



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DÉBORA MORAIS BEZERRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS TIPO
PEROVSKITA PARA CONVERSÃO DE ÓXIDO DE NITROGÊNIO E MONÓXIDO
DE CARBONO EM GASES DE COMBUSTÃO DE DIESEL**

São Luís
2012

DÉBORA MORAIS BEZERRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS TIPO
PEROVSKITA PARA CONVERSÃO DE ÓXIDO DE NITROGÊNIO E MONÓXIDO
DE CARBONO EM GASES DE COMBUSTÃO DE DIESEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel

São Luís
2012

Bezerra, Débora Morais

Síntese e caracterização de catalisadores heterogêneos tipo perovskita para conversão de óxido de nitrogênio e monóxido de carbono em gases de combustão de diesel/ Débora Morais Bezerra. – São Luís, 2012.

106f

Orientador: Prof. Dr. Adailton Pereira Maciel
Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química,
Universidade Federal do Maranhão, 2012.

1. Catálise heterogênea - Produção. 2. Perovskita. 3. Combustão
I. Título.

CDU547-311

DÉBORA MORAIS BEZERRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS TIPO
PEROVSKITA PARA CONVERSÃO DE ÓXIDO DE NITROGÊNIO E MONÓXIDO
DE CARBONO EM GASES DE COMBUSTÃO DE DIESEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: / /

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel (Orientador)
Departamento de Química - UFMA

Prof. Dr. Jose Roberto Pereira Rodrigues
Departamento de Química - UFMA

Prof. Dr. Antoninho Valentini
Departamento de Química - UFC

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, gostaria de agradecer a Deus pela oportunidade de estar aqui.

À Universidade Federal do Maranhão, pela oportunidade de iniciar minha carreira acadêmica.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

Aos meus amados pais, Francisco de Paula e Maria José, pela educação, pelo incentivo aos estudos e por estarem sempre dispostos a me proporcionar os melhores caminhos.

Aos meus irmãos, Paulo e Flank, pela amizade, carinho e colaboração.

Ao Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel, pelas sugestões que sempre foram muito válidas e pela orientação ao longo dessa pesquisa.

Ao Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva, por incentivar a pesquisa científica e a continuação da formação dos alunos.

Ao Prof.Dr. William Paschoal, pelas análises por espectroscopia Raman e Difração de raios-X (LEVI – UFMA), ao João Elias (LEVI – UFMA), pela ajuda no estudo das técnicas aplicadas.

Ao Prof.Dr. Sávio, pela ajuda e explicações quanto ao assunto estudado.

Aos membros do Núcleo de Biodiesel, Hilton, Sinara, Kiany, Cássio, Mauro, Luzenir, Aparecida, Ângela, Neto, Maya, Sérgio, João, Renata, Regina, Renilma, Mitchell, Augusto, Rógenes, Jéssica, Rosane, Gisele, Djavânia, Sandro, Darlan, Andrey, Beatriz, Maysa, Daniel, Keila, Renato, Mônica e Arthur, pelo companheirismo, por nos ajuda no desenvolver um bom trabalho em equipe e pelos momentos festivos.

Aos meus amigos, Elian, Elson, Kedma, Geise, Raquel, Kênia, Leandro, Karlene, Natividade, Jonas, Nathália, Dayara e Vanderson pela amizade, pelas brincadeiras e sempre estarem perto para conselhos e desabafos.

A todos vocês, muito obrigada.

Talvez o resultado mais valioso de toda a educação seja a habilidade de poder fazer, no momento apropriado, gostemos ou não; esta é a primeira lição que se deveria aprender; porém, apesar de começar tão cedo a educação do homem, é provavelmente a última.

(Thomas Henry Huxley)

RESUMO

Objetivo deste estudo foi preparar, caracterizar e estudar materiais tipo perovskita ($Ba_3BB'_2O_9$ e $Ba_2BB'O_6$) como catalisadores para reação de conversão de NO_x em N_2 e CO em CO_2 , buscando desenvolver conversores catalíticos alternativos. Os compostos foram preparados pelo método do precursor polimérico, calcinados a 500, 700 e 900°C, no período de duas horas. Os compostos foram caracterizados estruturalmente por difração de raios X, infravermelho por transformada de Fourier e espectroscopia Raman e morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura. De acordo com os resultados de difração de raios X, o método favoreceu a formação das fases de perovskitas tratadas nas temperaturas de 500, 700 e 900°C, obtendo compostos desejados na presença de fase secundária. Nas análises de espectroscopia na região do infravermelho, verificamos a presença de um modo vibracional característico, que corresponde à ligação entre metal-oxigênio, que se torna mais intenso à medida que ocorre o aumento da temperatura de tratamento térmico. Tal comportamento foi confirmado pelos estiramentos associadas com a vibração interna do oxigênio do octaedro em 360 cm^{-1} e 410 cm^{-1} do $A_{1g}(O)$ e $2E_g(O)$ observados nas amostras pertencentes ao ordenamento 1:2. Para atividade catalítica frente à reação de conversão dos gases citados, foram mais ativos para CO, ressaltando a perovskita de $Ba_3CaNb_2O_9$ onde a conversão foi diretamente proporcional a formação da estrutura do composto e a diminuição da presença da fase secundária.

Palavras-chave: Catálise Heterogênea. Perovskita. Combustão.

ABSTRACT

This study aims to prepare, characterize and study materials type perovskite ($Ba_3BB'_2O_9$ and $Ba_2BB'O_6$) as catalysts for the reaction of NO_x and CO conversion, seeking other alternatives for catalytic converters. The compounds were prepared using a polymeric precursor method, calcined at 500, 700 and 900 ° C in the period of two hours. Characterized by X-ray diffraction, infrared by transformed of Fourier, Raman and Microscopy electronic of scanning spectroscopy. According to DRX, the method favors the formation of perovskite phases treated at 400 °, 500 °, 700 ° and 900 ° C, obtaining the desired compounds in the presence of the secondary phase. In the analysis of infrared spectroscopy, verified the presence of a characteristic vibrational, that to correspond the connection between the metal-oxygen, which becomes more intense when occurs the increase in the heat treatment. This behavior has been confirmed by the stretching associated with internal vibration of the oxygen of the octahedron in 360 cm^{-1} and 410 cm^{-1} of the $A_{1g}(O)$ e $2E_g(O)$ observed in the sample belonging to the order of 1:2. For catalytic activity toward conversion reaction of the gases mentioned, were more active for CO, highlighting the perovskite $Ba_3CaNb_2O_9$ where the conversion was directly proportional to the formation of the structure of the compound and the reduction of the presence of secondary phase.

Keywords: Heterogeneous Catalysis. Perovskite. Combustion

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura tipo perovskita(A). Estrutura cúbica tipo ABO_3 (B) considerada sob o ponto de vista do octaedro de oxigênio BO_6	23
Figura 2 – (a) A cela unitária cúbica da perovskita simples formada por cátions A (esferas) e octaedros BO_6 . (b) Visualização de $\frac{1}{4}$ da cela unitária, mostrando as esferas com raios iônicos (6) iguais aos do $A=Sr^{2+}$ (1,44 Å), $B=Ti^{4+}$ (0,61 Å) e O^{2-} (1,40 Å). *	24
Figura 3 – Distorção da estrutura cúbica(a); tetragonal(b); monoclinica(c).....	26
Figura 4 – A estrutura cristalina de uma perovskita dupla ordenada com fórmula geral $A_2BB'O_6$, grupo espacial $Fm3m$	27
Figura 5 – A estrutura cristalina de uma perovskita dupla ordenada com fórmula geral $A_3BB_2'O_9$, grupo espacial $P-3m1$	28
Figura 6 – Reação de complexação do metal com ácido cítrico.....	31
Figura 7 – Reação de esterificação entre o etilenoglicol e o citrato metálico.....	32
Figura 8 – Precipitação do hidróxido de nióbio (a). Precursor polimérico de nióbio (b).....	41
Figura 9 – Esquema representativo para obtenção dos pós precursores.....	43
Figura 10 – Esquema usado para atividade catalítica.....	47
Figura 11 – Analisador de gases TEC-GA 12.....	48
Figura 12 – Espectro de infravermelho do precursor polimérico de Bário, Nióbio e Zinco.....	50
Figura 13 – Espectro de infravermelho dos precursores poliméricos de Magnésio, Ítrio, Cálcio e Lantânio.....	51
Figura 14 – Difractogramas de Raios-X do BYN.....	54
Figura 15 – Difractogramas de Raios-X do BLN.....	56
Figura 16 – Difractogramas de Raios-X do BMN.....	57
Figura 17 – Difractogramas de Raios-X do BCN.....	58
Figura 18 – Difractogramas de Raios-X do BZN.....	59
Figura 19 – Espectro de infravermelho da amostra Ba,Y e Nb.....	62
Figura 20 – Espectro de infravermelho da amostra contendo Ba, La e Nb.....	63
Figura 21 – Espectro de infravermelho da amostra contendo Ba, Mg e Nb.....	65
Figura 22 – Espectro de infravermelho da amostra contendo Ba, Ca e Nb.....	66
Figura 23 – Espectro de infravermelho da amostra contendo Ba, Zn e Nb.....	66
Figura 24 – Espectro Raman para amostra de BYN.....	68
Figura 25 – Espectro Raman para amostra de BLN.....	70
Figura 26 – Espectro Raman para amostra de BMN.....	71
Figura 27 – Espectro Raman para amostra contendo Ba, Ca e Nb.....	72
Figura 28 – Representação do modo vibracional do oxigênio octaedral de $A1g(O)$	73
Figura 29 – Espectro Raman para amostra contendo Ba, Zn e Nb.....	74
Figura 30 – Modo vibracional encontrado nas amostras de $Ba_3ZnNb_2O_9$	74
Figura 31 – Micrografias dos pós BCN tratados a $900^\circ C$ por duas horas.....	75
Figura 32 – Distribuição de tamanho médio de partícula do BCN tratado a $900^\circ C$ por duas horas.....	76
Figura 33 – Micrografias dos pós BZN tratados a $900^\circ C$ por duas horas.....	77
Figura 34 – Distribuição de tamanho médio de partícula do BZN tratado a $900^\circ C$ por 2 horas.....	78
Figura 35 – Atividade catalítica de BCN e BMN para conversão de CO.....	79
Figura 36 – Atividade catalítica de BYN e BLN para conversão de CO.....	81
Figura 37 – Atividade catalítica de BZN para conversão de CO.....	82
Figura 38 – Atividade catalítica de BLN para conversão de NO_x	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Danos causados pela poluição do ar.....	18
Tabela 2 – Cátions para obtenção de perovskitas do tipo ABO_3	23
Tabela 3 – Fatores de tolerância de perovskitas simples.....	26
Tabela 4 – Reagentes utilizados na obtenção dos precursores	38
Tabela 5 – Amostras estudadas.....	44
Tabela 6 – Modos vibracionais encontrados nos precursores poliméricos.....	50
Tabela 7 – Gravimetria dos precursores poliméricos	52
Tabela 8 – Fator de tolerância para amostra de $Ba_3B'Nb_2O_9$	59
Tabela 9 – Modos vibracionais para perovskita $Ba_3BB'_2O_9$	70

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	–Associação Brasileira de Normas Técnicas
FTIR	–Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier
JCPDS	–Centro Internacional para dados de Difração
MEV	– Micrografia Eletrônica de Varredura
BLN	– $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6$
BYN	– Ba_2YNbO_6
BMN	– $\text{Ba}_3\text{MgNbO}_9$
BCN	– $\text{Ba}_3\text{MgNbO}_9$
BZN	– $\text{Ba}_3\text{ZnNbO}_9$
NO_x	–Óxido de nitrogênio
DRX	– Difração de Raios-X
ICSD	– Inorganic Crystal Structure Database
B5	– Diesel com 5% biodiesel

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1 Poluição atmosférica	17
2.1.1 Diesel/Biodiesel	19
2.2 Catálise	21
2.2.1 Catálise Heterogênea	21
2.3 Perovskita	22
2.3.1 Óxidos do tipo perovskita como catalisadores	28
2.3.2 Método de preparação dos óxidos tipo perovskita	30
3 OBJETIVOS	36
3.1 Geral	36
3.2 Específicos	36
4 METODOLOGIA	38
4.1 Reagentes e obtenção de catalisadores	38
4.2 Equipamentos, materiais e vidrarias	39
4.3 Obtenção dos precursores poliméricos	39
4.3.1 Precursor polimérico de BárioBário, Magnésio e Zinco.....	39
4.3.2 Precursor polimérico de Bário Ítrio e Lantânio.....	40
4.3.3 Precursor polimérico de BárioNióbio	40
4.3.4 Precursor polimérico de Cálcio.....	40
4.4 Gravimetria dos precursores poliméricos	41
4.5 Preparação dos compostos	42
4.6 Tratamento térmico	43
4.8 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier	45
4.9 Espectroscopia Raman	46
4.10 Microscopia eletrônica de varredura	46
4.11 Ensaio Catalítico	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 Precursores poliméricos	49
5.1.1 Infravermelho dos precursores poliméricos	49
5.1.2 Gravimetria dos precursores poliméricos	51
5.2 Análise das amostras	53
5.2.1 Difração de Raios-X	53
5.2.2.1 Caracterização do composto Ba_2YNbO_9	53
5.2.2.2 Caracterização do composto Ba_2LaNbO_9	55
5.2.2.3 Caracterização do composto $Ba_3MgNb_2O_9$	56
5.2.2.4 Caracterização do composto $Ba_3CaNb_2O_9$	57
5.2.2.5 Caracterização do composto $Ba_3ZnNb_2O_9$	58
5.3 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier dos niobatos	59
5.3.1 Caracterização do composto Ba_2YNbO_6	61
5.3.2 Caracterização do composto Ba_2LaNbO_6	62

5.3.3	Caracterização do composto $Ba_3MgNb_2O_9$	64
5.3.4	Caracterização do composto $Ba_3CaNb_2O_9$	65
5.3.5	Caracterização do composto $Ba_3ZnNb_2O_9$	66
5.4	Espectroscopia Raman	67
5.4.1	Caracterização do composto Ba_2YNbO_6	67
5.4.2	Caracterização do composto Ba_2LaNbO_6	69
5.4.3	Amostras com estequiometria $Ba_3BB'_2O_9$	70
5.4.4	Caracterização do composto $Ba_3MgNb_2O_9$	71
5.4.5	Caracterização do composto $Ba_3CaNb_2O_9$	72
5.4.6	Caracterização do composto $Ba_3ZnNb_2O_9$	73
5.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	75
5.6	Ensaio catalítico	78
5.6.1	Resultados dos ensaios para Oxidação de CO.....	79
5.6.2	Resultados dos ensaios para Redução de NO_x	83
6	CONCLUSÕES	84
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
	REFERÊNCIAS	88
	ANEXO 94	

Capítulo 1

Introdução

1 INTRODUÇÃO

Um dos principais assuntos discutidos e debatidos em conferência e encontros governamentais em vários países relaciona-se à poluição ambiental, que causa alterações desfavoráveis ao meio. Essas alterações podem implicar em mudanças que afetam direta e indiretamente os homens, por intermédios de seus alimentos, do ar que respira, deixando de usufruir de um ambiente mais saudável, devido à emissão de gases tóxicos que causam nevoeiros fotoquímicos, chuva ácida e outros problemas, levando as doenças respiratórias e danos ecológicos.

A emissão dos gases na atmosfera tem crescido em quase todas as áreas urbanas e industriais no mundo. Entre esses gases, estão os óxidos de nitrogênio (NO_x) e o monóxido de carbono (CO), que podem ser emitidos a partir de motores automotivos e industriais. Os gases de emissão podem ser também derivados de fontes naturais, tais como queima de biomassa, atividade bacteriana e vulcânica. Outras fontes denominadas artificiais, também geram gases responsáveis por vários problemas; entre essas fontes, temos as indústrias, a queima de resíduos, a movimentação, estocagem de resíduos e o tráfego automobilístico.

Uma das soluções encontradas para tentar diminuir a emissão de gases poluentes gerados a partir da queima de combustíveis pelos os automóveis foi à utilização de conversores catalíticos empregados desde a década de sessenta, visando principalmente à conversão completa de NO_x , CO e hidrocarbonetos (RANGEL et al., 2003).

O uso dos catalisadores, nos escapamentos de automóveis e nas indústrias tem como principal objetivo a conversão dos gases prejudiciais, exemplo, óxido de nitrogênio, monóxido de carbono e os hidrocarbonetos em compostos de menor efeito, como a água, o nitrogênio e o dióxido de carbono.

Muitos estudos estão sendo realizados para conversão dos gases automotivos considerados prejudiciais, utilizando diferentes sistemas catalíticos. Um exemplo disso é a redução de NO com CO, com NH_3 , com H_2 , com hidrocarboneto e decomposição direta. Com isso, várias formas estão sendo pesquisadas para esse fim. O desenvolvimento dos óxidos tipo perovskita é um desses estudos (GARCIA, 2003).

As perovskitas são principalmente óxidos do tipo ABO_3 . Esses compostos possuem características importantes para serem utilizados como catalisadores, com

uma estrutura capaz de aceitar uma grande quantidade de defeitos e vacâncias que são responsáveis pelas propriedades catalíticas.

Considerando a necessidade de se encontrar catalisadores ativos e estáveis para tentar reduzir essa situação, o objetivo do presente trabalho foi investigar a atividade catalítica dos sistemas de niobatos $Ba_3ZnNb_2O_9$, $Ba_3MgNb_2O_9$, Ba_2YNbO_6 , Ba_2LaNbO_6 e $Ba_3CaNb_2O_9$.

O trabalho foi dividido em etapas: na primeira, foram feitas a síntese e a caracterização dos materiais. Na segunda, etapa o estudo dos óxidos como catalisadores para a conversão de NO_x e CO.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Poluição atmosférica

Por definição, poluição consiste na emissão de resíduo líquido, sólido e também gasoso ocorrendo em quantidade na qual o ambiente não consegue absorver, criando um desequilíbrio que interfere na vida dos seres presentes. A poluição pode aparecer de várias formas, tais como sonora, visual, aquática e atmosférica. Consiste em um fenômeno recorrente principalmente da atividade humana, causando danos ao ambiente e à saúde pública. Vários estudos estão sendo realizados para tentar minimizar esse problema, pois a cada dia torna-se mais agravante, por exemplo, o uso constante dos derivados do petróleo que podem ser empregados como combustíveis (óleo diesel).

O problema em relação à poluição ambiental começou a partir da revolução industrial, rompendo de uma vez com equilíbrio que era possível entre o homem e a natureza. Nas décadas de 60 e 70, o problema agravou-se muito, adquirindo proporções dramáticas, tanto pela sua intensificação como pela extensão geográfica, o que se constituiu, na época, motivo de inquietação crescente nas zonas urbanas e industriais (BRAUN, 2003).

Hoje os veículos automotores são responsáveis por uma parte da poluição atmosférica, que devido à queima de combustíveis gera como produtos os gases tóxicos. Essa poluição tem gerado desequilíbrios ambientais, como o efeito estufa, a chuva ácida e também conseqüências à saúde humana. De acordo com TANABE (2006), motores de combustão interna movidos a diesel e a gasolina produzem cerca de 50% das emissões de dióxido de carbono (CO₂), hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio (NO_x).

Segundo a legislação brasileira (Lei nº6,938 de 31 de agosto de 1981,art3ºIII), a poluição pode estar ligada às atividades que direta e indiretamente :

- Prejudiquem a saúde, segurança e o bem estar da população;
- Criem condições adversas as atividades sociais e econômicas;
- Afetem desfavoravelmente a biota, as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente, e
- Lancem materiais que estão em desacordo com os padrões ambientais.

Na Tabela 1 estão listadas as principais conseqüências geradas à saúde humana pela poluição atmosférica.

Tabela 1 – Danos causados pela poluição do ar

Aspectos	Formas de manifestação	Danos
Saúde	-alteração das funções fisiológicas -irritação -desconforto -percepção de odores	-doença aguda ou morte; -doença crônica, -encurtamento da vida ou dano ao crescimento; -diminuição da capacidade de ventilação do pulmão, transporte de oxigênio pela hemoglobina. -prejuízo da visibilidade (acidentes, etc).
Materiais	-abrasão -deposição/remoção -ataque químico	-corrosão -perda de material -enfraquecimento - alteração da aparência
Propriedade da atmosfera	-deterioração da visibilidade	-risco de acidente
Vegetação	-deposição de poluente no solo -penetração de poluentes nas plantas	-redução da capacidade de fotossíntese. -intoxicação
Economia		-custos elevados relativos à perdas devido a poluição e a sua prevenção e controle

Fonte: SOUZA, 2003.

A combustão é definida como sendo uma reação química entre comburente e combustível. Nessa reação, tem-se uma grande quantidade de energia liberada na forma de luz e calor. O combustível, nesse caso, equivale ao material queimado que contém principalmente carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre. Como comburente, tem-se principalmente o oxigênio do ar atmosférico. Quando o combustível utilizado nessa reação for derivado do petróleo, vai ocorrer principalmente a formação de produtos tais como CO, CO₂, C e H₂O, conforme o tipo de combustão sofrida.

Em um processo de combustão, as ligações entre as moléculas dos reagentes são quebradas e, em seguida, os átomos e os elétrons se reagrupam para formar produtos com liberação de energia. Logo, para observarmos a combustão, é necessária a presença do gás oxigênio, misturado com outros componentes, sendo que a quantidade de oxigênio quando pequena dará origem a combustão incompleta, formando o gás de monóxido de carbono (COSTA, 2007).

O monóxido de carbono consiste em um gás perigoso, incolor, inodoro e não irritante. É gerado a partir da combustão incompleta de matérias carbonáceas orgânicas, como carbono, madeira, papel, óleo, gás, diesel e gasolina, ou seja, ocorrendo devido à quantidade limitada de oxigênio disponível, que em vez da geração de CO₂, tem-se o CO (EVANS, 2009).

Um dos principais problemas gerados pela presença de CO está relacionado à saúde humana, podendo até mesmo levar à morte. O CO tem a capacidade de entrar em competição com O₂ pela hemoglobina. Logo, a ação tóxica do CO resulta principalmente na conversão de oxihemoglobina em carboxihemoglobina (LACERDA, 2005).

O monóxido de nitrogênio consiste em um gás gerado pela queima de combustíveis, que diretamente não causa problemas à nossa saúde, mas tem habilidade de gerar contaminantes secundários (NO₂, N₂O e O₃) através de sua interação com outros poluentes primários, tais como carbonilas, radicais alcoólicos, etc), também resultantes de processos industriais e da combustão de óleos (GARCIA, 2003).

2.1.1 Diesel/Biodiesel

O diesel é um dos produtos derivados do petróleo, contendo principalmente hidrocarbonetos. Além disso, o diesel contém um alto teor de enxofre. Essa concentração de enxofre ocorre entre 0,1 a 0,5% e hoje é um dos parâmetros essenciais para qualidade do óleo diesel, além de outros fatores tais como qualidade de ignição, densidade, viscosidade, ponto de fulgor, calor de combustão, volatilidade, transferência e efeitos não corrosivos (FERNANDE, 2005).

Os motores a diesel são máquinas que geram energia para veículos utilizados principalmente em aplicações que precisam de elevada potência, tais como ônibus, grandes caminhões e máquinas. Atualmente, as máquinas a diesel vêm atraindo um crescente mercado mundial de veículos de carga leve. A popularidade da máquina diesel deve-se principalmente à eficiência do diesel em relação à gasolina. Um fator que deve ser ressaltado também é o valor do óleo diesel que é inferior a outros combustíveis. (BRAUN, et al., 2003).

Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005), os veículos automotivos do diesel são fontes relevantes de emissão de monóxido de carbono, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio, fuligem e aldeídos.

Como consequências dos problemas gerados pelo o uso do diesel, foi estudada uma nova forma de minimizar essas questões ambientais com uso do biodiesel um combustível biodegradável derivado de fontes naturais, obtido a partir de uma reação química entre óleos/gorduras com álcool (essa reação é denominada de transesterificação). Enfatizando que, na vegetação brasileira, muitas oleaginosas podem ser utilizadas para obtenção deste combustível, tais como a mamona, o babaçu, a soja, o pinhão, dentre outras.

Cem anos atrás o óleo vegetal foi testado por Rudolf Diesel como o combustível para seu motor. Com advento do petróleo barato, frações apropriadas do óleo cru foram refinadas para servir como combustível. Nos anos de 1930e 1940, os óleos vegetais foram usados como combustível diesel, mas somente em situações de emergência. Recentemente, por causa dos aumentos em preços de óleo cru, dos recursos limitados do óleo fóssil e dos interesses ambientais, houve um foco revelado nos óleos vegetais e nas gorduras animais para produzir biodiesel (PEREIRA, 2007).

No Brasil, o uso do biodiesel já é uma realidade, e muitos trabalhos foram realizados para demonstrar sua eficiência em relação ao funcionamento de motor. Como ressaltado por Moura e colaboradores. (2007) no que tange ao aspecto tecnológico, os testes de desempenho de motores realizados na década de 1980 com uso de 100% de biodiesel, mostraram-se bastante satisfatórios, pois não apresentaram problemas significativos.

