta para 3. A adição de um elétron forma o íon NO^- produzindo ligações mais fracas e longas, pois o elétron é adicionado a um orbital anti-ligante e a ordem de ligação diminui para 2.

De acordo com Roy et al. [37] a molécula de NO pode ser adsorvida sobre superfícies de complexos formando o íon NO^- em diferentes geometrias como linear, angular (Bent), e ponte (Bridging), como mostrado na Figura 1.2 abaixo.

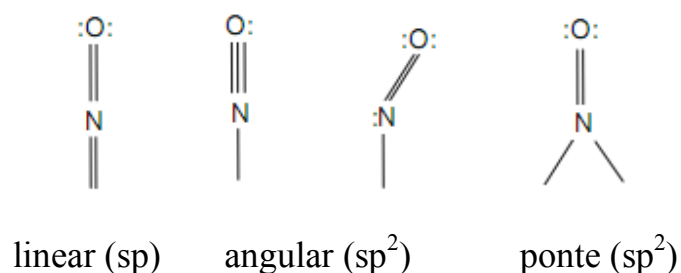
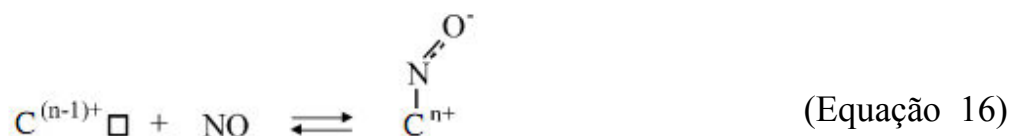


Figura 1.2 Representação esquemática da ligação de NO em complexos [38].

O NO^- é a espécie mais ativa para a decomposição do NO porque torna a ligação N-O mais fraca do que na molécula do NO^+ . Caso se forme uma espécie negativa (NO^-), somente uma ligação é quebrada para dessorção de óxidos de nitrogênio e a temperatura da dessorção é frequentemente mais baixa. Caso se forme uma espécie positiva (NO^+), duas ligações devem ser quebradas e conseqüentemente, a temperatura de dessorção é frequentemente mais elevada [33–34].

Segundo Zhang et al. [13–14] a molécula de NO pode ser quimissorvida através da doação de elétrons do complexo, formando a espécie NO^- , de acordo com a Equação 16.



Onde :

$C^{(n-1)+}$ = Complexo

□ = Vacância de oxigênio

Por sua vez a molécula de CO contém 14 elétrons. Nesse caso a distribuição eletrônica é a seguinte: $(\sigma 1s^2) (\sigma^* 1s^2) (\sigma 2s^2) (\sigma^* 2s^2) (\pi 2p^2) (\pi 2p^2) (\sigma 2p^2)$ com ordem de ligação igual a 3. Mostrada esquematicamente na Figura 1.4 abaixo.

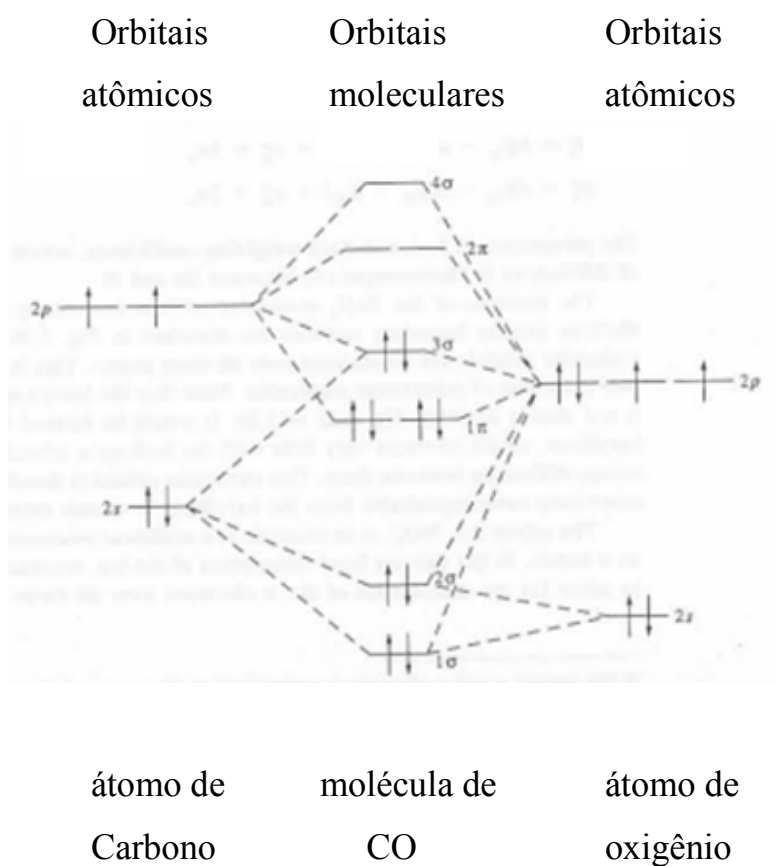


Figura 1.3 Configuração eletrônica para o monóxido de carbono (CO) [36].

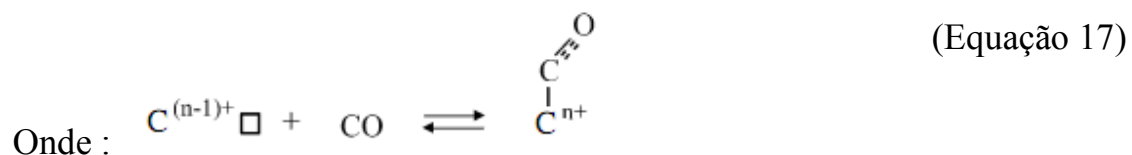
A molécula de CO apresenta uma elevada reatividade, apesar de ser uma molécula neutra. O orbital molecular do tipo σ ligante apresenta uma energia muito mais próxima da energia dos orbitais atômicos de átomo de oxigênio enquanto que o orbital molecular σ^* tem a sua energia muito próxima dos orbitais atômicos do carbono.

O conjunto destas informações indica que o orbital molecular σ ligante está muito mais concentrado na região próxima do átomo de oxigênio enquanto que o orbital σ^* concentra-se muito mais na região próxima do átomo de carbono. Isto acaba induzindo, no átomo de oxigênio, uma densidade de carga positiva que, apesar de ser extremamente desfavorável, é compensada pela formação de uma ligação adicional.

Sua reatividade é uma consequência dessa situação desfavorável. Isto significa que a molécula de CO reage no sentido de eliminar esta situação, acabando com a densidade de carga negativa no carbono e positiva no oxigênio.

A distribuição de elétrons na molécula de CO indica que ela é uma base de Lewis, devido a presença dos pares de elétrons não compartilhados nas regiões dos átomos de carbono e oxigênio. Por outro lado, o diagrama dos níveis de energia dos orbitais moleculares desta molécula indica que, dentre todos estes pares de elétrons presentes na molécula, aquele na região próxima ao átomo de carbono é o mais energético, ou seja, aquele que é mais fracamente atraído. Desta maneira, este par de elétrons é aquele que pode, mais facilmente, vir a ser compartilhado com uma espécie deficiente de elétrons, ou seja, com um ácido de Lewis. Assim podemos afirmar que quando a molécula de CO se liga a um ácido de Lewis, a ligação se dá, através do par de elétrons presente na região próxima ao átomo de carbono.

De acordo com Zhang et al. [13-14] a adsorção de CO ocorre provavelmente sem transferência eletrônica, de acordo com a Equação 17.



$\text{C}^{(n-1)+}$ = Complexo

\square = Vacância de oxigênio

Os óxidos do tipo perovskita têm sido usados na redução de NO com CO [38–45] para produzir CO₂ e N₂. Na Tabela 1.1 apresentamos conversões obtidas nesses trabalhos.

Tabela 1.1 Perovskitas aplicadas na conversão de NO + CO de acordo com a literatura.

Perovskita	Dopante	Método	Conversão NO	Conversão CO	Reagentes	Ref.
LaFeO ₃	Cu (B)	Mistura de Óxidos	74 % (350 °C)	72 % (350 °C)	O ₂	13
LaFeO ₃	Pd (B)	Mistura de Óxidos	96 % (300 °C)	86 % (300 °C)	O ₂	13
LaCoO ₃	Cu (B)	Mistura de Óxidos	97% (450 °C)	100 % (450 °C)	O ₂	14
LaMnO ₃	Cu (B)	Mistura de Óxidos	76% (500 °C)	76% (500 °C)	O ₂	14
LaFeO ₃	Ce ⁴⁺ (A)	Micro emulsão	80 % (300 °C)	60 % (300 °C)	-	15
LaCoO ₃	Sr ²⁺ (A) e X (B)	Citrato	99% (350 °C)	91% (350 °C)	O ₂	38
LaFeO ₃	Sr ²⁺ e Ce ⁴⁺ (A)	Nitratos	85 % (550 °C)	85 % (550 °C)	-	39
LaFeO ₃	Sr ²⁺ (A)	Nitratos	100 % (550 °C)	100 % (550 °C)	-	40
LaMnO ₃	-	Micro emulsão	74 % (400 °C)	57 % (400 °C)	-	41
LaFeO ₃	-	Micro emulsão	92 % (400 °C)	70 % (400 °C)	-	41
LaMnO ₃	Sr ²⁺ (A)	Nitratos	90% (500 °C)	70% (500 °C)	-	42
LaAlO ₃	Sr ²⁺ (A) e Y (B)	Mistura de Óxidos	100 % (350 °C)	100 % (350°C)	O ₂	43
LaFeO ₃	-	Citrato	100 % (400 °C)	90 % (400°C)	-	44
LaFeO ₃	Co (B)	Citrato	100 % (550 °C)	98 % (550°C)	-	44
LaNiO ₃	-	Co-precipitação	85 % (500 °C)	80 % (500°C)	-	45
LaNiO ₃	Sr (A)	Co-precipitação	100 % (500 °C)	90 % (500°C)	-	45
LaMnO ₃	-	Co-precipitação	70 % (500 °C)	60 % (500°C)	-	45
LaMnO ₃	Sr (A)	Co-precipitação	100 % (500 °C)	90 % (500°C)	-	45

X = BiPd onde Bi (Bismuto) Pd (Paládio)

Y = Cu, Ru onde Cu (Cobre) Ru (Rutênio)

B = sítio B da perovskita do tipo ABO₃ e A = sítio A da perovskita do tipo ABO₃

Perovskitas com propriedades catalíticas têm sido estudados nos últimos anos devido à grande quantidade de defeitos estruturais que podem acomodar na rede. As perovskitas se mostraram promissoras no processo de redução de NO, conseguindo bons resultados de conversão para sistemas contendo lantânio e em alguns casos se adicionando metais nobres. Foram testados diversos métodos de síntese. Alguns mecanismos de reação foram propostos, mas ainda se tem muito a estudar a esse respeito, não estando definido o real mecanismo. Um ponto em comum é a importância das vacâncias de oxigênio no processo catalítico. Há a necessidade de obtenção de novos materiais catalíticos por métodos de síntese simples e de baixo custo, ou seja, sem usar terras raras e metais nobres, que estão se tornando cada vez mais escassos.

De acordo com Zhang et al. [13–14] o ponto chave do processo da reação $\text{NO} + \text{CO}$ é a geração de vacâncias de oxigênio nas perovskitas, que são formadas nesse trabalho com a substituição parcial do La^{3+} por Cu^{2+} devido à deficiência de carga positiva.

De acordo com He et al. [38], um aumento da temperatura de reação diminui a conversão de NO, ao contrário o CO, que tem uma maior quantidade oxidado, em altas temperaturas. Um aumento da mobilidade do oxigênio da rede favorece a eliminação catalítica do NO. A substituição de La^{3+} por Sr^{2+} provoca a formação de vacâncias de oxigênio e a substituição de Co^{3+} por Bi^{5+} induz a presença de oxigênio intersticial. Ambos os efeitos resultam em um aumento da mobilidade do oxigênio da rede.

De acordo com Belessi et al. [39], a baixas temperaturas a conversão de NO é maior do que a de CO, porém ocorre a formação do N_2O mesmo em altas temperaturas (550°C). A reação entre NO e CO procede por duas rotas, de acordo com as Equações 12 e 13:



De acordo com He et al. [46] quando moléculas de NO são adsorvidas na superfície do óxido do tipo perovskita, um elétron é transferido para a molécula do NO procedente do cátion do sítio B para formar a espécie NO^- , resultando na oxidação do cátion B ($\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$).

Estanatos foram estudados por outros autores. Hodjati et al. [47] estudaram a capacidade de adsorção/dessorção de NO_x de perovskitas (ABO_3) com A = Ca, Sr e B = Sn, Zr, Ti, preparados pelo método sol-gel e calcinados $750^\circ\text{C}/4$ h. O CaSnO_3 é o que possui maior área superficial ($21 \text{ m}^2/\text{g}$), seguido do BaZrO_3 ($17 \text{ m}^2/\text{g}$), do SrSnO_3 ($16 \text{ m}^2/\text{g}$) e BaSnO_3 ($14 \text{ m}^2/\text{g}$). O BaTiO_3 é o que possui menor área superficial ($3 \text{ m}^2/\text{g}$). Apesar disso o BaSnO_3 foi o catalisador que capturou maior quantidade de NO_x vindo em seguida o SrSnO_3 e o BaZrO_3 . Além da área de superfície existem outros fatores chave que controlam a adsorção de NO_x sobre perovskitas (ABO_3) que são a energia de ligação B-O e a eletropositividade do cátion A. A quantidade de NO_x removido pelos estanatos de metais alcalinos terrosos está relacionada diretamente com a eletropositividade do cátion A ($\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca}$). No caso do formador de rede, quanto mais fraca a força da ligação B-O (B = Sn, Zr e Ti) maior a capacidade de adsorção. Como a ligação Sn-O é a mais fraca, pode-se explicar a maior capacidade de adsorção do BaSnO_3 .

Ishihara et al. [33] obtiveram, pelo método de reação do estado sólido, misturas de óxidos do tipo $\text{BaSnO}_3\text{-WO}_3$ e $\text{SrSnO}_3\text{-WO}_3$, para remoção de NO_x em motores de exaustão a gasolina. Os catalisadores exibiram elevada sensibilidade ao NO até mesmo a 550°C . O sistema $\text{BaSnO}_3\text{-WO}_3$ formou fase secundária (BaWO_4), logo a estabilidade a longo prazo desse sensor

diminui. O $\text{SrSnO}_3\text{--WO}_3$ não apresenta fases secundárias, mostrando-se estável para ser um sensor de NO_x , até mesmo a altas temperaturas, embora a sensibilidade ao NO seja menor que a do $\text{BaSnO}_3\text{--WO}_3$. A sensibilidade para NO depende fortemente da quantidade de SrSnO_3 , sendo que a sensibilidade máxima foi obtida na composição de $\text{SrSnO}_3 : \text{WO}_3 = 25:75$, a aproximadamente 550°C .

O nosso grupo de pesquisa [48] sintetizou amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$), pelo método dos precursores poliméricos com uma conversão de 40 % de NO e 100 % de CO a 500°C para o sistema com 10 % de Ni^{2+} em uma atmosfera contendo além de NO e CO, os gases O_2 , H_2O e CO_2 . O mecanismo proposto considera a formação de 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 $[\text{SnO}_5 \cdot \text{V}_O^x]_{\text{complexo}}$, o qual doa elétrons e é relativamente neutro na rede (estado doador), o estado $[\text{SnO}_5 \cdot \text{V}_O^{\bullet\bullet}]_{\text{complexo}}$, o qual captura elétron e é duplamente positivo com respeito à rede (estado receptor) e o estado $[\text{SnO}_5 \cdot \text{V}_O^\bullet]_{\text{complexo}}$, simplesmente ionizado (estado receptor e doador). Acreditamos que a espécie $[\text{SnO}_5 \cdot \text{V}_O^\bullet]_{\text{complexo}}$ doa um elétron para o NO, levando à formação do NO^- , que, de acordo com a literatura [33–34] é a espécie mais ativa para a decomposição do NO. Como consequência, é formada a espécie $[\text{SnO}_5 \cdot \text{V}_O^{\bullet\bullet}]_{\text{complexo}}$.

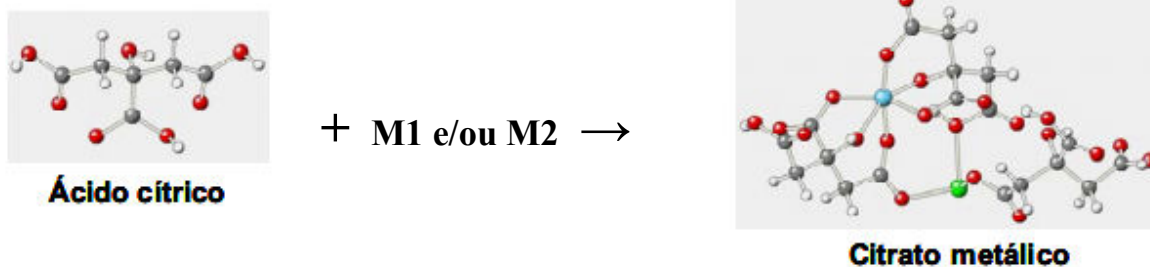
1.2.7 Preparação das perovskitas (SrSnO_3)

A atividade de um catalisador depende de sua composição e do método de síntese. Os óxidos do tipo perovskita podem ser obtidos por diferentes processos, através do método de reação do estado sólido (mistura de óxidos) ou por via úmida. Dentre os métodos de síntese por via úmida, destacam-se a co-precipitação, processo sol-gel e método Pechini [9].

O método de mistura de óxidos é considerado como uma tradicional reação no estado sólido, amplamente empregado devido ao seu baixo custo. Apresenta algumas desvantagens, por necessitar de altas temperaturas de calcinação (acima de 1000 °C), apresentar várias vezes fases secundárias devido às perdas de estequiometria, sendo difícil a sua reprodutibilidade [49–50].

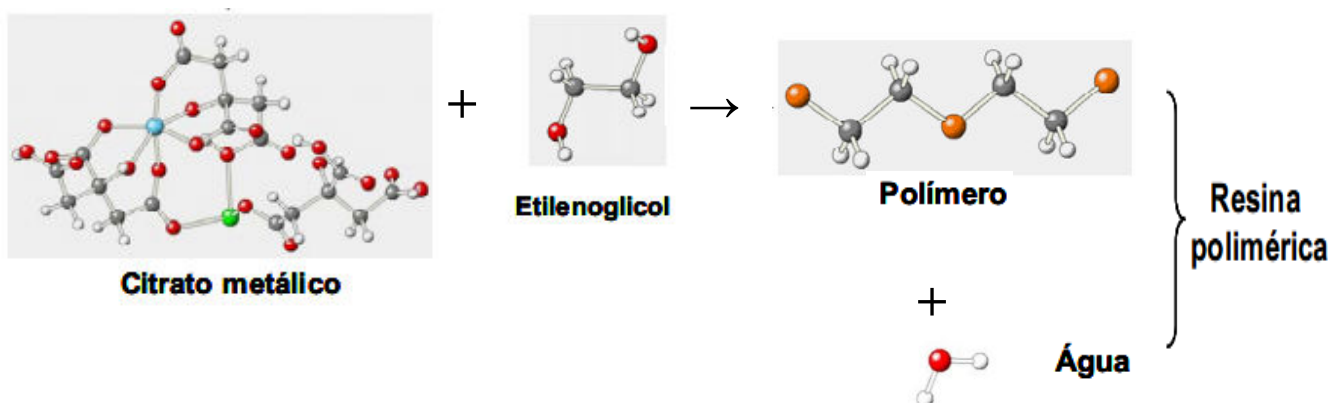
O método dos precursores poliméricos, derivado do Método Pechini [49–52], é uma variação do processo sol-gel. Este método é baseado na capacidade de certos ácidos α -hidroxicarboxílico (como, por exemplo, ácido cítrico) em formar quelatos com vários cátions. Esses quelatos podem sofrer reação de poliesterificação quando submetidos a aquecimento em álcool polihidroxílico (etilenoglicol, por exemplo) para formar uma resina polimérica que tem os cátions uniformemente distribuídos (Figura 1.4).

Reação de complexação do metal com ácido cítrico:



Onde M1- metais alcalinos e alcalinos terrosos; M2 - metais de transição

Reação de esterificação entre citrato e etileno glicol:



Legenda

● **Carbono**
● **Hidrogênio**

● **M1**
● **M2**
● **Oxigênio**

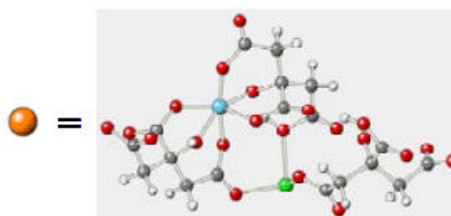


Figura 1.4 Reações ocorridas no método dos precursores poliméricos.

Ácido cítrico (AC) e etileno glicol (EG) são muito usados no processo Pechini por apresentarem certas características peculiares, como: a maioria dos íons metálicos forma um complexo do tipo quelato estável com AC (metal-AC); o complexo metal-AC formado pode ser estabilizado em EG que possui dois grupos funcionais hidroxil-álcool com forte afinidade de esterificação com grupos carboxílicos; como o AC contém três grupos carboxílicos (-COOH) e o EG contém dois grupos hidroxilas (-OH), reações sucessivas de esterificação entre o AC e o EG podem ocorrer para a formação de um poliéster.

As perovskitas vêm sendo investigadas quanto às suas propriedades catalíticas por diversos métodos de síntese tais como reação do estado sólido, co-precipitação, micro emulsão. Perovskitas contendo lantânio possuem boa atividade frente à reação de redução de NO na presença de CO. Foram estudadas perovskitas contendo lantânio juntamente com cobalto, níquel, manganês ou ferro como catalisadores para esta reação, tendo estes apresentados uma boa atividade.

Assim, este trabalho buscou estudar a aplicação de catalisadores do tipo perovskita a base de SrSnO_3 dopados com Fe (ferro) para reação de redução de NO com CO, pois na literatura não há registro de estudos catalíticos desse sistema, sendo este o principal interesse nesta tese, tendo sido utilizado o método dos precursores poliméricos.

CAPÍTULO 2
OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Geral

O objetivo deste trabalho foi preparar catalisadores óxidos do tipo perovskita (SrSnO_3 : Fe), pelo método dos precursores poliméricos, puros e dopados a 5, 10 e 20 % em mol e estudar o seu comportamento para reação de redução de NO na presença de CO.

2.1 Objetivos específicos

Sintetizar óxidos puros e dopados com Fe^{3+} com estrutura perovskita (SrSnO_3), utilizando o método de precursores poliméricos;

Compreender o efeito do Fe^{3+} no sistema na ordem a curto e longo alcance;

Avaliar a influência da adição de Fe^{3+} ao sistema puro na área superficial;

Analisar o tipo de deficiência provocada com a entrada de Fe^{3+} na estrutura da perovskita e sua relação com a atividade catalítica.

CAPÍTULO 3
METODOLOGIA

3. METODOLOGIA

Os precursores utilizados nas sínteses do SrSnO_3 puro e dopado com Fe^{3+} , estão descritos na Tabela 3.1. Foram sintetizados óxidos do tipo perovskita SrSnO_3 puro e substituído de acordo com as estequiometrias $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$ sendo $x = y$ ou $x = 0$ ou $x = 0$ com $x + y = 0,05; 0,10; 0,20$.

Tabela 3.1 Precursores utilizados na síntese das perovskitas (SrSnO_3 ; Fe).

Reagentes	Fórmula Química	Pureza (%)	Fabricante
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,5	Cargill
Etileno Glicol	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	99,5	Vetec
Cloreto de Estanho II	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99,9	J.T.Backer
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	P.A	Vetec
Ácido Nítrico	HNO_3	65,0	Dinâmica
Nitrato de Estrôncio II	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	99,0	Vetec
Nitrato de Ferro III	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98,0	Vetec

Os óxidos do tipo perovskita foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos em duas etapas: síntese do citrato de estanho e preparação dos óxidos mistos.

3.1 Preparação do citrato de estanho

Inicialmente o ácido cítrico foi colocado em um béquer contendo água destilada sob agitação constante e aquecimento ($60 - 70^{\circ} \text{C}$), tendo a massa sido calculada com uma relação estequiométrica entre o cloreto de estanho e o ácido cítrico 1:3 em mol. Depois de dissolvido completamente o ácido cítrico, foi adicionado o cloreto de estanho dihidratado, esperando-se a sua total dissolução.

Para promover a precipitação do citrato de estanho realizou-se um leve ajuste do pH mantido abaixo ou igual a 3, evitando a formação de $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ou Sn metálico. Foi adicionado lentamente no béquer contendo a solução, o hidróxido de amônio com auxílio de uma bureta, tendo sido calculada sua massa com uma relação estequiométrica (1 mol de cloreto de estanho para 1 mol de hidróxido de amônio). O béquer foi parcialmente imerso em um recipiente contendo bastante gelo e água gelada. Depois de adicionada toda a base, ocorreu a formação de um precipitado branco (citrato de estanho), que foi armazenado na geladeira.

Para eliminar todo o cloreto, o citrato de estanho foi lavado (sucessivas trocas de água sobrenadante), sendo a confirmação da eliminação realizada pelo teste do cloreto, utilizando AgNO_3 . Foi realizada uma filtração a vácuo e o filtrado em seguida colocado em uma estufa durante 24 h ($60 - 70^{\circ} \text{C}$) para retirar toda a água. O pó seco foi desaglomerado e armazenado em recipiente na geladeira. Finalmente foi realizada uma gravimetria [53].

O processo está descrito na Figura 3.1.

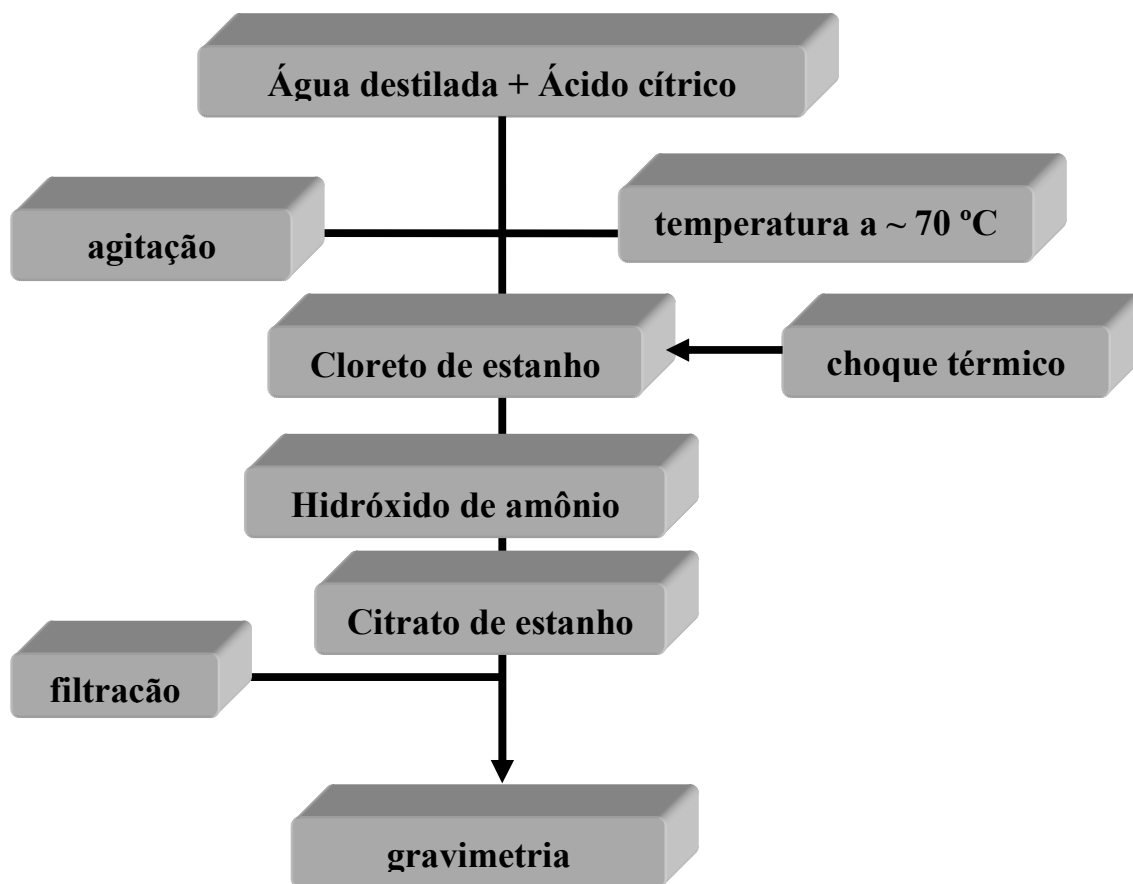


Figura 3.1 Fluxograma da preparação do citrato de estanho.

3.2 Preparação do SrSnO_3 puro e $\text{SrSnO}_3:\text{Fe}$

Para sintetizar os pós cerâmicos, foi utilizado o método dos precursores poliméricos. O procedimento é apresentado na Figura 3.2.

Primeiro, em um béquer foi preparada uma solução de ácido cítrico e nitrato de estrôncio $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ em meio aquoso (pouca água). Para a preparação com o dopante ferro (Fe^{3+}), fez-se uma segunda solução aquosa de citrato de ferro, a partir do nitrato de ferro e do ácido cítrico. Em seguida, uma terceira solução aquosa foi feita a partir citrato de estanho e ácido nítrico. Após a

adição das soluções, foi adicionado o etilenoglicol, com a relação em massa entre o ácido cítrico e o etilenoglicol de 60:40.

