



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
UNIDADE ACADÊMICA DE EDUCAÇÃO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS CeCoO_3 COM
ESTRUTURA TIPO PEROVISQUITA**

CUITÉ - PB
2012

LETÍCIA SILVA RODRIGUES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS CeCoO_3 COM
ESTRUTURA TIPO PEROVISQUITA**

Monografia apresentada ao
Curso de Licenciatura em
Química da Universidade
Federal de Campina Grande
como forma de obtenção do
Grau de Licenciado.

Orientadora: Profa. Dra. Joana Maria Farias Barros

CUITÉ – PB
2012



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE
Responsabilidade Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 256

R696o Rodrigues, Leticia Silva.

Síntese e Caracterização dos Óxidos Mistos CeCoO_3 com Estrutura Tipo Perovisquita. / Leticia Silva Rodrigues – Cuité: CES, 2012.

45 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCC, 2012.

Orientadora: Joana Maria de Farias Barros.

1. Perovisquita. 2. Método Pechini. 3. Catálise. I. Título.

CDU 54

LETÍCIA SILVA RODRIGUES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS CeCoO_3 COM
ESTRUTURA TIPO PEROVISQUITA**

Monografia ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina Grande para obtenção do grau em Licenciatura.

Aprovada em 21/01/2012

BANCA EXAMINADORA

Joana Barros

Profª. Dra. Joana Maria Farias Barros (Orientadora)

Marciano Henrique de Lucena Neto

Prof. Dr. Marciano Henrique Lucena Neto

Jacqueline do Carmo Barreto

Profª. Dra. Jacqueline do Carmo Barreto

UFCC / BIBLIOTECA

Dedico a todos meus ex-colegas de curso que por motivos de força maior não puderam chegar até aqui...

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família pelo incentivo, em especial à minha mãe por todo apoio e sacrifício que fez para que eu chegasse até aqui.

Ao meu marido Rafael Correia pela paciência e motivação desde que nos conhecemos.

À minha orientadora Joana por sua hospitalidade e apoio prestados ao longo desse trabalho.

À UFCG pela minha formação acadêmica.

À UFRN por disponibilizar o laboratório e os equipamentos para a síntese.

Ao João Ribeiro pela ajuda e explicações durante a síntese do material e às dúvidas tiradas quando precisei.

Aos colegas que me auxiliaram quando precisei; de certa forma, esse trabalho foi realizado em conjunto. Muito obrigada!

UFCG / BIBLIOTECA

*“Se fiz descobertas valiosas, foi
mais por ter paciência do que
qualquer outro talento.”*

(Isaac Newton)

RESUMO

Perovisquitas são materiais cerâmicos com vasta utilização nas diversas áreas, sobretudo na catálise, onde estudos recentes mostram a versatilidade e desempenho catalítico desses materiais. O objetivo desse trabalho foi sintetizar um óxido com estrutura ABO_3 , $CeCoO_3$, e caracterizá-lo por difração de raio X, método Rietveld e termogravimetria e termogravimetria derivada, para analisar as perdas/ganho de massa durante a calcinação. O pó obtido foi tratado termicamente a 300°C e calcinado até 1000°C . O material foi sintetizado a partir do método Pechini modificado, com a substituição do etilenoglicol e ácido cítrico por gelatina comercial. Os resultados obtidos foram satisfatórios, uma vez que houve formação do pó com estrutura perovisquita. O material apresenta boa estabilidade térmica e vacâncias catiônicas, fatores favoráveis para reações de catálise.

Palavras-chave: perovisquitas, método Pechini, catálise.

ABSTRACT

Perovskites are ceramic materials with wide use in various fields, especially in catalysis, where recent studies show the versatility and performance of these catalytic materials. The aim of this study was to synthesize an oxide structure ABO_3 , $CeCoO_3$, and characterize it by X-ray diffraction, Rietveld method, thermogravimetry and derivative thermogravimetry to analyze loss / mass gain during calcination. The obtained powder was heated at $300\text{ }^\circ\text{C}$ and calcined up to $1000\text{ }^\circ\text{C}$. The material was synthesized from the Pechini method modified by replacing the citric acid with ethylene glycol by commercial gelatin. The results were satisfactory, since there is dust formation with perovskite structure. The material exhibits good thermal stability and cationic vacancies, favorable factors for catalytic reactions.

Keywords: perovskite, Pechini method, catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Estrutura ideal de uma perovisquita ABO_3 : (A) cátion B no centro da célula unitária e (B) cátion A.....	18
Figura 02 – Representação da célula unitária do espinélio.....	21
Figura 03 – Reação de polimerização no método Pechini.....	27
Figura 04 – Fluxograma da síntese do $CeCoO_3$	32
Figura 05 - Difratoograma de raios-X para a amostra $CeCoO_3$ calcinada a $800\text{ }^\circ\text{C}$	36
Figura 06 – Difratoograma do da amostra $CeCoO_3$ tratado termicamente nos intervalos de temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas.....	37
Figura 07 – Curvas termogravimétricas da amostra $CeCoO_3$	37
Figura 08 - Padrão de difração de raios X medidos(círculos pretos) e os calculados (linha vermelha e azul) pelo método Rietveld para as fases cristalográficas obtido pelo método Pechini e calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$	39
Figura 09 - Padrão de difração de raios X medidos(círculos pretos) e os calculados (linha vermelha e azul) pelo método Rietveld para as fases cristalográficas obtido pelo método Pechini e calcinado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Precursores utilizados na síntese dos óxidos mistos.....	30
Tabela 02 – Materiais utilizados na síntese dos óxidos mistos.....	30

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	14
1.1.INTRODUÇÃO.....	15
1.2.OBJETIVOS.....	16
1.2.1.OBJETIVO GERAL.....	16
1.2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1. ÓXIDOS MISTOS DO TIPO PEROVSKITA.....	18
2.2. FERRITAS.....	20
2.3. TERRAS RARAS.....	22
2.4. APLICAÇÃO DOS MATERIAIS COM ESTRUTURA PEROVSKITA.....	23
2.5. MÉTODOS DE SÍNTESE DAS ESTRUTURAS PEROVSKITAS.....	25
2.5.1. CO-PRECIPITAÇÃO.....	25
2.5.2. SOL-GEL.....	26
2.5.3. MÉTODO PECHINI.....	26
2.5.4. MÉTODO PECHINI MODIFICADO.....	27
3.METODOLOGIA.....	29
3.1. MATERIAIS PRECURSORES.....	30
3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DO MÉTODO PECHINI MODIFICADO.....	31
3.3.CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS.....	33
3.3.1.DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	33
3.3.2.REFINAMENTO PELO MÉTODO RIETVELD (MR).....	33

3.3.3.DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	33
3.3.4.ANÁLISE TÉRMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG).....	34
4.RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
4.1.DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) E ANÁLISE TÉRMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG).....	36
4.2.REFINAMENTO PELO MÉTODO RIELTVELD (MR).....	38
4.3.CONCLUSÕES.....	40
5.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

UFCG / BIBLIOTECA

1.1. Introdução

O grande impasse atual é o uso de combustíveis fósseis, principal fonte de energia e principal emissor de poluentes na atmosfera, num momento em que o planeta vivencia uma severa crise ambiental. Nesse contexto surge a classe de óxidos mistos do tipo perovisquita como uma possibilidade promissora nos estudos sobre catálise em virtude de sua versatilidade de estrutura e propriedades.

Perovisquitas são um grupo de óxidos mistos que apresentam fórmula genérica ABO_3 , que confere uma variedade de propriedades. O arranjo atômico desse tipo dessa estrutura foi primeiro identificado para o mineral $CaTiO_3$, descoberto na Rússia por volta de 1830. O mineral encontrado recebeu o nome de perovisquita em homenagem a um mineralogista russo, Lev Aleksevich Perovski (1792-1856) e desde então, tanto o arranjo cristalino como o mineral $CaTiO_3$ recebem essa denominação.

Na célula unitária ABO_3 , A é um cátion grande representado por um metal alcalino, metal alcalino terroso ou um lantanídeo e B é um cátion menor representado por um metal de transição, que pode apresentar uma estrutura cristalina cúbica, considerada ideal. As perovisquitas podem apresentar distorções estruturais que podem se quantificadas a partir de um fator de tolerância. A estequiometria também influencia as propriedades da perovisquita, como por exemplo, o aumento da mobilidade de oxigênio no interior da estrutura, que pode ser útil em reações de oxidação.