Sabendo da eficiência do biodiesel, foram lançados programas governamentais para determinar o uso percentual do biodiesel adicionado ao diesel.

Lançado pelo ministério da Ciência e Tecnologia, o chamado PROBIODIESEL (Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel, Portaria nº702 do MCT, de 30 de outubro de 2002, teve como objetivo auxiliar a produção e a utilização do biodiesel no país, de modo a se atingir sua viabilidade técnica, socioambiental e econômica, prevendo o uso comercial de misturas com 5% de biodiesel e 95% de óleo diesel (mistura B5). Com esse programa espera-se um aumento do uso do biodiesel em 20 % para 2020 (B20) (URIESTE et al., 2008).

O uso do biodiesel vem ganhando cada vez mais espaços e obtendo resultados interessantes com a redução de gases de emissão. Logo, o biodiesel é um aliado essencial para os problemas ambientais. Ao ser utilizado nos motores a diesel, em conjunto com catalisadores, ajudarão satisfatoriamente na redução desses gases.

2.2 Catálise

2.2.1 Catálise Heterogênea

Uma forma de aumentar a velocidade de uma reação é o uso do catalisador. A aplicação dessas substâncias tende a buscar caminhos alternativos, um mecanismo de reação diferente entre reagente e produto, ressaltando que somente uma pequena quantidade de catalisador é suficiente, visto que o mesmo não é consumido no processo. Entre os catalisadores existentes temos os heterogêneos, que se encontra em fase diferente do reagente, os mais comuns são considerados sólidos finamente divididos ou porosos, usados em reações de gás ou líquido. (ATKINS, 2006).

Para serem usadas como catalisadores, as substâncias devem ter propriedades, como a seletividade, usada para comparar as velocidades relativas entre duas ou mais reações simultâneas. Alguns fatores podem afetar a seletividade, tais como fator eletrônico, que está relacionado com a força da ligação da adsorção química. Além da seletividade, temos ainda como importante característica dos catalisadores a atividade, estabilidade e a regenerabilidade (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

Um dos exemplos de catalisadores heterogêneos sólidos é o conversor catalítico dos automóveis, que permitem a reação completa da combustão. Os gases que saem do motor incluem monóxido de carbono, hidrocarbonetos não-queimados e óxidos de nitrogênio, designados coletivamente de NO_x .

Os esforços para empregarem os conversores catalíticos datam desde a década de cinquenta. Mas somente no final da década de sessenta devidos os padrões de qualidade do ar, é que os conversores tornaram-se uma realidade. Na época os catalisadores eram de duas vias, constituídos de dois leitos fixos (RANGEL et al., 2003).

Hoje os catalisadores existentes são denominados de três vias. São conversores constituídos por um óxido refratário (alumina) estabilizadores (ZrO_2 , MgO , TiO_2 , B_2O_3 , Y_2O_3 , SnO , ZnO , SnO_2 , Bi_2O_3 , SiO_2) e os promotores de óxidos alcalinos (Li_2O , Na_2O , K_2O , Cs_2O), metais nobres (Pt, Pd). Além da presença do CeO_2 utilizado para aumentar a estabilidade térmica da alumina e devido a sua facilidade de armazenar e liberar oxigênio. (RANGEL et al., 2003).

A grande questão é encontrar catalisadores ou misturas de catalisadores que possam permitir a conversão desses gases com elevada eficiência, mas que possuam baixo custo de produção. Com isso, as perovskitas vêm ganhando cada vez mais espaço nessa área, principalmente pela sua atividade catalítica, bem como por seu método de obtenção ser barato e simples.

2.3 Perovskita

As perovskitas foram descobertas pelo geólogo Gustav Rose, em 1930 e levam esse nome em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Alesevich von Perovski (SOUZA, 2006). Inicialmente, essa estrutura foi usada para referenciar o mineral CaTiO_3 relacionando a fórmula simples ABO_3 . Ressalta-se que, além do oxigênio, outros elementos também formam o composto, por exemplo, os nitretos, os hidretos, como LiSrH_3 e os fluoretos (NaFeF_3), porém os estudos estão voltados principalmente para os óxidos do tipo perovskita.

Em uma estrutura tipo perovskita como observado na Figura 1, tem-se o sítio A (cátion maior) ocupada por terras raras, alcalinos, alcalinos terrosos. Os íons

Bi^{3+} e Pb^{2+} encontra-se no sítio dodecaédrico, denominados de modificadores de rede. No sítio B, os metais de transição 3d, 4d e 5d, localizados no centro do octaedro, são chamados de formadores de rede. Ao considerar uma célula unitária cúbica, o não-metal estará ocupando o vértice desta (NASCIMENTO, 2007).

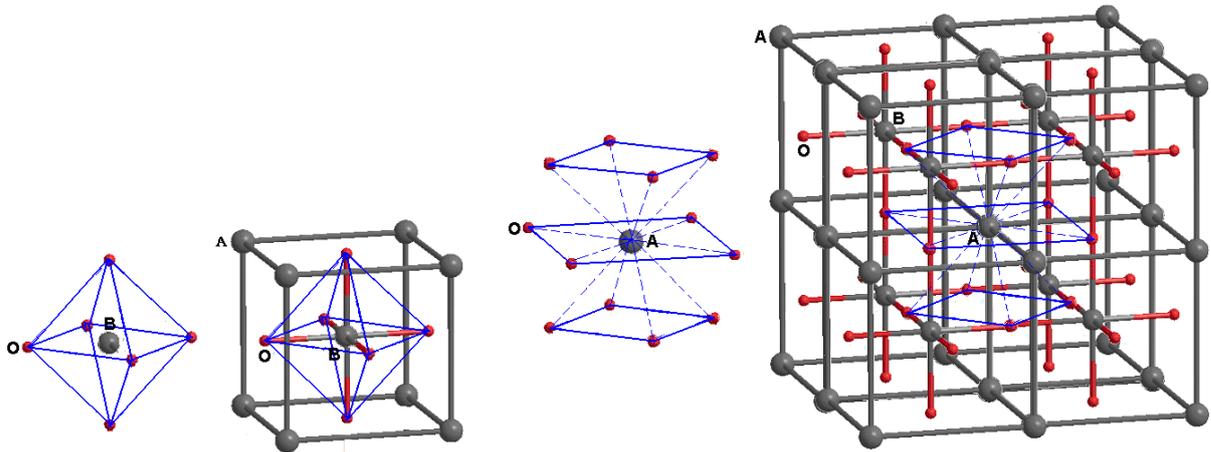


Figura 1 – Estrutura tipo perovskita (A). Estrutura cúbica tipo ABO_3 (B) considerada sob o ponto de vista do octaedro de oxigênio BO_6

Fonte: GRAVINA, 2009.

Na Tabela 2 estão listados os principais cátions usados para obtenção dos óxidos.

Tabela 2 – Cátions para obtenção de perovskitas do tipo ABO_3

SÍTIO A NC=12	Sítio B NC=6
Na^+	Li^{+2}
K^+	Cu^{+2}
Rb^+	Mg^{+2}
Ag^+	Ti^{+3}
Ca^{+2}	V^{+3}
Sr^{+2}	Cr^{+3}
Ba^{+2}	Mn^{+3}
La^{+2}	Fe^{+3}
Pr^{+3}	Co^{+3}
Nd^{+3}	Sn^{+4}
Bi^{+3}	Ru^{+4}
Ce^{+4}	Nb^{+4}
Th^{+4}	Pt^{+4}

Fonte: LIMA, 2008.

Vários fatores são pré-requisitos para a estabilidade das perovskitas. Como observado na tabela 2, uma grande variedade de cátions A e B pode ser substituída para gerar perovskitas complexas. Para estimar os limites toleráveis destes íons, Goldschmidt definiu o fator de tolerância. Considerando uma perovskita simples, o cálculo de obtenção do fator de tolerância é apresentado conforme descrito na Fig. 2 (PEA; FIERRO, 2001).

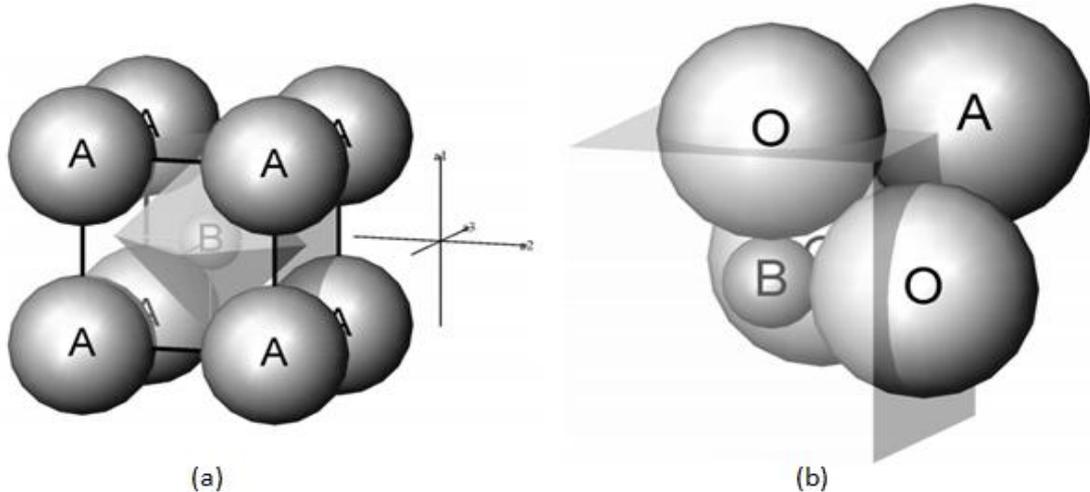


Figura 2 – (a) A cela unitária cúbica da perovskita simples formada por cátions A (esferas) e octaedros BO_6 . (b) Visualização de $\frac{1}{4}$ da cela unitária, mostrando as esferas com raios iônicos (6) iguais aos do $A=Sr^{2+}$ (1,44 Å), $B=Ti^{4+}$ (0,61 Å) e O^{2-} (1,40 Å). *

Verifica-se que a diagonal do cubo vale $l\sqrt{3}$, bem como a diagonal de uma das faces do cubo é dada por $l\sqrt{2}$. De acordo com a Figura 2 (b), a máxima aproximação entre as esferas representativas dos íons A e O deve respeitar a equação a seguir:

$$2R_A + 2R_O = 2(R_A + R_O) = l\sqrt{2} \quad \text{Eq.1}$$

Por outro lado, a máxima aproximação entre as esferas B e O deve estar de acordo com a seguinte soma:

$$2R_B + 2R_O = 2(R_B + R_O) = l \quad \text{Eq.2}$$

Substituindo o termo de l desta última na equação 1, encontramos a igualdade seguinte:

$$R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_O) \therefore \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} = 1 \quad \text{Eq.3}$$

Desta maneira, a máxima aproximação estável dos íons A, B e O obedecem à Equação 3. Para quaisquer outros valores, a razão $R_A + R_O$ por $\sqrt{2}(R_B + R_O)$ será diferente da unidade. Para tanto, é conveniente destacar um coeficiente t que seja definido por:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad \text{Eq.4}$$

Para perovskitas complexas, cujo ordenamento dos íons B' e B'' segue a regra 1:1, o raio R_B deverá computar uma média ponderada da ocupação desse sítio pelos íons supracitados, a saber,

$$R_B = \frac{R_{B'} + R_{B''}}{2} \quad \text{Eq.5}$$

O mesmo sendo válido para as perovskitas complexas de ordenamento 1:2, neste caso,

$$R_B = \frac{R_{B'} + 2R_{B''}}{3} \quad \text{Eq.6}$$

Portanto, as fórmulas para os fatores de tolerância para ambos os casos anteriores seguem abaixo,

Ordenamento 1:1

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} \left(\frac{R_{B'} + R_{B''}}{2} + R_O \right)}$$

Ordenamento 1:2

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} \left(\frac{R_{B'} + 2R_{B''}}{3} + R_O \right)}$$

O fator de tolerância nos diz o desvio da estrutura em relação à perovskita ideal, sendo que este fator terá valores entre $0,8 \leq t \leq 1$ (1 para estruturas de perovskitas regulares) e $t < 0,8$ (para estruturas mais estáveis que as perovskitas). Vale mencionar que o fator de tolerância não poderá dizer o tipo de distorção para

ortorrômbica, monoclínica e outras (AZEVEDO, 2010). A Figura 3 ilustra tal distorção.

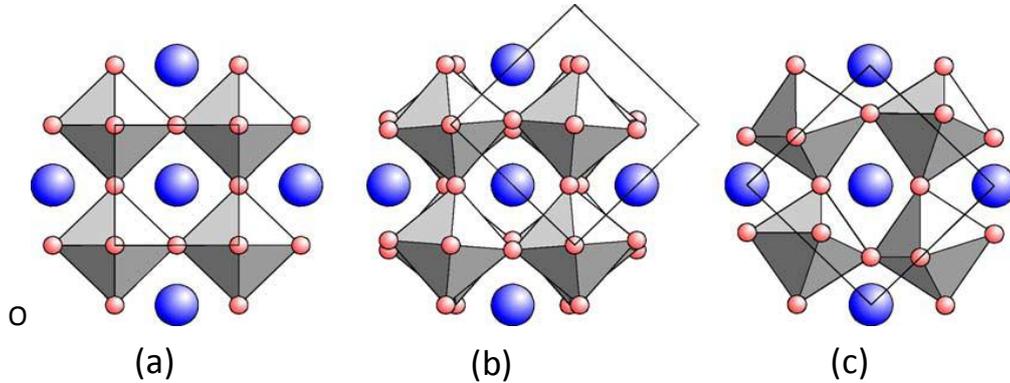


Figura 3 - Distorção da estrutura cúbica(a); tetragonal(b); monoclínica(c)

Fonte: GÖTZFRIED et al., 2005.

Vários fatores são responsáveis pela estabilização das perovskitas, como por exemplo, o raio iônico dos cátions. Isto, por sua vez, requer que o cátion B tenha uma preferência pela coordenação octaédrica, e que se tenha uma carga efetiva sobre o cátion A. Um segundo pré-requisito é que o cátion A tenha o tamanho adequado (NASCIMENTO, 2007). Logo, esses fatores podem ser responsáveis pela “destruição” da estrutura. Na tabela 3, têm-se os fatores de tolerância das perovskitas simples.

Tabela 3 – Fatores de tolerância de perovskitas simples

Perovskita	t
SrTiO ₃	1,002
CaTiO ₃	0,970
GdFeO ₃	0,810
BaNiO ₃	1,130
PrNiO ₃	0,925

Fonte: JOHNSON; LEMMENS, 2008

As perovskitas complexas são originadas pela dopagem dos sítios A ou B. Esses compostos possuem como fórmulas mais comuns $(A'_x A''_{1-x})BO_3$, $A(B'_x B''_{1-x})O_3$, $(A'_{1-x} A''_x)BO_3$ e $(A'_x A''_{1-x})(B'_x B''_{1-x})O_3$ (DIMITROVSKA et al., 2005), e resultam do ordenamento dos íons octaédricos da célula unitária da perovskita primitiva. Quando

é feita uma dopagem, por exemplo, no sítio B, uma distribuição dos cátions B e B' tornam-se mais provável quando há uma pequena diferenciação entre suas cargas ou seus raios iônicos. Quando temos a substituição parcial dos cátions, os sítios do composto de origem adotam um sistema ordenado ou aleatório. Quando o arranjo é ordenado, a simetria, em muitos casos, o tamanho da célula unitária muda.

As perovskitas duplas, com fórmula geral $A_2BB'O_6$ (Figura 4), possui uma estrutura ideal como forma tridimensional, onde teremos um compartilhamento dos octaedros alternadamente nas três dimensões BO_6 e $B'O_6$. Geralmente esses compostos pertencem ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$, mas, como foi reportado, esses compostos tendem a sofrer distorções, com isso o que temos é uma mudança para outros sistemas cristalinos (BOTTAN, 2009).

Considerando o trabalho de Bottan (2009) ao estudar a perovskita dupla Ba_2FeReO_6 pertencente ao sistema espacial cúbico. Foi realizada a substituição parcial do no sítio A, por cálcio (Ca_2FeReO_6) ocorre uma mudança de simetria para o sistema cristalino monoclinico. É importante ressaltar que os cátions que ocupam o sítio B que podem variar seu estado de oxidação contendo as seguintes fórmulas: $A_2^{2+}B^{1+}B^{7+}O_6$, $A_2^{2+}B^{2+}B^{6+}O_6$ e $A_2^{2+}B^{3+}B^{5+}O_6$, mantendo sua eletroneutralidade.

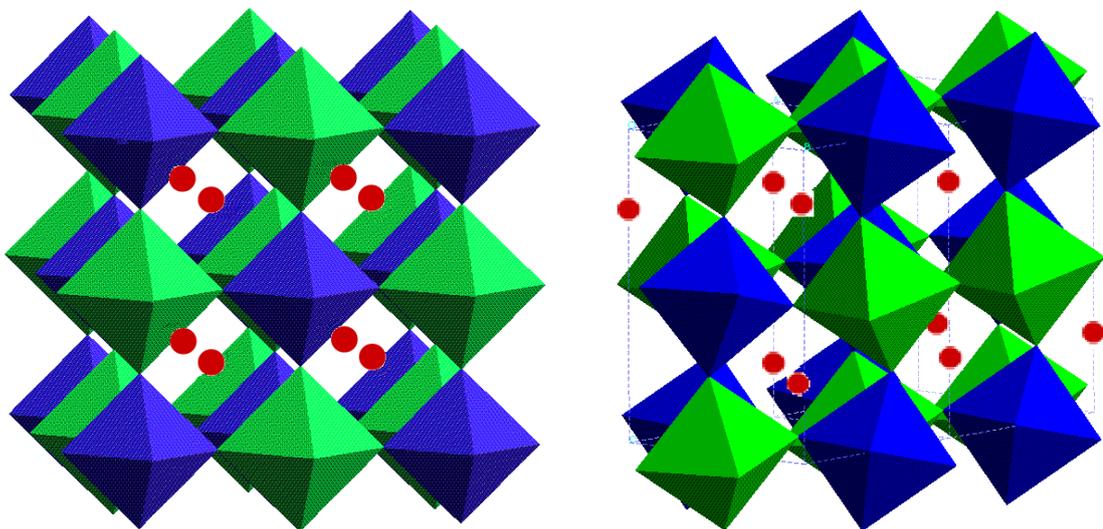


Figura 4 – A estrutura cristalina de uma perovskita dupla ordenada com fórmula geral $A_2BB'O_6$, grupo espacial $Fm\bar{3}m$

Fonte: BOTTAN, 2009.

Para as perovskitas de fórmula geral $A_3BB'_2O_9$ ($A=Ba$, $B=Mg$, Zn , Ni e $B'=Ta$ ou Nb) (CHAUCHI et al., 2009), os sítios B ocupam as posições dos octaedros

e cátion maior ocupando o sítio A (Figura 5). Nesses compostos não existe a distribuição dos cátions BO_6 e $\text{B}'\text{O}_6$ alternadas, como na estequiometria 1:1 observada nos compostos de $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6$ e Ba_2YNbO_6 . Entre compostos estudados nesse trabalho com a estequiometria 1:2 estão: $\text{Ba}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$.

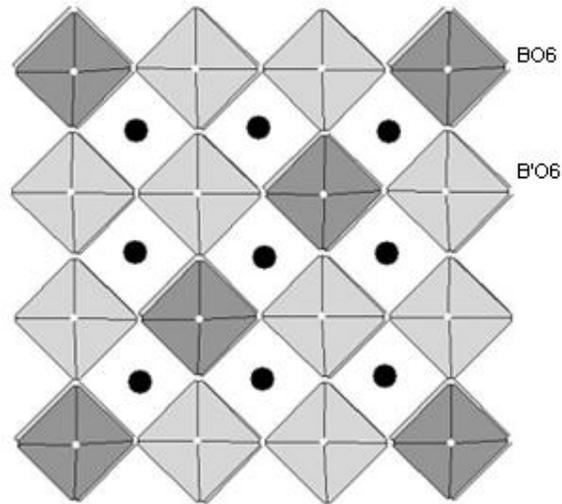


Figura 5 – A estrutura cristalina de uma perovskita dupla ordenada com fórmula geral $\text{A}_3\text{BB}'_2\text{O}_9$, grupo espacial $P - 3m1$

Fonte: MANI et al., 2007

2.3.1 Óxidos do tipo perovskita como catalisadores

Em geral os óxidos tipo perovskitas possuem várias aplicações em diversas áreas, sendo que uma das principais durante os últimos tempos é a catálise. Assim vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos enfatizando a versatilidade das perovskitas contendo os metais de transição. Esses compostos vêm sendo aplicados na oxidação de CO e hidrocarboneto, na redução de NO com CO ou hidrogênio para produzir CO_2 e N_2 .

O uso de óxido do tipo perovskita como catalisador foi estudado pela primeira vez por Meadowcroft, em 1970, na redução eletroquímica do oxigênio. Pouco depois, reportou-se a alta atividade catalítica de óxidos com estrutura tipo perovskita para a oxidação heterogênea (SANTOS 2007).

Esses compostos possuem várias características importantes, o que explica grande interesse por esses óxidos (TANAKA; MISONO, 2001; TONIOLO, 2010):

Grande variedade de composição e elementos constitutivos;

Estrutura em massa que pode ser caracterizada;

Defeitos estruturais dos óxidos que estão diretamente relacionados com a atividade catalítica;

Esses compostos possuem capacidade de adsorver moléculas em especial oxigênio;

Grande informação sobre propriedades físico-químicas.

Em relação ao efeito catalítico do sítio A, muitos trabalhos demonstraram que este é cataliticamente inativo; porém sua substituição pode afetar indiretamente na atividade catalítica do composto, pois essa substituição parcial pode provocar tanto mudanças no estado de oxidação dos cátions B como também provoca vacâncias, ou seja, oxigênio não estequiométrico (ZHU; TOMAS, 2009). Essas mudanças são justamente para manter a eletroneutralidade do composto, ou seja, a soma das cargas dos cátions deve ser a mesma do oxigênio

Como já mencionado as perovskitas complexas podem ser obtidas pela substituição parcial tanto do sítio A ou B, ressaltando-se que essa substituição irá afetar direta ou indiretamente na atividade catalítica.

A atividade catalítica dos óxidos tipo perovskita é determinada principalmente pelos cátions que ocupam o sítio, sendo que essa substituição parcial pode acarretar a modificação da atividade catalítica, tanto que interfere diretamente no estado eletrônico do orbital d, na energia de estabilização do campo cristalino e na energia de ligação B-O (TONIOLO, 2010). Outra característica desses compostos são os defeitos estruturais que ocasionam algumas mudanças nas propriedades físico-químicas, favorecendo, por exemplo, o transporte de íons na estrutura. Pode-se dizer que a atividade catalítica dessas perovskitas não se deve unicamente a área específica, que em geral, é baixa quando comparada a outros catalisadores, mas sim devido aos defeitos estruturais e eletrônicos (NASCIMENTO, 2007).

Segundo Ferri e Forni (1998), a atividade catalítica de uma perovskita pode ser modificada através de uma inserção do metal de transição, sendo que a substituição parcial de A também pode afetar a atividade catalítica, devido à

estabilização dos estados de oxidação incomuns do componente B e para a formação simultânea de defeitos estruturais criados pela substituição. As vacâncias e os defeitos em óxidos são responsáveis pela mobilidade do oxigênio na rede, que é favorecida pela maior quantidade de vacância.

Tanabe e colaboradores (2009), ao estudarem a redução do NO na presença de CO, analisando substituição parcial do cátion A, ou seja, a substituição parcial do lantânio por estrôncio (LaNiO_3 , LaMnO_3 , $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$), verificaram que a adição ou substituição de outros metais na estrutura do óxido tipo perovskita acarreta a existência de oxigênio não-estequiométrico, o que melhora a atividade catalítica. Isso foi comprovado com a adição de estrôncio nos catalisadores LaNiO_3 e LaMnO_3 . Dentre os óxidos do tipo perovskita, para reação de redução, dos catalisadores estudados, os que apresentaram melhor atividade foram aqueles com maior deficiência em oxigênio.

As idéias expostas acima buscam justificar as escolhas das perovskitas a serem aplicadas na atividade catalítica de interesse no presente estudo.

2.3.2 Método de preparação dos óxidos tipo perovskita

A maneira tradicional de se obter esses materiais tem sido a mistura de óxidos constituintes, hidróxidos e/ou carbonato. Entretanto, desde que estes materiais tenham geralmente um tamanho de partícula grande, esta abordagem exige frequentemente repetidas misturas e aquecimentos prolongados a alta temperatura para gerar um material de fase homogênea e única.

Muitos métodos foram propostos para produzirem óxidos tipo perovskita, tais como o método do precursor polimérico, sol-gel, coprecipitação, combustão e o cerâmico (SOARES et al., 2008). Neste trabalho, o método utilizado foi método de Pechini modificado, também denominado de precursor polimérico.