Em seguida mediu-se o pH, o qual apresentou valor próximo de zero, em todas as resinas sintetizadas. A solução foi aquecida a uma temperatura de aproximadamente 90 °C, sob agitação, formando um gel polimérico chamado de resina, que permaneceu na capela evaporando até a redução do volume inicial à metade. O pH foi novamente medido a fim de confirmar que houve a polimerização, apresentando valor próximo de 3.

A resina foi colocada em um forno tipo mufla para uma calcinação primária a 300 °C por 4 h. Esta calcinação decompôs o polímero dando origem a um material semi-carbonizado, denominado precursor. O aquecimento para a calcinação primária foi realizado de forma gradativa: 100 °C / 20 minutos, 150 °C / 20 minutos, 200 °C / 20 minutos, 250 °C / 60 minutos, 300 °C / 120 minutos.

O pó precursor foi desagregado com o auxílio de um pistilo e almofariz e em seguida foi passado em uma peneira de 100 mesh, sendo então moído em meio alcoólico por 4 horas em moinho do tipo atritor. Após o processo de moagem, todos os materiais sintetizados foram tratados a 300 °C / 7 h em atmosfera de oxigênio, com uma taxa de aquecimento de 1 °C / min. Foram realizadas as análises térmicas a partir dessas amostras. Em seguida, o material foi calcinado nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800 e 1100 °C por 4 horas com uma taxa de aquecimento de 10 °C / min, em um forno tipo mufla em atmosfera de ar. Após calcinação, foram realizadas as análises estruturais e espectroscópicas. Todo o procedimento está esquematizado na Figura 3.2.

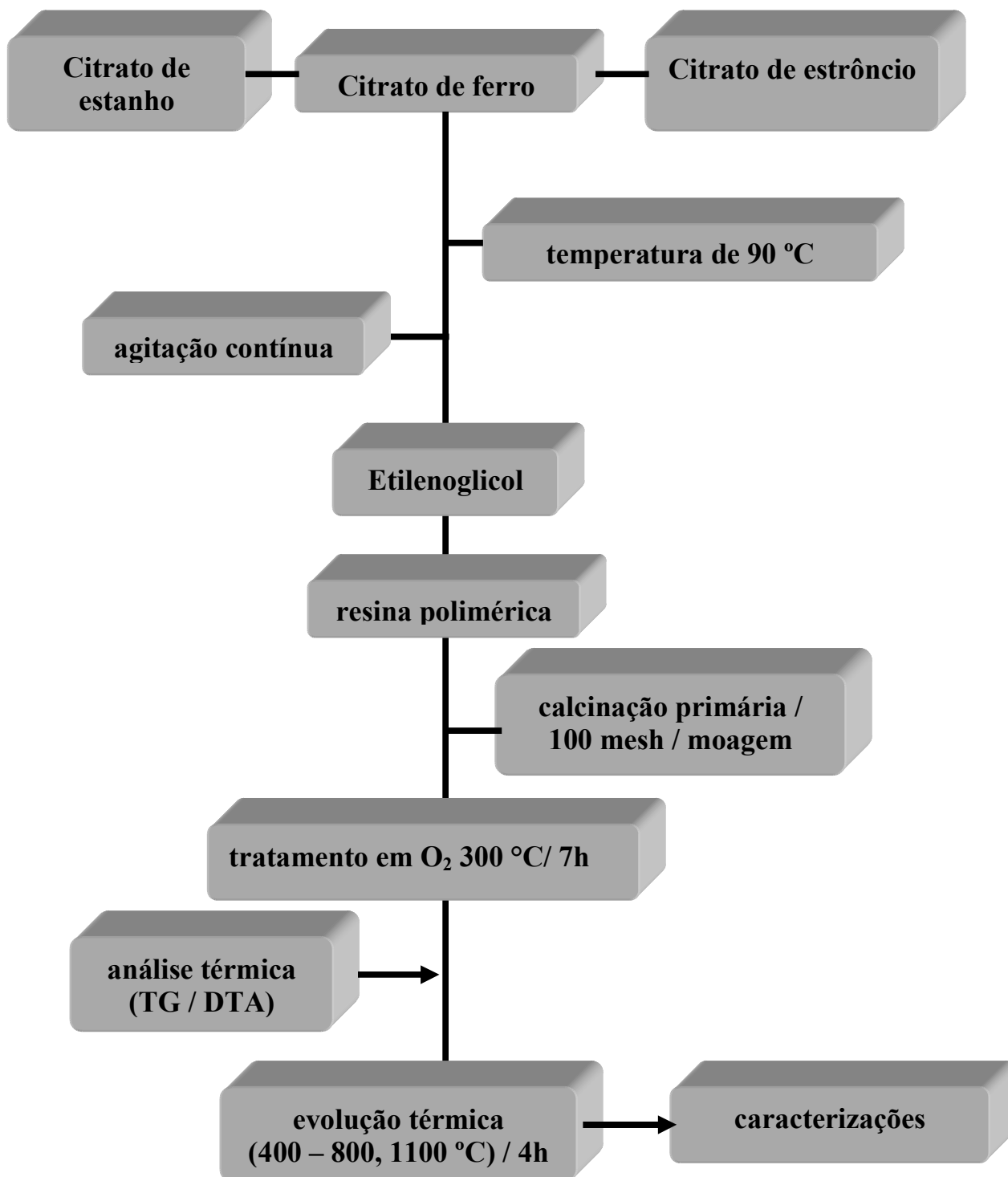


Figura 3.2 Fluxograma da síntese do SrSnO₃: Fe.

3.3 Técnicas de caracterização

3.3.1 Análise térmica (TG/DTA)

As curvas TG/DTA foram obtidas em um analisador térmico DTG-60 da Shimadzu, a partir de 10 mg dos pós precursores, previamente tratados a 300 °C/7 h em atmosfera oxidante. Foi utilizada atmosfera de ar sintético sob fluxo de 50 mL. min⁻¹, em cadinho de alumina, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ entre as temperaturas de 10 – 1200 °C. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Departamento de Química/CCEN na UFPB.

3.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho, registrados na região compreendida entre 4000 e 400 cm⁻¹, foram obtidos com o auxílio de pastilhas de KBr, prensadas sob vácuo. Entre 800 e 250 cm⁻¹ foi utilizado uma pasta de Nujol (óleo mineral) com auxílio de janelas de CsI (Iodeto de cério).

O equipamento utilizado foi um Espectrofotômetro, marca SHIMADZU, modelo IRPrestige-21. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Departamento de Química da UFPB.

3.3.3 Espectroscopia raman

As análises de espectroscopia micro-raman foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro Jobin – Yvon, modelo T64000, usando um laser de Ar (Coherent Inova 70), com potência de 50 mW e comprimento de onda de 514,5 nm, com resolução de 2 cm^{-1} , na região de 50-1000 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Departamento de Física da UFMA.

3.3.4 Espectroscopia de absorção na região do UV– visível

As análises de UV-visível foram feitas em um espectrofotômetro UV–visível de marca SHIMADZU, modelo UV-2550, modo reflectância, na região entre 190 e 900 nm. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Departamento de Química/CCEN na UFPB.

A partir das curvas de absorbância foi calculada a energia do “gap” utilizando o método de Tauc [54]. De acordo com Wood et al. [54] a curva de energia do fóton pode ser dividida em três regiões: A, B e C respectivamente alta, média e baixa energia do fóton. O “gap” ótico pode ser obtido pela extrapolação da reta ajustada ao eixo das abscissas, apenas a partir de dados da região A.

3.3.5 Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência apresentados neste trabalho foram obtidos à temperatura ambiente, a partir de uma excitação com comprimento de onda 350,7 nm por um laser com íons de Kriptônio (Coherent Innova), detector com uma potência de saída do laser de 200 mW. Foi utilizado um monocromador Thermal Jarrel–Ash Monospec 27. As medidas foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP).

3.3.6 Difractometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando um Difratorômetro, marca Siemens, modelo D – 5000, na faixa de $2\theta = 5 - 85^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de passo de 1,0 s, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre como fonte de radiação monocromática, à temperatura ambiente. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) do Departamento de Engenharia Mecânica/CT da UFPB.

3.3.6.1 Largura a meia altura (FWHM) e Parâmetro de rede (Å)

O cálculo da largura a meia altura (FWHM) foi realizado com o programa Peak Fit, a partir de gaussianas, considerando os planos (200) da fase perovskita.

Os parâmetros de rede da célula unitária ortorrômbica do SrSnO_3 foram determinados a partir das reflexões dos planos (1 1 0), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 2) e (4 0 0). As posições 2θ e os índices (h k l) foram dados de entrada para o programa Rede 93, desenvolvido na UNESP – Araraquara, baseado no método dos mínimos quadrados [55]. Para o sistema cristalino ortorrômbico, o volume da célula unitária pode ser calculado com base nos parâmetros da célula unitária, usando a Equação 18.

$$V = a.b.c \quad (\text{Equação 18})$$

Onde a, b e c são os parâmetros de rede

3.3.7 Fisissorção de nitrogênio – BET

As análises área superficial específica foram feitas em um analisador de área superficial, da marca BEL JAPAN modelo BELSORP II–MINI, a partir de isotermas adsorção/dessorção de N_2 a 77K. Um pré-tratamento na amostra a 150 °C / 2 h foi realizado antes do início de cada análise com fluxo de N_2 ultra-seco. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Departamento de Química/CCEN na UFPB.

3.3.8 Testes catalíticos

O teste catalítico de redução do NO na presença de CO foi feito com fluxo controlado dos gases que participam da reação, diluídos em gases inertes. Um cromatógrafo à gás, GC-17A SHIMADZU foi utilizado, operando com colunas empacotadas: 13 X e Porapak N à temperatura de 50 °C (vazão do gás de arraste = 30mL.min⁻¹), e detector de condutividade térmica (corrente = 95mA), utilizando He como gás de arraste.

A vazão mássica dos reagentes foi controlada utilizando-se controladores de fluxo e a temperatura de reação por um termopar inserido no leito catalítico. Foi utilizada uma mistura reacional com 0,5 % NO e 0,5 % CO com balanço em He, ambos como mistura padrão 1 % mol/mol (gás/He) com vazão de 25 mL/min.

Os testes catalíticos foram realizados na faixa de temperatura entre 300 – 600 °C. A temperatura de reação foi aumentada em intervalos de 50 °C. Um pré-tratamento na amostra a 500 °C por 1 h com He (20 mL/min) foi realizado antes do início de cada ensaio catalítico. Foi realizada injeção de NO/He e CO/He separadamente, a fim de se registrar a área máxima destes compostos. A partir desses valores foi calculada a conversão dos reagentes.

Para este estudo, as amostras foram colocadas num reator tubular com leito fixo, dentro de um forno tubular com aquecimento controlado, alimentado por um fluxo contínuo e ligado a um cromatógrafo gasoso. Um esquema da linha de ensaios é apresentado na Figura 3.3.

Essas análises foram realizadas no Laboratório de Catálise no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

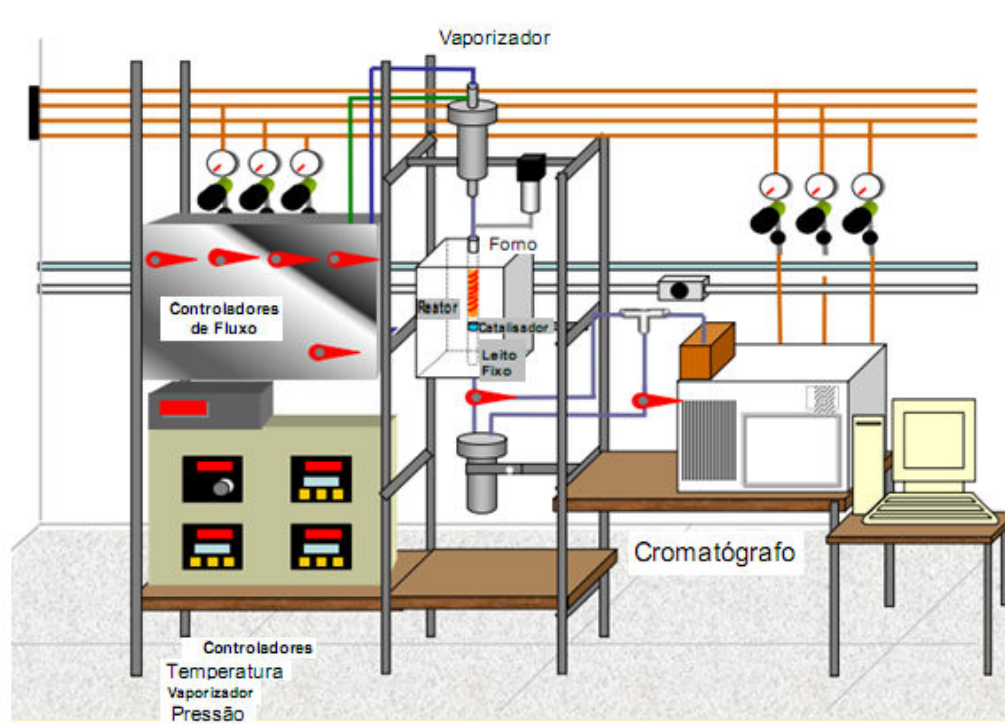


Figura 3.3 Linhas de ensaios catalíticos.

CAPÍTULO 4
RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análises térmicas (TG e DTA)

A Figura 4.1 mostra as curvas TG (a) e DTA (b) dos precursores de SrSnO_3 puro e dopados com 0,05; 0,10 e 0,20 em mol. Cinco etapas de decomposição térmica foram observadas nas curvas TG. Na primeira etapa, água e gases adsorvidos na superfície do pó foram eliminados, com transições endotérmicas nas curvas DTA em torno de 80 °C [56]. A segunda etapa foi atribuída à combustão da matéria orgânica entre 300 e 600 °C, apresentando picos exotérmicos na curva DTA [57].

Durante a terceira etapa as perdas de massa associadas aos picos endotérmicos de aproximadamente 710 °C foram atribuídas à eliminação do carbonato [56–57]. A quarta etapa foi atribuída à eliminação de matéria orgânica possivelmente relacionada à presença do íon carboxilato. Outra perda de massa (acima de 1000 °C) foi observada, sendo maior para as amostras dopadas, associada a um último pico endotérmico em cerca de 1080 °C [57]. Esta etapa pode ser atribuída à eliminação de carbonato remanescente. Os dados da análise térmica são apresentados na Tabela 4.1.

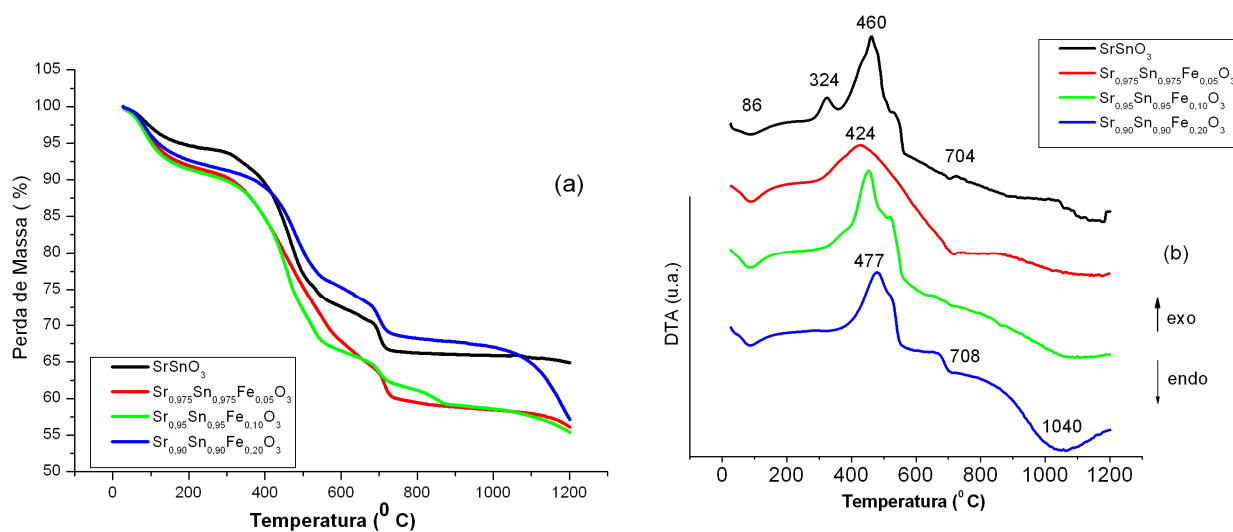


Figura 4.1 Curvas de TG (a), DTA (b) dos precursores de SrSnO_3 , $\text{Sr}_{0,90}\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,975}\text{Sn}_{0,975}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$.

Tabela 4.1 Resultados de TG dos precursores SrSnO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$ ($x+y = 0,05$; $0,10$ e $0,20$)

Amostras		1 etapa	2 etapa	3 etapa	4 etapa	5 etapa
SrSnO_3	Temperatura (°C)	27 – 202	257 – 555	632 – 786	821 – 976	1016 - 1200
	Perda de Massa (%)	-5,3	-20,4	-5,5	-0,2	-0,9
$x + y = 0,05$	Temperatura (°C)	31 – 193	287 – 576	656 – 764	785 – 991	1010 – 1200
	Perda de Massa (%)	-8,0	-23,0	-3,7	-2,7	-3,0
$x + y = 0,10$	Temperatura (°C)	31 – 211	300 – 592	631 – 784	793 – 987	1003 – 1200
	Perda de Massa (%)	-8,4	-23,2	-4,8	-2,6	-3,1
$x + y = 0,20$	Temperatura (°C)	31 – 229	317 – 597	649 – 791	806 – 1005	1022 – 1200
	Perda de Massa (%)	-7,6	-15,6	-5,5	-1,2	-9,3

A Figura 4.2 apresenta as curvas TG (a) e DTA (b) para precursor de SrSnO_3 e $\text{SrSn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0,05; 0,10; 0,20$). Todas as amostras com Fe^{3+} apresentaram uma mudança no perfil da DTA obtido para o $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$ com novos picos exotérmicos. A TG se comporta de forma semelhante ao sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$. Os dados da análise térmica são apresentados na Tabela 4.2.

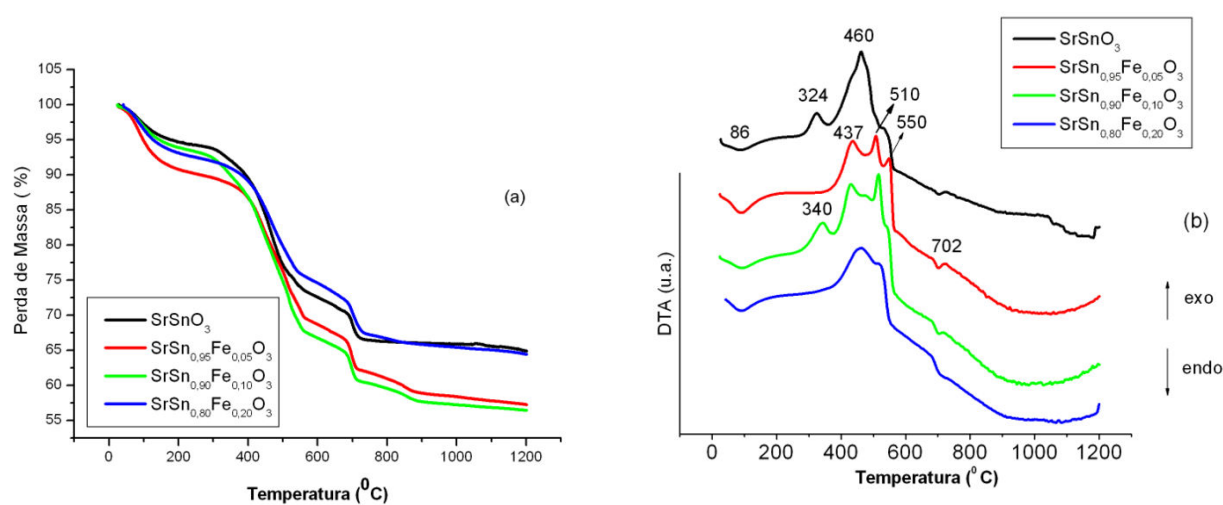


Figura 4.2 Curvas de TG (a), DTA (b) dos precursores de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$.

Tabela 4.2 Resultados de TG dos precursores SrSnO_3 e $\text{SrSn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0,05; 0,10$ e $0,20$).

Amostras		1 etapa	2 etapa	3 etapa	4 etapa	5 etapa
SrSnO_3	Temperatura (°C)	27 – 202	257 – 555	632 – 786	821 – 976	1016 - 1200
	Perda de Massa (%)	-5,3	-20,4	-5,5	-0,25	-0,91
$y = 0,05$	Temperatura (°C)	28 – 230	302 – 610	634 – 751	772 – 924	950 – 1200
	Perda de Massa (%)	-9,3	-21,1	-6,0	-2,7	-1,3
$y = 0,10$	Temperatura (°C)	27 – 224	253 – 606	639 – 765	786 – 924	944 – 1200
	Perda de Massa (%)	-6,1	-26,6	-5,8	-2,2	-1,0
$y = 0,20$	Temperatura (°C)	42 – 225	290 – 589	618 – 761	776 – 906	940 – 1200
	Perda de Massa (%)	-7,2	-17,1	-7,0	-1,1	-1,2

As curvas TG (a) e DTA (b) dos precursores de SrSnO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05; 0,10; 0,20$) são apresentados na Figura 4.3. Apenas quatro etapas de decomposição térmica foram observadas nas curvas TG. Assim como nos casos anteriores, a primeira etapa é referente à eliminação de água e de gases adsorvidos na superfície do material; a segunda etapa é devido à combustão da matéria orgânica; a terceira etapa atribuída à eliminação de carbonato; e a quarta etapa é referente à eliminação do carboxilato. No presente caso a quinta etapa não ocorreu, indicando que essas amostras possuem menor quantidade de carbonato. Os dados da análise térmica estão presentes na Tabela 4.3.

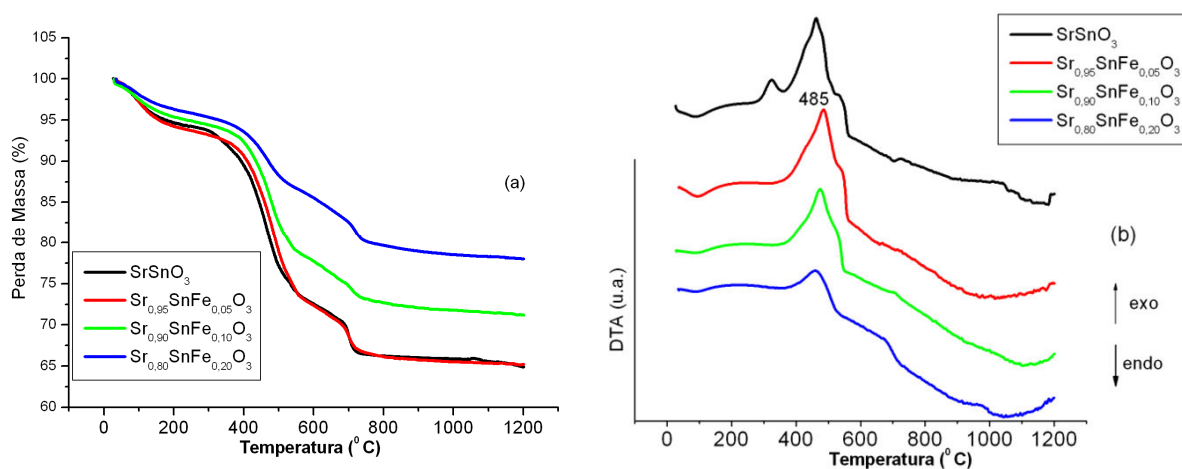


Figura 4.3 Curvas de TG (a), DTA (b) dos precursores de SrSnO_3 , $\text{Sr}_{0,80}\text{SnFe}_{0,20}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,90}\text{SnFe}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,95}\text{SnFe}_{0,05}\text{O}_3$.

Tabela 4.3 Resultados de TG dos precursores $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05$; $0,10$ e $0,20$).

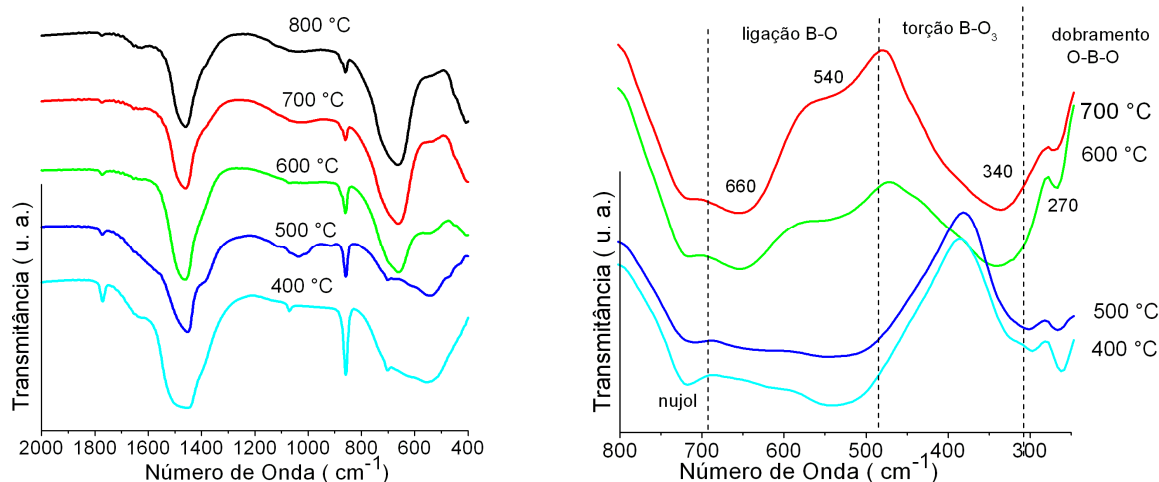
Amostras		1 etapa	2 etapa	3 etapa	4 etapa
$x = 0,05$	Temperatura (°C)	36 – 218	292 – 604	646 – 798	854 – 1200
	Perda de Massa (%)	-5,7	-21,0	-4,9	-0,7
$x = 0,10$	Temperatura (°C)	28 – 232	284 – 607	649 – 823	856 – 1200
	Perda de Massa (%)	-4,9	-17,0	-3,8	-1,0
$x = 0,20$	Temperatura (°C)	34 – 213	289 – 585	635 – 840	904 – 1200
	Perda de Massa (%)	-3,8	-9,5	-5,2	-0,9

4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Os espectros de IV são apresentados nas Figuras 4.4 a 4.13. De acordo com Nyquist et al. [58] as bandas de absorção do grupo carbonato (CO_3^{2-}) são observadas em $1770\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$, em $1470\text{--}1440\text{ cm}^{-1}$, em $1070\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ e em $850\text{--}870\text{ cm}^{-1}$ e outra entre $695\text{--}705\text{ cm}^{-1}$ [58–61]. De acordo com Hodjati et al. [62] a atribuição da banda em 1750 cm^{-1} é incerta pois alguns autores associam a presença de íon carboxilato [63–64]. Para melhor esclarecer essas bandas, o espectro de infravermelho do SrCO_3 puro, no anexo deste trabalho mostra as bandas citadas acima. Segundo Silverstein et al. [65] a banda em aproximadamente $720\text{--}740\text{ cm}^{-1}$ é referente ao nujol.

No presente trabalho, bandas referentes a carbonato surgem a aproximadamente 1770 , 1460 , 860 cm^{-1} , sendo observadas em todas as amostras, mas com menor intensidade em temperaturas elevadas. Este resultado está de acordo com a análise térmica (TG/DTA) confirmando a atribuição da terceira etapa de perda de massa à eliminação de carbonato, indicando que o aumento da temperatura de calcinação induz a eliminação parcial das espécies de carbonato.

De acordo com Silverstein et al. [65] as bandas na região de $1570\text{--}1645\text{ cm}^{-1}$, e em $1380\text{--}1410\text{ cm}^{-1}$ são características do íon carboxilato (COO^-), a primeira banda intensa provém da deformação axial assimétrica, enquanto a outra é mais fraca e provém da deformação axial simétrica [61–66]. No presente trabalho, essas bandas são observadas em 1390 e 1645 cm^{-1} . Um comportamento similar ao carbonato foi observado para o grupo carboxilato, indicando a decomposição do poliéster [61].



(a) **(b)**
Figura 4.4 Espectros de infravermelho do SrSnO_3 puro calcinado entre as temperaturas de 400 a 800 ° C: (a) KBr (b) Nujol.

Segundo Nakamoto et al. [66] o grupo hidroxila (OH^-) exibe um modo de ligação metal-OH que surge em aproximadamente 1100 cm^{-1} , e em geral bandas de absorção referente a H_2O ocorre em aproximadamente $1630\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$, sendo que neste trabalho bandas foram atribuídas a estes grupos em aproximadamente 1070 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} , com uma maior intensidade para amostras dopadas com Fe^{3+} .

De acordo a literatura [67–70], quatro modos de vibração estão presentes em espectros de infravermelho de uma perovskita (ABO_3): ν_1 é atribuído ao modo de vibração estiramento da ligação B–O ($490 - 680 \text{ cm}^{-1}$), ν_2 é atribuído ao modo de vibração torção B–O₃ ($440 - 300 \text{ cm}^{-1}$), ν_3 é atribuído a uma vibração dobramento O–B–O ($280 - 170 \text{ cm}^{-1}$), ν_4 é um modo de vibração da rede A–BO₃ ($140 - 80 \text{ cm}^{-1}$) único que depende do cátion A da estrutura ABO_3 . Segundo Perry et al. [68], a banda ν_2 se torna ativa por conta de distorções da estrutura cristalina cúbica ideal.