As terras raras que além de constituírem a perovisquita também é amplamente utilizada na indústria de alta tecnologia, podendo ser aplicada na produção de smartphones e tablets e abrange muitas áreas como a metalurgia, vidros, cerâmicas, eletrônica, iluminação, nuclear, química, médica, odontológica e farmacêutica. O Brasil já é considerado um dos maiores produtores de terras raras do mundo, podendo futuramente monopolizar o mercado mundial.

Os óxidos do tipo perovisquita têm vasta aplicação em reações de oxidação tais como oxidação total e parcial de metano e de outros hidrocarbonetos, síntese de Fischer-Tropsch, hidrogenação de alcenos, síntese de álcoois, entre outros procedimentos. E de acordo com método de síntese empregado, a perovisquita pode apresentar diversas propriedades tais como condutividade, adsorção, magnetismo, eletricidade, etc. (PEÑA e FIERRO, 2001)

As ferritas também fazem parte da família dos óxidos mistos apresentando a forma AB_2O_4 e assim como a estrutura perovisquita, de acordo com a rota de síntese e

outros fatores, ambas podem possibilitar uma infinidade de estruturas e propriedades, sendo as mais importantes as propriedades elétricas e magnéticas.

Para a síntese do material deste trabalho, utilizamos o método Pechini modificado que é uma rota similar ao método original, onde o etilenoglicol e o ácido carboxílico (ácido cítrico) são substituídos pela gelatina comercial. Além de ser barato, o uso da gelatina em nada altera a estrutura final do pó formado. Difração de raio X, método Rietveld e as técnicas termoanalíticas termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG) foram os métodos de caracterização da estrutura do pó.

1.2..Objetivos

1.2.1.Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é a síntese de novos materiais com estruturas perovisquitas (CeCoO_3) para serem testados em reações catalíticas.

1.2.2.Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar os óxidos mistos CeCoO_3 pelo método Pechini modificado;
- ✓ Caracterizar os catalisadores obtidos por: difração de raios X (DRX), refinamento estrutural pelo método Rietveld (MR) e termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG).

REVISÃO
BIBLIOGRÁFICA

UFMG / BIBLIOTECA

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Óxidos mistos do tipo perovisquita

Óxidos mistos com estrutura perovisquita são um grupo de materiais cerâmicos cristalinos que apresentam a fórmula genérica ABO_3 . O arranjo atômico desse tipo de estrutura foi primeiro identificado para o mineral $CaTiO_3$, descoberto na Rússia por volta de 1830. O mineral encontrado recebeu o nome de perovisquita em homenagem a um mineralogista russo, Lev Aleksevich Perovski (1792-1856) e desde então, tanto o arranjo cristalino como o mineral $CaTiO_3$ recebem essa denominação. Esses compostos constituem estruturas versáteis capazes de originar uma grande família de sólidos e foram inicialmente estudados por suas propriedades físicas tais como estabilidade térmica, propriedades ópticas, magnéticas e elétricas (TONIOLO, 2010; MELO, 2007).

A estrutura ABO_3 de uma perovisquita é assim definida: A é um cátion grande que está coordenado octaédricamente a doze íons de oxigênio e B é unidade catiônica menor que está ligada a seis íons de oxigênio. Além disso, na fórmula genérica ABO_3 , A é um elemento terra rara (lantanídeo), metal alcalino ou metal alcalino terroso e B, um metal de transição. A figura 1 esquematiza o arranjo ideal para uma estrutura perovisquita, simetria cúbica, assim como a disposição dos cátions em seus sítios de coordenação.

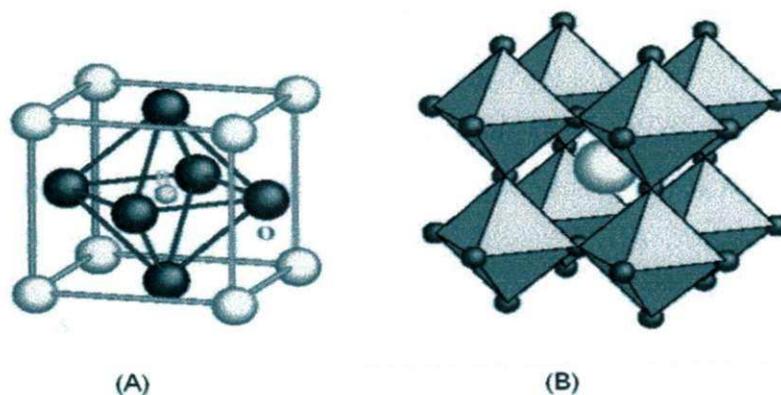


Figura 01 – Estrutura ideal de uma perovisquita ABO_3 : (A) cátion B no centro da célula unitária e (B) cátion A

A simetria cúbica pode ser obtida através da fase estável de estruturas perovisquitas submetidas a altas temperaturas e à medida que a temperatura é diminuída, ocorre uma transição de fases estruturais que também está relacionada diretamente ao deslocamento do cátion *B* ao longo do sítio de coordenação. (GIL, 2011) e (MARTINELLI, 2007) Tais distorções podem ser previstas e quantificadas a partir da equação matemática 01 que relaciona a distância entre os raios iônicos de *A* e *B* e seus respectivos oxigênios coordenados (GOLDSCHMIDT, 1926 *apud* PEÑA e FIERRO, 2001).

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_A + r_O)}{(r_B + r_O)} \quad \text{(Equação 01)}$$

O fator de tolerância *t* determina a estabilidade das estruturas perovisquitas se $0,75 < t < 1,0$ e quando o fator de tolerância é extrapolado além desse intervalo, a estrutura estável deixa de ser perovisquita; distorções trigonal e ortorrômbica são possíveis quando os valores excedem a unidade e para valores abaixo de 0,75 obtêm-se estruturas hexagonais. O desvio da estrutura ideal pode proporcionar ainda uma variedade de propriedades magnéticas, elétricas e ópticas. (GALASSO, 1990 *apud* TONIOLO, 2010; GIL, 2011) Em outras condições, aparecem diferentes distorções da estrutura perovskita. Assim, durante muitos anos, acreditava-se que o composto CaTiO_3 possuía estrutura cúbica, mas logo se determinou que sua verdadeira simetria era ortorrômbica (MEGAW, 1946 *apud* PEÑA e FIERRO, 2001). São conhecidas algumas distorções simétricas como as ortorrômbicas, romboédricas, tetragonais, monoclinicas e triclinicas, mas os três últimos arranjos são raros e têm sido pouco caracterizados. As estruturas ortorrômbica e romboédrica são as mais conhecidas e estudadas, principalmente a estrutura ortorrômbica que mantém os valores de *t* entre 0,75 e 0,9, produzindo uma distorção cooperativa dos octaedros dando lugar a esse tipo de simetria (MARTINELLI, 2007).

Além da relação entre o tamanho dos raios iônicos de *A* e *B*, outra condição para formação da estrutura perovisquita é a eletroneutralidade, ou seja, a soma das cargas dos cátions deve ser igual à soma das cargas dos ânions oxigênio (PEÑA e FIERRO, 2001).

O desvio da estequiometria das perovisquitas ocasiona vacâncias (ou excesso) de oxigênio e vacâncias catiônicas, ou seja, deficiência de oxigênio ou cátions A ou B, distanciando a perovisquita do arranjo ideal. A presença de vacâncias e defeitos na estrutura do catalisador é responsável em grande parte pela mobilidade de oxigênio dentro da rede cristalina, influenciando ou não a atividade catalítica de adsorção de reagentes gasosos (FERRI *et al.*, 1998 *apud* TONIOLO, 2010). As vacâncias aniônicas são mais comuns nas perovisquitas; as vacâncias catiônicas são mais frequentes no sítio A e a deficiência de cátions B é pouco comum devido ao baixo favorecimento energético (MELO, 2007).

A substituição parcial do cátions A e B ou a dopagem produz uma multiplicidade de compostos, preservando a estrutura perovisquita (PEÑA e FIERRO, 2001). Uma infinidade de estruturas perovisquitas com propriedades distintas torna-se possível uma vez que haja substituição parcial de um dos cátions dos sítios A e B, assim como o método empregado na síntese do material. Ambos são suficientes para o surgimento de um material com propriedades diferentes e estrutura original intacta.