O processo de obtenção consiste na formação de quelatos de cátions, usando ácidos α -hidroxicarboxílicos (ex. ácido cítrico), formando um complexo que é então poli-esterificado com um diol (ex. etileno glicol). A idéia é fundamentada em uma distribuição uniforme dos cátions na estrutura do poliéster, a qual pode ser mantida após a queima da matéria orgânica para formação do óxido. Este processo

é indicado quando se deseja produzir pós-cerâmicos de óxido misto com homogeneidade química e estrutural, e apresenta vantagens, adicionais como uniformidade no tamanho das partículas e baixas temperaturas de síntese (DOMINGUES et al., 2007). É importante ressaltar que o ácido cítrico possui três grupos carboxílicos e um alcoólico na mesma molécula, tendo a capacidade de formar quelatos estáveis com vários cátions.

O método de Pechini, em relação aos outros métodos, destaca-se por apresentar uma boa dispersão dos íons metálicos (COSTA et al., 2007), além de garantir uma composição química reprodutível e uma estrutura cristalina estável.

Vários sais de cátions podem ser utilizados para obtenção das resinas poliméricas usando o método do precursor polimérico, entre essas podemos citar: nitrato de bário, o nitrato de magnésio, o citrato de cálcio, o fluoreto de nióbio, os cloretos, os carbonatos entres outros. Inicialmente, esses sais são dissolvidos em água assim como o ácido cítrico, e após a total dissolução de ambos, esses são misturados e submetidos a aquecimento (Figura 6). No momento em que essa mistura chega a 60°C é adicionado o etilenoglicol. Com a temperatura em 80°C, ocorre o processo de poliesterificação (Figura 7). No momento em que a água vai sendo eliminada, ocorre a formação do gel polimérico ou precursor polimérico. A etapa seguinte é o aquecimento do precursor polimérico provocando a ruptura do polímero.

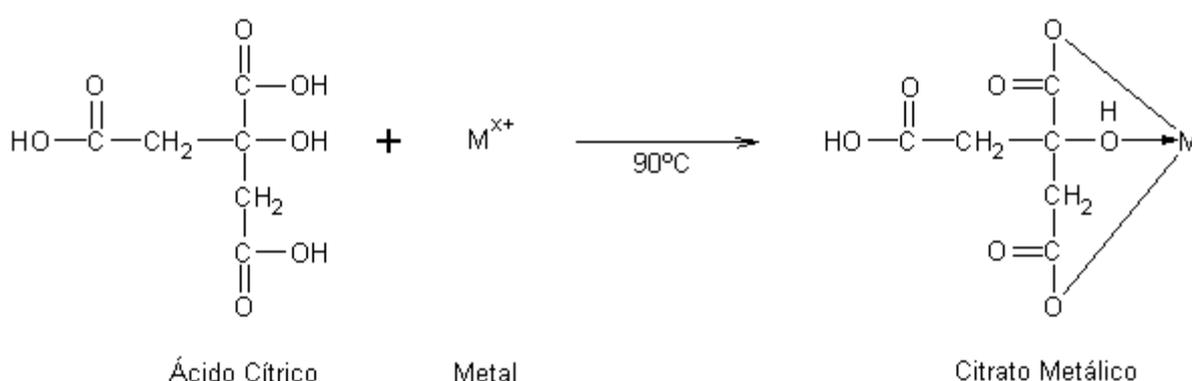


Figura 6 – Reação de complexação do metal com ácido cítrico

Fonte: TAVARES, 2011.

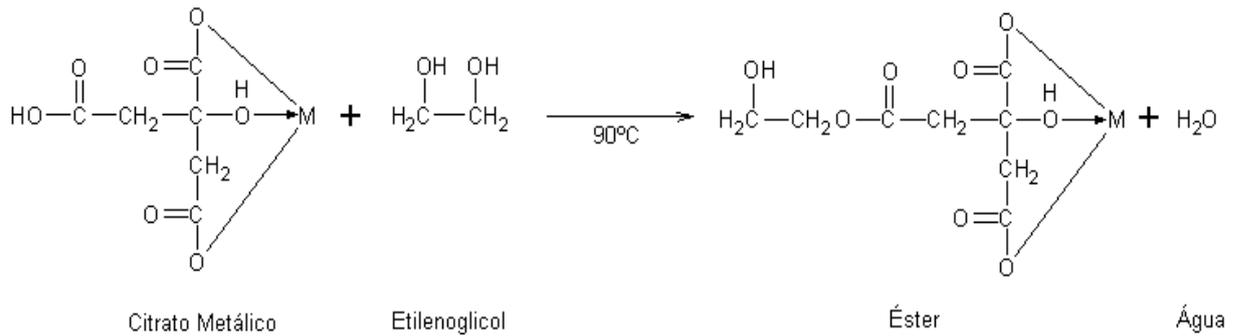


Figura 7 – Reação de esterificação entre o etilenoglicol e o citrato metálico

Fonte: TAVARES, 2011.

Muitos trabalhos utilizam o método de Pechini modificado, o qual se diferencia pela troca do etilenoglicol pela gelatina. Esta consiste em um polímero natural, uma mistura de polipeptídeo de alta massa molecular, obtida pela hidrólise controlada das fibras de colágenos. O uso desse composto está se tornando cada vez mais viável, devido à sua abundância e baixo custo, além de ser empregada em várias áreas.

Soares e colaboradores. (2008) obteve manganita de lantânio dopado com estrôncio ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$) na aplicação como catodo de células a combustível de óxido sólido. Os autores utilizaram uma rota parecida com método de Pechini, substituindo o etilenoglicol pela gelatina. A etapa seguinte foi realizar a deposição de filmes finos por *spin coating*, concluindo que o método aplicado foi eficaz obtendo uma perovskita com uma única fase e com características apropriadas para a aplicação como eletrodo.

Hernandes et al. (2005) sintetizou pós nanométricos de BaZrO_3 , para realizar seu estudo de caracterização e comparação em relação a síntese do estado sólido. Este obteve as perovskitas pelo método de Pechini modificado e por mistura de óxidos. Melhores resultados foram observados pelo método de Pechini, obtendo pós nanométrico e fase cristalina única em uma temperatura 33% inferior a obtida a partir da reação no estado sólido.

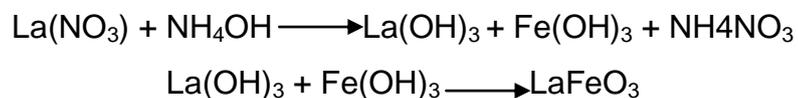
Cavalheiro e colaboradores (2001) obtiveram e caracterizaram a perovskita de $\text{Pb}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$, utilizando o método de Pechini, tendo como reagentes precursores o oxalato amoniacal de nióbio, o citrato de magnésio e o óxido de chumbo

Outro método, muito utilizado para obtenção desses compostos, é denominado de co-precipitação polimérica. Nesse método, tem-se a adição das soluções dos sais utilizados na solução oxidante contendo hidróxido de sódio em hipoclorito de sódio.

Silva (2004), ao estudar perovskita para reações de oxidação de propano e CO, utilizou o método da co-precipitação polimérica para a obtenção de perovskita à base de lantânio, e obteve um composto com uma considerável área superficial sem a presença de compostos secundários. Em relação à atividade catalítica, obteve um bom rendimento o qual foi atribuído principalmente às vacâncias aniônicas presentes no composto.

Soares e colaboradores (2007) também utilizaram o método da co-precipitação-oxidante para obtenção de perovskitas simples (LaMnO_3 , LaNiO_3 e LaFeO_3), sendo que a vantagem desse método está na etapa de desidratação, onde o gel formado é obtido em baixas temperaturas. A fase obtida foi pura para a manganita de lantânio, enquanto que as outras perovskitas tiveram fases formadas na presença de fase secundária. Em relação à etapa de catálise, as perovskitas apresentaram vacâncias aniônicas que são importantes para atividade catalítica, onde a perovskita de LaMnO_3 foi a que apresentou uma melhor atividade catalítica a uma temperatura de 250°C .

Estudando a obtenção da perovskita pura de LaFeO_3 , Biniwale e colaboradores (2010) sintetizaram o composto, utilizando três métodos diferentes (Co-precipitação, combustão e sol-gel). No método da co-precipitação, os autores utilizaram, como agente precipitante, o hidróxido de amônio, sendo proposta a seguinte reação para a obtenção do óxido:



Outro método bastante utilizado é a mistura de óxidos, por ser de baixo custo. Nesse método, geralmente a fase é obtida a elevada temperatura (acima de 1000°C). Apesar de ser denominado de mistura de óxidos, utilizam-se, como reagentes de partida, óxidos metálicos, carbonatos e outros sais adequados (SANTOS, 2007). Ressaltando que algumas desvantagens ocorrem na utilização

desse método, tais como sinterização demorada e distribuição dos compostos não-homogêneos.

No método de combustão, os reagentes de partida são os sais (geralmente os nitratos, pela sua elevada solubilidade em água), o combustível e o agente complexante. Nesse método, a reação é bastante exotérmica, não necessitando de alta temperatura externa. O agente complexante tem um papel fundamental nesse processo, pois tem como objetivo ajudar os cátions a organizarem-se. Geralmente é utilizado no método a amônia para ajustar o pH (BOHÓRQUEZ, 2006). O método destaca-se pela forma rápida de obtenção desses materiais, pois não necessita de várias etapas e consiste um processo relativamente barato (CONCEIÇÃO, 2008).

Capítulo 3

Objetivos

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

- Sintetizar niobatos do tipo perovskita para a aplicação frente à reação de conversão de NO_x e CO. Ressalta-se que nesse trabalho serão avaliadas as emissões gasosas da mistura diesel/biodiesel, originados num grupo gerador.

3.2 Específicos

- Preparar óxidos do tipo perovskita ($\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$, Ba_2YNbO_6 e $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6$) do tipo perovskita pelo método dos precursores poliméricos (Método de Pechini);
- Realizar a caracterização estrutural e morfológica dos catalisadores;
Difração de Raios-X
Espectroscopia Raman
Espectroscopia de transformada de Fourier IR
Microscopia eletrônica de varredura
- Montar um sistema real e testar os niobatos obtidos como catalisadores para conversão de gases NO_x e CO em gases de emissão veicular.

Capítulo 4

Parte Experimental

4 METODOLOGIA

Neste capítulo estão relacionados os equipamentos, materiais, reagentes, métodos de obtenção das resinas precursoras e a caracterização dos óxidos. Os ensaios de bancada para obtenção dos óxidos foram realizados no Laboratório de Combustíveis, Catálise e Ambiental (Núcleo de Biodiesel – UFMA), assim como as análises no Espectrômetro na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier Médio.

As análises por microscopia eletrônica do MEV foram realizadas no Laboratório de Termoquímica de Materiais (LATEMAT/UNICAMP).

4.1 Reagentes para Obtenção de Catalisadores

Todos os precursores utilizados para a síntese dos catalisadores estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 – Reagentes utilizados na síntese dos precursores

REAGENTES	MM (g.mol ⁻¹)	PUREZA (%)	FABRICANTE
Ácido cítrico	192,13	99,5	Proquímico
Ácido nítrico	62,997	65,0	Vetec
Citrato de cálcio	570,5	99,5	Synth
Etilenoglicol	62,07	99,5	Merck
Hidróxido de amônio	35,04	-	-
Nitrato de zinco	-	-	-
Nitrato de bário	261,35	-	Ecibra
Nitrato de magnésio	256,41	-	Vetec
Óxido de ítrio	-	-	
Óxido de lantânio	325,81	-	Vetec
Oxalato amoniacal de nióbio	375,04	-	Cbmn

4.2 Equipamentos, materiais e vidrarias

Para obtenção das resinas poliméricas e dos pós foram utilizadas vidrarias e acessórios como: cacinho de porcelana, termômetro, almofariz de ágata, chapa de aquecimento, forno mufla EDG.

Para etapa do ensaio foi utilizado o motor a combustão a diesel instalado no Laboratório do Núcleo de Biodiesel da UFMA da marca *Yanmar*, NS821A, 12 Kw, Khol Bach, síncrono trifásico, modelo 132 LB, 1800 rpm, potência 7,2 Kw, emitindo continuamente fluxo controlados de gases que participaram da reação.

O diesel utilizado nos testes foi adquirido do posto de combustível, sendo transportado e armazenado em depósitos, mantido em temperatura e pressão ambiente.

O analisador de gases de emissão utilizado para realizar as medidas tem como modelo GA12, MADUR. Sendo que os gases medidos pelo aparelho foram: O₂ (0 – 25 %Vol.); CO₂ (0 – 25%Vol.); CO (0 – 2000 ppm) e NO_x (0 – 1000 ppm).

4.3 Obtenção dos precursores poliméricos

4.3.1 Precursor polimérico de Bário, Magnésio e Zinco

Os precursores foram obtidos a partir de diferentes substâncias que reagiram com o ácido cítrico e o etilenoglicol. Para o precursor polimérico de bário, partiu-se do nitrato de bário; para o precursor polimérico de magnésio, usou-se o nitrato de magnésio, e para precursor polimérico de zinco, o nitrato de zinco.

Os poliésteres foram obtidos a partir da dissolução de 10,0 gramas dos sais de bário, magnésio e zinco em 50 mL de água destilada. A relação molar usada para o metal e o etilenoglicol foi de 1:3. O ácido cítrico foi dissolvido em água e adicionado à solução dos sais, mantendo-se sob agitação e aquecimento até uma temperatura de 60°C. Em seguida foi adicionado o etilenoglicol, na proporção 1:1 em relação ao ácido cítrico. As massas foram medidas numa balança de precisão da SHIMADZU. O sistema foi mantido, até a evaporação da água, a uma temperatura de 70°C.

4.3.2 Precursor polimérico de Ítrio e Lantânio

Para a obtenção dos precursores poliméricos de ítrio e lantânio foram utilizados óxido de ítrio e de lantânio respectivamente. Inicialmente deve ocorrer a reação dos óxidos com ácido nítrico para se obter, como produto da reação, sal e água.

Os precursores foram preparados a partir da dissolução de 6 gramas do óxido de ítrio e do óxido de lantânio em ácido nítrico, em 50 mL de água destilada. A relação molar usado para metal e ácido cítrico foi de 1:3. O ácido cítrico foi dissolvido em água e adicionado à solução, sendo que a solução resultante mantido a uma temperatura de 60°C sob agitação. Em seguida foi adicionado o etilenoglicol na proporção de 1:1 em relação ao ácido cítrico, e mantido agitação e aquecimento a uma temperatura de 70°C. No precursor polimérico de ítrio, após a diminuição do volume de água houve a saída do ácido nítrico (NO₂), na forma de gás amarelado.

4.3.3 Precursor polimérico de Nióbio

Para obtenção do precursor a base de nióbio partiu-se do complexo amoniacal (NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂].3H₂O) como fonte de nióbio. Inicialmente, foi feita a gravimetria do oxalato de nióbio, para determinar a quantidade de óxido presente. Este composto é solúvel em água. Em seguida foram dissolvidos 10 g de oxalato de nióbio em 50 mL de água destilada, sob agitação e aquecimento. A etapa seguinte foi provocar a precipitação do oxi-hidróxido de nióbio, que consiste no pó branco e fino, com a adição do hidróxido de amônio até atingir um pH igual a 9, como observado na Figura 8. Em seguida, procedeu-se etapa de filtração com funil de Buckner, com a retenção do hidróxido de nióbio.

Após a eliminação do oxalato de amônio, o oxi-hidróxido de nióbio foi dissolvido na solução de ácido cítrico na relação molar 1:3 metal e ácido cítrico; esse sistema foi mantido sob agitação e aquecimento até uma temperatura de 60°C e por último, foi adicionado o etilenoglicol, usando uma razão molar 1:1 em relação ácido cítrico e o etilenoglicol. O aquecimento e agitação foram mantidos até obtenção de um líquido viscoso, na temperatura de 70°C. Em seguida, filtrou-se o material para

eliminação de hidróxido de nióbio não dissolvido. O produto foi estocado em frasco de polietileno e padronizado por gravimetria.

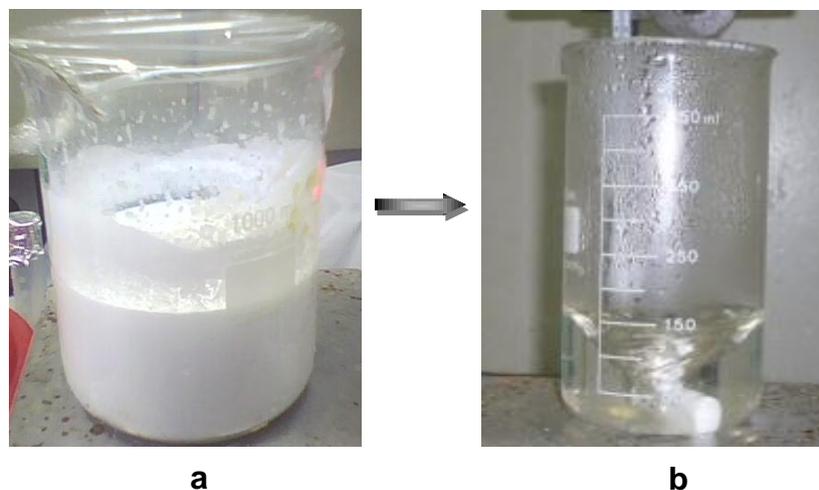


Figura 8 – Precipitação do hidróxido de nióbio (a). Precursor polimérico de nióbio (b)

4.3.3 Precursor polimérico de Cálcio

Para o precursor polimérico de cálcio, foi utilizado sal de citrato de cálcio, sendo que para determinar a quantidade de ácido cítrico, foi levada em consideração a quantidade de ácido presente no composto.

Inicialmente, pesou-se 10,0 g de citrato de cálcio, e dissolveu-se em 50 mL de água destilada. Usando a razão molar de 1:3 para o ácido cítrico e o metal, foi dissolvido ácido em 50mL de água destilada e adicionada a solução de citrato mantido sob agitação e aquecimento até uma temperatura de 60°C. Em seguida foi adicionado o etilenoglicol na proporção de 1:1 em relação ao ácido cítrico, mantido sob agitação e aquecimento a uma temperatura de 70°C. Após diminuição do volume, ocorreu a precipitação; com isso, foram adicionados gotas de ácido nítrico até a dissolução do precipitado formado; manteve-se a agitação e aquecimento na temperatura de 70°C.

4.4 Gravimetria dos precursores poliméricos

Para todas as resinas obtidas, foram feitas as caracterizações por gravimetria, empregando um forno mufla EDG a uma temperatura de 900°C durante 1 hora de forma a determinar a quantidade do precipitado ponderal, no caso, óxidos dos metais obtidos por grama de resinas. Nessa etapa da gravimetria, todos os cadinhos foram retirados da mufla diretamente para o dessecador para evitar absorção de água e CO₂ do ar; logo, é importante ter precauções ao fazer a pesagem dos cadinhos, podemos citar como exemplo, CaO obtido com a gravimetria do precursor polimérico de cálcio, que possui um caráter higroscópico e ter a propriedade de absorver CO₂. Com os resultados de gravimetria, foram feitos os cálculos e determinada a quantidade de precursor polimérico a usada para obtenção dos catalisadores.

4.5 Preparações dos compostos

Nesta etapa, quantidades apropriadas das soluções de estoque foram pesadas, homogeneizadas e colocadas em aquecimento a 80°C para formação do precursor polimérico com alta viscosidade e aspecto vítreo. A alta viscosidade deve-se a evaporação do etilenoglicol e água, obtendo um precursor gelatinoso, que será então usado na síntese.

A mistura foi pré-calcinada a 400°C o que proporciona a quebra do precursor polimérico e a expansão da mistura; com isso, ocorre a eliminação da matéria orgânica e a formação dos óxidos dos metais, que denomina-se “puff” ou precursor polimérico expandido. O material resultante é semi-carbonizado, portanto, preto-acinzentado, sólido poroso e um reticulado frágil semelhante a uma espuma que pode ser desagregado facilmente em um almofariz. A etapa seguinte foi o tratamento térmico; assim, através de uma reação do estado sólido, foram obtidas as perovskitas.

Na Figura 9 está representado o esquema para obtenção dos precursores poliméricos.

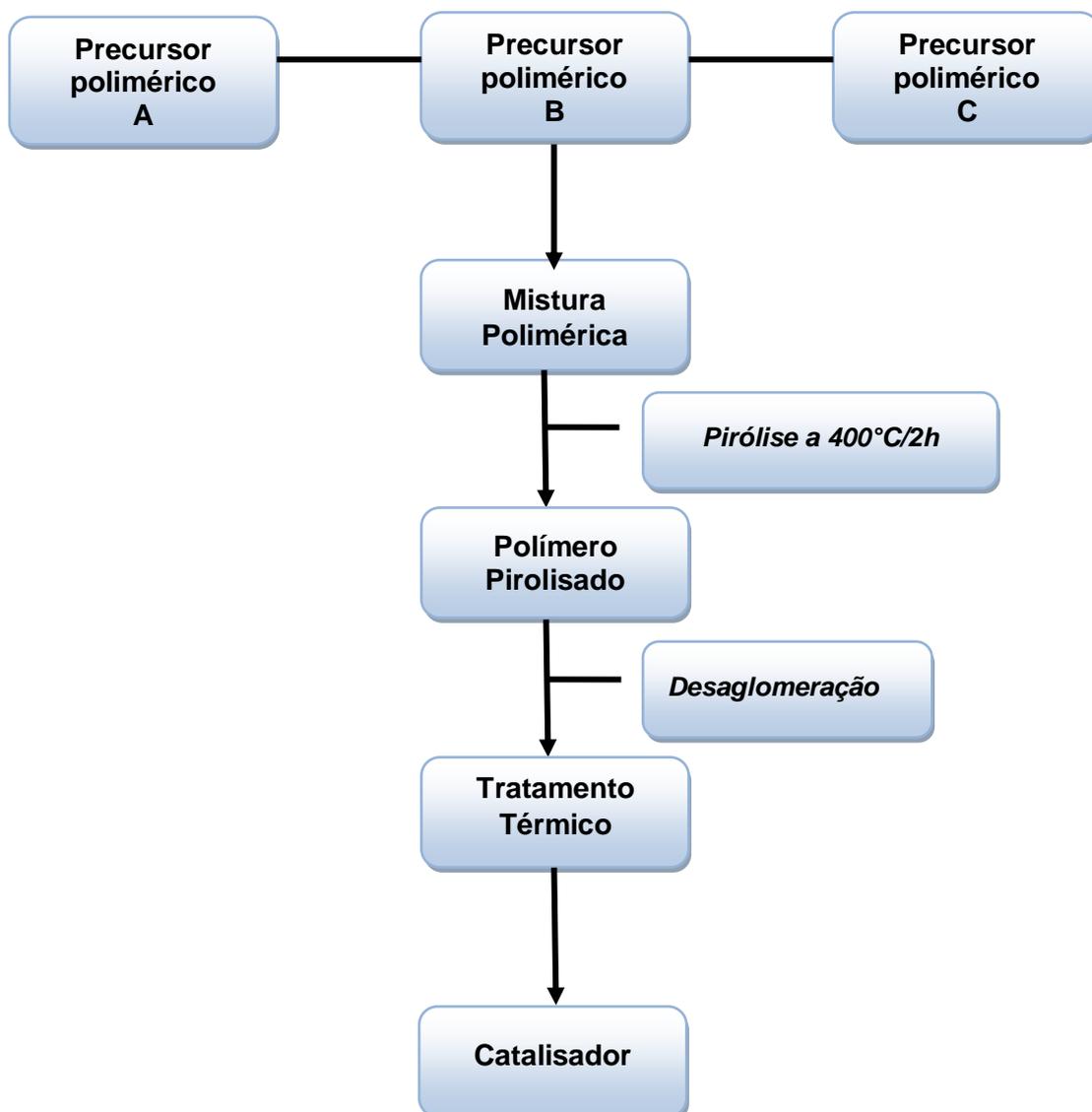


Figura 9 – Esquema representativo para obtenção dos pós-precusores

4.6 Tratamento térmico

O tratamento térmico deu-se através de uma reação do estado sólido, dando origem às perovskitas. Os sólidos obtidos foram calcinados em temperaturas que variavam de 500 a 900°C, obtendo-se os pós. Para isso, foi utilizado um forno mufla EDG e taxa de aquecimento 10°C/min.

Inicialmente, ocorreu a pré-calcinação realizada em quatro etapas: 1- elevação da temperatura a 200°C com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e permanência de 15min; 2- elevação da temperatura a 300°C com taxa de

aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e permanência de 15min; 3- elevação da temperatura a 400°C com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e permanência de 120 minutos, e 4- resfriamento até a temperatura ambiente com resfriamento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Para etapa de calcinação, o pó foi tratado em três temperaturas diferentes: 1- temperatura a 500°C com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e permanência de 2h; 2-temperatura a 700°C com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, e 3-temperatura a 900°C com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e permanência 2h. As amostras obtidas foram codificadas conforme a Tabela 5.

Tabela5 – Amostras dos compostos obtidas

Cátions	Fórmula	Código	Temperatura
BYN	Ba_2YNbO_6	BYN4	400°
		BYN5	500°
		BYN7	700°
		BYN9	900°
BLN	$\text{Ba}_3\text{LaNbO}_6$	BLN4	400°
		BLN5	500°
		BLN7	700°
		BLN9	900°
BMN	$\text{Ba}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$	BMN4	400°
		BMN5	500°
		BMN7	700°
		BMN9	900°
BCN	$\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$	BCN4	400°
		BCN5	500°
		BCN7	700°
		BCN9	900°
BZN	$\text{Ba}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$	BZN4	400°
		BZN5	500°
		BZN7	700°
		BZN9	900°

Com objetivo de analisar esta e outras características, as resinas foram analisadas por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier. Os óxidos foram caracterizados por difração de Raios-X, Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, Espectroscopia Raman e Microscopia eletrônica de varredura.