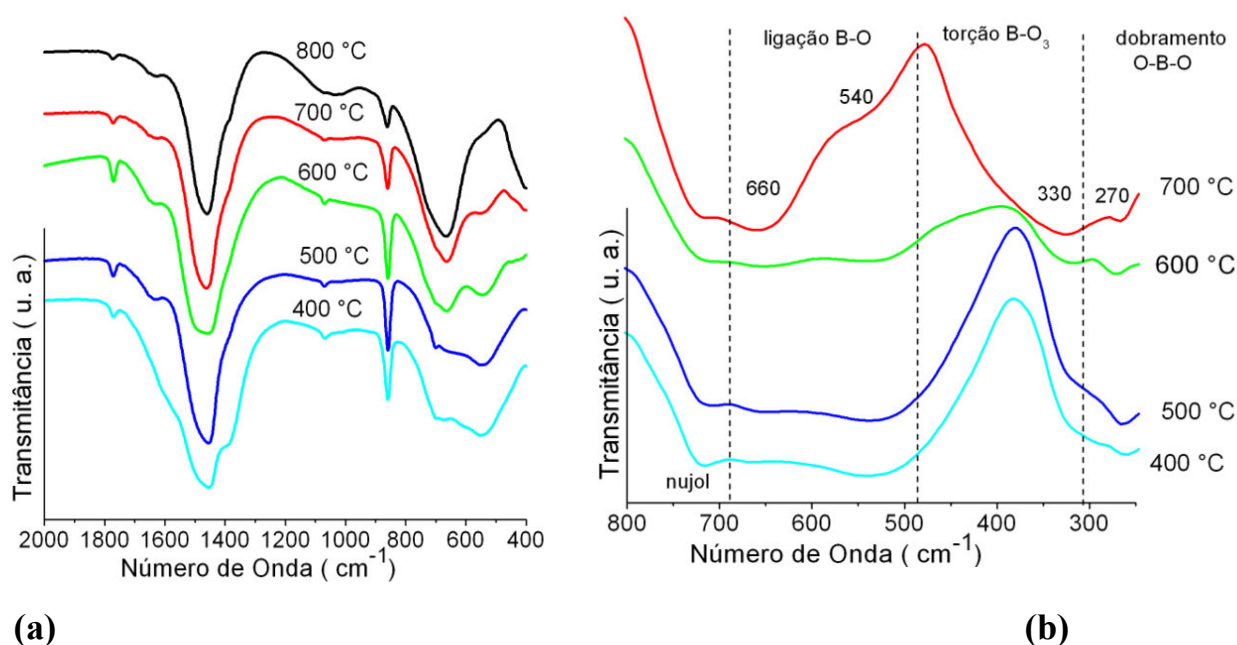
Segundo Last et al. [67], a banda ν_1 é centrada em uma região diferente de acordo com a estrutura cristalina da perovskita formada. No caso da perovskita ortorrômbica, ν_1 surge em aproximadamente 675 cm^{-1} com formação de ombros fracos em aproximadamente $510 - 550 \text{ cm}^{-1}$. Sugerimos que provavelmente este ombro aparece devido à divisão da banda ν_1 sendo resultado da existência de duas regiões de simetria.

Karlsson et al. [69], observaram o aumento gradual da intensidade da banda em aproximadamente 680 cm^{-1} , devido a um aumento do ângulo de inclinação do octaedro, sugerindo provavelmente como consequência da existência de duas regiões de simetria ao redor do estanho, pois originalmente possui uma banda em aproximadamente 540 cm^{-1} .

No presente trabalho, para o SrSnO_3 puro (Figura 4.4), o modo ν_1 foi observado centrado em cerca de 540 cm^{-1} , para as amostras calcinadas a baixas temperaturas ($400 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$), caracterizando a presença de octaedros mais simétricos. O modo ν_1 foi observado em cerca de 670 cm^{-1} com um ombro em 540 cm^{-1} em temperaturas a partir de $600 \text{ }^\circ\text{C}$, sugerindo a presença de regiões de diferentes simetria devido a uma distorção dos octaedros na estrutura ortorrômbica. Vale ressaltar que o SrSnO_3 é caracterizado pela distorção dos octaedros e inclinação entre os octaedros, possuindo portanto menor simetria a curto alcance. A banda ν_2 aparece em aproximadamente 300 cm^{-1} para as amostras calcinadas a baixas temperaturas ($400 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$), se deslocando para 340 cm^{-1} em temperaturas mais elevadas ($600 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$). A banda ν_3 aparece, em todas as amostras, entre $260-265 \text{ cm}^{-1}$.

Os espectros das amostras $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$ ($x+y = 0,05; 0,10$ e $0,20$) são apresentados na Figura 4.5 a 4.7.

Nesse caso, a redução da banda ν_1 em 540 cm^{-1} foi observado apenas acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$. O splitting da banda ν_1 em $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$ surge mais intenso que no SrSnO_3 puro, devido ao surgimento de dois ambientes octaédricos que ocorrem quando o Fe^{3+} está formando ligações na região do SnO_6 . A banda ν_2 não está bem definida para as amostras calcinadas a baixas temperaturas ($400 - 500\text{ }^\circ\text{C}$), enquanto em temperaturas elevadas ($600 - 700\text{ }^\circ\text{C}$) ν_2 surge próximo de 320 cm^{-1} . A banda ν_3 aparece em todas as amostras entre $260-270\text{ cm}^{-1}$.



(a) **(b)**
Figura 4.5 Espectros de infravermelho das amostras calcinadas nas temperaturas entre 400 e 800 ° C do sistema $\text{Sr}_{0.975}\text{Sn}_{0.975}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$: (a) KBr (b) Nujol.

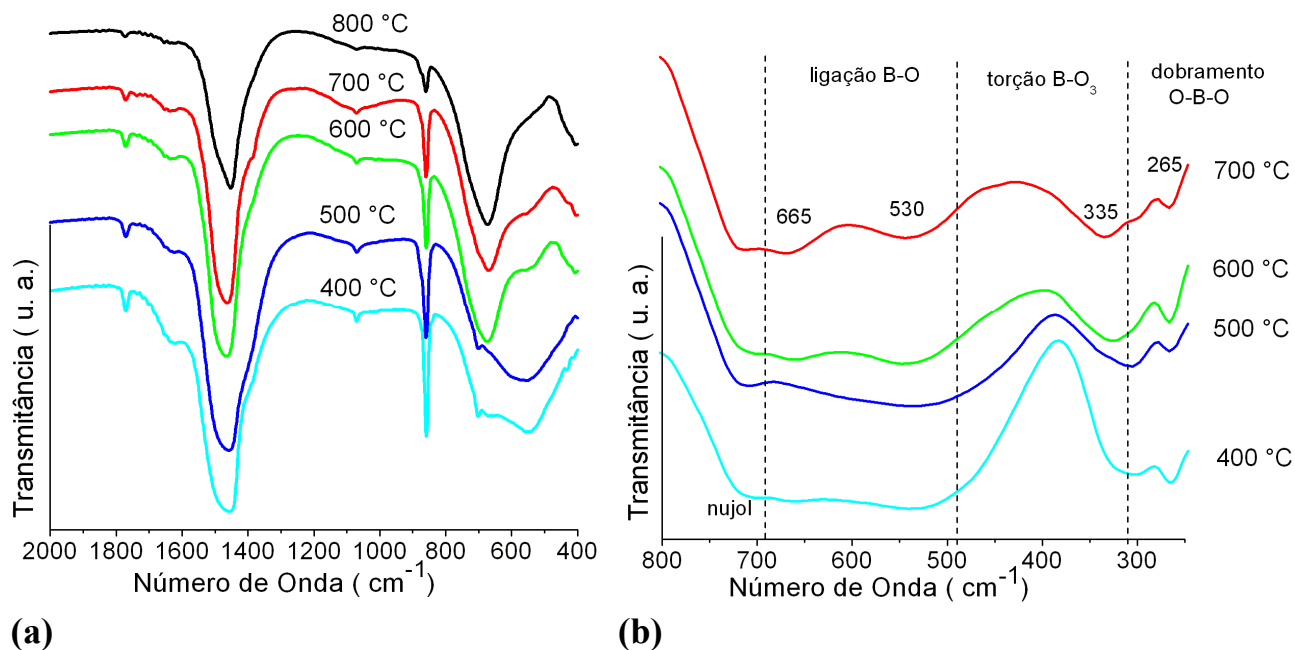


Figura 4.6 Espectros de infravermelho das amostras calcinadas nas temperaturas entre 400 e 800 ° C do sistema $\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$: (a) KBr (b) Nujol.

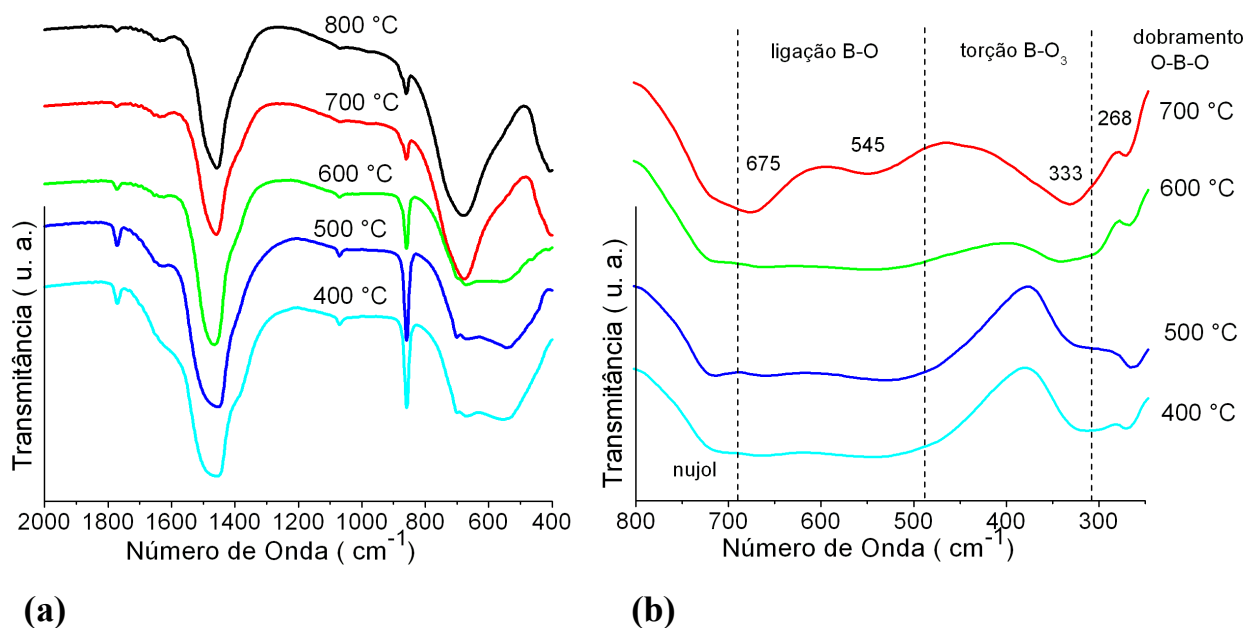
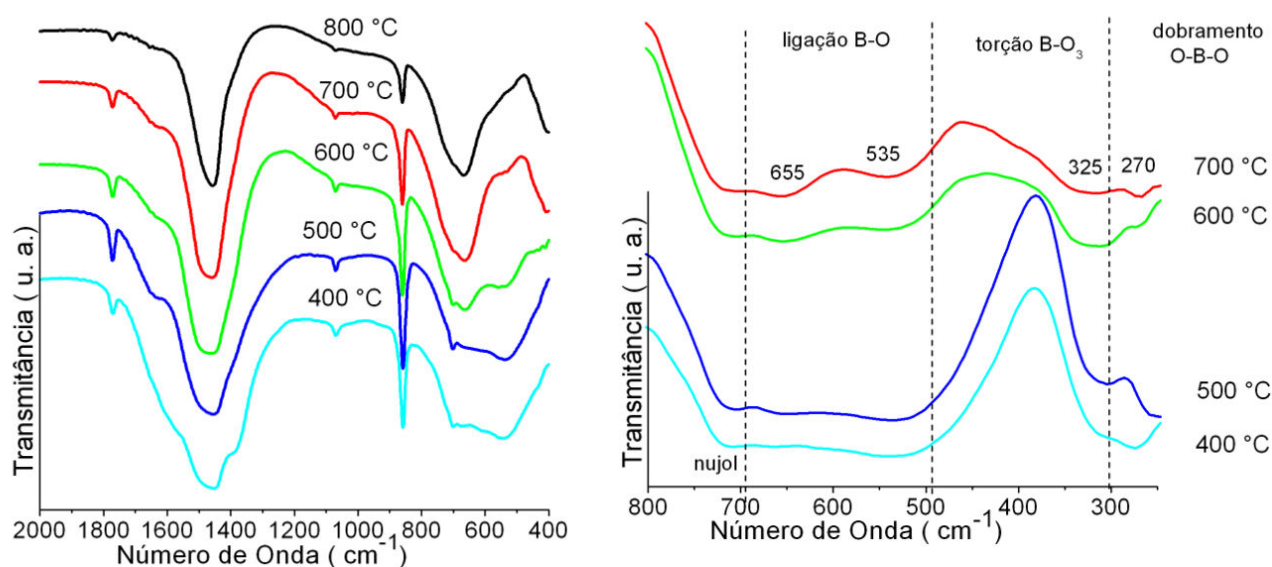


Figura 4.7 Espectros de infravermelho das amostras calcinadas nas temperaturas entre 400 e 800 ° C do sistema $\text{Sr}_{0,90}\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$: (a) KBr (b) Nujol.

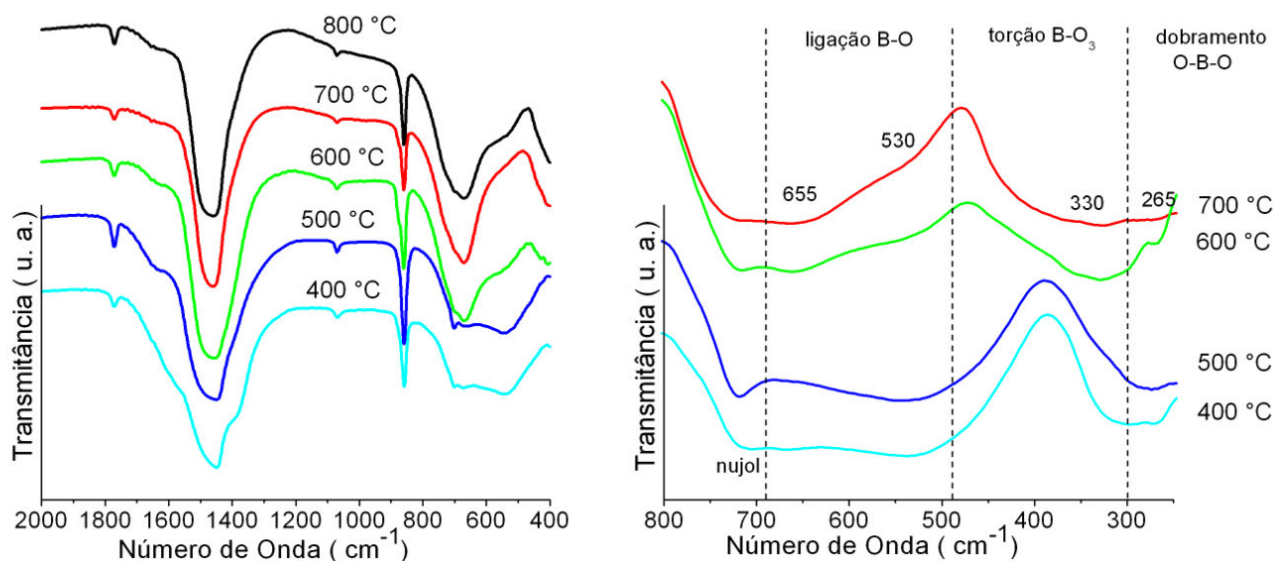
Para a estequiometria $\text{SrSn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (Figura 4.8 a 4.10) nas amostras calcinadas a baixas temperaturas (400 – 500 °C) novamente o modo ν_1 foi observado centrado em cerca de 540 cm^{-1} , indicando a presença de octaedros mais simétricos como nos outros casos. Em temperaturas a partir de 600 °C esta centrado em 670 cm^{-1} com um ombro em 540 cm^{-1} , evidenciando uma distorção dos octaedros, sugerindo que o Fe^{3+} está formando ligações na região do SnO_6 . A banda ν_2 está menos definida para as amostras com menores concentração de Fe^{3+} , no sistema com 20 % de Fe^{3+} a banda ν_2 surge entre $310\text{-}340\text{ cm}^{-1}$. A banda ν_3 aparece aproximadamente a 260 cm^{-1} .



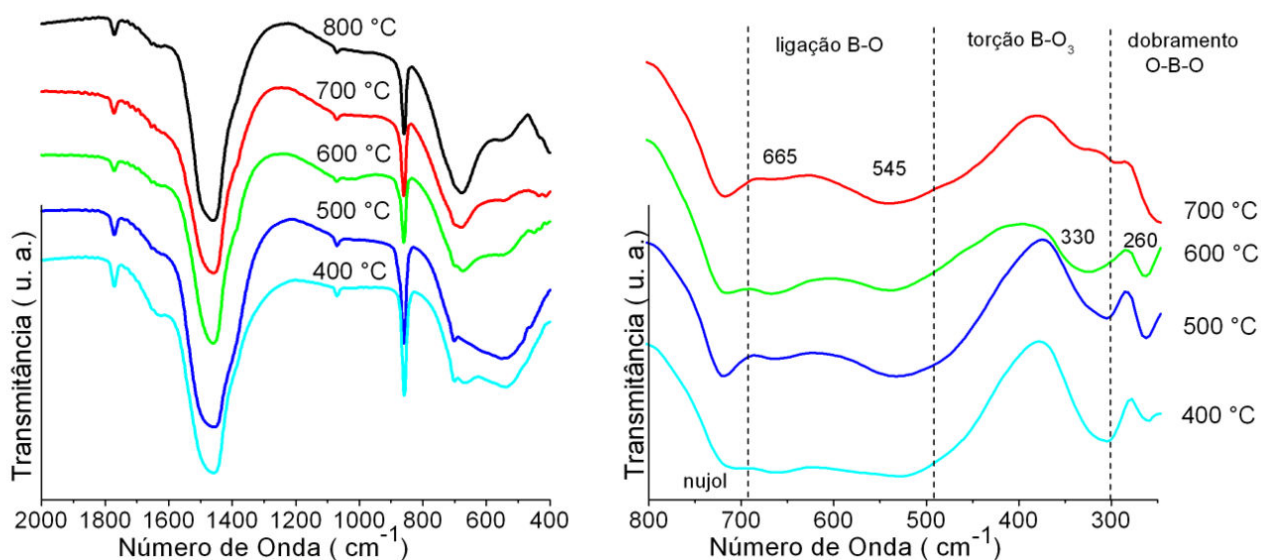
(a)

(b)

Figura 4.8 Espectros de infravermelho das amostras calcinadas nas temperaturas entre 400 e 800 °C do sistema $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$: (a) KBr (b) Nujol.



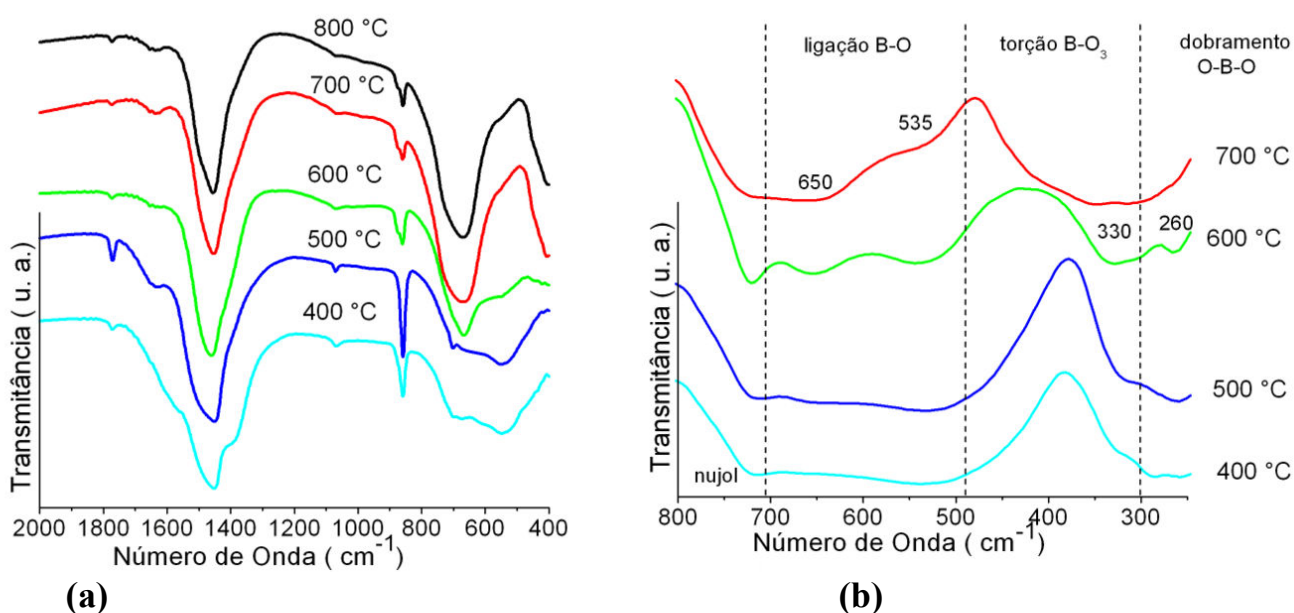
(a) (b)
Figura 4.9 Espectros de infravermelho das amostras calcinadas nas temperaturas entre 400 e 800 $^{\circ}\text{C}$ do sistema $\text{SrSn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$: (a) KBr (b) Nujol.



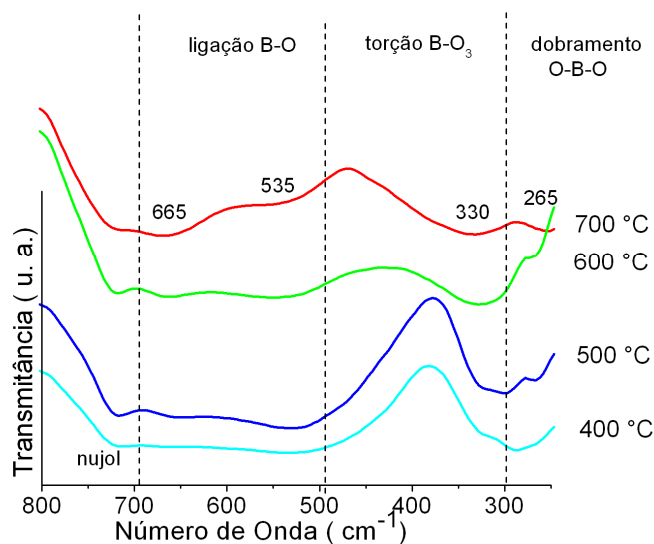
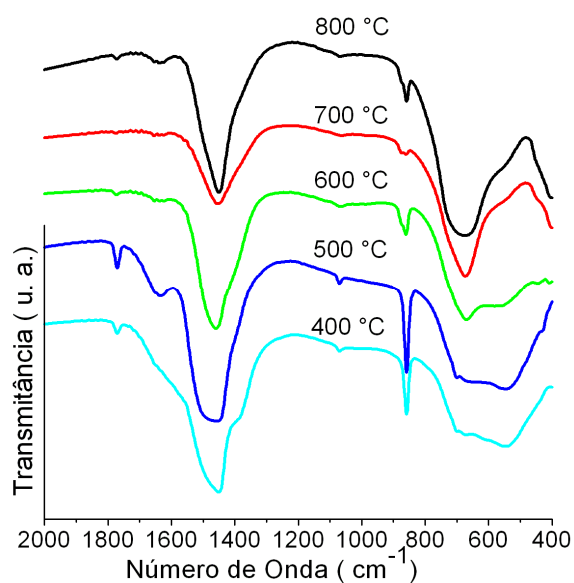
(a) (b)
Figura 4.10 Espectros de infravermelho das amostras calcinadas nas temperaturas entre 400 e 800 $^{\circ}\text{C}$ do sistema $\text{SrSn}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$: (a) KBr (b) Nujol.

Os espectros de absorção apresentados nas Figuras 4.11 a 4.13 são referentes às amostras $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$. De forma semelhante ao sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$, a redução da banda ν_1 centrada 540 cm^{-1} foi observado com maior intensidade apenas acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$. O splitting da banda ν_1 em $\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnO}_3$ indica que o Fe^{3+} está formando ligações na região do SnO_6 . A banda ν_2 está menos definida para as amostras com menores concentração de Fe^{3+} , no sistema com 20 % de Fe^{3+} ν_2 surge aproximadamente 300 cm^{-1} . A banda ν_3 aparece entre $255\text{-}260\text{ cm}^{-1}$.

As bandas em aproximadamente 1070 cm^{-1} (Me-OH) e 1630 cm^{-1} (H_2O) aumentam de intensidade com a entrada de Fe^{3+} no sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$, provavelmente devido a maior quantidade de vacâncias de estrôncio formada, proporcionando assim uma maior quantidade vacâncias de oxigênio.



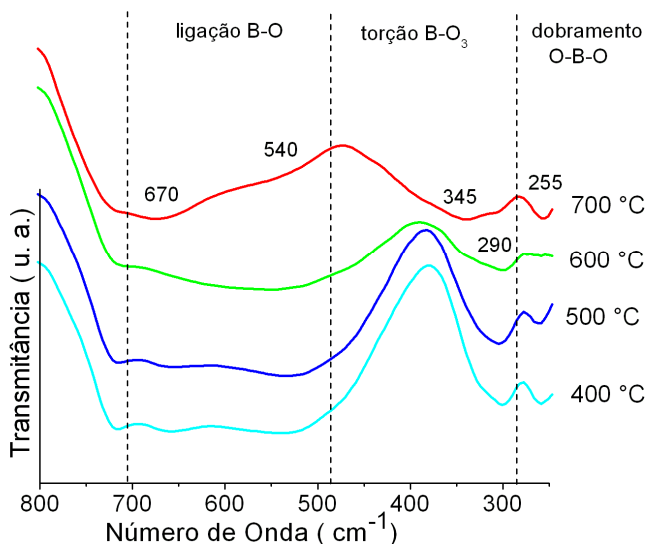
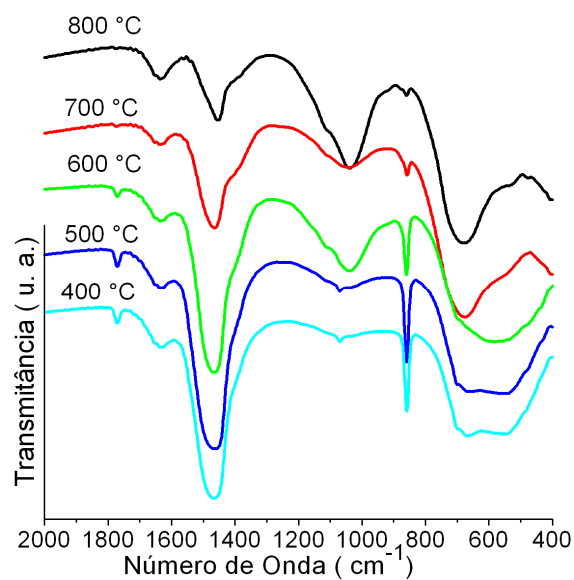
(a) **(b)**
Figura 4.11 Espectros de infravermelho das amostras calcinadas nas temperaturas entre 400 e 800 ° C do sistema $\text{Sr}_{0,95}\text{SnFe}_{0,05}\text{O}_3$: (a) KBr (b) Nujol.



(a)

(b)

Figura 4.12 Espectros de infravermelho das amostras calcinadas nas temperaturas entre 400 e 800 ° C do sistema $\text{Sr}_{0,90}\text{SnFe}_{0,10}\text{O}_3$: (a) KBr (b) Nujol.



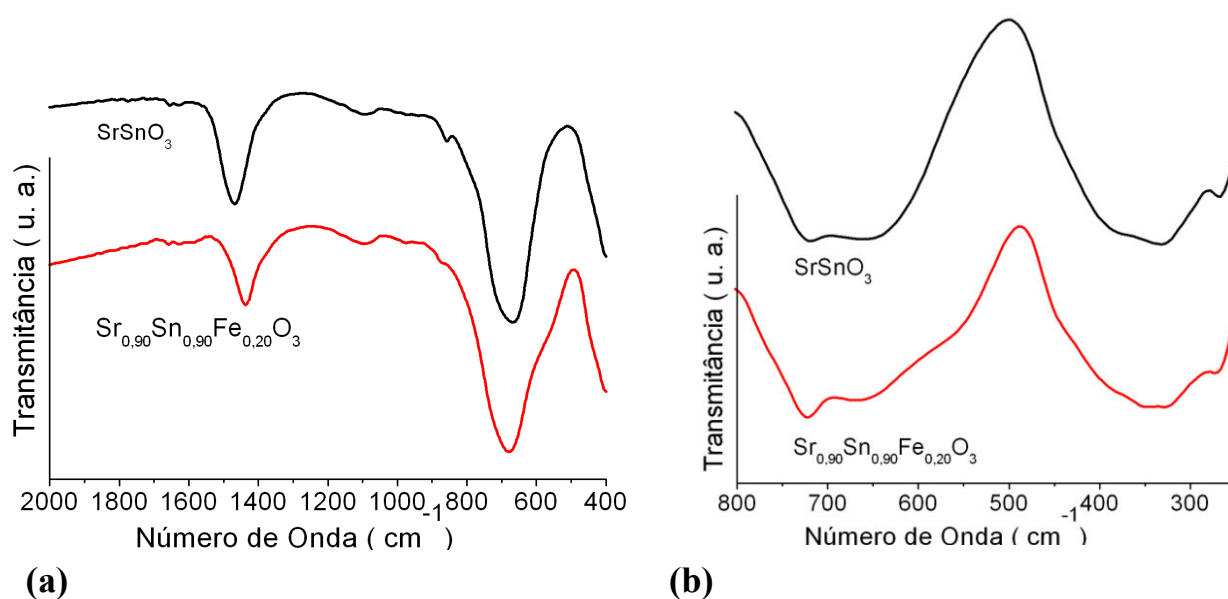
(a)

(b)

Figura 4.13 Espectros de infravermelho das amostras calcinadas nas temperaturas entre 400 e 800 ° C do sistema $\text{Sr}_{0,80}\text{SnFe}_{0,20}\text{O}_3$: (a) KBr (b) Nujol.