Vários compostos possuem propriedades dielétricas, enquanto outros apresentam condutividade metálica, mas a maioria é classificada como semicondutores (PEÑA e FIERRO, 2001).

Com uma grande possibilidade de obtenção de inúmeras estruturas perovisquitas, surge também uma gama de materiais com propriedades físicas bastante interessantes, tais como ferroeletricidade, supercondutividade e fluorescência (PEÑA e FIERRO, 2001). As distorções na rede da estrutura das perovisquitas podem apresentar as seguintes propriedades: supercondutividade, ferroeletricidade, piezoeletricidade, magnetorresistência colossal, condutividade mista (eletrônica e iônica), condutividade térmica, magnetismo, entre outras (PEÑA e FIERRO, 2001), (BARNES *et al.*, 2006; LUSANO *et al.*, 2006 *apud* MELO, 2007), (TSILIGKERIDIS *et al.* 2009)

Em meio a tanta diversidade de estruturas e propriedades, as perovisquitas estão cada vez mais integradas aos procedimentos químicos, sobretudo a catálise.

2.2. Ferritas

As ferritas são óxidos mistos que representam um grupo de materiais cerâmicos ferrimagnéticos tendo como base o óxido de ferro, Fe_2O_3 , constituindo cerca de 70% da

composição da estrutura. Dependendo da distribuição cristalográfica e da composição química, as ferritas podem ser classificadas em três classes: hexagonais, garnetes e espinélio (SUGIMOTO, 1999 *apud* GOMES, 2009). A classe mais utilizada é a estrutura cristalina do tipo espinélio, sendo representada pela forma genérica AB_2O_4 , onde A e B são cátions metálicos de diferentes valências ocupando as posições tetraédricas (A) e octaédricas (B) da célula unitária. A estrutura do espinélio normal é composta por íons divalentes (A^{2+}) cercados por quatro íons oxigênio, ocupando os sítios tetraédricos e os íons trivalentes (B^{3+}), que ocupam os sítios octaédricos cercados por seis íons oxigênio. Suas células unitárias contêm 32 ânions, 16 cátions octaédricos e 8 cátions tetraédricos. (GOMES, 2009)

Na figura 02 abaixo está ilustrada a representação da estrutura espinélio.

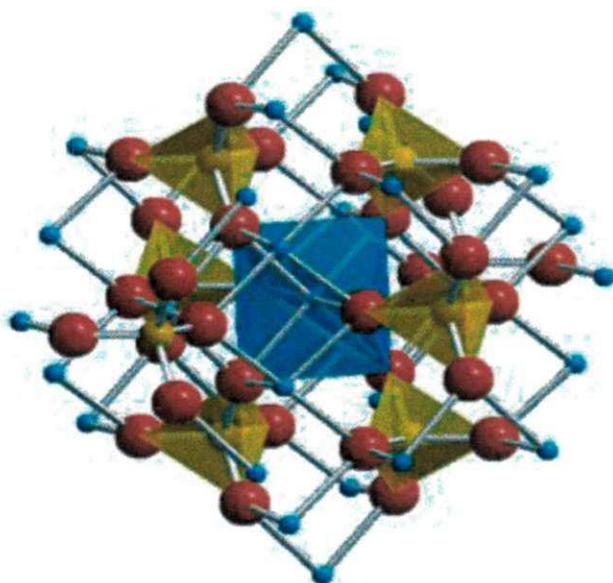


Figura 02 – Representação da célula unitária do espinélio.

As ferritas são mais utilizadas em aplicações magnéticas devido às propriedades elétricas e magnéticas obtidas através, principalmente, do método de obtenção, das propriedades químicas, morfologia, etc. Além das propriedades magnéticas e elétricas, a resistência específica é uma importante característica apresentada em aplicações que requerem dispositivos de alta frequência, assim como em proteção de corrosão.

De acordo com o grau de inversão (α) influenciado pela eletronegatividade do oxigênio, que determina a distribuição dos cátions na estrutura, o espinélio pode ser

classificado como: normal, inverso e parcialmente inverso ou intermediário. Dessa forma, a estrutura AB_2O_4 oferece muitas possibilidades de combinação para os cátions e portanto, uma variedade de estruturas com propriedades diversas. (GOMES, 2009)

2.3. Terras Raras

De acordo com a IUPAC (International Union Pure and Applied Chemistry), terras raras são um grupo de 17 elementos com propriedades químicas semelhantes: Sc ($Z = 21$), Y ($Z = 39$) e La ($Z = 57$) a Lu ($Z = 71$), não sendo confundido com o grupo dos lantanídeos, onde Sc e Y não são incluídos (MARTINELLI, 2008).

Os lantanídeos são metais de transição interna que interagem com outros elementos de forma predominantemente iônica, por conta do baixo potencial iônico.

Dos estados de oxidação, o trivalente é o mais comum e característico da grande maioria dos compostos de terras raras, sendo ainda o mais estável termodinamicamente porém alguns elementos do grupo podem apresentar configuração +2 ou +4 devido ao preenchimento do subnível f. À medida que os orbitais 4f são preenchidos, é observada uma diminuição do raio atômico, efeito conhecido como contração lantanídica. Dessa forma, com o aumento do número atômico, ocorre o decréscimo do raio atômico assim como a atividade dos metais e a basicidade (ROCHA, 2005).

Apesar do nome terra rara, esses elementos não são raros e sua ocorrência na crosta terrestre é abundante. O termo refere-se à dificuldade em separar os elementos que estão sob a forma de óxidos (ROCHA, 2005) (MARTINELLI, 2008).

Existem várias reservas ao redor do mundo: China, detentora de cerca de 97% da produção mundial, seguida de Rússia, Estados Unidos, Austrália, Índia, Brasil e África do Sul são algumas delas (ROCHA, 2005).

Recentemente, foi descoberta no município de Araxá, Minas Gerais, uma grande reserva de terras raras que coloca o Brasil como uma das maiores reservas mundial. Segundo a prefeitura local, cerca de 3 bilhões de reais são movimentados anualmente, somente através da iniciativa privada. Nióbio (Nb) e neodímio (Nd) são os mais abundantes da reserva. De acordo com a USGS (United States Geological Survey), estima-se que as reservas brasileiras podem atingir 3,5 bilhões de toneladas. Além de Araxá, existem reservas em Poços de Caldas, também em Minas e Catalão, Goiás, a maior reserva do Brasil. (Disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br>)

As aplicações das terras raras são várias, entre elas estão a produção de dispositivos nucleares (ROCHA, 2005), catalisadores, cerâmicas, dispositivos eletrônicos como telas de LCD, tablets, smarthphones, entre outros.

A utilização das terras raras na indústria abrange muitas áreas como a metalurgia, vidros, cerâmicas, eletrônica, iluminação, nuclear, química, médica, odontológica e farmacêutica. Como exemplo das várias aplicações destaca-se: na metalurgia, as superligas. Na tecnologia de vidros, em polimento, coloração, lentes ópticas e vidros de alta pureza para fibras ópticas. Em cerâmicas, são utilizadas em capacitores cerâmicos de multicamadas, como pigmentos, nas cerâmicas avançadas e supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica. Na eletrônica e em iluminação, podem ser citados os ímãs permanentes, o recobrimento fluorescente de televisores em cores, lâmpadas fluorescentes e lasers. Na química, muito importantes são os catalisadores de craqueamento, automotivos e de polimerização, agente redutor, na produção de titânio, na espectroscopia, etc. As terras raras têm sido extensivamente investigadas como co-catalisadores em aplicações comerciais, pois sua adição ao material catalítico melhora a atividade, seletividade e aumenta a estabilidade térmica do mesmo. Óxidos de terras raras são utilizados como catalisadores para tratamento de emissões automotivas usados atualmente na maioria dos carros para diminuir o nível de emissões poluentes (CO, NOx e hidrocarbonetos) (MARTINS, ISOLANI, 2005).