As condições operacionais destas técnicas são descritas a seguir.

4.7 Difrações de Raios-X

As amostras tiveram suas fases cristalinas e parâmetros de rede identificados por difração de raios-X. As amostras foram caracterizadas por um difratômetro da marca *PANalytical* com geometria espelho monocromador e radiação de cobalto com comprimento de onda ($1,78896\text{\AA}$); $2\theta:10^\circ-100^\circ$; *per timestep:79,05*; *fenda1/4*.

Para identificação do difratograma, foi utilizado o programa *X'PertHighScore Plus*.

4.8 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Para caracterização de materiais, observou-se ser mais útil a região entre 2,5 e 25 μm ($4000-400\text{ cm}^{-1}$).

A investigação das fases estruturais dos sistemas de perovskita foi realizada no espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), na região do infravermelho médio. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos com o uso de Espectrofotômetro marca SHIMADZU; os espectros foram obtidos na região de $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Para a coleta dos espectros no infravermelho, as amostras, juntamente com o sal de KBr, foram triturados em almofariz.

Após a constatação da região característica das amostras, utilizou-se o método deconvolução, que consiste no aumento de resolução do modo vibracional característico do composto. Nesse trabalho, foi utilizado o programa *Peak Fit* tendo

sido realizado as deconvoluções das amostras calcinadas nas temperaturas de 500°, 700° e 900°C.

4.9 Espectroscopia Raman

O espectro Raman foi obtido através de um Microscópio Raman Confocal modelo alpha300 SR®, da Witec. Um laser utilizado de Nd:YAG de 532 nm e potência máxima de 100 mW foi utilizado como excitação. O instrumento foi operado com lentes Nikon de 20X e 100X e focalização controlada por motor de passo de alta precisão com passo variável de 0,01 µm a 500 µm. O espectrômetro utilizado foi o modelo UHTS 300, com grade de 1800 ranhuras/mm, janela focal $>1150 \text{ cm}^{-1}$ e resolução $<0,9 \text{ cm}^{-1}$. Para a medição das amostras, foi utilizado tempo de aquisição de 45 segundos e 3 acumulações com a janela espectral centralizada em 730 cm^{-1} .

4.10 Microscopias Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura JOEL JSM 6360-LV, operando a 20Kv. As amostras foram fixadas em fita de carbono de dupla face, aderente a um suporte de ouro, tendo sido recobertas com carbono, empregando-se um dispositivo Bal-Tec MD20.

4.11 Ensaios Catalíticos

O motor diesel utilizado nesse trabalho foi da marca Yanmar Brasil NS812R, sendo que o combustível utilizado foi o diesel comercial B5, obtido em posto de combustível.

Para estudar o comportamento dos catalisadores frente à reação química através dos ensaios catalíticos, foi construído um sistema no qual onde os catalisadores preparados foram colocados. A mistura (gasosa) reacional, gases provenientes do escapamento do motor diesel, foi introduzida no leito catalítico com

o auxílio de um sistema construído em PVC e acoplado ao escapamento (Fig.10). As medidas de concentração dos gases foram realizadas em triplicata, introduzindo a sonda (sensor) do analisador (Figura 10) no sistema de recepção dos gases, localizado posteriormente ao leito catalítico.

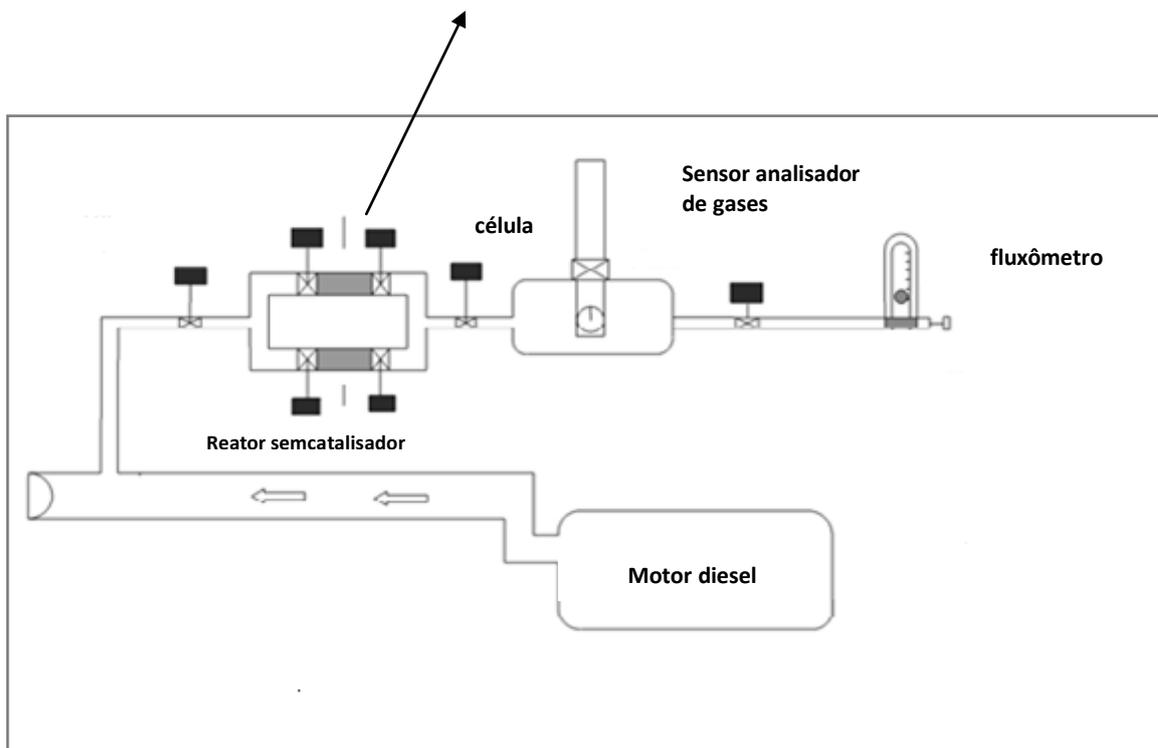


Figura 10 – Esquema usado para atividade catalítica



Figura 11 – Analisador de gases TEC-GA 12.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os catalisadores preparados foram caracterizados por difração de raios-X, Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier, Espectroscopia Raman e Microscopia eletrônica de varredura além de terem sido testados nas reações de conversão de NO_x e CO.

A seguir estão apresentados os resultados obtidos para a caracterização dos precursores poliméricos.

5.1 Precursores poliméricos

5.1.1 Infravermelho dos precursores poliméricos

As medidas utilizadas dos reagentes de partida para obtenção dos precursores estão mostradas no Capítulo 3. A caracterização química foi realizada por espectroscopia por transformada de Fourier para confirmar a formação do poliéster, identificando os principais grupos funcionais. As medidas foram efetuadas no intervalo de 4000-400 cm⁻¹ em pastilhas de KBr.

Na Tabela 6, estão expostas as principais frequências vibracionais encontradas na região do infravermelho para os precursores poliméricos de bário, cálcio, lantânio, nióbio, zinco, magnésio, ítrio, cálcio e lantânio e nas figuras 12 e 13 estão expostos os espectros de FTIR para os precursores dos metais citados.

Ressaltando que os mesmos modos foram observados no trabalho de TAVARES (2010), onde este reportou os principais modos vibracionais característicos para os precursores poliméricos de Bário, Cálcio e Magnésio.

Tabela 6 – Modos vibracionais encontrados nos precursores poliméricos

Número de onda(cm^{-1})	Tipo de vibração
3.500 e 3.350	Estiramento O-H
2.930 e 2.870	Estiramento C-H
1.720 -1750	Deformação axial assimétrica C=O
1630	Vibração C=O(éster)
1.310	Estiramento assimétrico C-H
1450	Estiramento assimétrico COO-
1080	Vibração C-OH(álcool primário)
1040	Estiramento simétrico C-O-C
1200 a 859	Vibrações axiais C-C
880	Estiramento C-O
500	Ligação metal/oxigênio

Nas análises de infravermelho podemos observar dois modos vibracionais característicos dos poliésteres, correspondendo respectivamente, ao estiramento assimétrico do ácido carboxílico e a vibração do C=O de um éster, características dos picos 1720 e 1630 cm^{-1} (Figuras 12 e 13).

Observamos também o aparecimento de uma banda larga em aproximadamente 3450 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao modo de estiramento O-H da água.

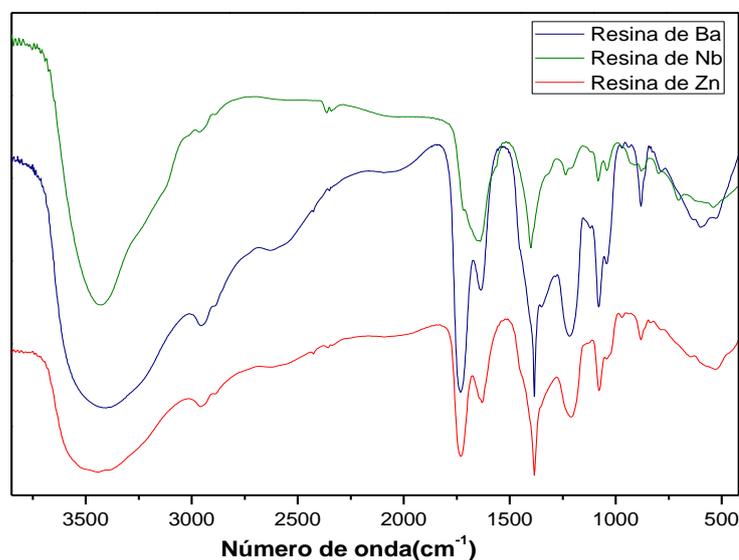


Figura 12 – Espectro de infravermelho do precursor polimérico de Bário, Níbio e Zinco

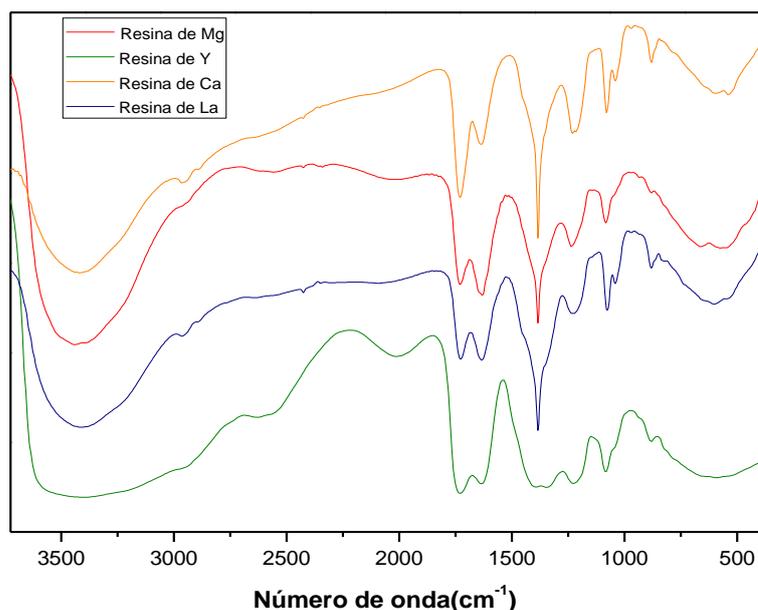


Figura 13 – Espectro de infravermelho dos precursores poliméricos de Magnésio, Ítrio, Cálcio e Lantânio

Muitos foram os impasses para obtenção do precursor de bário. Foi utilizado, como reagente de partida, o nitrato de bário. Para esse precursor polimérico, foi observada a formação de duas fases, sendo uma na forma precipitada depois de 24h de sua obtenção. Após essa etapa, procedeu-se a filtração, a análise gravimétrica e, finalmente à síntese do catalisador.

Observando que ocorria a precipitação no término da preparação do precursor polimérico de bário, outros métodos foram realizados, similarmente no trabalho de Lessing e Tai (1992) que realizaram um estudo sobre as possíveis rotas para síntese dos precursores poliméricos. Estes concluíram que a forma mais vantajosa de obter um precursor é a partir da reação de esterificação, ou seja, reagindo inicialmente o ácido cítrico e etilenoglicol. A etapa seguinte seria a adição da solução de nitrato. Após a realização desse método, observou-se que este não foi eficaz para amenizar a precipitação.

Foi realizado o método de precipitação utilizando do cloreto de bário. Inicialmente, adicionou-se hidróxido de amônio à solução de cloreto de bário, onde ocorrendo então a precipitação do hidróxido de bário. A dificuldade de realizar esse método está relacionado à etapa na qual foi retirado o cloreto presente, para isso foram feitos lavagens durante três dias, e não sendo possível sua retirada. A presença do cloreto foi observada pelo teste do nitrato de prata, ocorrendo à

formação do precipitado cloreto de prata (AgCl); com isso, optou-se por não usá-lo para obtenção do poliéster de bário.

Para obtenção do precursor polimérico de nióbio, inicialmente foi feita a precipitação de oxi-hidróxido de nióbio, baseado no trabalho de MAZON (1997), feita uma modificação do método original Pechini. A etapa de lavagem do precipitado e centrifugação não foi realizada nesse trabalho, sendo que essas etapas foram reportadas no trabalho de referência; apesar de não terem sido realizados, a obtenção foi eficaz. É importante ressaltar que a etapa de filtragem é muito importante, pois foi obtido o mesmo precursor, tendo ocorrido a precipitação de cristais não analisados.

Com base nesses resultados, pode-se considerar o etileno glicol como agente polimerizante. Portanto, o ensaio de espectroscopia na região do infravermelho confirma a formação dos precursores poliméricos, na qual todas as resinas obtidas apresentam-se límpidas, transparentes, levemente viscosas e solúveis em água.

5.1.2 Gravimetria dos precursores poliméricos

A caracterização dos precursores foi também realizada por gravimetria. Os resultados foram expressos em gramas do óxido dos metais por 100 gramas do precursor polimérico. Esses resultados foram utilizados para determinar a quantidade de precursor polimérico de cada cátion para a obtenção dos compostos com estequiometrias desejadas. A Tabela 7, expressa o valor do óxido encontrado após a gravimetria do precursor polimérico.

Tabela 7 – Gravimetria dos precursores poliméricos

Cátions	Valor (g_{óxido}/100g_{precursor})
Bário	2,72
Nióbio	10,61
Zinco	4,36
Magnésio	2,71
Ítrio	11,78
Cálcio	3,11
Lantânio	10,25

5.2 Análises das amostras

5.2.1 Difração de Raios-X

A formação de um sólido cristalino ou de um sólido amorfo depende da facilidade segundo a qual uma estrutura atômica aleatória no estado líquido pode se transformar em um estado ordenado durante o processo de solidificação.

Podemos relatar que um fator interessante, que deve ser levado em consideração é o método de obtenção dos catalisadores.

Os materiais foram submetidos à difração de Raios-X a fim de acompanhar a evolução térmica da fase cristalina (cinética de cristalização), logo após os tratamentos térmicos realizados por 2 horas a 400, 500, 700 e 900°C em atmosfera ambiente num forno mufla com controlador EDPCON-10P.

5.2.2.1 Caracterização do composto Ba_2YNbO_9

Nas amostras contendo Ba, Y e Nb nos compostos BYN_4 e BYN_5 , não se observou a formação da fase cristalina envolvendo a perovskita correspondente. Temos a formação de $BaCO_3$, de acordo com a ficha JCPDS (00-005-0378). A partir de 700°C, observou-se a formação da perovskita de Ba_2YNbO_6 na presença de fase secundária ($BaCO_3$), tornando-se menos intensa na temperatura de 900°C compatível com o aumento da intensidade do pico referente a perovskita de BYN . O sistema cristalino identificado está de acordo com a ficha ICSD (172326) pertencente ao sistema cúbico do grupo espacial $Fm\bar{3}m$.

É importante notar no difratograma da amostra a 900°C que os picos de BYN possui uma intensidade relativa maior se comparada às intensidades da fase secundária, indicando que, apesar de não formar uma cerâmica pura (monofásica), a fase perovskita está em maior proporção (Figura 14).

Como já foi dito anteriormente, o primeiro indicativo para verificação da perfeição dos óxidos do tipo perovskita é o fator de tolerância que quantificará o desvio estrutural em relação à perovskita ideal, do grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (cúbica).

Foi realizado o cálculo para o raio de ítrio igual a 0,930Å, tendo um valor de 0,9846 Å.

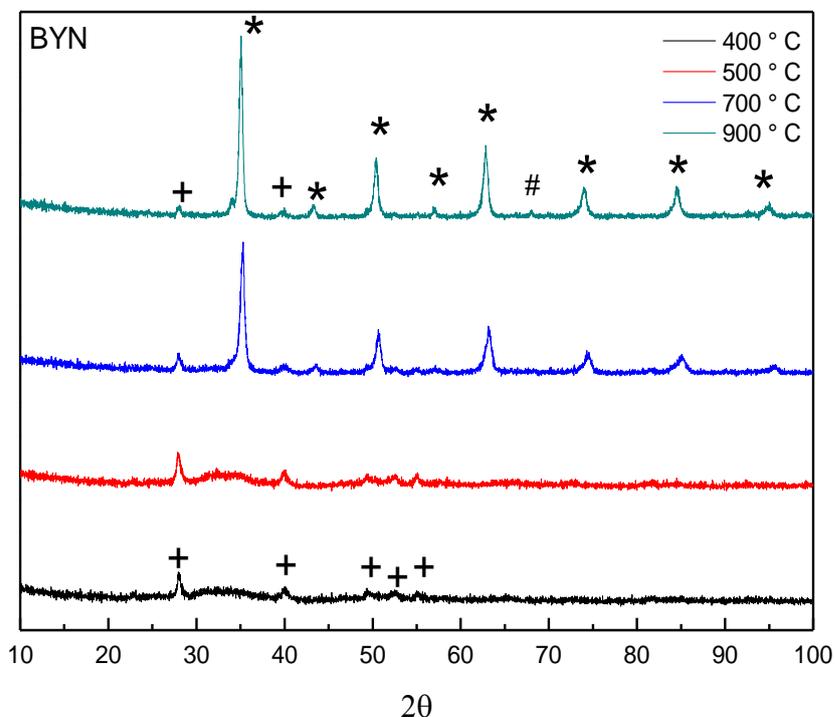


Figura 14 – Difratoogramas de Raios-X do BYN

Comparando-se esse resultado com o obtido no trabalho desenvolvido por Gregora et al. (1995), o fator obtido por este foi 0,984 Å, mostrando que os octaedros de NbO_6 e YO_6 estão ligeiramente inclinados. Ressaltando que o mesmo valor foi obtido no trabalho de Khalam et al. (2006), para um raio iônico do ítrio em torno de 0,900 Å.

Muitos fatores devem ser levados em consideração em relação à formação da estrutura cristalina, sendo um desses a temperatura, uma vez que esta será o fator predominante na cinética de obtenção da estrutura perovskita ideal. Abaixo da temperatura de alta simetria (isto é, simetria cúbica) outros fatores são responsáveis pelas distorções octaedrais, a saber, notadamente o efeito *Jahn-Teller*. Na família das perovskitas, esse feito ocorre com os íons do sítio B, ocupando os octaedros, sendo responsável pelas distorções daqueles com o íon nióbio (NASCIMENTO, 2007).

Alguns trabalhos já caracterizaram precisamente as estruturas dos compostos do tipo Ba_2YNbO_6 , como enfatizado por Dias et al. (2008), que

observaram essa perovskita pelo método de hidrotermal assistido por microondas e tratadas em quatro temperaturas diferentes (800°C, 1000°C, 1200°C e 1600°C). Os autores concluíram que a perovskita tratada em uma temperatura inferior a 1600°C sofre uma distorção para o sistema triclinico ($P\bar{1}$ ou C_i^1). Acima de 1600°C a distorção sofrida gera uma estrutura cuja simetria é tetragonal ($I4/m$ ou C_{4h}^5).

5.2.2.2 Caracterização do composto Ba_2LaNbO_9

Nas amostras contendo Ba, La e Nb, na temperatura abaixo de 500°C, não se observou a formação da perovskita de Ba_2LaNbO_6 , ocorrendo a partir de 700°C, de acordo com a ficha ICSD (172403) na presença da fase secundária de $BaCO_3$ (JCPDS 00-005-0378). Na temperatura de 900°C identificou-se a definição dos picos principais, acompanhada de um aumento da fase correspondente à perovskita, de acordo com as análises obtidas pela ficha cristalográfica para Ba_2LaNbO_6 que pertence ao sistema cristalino monoclinico ($C2/m$).

Observando o gráfico de DRX, temos uma divisão do pico entre 45° e 50° além da presença de alguns picos em torno de 36° e 33°, que inclui a possibilidade de uma estrutura monoclinica (Figura 15). No trabalho desenvolvido por Khalam et al. (2006), os autores observaram o mesmo comportamento das perovskitas estudadas, atribuindo a elas um sistema cristalino monoclinico.

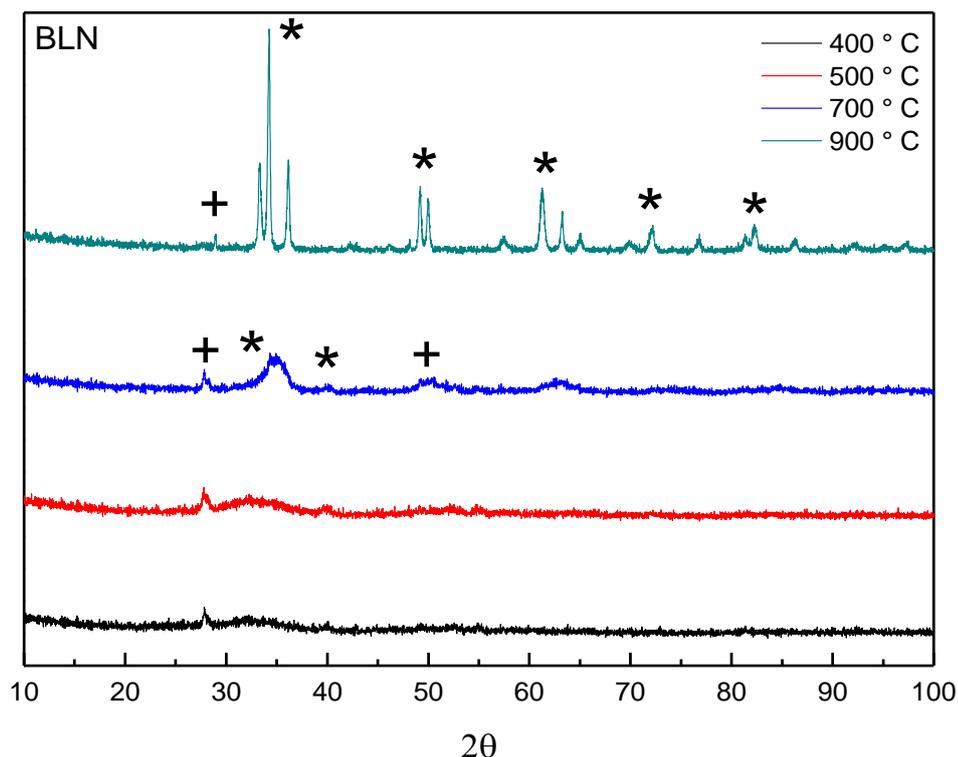


Figura 15 – Difratoformas de Raios-X do BLN

Para demonstrar o desvio da estrutura, também foi realizado o cálculo do fator de tolerância para essa amostra. O fator de tolerância encontrado foi de 0,943 para um raio iônico do lantânio de 1,15Å. Khalam et al. (2006) encontraram um fator de tolerância de 0.95633, utilizando um raio iônico do lantânio de 1,032 Å. Ressaltamos aqui que o fator de tolerância não é um indicativo suficiente para definir a estabilidade octaédrica, uma vez que os cátions A e B devem ser estáveis na coordenação dodecaédrica e octaédrica, respectivamente.

5.2.2.3 Caracterização do composto $Ba_3MgNb_2O_9$

Em relação ao composto que contém Ba, Mg e Nb, o início da formação do óxido ocorreu na temperatura de 500°C, sendo que a 400° não foi observada a formação do composto. Vale ressaltar que a fase principal é acompanhada da presença de fase secundária de $BaCO_3$, segundo a ficha 01-071-2394.

Foi possível identificar que os picos mais intensos do difratograma corresponderem ao $Ba_3MgNb_2O_9$ na sua fase ordenada pertencente ao sistema

trigonal de simetria $P - 3m1 (D_{3d}^3)$, de acordo com a ficha ICSD (163554) (Figura 16).

No tratamento a 700°C, temos um aumento do teor da fase da perovskita. É importante salientar a evolução dos picos identificados nesta temperatura com a letra γ que são correspondentes à supercélula ordenada da estrutura trigonal supracitada. Na temperatura de calcinação de 900°C, foi obtida a perovskita com maior quantidade de fase principal.