Na Figura 4.14 são apresentados os espectros de infravermelho das amostras calcinadas a 1100 °C (SrSnO_3 e $\text{Sr}_{0,90}\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$) sendo verificada a presença de bandas referente a carbonato de estrôncio, porém com intensidades menores, resultado este esperado como indicado na análise térmica. Um comportamento similar ao carbonato foi observado para o grupo Me-OH e H_2O .

As bandas referentes à perovskita ν_1 , ν_2 e ν_3 aparecem bem definidas em aproximadamente 670, 330 e 270 cm^{-1} respectivamente. Na amostra dopada com Fe^{3+} , observa-se o ombro em 540 cm^{-1} .



(a) **(b)**
Figura 4.14 Espectros de infravermelho dos sistemas SrSnO_3 e $\text{Sr}_{0,90}\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ calcinados na temperatura de 1100 °C: (a) KBr (b) Nujol.

4.3 Espectroscopia raman

Para um melhor entendimento da estrutura perovskita, foram realizadas análises de espectroscopia Raman. De acordo com Zhang et al. [71] a estrutura perovskita ortorrômbica (*Pbnm*) do SrSnO_3 possui um total de 24 modos ativos no Raman. No entanto, nem todos estes modos podem ser observados devido à sobreposição de alguns dos modos previstos ou à polarização muito baixa. Segundo Tarrida et al. [72], o modo atribuído à ligação do modificador de rede A-BO_3 aparece entre 95 e 185 cm^{-1} sendo o único que depende do cátion A da estrutura ABO_3 ; o modo atribuído à ligação O-B-O ocorre entre 195 e 290 cm^{-1} ; o modo atribuído à torção B-O_3 surge entre 310 e 440 cm^{-1} ; o modo de estiramento da ligação B-O aparece entre 470 – 560 cm^{-1} .

De acordo com a literatura [73–74] os modos ativos do SrCO_3 surgem em aproximadamente 148, 183, 248, 701 e 1075 cm^{-1} e os modos ativos do SnO_2 aparecem em 475, 635 e 777 cm^{-1} [75].

Na Figura 4.15, é apresentado o espectro raman do SrSnO_3 na frequência entre 50–1000 cm^{-1} . Os modos observados atribuídos ao SrSnO_3 são o modo do modificador de rede em 76 e 115 cm^{-1} ; os modos em aproximadamente 220 e 257 cm^{-1} são atribuídos à ligação O-B-O ; o modo atribuído à torção B-O_3 surge como um ombro em 430 cm^{-1} . Em aproximadamente 572 cm^{-1} , surge o modo de estiramento da ligação (B-O) característico do SrSnO_3 [27]. Os modos em 148, 180, 245 e 700 são atribuídos à presença de SrCO_3 , enquanto modos referentes a presença de SnO_2 não surgem.

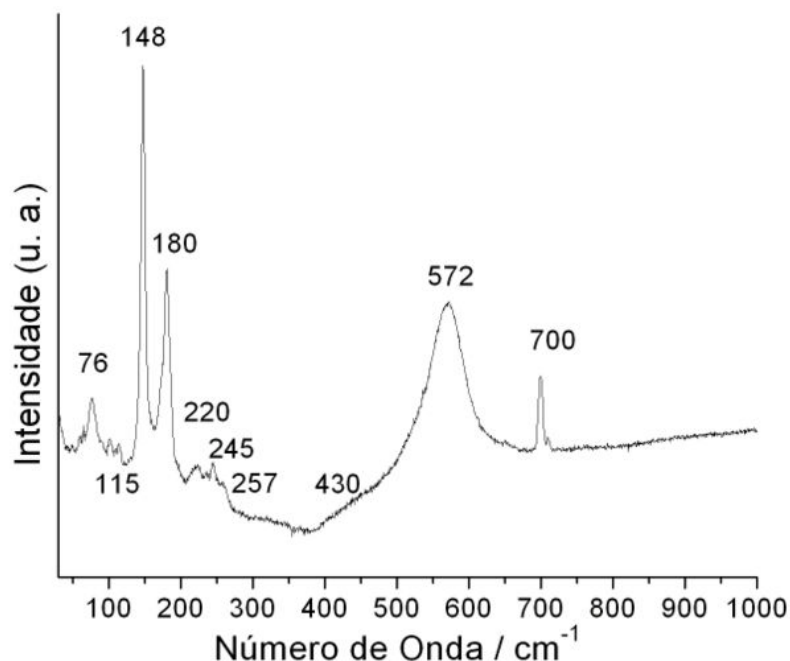


Figura 4.15 Espectro raman do SrSnO_3 calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

De acordo com Tarrida et al. [72] o deslocamento dos modos vibracionais pode ser usado para identificar onde está ocorrendo a substituição de um cátion na estrutura perovskita. De acordo com a literatura [76–77] o aparecimento de modos ativos no espectro raman esta relacionado à desordem do sítio B da estrutura ABO_3 da perovskita que ocorre devido à presença de dois cátions no sítio B proporcionando dois ambientes de simetria.

Na Figura 4.16 é apresentado o espectro raman do $\text{Sr}_{0,95}\text{SnFe}_{0,05}\text{O}_3$. Os modos observados em aproximadamente 80 e 165 cm^{-1} são atribuídos ao modificador de rede; os modos em aproximadamente 209 e 258 cm^{-1} são atribuídos à ligação O–B–O; o modo atribuído à torção B–O₃ está bem definido aparecendo em 340 e 432 cm^{-1} . Em aproximadamente 549 cm^{-1} surge o modo de estiramento da ligação (B – O), com um deslocamento comparado ao espectro do SrSnO_3 como mostra a Figura 4.15, provavelmente relacionado a entrada de Fe^{3+} no sítio do Sn^{4+} . Aparece ainda um modo em 672 cm^{-1} ,

indicando a presença de dois ambientes de simetria no sítio BO_6 , evidenciando que ocorreu a entrada de Fe^{3+} no sítio do Sn^{4+} . Um outro modo alargado surge em 720 cm^{-1} . Os modos em 144 e 702 cm^{-1} são atribuídos a presença de SrCO_3 .

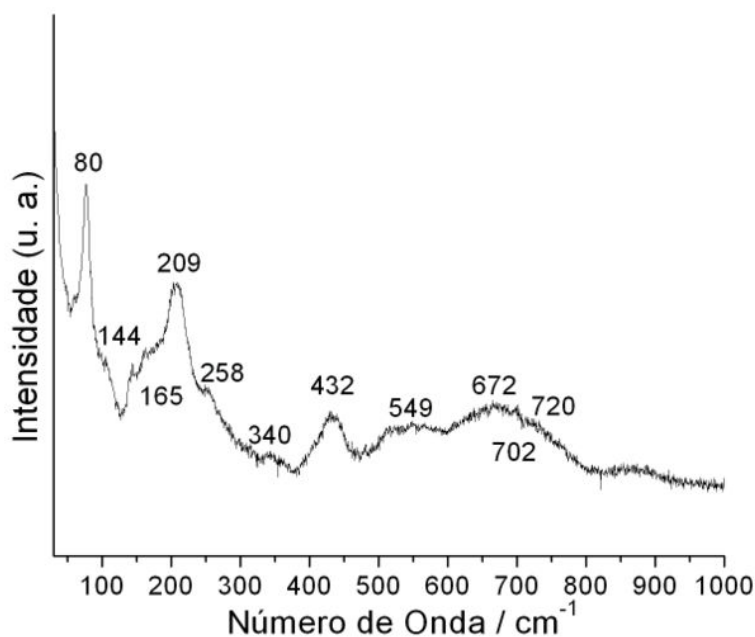


Figura 4.16 Espectro raman do $\text{Sr}_{0,95}\text{SnFe}_{0,05}\text{O}_3$ calcinado a $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para o sistema $\text{Sr}_{0,90}\text{SnFe}_{0,10}\text{O}_3$, apresentado na Figura 4.17, o comportamento é semelhante ao sistema $\text{Sr}_{0,95}\text{SnFe}_{0,05}\text{O}_3$ o que muda basicamente é a posição dos modos. O modo referente ao modificador de rede aparece em 78 e 170 cm^{-1} , o modo atribuído à ligação O-B-O surge em 203 e 252 cm^{-1} , o modo atribuído a torção B-O_3 está novamente definido aparecendo em 348 e 435 cm^{-1} , o modo de estiramento da ligação $(\text{B} - \text{O})$ aparece sendo deslocado a 540 cm^{-1} (Figura 4.19), indicando a entrada de Fe^{3+} no BO_6 . O modo em 674 cm^{-1} indica a presença de dois ambientes de simetria. Os modos em 142 e 702 cm^{-1} são atribuídos à presença de SrCO_3 .

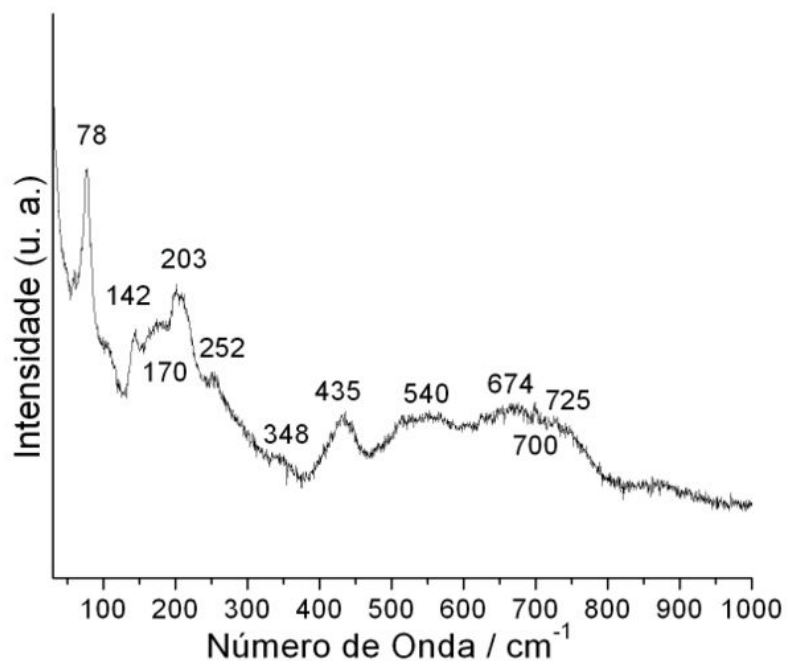


Figura 4.17 Espectro raman do $\text{Sr}_{0,90}\text{SnFe}_{0,10}\text{O}_3$ calcinado a 800 °C.

Para o sistema $\text{Sr}_{0,80}\text{SnFe}_{0,20}\text{O}_3$ apresentado na Figura 4.18 o comportamento é semelhante ao sistema $\text{Sr}_{0,90}\text{SnFe}_{0,10}\text{O}_3$. Novamente, o que muda basicamente é a posição dos modos (Figura 4.19).

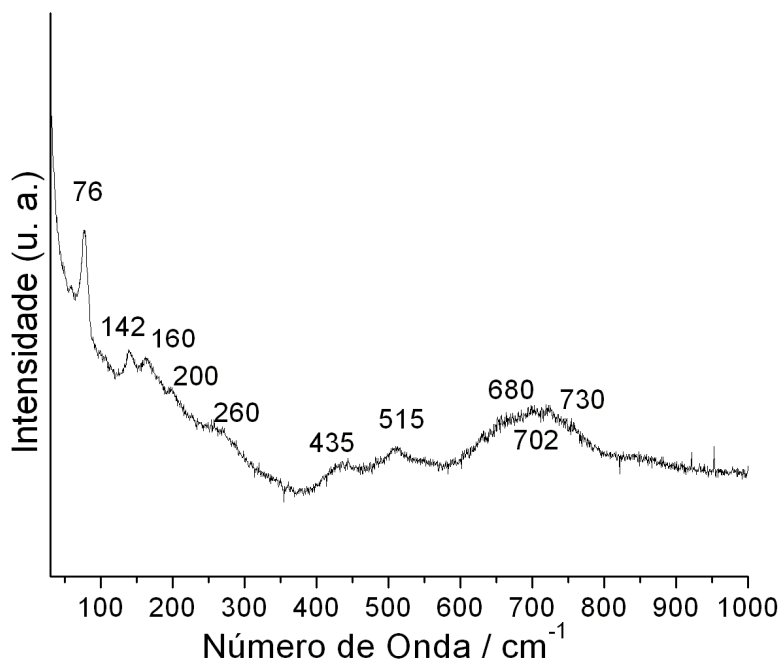


Figura 4.18 Espectro raman do $\text{Sr}_{0,80}\text{SnFe}_{0,20}\text{O}_3$ calcinado a 800 °C.

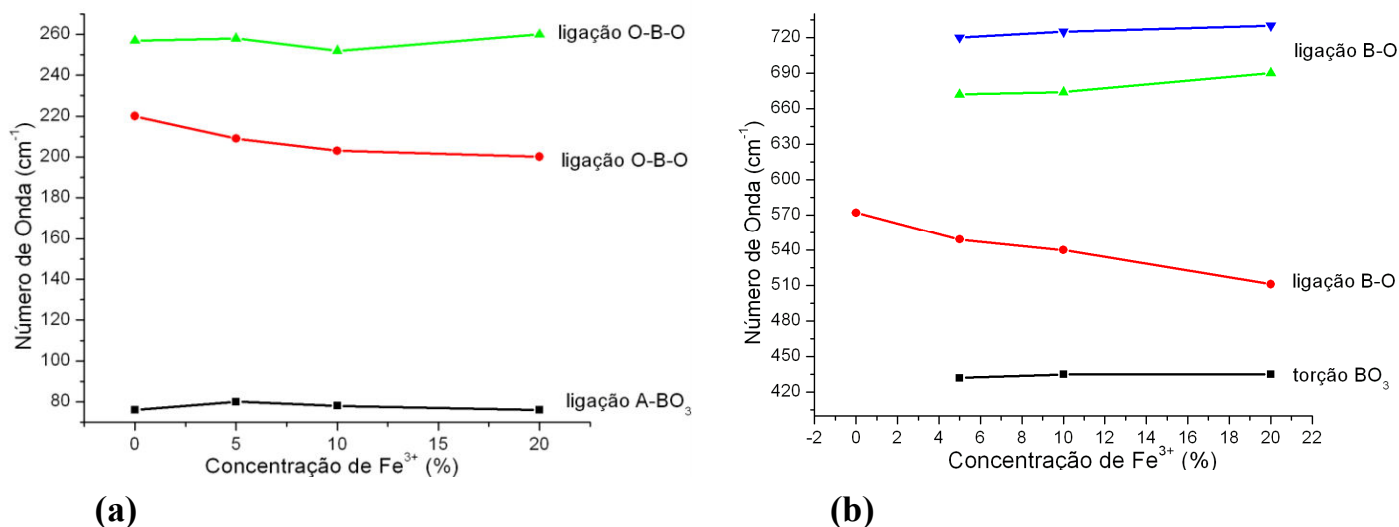
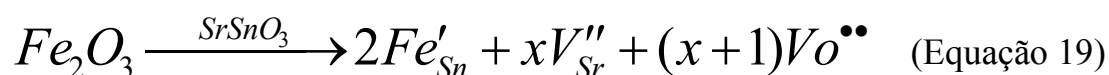


Figura 4.19 Modos vibracionais do $\text{Sr}_x\text{SnFe}_x\text{O}_3$: (a) 70-300 cm^{-1} (b) 400-750 cm^{-1} .

De acordo com a literatura [17, 78] perovskitas do tipo ABO_3 podem ser obtidas com deficiência do cátion A, levando à formação de vacâncias. Os espectros Raman (Figura 4.15–4.18) das amostras $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$ confirmam ocorrência deste fenômeno, podendo ser expressados usando a notação de Kröger–Vink [79] (Equação 19). Pode-se observar que a deficiência de Sr^{2+} leva a ocorrência de vacâncias de estrôncio, Fe^{3+} está entrando no sítio do Sn^{4+} . A compensação das cargas se dá com a formação de vacâncias de oxigênio.



4.4 Espectroscopias na região do UV-vísivel (UV-Vis)

Os espectros UV-vis foram analisados a fim de avaliar as possíveis transições do Fe^{3+} em perovskitas dopadas. As curvas de absorbância para o SrSnO_3 puro e $\text{Sr}_{0,90}\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ são apresentados na Figura 4.20. O estanho de estrôncio puro apresenta absorção máxima na região do ultravioleta em aproximadamente $40.000 - 50.000 \text{ cm}^{-1}$. A amostra calcinada a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ apresenta absorção na região do visível, em aproximadamente $20.000 - 25.000 \text{ cm}^{-1}$. O $\text{Sr}_{0,90}\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ apresenta absorção máxima na região do ultravioleta em aproximadamente 35.000 cm^{-1} , observa-se que ocorre absorção na região do visível em todas temperaturas.

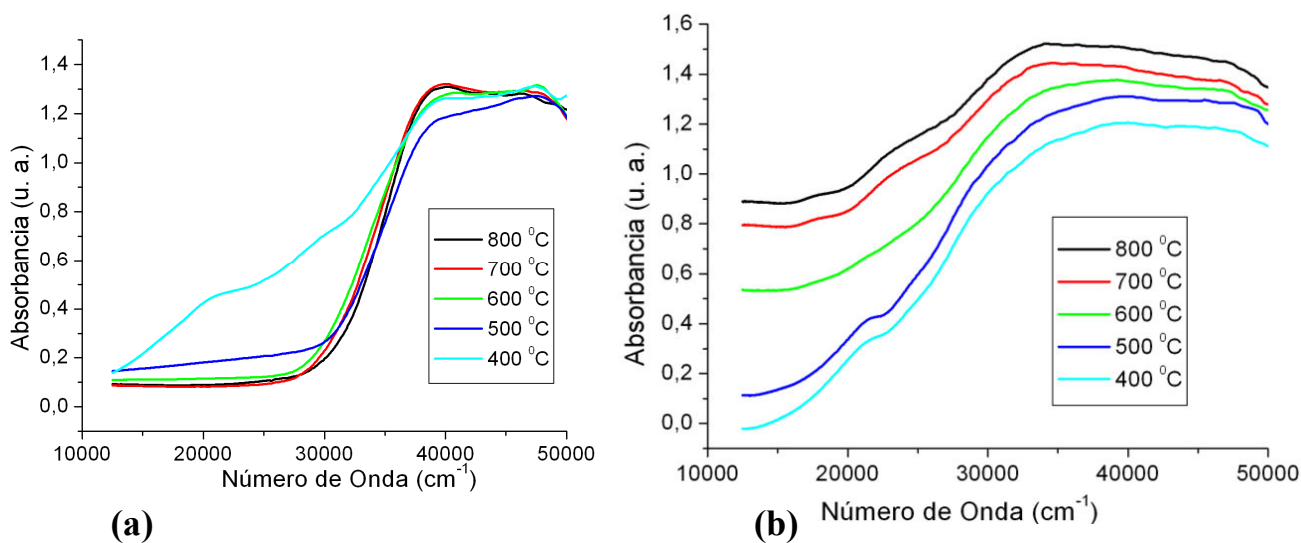


Figura 4.20 Espectro de absorbância nas temperaturas entre 400 e 800 °C dos sistemas (a) SrSnO_3 (b) $\text{Sr}_{0,90}\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$.

Os resultados da deconvolução das curvas de absorvância do SrSnO_3 , calcinados nas temperaturas de 400 a 800 ° C e a 1100 °C, na região do UV-visível, são apresentadas na Tabela 4.4. As bandas atribuídas à transferência de carga ligante-metal (LMCT) $\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Sn}^{4+}$ foram observadas para amostras não dopadas, análogo para o $\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$ (LMCT) em rutilo, observado por Dondi et al. [80–81].

A superposição entre bandas de transferência de carga e de campo cristalino (Fe^{3+}) leva a dificuldades na interpretação dos espectros. Essa desvantagem foi superada, utilizando a metodologia proposta por Dondi et al. [80]. A eliminação da banda (LMCT) foi feita subtraindo-se a contribuição da fase SrSnO_3 . Em seguida o espectro visível foi deconvoluido (Figura 4.21).

Tabela 4.4 Resultados da deconvolução dos espectros SrSnO_3 calcinados a diferentes temperatura.

Amostras	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	1100 °C	Atribuição
	20.601	-	-	-	-	-	-
	28.852	-	-	-	-	-	-
Bandas	34.822	32.173	35.038	35.459	36.121	-	-
(cm^{-1})	39.002	38.390	38.605	38.839	38.943	37.958	LMCT
	43.733	45.169	43.007	43.370	42.607	44.929	LMCT
	48.912	51.830	49.153	48.966	48.993	51.519	LMCT

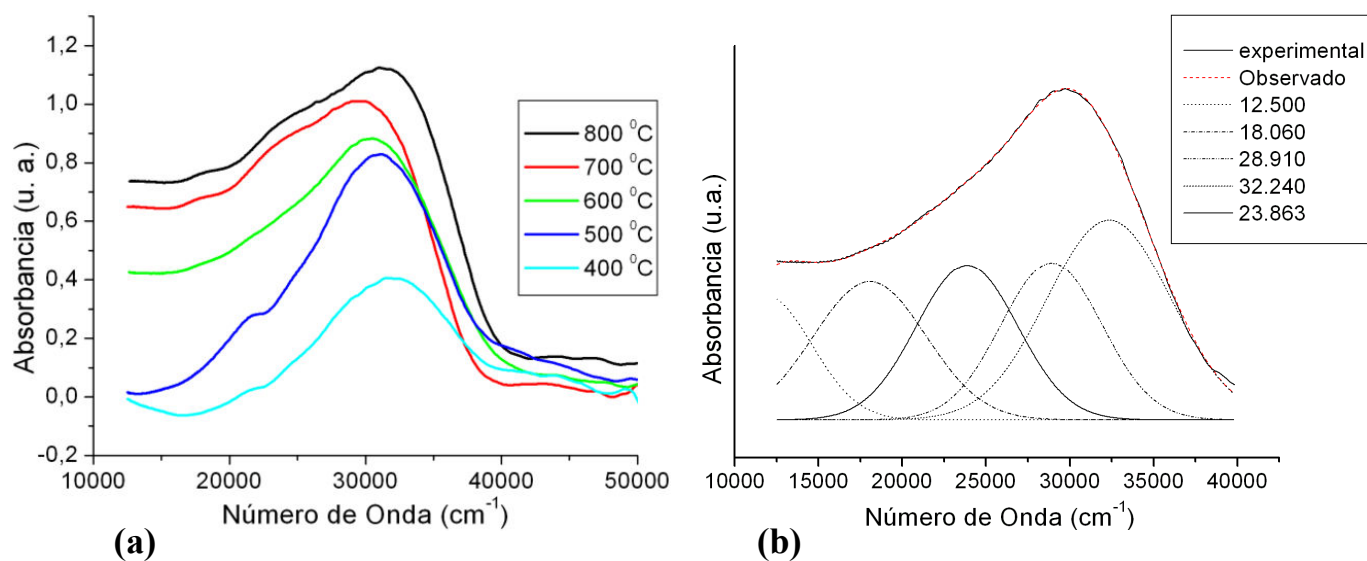


Figura 4.21 (a) Espectro de absorvância nas temperaturas entre 400 e 800 °C da amostra $\text{Sr}_{0,90}\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ após subtração espectral (b) Espectro de absorvância deconvoluido da amostra $\text{Sr}_{0,90}\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ calcinada a 600 °C, após subtração espectral.

As Tabelas 4.5 a 4.6 apresentam os resultados de deconvolução dos espectros das amostras dopadas com Fe^{3+} . O arranjo eletrônico em Fe^{3+} é d^5 , com cinco elétrons desemparelhados em campo cristalino octaédrico e, portanto, somente transições proibidas por spin são esperadas [82]. Essa transição é a partir do estado fundamental ${}^6\text{A}_{1g}$ (S) para os estados excitados ${}^4\text{T}_{1g}$ (G), ${}^4\text{T}_{2g}$ (G), ${}^4\text{A}_{1g}$ (G) ${}^4\text{E}$ (G). De acordo com a literatura, bandas são esperadas em aproximadamente 12.500 – 14.000 cm^{-1} para ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ (${}^4\text{G}$), 15.500 – 18.000 cm^{-1} para ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ (${}^4\text{G}$), 20.000 – 24.000 cm^{-1} para ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}$ ${}^4\text{E}_g$ (G), 25.000 – 29.000 cm^{-1} para ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ (${}^4\text{D}$) e 30.000 – 33.000 cm^{-1} para ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ (P) [82–84].

Para o $\text{Sr}_{0,90}\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ (Tabela 4.5), diferentes bandas de absorção atribuídas ao Fe^{3+} foram observados, dependendo da temperatura do tratamento térmico. A transição ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ (G) foi observada apenas nos pós calcinados a 500, 700 e 800 °C, enquanto a transição ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{1g} {}^4\text{E}_g$ (G) não foi observada nas amostras que sofreram calcinação a 400, 500 e 1100 °C.

Tabela 4.5 Resultados da deconvolução do espectro $\text{Sr}_{0,90}\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$.

Amostras	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	1100 °C	Atribuição
Bandas (cm^{-1})	18.709	-	12.500	-	-	12.298	${}^4\text{T}_{1g}$ (G)
	21.717	20.870	18.060	18.745	18.769	20.520	${}^4\text{T}_{2g}$ (G)
	-	-	23.863	23.222	23.723	-	${}^4\text{A}_{1g} {}^4\text{E}_g$ (G)
	29.214	29.023	28.910	27.875	29.000	26.696	${}^4\text{T}_{2g}$ (D)
	32.876	32.040	32.240	32.278	33.278	32.624	${}^4\text{T}_{1g}$ (P)

Na Tabela 4.6, em que estão apresentadas as bandas de absorção das amostras dopadas com 10 % de Fe^{3+} no sistema SrSnO_3 , calcinados na temperatura de 800 °C, foi possível observar a presença de bandas referentes a transições de Fe^{3+} .

Para $\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,90}\text{SnFe}_{0,10}\text{O}_3$, de acordo com a deconvolução dos espectros de UV-vis apresentados na Tabela 4.6, foi observada ausência de banda referente à transição ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{1g} {}^4\text{E}_g$ (G).

Nas amostras dopadas com 20 % e 5 % de Fe^{3+} não foi observada banda relacionada à transição ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{1g} {}^4\text{E}_g$ (G).

Não foram observadas bandas relativas ao Fe^{2+} . Foram obtidos espectros na região do NIR, que confirmaram a ausência do ferro nesse estado de oxidação.

Tabela 4.6 Resultados da deconvolução do espectro $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ calcinados a 800 °C.

Amostras	$\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$	$\text{SrSn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$	$\text{Sr}_{0,90}\text{SnFe}_{0,10}\text{O}_3$	Atribuição
Bandas (cm^{-1})	13.973	12.053	13.198	${}^4\text{T}_{1g}$ (G)
	21.624	20.470	21.371	${}^4\text{T}_{2g}$ (G)
	27.056	26.862	26.271	${}^4\text{T}_{2g}$ (D)
	32.099	32.289	31.310	${}^4\text{T}_{1g}$ (P)

4.4.1 Estimativa do “band gap” experimental

A ordem a curto alcance está relacionada com o desaparecimento da cauda de absorção (cauda de Urbach) nos espectros de UV-vis (Figura 4.20). A partir das curvas de absorbância, foram calculadas as energias dos “gaps”, utilizando o método de Tauc [54].

A Figura 4.22 apresenta os valores de “gap” para o sistema puro e $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$. De acordo com Mizoguchi et al. [85] para o sistema SrSnO_3 sintetizado pelo método de reação do estado sólido, o valor do gap é de 4,1 eV mesmo valor obtido quando sintetizado pelo método hidrotermal [85–87], calcinados em temperaturas acima de 1000 °C. O método dos precursores

poliméricos possibilita uma maior desordem a curto alcance como indicado nos menores valores de *gap*.

Com o aumento da temperatura de calcinação geralmente ocorre um aumento do “*gap*” óptico, em consequência da organização do sistema, uma vez que os processos de transições eletrônicas dentro do *gap* diminuem. As amostras dopadas possuem valores menores de *gap*, sendo que quanto maior a concentração de dopante, menor o *gap* obtido, indicando uma maior desordem a curto alcance causada pela adição de Fe^{3+} .