Um dos maiores problemas enfrentados pela indústria é o alto custo relacionado com o grau de pureza necessário para a elaboração do produto final (QUEIROZ *et al*, 2001)

2.4. Aplicação dos materiais com estrutura perovisquita

A sociedade moderna, amparada pelos avanços tecnológicos, está preocupada com a saúde ambiental do planeta e busca novas alternativas sustentáveis para não sobrecarregá-lo. Nesse contexto conturbado, de catástrofes naturais anunciadas, a ciência torna-se uma importante aliada na busca de soluções que amenizem os danos causados pela emissão de gases poluentes. O efeito cumulativo de gases poluentes emitidos por queima de combustíveis fósseis, trouxe consequências reversíveis a longo prazo, e mesmo com o surgimento de fontes renováveis como os biocombustíveis, o petróleo continua sendo a principal fonte energética dos dias atuais. Em meio a esse

UFCG / BIBLIOTECA

impasse, os óxidos mistos do tipo perovisquita são, no momento, uma das soluções mais viáveis para o aprimoramento dos estudos sobre a diminuição da emissão de gases tóxicos, através da catálise.

A aplicação de perovisquita óxidos no campo da catálise heterogênea requer materiais porosos com uma rede bem desenvolvida. As propriedades catalíticas das perovskitas estão relacionadas à área específica e à porosidade da amostra.

A catálise heterogênea é uma das áreas que mais abre espaço para a utilização de perovisquitas, uma vez que as distorções estruturais, as diversas propriedades químicas e físicas e as vacâncias ocasionadas pela não-estequiometria das perovisquitas expande a oportunidade de novas aplicações. Além disso, as perovisquitas em relação aos catalisadores convencionais são mais baratas, de fácil sintetização e alta estabilidade térmica (LIMA, 2008) (MARTINELLI, 2007). Em contrapartida, a área superficial do óxido é baixa (SILVA, 2004), limitando o uso das perovisquitas. A solução está no uso de suportes para aumentar a área superficial (SILVA, 2004). Outra alternativa é a nanomoldagem (LIMA, 2008), que confere uma estrutura com uma área superfície maior quando comparado aos métodos convencionais.

As perovisquitas mais utilizadas são as cobaltitas (LaCoO_3) e as manganitas (LaMnO_3), pois possuem alto poder catalítico sendo comparado à atividade dos metais nobres (Pd, Pt) (SILVA, 2004) Quando a atividade catalítica não é satisfatória para o processo, a substituição parcial dos sítios é uma solução viável.

A oxidação do metano foi estudada por TONIOLO (2010) e URBANO, ASSAF (2005). TONIOLO (2010) usou o precursor LaCoO_3 parcialmente substituído por cério, ao passo que URBANO, ASSAF (2005) utilizaram o mesmo precursor, porém substituído por estrôncio. Ambos obtiveram resultados satisfatórios. Nestes casos, a oxidação catalisada traz resultados bastante positivos em se tratando de meio ambiente, uma vez que a combustão catalítica libera uma quantidade menor de poluentes quando comparada à queima convencional, além de a combustão ocorrer em temperaturas inferiores ao processo não catalisado.

A conversão de gases tóxicos para outros gases inofensivos ao meio ambiente pode ser realizada através de catalisadores de óxidos mistos. Os óxidos de nitrogênio são os mais nocivos e por esse motivo, alguns pesquisadores estão estudando a atividade catalítica de perovisquitas na redução de NO com CO (TANABE, 2006) e (GARCIA, 2003).

Devido aos defeitos estruturais, as perovisquitas tem uma grande facilidade em adsorver moléculas, sobretudo o oxigênio, sendo objeto de estudo sobre reações de oxidação-redução.

Além da catálise, as perovisquitas são muito utilizadas na área tecnológica. Podemos citar a fabricação de cátodos para células a combustível (SOFC), membranas de separação de oxigênio (TSILIGKERIDIS et al 2009), filmes finos (SILVA, 2010) (PSKUNOV, KOTOMIN e HEIFETS, 2004), pigmentos cerâmicos (MELO, 2007), síntese de Fischer-Tropsch, hidrogenação de alcenos e síntese de álcoois (PEÑA e FIERRO, 2001) e (TONIOLO, 2010)

A versatilidade da estrutura perovisquita possibilita uma infinidade de aplicações trazendo avanços tecnológicos e soluções em prol do meio ambiente.

2.5. Métodos de síntese das estruturas perovisquitas

As principais características da estrutura estão relacionadas à tecnologia de preparação. Partindo desse pressuposto, é de interesse do pesquisador saber qual rota de síntese irá proporcionar um material próximo das características desejadas. De acordo com o objeto de estudo é possível, através das rotas de sínteses, obter propriedades reprodutíveis.

Dentre as rotas de síntese de perovisquitas que existem, encontram-se abaixo as mais conhecidas; ambas são realizadas por via úmida. Além dessas, podemos citar o método de reação de combustão via micro-ondas (GOMES, 2009) e a mistura de óxidos no estado sólido (MELO, 2007).

2.5.1. Co-precipitação

Consiste no preparo de soluções homogêneas que contém os cátions desejados. Um sólido precipita simultânea e estequiometricamente na forma de oxalatos e hidróxidos (LEITE et al, 1995 *apud* CESÁRIO, 2009). A precipitação simultânea está relacionada à concentração dos cátions que deve ultrapassar o K_{ps} (CESÁRIO, 2009). Após a precipitação, o sólido é filtrado, lavado e calcinado. O controle de alguns fatores como o pH e a temperatura é importante para a obtenção de um material homogêneo, reativo e estequiométrico (TANABE, 2006) e (CESÁRIO, 2009). Algumas das

vantagens oferecidas pelo método de co-precipitação são: oportunidade de lavagem de impurezas solúveis antes dos tratamentos térmicos e aplicação em grande número de materiais. As desvantagens estão relacionadas à garantia de homogeneidade de somente uma espécie, problema relacionado à constante de equilíbrio (CESÁRIO, 2009).

2.5.2. Sol-gel

É um dos processos mais conhecidos para síntese de pós, filmes, fibras, monolitos e outros materiais de uso na engenharia (TONIOLO, 2010). A rota sol-gel permite a obtenção de materiais para a construção de uma rede sólida a partir de aglomeração de partículas coloidais ou a polimerização de precursores em solução com diâmetro entre 1 e 1000 nm em meio líquido, formando um 'sol', que em seguida é transformado em um gel polimérico ou gel coloidal (TANABE, 2006). O aumento da viscosidade representa a transição sol-gel. A vantagem desse método está no controle da cristalinidade e da porosidade, além da obtenção de pós de alta pureza. Em contrapartida, o material é caro e de difícil manipulação (PESSOA, 2005 *apud* CESÁRIO, 2009).

2.5.3. Método Pechini

Este método foi desenvolvido originalmente por Pechini, em 1967 e popularizado popular por H. Anderson (LESSING, 1989 *apud* MELO, 2007), sendo um dos métodos mais utilizados na preparação de perovisquitas.

Trata-se da polimerização de citratos com poliálcoois a partir de uma reação de poliesterificação. Inicialmente há formação de quelatos entre os cátions metálicos dissolvidos como sais na solução e um ácido carboxílico, seguida de uma reação de poliesterificação, utilizando um poliálcool. O ácido carboxílico possui três grupos COOH e o poliálcool, dois grupos OH. Dessa forma, ocorrem sucessivas reações de poliesterificação até a formação da resina polimérica. A figura 02 ilustra a rota polimérica do método Pechini.

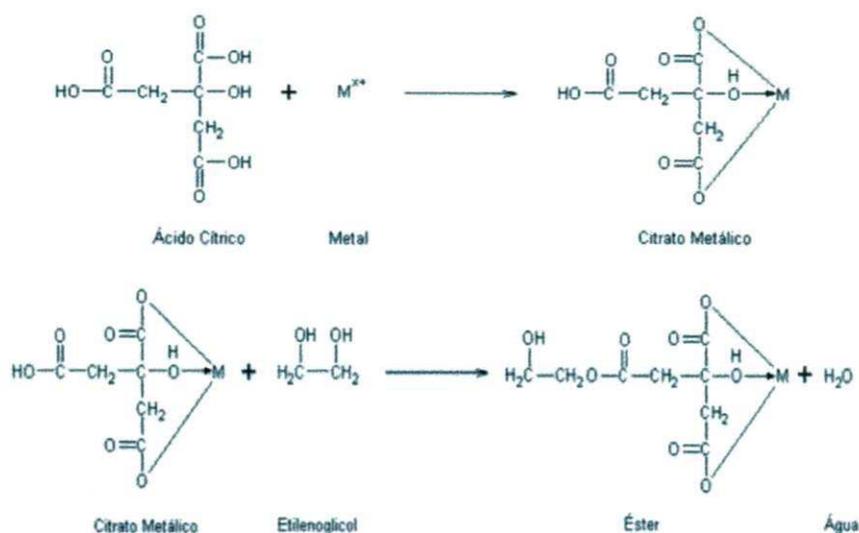


Figura 03 – Reação de polimerização no método Pechini.