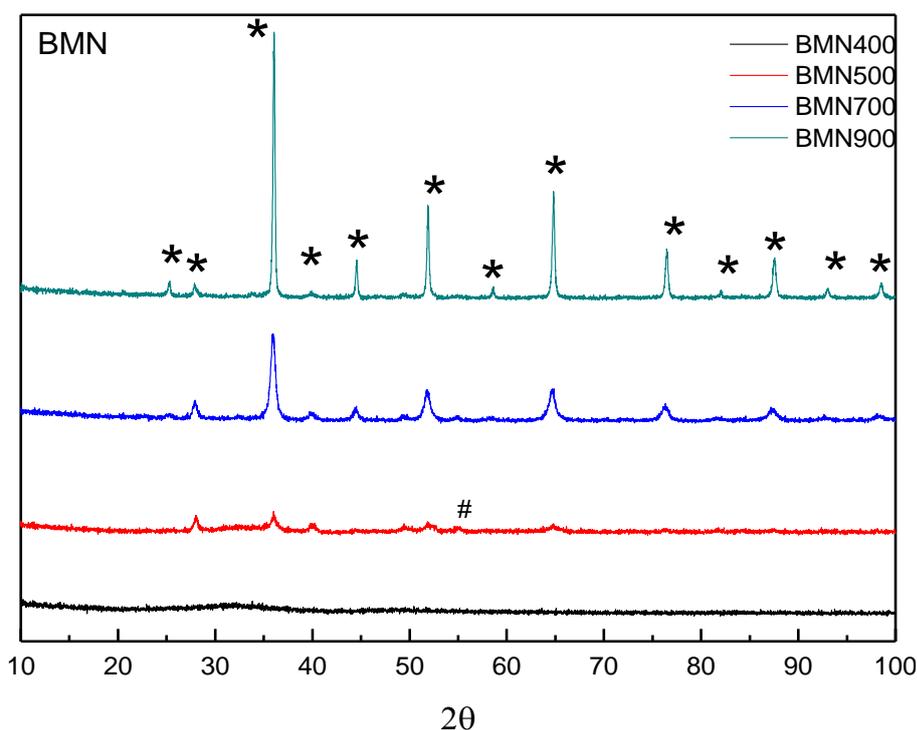


Figura 16 – Difractogramas de Raios-X do BMN

No trabalho reportado por Tian et al. (2009), obtido a nanopartícula de Ba₃MgNb₂O₉ a partir do método de combustão, e tendo sido também feitas as caracterizações. As calcinações realizadas nesse trabalho consistiram em 700°C e 800°C, sendo que a 700°C não ocorreu à formação da fase, uma vez que picos correspondentes a BaCO₃ indica a natureza amorfa do pó obtido. Ocorrendo a formação da fase BMN apenas a 800°C.

5.2.2.4 Caracterização do composto Ba₃CaNb₂O₉

Foi possível observar que nessas amostras o tratamento feito a 400 e 500°C não ocorre a formação da fase principal, tendo sido somente detectada o BaCO₃ a 500C.

A formação da perovskita BCN inicia-se a temperatura de 700°C, tornando-se mais cristalina a 900°C. Para esse composto, foi utilizada a ficha de identificação ICSD (162758) correspondente ao sistema cristalino trigonal pertencente ao grupo espacial $P - 3m1 (D_{3d}^3)$. Observou-se a evolução de dois picos no intervalo angular de 20° a 30° correspondentes à reflexão da supercélula, identificados como a reflexão da superestrutura do ordenamento dos íons Ca/Nb nos sítios B'/B'' (Figura 17).

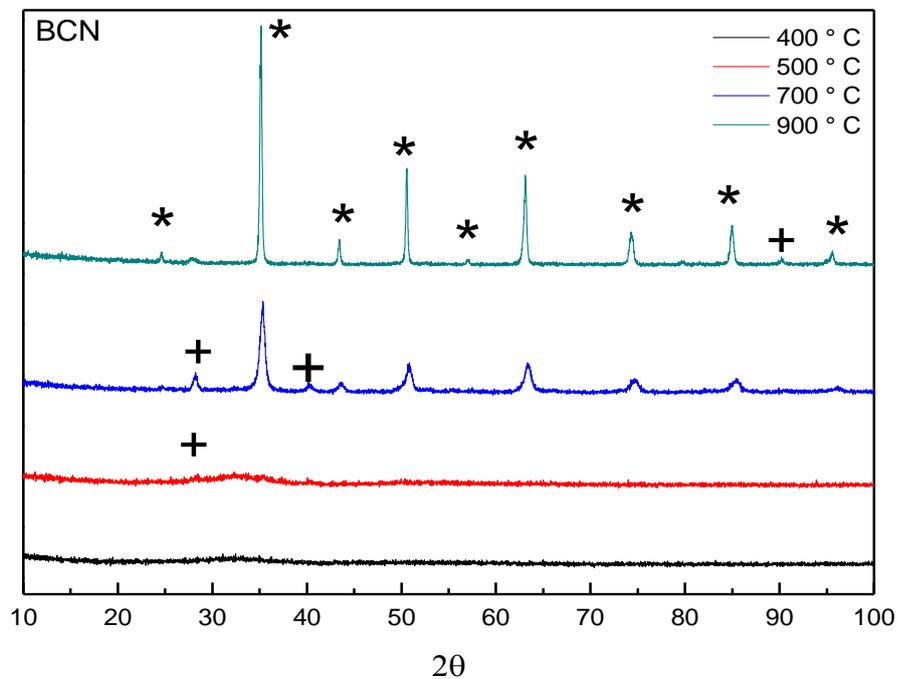


Figura 17 – Difratoformasde Raios-X do BCN

5.2.2.5 Caracterização do composto Ba₃ZnNb₂O₉

Os difratogramas das amostras da perovskita BZN estão apresentados na Figura 18. A amostra calcinada a 400°C mostrou-se amorfa, algo semelhante ocorreu para aquela calcinada a 500°C. À medida que ocorre o aumento da

temperatura, observou-se à formação das fases de $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$, bem como a presença de um composto secundário, no caso o BaCO_3 .

Sert et al. (2009) realizaram a síntese da perovskita de $\text{Ba}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$ pelo método do gel-citrato, sendo que o composto passou por rampas controladas de calcinação de 500 a 1200°C, obtendo o composto de fase única somente nesta última temperatura. No mesmo trabalho, foi identificado a fase BaCO_3 , formado pela reação entre o íons Ba^{+2} com o gases CO_2 e CO , derivados da decomposição do ácido cítrico.

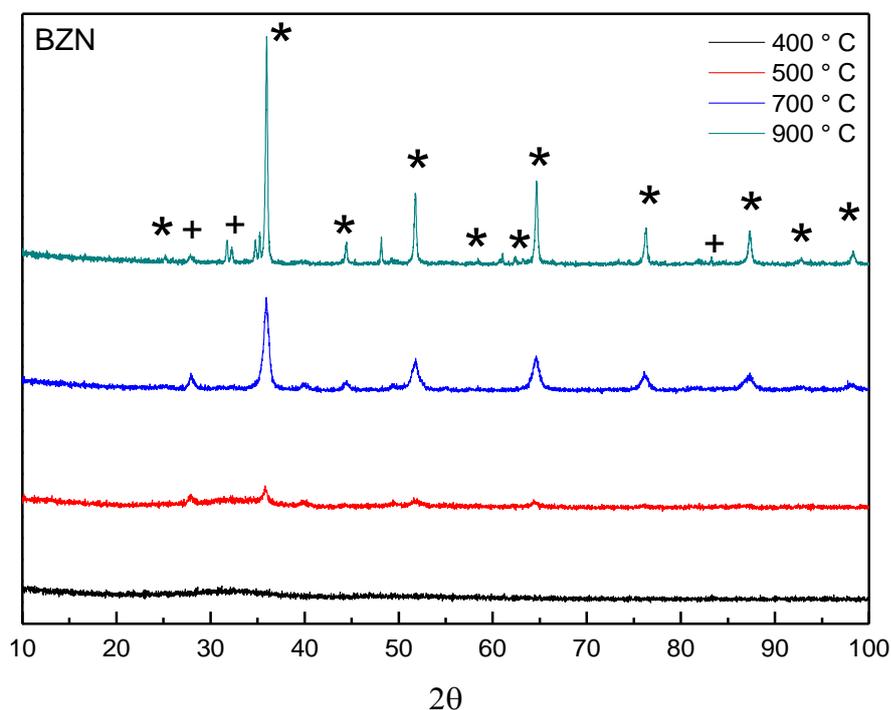


Figura 18 – Difratogramas de Raios-X do BZN

É importante notar na Figura 18 que a intensidade dos picos do difratograma do BZN9 é maior, indicando que, apesar de não ter se formado um cristal puro, de única fase, a fase BZN está em maior quantidade relativa. Foi observado, através dos picos, que a fase correspondente ao BZN pertence ao sistema cristalino trigonal do grupo espacial $P - 3m1 (D_{3d}^3)$, referente à ficha de identificação ICSD (157044).

Na Tabela 8 estão os fatores de tolerância para as amostras do tipo $\text{Ba}_3\text{B}'\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($\text{B}' = \text{Mg}, \text{Ca}$ e Zn). Pelos valores obtidos, pode-se observar que todos

os fatores estiveram abaixo da unidade, demonstrando um desvio da estrutura em relação à perovskita ideal (cúbica).

Tabela 8 – Fator de tolerância para amostra de $Ba_3B'Nb_2O_9$

Composto	Raio iônico B'	Fator de tolerância
$Ba_3MgNb_2O_9$	Mg 0,65 Å	0,98
$Ba_3CaNb_2O_9$	Ca 0,99 Å	0,94
$Ba_3ZnNb_2O_9$	Zn 0,74 Å	0,97

5.3 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier dos niobatos

Nos compostos estudados neste trabalho é esperado que ocorra alternância dos sítios B, visto que são empregados em diferentes estequiometrias: Ba_2YNbO_6 , Ba_2LaNbO_6 , $Ba_3MgNb_2O_9$, $Ba_3CaNb_2O_9$ e $Ba_3ZnNb_2O_9$.

Em uma estrutura de perovskita cúbica, teremos dois modos vibracionais característicos: modo *stretching* que ocorre em altas frequências, com átomos de oxigênio deslocando-se em direções opostas ao átomo do centro da estrutura (os átomos na molécula se movem em relação aos demais, variando o comprimento da ligação), e o modo vibracional *bending*, que ocorre em baixas frequências, no qual dos seis átomos de O, dois deslocam-se junto com o átomo central e os outros quatro o fazem em sentido oposto (PAES, 2006).

Uma vez que os cátions B e B' estão presentes como octaedros de construção $B'O_6$ e BO_6 , fortes vibrações de ligações entre eles devem ser esperadas. As ligações das unidades B'-O e B-O são inquestionavelmente mais fortes do que as ligações A-O dodecoordenadas. Como sabido, quanto mais forte a ligação (rígida), maior o comprimento de onda de vibração.

A complexidade em estudar o comportamento vibracional desses materiais está no fato de possuir metais com carga e tamanho diferentes. Outro fator a ser analisado é a perda da simetria que, apesar desta, os materiais tendem a serem bem semelhantes, mostrando sempre dois fortes e bem definidos modos vibracionais (ARACELI; BARAH, 2003). Logo, nessa estrutura de perovskita, têm-se

o poliedros (octaedros e dodecaedros) formados por diferentes metais, aumentando a complexidade da estrutura.

Em uma estrutura tipo perovskita, o modo principal a 450 cm^{-1} pode ser atribuído às vibrações assimétricas de estiramento dos octaedros BO_6 , enquanto que o modo em comprimento de onda em torno de 650 cm^{-1} é associado às vibrações assimétricas de estiramento desses octaedros (LIMA, 2008).

A seguir os espectros de infravermelho por transformada de Fourier das perovskitas de $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6$, Ba_2YNbO_6 e $\text{Ba}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$. O espectro foram obtidos e apresentando uma banda de absorção entre 800 a 450 cm^{-1} , dentro da região do infravermelho médio (4000 a 400 cm^{-1}).

5.3.1 Caracterização do composto Ba_2YNbO_6

Inicialmente, obteve-se o espectro infravermelho para amostra contendo Ba, Y e Nb, apresentado na Figura 19. Foi observado o modo vibracional correspondentes a 1610 cm^{-1} na perovskita pré-calcinada a 400°C . Segundo Alves (2007), tal vibração é devido à presença dos grupos carboxilas derivado do ácido cítrico, ou seja, está relacionada ao estiramento COO^- em complexos unidentados. Esta banda diminui com o aumento da temperatura de calcinação. Foi reportada a presença do modo em torno de 2250 - 2390 cm^{-1} , a qual equivale à presença de CO_2 , principalmente nas menores temperaturas (400°C e 500°C), aparecendo com maior intensidade.

Conforme o trabalho realizado por Lima (2008), os modos nessa região são associados à adsorção do CO_2 atmosférico. Para os modos correspondentes à frequência de 1440 cm^{-1} , esta vibração equivale a presença de carbonato; este também foi verificado na análise de difração de raios-X, na forma de BaCO_3 . Observou-se a dificuldade de eliminação de carbonato de bário, pois mesmo com o aumento da temperatura de calcinação este ainda encontrou-se presente no material obtido.

Nesse espectro, podemos observar a presença de um modo vibracional característico e que possui sua intensidade bem definida à medida que a temperatura de calcinação aumenta. Encontra-se aproximadamente em torno de 800

a 450 cm^{-1} representando a vibração *stretching* do octaedro. Para uma melhor análise, foi realizada a deconvolução desse intervalo. O espectro observado na temperatura de 900°C apresenta o modo entre 450 e 500 cm^{-1} , que está relacionado ao estiramento assimétrico da ligação Nb-O. A frequência de $655,71\text{ cm}^{-1}$ equivale ao estiramento simétrico O-Nb-O.

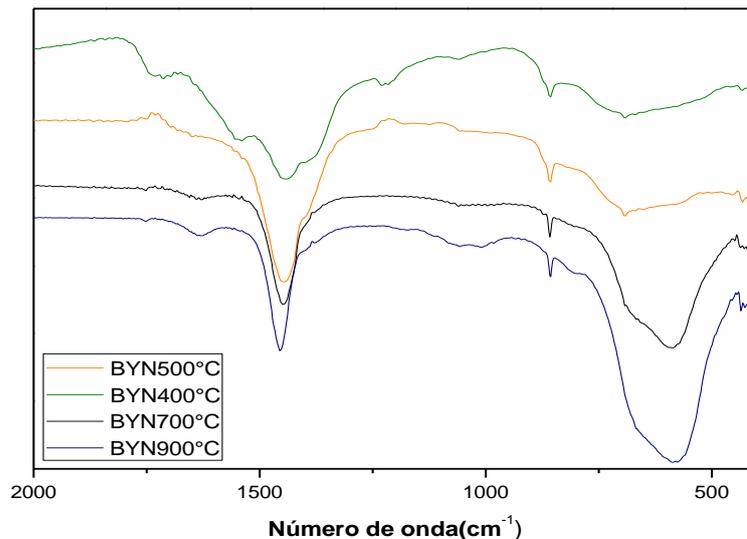


Figura 19 – Espectro de infravermelho da amostra Ba,Y e Nb.

Ao realizar a deconvolução da amostra na temperatura de 700°C , foram observados dois modos bem expressivos, como observado no anexo I, à medida que houve um aumento da temperatura para 900°C , ocorreu um deslocamento para uma frequência de vibração menor. Isso pode ser ou não um indicativo para mudança de fase, considerando que a redução da frequência pode estar relacionada com mudanças nas ligações do octaedro NbO_6 da estrutura. Um dos fatores que se deve levar em consideração na obtenção das perovskitas é a presença do efeito *Jahn Teller* que ocorre principalmente nos octaedros formados pelo nióbio, sendo que este tende a ser eliminado com o aumento da temperatura.

5.3.2 Caracterização do composto $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6$

Na Figura 20 têm-se o espectro de $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6$, esse composto também pertence à perovskita de $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$. Onde ocorre a alternância dos octaedros do LaO_6

e NbO₆, sendo que há um domínio espectroscópico do octaedro ao qual pertence o nióbio.

Observamos um comportamento bem semelhante na temperatura de 400 e 500°C em relação ao modo principal, mostrando que a estrutura encontra-se amorfa. Outro fator a ser observado é a banda característica do carbonato, tendo uma diminuição a 900°C, mostrando que o resultado está de acordo com difratograma obtido, onde foi observada uma diminuição da intensidade com aumento da temperatura. Pelas análises do difratograma a formação da fase cristalina ocorre somente a 700°C, o que foi visivelmente comprovado os modos vibracionais do espectro obtido. Observou-se que ocorre uma maior definição do modo em torno de 400 a 800 cm⁻¹ à medida que ocorreu o aumento da temperatura do tratamento térmico. Para uma análise mais detalhada, foi obtida a deconvolução do sistema como observado no anexo I.

Os modos identificados pela deconvolução estão em torno de 502 cm⁻¹ relacionado ao estiramento assimétrico Nb-O. A frequência de 678,12 cm⁻¹ foi atribuído a estiramento simétrico O-Nb-O. É importante observar modo em torno de 638,58 cm⁻¹, atribuído ao modo assimétrico.

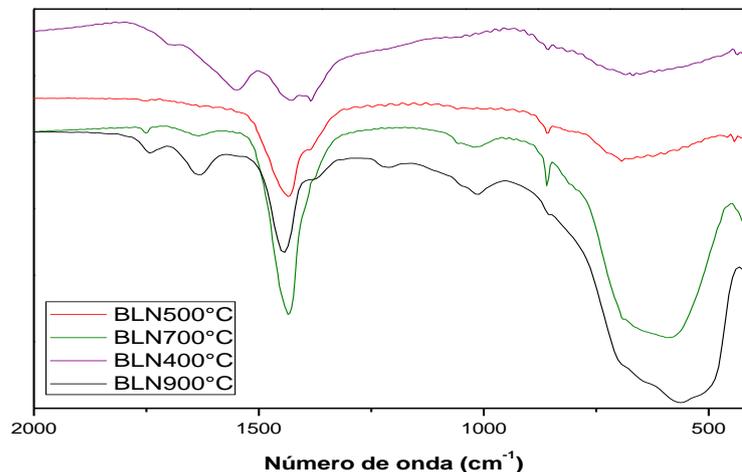


Figura 20 – Espectro de infravermelho da amostra contendo Ba, La e Nb

O primeiro fator a ser observado é o modo vibracional em torno de 502 cm⁻¹ para a calcinação de 900°C, atribuído ao modo de estiramento assimétrico Nb-O, o que não é observado na temperatura de 700°C. Esse mesmo modo é reportado no trabalho de Tanner et al. (2009), que realizaram um estudo vibracional

da perovskita de $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6$ e observaram o modo em torno de 507 cm^{-1} para a perovskita cúbica.

Em relação aos deslocamentos dos modos para uma frequência menor de vibração, quando ocorre um aumento da temperatura, pode-se considerar que inicialmente, calcinação na temperatura de 700°C , têm-se ligações curtas e longas. Essas ligações vibram normalmente em diferentes frequências. O aumento da temperatura de calcinação equivale aumentar a difusão dos íons que pode modificar a distância interatômica. Logo, ao calcinar na temperatura de 900°C , pode ter ocorrido encurtamento das ligações pertencentes ao octaedro. Observando o modo em torno de 502 cm^{-1} (na temperatura 900°C), este mesmo modo não aparece na temperatura inferior, o que indica que a 700°C esta tenha vibrado em uma frequência menor não, aparecendo no intervalo estudado. Convém ressaltar que no decorrer do tratamento térmico não há variação de massa dos íons, que é diretamente relacionada com a frequência de vibração.

Barbero et al. (2006) que obtiveram a perovskita de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ pelo método citrato e estudaram a oxidação total de compostos orgânicos voláteis, utilizando este composto como catalisador. Os autores realizaram as análises de espectroscopia de infravermelho onde mostra que a região em torno de $250\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ esteve associada ao modo *stretching* La(III)-O.

5.3.3 Caracterização do composto $\text{Ba}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$

Para essas amostras, a análise de infravermelho revelou a presença do intervalo característico das perovskitas obtidas, nos intervalos de $500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ (Figura 21). Como se pode observar pela deconvolução na temperatura de 900°C , no intervalo entre 450 e 550 cm^{-1} foram encontrados dois modos vibracionais, em 510 e 500 cm^{-1} , atribuídos ao estiramento assimétrico Nb-O. Foi observado um modo em torno de 695 cm^{-1} relacionado ao estiramento simétrico da ligação O-Nb-O. Outro modo analisado é o modo em torno de 621 cm^{-1} , que atribuído a ligação Nb-O. Este modo esteve relacionado à vibração dos octaedros moderadamente distorcidos.

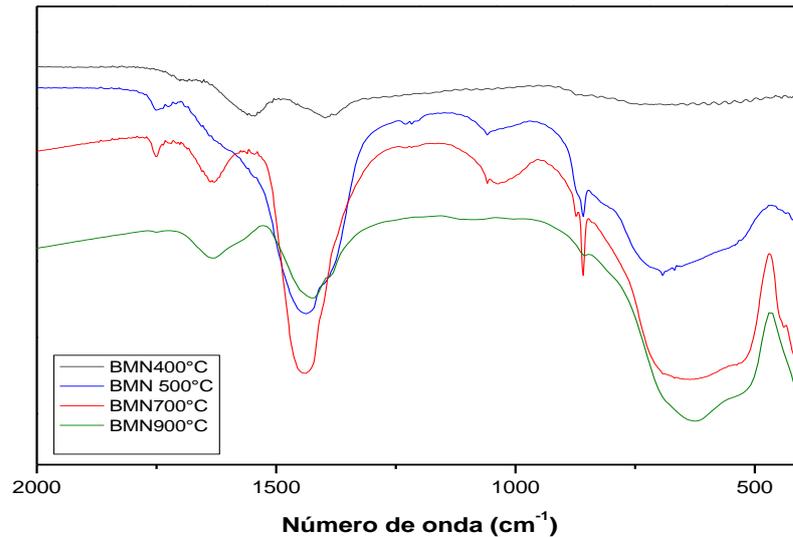


Figura 21 – Espectro de infravermelho da amostra contendo Ba, Mg e Nb

5.3.4 Caracterização do composto $Ba_3CaNb_2O_9$

Para as amostras de $Ba_3CaNb_2O_9$, foram reportados os mesmos modos verificados nos outros compostos, principalmente para os modos relacionados ao carbonato, além do modo metal oxigênio entre $500-800\text{ cm}^{-1}$. É importante ressaltar que o $Ba_2CaNb_3O_9$, encontra-se nos compostos onde temos a alternância do sítio B, pois o íon Ca pode ocupar tanto a posição do A ou B, considerando que o raio iônico tende a mudar de acordo com a mudança do número de coordenação ($R_{Ca^{+2}}=0,134\text{nm}$, $C=12$; $R_{Ca^{+2}}=0,100\text{nm}$, $C=6$) (DENG, et al., 2009).

Observando a Figura 22, no qual temos o modo vibracional que foi reportado para as perovskitas acima, ou seja, a banda relacionada ao octaedro NbO_6 , onde observamos um aumento de intensidade à medida que aumentamos a temperatura de tratamento. Este modo não pertencente à ligação CaO, sendo que esta irá vibrar em frequências menores. Como ressaltado no trabalho de Gravina (2009), no qual foi estudada a caracterização cristaloquímica de minerais ricos em titânio, realizou-se a análise de infravermelho contendo cálcio, sendo que a ligação Ca-O foi observada na região do infravermelho distante nas frequências de 401 , 292 e 288 cm^{-1} que são características para Ca-O. Esses mesmos modos vibracionais não puderam ser verificados, pois a região usada nesse trabalho limitou-se à região do infravermelho médio.

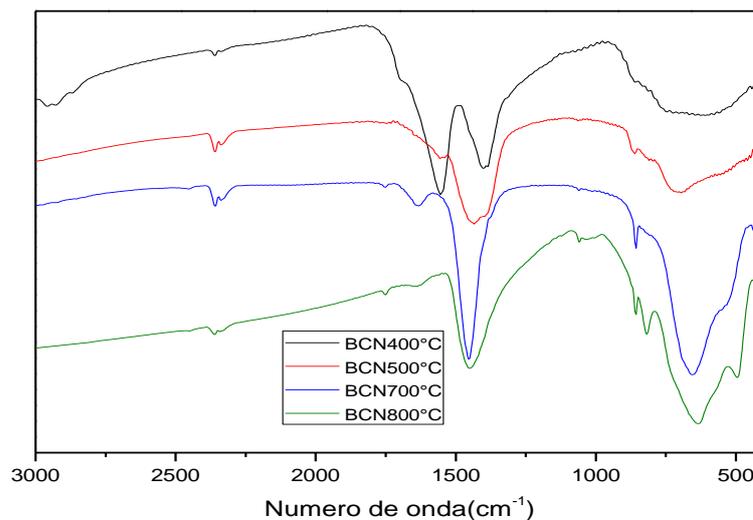


Figura 22 – Espectro de infravermelho da amostra contendo Ba, Ca e Nb

5.3.5 Caracterização do composto Ba₃ZnNb₂O₉

Nas amostras de Ba₃ZnNb₂O₉, também em sua estrutura ocorreu uma alternância dos cátions B em seus sítios. Verificando seus espectros observou-se que os mesmos tiveram comportamento semelhante ao BYN, obtendo praticamente os mesmos modos vibracionais como observado na Figura 23.

