



HOLOS

ISSN: 1518-1634

holos@ifrn.edu.br

Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia do Rio Grande do Norte  
Brasil

Rangel, J. H. G.; Santos, H. C. C; Oliveira, M. M.; Longo, E.  
SINTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE  $\text{SnO}_2$  DOPADO COM Ni  
HOLOS, vol. 4, 2011, pp. 112-127  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte  
Natal, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=481549217008>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica  
Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal  
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

SINTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE  $\text{SnO}_2$  DOPADO COM NiJ. H. G. Rangel<sup>1</sup>, H. C. C Santos<sup>1</sup>, M. M. Oliveira<sup>1</sup> e E. Longo<sup>2</sup><sup>1</sup>Instituto Federal do Maranhão e <sup>2</sup>Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho  
hiltonrangel@ifma.edu.br - marcelo@ifma.edu.br - elson@iq.unesp.br

Artigo submetido em maio/2011 e aceito em julho/2011

## RESUMO

Dióxido de estanho, dopado ou não com elementos de transição ou seus óxidos, vem sendo preparado por diferentes técnicas e empregado de sensores de  $\text{NO}_2$  a catalisadores em processos químicos. Nesse trabalho foi empregado o Método dos Precursores Poliméricos na obtenção de  $\text{SnO}_2$ , puro e dopado com 1% e 5% de níquel, e utilizado a difração de raios X (DRX), a Espectroscopia Raman e o método BET na caracterização estrutural do material obtido. A análise por DRX dos pós de  $\text{SnO}_2$  indicou apenas a formação da fase cassiterita nas diferentes temperaturas de calcinação, revelando que o Ni, nas concentrações estudadas, não provocou modificações visíveis na rede

do dióxido de estanho. As análises comparativas das bandas Raman dos pós de  $\text{SnO}_2$  sem e com a adição de Ni mostrou a elevação do grau de cristalinidade e formação da fase característica do Sn com o aumento da temperatura de calcinação. As isotermas de adsorção a 77 K das amostras calcinadas a 700 °C, 800 °C e 900 °C, de acordo com a classificação IUPAC (International Union Pure and Applied Chemistry), são do tipo II com histerese H1, ou seja, caracterizam sólidos meso e macroporosos regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédricos com as extremidades abertas. Neste trabalho foram obtidos pós de  $\text{SnO}_2$  com área superficial variando de 10,9 a 50,3  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .

**PALAVRAS-CHAVE:**  $\text{SnO}_2$ , Método dos Precursores Poliméricos, Macroporos.SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF  $\text{SnO}_2$  DOPED WITH Ni

## ABSTRACT

Tin dioxide, doped or not with transition elements or their oxides, has been prepared by different techniques and used since  $\text{NO}_2$  sensors to different catalysts in chemical processes. In this work, the polymeric precursor method was employed to obtain  $\text{SnO}_2$ , pure and doped with 1% and 5% nickel, and X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and BET method as employed in the structural characterization of the material obtained. The XRD analysis of  $\text{SnO}_2$  powders indicate only the formation of the cassiterite phase of calcination at different temperatures, showing that the Ni concentrations studied, does not cause visible changes in the network.

Comparative analysis of the Raman bands of  $\text{SnO}_2$  powders with and without the addition of Ni shows the high degree of crystallinity and phase formation characteristic of Sn with increasing calcination temperature. The adsorption isotherms at 77 K of the samples calcined at 700 °C, 800 °C and 900 °C, according to the IUPAC classification (International Union Pure and Applied Chemistry), are Type II with hysteresis H1, i.e., characterized meso and macroporous solid regular, cylindrical and / or polyhedral with open ends. In this work were obtained  $\text{SnO}_2$  powders with surface area ranging from 10.9 to 50.3  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .

**KEY-WORDS:**  $\text{SnO}_2$ , Polymeric Precursor Method, Macroporous.

## SINTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE SnO<sub>2</sub> DOPADO COM Ni

### INTRODUÇÃO

O subsolo brasileiro possui importantes depósitos minerais. Partes dessas reservas são consideradas expressivas quando relacionadas mundialmente. Segundo Farias (2005), o Brasil apresenta-se como segundo maior produtor mundial de estanho na forma de cassiterita cujas reservas possuem mais de 170.000 toneladas. Fato esse impulsionador das pesquisas envolvendo a utilização do Sn em diferentes métodos para obtenção de materiais cerâmicos capazes de substituir materiais tradicionais em diferentes processos industriais.

Munnix et al. (1983) afirmam que o SnO<sub>2</sub> apresenta estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo, (conforme observado na Figura 1), com grupos pontual  $D_{4h}^{14}$  e espacial  $P4_2/mnm$ . De acordo com Oliveira (2002), essa estrutura é composta por 2 átomos de estanho e 4 átomos de oxigênio, sendo que cada átomo de estanho é rodeado por um octaedro distorcido de seis átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio tem três estanhos como vizinhos mais próximos, dispostos nos vértices de um triângulo aproximadamente equilátero, (Figura 2). Porém, de acordo com relato de Hou et al. (1966), se um íon  $3d$  substitui o íon estanho, uma distorção axial é introduzida em consequência do raio atômico e carga diferente.

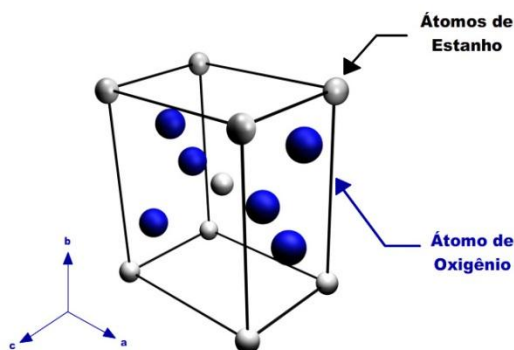


Figura 1 - Representação da célula unitária do SnO<sub>2</sub> (GOMES, 2011).

Em cristais iônicos a relação entre os raios  $\text{Sn}^{4+}/\text{O}^{2-}$  é de 0,49 e  $\text{O}^{2-}/\text{Sn}^{4+}$  é de 2,03.