A reação de quelação pode ser descrita considerando a facilidade de alguns ácidos carboxílicos para formar ácidos polibásicos quelantes com vários cátions. As fontes de cátions podem ser nitratos, hidróxidos, acetatos, etc. (AQUINO, 2010). Um primeiro tratamento químico provoca a decomposição da matéria orgânica e um pó precursor é formado. No segundo tratamento térmico, o material orgânico é totalmente eliminado, obtendo-se a fase desejada (MELO, 2007). É possível obter um pó estequiométrico onde os íons metálicos estão distribuídos atomisticamente, determinando a homogeneidade do pó final (KAKIHANA, 1996 *apud* MELO, 2007). A grande desvantagem está na formação de aglomerados.

Trabalhos recentes fazem o uso de gelatina como agente polimerizante no desenvolvimento de óxidos mistos com estrutura perovisquita. É possível obter materiais de ótima qualidade por um custo baixo.

2.5.4. Método Pechini modificado

O método Pechini modificado é uma rota similar ao método original, onde o etilenoglicol e o ácido carboxílico (ácido cítrico) são substituídos pela gelatina comercial.

A gelatina é um polímero natural constituída de uma mistura de polipeptídeos de alta massa molecular, obtido pela hidrólise controlada das fibras de colágeno. O

colágeno é uma escleroproteína baseada em uma cadeia de polipeptídeos que compreendem cerca de 1.050 aminoácidos. A estrutura helicoidal das proteínas é responsável pela insolubilidade do colágeno, que através de uma hidrólise parcial é transformado em colágeno solúvel, resultando em gelatina ou colágeno hidrolisado. Um terço dos aminoácidos do colágeno e conseqüentemente da gelatina é formado por glicina, 22% são referentes à prolina e hidroxiprolina e os 45% restantes são distribuídos em 17 aminoácidos diferentes. Gelatinas comestíveis possuem em sua composição cerca de 90% de proteína, até 12% de água e 2 a 4% de sais minerais (MAIA, 2005 *apud* AQUINO, 2010).

A gelatina destaca-se pelo baixo custo e abundância, sendo utilizada em várias aplicações como indústria alimentícia, farmacêutica, em embalagens, entre outras. (AQUINO, 2010)

METODOLOGIA

UFCG / BIBLIOTECA

3. Metodologia

3.1. Materiais Precusores

Os reagentes e materiais utilizados para a síntese do material em estudo estão listados na tabela 01 e tabela 02 respectivamente.

Tabela 01 - Precusores utilizados na síntese dos óxidos mistos

Materiais	Procedência	Pureza (%)
Nitrato de cobalto II	VETEC	97
Nitrato de cério	ALDRICH	99,99
Gelatina comercial manipulada	-	100

Tabela 02 – Materiais utilizados na síntese dos óxidos mistos.

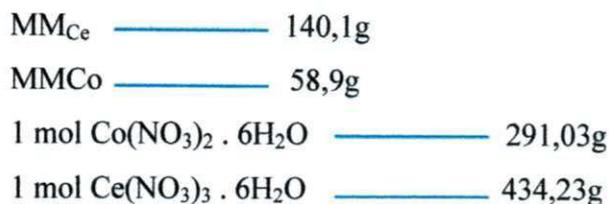
Materiais
Béqueres
Vidro de relógio
Espátula
Bastão de vidro
Balança analítica
Agitador magnético com aquecimento
Capela
Mufla

A síntese do CeCoO_3 foi feita a partir do Pechini modificado, ou seja, o agente polimerizante etilenoglicol é substituído pela gelatina comercial, uma vez que não haverá problemas em fazer as caracterizações, pois a estrutura não será modificada pela substituição do agente polimerizante. Os sais utilizados como fonte de cátions A e B foram nitrato de cobalto II ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) e nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$).

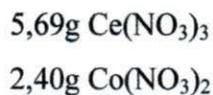
Antes da síntese, foram realizados os seguintes cálculos estequiométricos:

Dados

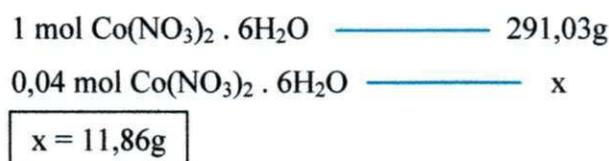
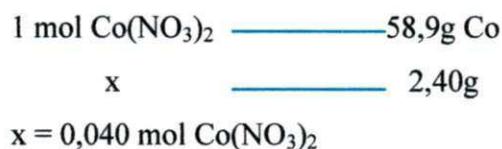
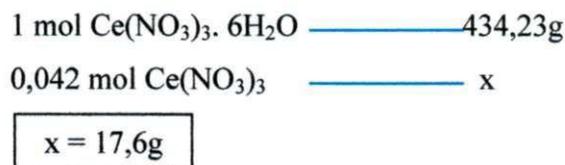
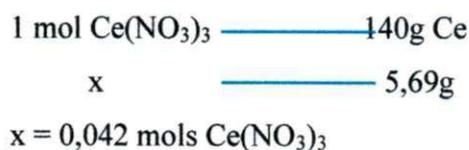
1 mol de perovisquita ————— 246, 9g CeCoO_3



Para 10g de perovskita:



Para calcular a massa forma preciso os seguintes cálculos:



3.2. Procedimento Experimental do Metodo Pechini modificado

Antes de todos os procedimentos, foi realizado um cálculo estequiométrico, para a obtenção de um pó homogêneo e estequiométrico.

Para a síntese do CeCoO_3 , pesou-se inicialmente 5,06g de gelatina comercial em uma balança analítica; em seguida, adicionou-se o mínimo de água destilada possível para a diluição da gelatina e a mistura foi aquecida por quinze minutos a 60°C , até que a

gelatina fosse totalmente dissolvida. Não há ordem para a adição dos sais, por isso, adicionou-se 6,01g de nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à mesma temperatura, de 60°C . Após trinta minutos, adicionou-se 8,79g de nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) à solução e a temperatura foi elevada para 90°C . A solução ficou sob essa condição de temperatura até que um gel fosse formado. Todo o procedimento foi realizado na capela, pois durante a síntese alguns gases são liberados. A resina polimérica formada passa por tratamento térmico à 300°C e em seguida, o material é calcinado entre 500 e 1000°C durante quatro horas. Os pós obtidos serão caracterizados por difração de raio-X (DRX), refinamento estrutural pelo método Rietveld e análise termogravimétrica (TG/DTG). A representação esquemática do processo de síntese está apresentado na figura 03.