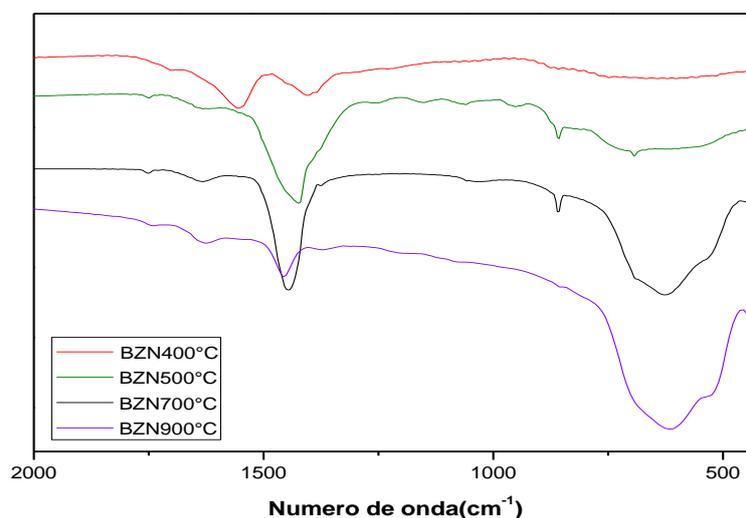


Figura 23 – Espectro de infravermelho da amostra contendo Ba, Zn e Nb

Sert al.(2009) obtendo o composto de Ba₃ZnNb₂O₉, porém com diferente método de síntese, observaram bandas atribuídas ao grupo carboxílico e também a carbonatos. Outra banda importante encontrada em seu espectro esteve na região

em torno de 680 e 600 cm^{-1} atribuídas ao metal-oxigênio bem definidas quando calcinado em alta temperatura. Outra banda de absorção característica é a do metal-oxigênio a 800 cm^{-1} .

5.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman vem sendo utilizada como uma análise complementar em relação à espectroscopia do infravermelho e tem sido amplamente utilizada para se obter informações estruturais de materiais semicondutores, tais como composição e evolução das fases observadas.

As regras de seleção para espalhamento são controladas por arranjos de curto alcance. Estes espectros dependem das massas de todos os átomos, seus arranjos geométricos e a força dos modos vibracionais. Amostras mais ordenadas têm os modos mais estreitos e intensos no espectro Raman.

5.4.1 Caracterização do composto Ba_2YNbO_6

De acordo com o resultado obtido nas análises de difração de raios-X, esses compostos pertencem, segundo a ficha cristalográfica nº172326, a uma estrutura de simetria cúbica ($Fm\bar{3}m$). Segundo os estudos realizados por Moreira et al. (2007), ao realizar um estudo da perovskita do tipo $\text{AB}_{1/2}\text{B}'_{1/2}\text{O}_3$ para perovskitas cúbicas, o resultado da análise e do grupo fatorial mostrou 4 modos ativos Raman (A_g, E_g, F_{2g}) e quatro modos são ativos no infravermelho (F_{1u}).

Na Figura 24 têm-se o modo vibracional F_{2g} em torno de 150 e 390 cm^{-1} , além do desenvolvimento do modo E_g , em torno de 700 cm^{-1} .

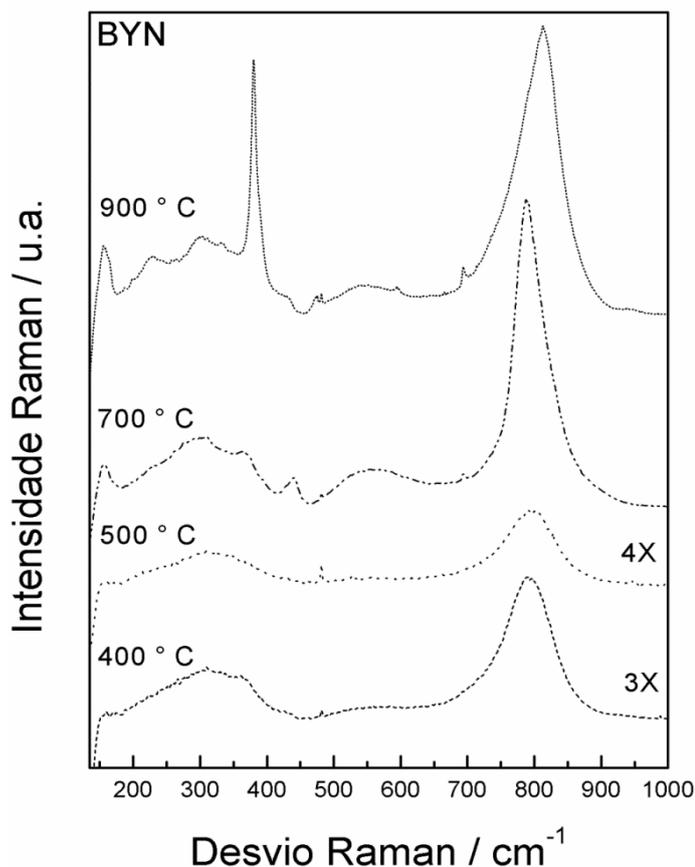


Figura 24 – Espectro Raman para amostra de BYN

Pode-se observar a evolução do fônon na faixa de 700 a 900 cm^{-1} , devido o aumento da temperatura de calcinação, essa faixa esteve relacionada com as vibrações dos oxigênios octaedral dos cátions Y/Nb. A banda em torno de 814 cm^{-1} , na temperatura de 900°C, está relacionada ao modo A_{1g} (alongamento totalmente simétrico do octaedro NbO_6 , (DIAS et al., 2008). Considerando a calcinação de 700°C, este modo desloca-se para uma menor frequência (794 cm^{-1}).

Ao realizar um ajuste matemático, foi verificada a presença de um total de quatro modos vibracionais. Vale ressaltar que a leitura ocorreu em um intervalo de 1000-137 cm^{-1} , não sendo possível obter as análises abaixo de 137 cm^{-1} . A presença desses quatro modos vibracionais contradiz a idéia de uma perovskita tetragonal, na qual são previstos nove modos Raman (A_g, B_g, E_g) e 9 no infravermelho (A_u, B_u) para este composto.

Outros trabalhos também realizaram a síntese desses compostos e estudaram seu comportamento Raman. Dias et al. (2008) ao realizar um estudo da espectroscopia Raman na perovskita de Ba_2YNbO_6 para estabelece sua real

estrutura, demonstraram que os resultados atribuídos a este composto pela difração de raios-x estava equivocado; pelos resultados de Raman, observou que as perovskitas tratadas na temperatura de 800°, 1000° e 1200°C pertencem ao sistema cristalino triclinico, sendo esperado para este um total de 12 modos vibracionais. Enquanto que a alta simetria poderia ser alcançada somente a temperatura de 1600°C obtendo um composto tetragonal esperado com um total de 9 modos vibracionais. Esses resultados foram confirmados por Khalam et al. (2006), neste trabalho, se fez o tratamento entre 1575-1600°C. As perovskitas estudadas foram Ba₂LaNbO₆ e Ba₂YNbO₆, esperado 9 modos Raman (A_g, B_g, E_g) e 9 bandas no infravermelho (A_u, B_u) para este composto.

5.4.2 Caracterização do composto Ba₂LaNbO₆

Para perovskita de BLN, segundo as análises de DRX, foi reportada a ficha JCPDS n° 00-037-0856. O composto estudado pertence ao sistema cristalino monoclinico. Para uma estrutura monoclinica, foi encontrada a seguinte representação irreduzível (KHALAM et al., 2006):

$$12A_g + 12B_g + 18A_u + 18B_u$$

Os modos g gerade são os modos ativos no Raman, enquanto que os modos u são ativos no infravermelho. Assim, são esperados 24 modos vibracionais ativos no Raman. Na Figura 25 temos o espectro Raman da amostra de BLN, na qual se percebeu que os modos tornam-se mais definidos à medida que se aumenta a temperatura de cristalização, indicando uma organização a curto alcance, a presença do modo característico em torno de 800 cm⁻¹ corresponde à vibração A_{1g}(O).

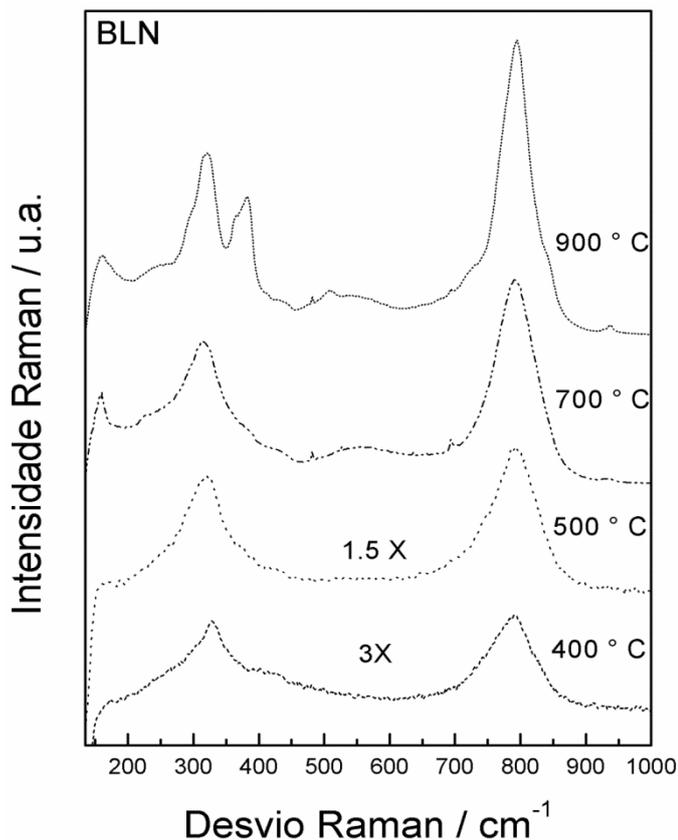


Figura 25 – Espectro Raman para amostra de BLN

5.4.3 Amostras com estequiometria $Ba_3BB'_2O_9$

Para essa estrutura, a representação e vibração da rede podem ser obtidas pelo grupo fator de análise, com base nos sítios Wyckoff, onde 9 vibrações são ativos no Raman e 16 ativos no infravermelho para a amostra de $Ba_3B'Nb_2O_9$ (CHEN et al., 2009). A Tabela 9 mostra os modos vibracionais ativos no Raman e no infravermelho obtido para essa amostra.

Tabela 9 – Modos vibracionais para perovskita $Ba_3BB'_2O_9$

Modos		
Ba	$A_{1g}+2A_{2u}+E_g + 2E_u$	Modo silencioso
B'	$A_{2u}+E_u$	$2A_{1u}+A_{2g}$
Nb'	$A_{1g}+A_{2u}+E_g + E_u$	Modo acústico
O	$A_{1g}+2A_{1u}+A_{2g}+4A_{2u}+3E_g + 6E_u$	$A_{2u} + E_u$
	$A_{1g}+2A_{2u}+E_g + 2E_u$	Modo silencioso
T	Raman ativo	IR-ativo
	$A_{1g}+5E_g$	$7 A_{2u} +9E_u$

5.4.4 Caracterização do composto $\text{Ba}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$

A Figura 26 mostra os espectros de $\text{Ba}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$, na qual o modo característico em torno de 318 cm^{-1} é atribuído ao $E_g(\text{Nb})$. A banda relacionada ao $E_g(\text{Nb})$ aparece em uma frequência de 385 cm^{-1} , e em relação ao $A_{1g}(\text{O})$, em 440 cm^{-1} . O modo mais forte está entre 750 cm^{-1} e 850 cm^{-1} , após feita a deconvolução, onde temos dois modos característicos. Segundo Moreira et al. (2007) o modo em torno de $783,28\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuído ao Ba_2O e o modo em $791,87\text{ cm}^{-1}$ está relacionado ao Mg (2d), sendo que no trabalho realizado por esses autores foram obtidos os mesmo modos vibracionais, porém na frequência de $780,7$ e $794,4\text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

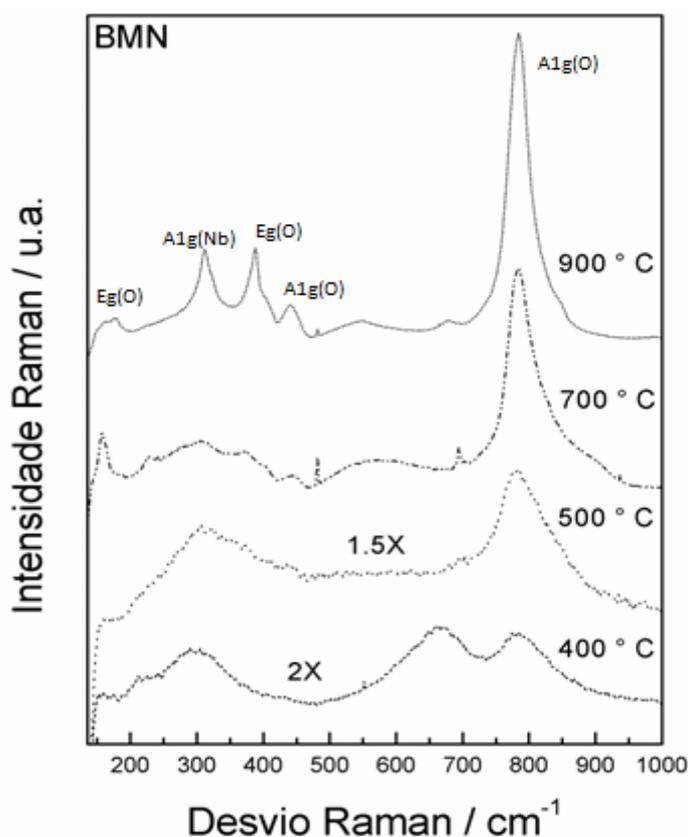


Figura 26 – Espectro Raman para amostra de BMN

5.4.5 Caracterização do composto $Ba_3CaNb_2O_9$

De acordo com os estudos anteriores do óxido tipo perovskita para ordem 1:2, esse composto pertence ao sistema cristalino trigonal (grupo espacial $P - 3m1$ (D_{3d}^3)). A Figura 27 mostra o espectro Raman da cerâmica $Ba_3CaNb_2O_9$. Entre os modos esperados, foram identificadas quatro vibrações características. Inicialmente, foram observados bandas associadas com a vibração interna do oxigênio do octaedro em 360 cm^{-1} e 410 cm^{-1} são $A_{1g}(O)$ e $2E_g(O)$. A banda entre 200 cm^{-1} e 320 cm^{-1} pode estar relacionada a $A_{1g}(Nb)$. O fônon em torno 800 cm^{-1} está relacionada ao modo *stretching* para oxigênio do octaedro $A_{1g}(O)$ reportado na Figura 28.

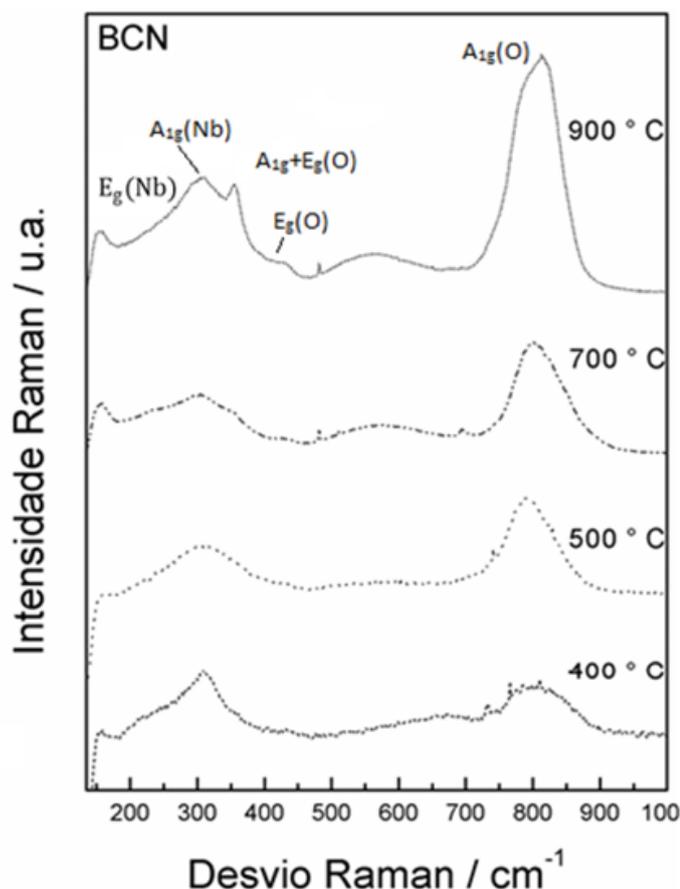


Figura 27–Espectro Raman para amostra contendo Ba, Ca e Nb

O modo vibracional relativamente grande pode ser atribuído à existência de dois octaedros. Pela deconvolução mostrada na Tabela e apresentado no anexo1 observa-se o primeiro modo em torno de $787,2\text{ cm}^{-1}$ sendo atribuída a vibração

stretching do octaedro CaO_6 , mostrando que o íon Ca^{2+} ocupa o sitio B do octaedro e que este alterna com os íons Nióbio. Em relação ao octaedro NbO_6 , a vibração ocorre em $823,88 \text{ cm}^{-1}$. O modo vibracional *stretching* para ligação Nb-O foi observada no espectro do infravermelho entre $500\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$.

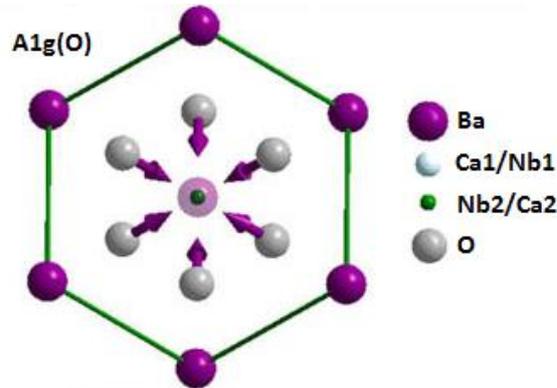


Figura 28 – Representação do modo vibracional do oxigênio octaedral de $A_{1g}(O)$.

Fonte: DENG et al.,2009.

Deng et al. (2009) ao sintetizar $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ empregando microondas dielétricas, através do método de misturas de óxidos (BaCO_3 , CaO e Nb_2O_5) este realizou as análises cristalográficas e espectroscopia Raman. Os autores observaram os principais modos correspondentes as vibrações do oxigênio no octaedro $A_{1g}(O)$ e $2E_g(O)$ em torno de 360 cm^{-1} e 410 cm^{-1} , modos também observado nesse trabalho.

Em relação aos modos vibracionais dos octaedros, Chen et al. (2009) utilizando o método de mistura de óxidos tratados em quatro temperaturas diferentes (850°C , 900°C , 1100°C e 1300°C), observaram os modos em torno 750 cm^{-1} para CaO_6 e 820 cm^{-1} atribuído ao NbO_6 . Esses mesmo modos também foram observados no presente trabalho em $787,2 \text{ cm}^{-1}$ e $823,88 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente

5.4.6 Caracterização do composto $\text{Ba}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$

Para as amostras de $\text{Ba}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$, foram observadas os mesmos modos vibracionais encontrados para as perovskitas com fórmula geral $\text{Ba}_3\text{B}'\text{BNb}_2\text{O}_9$ de estrutura cristalina trigonal. Na Figura 29, estão os principais modos encontrados na amostra de $\text{Ba}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$.

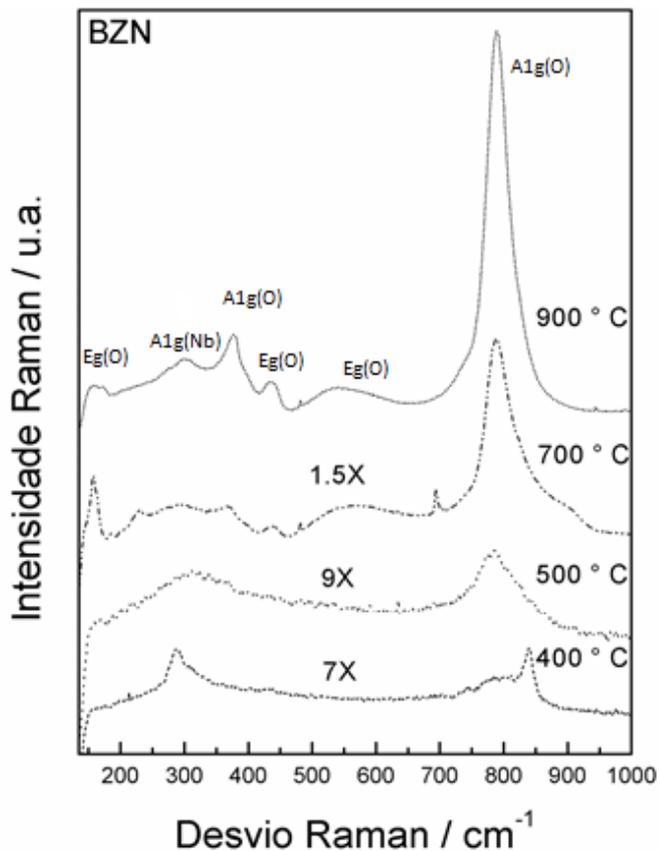


Figura 29 – EspectroRaman para amostra contendo Ba, Zn e Nb

Pode-se observar que, o acréscimo da temperatura de tratamento, promove uma melhor definição dos modos vibracionais, como podemos observar no A1g(O) em torno de 782-792 cm⁻¹. Ressaltando que, quando maior a largura do modo, é indicativo de distorção do oxigênio octaedral. Esses modos são ilustrados na Figura 30.

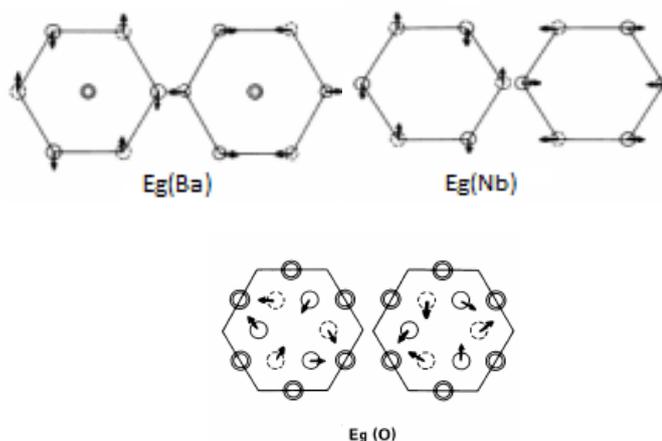


Figura 30 – Modo vibracional encontrado nas amostras de Ba₃ZnNb₂O₉

Fonte: LEE, 200

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizadas análises por Microscopia Eletrônica de Varredura apenas em amostras de BCN e BZN, ambas tratadas termicamente a 900°C por 2 h em forno mufla, no intuito de se verificar possíveis crescimentos de partícula em temperaturas mais elevadas (Figura 31). A maneira como as partículas, os grãos e os aglomerados interagem indicam o grau de compactação dos pós e, conseqüentemente, a capacidade que os mesmos têm de permitir a difusão gasosa em seu interior ou superfície. Espera-se que os pós tratados a temperaturas inferiores a 900°C apresentem tamanho médio de partícula menor e maior porosidade. Isso é esperado porque os compostos ainda não completaram suas cristalizações.