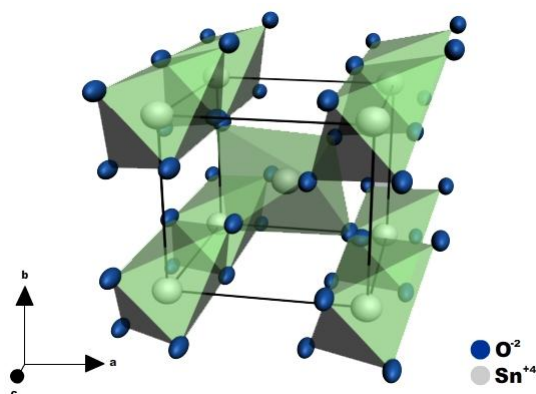


Figura 2 - Disposição de célula unitária do SnO<sub>2</sub> em sítios octaédricos ocupados por átomos de oxigênios (GOMES, 2011).

Para Figueiredo et al. (1978), as principais propriedades dos catalisadores - atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica - estão intimamente relacionadas à sua composição e tecnologia de preparação. Essas propriedades dependem, principalmente, da seleção entre os diversos materiais e dos métodos de preparação. De acordo com Gates et al. (1979), dentre as técnicas de preparação freqüentemente usados para obter esses catalisadores destacam-se os métodos por impregnação e método sol-gel.

Bernardi (1998) descreve o processo sol-gel como um método que vem sendo utilizado com muita freqüência nos últimos 10 anos na preparação de novos materiais por apresentar inúmeras vantagens sobre os métodos convencionais. Isso porque o método sol-gel proporciona misturas homogêneas de cátions em escala atômica, pós cerâmicos com elevada área superficial, filmes e fibras géis que são de grande importância tecnológica.

A principal vantagem desse método, sobre os processos ou métodos convencionais, é a obtenção de sistemas homogêneos com alto grau de pureza que podem ser calcinados a temperaturas relativamente baixas, permitindo a síntese de óxidos com propriedades bem definidas e controladas.

Conforme descrito por Rangel et al. (2008), a primeira etapa do processo de preparação do precursor polimérico é a obtenção de complexos estáveis, do tipo quelato, tal como os formados entre o ácido cítrico (AC) e metal. Muitos dos complexos formados entre o AC e o metal são solúveis e estáveis em uma mistura de etilenoglicol (EG) e água. A esterificação do AC ocorre facilmente na presença de EG em temperaturas em torno de 100 °C. O contínuo aquecimento da solução com evaporação do excesso de etilenoglicol promove poliesterificação, produzindo uma resina polimérica transparente. O método Pechini (1967) minimiza um dos problemas mais importantes que é a homogeneidade dos metais na resina polimérica, pois, seu princípio consiste na obtenção de uma resina polimérica, na qual os cátions estão uniformemente distribuídos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi realizado utilizando-se reagentes de elevada pureza para evitar interferências de contaminantes nos resultados obtidos. A Tabela 1 descreve os reagentes utilizados no preparo do citrato de estanho e do Precursor polimérico.

Tabela 1 - Matérias primas utilizadas na preparação dos precursores poliméricos de Sn

Produto	Fórmula	Pureza	P.M. (g/mol)
Dicloreto de Estanho dihidratado	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	P.A.	225,65
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99,5% P.A.	192,13
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3$	99,5% P.A.	78,06
Ácido Nítrico	$\text{HNO}_3$	P.A.	63,00
Hidróxido de Amônia	$\text{NH}_4\text{OH}$	P. A.	35,05
Nitrato de Níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	P. A.	

### Preparação do Citrato de Estanho

Colocou-se 39 mL de uma solução de amônia em 2L de uma solução aquosa de ácido cítrico (0,63 mol/L) e cloreto de estanho (0,21 mol/L) controlando-se o pH até ocorrer à precipitação do citrato de estanho. O citrato obtido foi filtrado e lavado abundantemente com água destilada e seco em ar a 60°C durante 24 horas. Em seguida, foi realizado a gravimetria do citrato de estanho para se obter a relação exata da quantidade em grama de  $\text{SnO}_2$  por grama de citrato.

### Preparação e Calcinação do Precursor Polimérico

A síntese foi baseada no método dos precursores poliméricos. O ácido cítrico foi dissolvido com o mínimo de  $\text{H}_2\text{O}$ , a temperatura ambiente, e em seguida adicionou-se o citrato de estanho sob intensa agitação. Com base nos dados obtidos na gravimetria, adicionou-se  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  às soluções precursoras nos percentuais molares de 1% e 5% em relação ao Sn presente. Quando a mistura mostrou-se bem homogênea, adicionou-se etilenoglicol na razão 40:60 em relação a quantidade total de ácido cítrico. Devido à baixa solubilidade do citrato no etilenoglicol, fez-se a adição lenta de uma solução concentrada de ácido nítrico para dissolução completa, o que facilitou a polimerização. A temperatura foi elevada até aproximadamente 90 °C para eliminação de  $\text{NO}_x$ , formado na reação. Na Figura 3 se observa o diagrama representativo da reação de complexação ocorrida entre o metal e o ácido cítrico.

O pó do material foi preparado a partir da pirólise da resina, por 2 horas, a 350 °C, resultando em um precursor amorfo carbonizado e levemente agregado. O material carbonizado foi desagregado em almofariz de ágata para facilitar a eliminação do material orgânico resultante do processo de

pré-calcinação. Em seguida, o material foi tratado termicamente nas temperaturas de 700 °C, 800 °C e 900 °C, por 2 horas.

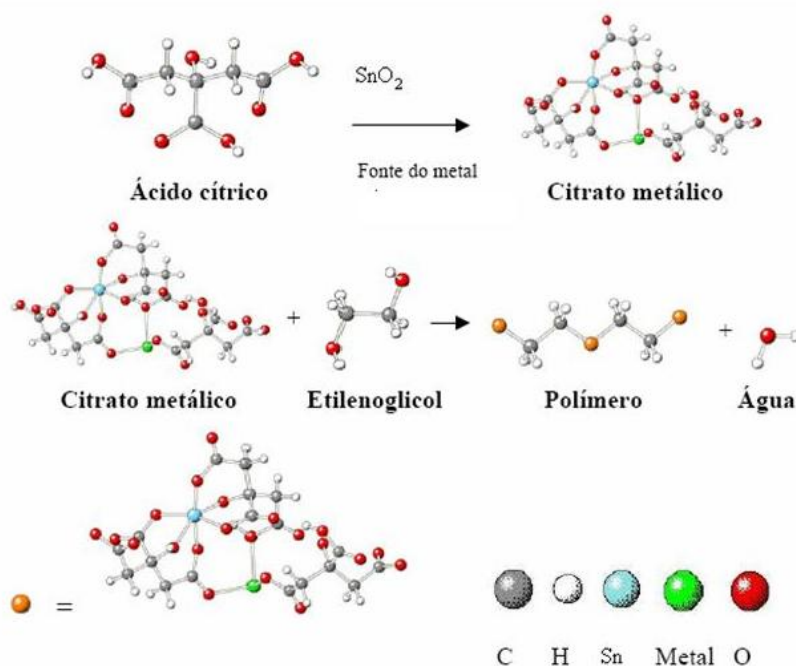


Figura 3 - Diagrama da reação de complexação ocorrida entre os metais, o ácido cítrico e o etilenoglicol (BERNANDI, 1998).