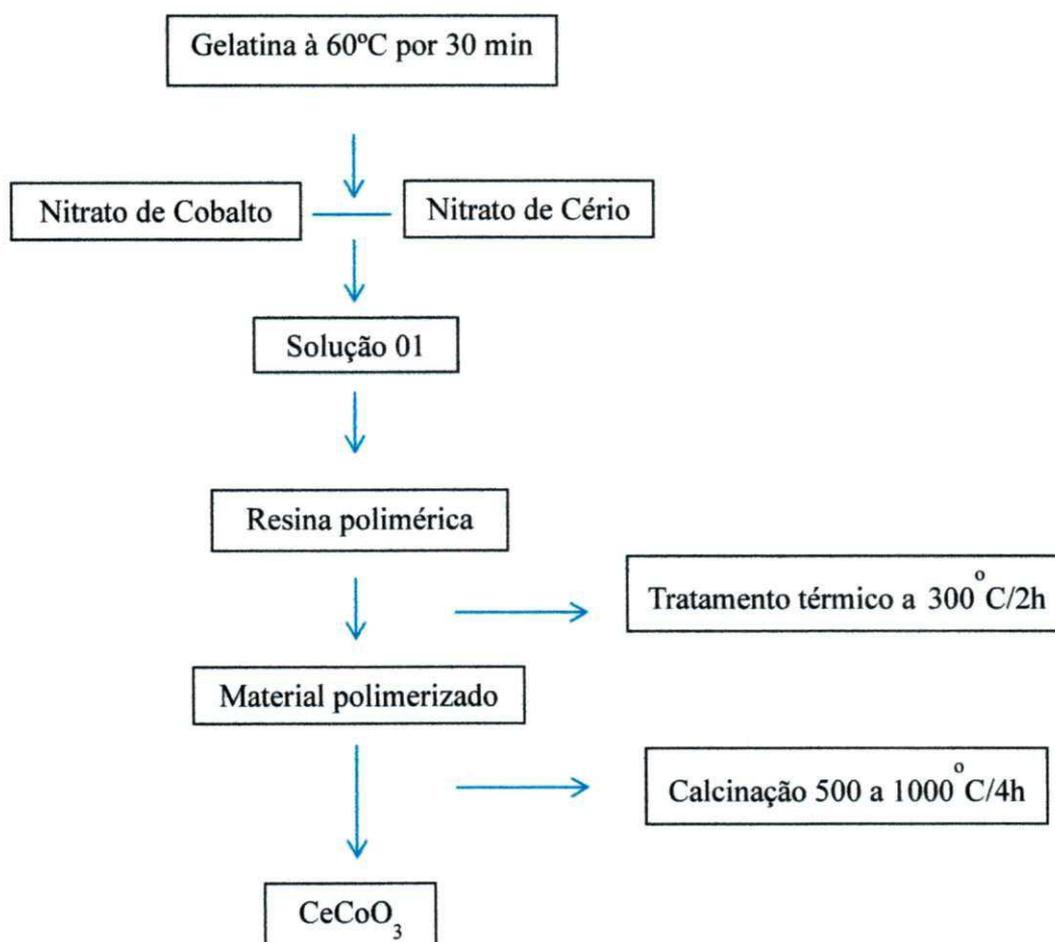


Figura 04 – Fluxograma das etapas da síntese do CeCoO_3 .

3.3. Caracterização Físico-Química

3.3.1. Difração de Raios X (DRX)

Os dados de difração de raios X serão obtidos utilizando um difratômetro de raios-X, marca Shimadzu modelo XRD-6000, com radiação monocromática de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) obtida por 40 kV em corrente de filamento de 30 mA. As análises serão realizadas com uma rotina padrão, para avaliação das fases cristalográficas presentes, grau de cristalinidade e tamanho de cristalito. Os dados serão coletados no intervalo de 2θ de 10 a 80° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo de 0,6s por passo.

3.3.2. Refinamento pelo método Rietveld (MR)

Na realização de refinamento dos parâmetros estruturais, será utilizado a rotina Rietveld. Para utilizar o método Rietveld (MR), uma coleta especial de dado é necessária. Os difratogramas serão obtidos através de coletas longas, num processo de varredura passo a passo com incremento de 2θ , na qual o tamanho do passo é tipicamente da ordem de 0,01. As condições utilizadas na rotina serão, neste caso uma varredura de 10 a 80° (2θ), com um tempo de exposição ou contagem de 10s por passo e um comprimento de passo angular de $0,02^\circ$. Os refinamentos de Rietveld serão executados com auxílio do software Maud (Materials Analysis using diffraction).

3.3.3. Determinação da composição química

Os espectros de fluorescência de raios X (FRX) serão obtidos utilizando-se cerca de 300 mg de catalisador na forma de um pó fino. O fundo do porta-amostra utilizado para as medidas é formado por um filme plástico de polietileno, que apresenta baixa absorção de raios X na faixa de energia de interesse. Durante as análises será passado uma corrente de He de alta pureza (vazão de 200 mL min^{-1}) entre o porta-amostra e o detector para purgar o ar. Os resultados de composição química obtidos a partir das análises de FRX serão utilizados para verificar a eficiência do processo de impregnação adotado neste trabalho.

3.3.4. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

O material calcinado a 300°C/2h foi submetido à Análise Termogravimétrica (TG/DTA) em sistema TGA-7, Perkin-Elmer, acoplado a um sistema de aquisição de dados. Utilizou-se 5mg de amostra depositada em um porta amostra de platina. A faixa de temperatura de análise foi de 25 a 1000°C, a razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e em fluxo de atmosfera dinâmica de nitrogênio e em atmosfera oxidante de 50 mL.min⁻¹. As curvas DTG foram obtidas calculando-se a derivada primeira a partir das curvas TG.

UFCG / BIBLIOTECA

RESULTADOS E DISCUSSÕES

UFCG / BIBLIOTECA

4. Resultados e Discussões

4.1. Difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TG/DTG)

O material tratado termicamente a 300 °C não apresenta formação de fases cristalinas. A formação de fases cristalinas pode ser observada no material calcinado a 800 °C. O difratograma de raios-X do catalisador CeCoO_3 calcinado a 800 °C (figura 01) sugere claramente a formação de pó altamente cristalino, o qual consiste de um material monofásico com estrutura perovisquita. Como somente foi observada uma única fase neste material podemos sugerir que a cristalinidade é função da estrutura monofásica. A estrutura perovisquita foi caracterizada neste material pelos principais picos a $2\theta = 32.8^\circ$, 47.3° e 58.7° .

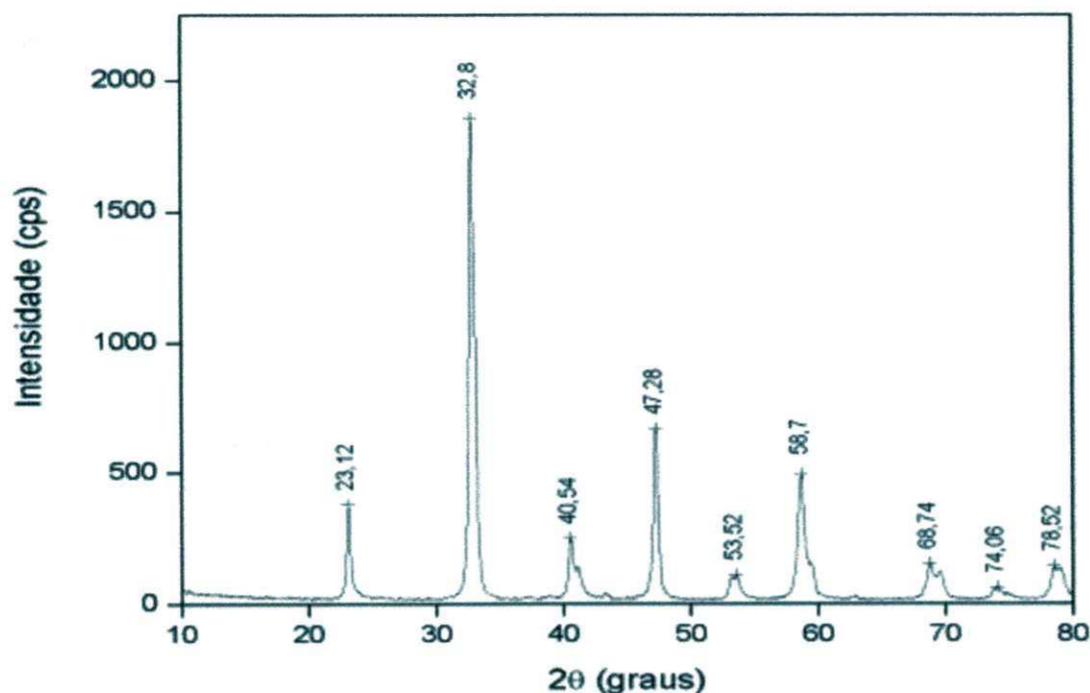


Figura 05 - Difratograma de raios-X para a amostra CeCoO_3 calcinada a 800 °C.