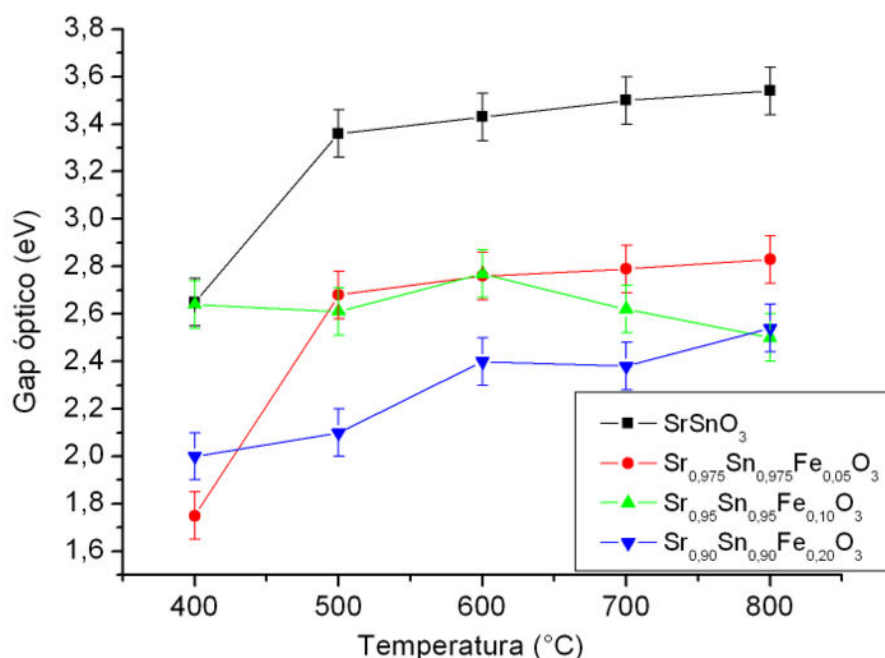


Figura 4.22 Gap óptico para o sistema puro e $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$ ($x + y = 0.05, 0.10$ e 0.20) calcinados a diferentes temperaturas.

O mesmo comportamento é observado para as amostras $\text{SrSn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (Figura 4.23), e $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$ (Figura 4.24).

A Figura 4.25 apresenta os valores de *gap* para os sistemas $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$ na temperatura de 800 °C. Observa-se

que a adição de Fe leva a uma diminuição do valor do gap, proporcionando um aumento na desordem a curto alcance do sistema, especialmente para a amostra $\text{Sr}_{0,80}\text{SnFe}_{0,20}\text{O}_3$.

A diminuição no *gap* pode ser atribuída a defeitos ou distorções características de materiais desordenados, que levam à formação de níveis eletrônicos dentro da região do *gap*.

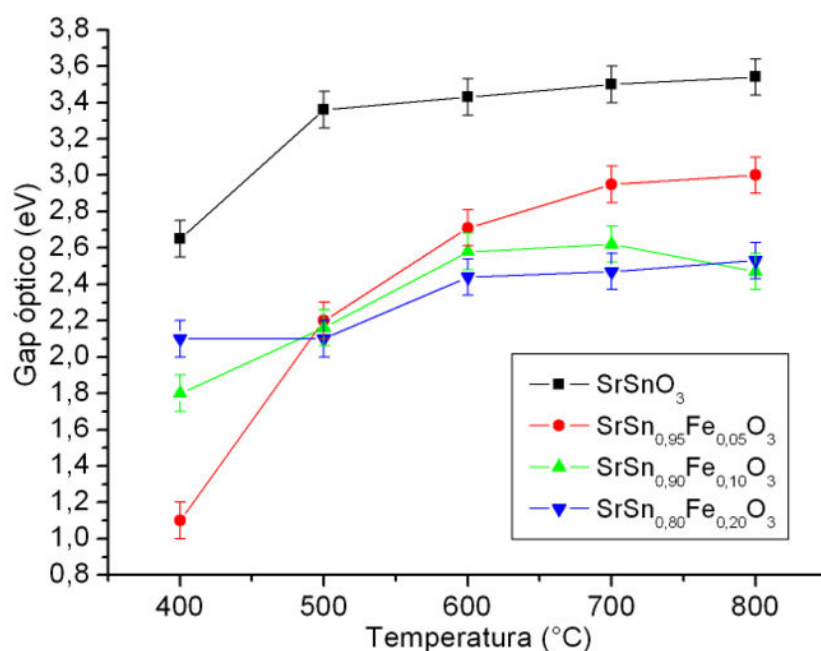


Figura 4.23 Gap óptico para o sistema puro e $\text{SrSn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0.05, 0.10$ e 0.20) calcinados a diferentes temperaturas.

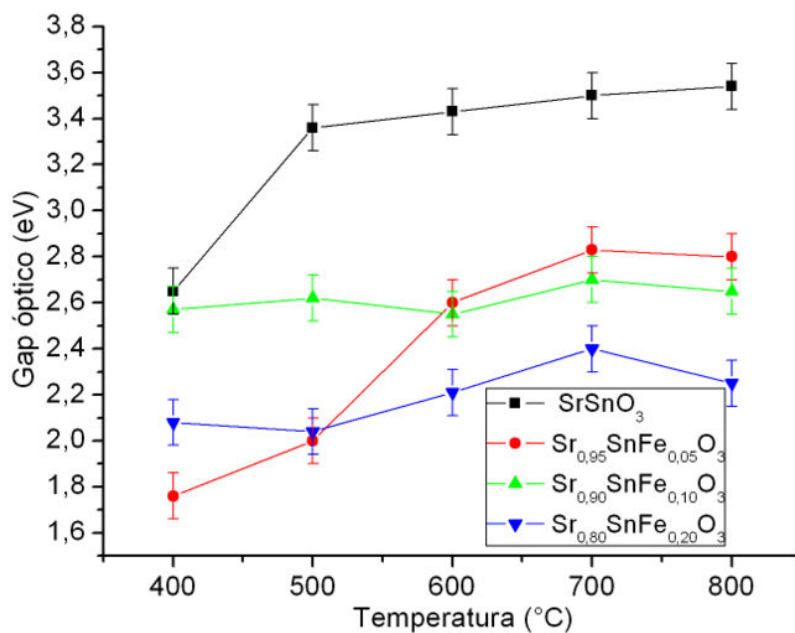


Figura 4.24 Gap óptico para o sistema puro e $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10$ e 0.20) calcinados a diferentes temperaturas.

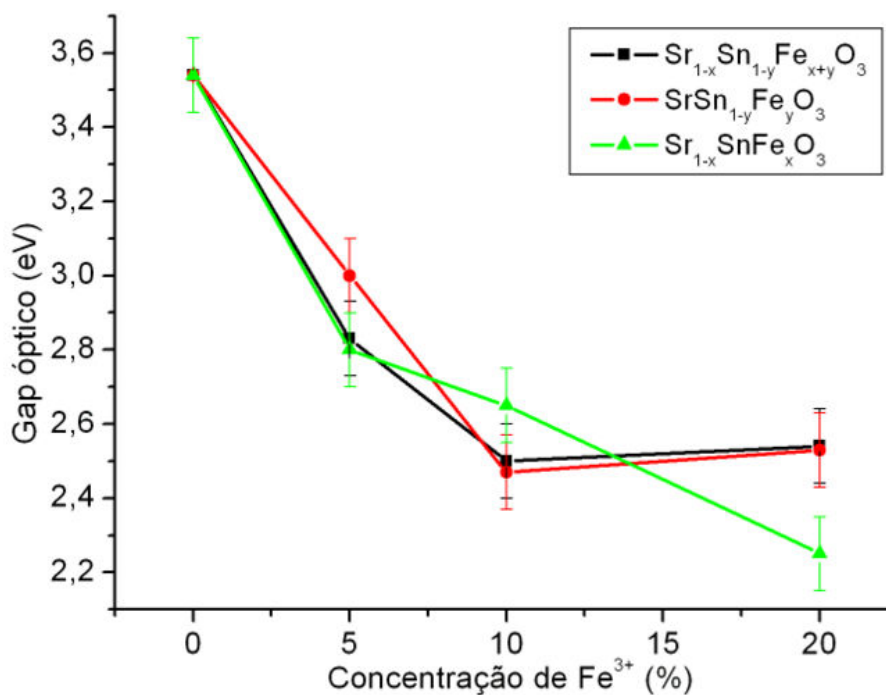


Figura 4.25 Gap dos sistemas: $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{1-y}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$ calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h.

4.5 Espectroscopia de fotoluminescência (FL)

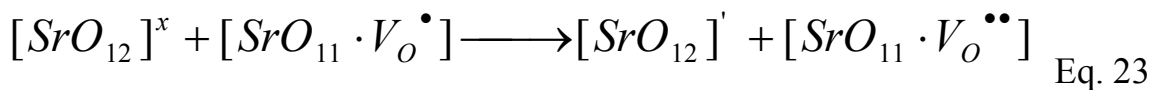
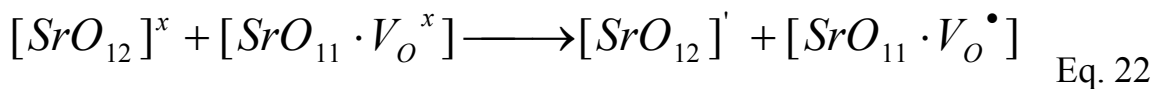
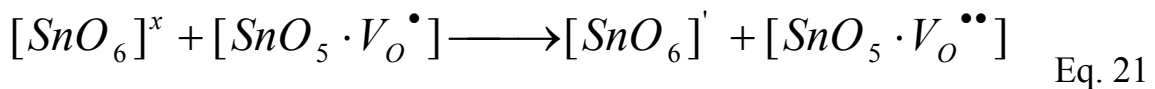
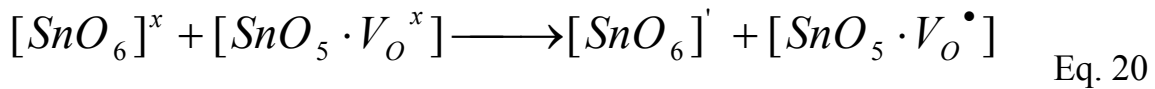
A propriedade fotoluminescente pode ser explicada considerando-se a presença de cátions formadores e modificadores de rede no óxido. Óxidos formadores de rede apresentam ligações com alto caráter covalente e podem formar redes tridimensionais com o oxigênio preferencialmente com uma coordenação octaédrica em estruturas perovskitas. Modificadores de rede formam ligações iônicas predominantemente com o oxigênio, promovendo a estabilização e a formação de “clusters” na rede tridimensional [88].

Materiais a base de perovskitas do tipo (ABO_3) consistem de uma rede de octaedros [BO_6] e dodecaedros [AO_{12}]. Por sua vez, estanato de estrôncio é composto por clusters octaédricos [SnO_6] e dodecaédricos [SrO_{12}] [89]. A propriedade fotoluminescente (FL) ocorre desde que os materiais apresentem estados intermediários (centros de recombinação) como consequência de uma redistribuição na densidade eletrônica dos clusters [SnO_6] e [SrO_{12}] na rede do estanato de estrôncio.

De acordo com Bohnemann et al. [89], o aparecimento de estados intermediários é o resultado de distorções provocadas em ambos os clusters octaédricos e dodecaédricos, sendo a FL uma consequência da relação entre um grau de ordem-desordem. Estruturas com elevada ordem, bem como de baixa ordem não formam centros de recombinação, que são indispensáveis para a presença de FL [90]. Essas observações confirmam o fato de que a FL é diretamente associada aos estados localizados existentes no gap, em consequência de alterações de ordem-desordem nas estruturas. Na estrutura desordenada, o deslocamento de oxigênio gera vacância de oxigênio, que pode

ser modulado pela presença de espécies $[V_o^x]$, $[V_o^\bullet]$, $[V_o^{\bullet\bullet}]$. Estas espécies estão ligadas aos clusters $[BO_5]$ e $[AO_{11}]$ dando origem a aglomerados complexos.

De acordo com Longo et al. [90], em perovskitas, esses agrupamentos complexos podem ocorrer em três diferentes estados de oxidação, formados de acordo com as Equações 20–23. Os complexos $[SnO_5 \cdot V_o^x]$ e $[SrO_{11} \cdot V_o^x]$, que apresentam dois elétrons emparelhados, sendo relativamente neutros na rede, são doadores; os complexos $[SnO_5 \cdot V_o^\bullet]$ e $[SrO_{11} \cdot V_o^\bullet]$, que apresentam um elétron desemparelhado, são doadores e receptores; e os complexos $[SnO_5 \cdot V_o^{\bullet\bullet}]$ e $[SrO_{11} \cdot V_o^{\bullet\bullet}]$, que duplamente positivo em relação à rede, são receptores.



De acordo com Longo et al. [90–91], o aumento da temperatura de tratamento térmico proporciona uma estrutura mais ordenada a curto alcance, favorecendo emissão de luz em comprimentos de onda mais curtos (com energias superiores). Estes são atribuídos à presença de defeitos rasos no *gap*, enquanto a emissão no vermelho (comprimento de onda maior) é atribuída à presença de defeitos profundos indicando uma maior desordem a curto alcance.

Os espectros de FL das amostras tratadas termicamente na faixa de 400 - 700 °C foram deconvoluídos usando o programa PeakFit [92], para uma melhor compreensão das propriedades.

Na Figura 4.26 são apresentados os espectros de fotoluminescência de SrSnO₃. A emissão entre 400 – 500 °C é causada pela presença de defeitos profundos no *gap*, devido a uma maior desordem a curto alcance como indicado pela diminuição do band *gap*, que levam a emissões de menor energia. De acordo com a Figura 4.26, existe uma diminuição no comprimento de onda de emissão máxima (aumento de energia) para o SrSnO₃ com o aumento da temperatura, indicando uma estrutura mais ordenada a curto alcance, como observado pelo aumento do band *gap* óptico.

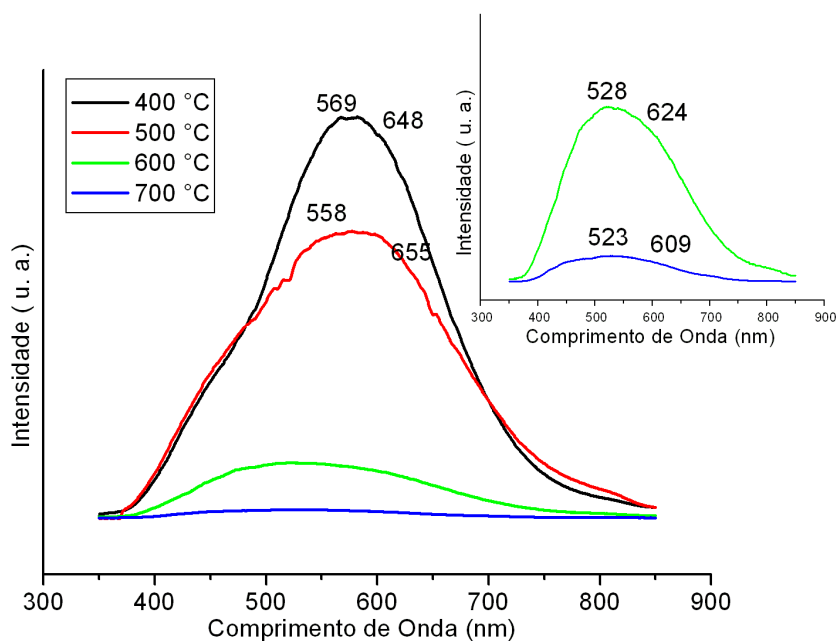
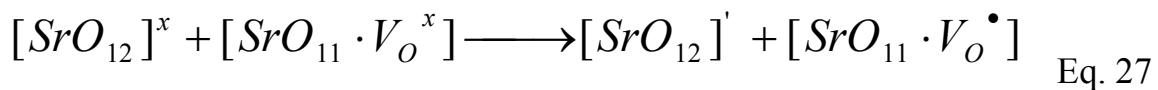
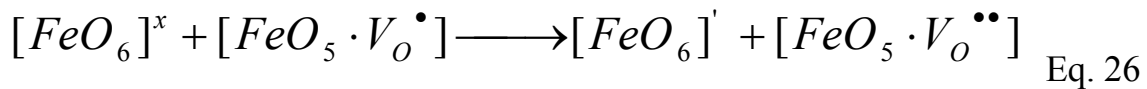
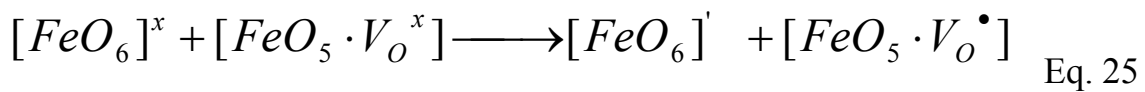
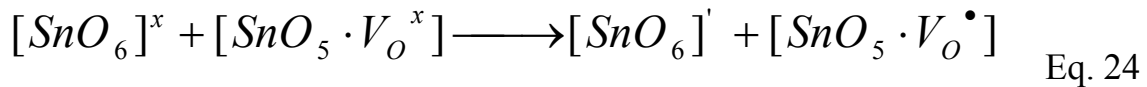


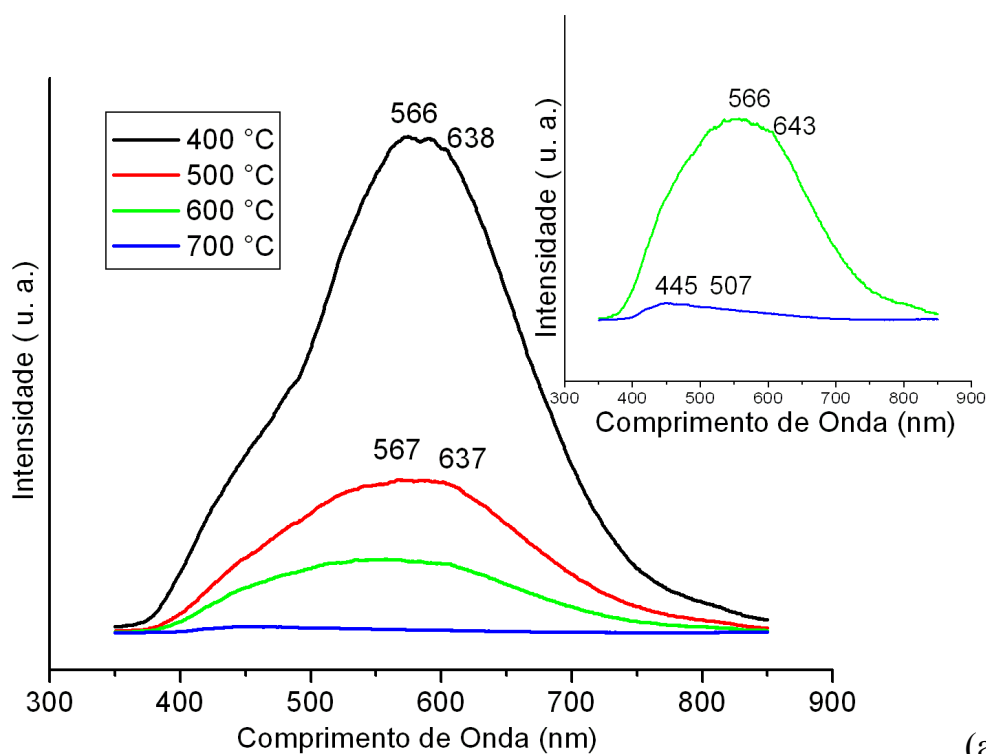
Figura 4.26 Espectro de fotoluminescência para SrSnO₃ calcinado a diferentes temperaturas.

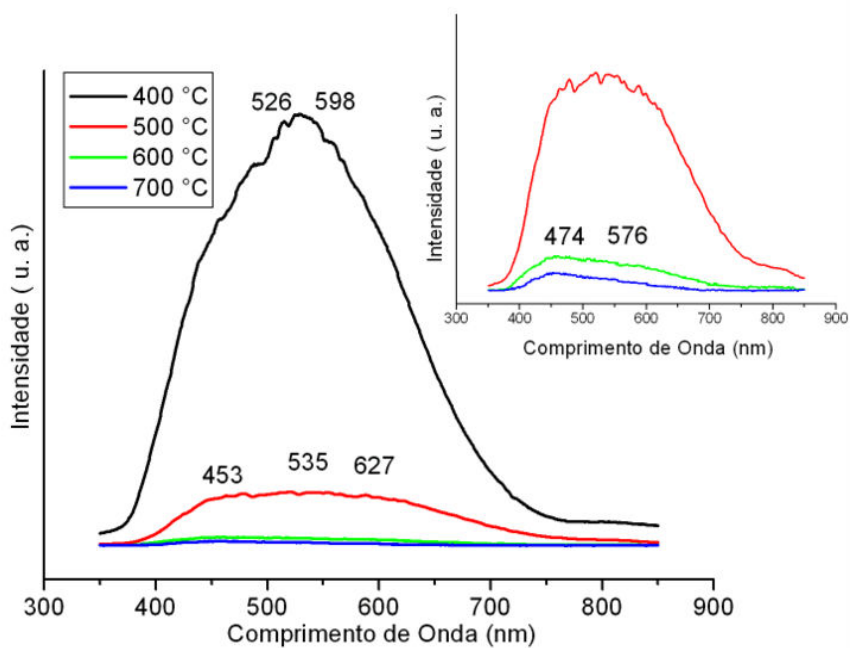
Com a adição de Fe^{3+} , ocorre uma maior desordem a curto alcance, devido à formação de vacâncias de oxigênio associadas à presença de 2 cátions hexacoordenados e duas regiões de simetria nos octaedros. Os defeitos formados são apresentados nas Equações 24–27.



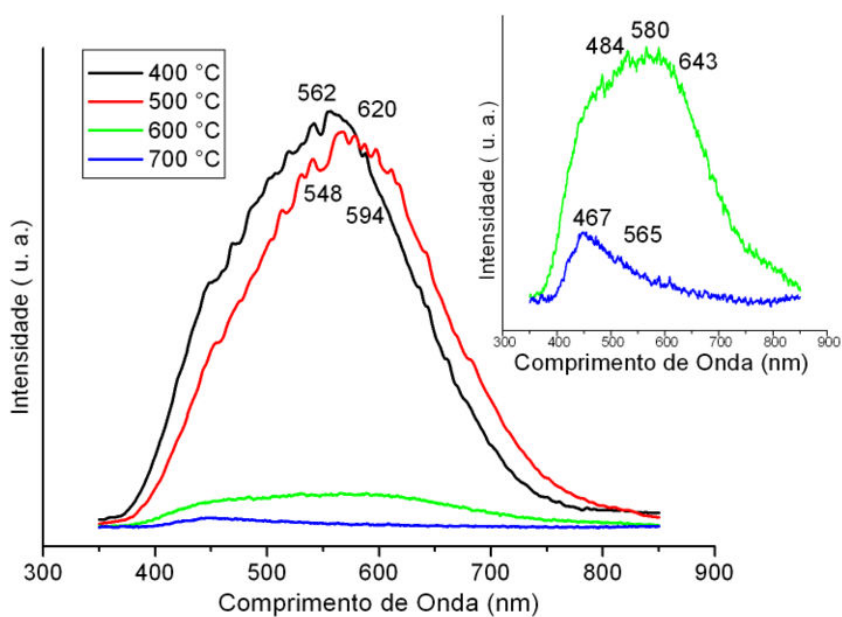
Na Figura 4.27 são apresentados os espectros de fotoluminescência das amostras $Sr_{1-x}Sn_{1-y}Fe_{x+y}O_3$. Nesse caso observa-se que a baixas temperaturas (400 °C) ocorre uma emissão predominantemente amarela indicando uma maior desordem a curto alcance devido a defeitos profundos no band *gap*. O aumento da temperatura (700 °C) origina uma maior proporção da componente azul-verde chegando a azul. Este comportamento é atribuído à maior ordem a curto alcance que está corroborando com os maiores valores de *gap*.

Nas amostras com 5 e 10 % de Fe^{3+} , a fotoluminescência (700 °C) é predominante na componente azul-verde; no sistema a 20 % de Fe^{3+} a componente predominante é a azul (467 nm). O aumento da concentração de Fe^{3+} leva a um aumento da contribuição da emissão no azul. De acordo com a literatura [90–91], essa região de emissão está associada a defeitos rasos no “band *gap*”. Nesse sentido acreditamos que a substituição do Sn^{4+} pelo Fe^{3+} produz clusters BO_6 e BO_5 associados a esses defeitos rasos.





(b)

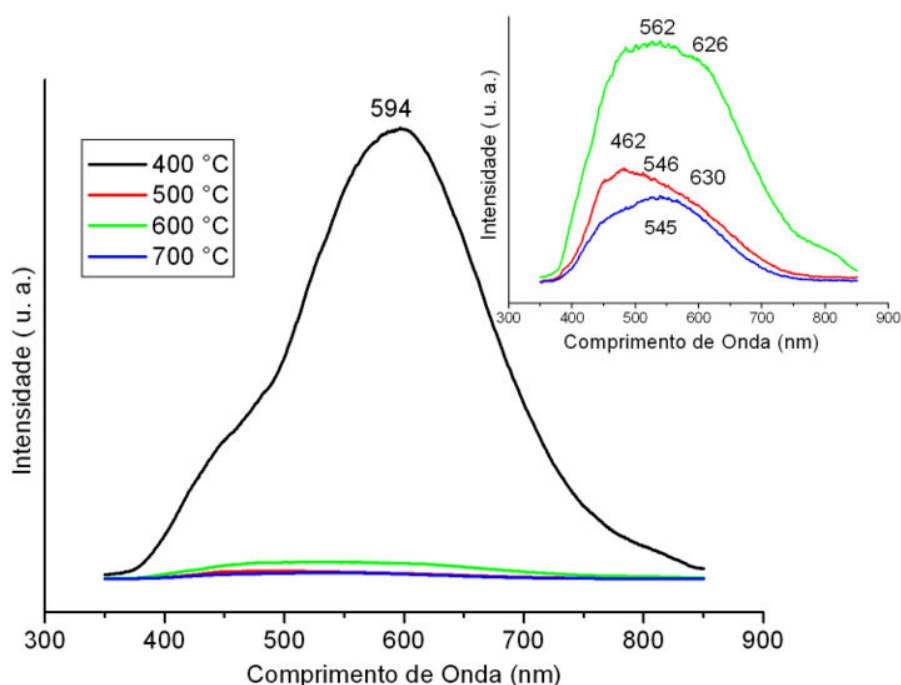


(c)

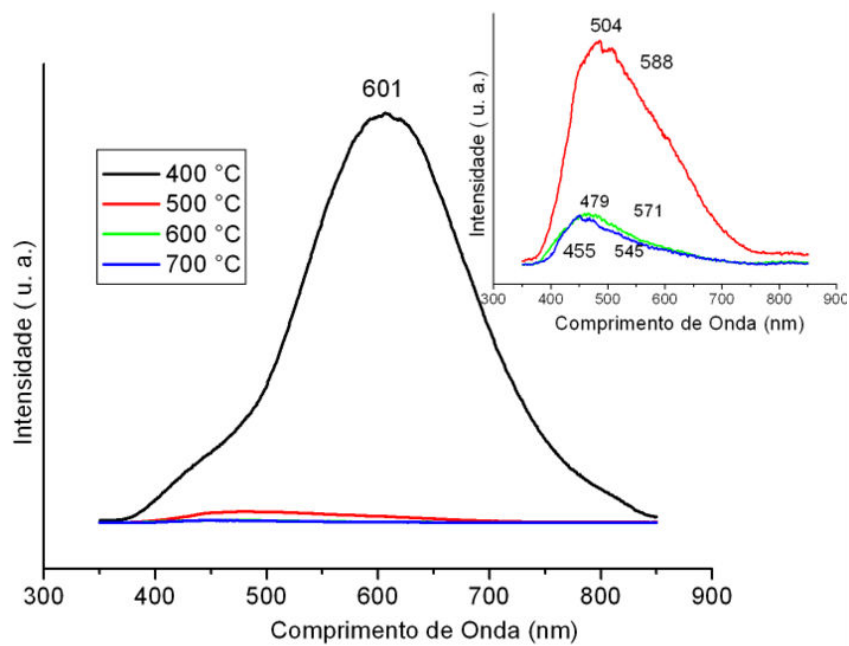
Figura 4.27 Fotoluminescência nas temperaturas entre 400 e 700 ° C dos sistemas: (a) $\text{Sr}_{0,975}\text{Sn}_{0,975}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$; (b) $\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$; (c) $\text{Sr}_{0,90}\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$.