### Caracterização dos Pós

O material obtido, na forma de pó, foi caracterizado cristalograficamente por difração de raios X (DRX) – em um difratômetro marca SIEMENS modelo D-5000, utilizando fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ , com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA, passo de varredura de  $0,03^\circ/\text{s}$  numa região de  $2\theta$  de  $5$  a  $75^\circ$  - para acompanhar a formação da fase.

As análises por espectroscopia Raman foram realizadas em um equipamento RFS/100/S Bruker FT-Raman, com resolução espectral de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , equipado com laser de Nd:YAG, promovendo uma excitação de luz em  $1064 \text{ nm}$ . Todas as medidas para detecção dos modos vibracionais característicos foram feitas à temperatura ambiente.

A área de superfície, tamanho e diâmetro de poros foram medidos usando o Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorção gás – nitrogênio. Utilizou-se nos presentes experimentos o aparelho ASAP 2000 Micromeritics a uma temperatura de  $77 \text{ K}$  e a dessorção foi realizada à temperatura ambiente.

A caracterização microestrutural foi realizada utilizando a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), TOPCON, modelo SM 300, para estimar o tamanho e o aspecto morfológico das partículas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Difração de Raios X

A Figura 4 ilustra os difratogramas dos pós de  $\text{SnO}_2$ , tratados a diferentes temperaturas por 2 h. Os padrões de difração dos pós de  $\text{SnO}_2$  indicam a formação da fase majoritária da matriz  $\text{SnO}_2$  quando calcinados em temperaturas a partir de 700 °C (cassiterita: ficha JCPDS nº 41-1445).

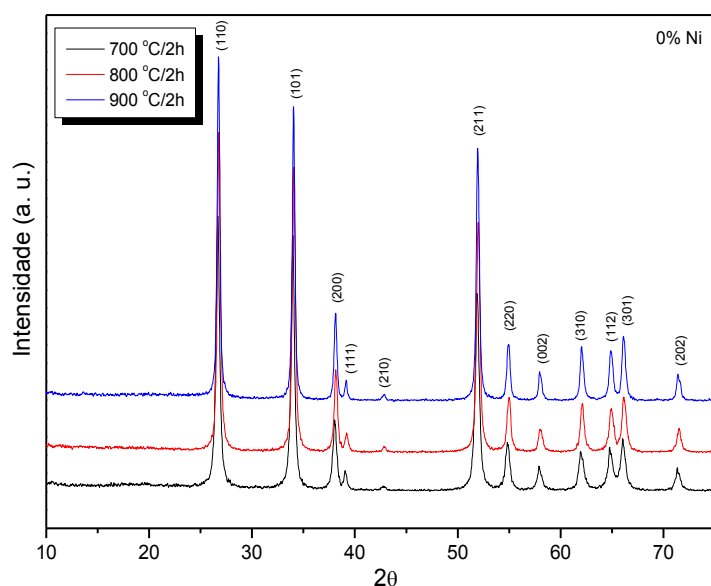


Figura 4 - Difratogramas das amostras de Sn sem dopantes calcinadas em diferentes temperaturas.

A análise dos difratogramas de raios X com a adição do níquel, nas concentrações estudadas, mostra que não houve modificações visíveis na rede do  $\text{SnO}_2$ , dentro do limite de detecção do equipamento, observando-se apenas a fase cassiterita, (Figura 5 e 6). A partir destes resultados pode-se afirmar que tais dopagens não resultaram em formação de fases secundárias no material.

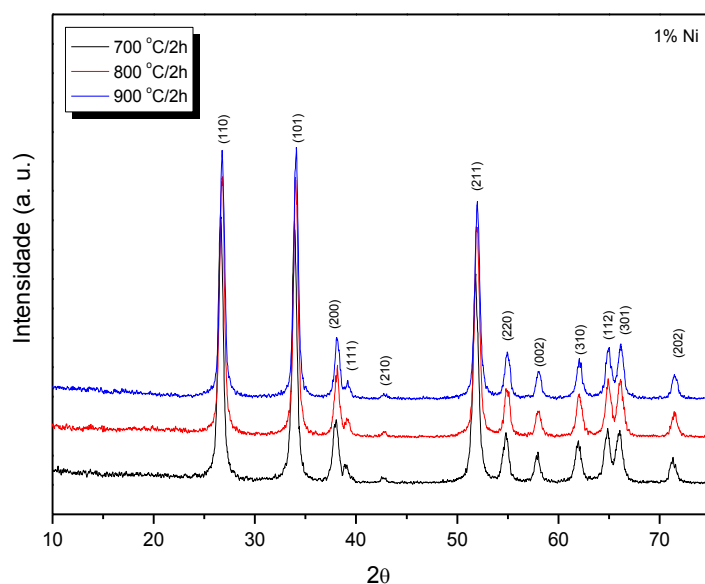


Figura 5 - Difratomogramas das amostras de Sn com 1% de Ni calcinadas em diferentes temperaturas.

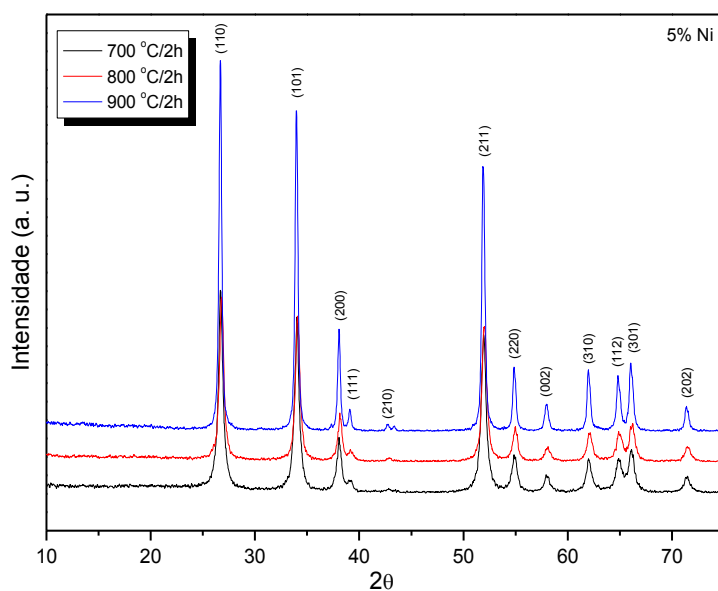


Figura 6 - Difratomogramas das amostras de Sn com 5% de Ni calcinadas em diferentes temperaturas.