A Figura 02 ilustra a evolução térmica dos padrões de raios X dos pós cerâmicos calcinados, variando-se a temperatura de 500 °C a 1000 °C, com tempo fixo de 4 horas e intervalos de 100 °C, para as fases do material em estudo

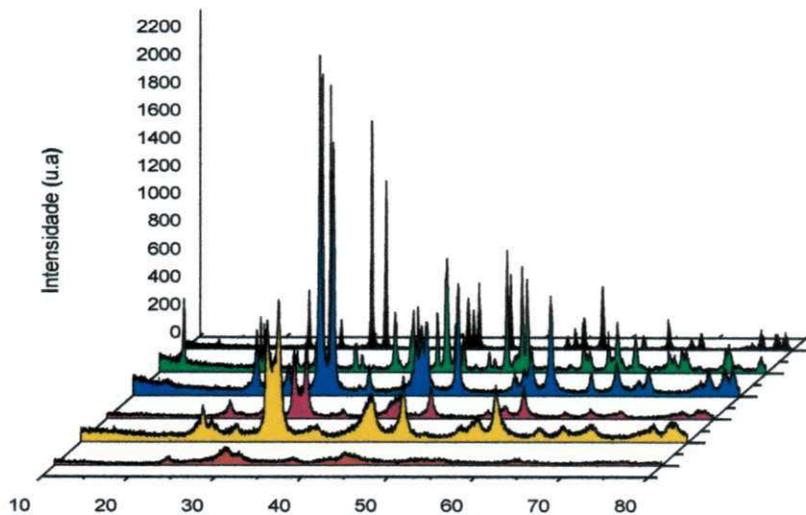


Figura 06 – Difratoograma do da amostra CeCoO₃ tratado termicamente nos intervalos de temperatura de 500 °C a 1000° C por 4 horas

De acordo com a figura 02 a amostra calcinada à 500°C ainda encontram-se desordenada (amorfa) e que a partir de 600°C inicia-se o processo de ordenação (cristalização), mais ainda com baixa cristalinidade, resultado este, compatível com a análise térmica que indica que o processo de cristalização inicia-se na temperatura de aproximadamente 600°C, como pode ser observado na figura 03.

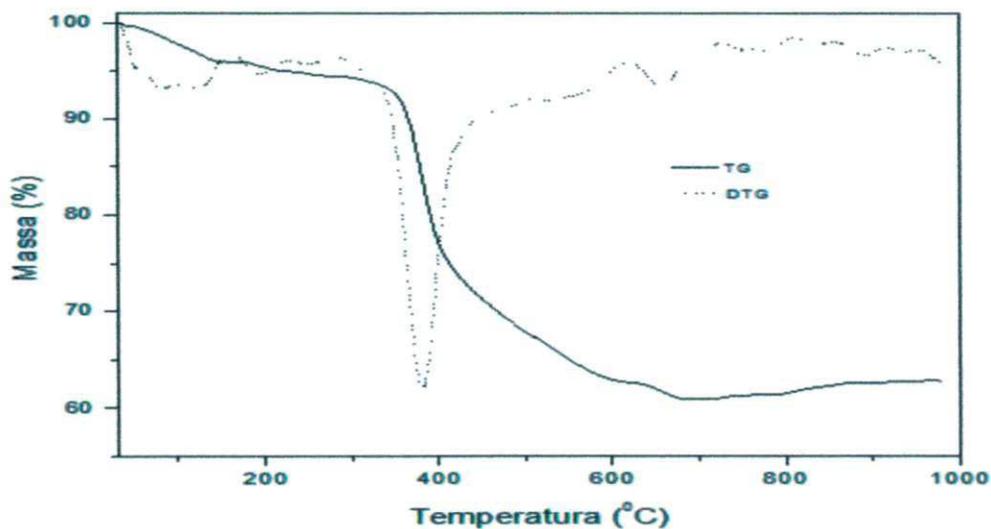


Figura 07 – Curvas termogravimétricas da amostra CeCoO₃.

UFCG / BIBLIOTECA

A curva termogravimétrica do material, em atmosfera oxidante, foi obtida com a finalidade de se determinar a melhor faixa de temperatura para calcinação de todos os precursores envolvidos na síntese, como também para evidenciar se os materiais calcinados exibem estabilidade térmica na faixa de temperatura em estudo. A curva termogravimétrica do CeCoO_3 juntamente com a curva DTG mostra uma quantidade razoável de perda de massa referente à desidratação que envolve a faixa de temperatura de 30 a 180°C ; uma outra faixa de perda de massa referente à decomposição do nitrato que vai de 180 a 300°C e uma decomposição acentuada referente a maior parte dos citratos iônicos (COO^-) formados, que ocorre na faixa de 300 até 600°C . Acima de 600°C parte dos citratos iônicos remanescentes se transformam em CO_2 e se decompõem em CO para depois formarem óxidos na faixa acima de 800°C . Na faixa de 800 a 900°C é possível observar um ligeiro ganho de massa devido a reações de oxidação do Ce^{3+} para Ce^{4+} , possivelmente gerando vacâncias na estrutura.

4.2. Refinamento pelo método Rietveld (MR)

Nos sistemas óxidos do tipo perovisquita a aplicação do método de Rietveld, tem sido de fundamental importância quanto a investigação da distribuição dos cátions nestes sistemas. Este tipo de investigação permite estudar os vários fatores que determinam as preferências de coordenação estrutural destes óxidos e seus parâmetros estruturais. Além disso, o entendimento da estrutura dos óxidos é muito importante para uma melhor compreensão das propriedades físicas destes sistemas.

As Figuras 04 e 05 ilustram os gráficos obtidos pelo refinamento Rietveld das fases do pó calcinado à 700°C e 1000°C , respectivamente.

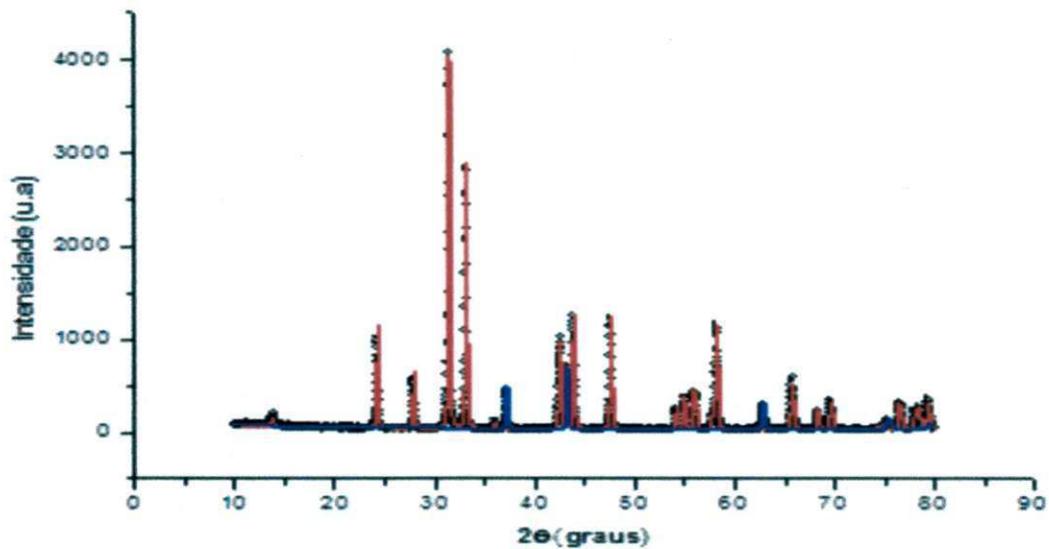


Figura 08 - Padrão de difração de raios X medidos(círculos pretos) e os calculados (linha vermelha e azul) pelo método Rietveld para as fases cristalgráficas obtido pelo método Pechini e calcinado a 700°C.

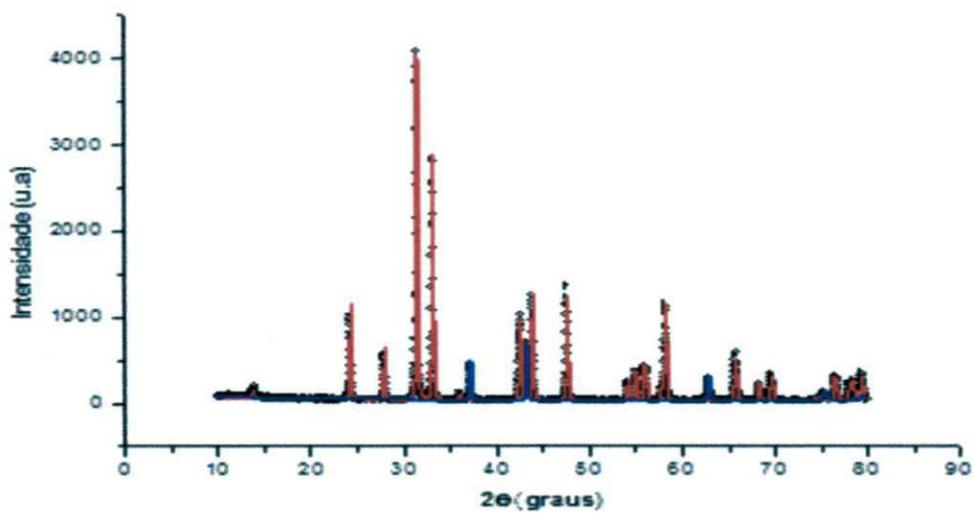


Figura 09 - Padrão de difração de raios X medidos(círculos pretos) e os calculados (linha vermelha e azul) pelo método Rietveld para as fases cristalgráficas obtido pelo método Pechini e calcinado a 1000°C.