Na Figura 4.28 são apresentados os espectros de fotoluminescência das amostras $\text{SrSn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Verifica-se que ocorre fotoluminescência a baixas temperaturas (400 °C), sendo a componente laranja predominante, essa região é de energia menor, indicando a presença de defeitos profundos e provavelmente associada a octaedros mais simétricos como indica os espectros de infravermelho. Com o aumento da temperatura (700 °C) a componente amarela-verde é a predominante, devido a uma maior ordem a curto alcance com a eliminação dos defeitos profundos

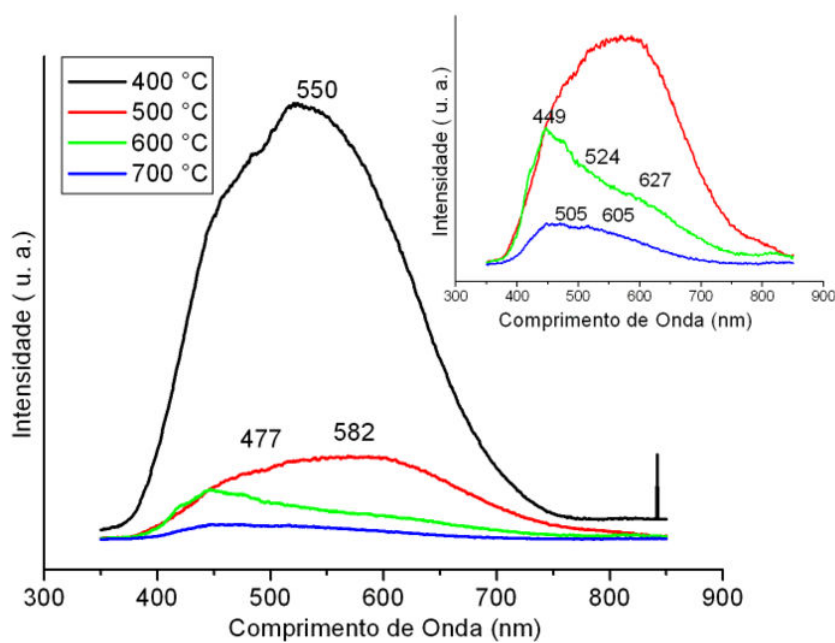
Nas amostras com 5 % e 10 %, a emissão a 700 °C é predominante na componente amarelo-verde, enquanto no sistema a 20 % de Fe^{3+} a componente predominante é a verde (505 nm). De forma semelhante à estequiometria anterior, o aumento da concentração de Fe^{3+} leva a um aumento da contribuição da emissão em regiões de maior energia a 700 °C, sendo essa região associada a defeitos rasos.



(a)



(b)

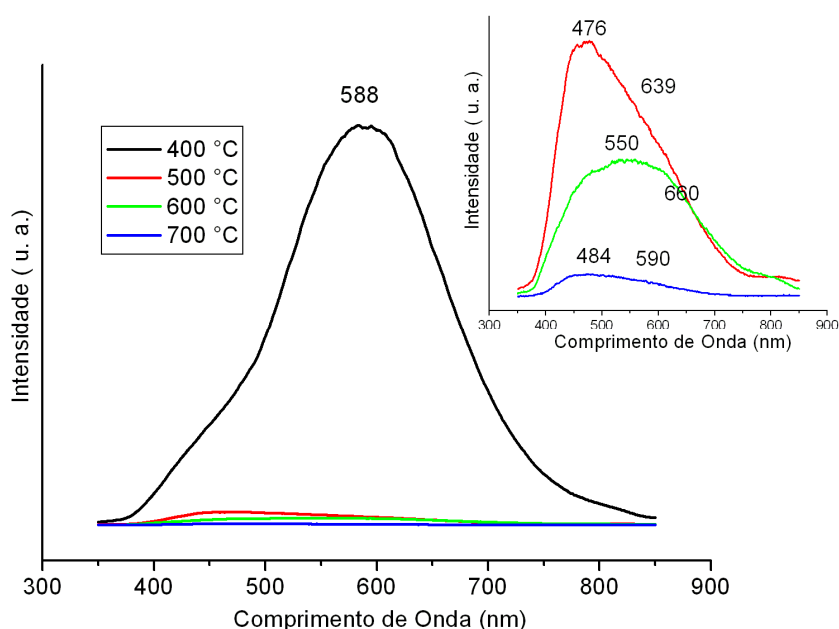


(c)

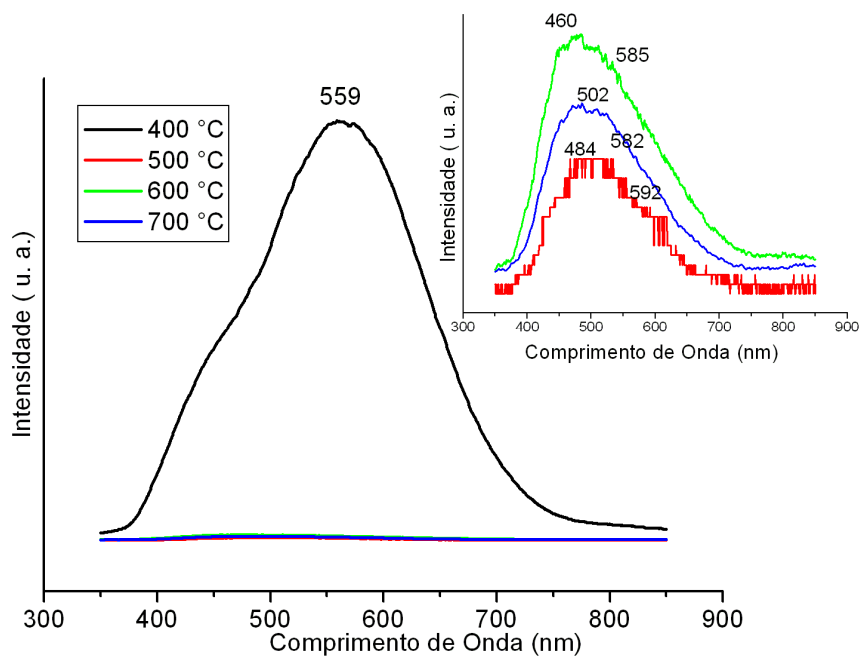
Figura 4.28 Fotoluminescência nas temperaturas entre 400 e 700 ° C dos sistemas: (a) $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$; (b) $\text{SrSn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$; (c) $\text{SrSn}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$.

Na estequiometria $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$ (Figura 4.29) ocorre uma emissão fotoluminescente predominantemente laranja ou amarela a baixas temperaturas (400 °C), indicando uma maior desordem a curto alcance. Com o aumento da temperatura (700 °C) a componente azul-verde é a predominante, devido a uma maior ordem a curto alcance. Como nos casos anteriores o aumento da concentração de Fe^{3+} leva a uma estrutura com maior desordem a curto alcance de acordo com os espectros de fotoluminescência, pois nas amostras com 5 % e 10 % a emissão (700 °C) é predominante na componente azul-verde, enquanto no sistema a 20 % de Fe a componente predominante é a azul (463 nm), de modo semelhante à estequiometria $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$.

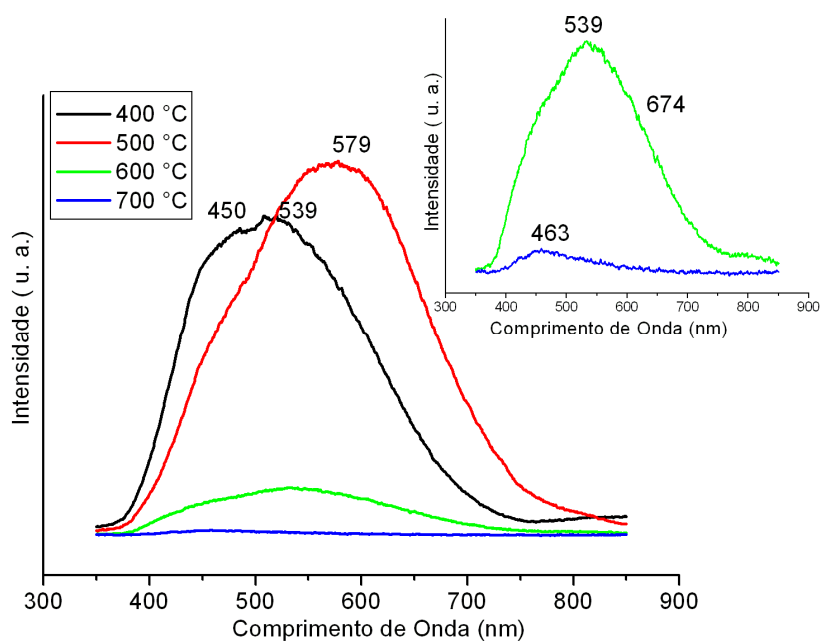
Como nas estequiometrias anteriores, a entrada do Fe^{3+} no sistema levou ao aumento da emissão de maior energia.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.29 Fotoluminescência nas temperaturas entre 400 e 700 ° C dos sistemas: (a) $\text{Sr}_{0,95}\text{SnFe}_{0,05}\text{O}_3$; (b) $\text{Sr}_{0,90}\text{SnFe}_{0,10}\text{O}_3$; (c) $\text{Sr}_{0,80}\text{SnFe}_{0,20}\text{O}_3$.

4.6 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios- X para o sistema puro SrSnO_3 são apresentados na Figura 4.30. Os picos de difração foram indexados como uma perovskita ortorrômbica, com grupo espacial $Pbnm$, de acordo com a ficha JCPDS 77-1798, apresentando uma cristalização inicial a partir de 600 °C. O método dos precursores poliméricos promove assim a formação da fase perovskita a partir de 600 °C de acordo com o DRX, sendo esse resultado de grande interesse para catálise, uma vez que temperaturas de calcinação baixas proporcionam materiais de maior área superficial, favorecendo processos catalíticos.

Azad et al. [93] sintetizaram SrSnO_3 , utilizando os métodos de reação do estado sólido e reação auto-sustentada (SHS) e observaram a formação do SrSnO_3 a 1100 °C e 800 °C, respectivamente. No caso da reação do estado sólido o pó obtido foi monofásico, enquanto o método SHS levou à presença de uma segunda fase (Sr_2SnO_4).

A partir do método dos precursores poliméricos, obteve-se SrSnO_3 : Fe. A presença de carbonatos de estrôncio foi observada em torno de 25,5 e 36,0 °. SnO_2 surge em aproximadamente 26 e 34 °. O material puro não apresenta a precipitação de SnO_2 .

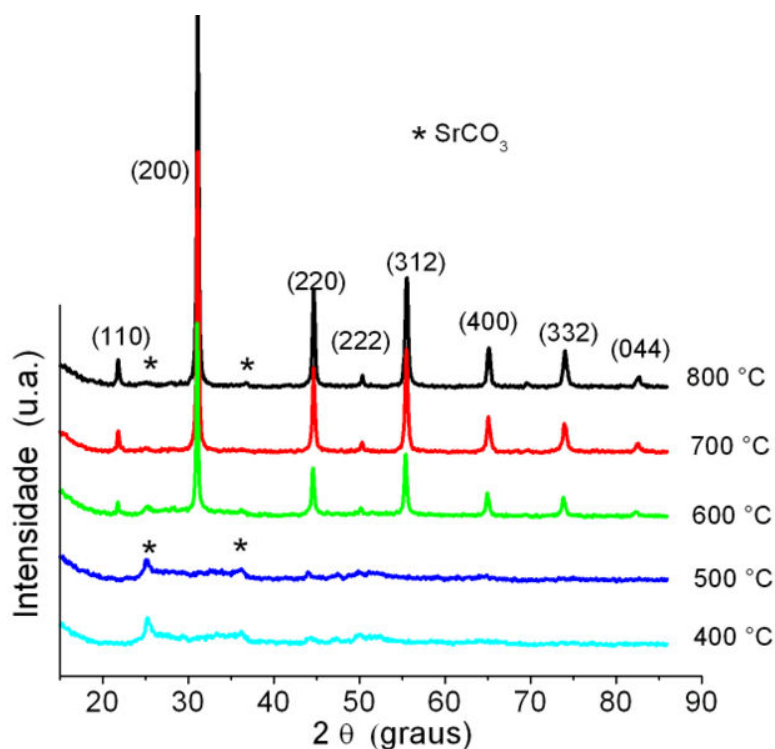
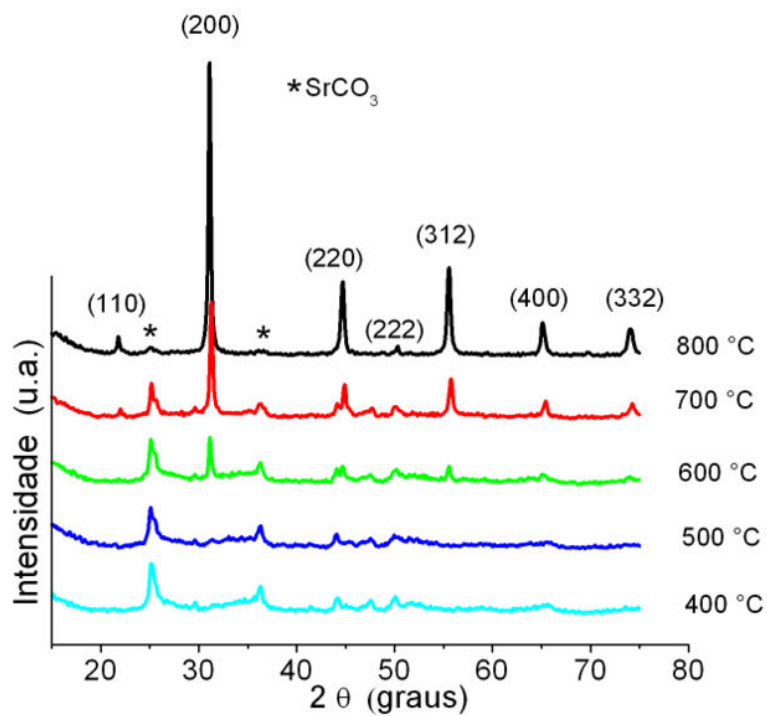
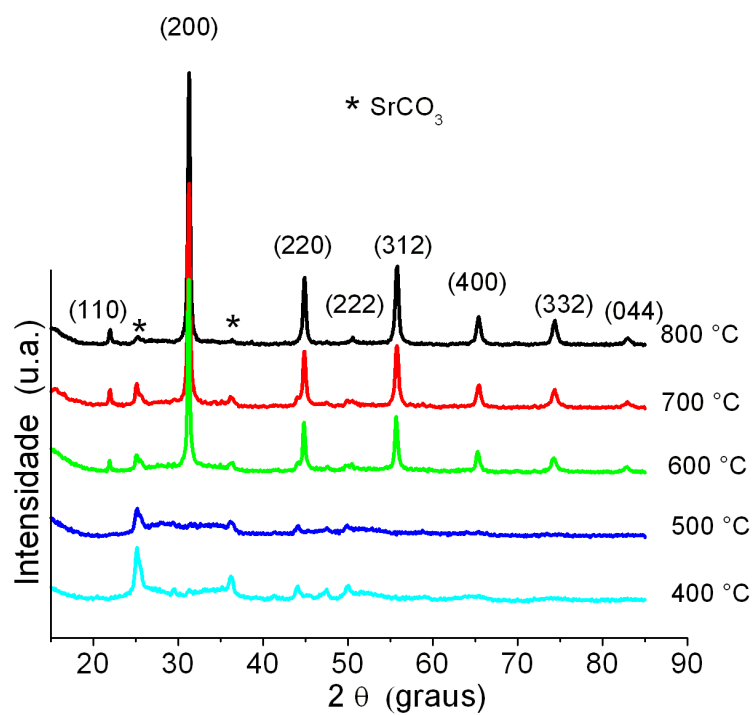


Figura 4.30 Difratogramas de raios-X dos sistemas puros (SrSnO₃) calcinados nas temperaturas entre 400 – 800 °C.

Os difratogramas de raios-X das amostras Sr_{1-x}Sn_{1-y}Fe_{x+y}O₃ (Figura 4.31) exibem os mesmos picos de difração que as amostras puras, mas é observada a formação da fase secundária carbonato de estrôncio (SrCO₃) com maior intensidade que o SrSnO₃ puro. O aumento da temperatura favorece a eliminação de fase secundária, o que está de acordo com os espectros de infravermelho e a análise térmica. Apesar da cristalização também ter início a 600 °C, picos menos intensos são obtidos em comparação ao material puro, indicando uma maior dificuldade de organização a longo alcance.



(a)



(b)

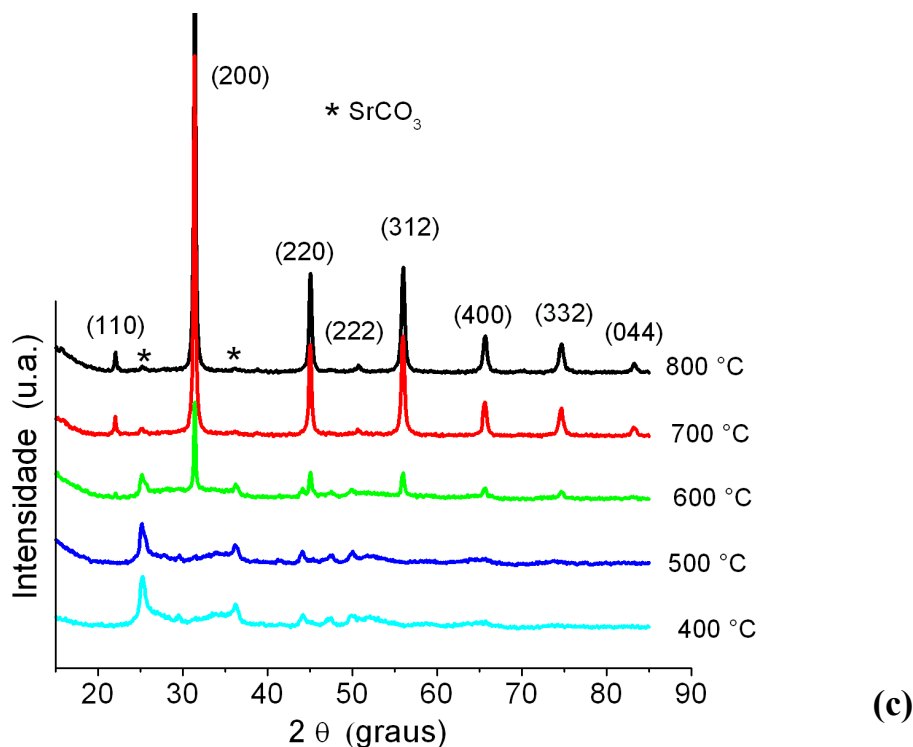
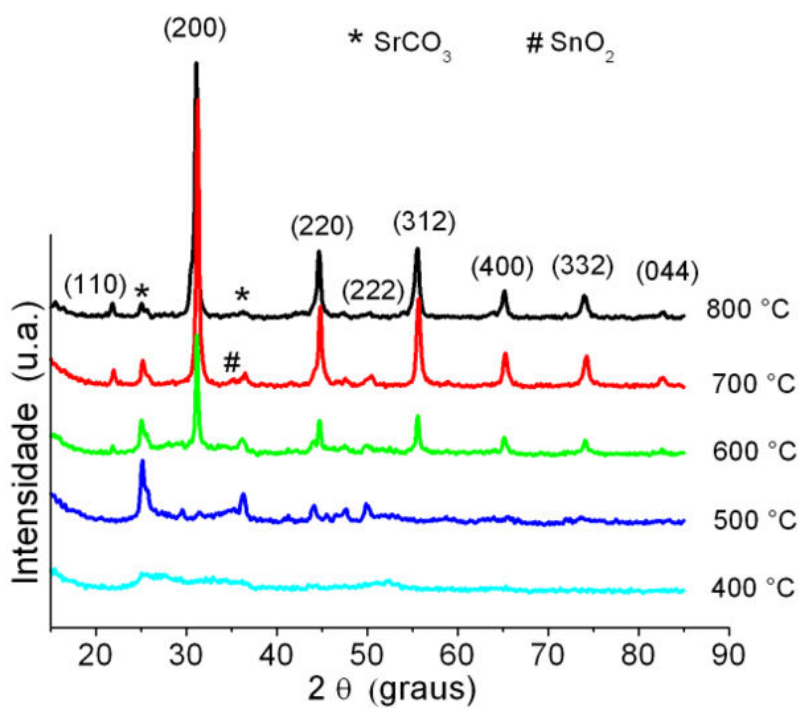
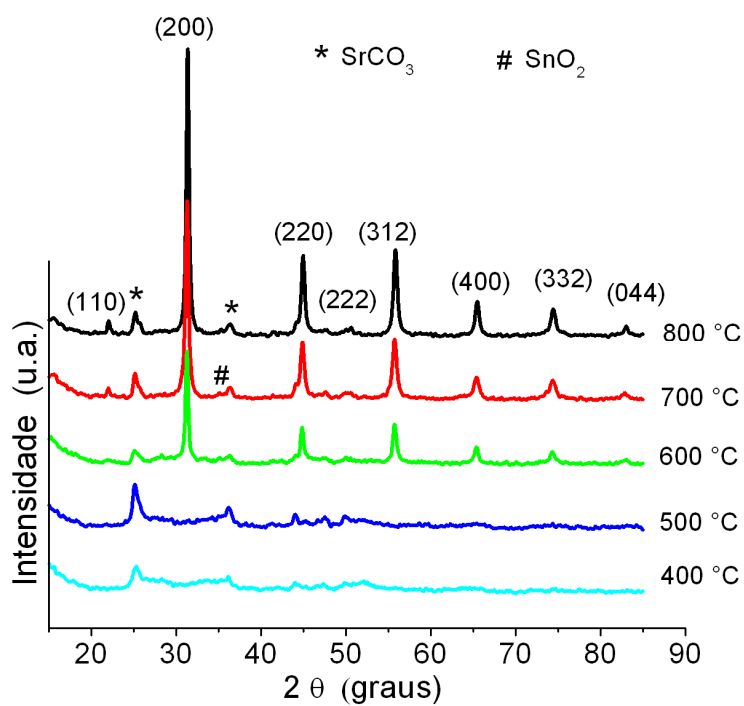


Figura 4.31 Difrátogramas de raios-X das amostras calcinadas nas temperaturas entre 400 e 800 °C: (a) $\text{Sr}_{0,975}\text{Sn}_{0,975}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ (b) $\text{Sr}_{0,95}\text{Sn}_{0,95}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$ (c) $\text{Sr}_{0,90}\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$.

Os difratogramas de raios-X (Figura 4.32) das amostras $\text{SrSn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, mostram que aumentou a formação de carbonato de estrôncio (SrCO_3), comparado com as amostras $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$ (Figura 4.31). Este fato provavelmente é explicado pela maior quantidade de estrôncio na estrutura o que leva a uma maior probabilidade de formar carbonato de estrôncio. Nesse caso picos menos intensos da perovskita comparados ao material puro, também foram identificados, indicando novamente uma dificuldade de organização a longo alcance. A presença de SnO_2 é observada em torno de 34 °.



(a)



(b)

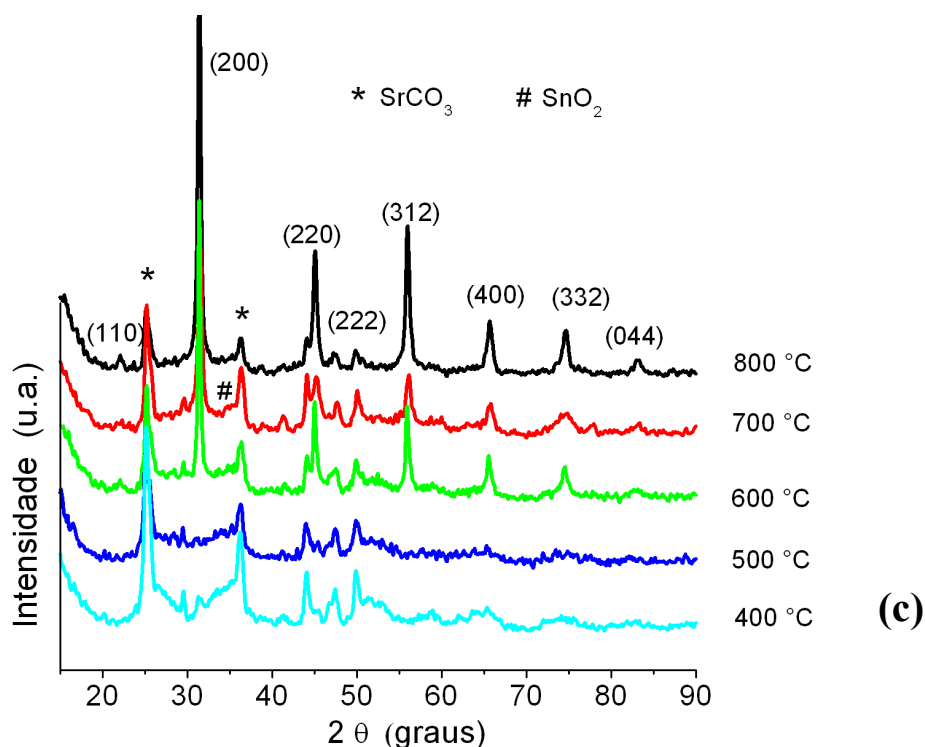
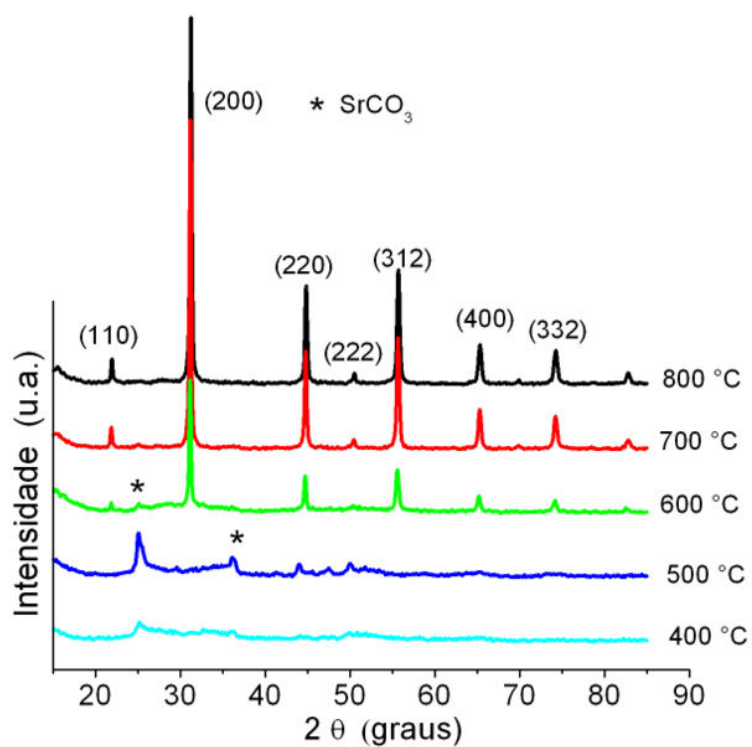
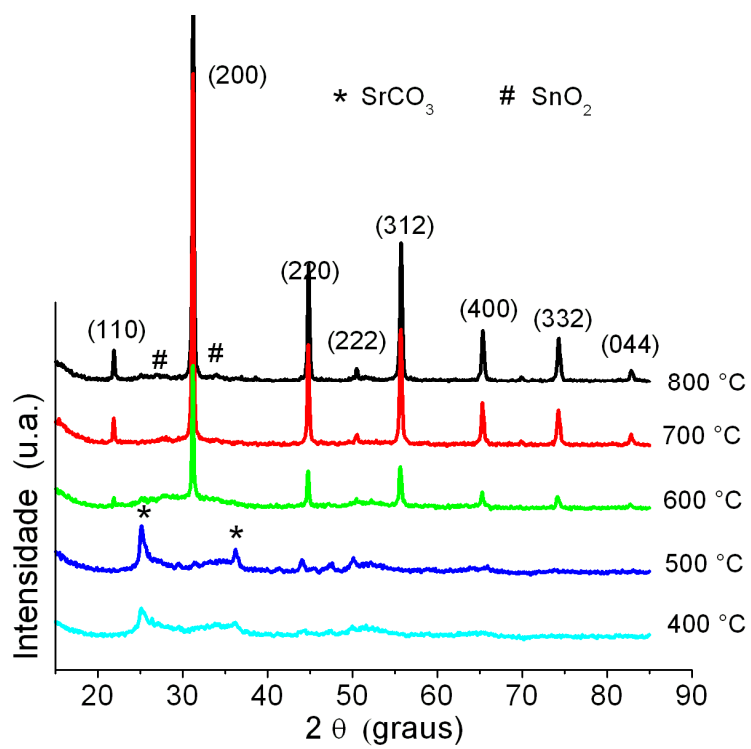


Figura 4.32 Difrátogramas de raios-X nas temperaturas entre 400 e 800 ° C dos sistemas: (a) $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$; (b) $\text{SrSn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$; (c) $\text{SrSn}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$.

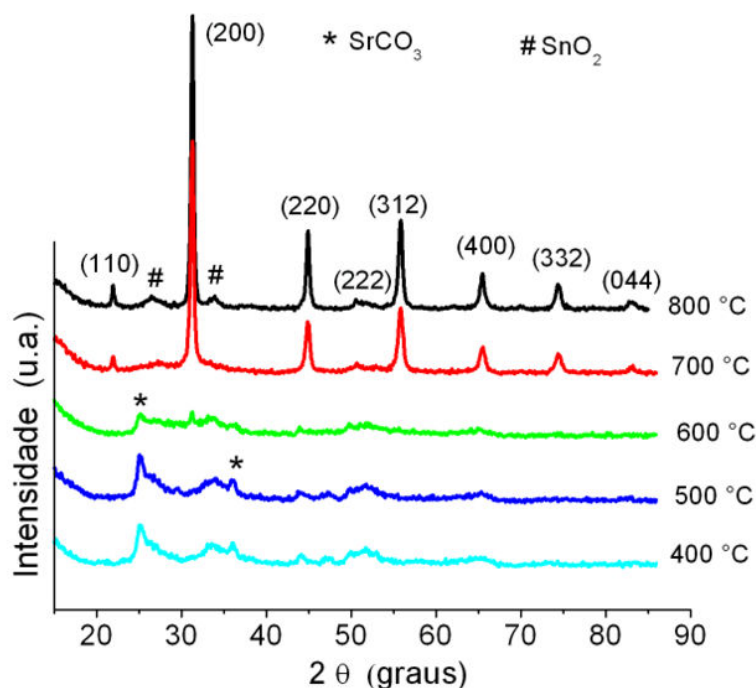
As amostras $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$, apresentadas nos difratogramas da Figura 4.33, possuem uma menor quantidade de carbonato de estrôncio. Este fato pode ser explicado pela formação de vacância de estrôncio, de modo que há menor possibilidade de formar carbonato de estrôncio. Apenas a 700 °C ocorre o início da cristalização, quando se aumenta a quantidade de Fe^{3+} , indicando uma dificuldade ainda maior de organização a longo alcance. A presença de dióxido de estanho foi observada em torno de 26,2 e 33,7 ° sendo evidenciado principalmente na amostra com 20 % Fe^{3+} , indicando que o Fe^{3+} deve estar entrando no sítio do Sn^{4+} .