### Espectroscopia Raman

As técnicas de espectroscopia no infravermelho (IR) e Raman são capazes de oferecer informações estruturais sobre amostras amorfas ou de baixa cristalinidade. Entretanto, de acordo com Abello et al. (1998), em materiais nonométricos os átomos da superfície representam uma fração



capaz de promover alterações espectroscópicas específicas. Estudos realizados por Luxon et al. (1969) e Ocana et al. (1991) relatam que a forma, a posição, a intensidade e a largura das bandas de IR de partículas nanométricas de  $\text{SnO}_2$  são fortemente afetadas pela forma e estado de agregação das partículas. Do mesmo modo, de acordo com Zuo et al. (1994), Xie et al. (1994) e Diegues et al. (1996), resultados da espectroscopia Raman revelam a relação entre o tamanho e as mudanças espectrais no  $\text{SnO}_2$  nanocristalino. Os deslocamentos dos picos e o efeito da temperatura de calcinação no comportamento dos modos vibracionais característicos para o  $\text{SnO}_2$ , verificados por Raman, também são observados por Carreño et al. (2004), com e sem a adição de terras raras.

Os espectros Raman das amostras de  $\text{SnO}_2$  com a adição de níquel e calcinados nas temperaturas de 700, 800 e 900 °C por 2h, estudadas neste trabalho, são mostradas na Fig. 7. Os modos vibracionais de volume  $B_{2g}$ , observado em  $774\text{ cm}^{-1}$ , e  $A_{1g}$ , observado em  $632\text{ cm}^{-1}$ , são característico das contrações e expansões das ligação Sn – O, enquanto o modo vibracional de volume  $E_g$ , observado em  $474\text{ cm}^{-1}$ , é característico do movimento de translação do átomo de oxigênio, corroborando com os resultados observados por Chen et al. (2004), Abello et al. (1998), Zuo et al. (1994), Carreño et al. (2004), Cabot et al. (2001), Diegues et al. (2001), Peng et al. (2003) e Katiyar et al. (1971).

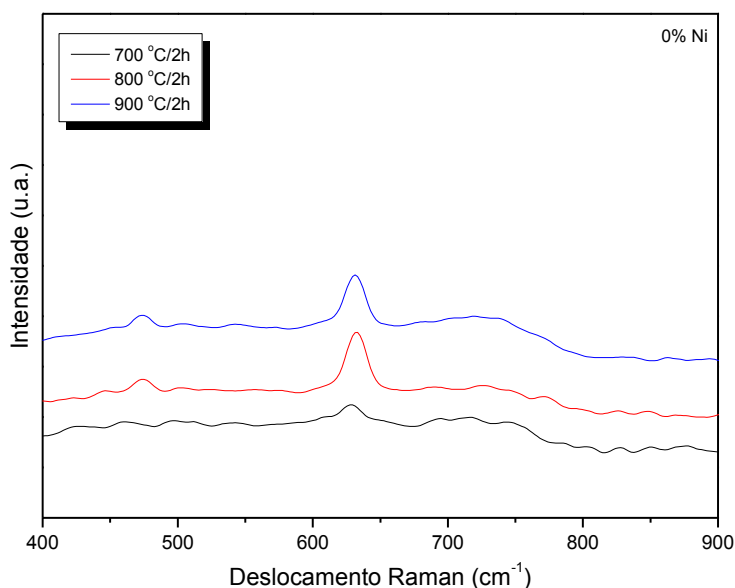


Figura 7: Espectro Raman das amostras de Sn calcinadas em diferentes temperaturas.

Nas Figuras 8 e 9, tem-se os espectros Raman de Sn dopado com 1% e 5% de Ni e calcinados em diferentes temperaturas.

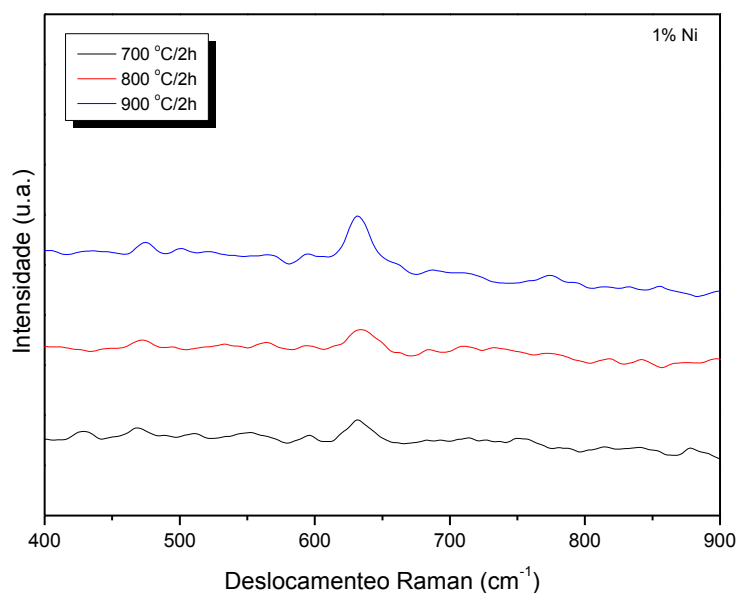


Figura 8 - Espectro Raman das amostras de Sn com 1% de Ni calcinadas em diferentes temperaturas.

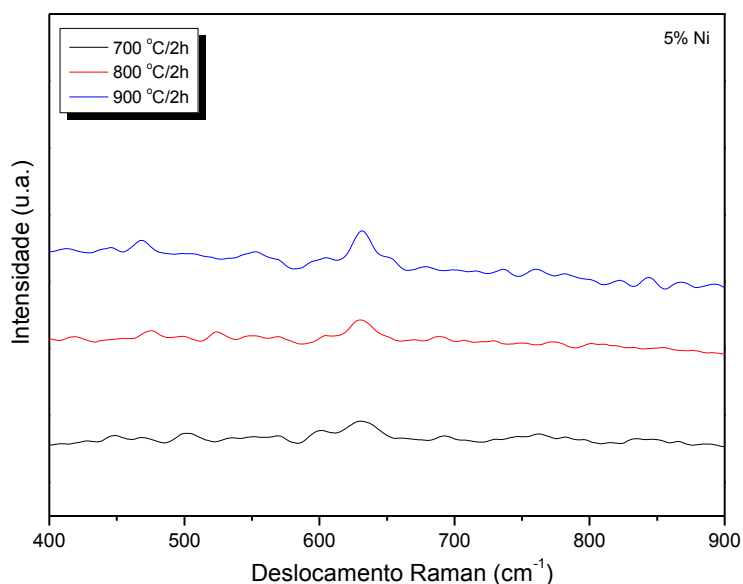


Figura 9 - Espectro Raman das amostras de Sn com 5% de Ni calcinadas em diferentes temperaturas.