4.3. Conclusões

O óxido misto CeCoO_3 foi sintetizado a partir do método Pechini modificado, onde os dois reagentes principais (etilenoglicol e ácido cítrico) são substituídos por um único agente polimerizante, a gelatina comercial.

Para a caracterização do óxido foram utilizadas as técnicas difração de raios X, refinamento pelo método Rietveld e as técnicas de análise térmica termogravimetria e termogravimetria derivada.

Na difração de raios X foi observado uma alta cristalinidade do pó calcinado a 800°C . A estrutura perovskita foi caracterizada pelos principais picos a $2\theta = 32.8^\circ$, 47.3° e 58.7° . Abaixo de 500°C a estrutura do pó encontra-se na fase amorfa e a partir de 600°C , a estrutura passa a cristalizar.

O perfil termoanalítico do CeCoO_3 aponta uma perda de massa referente à desidratação da amostra numa faixa de 30 a 180°C . De 180 a 300°C há decomposição do nitrato e de 300 a 600°C os citratos são decompostos. Na faixa de 800 a 900°C ocorre um aumento de massa devido à oxidação de Ce^{3+} a Ce^{4+} , gerando vacâncias catiônicas.

Conclui-se que o pó obtido é amorfo abaixo de 500°C e cristalino em temperaturas elevadas. A boa estabilidade térmica do material abre uma possibilidade de uso do CeCoO_3 como catalisador. As vacâncias ocasionadas pela transição eletrônica de Ce^{3+} para Ce^{4+} , em temperaturas elevadas, faz da estrutura CeCoO_3 uma boa rede de mobilidade de oxigênio.

**REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

UFCC / BIBLIOTECA

Referências Bibliográficas

AQUINO, F. M. **Síntese, caracterização e cinética da decomposição térmica dos materiais cerâmicos PrMO_3 (M = Ni ou Co)**. 2010. 97 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

BARNES, P. W., LUFASO, M. W. AND WOODWARD P. M., **Structure determination of $\text{A}_2\text{M}^{3+}\text{TaO}_6$ and $\text{A}_2\text{M}^{3+}\text{NbO}_6$ ordered perovskites: octahedral tilting and pseudosymmetry**. Acta Crystallographica B, 62: 384-396, 2006.

CESÁRIO, M. R. **Desenvolvimento de componentes manométricos para aplicação em células a combustível de sólidos estruturados e filmes finos**. 2009. 103 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, universidade Federal de Campina Grande, Natal, 2009.

FERRI, D., FORNI, L., 1998, **Methane combustion on some perovskite-like mixed oxide**, Applied Catalysis B, v. 16, n. 2 (Mar), pp. 119-126.

GALASSO, F.S., 1990, **Perovskites and High To Superconductors**, Amsterdam, Gordon and Breach Science Publishers.

GARCIA, J. S. **Perovskitas preparadas pelo método do citrato com catalisadores para a reação de redução NO com CO**. 2003. 136 p. Dissertação (Mestrado em Ciências – Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

GIL, J. M.M. **Posibilidades de síntesis de óxidos mixtos de bismuto com estructura tipo perovskita por el método citrato**. 2011. 68 p. Disertación (Magíster en Ciencias – Química) - Laboratorio de Catálisis Heterogénea y Termodinámica, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2011.

GOLDSCHMIDT, V. M. Skr. Nor. Viedenk.-Akad., Kl. I: Mater.- Naturvidensk. Kl. 1926, No. 8.

UFRRG / BIBLIOTECA

GOMES, D. K. S. **Ferritas de cobalto dopadas com níquel: síntese, caracterização e propriedades magnéticas**. 2010. 144 p. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

KAKIHANA, M. **Sol-Gel Preparations of high Temperature Superconducting Oxides**. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 6: 7-55, 1996.

LEITE, E. R.; CERQUEIRA, M.; PERAZOLLI, L. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. **Mechanism of phase formation in $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ synthesized by a partial oxalate method**. Journal of American Ceramic Society, v. 79, n. 6, p. 1563-1568, 1995.

LESSING, P. A. **Mixed-Cation Oxide Powder via polymeric Precursors**. Ceramic Bulletin, 68:1002-1007, 1989.

LIMA, R. K. C. **Perovskitas contendo lantânio, ferro e cobalto – melhoramento de propriedades texturais via síntese por nanomoldagem e avaliação como catalisadores na redução de NO com CO**. 2008. 161 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2008.

LUFASO, M. W., BARNES, P. W. AND WOODWARD P. M., **Structure prediction of ordered and disordered multiple octahedral cation perovskites using SPuDS**. Acta Crystallographica B, 62: 397-410, 2006.

MAIA, A. G. O. **Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível**. Dissertação de Mestrado – Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, UFC, Ceará, 2005)

MAGYARI-KOPE, B., VITOS, L., JOHANSSON, B. AND KOLLAR, J., **Parametrization of perovskite structures: an ab initio study**. Acta Crystallographica B, 57: 491-496, 2001.

MARTINELLI, D. M. H. **Síntese e caracterização de catalisadores de $LaNiO_3$ não suportados e suportados com Al_2O_3 e ZrO_2 para a reforma a vapor do metano**. 2007. 92 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MARTINS, T. S. ISOLANI, P. C. **Terras raras: aplicações industriais e biológicas.** Quim. Nova, Vol. 28, No. 1, 111-117, 2005

MEGAW, H. D. Proc. Phys. Soc. 1946, 58, 133.

MELO, D.S. **Pigmentos pretos a base de Cobaltitas de Lantânio.** 2007. 98 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2007.

PEÑA, M. A., FIERRO, J. L. G., 2001, **Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides.** Chemical Reviews, v. 101, n.7 (Jul), pp. 1981-2017.

PESSOA, R. C. **Estabilização da zircônia em matriz de sílica amorfa.** 2005. 83 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química. Programa de Pós-graduação em Química. Universidade do Rio Grande do Norte, natal, 2005.

PSKUNOV, S., KOTOMIN, E. A. and HEIFETS, E. **Ab initio calculations of the atomic and electronic structures for ABO₃ perovskite (001) surfaces.** 39 p. May, 2004.

QUEIROZ, C. A. S. ÁVILA, D. M. ABRÃO, A. MUCILLO, E. N. S. **Síntese e caracterização de precursores de cério de alta pureza.** 6 p. Fev, 2001.

ROCHA, S. M. **Síntese e caracterização de precursores para catalisadores termicamente estáveis à base de lantanídeos pelo método sol – gel.** 2005. 118 p. Tese (Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

SILVA, M. R. S. **Obtenção de pós e filmes finos do sistema SrTiO₃:Nd.** 2010. 220 p. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

SILVA, P. R. N. **Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO.** Quim. Nova, Vol. 27, No. 1, 35-41, 2004.

SUGIMOTO, M. **The past, present and future of ferrites.** Journal of The American Ceramic Society, v. 82, n. 2, pp. 269-280, 1999.

CC-BIBLIOTECA

TANABE, E. Y. **Óxidos do tipo perovskitas para reações de decomposição direta de NO e redução de NO com CO.** 2006. 137 p. Dissertação (Mestrado em Ciências – Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

TONIOLO, F. S. **Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para a Geração de Gás de Síntese.** 2010. 209 p. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2010.

TSILIGKERIDIS, E. A., MAKRIDIS, S. S., PAVLIDOU, E., KIKKINIDES, E. S. and STUBOS, A. K. **Synthesis, Structural, Electrical and Microchemistry Properties of Novel (LSCFM) $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y-z}\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.4, 0.6, 0.8, y=0.4, 0.8$ and $z=0.1, 0.2$) Perovskites for SOFC Applications.** 2009.

URBANO, I.C., ASSAF, J. M. **Catalisadores do tipo perovskita para combustão do metano.** In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005.

(<http://www1.folha.uol.com.br/mercado/1124201-terras-raras-fazem-araxa-mg-ser-cobicada-por-mineradoras.shtml>) Acessado em 02/10/12 às 23:15h