MEV das amostras de BCN

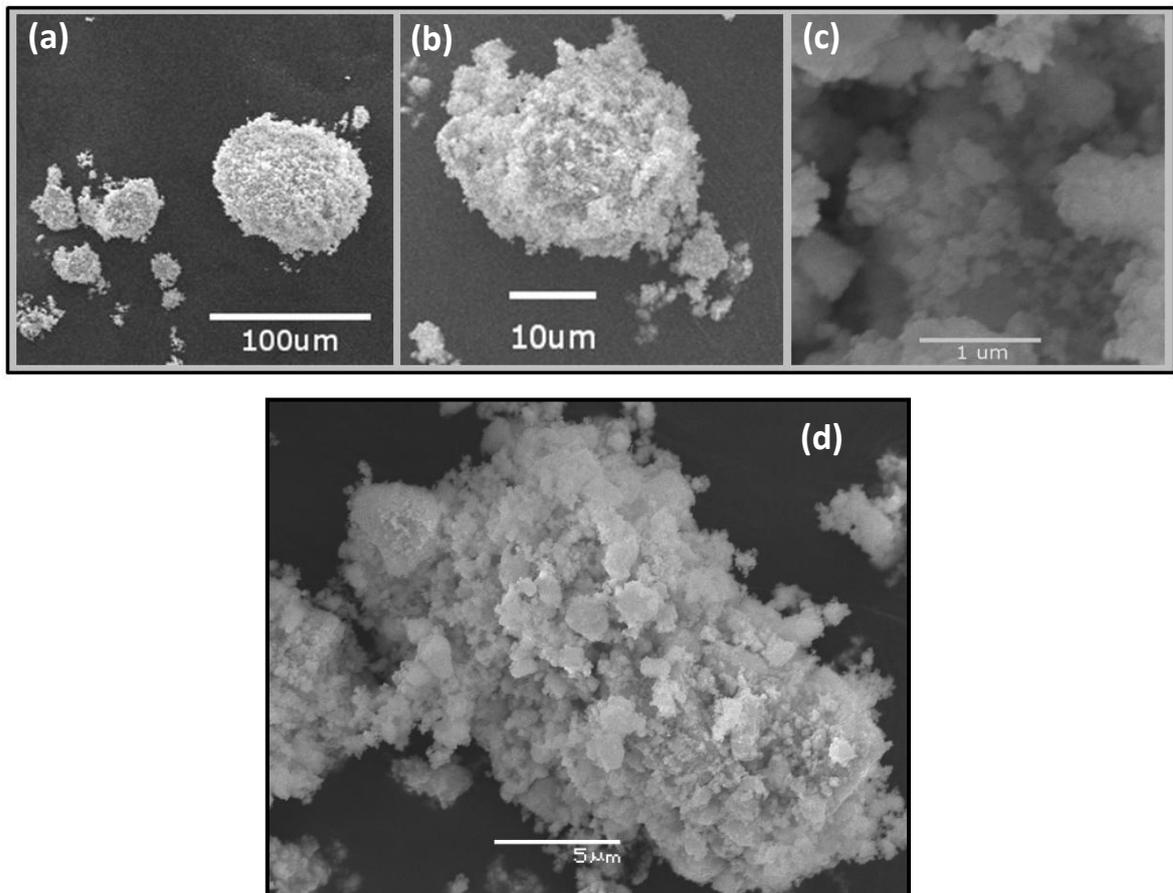


Figura 31 – Micrografias dos pós BCN tratados a 900°C por duas horas. Resoluções: (a) 200x; (b) 1.000x; (c) 20.000x e (d) 5.000x.

As características morfológicas dos pós BCN tratados a 900°C estão ilustradas nas micrografias exibidas na Figura 31. De forma geral, pode-se observar que as partículas são esféricas, com diâmetro médio na escala de nanômetros, as quais se aglomeram formando grãos maiores (Figura 31(d)). Não são observados pescoços entre as partículas e o composto mostra-se poroso, não-denso.

O BCN tratado a 900°C apresentou tamanho médio de partícula de 101,1 nm com um desvio-padrão de 43,7nm. Esses valores foram calculados a partir de medidas de diâmetro das partículas expostas na micrografia com aumento de 20.000 vezes.

Na Figura 32, que exibe a curva de distribuição de tamanho médio de partícula, pode-se observar que a maioria das partículas da amostra apresenta diâmetros inferiores a 150 nm.

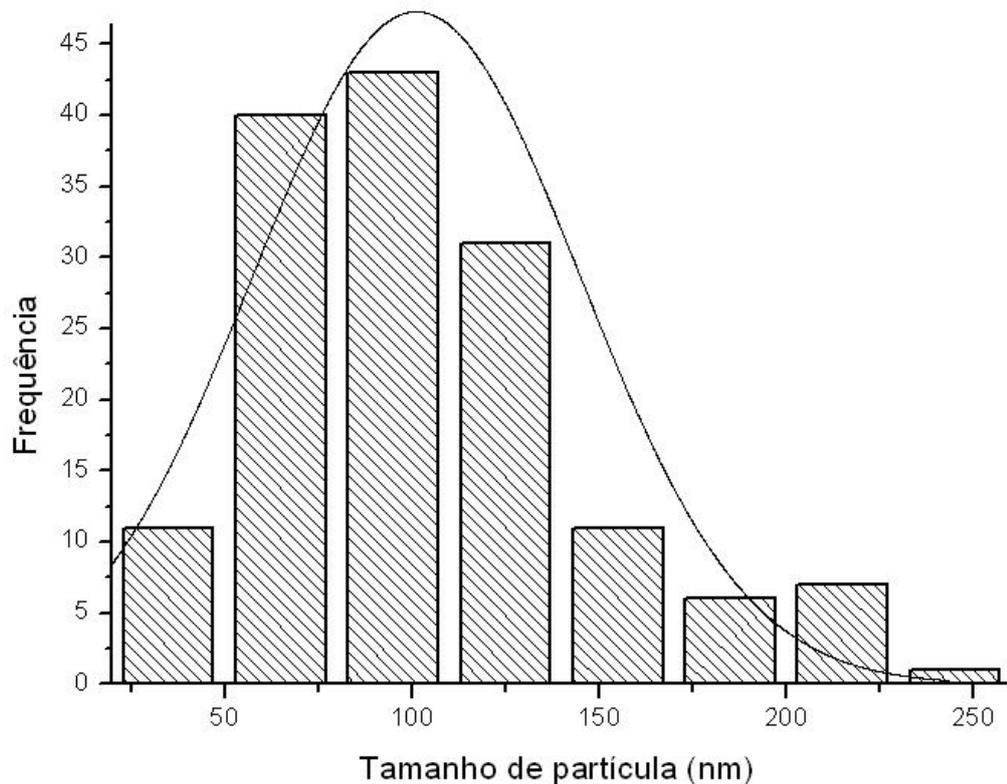


Figura 32 – Distribuição de tamanho médio de partícula do BCN tratado a 900°C por duas horas.

MEV das mostras de BZN

A morfologia dos pós BZN tratados a 900°C por 2h não difere significativamente daquela apresentada pelo BCN em escala nanométrica, ou seja, as partículas são esféricas e formam aglomerados, como ilustra a Figura 33. Considerando-se a escala micrométrica os grãos formados pela aglomeração das partículas apresentam-se mais densos para as amostras de BZN em comparação as de BCN

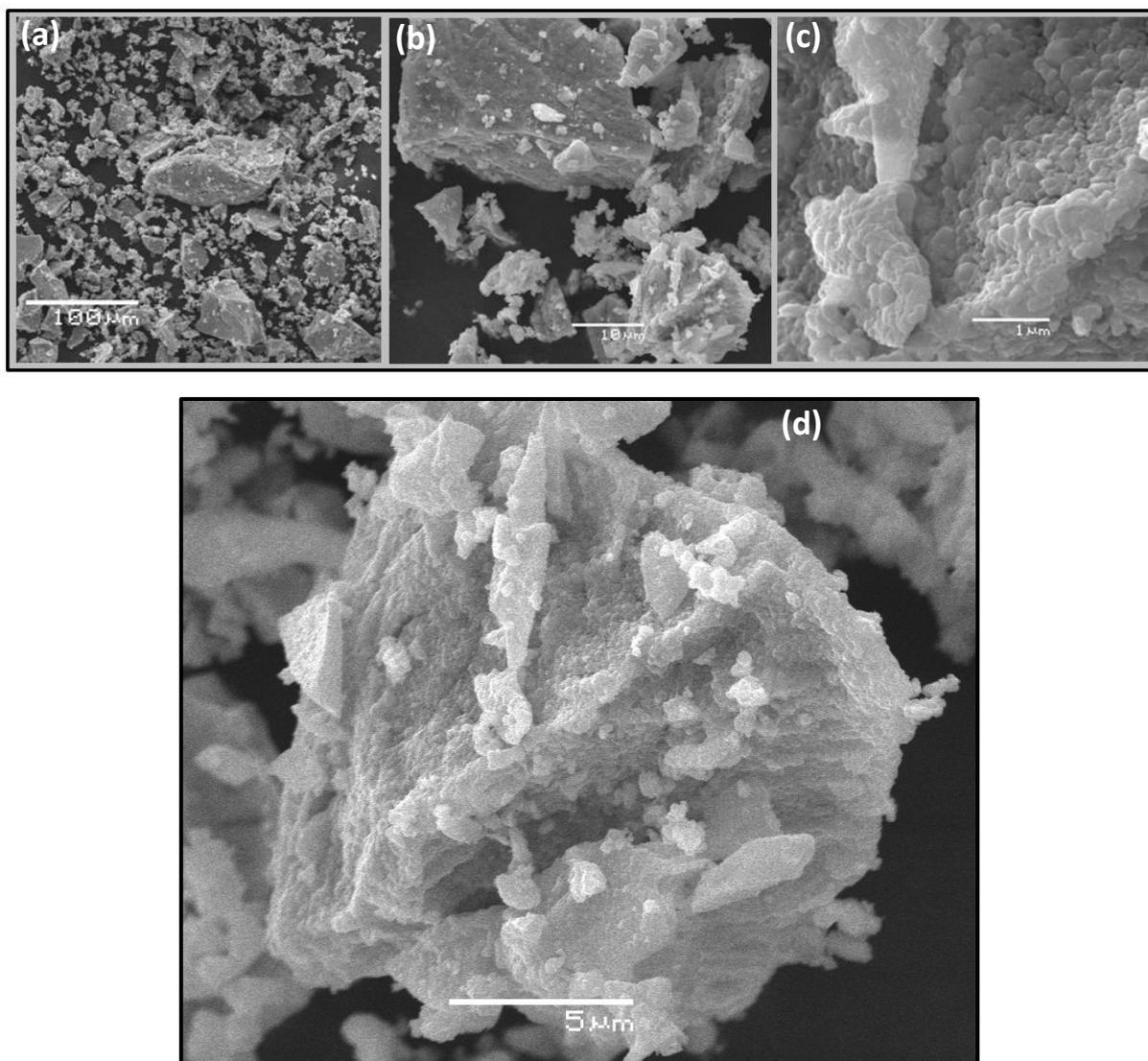


Figura 33 – Micrografias dos pós BZN tratados a 900°C por duas horas. Resoluções: (a) 200x; (b) 2.000x; (c) 20.000x e (d) 5.000x.

A amostra de BZN, tratada a 900°C por 2 h, apresentou tamanho médio de partícula de 108,8 nm com um desvio-padrão de 57,1. Esses valores foram

calculados a partir de medidas de diâmetro das partículas expostas na micrografia com aumento de 20.000 vezes.

Na Figura 34, que exibe a curva de distribuição de tamanho médio de partícula, pode-se observar que a maioria das partículas da amostra apresenta diâmetros inferiores a 100 nm. A presença de partículas com diâmetros entre 300 e 400 nm elevou o valor da média e desvio-padrão da distribuição. Essas partículas maiores são originadas da aglomeração de partículas menores.

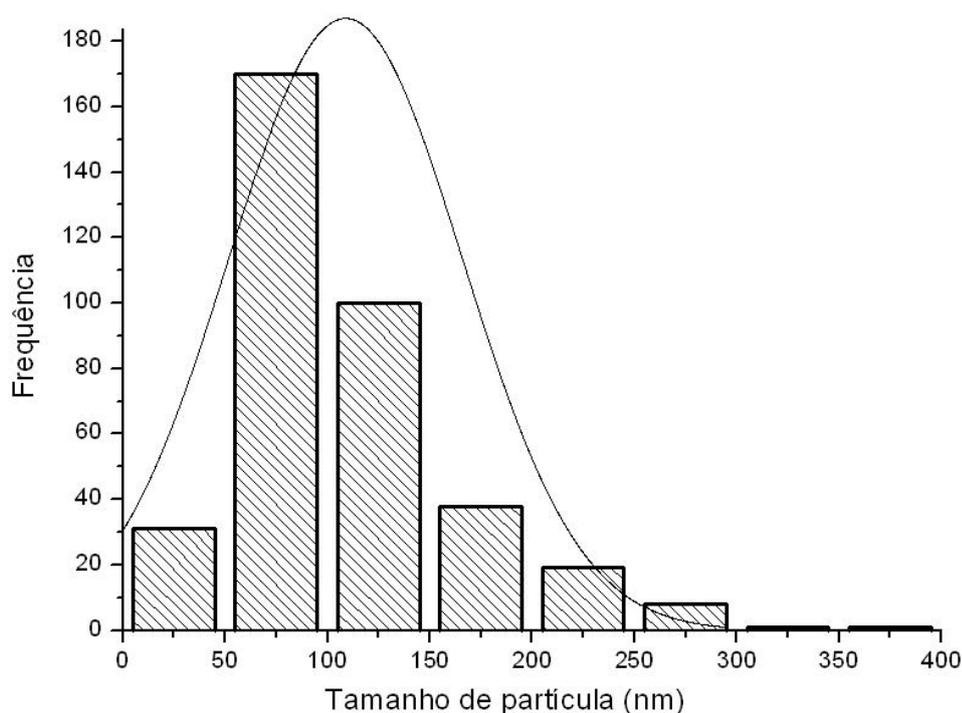


Figura 34 – Distribuição de tamanho médio de partícula do BZN tratado a 900°C por 2 horas.

5.6 Ensaio Catalítico

Os resultados dos ensaios da atividade catalítica dos pós-obtidos (tratados termicamente a 500, 700 e 900°C) para a reação de conversão de CO e NO_x, realizados diretamente com os gases de combustão de diesel B5, estão apresentados a seguir.

5.6.1 Resultados dos ensaios para oxidação de CO

O estudo catalítico das amostras em relação à oxidação do monóxido de carbono foi realizado dividindo-se as amostras em três grupos: *Grupo 1*–Perovskitas com metais alcalino-terrosos (BCN e BMN); *Grupo 2* – Perovskitas com terras raras (BLN e BYN) e *Grupo 3*– Perovskita com metal de transição (BZN).

Para os ensaios catalíticos realizados com as amostras de BCN observou-se que a conversão de monóxido de carbono foi diretamente proporcional à temperatura de tratamento térmico, como pode ser observado na Figura35.

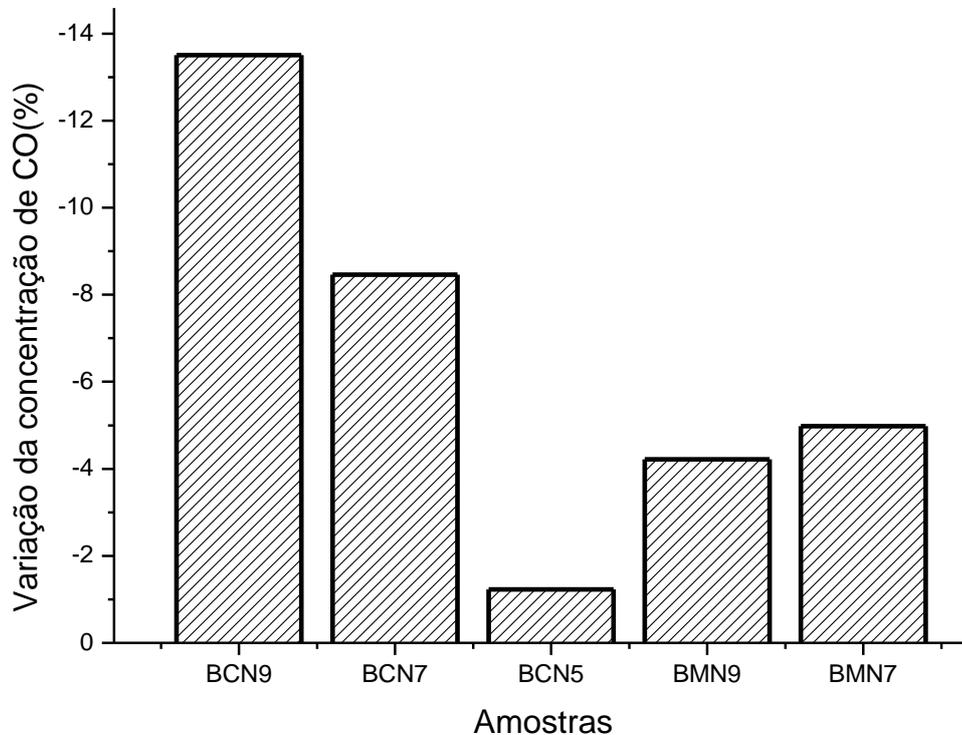


Figura 35 – Atividade catalítica de BCNe BMN para conversão de CO.

A atividade catalítica para o BCN foi observada na amostra tratada a 500°C por 2h, mesmo que nessas condições não tenha sido observada a formação da fase perovskita por DRX. Porém, analisando-se seu espectro de Raman, observa-se que nessa amostra já existe certa ordem cristalográfica. Segundo a análise de DRX, a formação da perovskita $Ba_3CaNb_2O_9$ ocorreu a partir da temperatura de 700°C. De acordo com as micrografias, as amostras de BCN apresentaram pequenas partículas em escala nanométrica e grãos porosos, essas

características morfológicas contribuem para uma melhor difusão intragranular do monóxido de carbono, facilitando o processo catalítico.

No caso das amostras BMN, a atividade catalítica somente foi observada naquelas tratadas a 700 e 900°C por 2h, vide Figura 35.

A maior atividade catalítica do BCN pode estar relacionada à presença de oxigênio não-estequiométrico devido à substituição parcial dos átomos de nióbio por átomos de metais alcalino-terrosos que apresentam raios iônicos significativamente distintos, considerando-se que se trata de perovskita complexa, na qual existe alternância do sítio B pelos íons de cálcio e nióbio. Com a substituição parcial dos íons B, há a formação de vacâncias no sítio A e, como consequência, íons oxigênio livres na rede poderão participar da reação de oxidação do monóxido de carbono.

No caso do BMN, os íons magnésio alternam-se na estrutura com os íons de nióbio, como o raio iônico do magnésio é da mesma ordem do raio do nióbio, isso leva a formação de menor quantidade de vacância sem relação ao BCN. Pecchi et al. (2011) ressaltaram que os defeitos são responsáveis pela mobilidade do oxigênio na rede e, conseqüentemente, pela atividade catalítica dos compostos.

De forma geral, podemos afirmar que os compostos do Grupo 1 apresentaram boa atividade catalítica para oxidação de monóxido de carbono oriundo da combustão de diesel B5, em condições reais.

A atividade catalítica das perovskitas do Grupo 2 para conversão do CO está ilustrada na Figura 36.

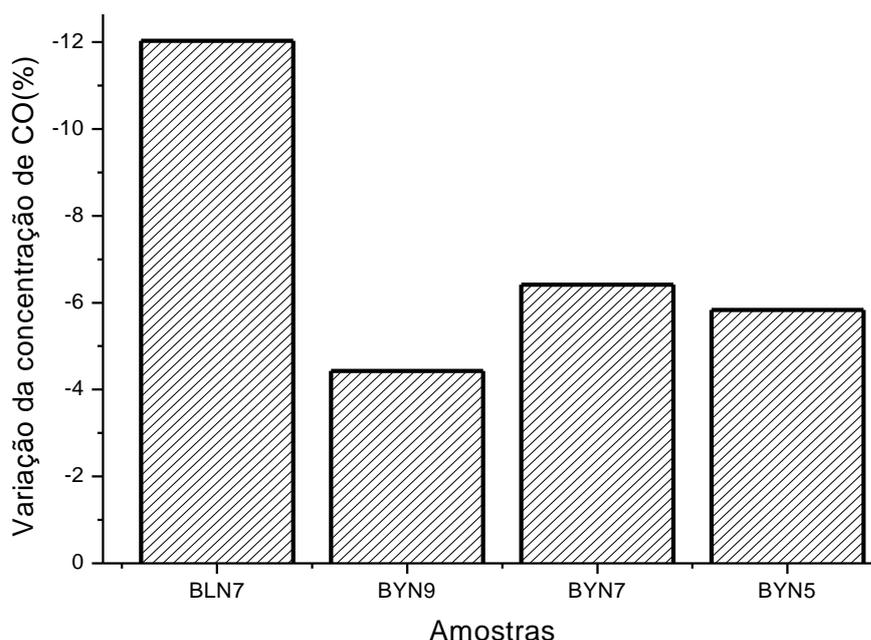


Figura 36 – Atividade catalítica de BYN e BLN para conversão de CO.

No Grupo-2 observamos para o BYN todas foram efetivas na conversão de CO, ocorrendo oxidação nos compostos de BYN7, vale salientar que, nessa temperatura de tratamento térmico, o BYN7 encontra-se cristalino.

Para amostras de BLN, a atividade catalítica só ocorreu para o BLN7. Em relação a BLN5 e BLN9, não apresentaram atividade para oxidação dos gases.

Considerando as amostras do Grupo-2, ambas possuem alternância dos sítios B, ocupados com terras raras e metais de transição. Reportando as análises de DRX, verificamos que o BYN pertence ao sistema cristalino cúbico $Fm\bar{3}m$, enquanto que o BLN é monoclinico, devemos ressaltar que a estrutura desses compostos é um dos fatores importantes que afeta a atividade catalítica. Enfatizando o trabalho de Silva (2004) onde este relatou que as distorções do sistema cúbico podem provocar vacâncias catiônicas e aniônicas, que são importantes para atividade desses compostos.

Devemos ressaltar que os íons terras raras não exercem atividade catalítica nesses compostos. Como ressaltado por Lima (2006), os íons terras-raras somente exercem a função de modificar a ligação B-O, não participando diretamente da reação. Outro parâmetro a ser analisado para esses compostos é fator de tolerância, pelos valores obtidos, vimos que o fator obtido para o BYN é

maior que o BLN. Este também pode ser considerado um parâmetro interessante para atividade catalítica, pois quanto maior esse fator, conseqüentemente teremos uma maior conversão de CO. Este pode ser um parâmetro para explicar a maior conversão da amostra de BZN9. Na Figura 37 tem-se a ilustração da atividade catalítica do BZN para conversão do CO.

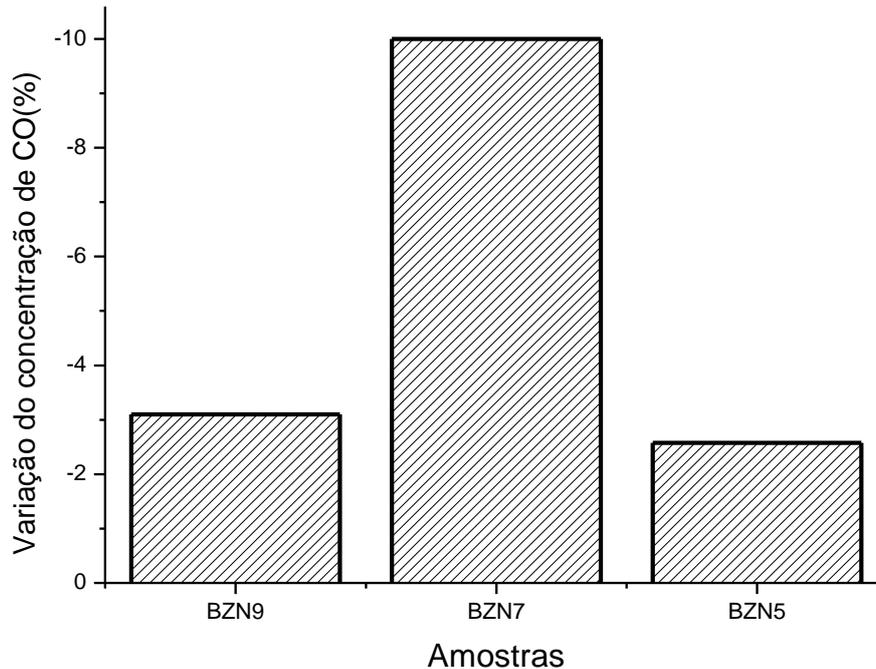


Figura 37 – Atividade catalítica de BZN para conversão de CO.

As amostras de BZN, como observado na Figura 37, obtiveram uma boa conversão de CO em todas as temperaturas de tratamento, porém o mais efetivo foi o BZN7, com qual já ocorre a formação cristalina do composto. Foi observada atividade catalítica para o BZN5, sendo que nesse composto tem-se uma certa organização a curto alcance pela análise de espectroscopia Raman.

Deve-se ressaltar a importância dos metais de transição na atividade catalítica. Misono (1990) publicou um relevante trabalho no qual investigou catalisadores sólidos em nível atômico e molecular, enfatizando que a atividade catalítica foi determinada principalmente pelo tipo de íon B que cada perovskita possui. Na estrutura cristalina desse composto, o que temos é a substituição parcial do nióbio pelo zinco alternando no sítio octaédrico no ordenamento 1:2.

5.6.2 Resultados dos ensaios para Redução de NO_x

Os resultados dos ensaios catalíticos na reação de conversão de NO_x para o BLN estão apresentados na Figura 38. Para esse composto, somente os materiais de BLN5 e o BLN9 foram responsáveis pela redução desse gás, obtendo os seguintes valores percentuais -4,28 e -6,93%. Reportando a literatura muitas das perovskitas estudadas para redução de NO_x têm como principal o sítio ativo a presença de lantânio. Uma das explicações é devido à sua estabilidade termodinâmica em alta temperatura (LIMA, 2008).

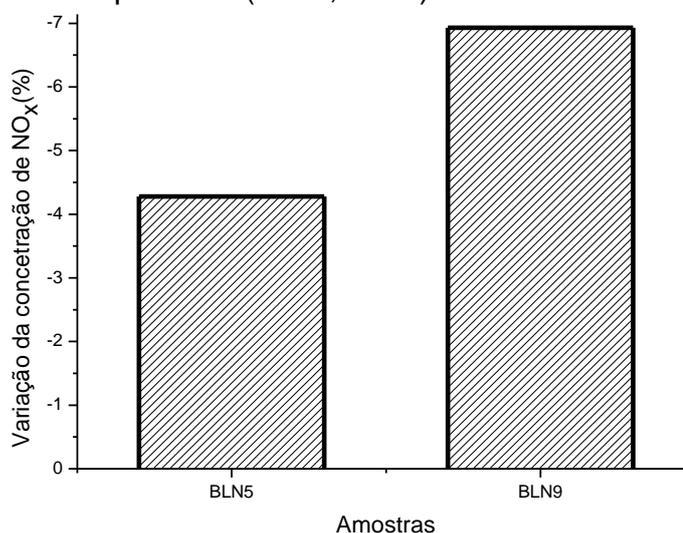


Figura 38 – Atividade catalítica de BLN para conversão de NO_x .