### Isotermas de adsorção-dessorção

As Figuras 10, 11 e 12 mostram as isotermas de adsorção a 77 K das amostras calcinadas a 700° C, 800° C e 900° C. De acordo com a classificação IUPAC (*International Union Pure and Applied Chemistry*), as isotermas são do tipo II com histerese H1, ou seja, caracterizam sólidos meso e

macroporosos regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédricos com as extremidades abertas, em acordo com as descrições de Miller et al. (1994), Gregg et al. (1982) e Santilli et al. (1993). Em todos os casos estudados se observa que, para baixos valores de pressão relativa ( $P/P_0$ ), o volume de gás adsorvido não parte do zero.

A presença de microporos pode ser constatada pelo brusco aumento no volume de gás adsorvido em pequenas pressões relativas. Desta forma, pode-se sugerir que há uma grande quantidade de microporos no sistema não dopado que aumenta com a elevação da temperatura (Fig. 10).

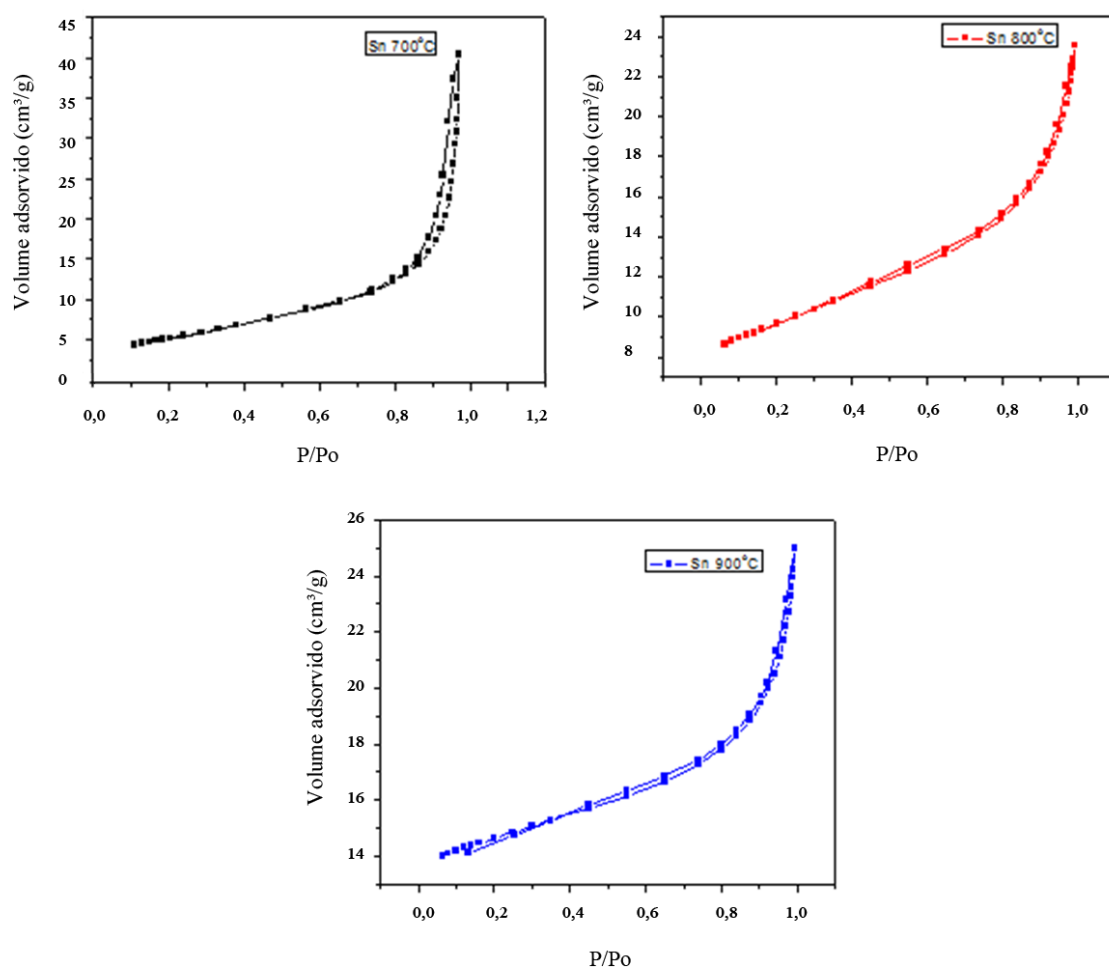


Figura 10 - Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  a 77 K das amostras de Sn calcinadas em diferentes temperaturas.

A adição de 1% de Ni também causou o aumento brusco de volume de gás adsorvido sugerindo-se que há a presença de microporos (Fig. 11). O volume máximo de gás adsorvido aumentou

com a adição de 1% de Ni. Este volume está relacionado com a capacidade máxima de adsorção do sólido. Observa-se que, o aumento da temperatura causa o aumento de gás adsorvido; no entanto, quando calcinado a 900° C o material apresenta queda no volume de gás adsorvido.