(a)



(b)



(c)

Figura 4.33 Difrátogramas de raios-X das amostras calcinadas nas temperaturas entre 400 e 800 °C: (a) $\text{Sr}_{0,95}\text{SnFe}_{0,05}\text{O}_3$; (b) $\text{Sr}_{0,90}\text{SnFe}_{0,10}\text{O}_3$; (c) $\text{Sr}_{0,80}\text{SnFe}_{0,20}\text{O}_3$.

4.6.1 Largura a meia altura (FWHM) e volume da célula unitária (Å^3)

A ordem a longo alcance, avaliada pela largura a meia altura do pico principal (200) de cada amostra calcinada a 800 °C é apresentada na Figura 4.34. A organização do sistema surge com a diminuição da largura a meia altura.

No sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$ observa-se com 5 e 10 % de Fe^{3+} uma tendência de aumento na ordem a longo alcance devido à formação de uma menor quantidade de vacâncias de oxigênio, de acordo com a Equação 19.

Com aumento da quantidade de Fe^{3+} a quantidade de vacâncias de oxigênio aumenta (Equação 19) levando a uma maior desordem a longo alcance.

Para o sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$, a entrada de Fe^{3+} leva a um sistema mais comportado que o sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$, provavelmente devido a menor quantidade de vacâncias de oxigênio, de acordo com as Equações 19-20, como indica os menores valores de FWHM proporcionando assim uma maior ordem a longo alcance para o sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$.

No caso do sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ há uma tendência de aumentar a FWHM, com aumento da quantidade de Fe^{3+} , indicando uma maior desordem devido a maior quantidade de vacâncias de oxigênio, com uma diminuição em seguida, podendo estar relacionado a algum mecanismo de compensação de defeitos.

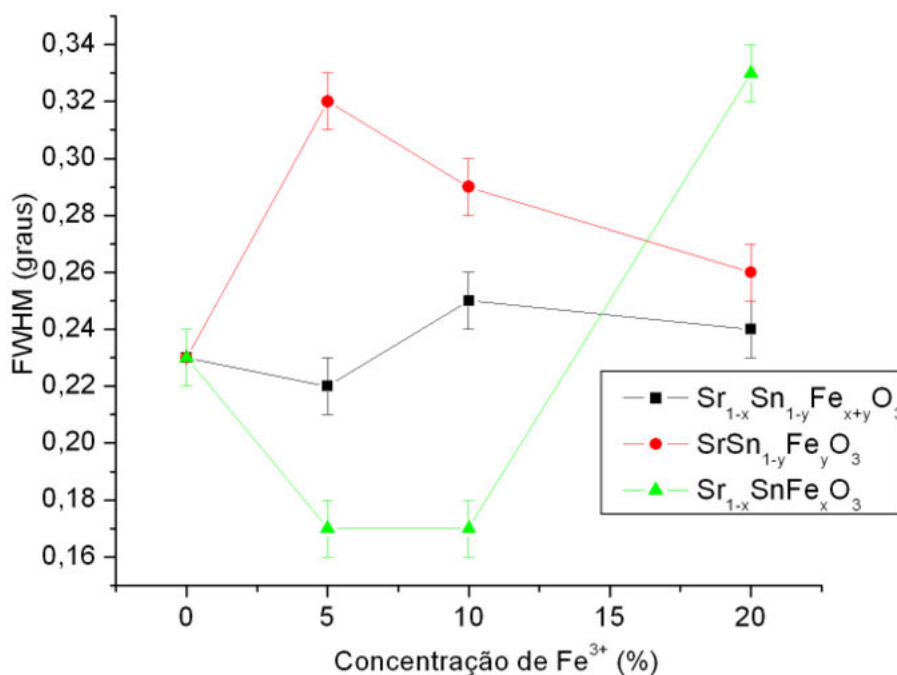


Figura 4.34 FWHM dos sistemas: $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$ calcinados a 800 °C por 4h.

Os resultados dos parâmetros de rede foram calculados para a temperatura de 800 °C em que a fase perovskita encontra-se presente com uma menor quantidade de fase secundária, utilizando como base os valores extraídos da ficha JCPDS 77-1798 (ortorrômbico, *Pbmn*). De acordo com a literatura [29–31], os valores do volume da célula unitária diminuem com a adição de Fe^{3+} no sistema SrSnO_3 [28,30].

O volume da célula unitária do SrSnO_3 é $262,6 \text{ \AA}^3$ calculado de acordo com os dados da ficha JCPDS 77-1798. Observa-se, na Figura 4.34, o volume da célula unitária para os sistemas puros e dopados na temperatura de 800 °C de acordo com as diferentes estequiometrias. O sistema SrSnO_3 puro sintetizado pelo método dos precursores poliméricos leva a um volume de célula unitária maior que o calculado pela ficha JCPDS, provavelmente devido a uma estrutura com uma maior desordem.

A substituição de Fe^{3+} no sistema SrSnO_3 altera os parâmetros de rede da estrutura, levando em geral a uma redução no volume da célula unitária, devido à formação de vacâncias de estrôncio, e vacâncias de oxigênio. Os sistemas $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, apresentam um aumento de volume da célula unitária com 5 % de Fe, fato este possivelmente relacionado à menor quantidade de vacâncias (Figura 4.35).

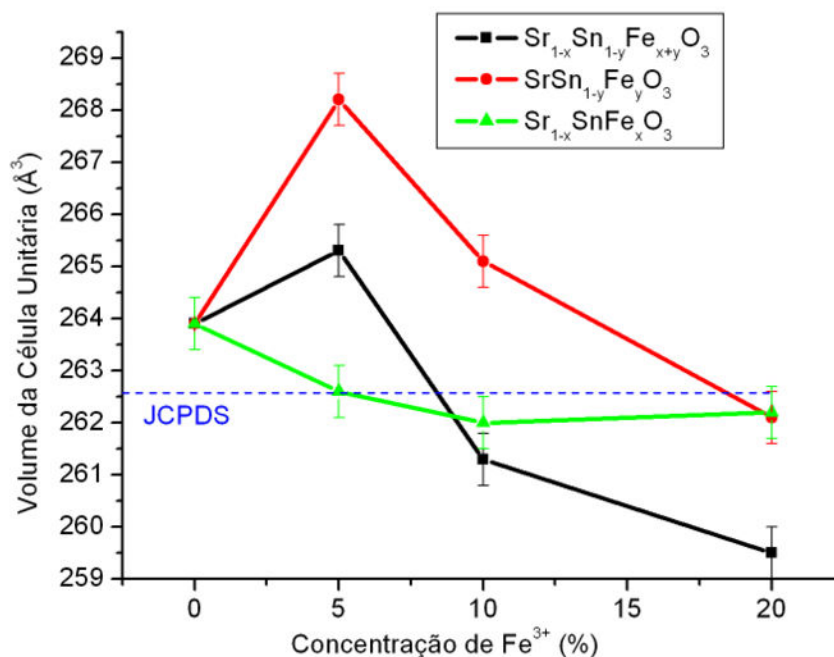


Figura 4.35 Volume da célula unitária dos sistemas: $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$ calcinados a 800 °C por 4h.

4.7 Área superficial específica

De acordo com Hodjati et al. [47] a área superficial do SrSnO_3 obtido pelo método sol gel foi de $16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [50], valor próximo ao conseguido pelo método dos precursores poliméricos neste trabalho, de aproximadamente $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. De acordo com Daí et al. [94] perovskitas com área superficial específica menor que $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, preparadas por rotas convencionais de síntese, conseguiram boa eficiência catalítica na reação de redução de NO na presença de CO.

As Tabelas 4.7–4.8 apresentam as áreas superficiais específicas dos materiais. De uma forma geral a adição de Fe^{3+} aumentou a área superficial, principalmente nos sistemas $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$ e no sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. O sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$ se comporta de modo aleatório.

Tabela 4.7 Área superficial específica dos sistemas puros e dopados calcinados a 700 °C.

Perovskita	Área superficial (m²g⁻¹)
SrSnO ₃	11,8
Sr _{0,975} Sn _{0,975} Fe _{0,05} O ₃	13,7
Sr _{0,95} Sn _{0,95} Fe _{0,10} O ₃	20,1
Sr _{0,90} Sn _{0,90} Fe _{0,20} O ₃	20,3
SrSn _{0,95} Fe _{0,05} O ₃	10,3
SrSn _{0,90} Fe _{0,10} O ₃	21,8
SrSn _{0,80} Fe _{0,20} O ₃	16,8
Sr _{0,95} SnFe _{0,05} O ₃	10,8
Sr _{0,90} SnFe _{0,10} O ₃	12,7
Sr _{0,80} SnFe _{0,20} O ₃	26,7

Tabela 4.8 Área superficial específica dos sistemas puros e dopados calcinados a 800 °C.

Perovskita	Área superficial (m²g⁻¹)
SrSnO ₃	12,4
Sr _{0,975} Sn _{0,975} Fe _{0,05} O ₃	11,4
Sr _{0,95} Sn _{0,95} Fe _{0,10} O ₃	15,1
Sr _{0,90} Sn _{0,90} Fe _{0,20} O ₃	16,7
SrSn _{0,95} Fe _{0,05} O ₃	14,8
SrSn _{0,90} Fe _{0,10} O ₃	19,3
SrSn _{0,80} Fe _{0,20} O ₃	13,1
Sr _{0,95} SnFe _{0,05} O ₃	11,1
Sr _{0,90} SnFe _{0,10} O ₃	8,4
Sr _{0,80} SnFe _{0,20} O ₃	13,3

4.8 Testes catalíticos

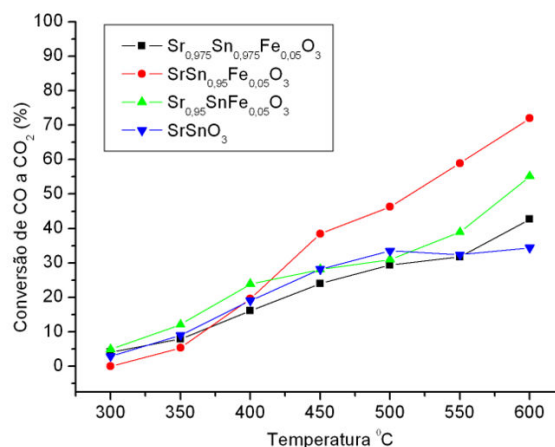
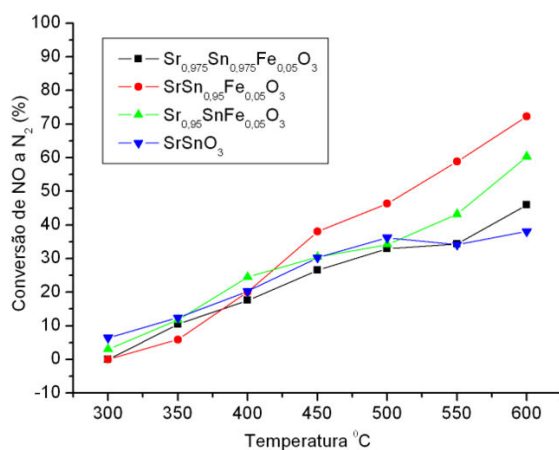
Os resultados dos ensaios catalíticos da reação de conversão de NO a N₂ e de CO a CO₂ utilizando os catalisadores calcinados a 800 °C/ 4h a base de SrSnO₃: Fe são apresentados nas Figuras 4.36 a 4.38. Essas amostras foram selecionadas por apresentarem maior cristalinidade e provavelmente menor quantidade de fase secundária. Todos os catalisadores foram ativos para a reação de redução de NO na presença de CO, exibindo baixas conversões em temperaturas inferiores a 450 °C e atingindo valores superiores a 40 % de conversão acima desta temperatura, sendo que em todos os testes a conversão de NO foi superior a do CO.

O melhor resultado catalítico foi da amostra Sr_{0,80}SnFe_{0,20}O₃ a 600 °C com uma conversão de 85 % de NO a N₂, e 81 % de CO a CO₂. Esse resultado é tão bom quanto os obtidos por Giannakas et al. [41] utilizando ferrita de lantânio (LaFeO₃), obtida pelo método de micro emulsão, que alcançou 92 % de conversão de NO a N₂ e 70 % de CO a CO₂ na temperatura de 400 °C. Giannakas et al. [15] utilizando ferrita de lantânio (LaFeO₃) dopada com Cério (Ce) pelo mesmo método de síntese obteve uma conversão de 80 % de NO a N₂ e 60 % de CO a CO₂ na temperatura de 300 °C.

A literatura indica que o oxigênio não estequiométrico pode ser um fator importante na atividade catalítica. De acordo com Zhang et al. [13–14], a formação de vacâncias de oxigênio é o ponto chave para ocorrência da reação (NO + CO) com uma conversão satisfatória. As vacâncias de oxigênio participam do mecanismo, facilitando a difusão do oxigênio, produzindo CO₂ a partir da oxidação do CO.

Observando as Figuras 4.36 a 4.38, os resultados mostram que a substituição por Fe^{3+} aumentou significativamente a conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 , devido ao aumento da quantidade de defeitos (vacâncias de oxigênio) sendo formados conforme apresentado nas Equações 24–27.

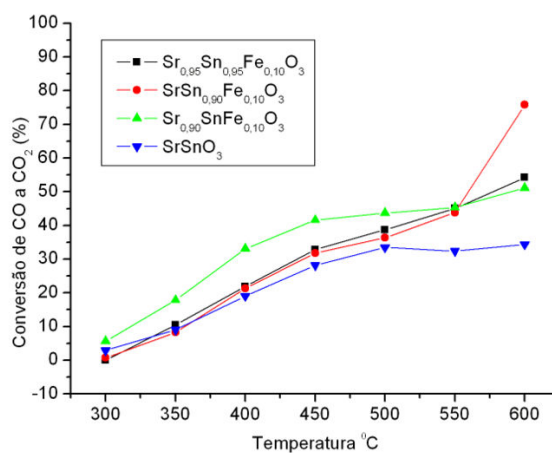
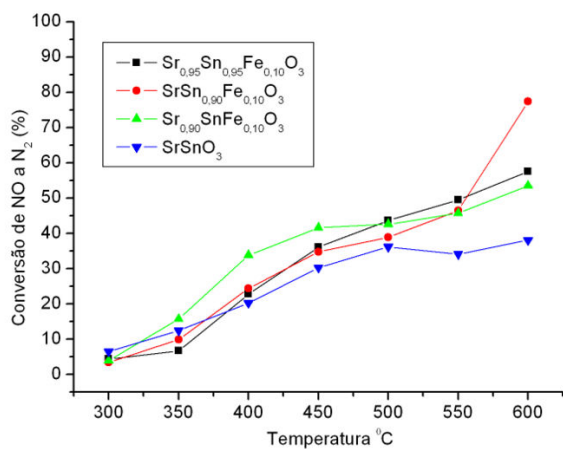
Nos sistemas com 5 % de Fe^{3+} a melhor conversão foi do sistema $\text{SrSn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, provavelmente como a substituição é realizado no sítio do SnO_6 a distorção do octaedro leva a essa maior conversão, enquanto que com 10 % de Fe^{3+} a melhor conversão a baixas temperaturas é do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$ e a 600 °C, do $\text{SrSn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, com 20 % de Fe^{3+} a melhor conversão foi do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$ prevalecendo aqui o sistema com maior quantidade de vacâncias de oxigênio.



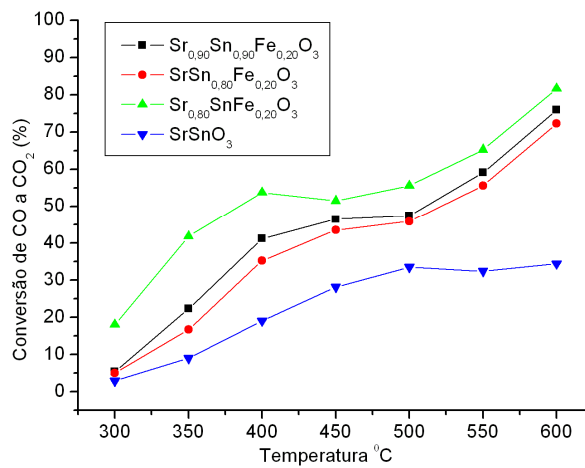
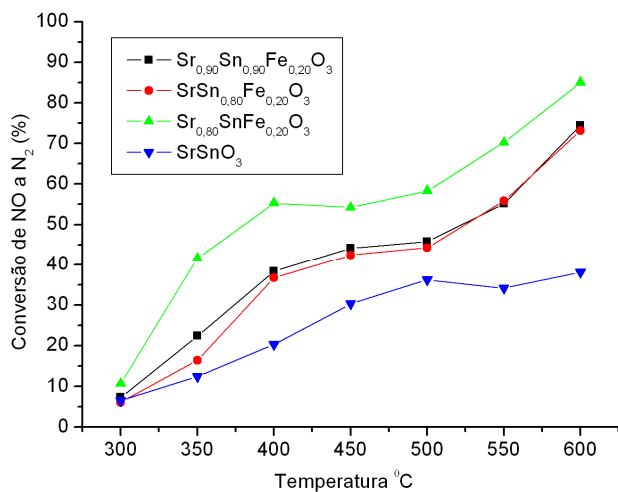
(a)

(b)

Figura 4.36 Conversão (%) de NO a N_2 (a) e de CO a CO_2 (b) em função da temperatura para os catalisadores puros e dopados com 5 % de Fe.



(a) (b)
Figura 4.37 Conversão (%) de NO a N_2 (a) e de CO a CO_2 (b) em função da temperatura para os catalisadores puros e dopados com 10 % de Fe.



(a) (b)
Figura 4.38 Conversão (%) de NO a N_2 (a) e de CO a CO_2 (b) em função da temperatura para os catalisadores puros e dopados com 20 % de Fe.

4.8.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho após teste catalítico

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos catalisadores após a reação de NO + CO, são apresentadas nas Figuras 4.39 a 4.41.

As bandas referentes à presença de carbonato são visíveis para todos os sistemas sendo observados em aproximadamente 880, 1470 e 1770 cm^{-1} . A intensidade dessas bandas em geral aumentou após o teste catalítico. A banda em aproximadamente 1080 cm^{-1} referente à presença de hidroxila esta presente em todas as amostras após o teste catalítico. A presença de grupos nitratos e /ou NO na superfície dos catalisadores não foi possível identificar pelos espectros de infravermelho, possivelmente devido às condições de reações que favorecem a formação de N_2 .

De acordo com Tejuca et al. [17], a banda em aproximadamente 1940 cm^{-1} pode ser atribuída ao complexo dinitrosil quimissorvido, enquanto bandas em 1775 e 1725 cm^{-1} são atribuídas ao mononitrosil adsorvido. Outras bandas surgem em 1610, 1570, 1220 e 1030 cm^{-1} , sendo atribuídas ao nitrato bidentado, e uma banda em 1385 cm^{-1} pode ser atribuída à estrutura do nitrito.

Os espectros das amostras $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3$ ($x + y = 0,00; 0,05; 0,10; 0,20$) são apresentados na Figura 4.39. O splitting da banda ν_1 foi observado, com duas bandas respectivamente em 670 e 600 cm^{-1} e um ombro em aproximadamente 540 cm^{-1} . Também foi observado um splitting da banda ν_2 sendo formadas três bandas em aproximadamente 450, 360 e 335 cm^{-1} . O modo ν_3 também sofre um splitting com menor evidência em aproximadamente 301 e 265 cm^{-1} .

Estes resultados sugerem a presença de diferentes simetrias em torno do Sn^{4+} proporcionando uma maior desordem a curto alcance após o teste catalítico, indicando possivelmente um processo de adsorção nos octaedros BO_6 , que podem ter levado à formação de vacâncias de oxigênio, produzindo essas mudanças.

Os espectros dos sistemas $\text{SrSn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (Figura 4.40) e $\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$ (Figura 4.41) se comportam de forma semelhante.

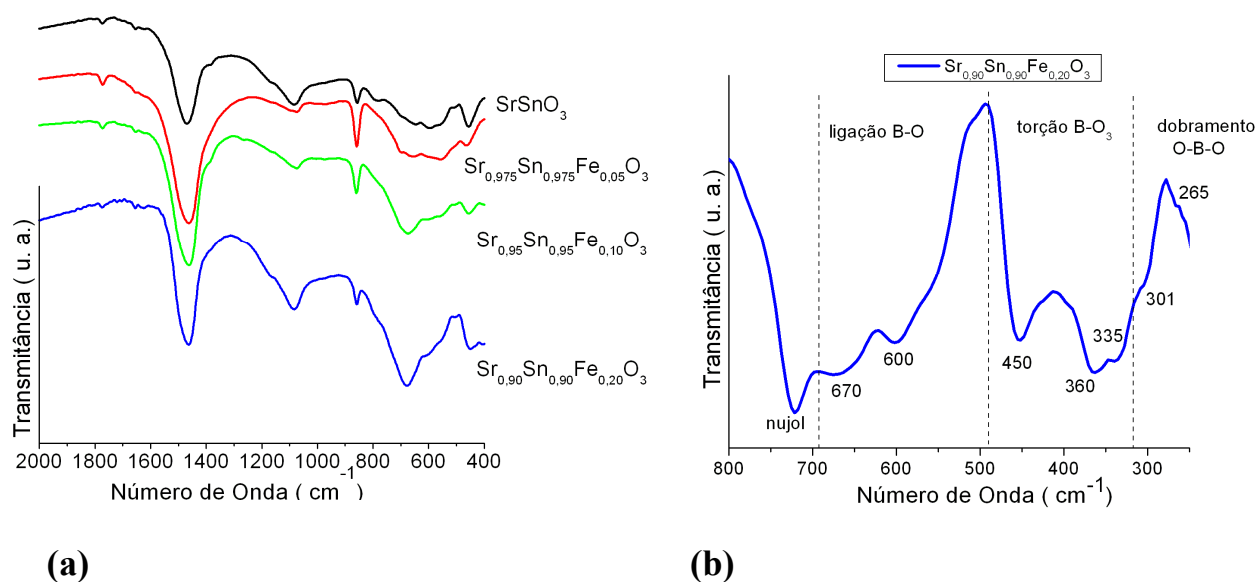
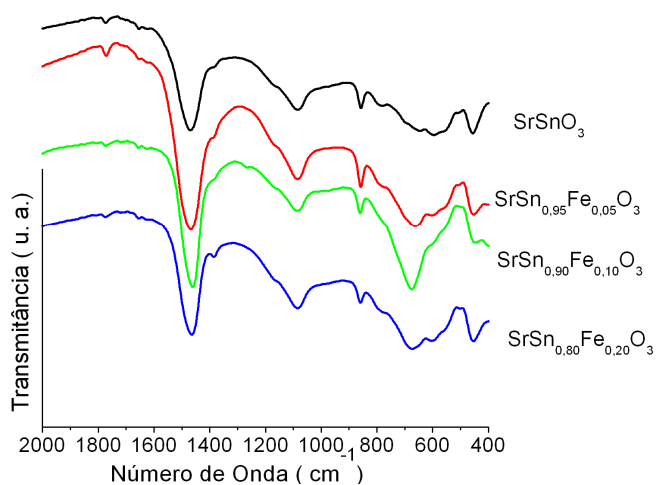
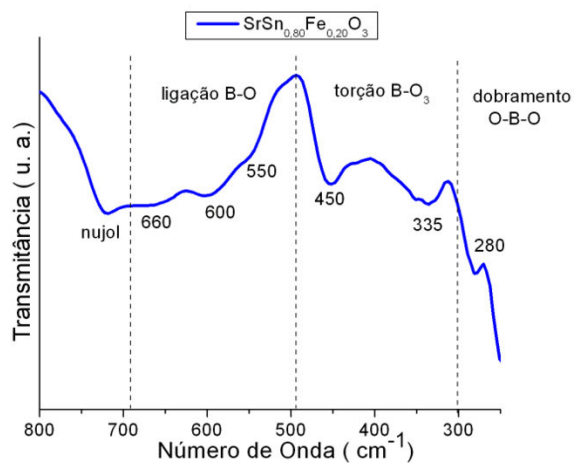


Figura 4.39 Espectros de infravermelho após o teste catalítico de SrSnO_3 : $\text{Fe}(\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_3)$: (a) KBr (b) nujol.

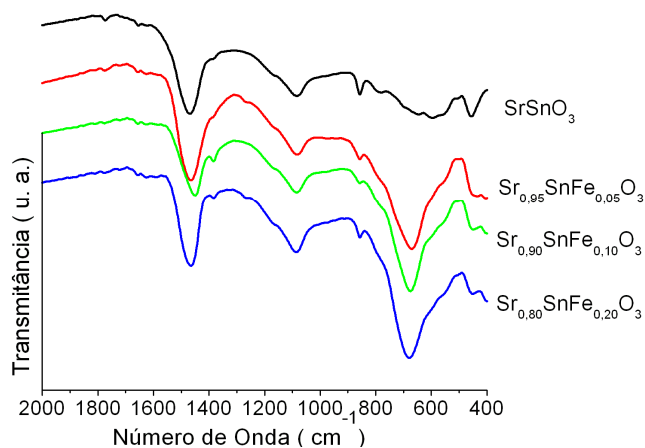


(a)

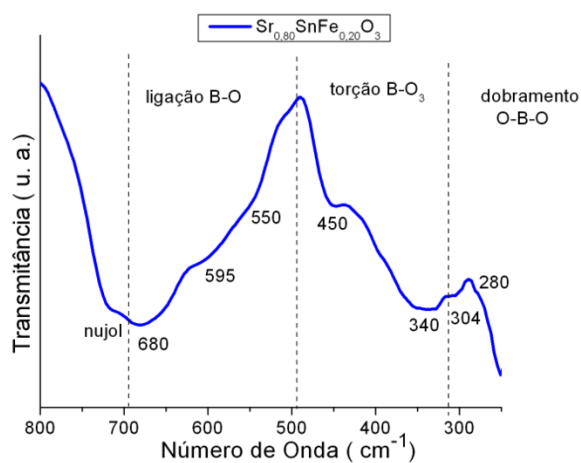


(b)

Figura 4.40 Espectros de infravermelho após o teste catalítico de SrSnO_3 : Fe ($\text{SrSn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$): (a) KBr (b) nujol.



(a)



(b)

Figura 4.41 Espectros de infravermelho após o teste catalítico de SrSnO_3 : Fe ($\text{Sr}_{1-x}\text{SnFe}_x\text{O}_3$): (a) KBr (b) nujol.

4.8.2 Espectroscopia raman após o teste catalítico

Os espectros Raman, das amostras de SrSnO_3 puro e dopados com Fe^{3+} , com deficiência de estrôncio após os testes catalíticos (Figura 4.42–4.45) mostram mudanças no perfil das bandas. Para o sistema SrSnO_3 puro as bandas referentes ao carbonato aumentaram de intensidade. Na região do formador de rede o modo de estiramento da ligação (B–O) surge em aproximadamente 580 cm^{-1} , apresentando-se com um alargamento e uma menor intensidade.

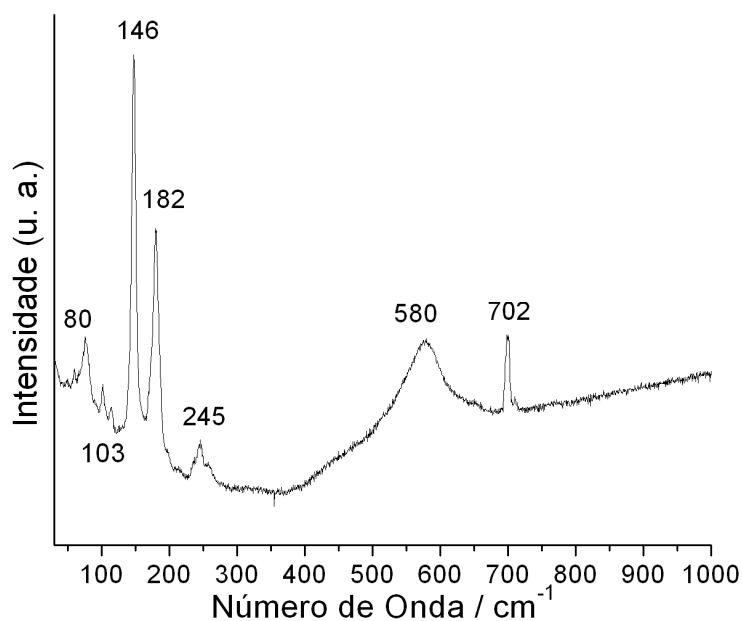


Figura 4.42 Espectro raman do SrSnO_3 calcinado a 800 °C após o teste catalítico.

Com a entrada de Fe^{3+} no sistema, pode-se observar um aumento da quantidade de carbonato de estrôncio após o teste catalítico, indicado pelo aumento das bandas em 148 e 178 cm^{-1} , que não estão evidentes nos espectros antes do teste catalítico (Figura 4.16–4.18). Os espectros Raman das amostras dopadas com diferentes quantidades de Fe^{3+} , após o teste catalítico apresentam basicamente o mesmo perfil, sendo que o modo em aproximadamente 720 cm^{-1} aparece com melhor definição. Ocorre o deslocamento de bandas, formando um espectro difuso, dificultando a interpretação.