A análise de DRX mostra a formação da fase de BLN na temperatura de 700°C , na presença de uma segunda fase que, pela análise, verificou-se consistir do BaCO_3 . A questão a ser resolvida é a influencia dessa fase na redução de NO_x . Porém, alguns trabalhos indicam que ao submeter este composto aos testes de NO_x , este não apresentou capacidade de absorção daquele. Logo, pode-se concluir que a perovskita estudada é a única responsável pela captura de NO_x .

Pelos resultados obtidos para todas as análises, podemos verificar que entre as perovskitas estudadas, as amostras de $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ apresentaram melhores desempenhos para atividade catalítica na oxidação do monóxido de carbono. Podendo ser uma alternativa em substituição a catalisadores que hoje são utilizados em conversores catalíticos, como os metais nobres, considerados menos

disponíveis e altamente sensíveis a venenos, como compostos de enxofre, presente na maioria dos combustíveis (RANGEL et al.,2003). Outro fator a ser ressaltado é custo e a facilidade de obtenção desses compostos, pois o método dos precursores polimérico é considerado um método simples e de baixo custo. Além de possuir alternativas que podem contribuir para a diminuição da poluição ambiental, causada por esses gases automotivos.

Capítulo 6

Conclusões

6 CONCLUSÕES

A análise dos resultados apresentados e discutidos permite concluir que:

- Os precursores poliméricos foram obtidos com êxito a partir dos metais alcalinos terrosos Ba, Ca, e Mg e dos metais de transição Zn, Nb;
- A etapa de obtenção dos catalisadores pela mistura dos precursores poliméricos foi eficaz para obtenção dos niobatos;
- Os catalisadores foram caracterizados morfologicamente e estruturalmente, onde foram obtidas todas as fases desejadas;
- As fases foram confirmadas pela obtenção dos modos vibracionais obtidos pelas análises de espectroscopia de infravermelho e Raman;
- Sistema montado mostrou-se eficaz para estudo da atividade catalítica nas condições reais;
- A atividade catalítica dos sólidos foi mais pronunciada para conversão de CO do que NO_x. Sendo que as melhores foram obtidas para amostras de BCN.
- O presente estudo indica que o método precursor polimérico é satisfatório para obtenção de fase perovskita com diferentes graus de cristalização e que aplicação desses sólidos para conversão de monóxido de carbono em CO₂ gerado da combustão de diesel B5 mostrou-se eficiente nas condições experimentais analisadas. Quanto a conversão de NO_x os resultados não foram satisfatórios exceto para o BLN. Logo outros experimentos deveram ser conduzidos em novos trabalhos para caracterização mais completa da atividade catalítica desses compostos.

.

Capítulo 7

Sugestões

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Utilizar o método Pechini para obtenção de outras perovskitas;
2. Estudar as propriedades catalíticas quantitativamente dos catalisadores que apresentaram melhores resultados qualitativos;
3. Realizar outras aplicações desse material obtido no trabalho, exemplo, na obtenção de biodiesel.

Capítulo 8

Referências

REFERÊNCIAS

- ALVES, M. **Síntese e caracterização do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$** . 2007. 77f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.
- ARACELI, E. L.; BARAH, E. J. IR-spectroscopic characterization $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ of perovskite. **Vibrational spectroscopy**, v. 32, p. 167-174, 2003.
- AZEVEDO, L. M. S. **Síntese do niobato de sódio a partir do óxido de nióbio e do nióbio metálico**. 2010.85f. Dissertação (Mestrado). – Instituto Militar de Engenharia ,Rio de Janeiro.2010.
- BARBERO, B.; GAMBOA, J. A.; CADÚS. L. Syntesis and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite –type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds. **Applied Catalysis**, v. 65. p. 21-30, 2006.
- GOSAVI, P. V.; BINIWALE, R. Pure phase LaFeO_3 perovskite with improved surface area synthesized using different routes and its characterization. **Central European Journal of Chemistry**, v. 119, p. 324-329, 2010.
- BOHÓRQUEZ, L. T. C. **Produção e caracterização estrutural micro estrutural e magnética de perovskitas complexas tipo $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{ZrOY}$ com $\text{TR}=\text{Sr}$, Fe** . 2006. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.
- BOTTAN, C. A. Sondando o acoplamento magneto elástico e magneto elétricos em novos materiais magneto resistentes e multiferróicos através de interações dos raios-X com a matéria. 2009. 142f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- BRAUN, M.; APPEL, L. G.; SEHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 472-482, 2004.
- CAVALHEIRO, A. A.; FOSCHINI, C. R.; AGHETE, M. A.; SANTOS, C. O, P.; CILENSE, M.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Seeding of PMN powders made by the Pechini method. **Ceramic International**, p. 509–515, 2001.
- CHAUCHI, A.; MARINEL, S.; ASTORG, S. D.; ALIOUAT, M. Sintering of glass-added $\text{BaZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. **Ceramic .international**, v. 55, p.959-942, 2009.
- CHEN. J.; CHEN, J.; YU, R.; LIU, G.; XING, X. Crystallographic and Raman spectroscopic studies of microwave dielectric ceramic $\text{Ba}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 472,p. 502-506, 2009.
- CONCEIÇÃO, L. **Catodo a base de manganita de lantânio dopada com estrôncio para célula a combustível de óxido sólido: avaliação de metodologias de síntese e caracterização**. 2008.140f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

- COSTA, Y. G. R. **Análises energéticas de um motor de combustão interna operando com mistura de diesel e gás natural**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.
- COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES, J. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 23, p. 14-19, 2007.
- DENG, J.; JUN, C.; RANBO, Y.; GUIRONG, L.; XIANRAN, X.; SONGBAI, H.; YUNTAO, L.; DONGFEND, C. Neutron powder diffraction study and B-site ordering in microwave dielectric ceramics $Ba(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. **Solid States Science**, v. 11, p. 170-175, 2009.
- DIAS, A.; SÁ, R. G.; MOREIRA, R. L. Disorder-induced symmetry lowering in $Ba(Y_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ceramics probed by Raman spectroscopy, **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 39, p. 1805-1810, 2008.
- DIMITROVSKA, S.; ALEKOSOVSKA, S.; KUZMAMOVSKI, I. Prediction of the unit cell edge length of cubic perovskites by multiple linear regression and artificial neural networks. **Central European Journal of Chemistry**, v. 3, n.1, p. 198-215, 2005.
- DOMINGUES, S.; PEREIRA, T. J.; FLORENTINO, A. O.; CAVALHEIRO, A. A.; SAEKI, M. J.; Caracterização estrutural da cerâmica $Ti(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{1-x}O_2$ pelo método de Rietveld. **Cerâmica** (São Paulo. Impreso), v. 53, p. 205-211, 2007.
- EVANS, J. Monóxido de carbono, mais do que somente um gás letal. **Química Nova na Escola**, n.9, 2009.
- FERRI, D. I.; FORNI, L. Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.16, p. 119-126, 1998.
- GARCIA, J. S. **Perovskita preparada pelo método citrato como catalisador na reação de redução de NO com CO**. Dissertação (Mestrado) – Universidade São Paulo, São Carlos, 2003.
- GÖTZFRIED, T.; RELLER, A.; EBBINGHAUS, S. G. Structural and magnetic properties of hexagonal perovskites $La_{1,2}Sr_{2,7}MO_{7,33}$ (M = Ru, Ir) containing peroxide ions. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 19, p. 6550-6557, 2005.
- GRAVINA, A. E. G. **Caracterização cristaloquímica de minerais ricos em titânio: perovskita e ti-granada da região de Tapira- MG**. 2009.171f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- GREGORA, I.; PETZELT, J.; POKORNY, J.; VORLICEK, V.; ZIKMUND, Z. Raman spectroscopy of the zone centre improper ferro elastic transition in ordered $Ba(Y_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ complex perovskite ceramic. **Solid State Communications**, Cardona, v.94, n. 11, p.899-903, fev. 1995.

- HERNANDES, A. C.; BERNANDI, M. L. B.; ANTONELLI, E. Pós nanométricos de BaZrO₃: preparação e caracterização de cerâmicas, **Cerâmica**, v.51, p.428-433, 2005.
- JOHNSSON, M.; LEMMENS, P. Perovskites and thin films crystallography and chemistry, **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 20, n. 26, 2008.
- LACERDA, A.; LEROUX, T.; MORATA, T. Efeitos ototóxicos da exposição a monóxido de carbono: uma revisão. **Pró-Fono Revista de Atualização Científica**, v.17, n. 3, 2005.
- LARCEDA, A.; LEUROX, T.; MORATA, T. Efeitos ototóxicos da exposição a monóxido de carbono: uma revisão. **Pró-Fono Revista de atualização científica**, v.17, n.3, 2005.
- LEE, C. T. **Structure microwave dielectric property relations in same niobate**. Dissertação (Mestrado) - National Cheng kung University, Taiwan, 2007.
- LESSING, P.; TAI, L. W. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: part. optimization of polymeric precursors, **J.Mater**, v. 7, n. 2, 1992.
- LIMA, R. K. C. **Perovskita contendo Lantânio, ferro e cobalto melhoria de propriedades texturais via síntese por nanomoldagem e avaliação como catalisadores na redução de NO com CO**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- LIMA, S. M. **Preparação e aplicação de óxidos tipo perovskita La_{1-x}Ce_xNiO₃ e La_{1-x}Ca_xNiO₃ para obtenção de gás de síntese a partir do metano**. 2006.203f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- MANI, R.; BHUVANESH, K. V.; RAMANUJACHARY, W. G. A novel one-pot metathesis route for the synthesis of double perovskites, Ba₃MM₉O₉ (M = Mg, Ni, Zn; M₉ = Nb, Ta) with 1:2 ordering of M and M₉ atoms. **J. Mater. Chem**, v. 17, p. 1589–1592, 2007.
- MARZON, T. **Obtenção de PZN com fase e microestrutura controladas**. 2007. 142f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista São Paulo, Araraquara, 1997.
- MISONO, M. Design of practical solid catalysts at atomic/molecular levels. **Stud Surf Sci Catal**, v. 54, n.13, 1990.
- MOREIRA, R. L. Chemical substitution in Ba(RE_{1/2}Nb_{1/2})O₃ (RE=La, Nd, Sm, Gd, Tb, and Y) microwave ceramic and its influence on the crystal structure and phonon modes, **Chem. Mater**, n. 18, p. 214-220, 2006.
- MOREIRA, R. L.; KHALAM, L. A.; SEBASTIAN, M. T.; DIAS, A. Raman-spectroscopic investigations on the crystal structure and phono modes of Ba(RE_{1/2}Ta_{1/2})O₃ microwave ceramics, **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, n. 8-9, p. 2803-2809, 2007.

MOURA, C. V. R.; MOURA, E. M.; SANTOS, J. R.; SANTOS, L. S. S. Biodiesel de babaçu (*Orbignyasp*) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p.600-603, 2007.

NASCIMENTO, M. R. **Síntese e caracterização catalítica do sistema $Sr_{1-x}Ni_xSnO_3$** . 2007.148f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

PAES, C. **Transição de fases estruturais do sistema PZT, estudados por espectroscopia no infravermelho**. 2006. 75f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.

PEA, M.; FIERRO, J. L. G. Chemical structure and performance of perovskite oxides. **Chemical reviews**, p. 1981-2018, 2001.

PECCHI, G.; JILIBERTO, M. G.; BULJAN, A.; DELGADO, E. J. I. Relation between defects and catalytic activity of calcium doped $LaFeO_3$ perovskite. **Solid State Ionic**, v. 187, n.1, p. 27-32, 2011.

PEREIRA, D. P. **Potencial de redução da poluição do ar causada pelas emissões de motores diesel com implementação do uso do biodiesel**. 2007. 60f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2007.

RANGEL, M. C.; CARVALHO, M. F. C. Impactos dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar, **Química Nova**, v.26, n.2, p.265-277, 2003.

SANTOS, L. F. **Síntese e caracterização catalítica do sistema $Sr_{1-x}Ni_xSnO_3$** . 2007.148f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

SERT, D.; MERGEN, A. Production of nanoscale $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ microwave dielectric ceramic by polymerized complex method, **Journal of Alloys and Compounds**, v.482, n. 1-2, p.396 – 399, 2009.

SILVA, P. R. N. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 35-41, 2004.

SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N.; FREITAS, J. C. C.; ALMEIDA, C.M. Estudo da oxidação total do etanol usando óxido do tipo perovskita $LaBO_3$ (B=Mn,Ni,Fe), **Química Nova**, v. 30,n.5, p. 1061-1066, 2007.

SOARES, E. Y.; MELO, D.; PIMENTEL, P. M.; MELO, M. A. F.; MARTINELLI, D. M. H. Síntese de perovskitas para células a combustível de óxido sólido. In: 4ºWorkshop Internacional sobre Hidrogênio e Células a Combustível WICaC 2008. Universidade de Campinas. **Anais**. Campinas, 2008.

SOUZA, H. P. **Preparação de membranas a base de perovskita para a oxidação parcial do metano**. 2006. 237f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006.

- SOUZA, S. B, J. **Proteção do Meio Ambiente**. São Luís, 2003. (Apostila).
- TANABE, E. Y. **Óxido tipo perovskita para reações de decomposição direta de NO e redução de NO com CO**. 2006. 137f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Carlos, São Carlos, 2006.
- TANABE, E. Y.; ASSAF, E. Óxido do tipo perovskita para reações de redução de NO com CO. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p.1129-1133, 2009.
- TANAKA, H.; MISONO, M. Advances in designing perovskite catalysts, **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.5, p.381 – 387, 2001.
- TANNER,P.; PAN, Z. Luminescence properties of lanthanide and transition metal ion doped Ba₂LaNbO₆: detection of MnO₆ and CrO₆ clusters.**Inorganic Chemistry**, v. 48, p.11142-11146, 2009.
- TAVARES, B. A. **Preparação e caracterização eletroquímica de material catódico do tipo La_{2/3-x}Li_{3x}TiO₃ para aplicações em baterias de lítio**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2011.
- TAVARES, M. H. M. **Obtenção de catalisadores heterogêneos para reação de transesterificação**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)- Universidade Federal Maranhão, São Luís, 2010.
- TIAN, Z. ; LIN, L. ; FANCHENG, M. ; WEIJIU, H. Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ powders . **Materials Science Engineering**, v. 158, p. 88-91, 2009.
- TONIOLO, F. S. **Óxidos mistos do tipo perovskita para a geração de gás de síntese**. 2010. 209f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- URIOSTE, D.; MATHEUS, B. A.; BIAGGIO, F. C.; CASTRO,H. F. Síntese de padrões cromatográficos e estabelecimento de método para dosagem da composição de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel a partir do óleo de babaçu. **Química Nova**, v. 31, n.2, p. 407-412, 2008.
- ZHU, J.; TOMAS, A. Perovskite-type mixed oxides as catalytic material for NO removal. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 92, p. 225–233, 2009.

Anexo

ANEXO

TABELA DE DECONVOLUÇÃO DO INFRAVERMELHO

Composto	Temperatura (°C)	Modo vibracional
BYN	700	485,35
		573,4
		655,71
	900	580,85
		678,81
Composto	Temperatura (°C)	Modo vibracional
BLN	700	502,88
		571,14
		638,58
		678,12
	900	581,24
		692,15
Composto	Temperatura (°C)	Modo vibracional
BMN	700	499,99
		511,73
		620,57
		637,33
	900	520,94
		635,73
696,63		
Composto	Temperatura (°C)	Modo vibracional
BCN	700	532,31
		657,17
	900	495,72
		559,1
		635,74
		694,94

Composto	Temperatura (°C)	Modo vibracional
BZN	900	508,69
		612,54
		629,76

TABELA DE DECONVOLUÇÃO DO RAMAN

Composto	Temperatura (°C)	Modo vibracional
BYN	500	786,4
		799,53
	700	786,84
		820,51
	900	806,04
		816,35

Composto	Temperatura (°C)	Modo vibracional
BLN	500	744,57
		796,92
		820,24
	700	792,46
		839,94
	900	748,0
792,67		
		829,03

Composto	Temperatura (°C)	Modo vibracional
BMN	500	782,7
		801,48
	700	781,53
		796,0
	900	783,28
		791,82

Composto	Temperatura (°C)	Modo vibracional
BCN	500	784,89
		784,2
	700	791,32
		815,25
	900	791,03
		827,78

TABELA DE DECONVERSÃO DOS GASES

Amostra	Não catalisado				Catalisado			
	O ₂ (%)	CO _{rel} (mg/Nm ³)	NO _{x,rel} (mg/Nm ³)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	CO _{rel} (mg/Nm ³)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)
BLN5	18,17	374	109	2,04	18,17	364	105	2,04
	18,16	358	111	2,05	18,17	371	103	2,04
	18,18	367	110	2,04	18,17	366	104	2,04
	18,17	366	108	2,04	18,17	367	105	2,04

Amostra	Não catalisado				Catalisado			
	O ₂ (%)	CO _{rel} (mg/Nm ³)	NO _{x,rel} (mg/Nm ³)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	CO _{rel} (mg/Nm ³)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)
BLN7	17,97	365	97,8	2,19	17,97	326	98,6	2,19
	17,98	366	98,3	2,18	17,97	319	98,4	2,19
	17,96	363	97,8	2,20	17,98	318	97,5	2,18
	17,96	363	95,7	2,20	17,98	314	99,1	21,18
	17,93	362	96,7	2,22	17,98	314	96,7	2,18

Amostra	Não catalisado				Catalisado			
	O ₂ (%)	CO _{rel} (mg/Nm ³)	NO _{x,rel} (mg/Nm ³)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	CO _{rel} (mg/Nm ³)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)
BLN9	17,49	352	95,1	2,57	17,62	367	86,1	2,45
	17,48	349	92,0	2,55	17,63	354	87,4	2,44
	17,47	347	93,4	2,56	17,61	355	87,6	2,46
	17,49	341	93,8	2,54	17,65	351	89,2	2,43

Amostra	Variação da concentração(%)	
	CO	NO _x
BLN5	0,22	-4,28
BLN7	-12,03	1,34
BLN9	2,94	-6,93

Amostra	Não catalisado				Catalisado			
	O ₂ (%)	CO _{rel} (mg/Nm3)	NO _{xrel} (mg/Nm3)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	CO _{rel} (mg/Nm3)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)
BYN5	17,98	332	138	2,18	17,29	309	137,2	2,69
	17,78	332	135,7	2,33	17,1	309	140,8	2,83
	17,65	326	137,2	2,43	16,74	312	141,1	2,94
	17,50	329	139,4	2,54	16,45	308	140,6	3,099

Amostra	Não catalisado				Catalisado			
	O ₂ (%)	CO _{rel} (mg/Nm3)	NO _{xrel} (mg/Nm3)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	CO _{rel} (mg/Nm3)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)
BYN7	17,44	299	110,8	2,58	17,47	284	114,7	2,56
	17,50	298	116,6	2,54	17,45	286	118,8	2,57
	17,51	308	110,6	2,53	17,47	280	118,8	2,56
	17,51	301	110,6	2,53	17,52	283	122,5	2,52
	17,54	306	110,8	2,51	17,55	282	122,7	2,50

Amostra	Não catalisado				Catalisado			
	O ₂ (%)	CO _{rel} (mg/Nm3)	NO _{xrel} (mg/Nm3)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	CO _{rel} (mg/Nm3)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)
BYN9	17,61	384	98,9	2,46	17,72	325	102,8	2,37
	17,58	376	99,1	2,48	17,74	326	100,5	2,36
	17,58	365	100,5	2,48	17,74	331	102,3	2,36
	17,55	354	100,7	2,49	17,74	341	100,8	2,36
	17,56	355	101,4	2,49	17,69	338	101,1	2,36

Amostra	Variação da concentração(%)	
	CO	NO _x
BYN5	-5,83	2,01
BYN7	-6,415	2,5
BYN9	-4,429	1,382

Amostra	Não catalisado				Catalisado			
	O ₂ (%)	CO _{rel} (mg/Nm3)	NO _{xrel} (mg/Nm3)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	CO _{rel} (mg/Nm3)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)
BCN5	18,22	327	140,3	2,01	17,33	323	145,2	2,66
	18,00	326	144,1	2,16	17,18	326	144,0	2,77
	17,89	324	143,4	2,25	17,05	320	144,6	2,87
	17,76	325	144,9	2,34	16,98	326	144,1	2,92

Amostra	Não catalisado				Catalisado			
	O ₂ (%)	CO _{rel} (mg/Nm3)	NO _{xrel} (mg/Nm3)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	CO _{rel} (mg/Nm3)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)
BCN7	17,31	430	116,2	2,68	17,20	400	121,6	2,76
	17,26	439	115,7	2,71	17,24	396	122,1	2,73
	17,22	443	114,1	2,74	17,29	399	119,9	2,69
	17,18	430	116,7	2,77	17,31	397	120,9	2,68
	17,16	433	118,4	2,79	17,34	399	121,8	2,65

Amostra	Não catalisado				Catalisado			
	O ₂ (%)	CO _{rel} (mg/Nm3)	NO _{xrel} (mg/Nm3)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	CO _{rel} (mg/Nm3)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)
BCN9	17,27	433	109,2	2,71	16,91	379	104,0	2,97
	17,24	443	105,6	2,73	16,87	378	103,7	3,00
	17,21	436	106,5	2,75	16,85	370	103,9	3,01
	17,19	432	105,4	2,76	16,70	373	104,5	3,12
	17,16	444	102,5	2,79	16,65	374	102,4	3,16

Amostra	Variação da concentração(%)	
	CO	NO _x
BCN5	-1,23	1,61
BCN7	-8,46	4,34
BCN9	-13,51	-0,38

Amostra	Medida inicial				Medida inicial			
	O ₂ (%)	CO _{rel} (mg/Nm3)	NO _{xrel} (mg/Nm3)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	CO _{rel} (mg/Nm3)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)
BZN5	18,02	352	97,6	2,15	18,01	331	99,2	2,16
	18,01	337	96,8	2,16	18,01	330	97,6	2,16
	18,01	337	96,5	2,16	18,02	333	98,0	2,15
	18,02	336	98,3	2,15	18,04	333	98,9	2,14

Amostra	Não catalisado				Catalisado			
	17,89	365	91,8	2,25	16,26	336	94,5	3,45
	17,77	361	93,4	2,34	16,08	329	98,0	3,58
BZN7	17,67	373	94,4	2,41	16,06	329	97,2	3,59
	17,54	367	92,7	2,51	16,12	324	98,7	3,55
	17,46	364	95,7	2,57	16,35	329	96,5	3,23

Amostra	Não catalisado				Catalisado			
	17,48	319	106,4	2,55	17,77	325	94,4	2,34
	17,48	331	106,6	2,55	17,77	322	94,7	2,34
BZN9	17,51	344	104,2	2,53	17,78	320	93,9	2,33
	17,50	339	104,4	2,54	17,79	331	95,1	2,32
	17,53	341	105,3	2,51	17,78	325	96,1	2,33

Amostra	Variação da concentração(%)	
	CO	NO _x
BZN5	-1,23	1,61
BZN7	-8,46	4,34
BZN9	-13,51	-0,38

Amostra	Não catalisado				Catalisado			
	O ₂ (%)	CO _{rel} (mg/Nm ³)	NO _{xrel} (mg/Nm ³)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	CO _{rel} (mg/Nm ³)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)
BMN5	17,97	341	99,3	2,19	17,22	340	100,9	2,74
	17,80	336	99,4	2,32	17,17	342	101,8	2,78
	17,65	333	101,5	2,43	17,14	340	100,0	2,80
	17,52	329	100,6	2,52	17,10	345	102,3	2,83

Amostra	Não catalisado				Catalisado			
	17,95	38/2	94,8	2,21	18,09	354	92,2	2,10
	17,97	379	93,1	2,19	18,10	360	92,7	2,09
BMN7	17,96	378	92,7	2,20	18,12	365	90,8	2,08
	17,97	375	92,7	2,19	18,10	357	91,4	2,09
	17,97	374	90,7	2,19	18,13	358	91,3	2,07

Amostra	Não catalisado				Catalisado			
		18,34	370	108,5	1,92	17,58	356	112,8
	18,26	369	108,8	1,98	17,65	355	111,4	2,43
BMN9	18,21	379	108,2	2,01	17,72	360	109,8	2,37
	18,12	368	111,5	2,08	17,76	354	110,5	2,34
	18,03	368	111,2	2,15	17,83	351	111,5	2,29

Amostra	Variação da concentração(%)	
	CO	NO _x
BMN5	2,09	1,05
BMN7	-4,979	-1,207
BMN9	-4,222	0,382