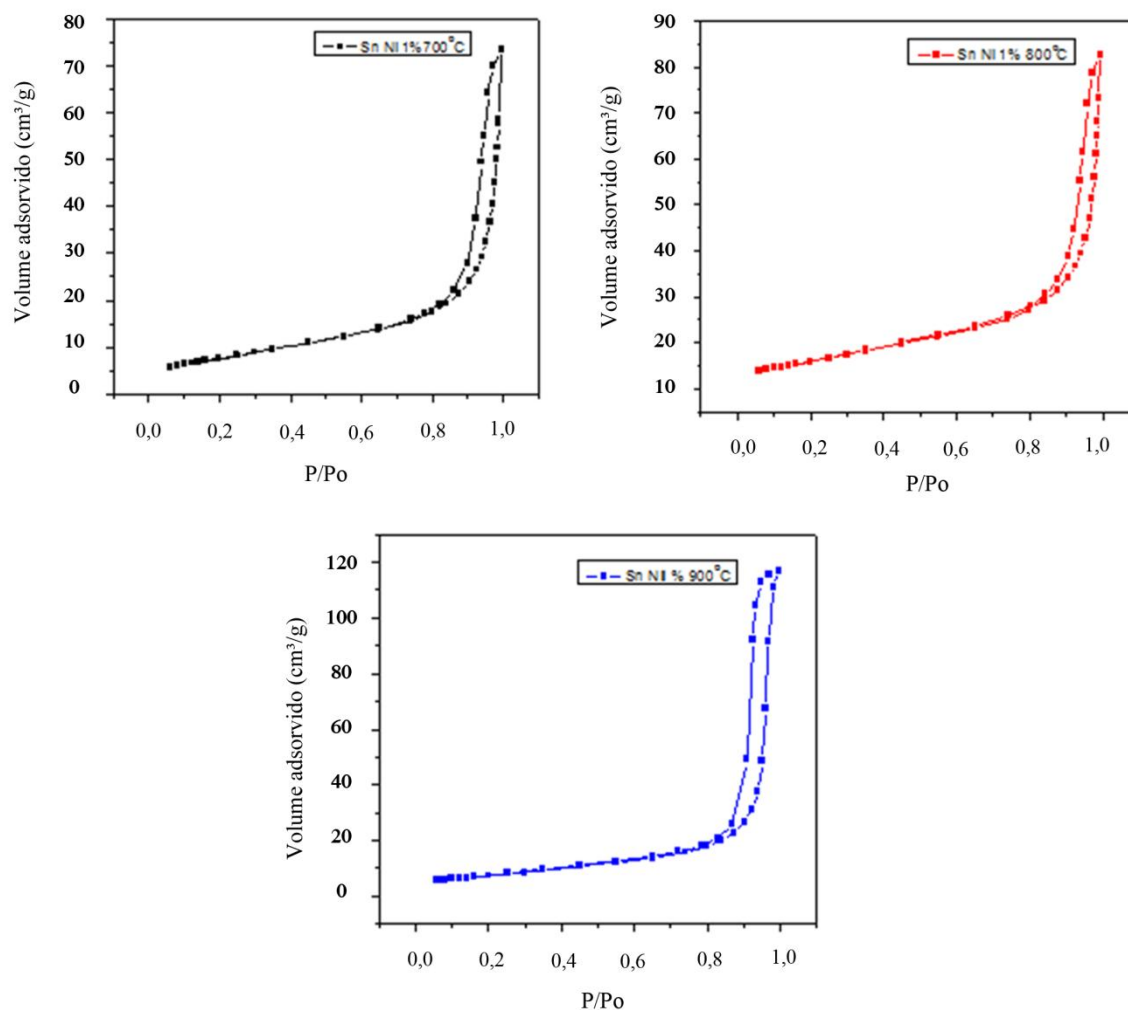


Figura 11 - Isothermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K das amostras de Sn com 1% de Ni calcinadas em diferentes temperaturas.

Nos sistemas não dopados e com 5% de Ni, tem-se a diminuição do volume máximo adsorvido (Fig. 10 e 12). Este efeito é decorrente do processo de contração da estrutura porosa provocado pelo aumento na temperatura de calcinação.

Os catalisadores tratados a 700° C apresentaram uma área superficial mais elevada que as outras temperaturas. Sugere-se que a calcinação a 800° C e 900° C tenha provocado uma maior contração da estrutura porosa, resultando em sólidos de menor área superficial e que alguns

microporos coalizaram formando poros maiores e contribuindo para a diminuição da área superficial (Tabela 2). A área superficial do  $\text{SnO}_2$  obtido aumenta com a elevação da temperatura para todas as composições estudadas. A adição de Ni provocou diminuição no tamanho das partículas para uma mesma temperatura de calcinação, com pequenas variações para o caso em que ocorre a adição de 1% do dopante, reduzindo essa diferença na medida em que a temperatura se eleva. Os valores das áreas superficiais observadas pelo método BET encontram-se na mesma ordem de grandeza dos valores observados na literatura, empregando métodos de preparação mais complexos (Tabela 3).