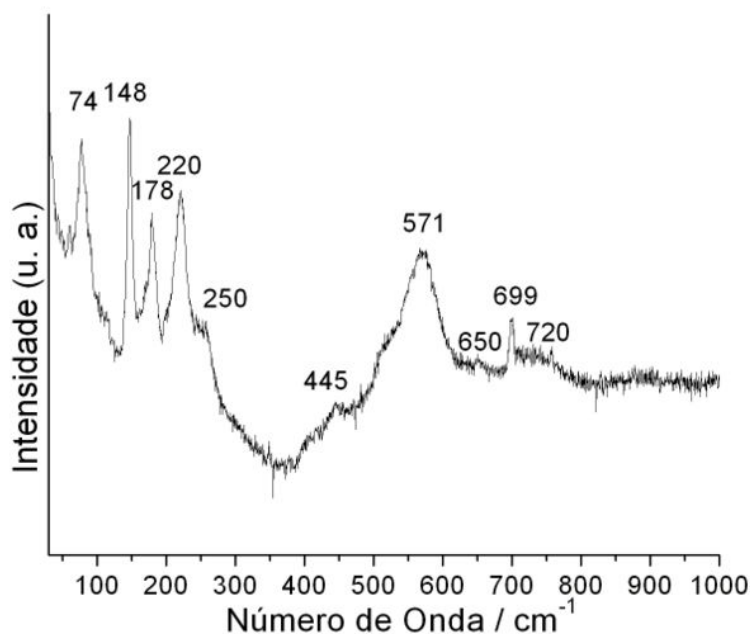


Figura 4.43 Espectro raman do $\text{Sr}_{0,95}\text{SnFe}_{0,05}\text{O}_3$ calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ após o teste catalítico.

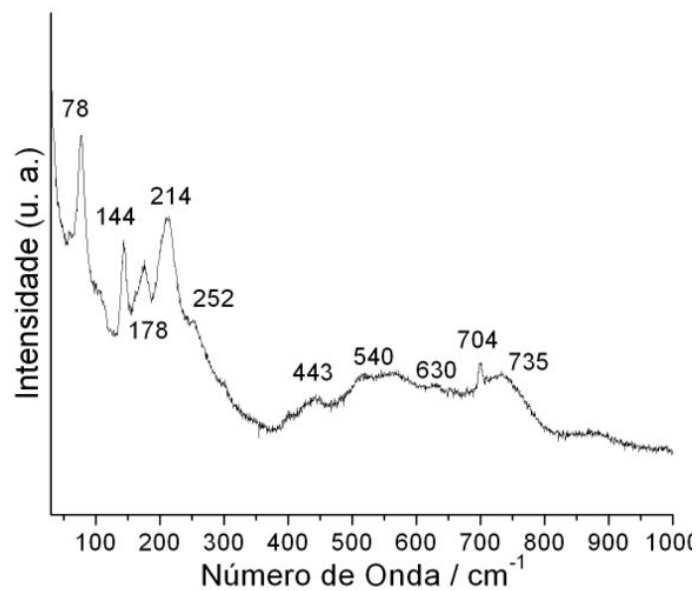


Figura 4.44 Espectro raman do $\text{Sr}_{0,90}\text{SnFe}_{0,10}\text{O}_3$ calcinado a 800 °C após o teste catalítico.

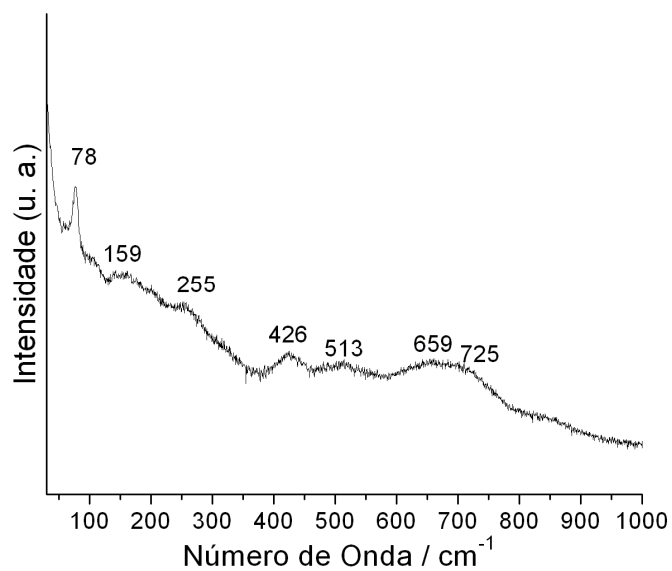


Figura 4.45 Espectro raman do $\text{Sr}_{0,80}\text{SnFe}_{0,20}\text{O}_3$ calcinado a 800 °C após o teste catalítico.

Com base nos resultados obtidos é possível sugerir o seguinte mecanismo reacional: primeiramente a molécula de NO é adsorvida sobre o catalisador através dos clusters do tipo $[BO_5 \cdot V_O^\bullet]$ formado de acordo com a Equação 25. Esses clusters doam um elétron para o NO (óxido nítrico) formando NO^- , que de acordo com He et al. [38], é a espécie ativa para a redução do NO. Com isso ocorre a formação do cluster $[BO_5 \cdot V_O^{\bullet\bullet}]$ formado de acordo com as Equações 26. Assim, a molécula é reduzida a N_2 , deixando o catalisador oxidado. Desta maneira a presença da molécula de CO, que é altamente reativa devido à presença de pares de elétrons não ligantes, sendo facilmente compartilhado com uma espécie deficiente de elétrons, reduzirá o catalisador ao seu estado inicial, desorvendo-se sob a forma de CO_2 . Nesse processo, ocorre uma mudança na simetria dos clusters BO_6 , alteram os espectros no infravermelho e Raman.

Os dados indicam que possivelmente pode estar ocorrendo da forma descrita acima, mas existe a necessidade de novos testes e análises com o estudo cinético detalhado para melhor compreender o mecanismo de reação com um entendimento da ordem de reação verificando a influência de outros fatores.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

O método dos precursores poliméricos foi aplicado com sucesso para preparação de perovskitas $\text{SrSnO}_3\text{:Fe}$, comparado ao método de reação do estado sólido obtendo-se um material utilizando uma temperatura menor de calcinação e uma área superficial específica semelhante ao método sol-gel tradicional.

A estrutura dos catalisadores foi identificada através dos difratogramas de raios-X, e pelos espectros de infravermelho e Raman, observando-se a formação da fase perovskita ortorrômbica em todos os sistemas.

As caracterizações a curto alcance (espectroscopia de infravermelho, Raman, UV-visível, FL) indicam que a entrada do Fe^{3+} na estrutura da perovskita altera a simetria do sítio BO_6 , com a substituição do Sn^{4+} . Como conseqüências são formadas vacâncias de oxigênio. Esses defeitos aumentam a desordem a curto alcance, reduzindo o band *gap*. Por sua vez os DRXs são influenciados pelos defeitos formados devido à adição do Fe^{3+} , com uma tendência de aumento na desordem a longo alcance.

Os defeitos na estrutura das perovskitas, produzidos com a entrada de Fe^{3+} no sistema, proporcionam o surgimento de sítios ativos para a adsorção de NO, aumentando assim a eficiência catalítica. O sistema $\text{Sr}_{0,80}\text{SnFe}_{0,20}\text{O}_3$ chega a uma conversão de 85 % de NO a N_2 e 81 % de CO a CO_2 . O Sistema $\text{Sr}_{0,90}\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ apresenta uma conversão de 75 % de NO a N_2 e 76 % de CO a CO_2 . O sistema $\text{SrSn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$ conseguiu uma conversão de 77 % de NO a N_2 e 76 % de CO a CO_2 .

Os espectros Raman indicam que a deficiência de estrôncio proporciona a formação de vacâncias de estrôncio, e conseqüentemente menor quantidade de

carbonato confirmado pelo DRX. Esse comportamento facilita a adsorção de CO que reduz o NO a N₂, formando CO₂ e carbonato.

Ocorrem novas mudanças de simetria no sítio BO₆ após o teste catalítico, indicando um processo de adsorção nesses octaedros. Por outro lado, a quantidade de carbonatos aumenta devido o CO sofrer oxidação ao se ligarem com o oxigênio. Essa idéia proporciona uma rota viável para compreender o comportamento catalítico de perovskitas, que podem ser significativamente influenciadas pela quantidade de oxigênio estequiométrico.

As perovskitas de SrSnO₃: Fe foram promissoras na reação de redução de NO na presença de CO, conseguindo conversões semelhantes às perovskitas contendo lantânio, obtidas por métodos de síntese tradicionais.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para compreender melhor do fenômeno que ocorre com esses sistemas, é interessante realizar alguns estudos complementares:

- Adicionar uma maior quantidade de Fe^{3+} ;
- Realização do refinamento Rietveld;
- Realizar análise Micro-Raman para todos os sistemas e temperaturas;
- Realizar análise de fotoluminescência a 800 °C;
- Realizar análise de infravermelho com nujol depois da reação;
- Testar os catalisadores, na redução de NO com CO, em excesso de O_2 e/ou controlando as quantidades de reagentes, catalisadores e temperatura;

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS

7. REFERÊNCIAS:

- [1] CÓN SUL, J. M. D.; THIELE, D.; VESES R. C.; BAIBICH, I. M.; DALLAGO, R. M. Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio. *Química Nova*, **27**: 432, 2004.
- [2] RANGEL, M. C.; CARVALHO, M. F. A. Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar. *Química Nova*, **26**: 265, 2003.
- [3] PÂRVULESCU, V. I.; GRANGE, P. E.; DELMON, B. Catalytic Removal of NO. *Catalysis Today*, **46**: 233, 1998.
- [4] ARMOR, J. N. Catalytic removal of nitrogen oxides: Where are the opportunities, *Catalysis Today*, **26**: 99, 1995.
- [5] SMITH, J. M. e VAN NESS, H. C. Introdução a termodinâmica da engenharia química, 3 ed., Editora Guanabara Koogan S. A., 1998.
- [6] PISANU, A. M.; GIGOLA, C. E. NO decomposition and NO reduction by CO over Pd/a-Al₂O₃. *Applied Catalysis B*, **20**: 179, 1999.
- [7] NAITO, S.; IWAHASHI, M.; KAWAKAMI, I.; MIYAO, T. Marked particle size and support effect of Pd catalysts upon the direct decomposition of nitric oxide. *Catalysis Today*, **73**: 355, 2002.
- [8] NIKOLOPOULOS, A. A.; STERGIOULA, E. S.; EFTHIMIADIS, E. A.; VASALOS, I. A. Selective catalytic reduction of NO by propene in excess oxygen on Pt- and Rh-supported alumina catalysts. *Catalysis Today*, **54**: 439, 1999.
- [9] FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian, 2º Ed.; Lisboa, 2007.
- [10] GATES, B. C.; KATZER, J. R.; SCHUIT, G. C. A. *Chemistry of Catalytic Processes*. McGraw-Hill Book Company, New York, (1979).

- [11] ICHIKUMI, N.; SHIRAI, M.; IWASAWA, Y. Surface structures and catalytic properties of supported niobium oxides. *Catalysis Today*, **28**: 49, 1996.
- [12] SILVA, P. R. N. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. *Química Nova*, **27**: 35, 2004.
- [13] ZHANG, R.; ALAMDARIB, H.; KALIAGUINE, S. Fe-based perovskites substituted by copper and palladium for NO+ CO reaction. *Journal of Catalysis*, **242**: 241, 2006.
- [14] ZHANG, R.; VILLANUEVA, A.; ALAMDARIB, H.; KALIAGUINE, S. Reduction of NO by CO over nanoscale $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ and $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ perovskites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **258**: 22, 2006.
- [15] GIANNAKAS, A. E.; LEONTIOU, A. A.; LADAVOS, A. K.; POMONIS, P. J. Characterization and catalytic investigation of NO + CO reaction on perovskites of the general formula $\text{La}_x\text{M}_{1-x}\text{FeO}_3$ (M = Sr and/or Ce) prepared via a reverse micelles microemulsion route. *Applied Catalysis A: General*, **309**: 254, 2006.
- [16] WEST, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications*. Chincewster, John Wiley and Sons, 1997.
- [17] TEJUCA, L. G. e FIERRO, J. L. G. *Properties and applications of perovskite-type oxides*. New York: Marcel Dekker INC, 1993.
- [18] FENG, L. M.; JIANG, L. Q.; ZHU, M.; LIU, H. B.; ZHOU, X.; LI, C.H. Formability of ABO_3 cubic perovskites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **69**: 967, 2008.
- [19] HOWARD, C. J.; STOKES, H. Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites. *Acta Crystallographica B*, **54**: 782, 1998.

- [20] GOODENOUGH, J. B. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. Reports on Progress in Physics, **67: 1915, 2004.**
- [21] KENNEDY, B. J.; HOWARD, C. J.; CHAKOUMAKOS, B. C. Phase transitions in perovskite at elevated temperatures – a powder neutron diffraction study. Journal of Physics – Condensed matter, **11: 1479, 1999.**
- [22] GREEN, M.A.; PRASSIDES, K.; DAY, P.; NEUMANN, D.A. 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.**
- [23] MOUTSTEVENS, E. H.; REDFERN, S. A. T.; ATTFIELD, J.P. Order-disorder octahedral tilting transitions in SrSnO_3 perovskite. Physical Review B, **71: 220102, 2005.**
- [24] MAGYARI-KÖPE, B.; VITOS, L.; JOHANSSON, B.; KOLLÁR, J. Origen of octahedral tilting in orthorhombic perovskites. Physical Review B, **66: 92103, 2002.**
- [25] MOUTSTEVENS, E. H.; ATTFIELD, J. P.; REDFERN, S. A. T. Cation –size control of structure phase transitions in tin perovskites. Journal of Physical Condensed Matter, **15: 8315, 2003.**
- [26] BASKARAM, N.; GHULLE, A.; BHOGALE, C.; MURAGAN, R.; CHANG, H. Phase transformation studies of ceramic BaTiO_3 using thermo-Raman and dielectric constant measurements. Journal Applied Physical., **91: 10038, 2002.**
- [27] UDAWATTE, C. P.; KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Low temperature synthesis of pure SrSnO_3 and the $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{SnO}_3$ solid solution by polymerized complex method; Solid State Ionics, **128: 217, 2000.**

- [28] ROH, K. S.; RYU, K. H.; YO, C. H. Nonstoichiometry and physical properties of the $\text{SrSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ system. *Journal of Solid State Chemistry*, **142: 288, 1999.**
- [29] BEURMANN, P. S.; THANGADURAI, V.; WEPPNER, W. Phase transitions in the SrSnO_3 – SrFeO_3 solid solutions: X-ray diffraction and Mössbauer studies. *Journal of Solid State Chemistry*, **174: 392, 2003.**
- [30] KIM, M. G.; CHO, H. S.; YO, C. H. Fe K–edge X–ray absorption (XANES/EXAFS) spectroscopic study of the nonstoichiometric $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-y}$ system. *Journal Physical Chemical Solids*, **59: 1369, 1998.**
- [31] THANGADURAI, V.; BEURMANN, P. S.; WEPPNER, W. Mixed oxide ion and electronic conductivity in perovskite-type SrSnO_3 by Fe substitution. *Materials Science and Engineering B*, **100: 18, 2003.**
- [32] LADAVOS, A. K.; POMONIS, P. J. Mechanistic aspects of $\text{NO} + \text{CO}$ reaction on $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ ($X= 0.00 - 1.50$) perovskite- type oxides. *Applied Catalysis A: General*, **165: 73, 1997.**
- [33] ISHIHARA, T.; FUJITA, H.; NISHIGUCHI, H.; Takita, Y. SrSnO_3 - WO_3 as capacitive type nitrogen oxide sensor for monitoring at high temperature. *Sensors and Actuators B*, **65: 319, 2000.**
- [34] FRITZ, A. e PITCHON. V. The current state lean of research on automotive NO_x catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, **13: 1, 1997.**
- [35] KOTZ J. C. e Jr. P. T. **Chemistry and chemical reactivity**, 4th Edition. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [36] HUHEEY, J. E. and KEITER, E. A. and KEITER, R. L. **Inorganic chemistry**, 4th Edition. New York: HarperCollinsCollegePuplishers, 1993.
- [37] ROY, S.; HEGDE, M. S.; MADRAS, G. Catalysis for NO_x abatement. *Applied Energy*, **86: 2283, 2009.**

- [38] HE, H.; DAI, H. X.; PEIHENG; AU, C. T. An investigation on the utilization of perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ ($\text{M} = \text{Co}_{0.77}\text{Bi}_{0.20}\text{Pd}_{0.03}$) as three-Way catalyts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **33: 65, 2001**.
- [39] BELESSI, V. C.; COSTA, C. N.; BAKAS, T. V.; ANASTASIADOU, T.; POMONIS, P. J.; EFSTATHIOU, A. M. Catalytic behavior of La-Sr-Ce-Fe-O mixed oxidic/perovskitic systems for the $\text{NO} + \text{CO}$ and $\text{NO} + \text{CH}_4 + \text{O}_2$ (learn- NO_x) reactions. *Catalysis Today*, **59: 347, 2000**.
- [40] LEONTIOU, A. A.; LADAVOS, A. K.; POMONIS, P. J. Catalytic NO reduction with CO on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+})\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type mixed oxides ($x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.40, 0.60, 0.70, 0.80,$ and 0.90). *Applied Catalysis A: General*, **241: 133, 2003**.
- [41] GIANNAKAS, A. E.; LADAVOS, A. K.; POMONIS, P. J. Preparation, characterization and investigation of catalytic for $\text{NO} + \text{CO}$ reaction of LaMnO_3 and LaFeO_3 perovskites prepared via microemulsion method. *Applied Catalysis B: Environmental*, **49: 147, 2004**.
- [42] LEONTIOU, A. A.; LADAVOS, A. K.; ARMATAS, G. S.; TRIKALITIS, P. N.; POMONIS, P. J. Kinetics investigation of $\text{NO} + \text{CO}$ reaction on La-Sr-Mn-O perovskite-type mixed oxides. *Applied Catalysis A: General*, **263: 227, 2004**.
- [43] TERAOKA, Y.; NII, H.; KAGAWA, S.; JANSSON, K.; NYGREN, M. Influence of the simultaneous substitution of Cu and Ru in the perovskite-type $(\text{La,Sr})\text{MO}_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) on the catalytic activity for CO oxidation and CO-NO reactions. *Applied Catalysis A: General*, **194: 35, 2000**.
- [44] LIMA, R. K. C.; BATISTA, M. S.; WALLAU, M.; SANCHES, E. A.; MASCARENHAS, Y. P.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. High specific surface area LaFeCo perovskites-synthesis by nanocasting and catalytic in the reduction NO with CO. *Applied Catalysis B: Environmental*, **90: 441, 2009**.

- [45] TANABE, E. Y.; ASSAF, E. Óxidos do tipo perovskita para reação de redução de NO com CO. *Química Nova*, **32**: 1129, 2009.
- [46] HE, H.; LIU, M.; DAI, H.; QIU, W.; ZI, X. An investigation of NO/CO reaction over perovskite-type oxide $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$ (B = Cu or Ag) catalysts synthesized by reverse microemulsion. *Catalysis Today*, **126**: 290, 2007.
- [47] HODJATI, S.; VAEZZADEH, K.; PETIT, C.; PITCHON, V.; KIENNEMANN, A. Absorption/desorption of NO_x process on perovskites: performances to remove NO_x from a lean exhaust gas. *Applied Catalysis B: Environmental* **26**: 5, 2000.
- [48] NASCIMENTO, M. R. Síntese e caracterização catalítica do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2007. Tese de Doutorado.
- [49] KAKIHANA, M.; YOSHIMIRA, M.; Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymeric complex method. *Bulletin of the Chemical Society Japan*. **72**: 1427, 1999.
- [50] KAKIHANA, M. Invited Review “Sol-Gel” Preparation of High Temperature Superconducting Oxides. *Journal of Sol-Gel Science Technology*, **6**: 7, 1996.
- [51] PECHINI, M. P. Method of preparation lead and alkaline titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US Patent n°. 3330697, 11 July 1967.
- [52] LESSING, P.A. Mixed Cation oxide powders via polymeric precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, **68**: 1002, 1989.
- [53] HARRIS, D. C. *Análise química quantitativa*, 7 Ed., Rio de Janeiro: LTC EDITORA, 2008.

- [54] WOOD, D.L. e TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors, *Physical Review B*, **5: 3144, 1972.**
- [55] PAIVA SANTOS, C. O. et al., Influência da Adição de La e Sr nos Parâmetros Estruturais do PbTiO_3 , *Cerâmica*, **35: 153, 1989.**
- [56] ALVES M. C. F.; SOUZA S. C.; SILVA M. R.S.; PARIS E. C.; LIMA S. J. G.; GOMES R. M.; LONGO E.; SOUZA A. G.; SANTOS I. M. G. Thermal analysis applied in the crystallization study of SrSnO_3 . *Journal Thermal Analysis and Calorimetry*, **97: 179, 2009.**
- [57] SOUZA, S. C.; ALVES, M. C. F.; OLIVEIRA, A. L. M.; LONGO, E.; VIEIRA, F. T. G.; GOMES, R. M.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. SrSnO_3 : Nd obtained by the polymeric precursor method. *Journal Thermal Analysis and Calorimetry*, **97: 185, 2009.**
- [58] NYQUIST R. e KAGEL R. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press, Inc. (London) 1971.
- [59] ALAVI, M. A.; MORSALI, A. Syntheses and characterization of Sr(OH)_2 and SrCO_3 nanostructures by ultrasonic method. *Ultrasonics Sonochemistry*, **17: 132, 2010.**
- [60] DAVAR, F.; SALAVATI-NIASARI, M.; BASKOUTAS, S. Temperature controlled synthesis of SrCO_3 nanorods via a facile solid-state decomposition rout starting from a novel inorganic precursor. *Applied Surface Science*, **257: 3872, 2011.**
- [61] LEITE, E. R.; SOUSA, C. M. G.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO_3 : Part I. characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition. *Ceramics International*, **21: 143, 1995.**

- [62] HODJATI, S.; PETIT, C.; PITCHON, V.; KIENNEMANN, A. Adsorption/desorption of NO_x process on perovskites nature and stability of the species formed on BaSnO₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, **27**: 117, **2000**.
- [63] ARYA, P. R.; JHA, P.; GANGULI, A. Synthesis, characterization and dielectric properties of nanometer-sized barium strontium titanates prepared by the polymeric citrate precursor method. *Journal of Materials Chemistry*, **13**: 415, **2003**.
- [64] DURÁN, P.; GUTIERREZ, D.; TARTAJ, J.; BAÑARES, M. A.; MOURE, C. On the formation of an oxycarbonate intermediate phase in the synthesis of BaTiO₃ from (Ba,Ti)-polymeric organic precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, **22**: 797, **2002**.
- [65] SILVERSTEIN, R. M. e WEBSTER, F. X. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, 6 Ed. Rio de Janeiro: LTC editora, 1998.
- [66] NAKAMOTO, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, John Wiley and Sons, New York 1980.
- [67] LAST, J. T. Infrared-absorption studies on Barium Titanate and related materials. *Physical Review*, **105**: 1740, **1957**.
- [68] PERRY, C. H. e McCARTHY, D. J. Dielectric dispersion of some perovskite zirconates. *Physical Review*, **138**: A1537, **1965**.
- [69] KARLSSON, M.; MATIC, A.; KNEE, C. S.; AHMED, I.; ERIKSSON, S. G.; BORJESSON, L. Short-range structure of proton-conducting perovskite BaIn_xZr_{1-x}O_{3-x/2} (x = 0–0.75). *Chemistry Materials*, **20**: 3480, **2008**.
- [70] KARLSSON, M.; AHMED, I.; MATIC, A.; ERIKSSON, S. G. Short-range structure of proton-conducting BaM_{0.10}Zr_{0.90}O_{2.95} (M = Y, In, Sc and Ga) investigated with vibrational spectroscopy. *Solid State Ionics*, **181**: 126, **2010**.

- [71] ZHANG, W.; TANG, J.; YE, J. Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite $M\text{SnO}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$) photocatalysts. *Journal of Materials Research*, **22**: 1859, 2007.
- [72] TARRIDA, M.; LARGUEM, H.; MADON, M. Structural investigations of $(\text{Ca},\text{Sr})\text{ZrO}_3$ and $\text{Ca}(\text{Sn},\text{Zr})\text{O}_3$ perovskite compounds. *Physics and Chemistry of Minerals*, **36**: 403, 2009.
- [73] LIN, C. C.; LIU, L. G. Post-aragonite phase transitions in strontianite and cerussite –a high-pressure raman spectroscopic study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **58**, 977, 1997.
- [74] KAABAR, W.; BOTT, S.; DEVONSHIRE, R. Raman spectroscopy study of mixed carbonate materials. *Spectrochimica Acta A*, **78**: 136, 2011.
- [75] SUN, S. H.; MENG, G.W.; ZHANG, G. X.; GAO, T.; GENG, B.Y.; ZHANG, L.D.; ZUO, J. Raman scattering study of rutile SnO_2 nanobelts synthesized by thermal evaporation of Sn powders. *Chemical Physics Letters*, **376**: 103, 2003.
- [76] ZHENG, H.; GYÖRRGYFALVA, G. D. C. C.; QUIMBY, R.; BAGSHAW, H.; UBIC, R.; REANEY, I. M.; YARWOOD, J. Raman spectroscopy of B-site order-disorder in CaTiO_3 -based microwave ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **23**: 2653, 2003.
- [77] SINY, I. G.; KATIYAR, R. S.; BHALLA, A. S. Cation arrangement in the complex perovskites and vibrational spectra. *Journal of Raman Spectroscopy*, **29**: 385, 1998.
- [78] OSTOS, C.; MESTRES, L.; SARRIÓN, M. L. M.; GARCÍA, J. E.; ALBAREDA, A.; PEREZ, R. Synthesis and characterization of A-site deficient rare-earth doped $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ perovskite-type compounds. *Solid State Sciences*, **11**: 1016, 2009.

- [79] KROGER, F. A. e VINK, H. J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. *Solid State Physics*, **3: 307, 1956.**
- [80] DONDI, M.; CRUCIANI, G.; GUARINI, G.; MATTEUCI, F.; RAIMONDO, M. The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr, Mn, Ni and V doped rutile ceramic pigments Part 2. Colour and technological properties. *Ceramics International*, **32: 393, 2006.**
- [81] DONDI, M.; MATTEUCCI, F.; CRUCIANI, G. Zirconium titanate ceramic pigments: Crystal structure, optical spectroscopy and technological properties. *Journal Solid State Chemistry*, **179: 233, 2006.**
- [82] REDDY, K. N.; REDDY, G. S.; REDDY, S. L.; ROO, P. S. Optical absorption and EPR spectral studies of vauquelinite. *Crystal Research and Technology*, **41: 818, 2006.**
- [83] RAO, J. L.; MURALI, A.; RAO, E. D. Electron paramagnetic resonance and optical spectra of Fe (III) ions in alkali zinc borosulphate glasses. *Journal Non-Crystalline Solids*, **202: 215, 1996.**
- [84] TARAN, N. M. e LANGER, K. Electronic absorption spectra of Fe³⁺ in andradite and epidote at different temperatures and pressures. *European Journal Mineralogy*, **12: 7, 2000.**
- [85] MIZOGUCHI, H.; HANK W. E. and WOODWARD, P. M. Probing the Electronic Structures of Ternary Perovskite and Pyrochlore Oxides Containing Sn⁴⁺ or Sb⁵⁺. *Inorganic Chemistry*, **43: 1667, 2004.**
- [86] ZHANG, W. F.; TANG, J.; YE, J. Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO₃ perovskite. *Chemical Physics Letter*, **418: 174, 2006.**
- [87] CHEN, D.; YE, J. SrSnO₃ nanostructure: synthesis, characterization, and photocatalytic properties. *Chemical Materials*, **18: 4585, 2007.**
- [88] LUCENA, P. R.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.

Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. *Cerâmica*, **50: 138, 2004.**

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

[90] LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; ERLO, R.; MASTERALO, V. R.; FIGUEIREDO, J. A.; SAMBRANO, J. R.; LÁZARO, S.; FREITAS, A. Z.; GOMES, L.; VIEIRA Jr., N. D.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Strong Violet–blue light photoluminescence emission at room temperature in SrZrO₃: Joint experimental and theoretical study. *Acta Materialia*, **56: 2191, 2008.**

[91] LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; COSTA, M. G. S.; MOREIRA, L. M.; FIGUEIREDO, J. A.; VARELA, J. A.; LONGO, E. First principles calculations on the origin of Violet–blue and Green light photoluminescence emission in SrZrO₃ and SrTiO₃ perovskites. *Theoretical Chemistry Accounts*, **124: 385, 2009.**

[92] DING, T.; ZHENG, W. T.; TIAN H. W.; ZANG, J. F.; ZHAO, Z. D.; YU, S. S.; LI, X. T.; MENG, F. L.; WANG, Y. M.; KONG, X. G. *Solid State Communications*. **232: 815, 2004.**

[93] AZAD, A. M. et al., Microstructural evolution in MSnO₃ ceramics derived via self-heat-sustained (SHS) reaction technique. *Ceramics international*, **26: 685, 2000.**

[94] DAI, H.; HE, H.; PEIHENG. L.; LIEZHEN, G.; AU, C. T. The relationship of structural defect–redox property-catalytic performance of perovskites and their related compounds for CO and NO_x removal. *Catalysis Today*, **90: 231, 2004.**

ANEXO

Uma análise de espectroscopia de infravermelho do SrCO_3 puro foi realizada, apresentada na Figura abaixo.