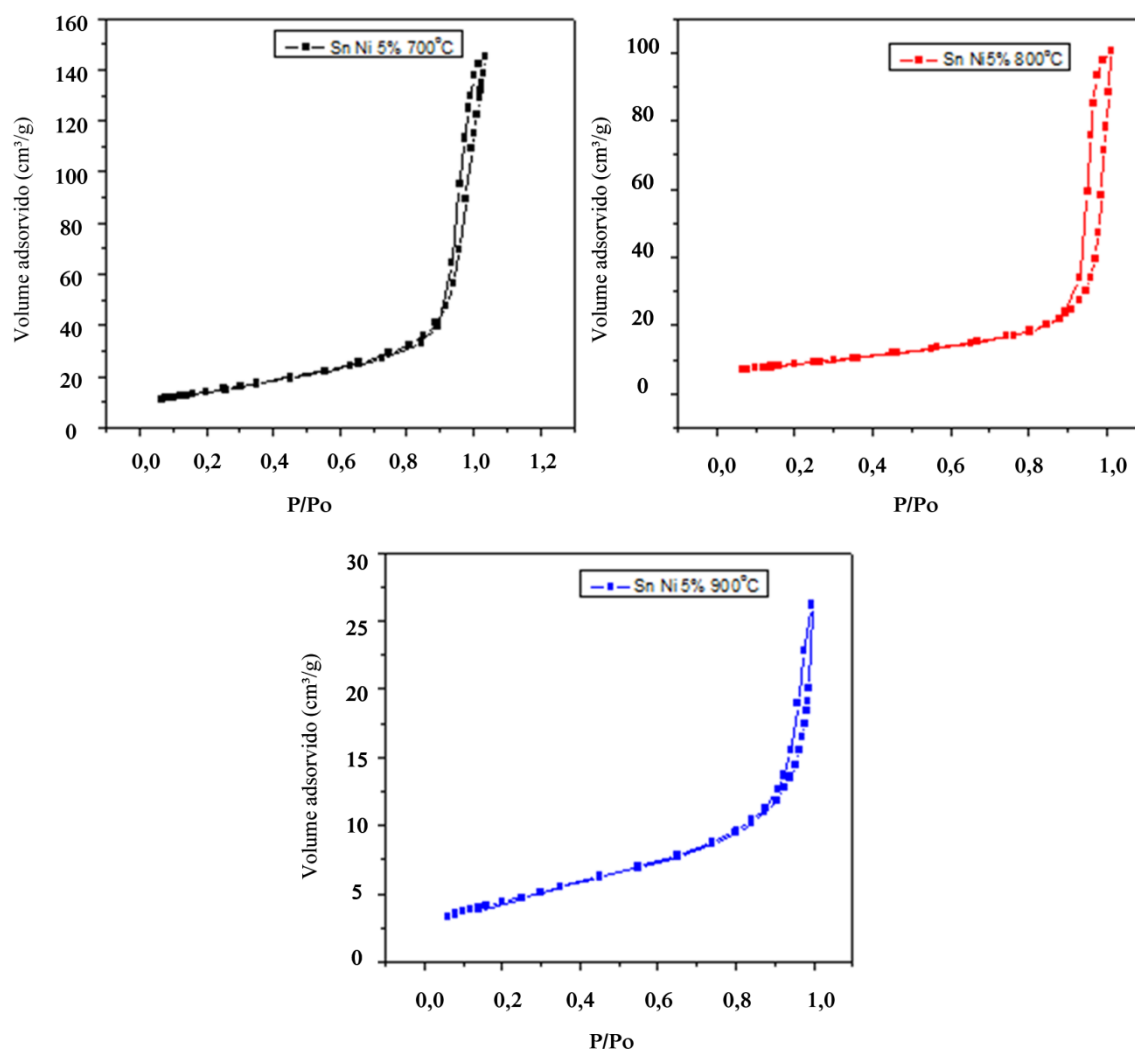


Figura 12 - Isothermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  a 77 K das amostras de Sn com 5% de Ni calcinadas em diferentes temperaturas.

Tabela 2 - Área superficial BET e diâmetro médio dos poros das amostras de Sn puras e dopadas com Ni e calcinadas em diferentes temperaturas.

T (°C)		0% de Ni	1% de Ni	5% de Ni
700	Área Superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	19,5	27,9	50,3
	Diâmetro médio dos poros (Å)	97,7	116,1	161,8
800	Área Superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	15,7	31,5	30,8
	Diâmetro médio dos poros (Å)	65,9	113,4	156,2
900	Área Superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	10,9	26,7	15,8
	Diâmetro médio dos poros (Å)	67,7	270	74,4

Tabela 3 - Área superficial BET observada na literatura para amostras de SnO<sub>2</sub> puras e dopadas com Ni e calcinadas em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Amostra	Área Superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Referencia
600	SnO <sub>2</sub>	23	(HASSANZADEH et al., 2008)
600	SnO <sub>2</sub>	33	
1200	SnO <sub>2</sub>	3	
300	SnO <sub>2</sub>	65	(KRIVETSKIY et al., 2010)
700	SnO <sub>2</sub>	15	
300	SnO <sub>2</sub> -Ni	67	

### Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias dos pós de SnO<sub>2</sub> sem a adição de Ni e com 5% de Ni, (observadas nas Figuras 13a e 13b respectivamente), e calcinados na temperatura de 900 °C durante duas horas, revelam que o diâmetro médio dos grãos nas amostras varia de 79,38 nm a 72,75 de acordo com a inclusão do dopante, percebendo-se que a adição de Ni provoca o aumento na área superficial do material obtido, sugerindo que os dopantes controlam o crescimento das partículas. Os resultados mostraram partículas nas formas de aglomerados cristalinos.

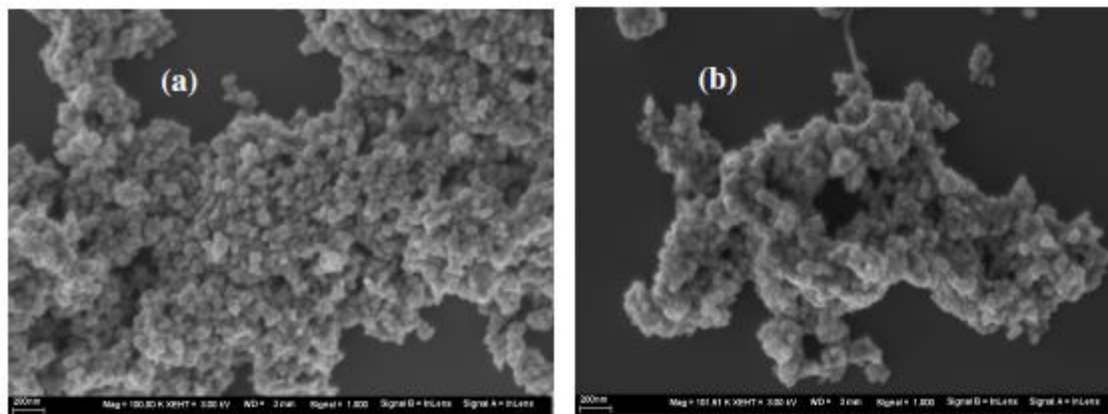


Figura 8 - Micrografias obtida por MEV das amostras de  $\text{SnO}_2$  a  $900^\circ\text{C}/2\text{h}$  (a) 0% em mol de Ni, (b) 5% em mol de Ni.

## CONCLUSÃO

A fase cristalina tetragonal da cassiterita,  $\text{SnO}_2$ , foi obtida por meio do método dos precursores poliméricos, de acordo com os resultados de difração de raios X e corroborada pelos resultados da Espectroscopia Raman.

As análises de difração de raios X demonstraram que os pós calcinados a  $700^\circ\text{C}$  já exibem fase cristalina bem definida e que o aumento da concentração de níquel (até 5%) não provocou grandes modificações na rede cristalina. Nas análises da espectroscopia Raman, percebeu-se que, a adição de dopantes provocou um leve desordenamento na estrutura cristalina. Tal desordenamento poderá contribuir para o aumento de sítios ativos na superfície.

A área superficial aumentou com a elevação da temperatura de calcinação do material e com a adição de dopantes, sugerindo que os dopantes controlam o crescimento das partículas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FARIAS, C. E. G. **Mineração e Meio Ambiente no Brasil**. Disponível em: <http://www.cgee.org.br/arquivos/estudo01102.pdf>. Acesso em: 06 de junho de 2005.
2. MUNNIX, S. & SCHMEITS, M. Electronic-structure of tin dioxide surface. **Physical Review B**, v. 27, n. 12, p. 7624 - 7635, 1983.
3. OLIVEIRA, M. M. **Estudo da Influência dos Óxidos de Al, Pr, Ce e La nas propriedades varistoras do sistema  $\text{SnO}_2\text{CoO.Nb}_2\text{O}_5$  e um novo modelo de degradação**, 2002, São Carlos, Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

4. HOU, S. L.; SUMMITT, R. W.; and TUCKER, R. F. Electron-Paramagnetic-Resonance and, Optical Spectra of  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{SnO}_2$  Single Crystals. **Physical Review**, v. 154 n. 2, p. 258 - 265, 1966.
5. GOMES, E. C. P. B. **ilustrações**, 2011.
6. FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F.R. **Catalise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987. p. 06;
7. GATES, B. C.; KATZER, J. R.; SCHUIT, G. C. A. **Chemistry of Catalytic Processes**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1979. p. 464.
8. BERNANDI, M. I. B. **Desenvolvimento de filmes de  $\text{SnO}_2$** , 1998, São Carlos, Dissertação (Mestrado em Eng. Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1998.
9. PECHINI, M. P. **US Pat. Nº 3.330.697**, 1967.
10. RANGEL, J. H. G.; GONÇALVES Jr., P. R. G.; OLIVEIRA, M. M.; BERNARDI, M. I. B.; LONGO, E.; SOLEDADE, L. E. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Nanometric  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$  ( $x = 0, 0.13$  and  $0.27$ ) powders obtained by polymeric precursor method. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 825-835, 2008.
11. ABELLO, L.; BOCHU, B.; GASKOV, A.; KOUDRYAVTSEVA, S.; LUCAZEAU, G. and ROUMYANTSEVA, M. Structural Characterization of Nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  by X-Ray and Raman Spectroscopy. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 135, p. 78 – 85, 1998.
12. LUXON, J. T. and SUMMITT, R. Interpretation of the Infrared Absorption Spectra of Stannic Oxide and Titanium Dioxide (Rutile) Powders. **J. Chem. Phys.**, V. 50, n. 3, p. 1366 – 1370, 1969.
13. OCANA, M. and SERNA, C. J. Variations of the infrared powder spectra of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SnO}_2$  (rutile) with polarization. **Spectrochim. Acta, Part A**, v. 47, n. 6, p. 765 -774, 1991.
14. ZUO, J.; XU, C.; LIU, X.; WANG, C.; WANG, C.; HU, Y. and QIAN, Y. Study of the Raman spectrum of nanometer  $\text{SnO}_2$ . **J. Appl. Phys.**, v. 75, n. 3, p.1835-1836, 1994.
15. XIE, C.; ZHANG, L. and MO, C. Characterization of Raman spectra in nano- $\text{SnO}_2$  solids. **Phys. Status Solidi. A**, v. 141, p. K59-61, 1994.
16. DIEGUEZ, A.; ROMANO-RODRIGUEZ, A.; MORANTE, J. R.; WEIMAR, U.; SCHWEIZER-BERBERICH, M. and GO, W. Morphological analysis of nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  for gas sensor applications. **Sens. Actuators, B**, v. 31, p. 1-8, 1996.
17. CARREÑO, N. L. V.; FARJADO, H. V.; MACIEL, A. P.; VALENTINI, A.; PONTES, F. M.; PROBST, L. F. D.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Selective synthesis of vinyl ketone over  $\text{SnO}_2$  nanoparticle catalysts doped with rare earths, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 207; p. 91 – 96, 2004.
18. CHEN, Z. W.; LAI, J. K. L.; SHEK, C. H. Insights into microstructural evolution from nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  thin films prepared by pulsed laser deposition. **Physical Review B**, v. 70, p. 165314-1 - 165314-7, 2004.



- 19.CABOT, A.; DIÉGUEZ, A.; ROMANO-RODRÍGUEZ, A.; MORANTE, J.R.; BÂRSAN, N. Influence of the catalytic introduction procedure on the nano-SnO<sub>2</sub> gas sensor performances Where and how stay the catalytic atoms? **Sensors and Actuators B**, v. 79, p. 98–106, 2001.
- 20.DIEGUEZ, A.; ROMANO-RODRIGUEZ, A.; VILÀ, A.; MORANTE, J. R. The complete Raman spectrum of nanometric SnO<sub>2</sub> particles. **Journal of Applied Physicss**, v. 90, n. 3, p. 1550 – 1557, 2001.
- 21.PENG, X. S.; ZHANG, L. D.; MENG, G. W.; TIAN, Y. T.; LIN, Y.; GENG, B. Y. and SUN, S. H. Micro-Raman and infrared properties of SnO<sub>2</sub> nanobelts synthesized from Sn and SiO<sub>2</sub> powders. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 3, p. 1760 – 1763, 2003.
- 22.KATIYAR, R. S.; DAWSON, P.; HARGREAVE, M. M. Dynamics of the rutile structure III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of SnO<sub>2</sub>. **Journal of Phys. C: Solid State Physics**, v. 4, n. 15, p. 2421 – 2431, 1971.
- 23.MILLER, J. B.; JOHNSTON, S. T. and KO, E. I. Effect of Prehydrolysis on the Textural and Catalytic Properties of Titania–silica Aerogels. **Journal of Catalysis**, v. 150, p. 311-320, 1994.
- 24.GREGG, S. J. and SING, K. S. W. **Adsorption, Surface and Porosity**. 2<sup>a</sup> Edition, Academic Press, London, 1982.
- 25.SANTILLI, C. V. E PULCINELLI, S. H. Analise da Textura de Materiais Cerâmicos a Partir das Isotermas de Adsorção de Gases. **Cerâmica**, v. 39, n. 259, p. 11 – 16, 1993.
- 26.[HASSANZADEH](#), A.; [MOAZZEZ](#), B.; [HAGHGOOIE](#), H.; [NASSERI](#), M.; [GOLZAN](#), M. M.; [SEDGHI](#), H. Synthesis of SnO<sub>2</sub> nanopowders by a sol-gel process using propanol-isopropanol mixture. [Central European Journal of Chemistry](#), v. 6, n. 4, p. 651-656, 2008.
- 27.KRIVETSKIY, V.; PORZONI, A.; COMINI, E.; BADALYAN, S.; RUMYANTSEVA, M.; GASKOV, A. Selectivity Modification of SnO<sub>2</sub>-Based Materials for Gas Sensor Arrays. **Electroanalysis**, v. 22, p. 2809-2816, 2010.

## AGRADECIMENTOS

À FAPEMA, pela concessão de bolsa e financiamento do projeto, ao LIEC da UFSCar pela realização das análises e a Professora Danielle Ferreira Costa pela colaboração.