

## Artigo

**Perovskitas Complexas Ordenadas para Reação de Oxidação do Monóxido de Carbono**

Bezerra, D. M.;\* Rodrigues, J. E. F. S.; Maciel, A. P.

Rev. Virtual Quim., 2015, 7 (6), 2049-2065. Data de publicação na Web: 2 de novembro de 2015

<http://www.uff.br/rvq>**Ordered Complex Perovskites to the Carbon Monoxide Oxidation Reaction**

**Abstract:** In this paper, the complex perovskite-type oxides  $Ba_2YNbO_6$ ,  $Ba_3CaNb_2O_9$  and  $Ba_3ZnNb_2O_9$  were prepared by a modified polymeric precursor method and applied in the carbon monoxide oxidation reaction at room temperature using an alternative catalytic system. While the unit cell of the as-prepared powders treated thermally for 2 h at 900 °C could be ascribed to  $O_h^1$  space group in agreement with the X-ray powder diffraction analysis, the vibrational spectroscopy combined with the group theory approach confirmed the  $C_i^1$  phase for  $Ba_2YNbO_6$  and the  $D_{3d}^3$  trigonal phase for  $Ba_3CaNb_2O_9$  and  $Ba_3ZnNb_2O_9$ . All compositions treated at 500 °C, 700 °C and 900 °C for 2 h presented a catalytic response, however the  $Ba_3CaNb_2O_9$  sample treated at 900 °C showed the Best Performance for the carbon monoxide oxidation reaction.

**Keywords:** Complex perovskite; carbon monoxide oxidation; heterogeneous catalyst; vibrational spectroscopy.

**Resumo**

Nesse artigo, óxidos do tipo perovskita complexa  $Ba_2YNbO_6$ ,  $Ba_3CaNb_2O_9$  e  $Ba_3ZnNb_2O_9$  foram preparadas pelo método precursor polimérico modificado e aplicado na oxidação monóxido de carbono na temperatura ambiente usando um sistema catalítico alternativo. Enquanto que a cela unitária dos pós preparados termicamente por 2h a 900 °C pode ser descrito pelo o grupo espacial  $O_h^1$  de acordo com a análise de difração de raio-X, a espectroscopia vibracional combinada com a abordagem da teoria de grupo confirmou a fase  $C_i^1$  para  $Ba_2YNbO_6$  e a fase trigonal  $D_{3d}^3$  para  $Ba_3CaNb_2O_9$  e  $Ba_3ZnNb_2O_9$ . Todos os compostos foram tratados a 500°C, 700°C e 900°C por 2h apresentaram respostas catalíticas, no entanto, a amostra  $Ba_3CaNb_2O_9$  tratado a 900 ° C mostrou o melhor desempenho para a reação de oxidação do monóxido de carbono.

**Palavras-chave:** Perovskita complexa; a oxidação de monóxido de carbono; catalisador heterogêneo; espectroscopia vibracional.

\* Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos-SP, Brasil.

✉ [deb.ufma@gmail.com](mailto:deb.ufma@gmail.com); [deborabezerra@iqsc.usp.br](mailto:deborabezerra@iqsc.usp.br)

DOI: [10.5935/1984-6835.20150121](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150121)

## Perovsquitas Complexas Ordenadas para Reação de Oxidação do Monóxido de Carbono

Débora M. Bezerra,<sup>a,b,\*</sup> João Elias F. S. Rodrigues,<sup>c</sup> Adeilton P. Maciel<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Química, CCET, CEP 65085-580, São Luís-MA, Brasil.

<sup>b</sup> Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos-SP, Brasil.

<sup>c</sup> Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, CP 369, CEP 13566-590, São Carlos-SP, Brasil.

\* [deb.ufma@gmail.com](mailto:deb.ufma@gmail.com); [deborabezerra@iqsc.usp.br](mailto:deborabezerra@iqsc.usp.br)

*Recebido em 30 de outubro de 2014. Aceito para publicação em 2 de novembro de 2015*

### 1. Introdução

### 2. Parte experimental

- 2.1. Reagentes e materiais
- 2.2. Síntese dos catalisadores
- 2.3. Caracterização dos catalisadores
- 2.4. Ensaios catalíticos

### 3. Resultados e discussão

- 3.1. Caracterização estrutural
- 3.2. Caracterização vibracional
- 3.3. Ensaios catalíticos

### 4. Conclusão

## 1. Introdução

Os motores de combustão interna a diesel vêm alavancando o mercado mundial de veículos de carga leve, sendo grande parte desta procura justificada pela eficiência deste combustível em detrimento da gasolina, assim como pelo seu baixo custo financeiro. A combustão é definida como uma reação química entre o comburente e o combustível,

na qual a energia é liberada na forma de luz e calor. O combustível consiste no material a ser queimado, contendo, principalmente, os elementos químicos carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre. Por outro lado, o gás oxigênio atmosférico é tido usualmente como o comburente. Caso o combustível seja de origem fóssil, os compostos monóxido de carbono, dióxido de carbono e água tendem a aparecer como produto da reação de combustão.<sup>1</sup>

Sob a óptica molecular, o processo de combustão ocorre da seguinte maneira: as ligações químicas entre as moléculas que constituem os reagentes são quebradas e, a seguir, os átomos e os elétrons se reagrupam para formação do produto da reação, liberando energia química ao final. Portanto, faz-se necessária a presença do gás oxigênio nas quantidades requeridas durante todo o processo, caso contrário, pode-se obter uma combustão incompleta e, assim, produzir-se o gás monóxido de carbono.<sup>2,3</sup> Um dos principais problemas associados ao gás monóxido de carbono, no que concerne a saúde humana, reside na sua capacidade de competir com o gás oxigênio na hemoglobina e, portanto, interferir no transporte deste às células do corpo. Basicamente, a ação tóxica do monóxido de carbono é atribuída à conversão de *oxihemoglobina* em *carboxihemoglobina*.<sup>4</sup>

Nas últimas décadas, o emprego de óxidos com estrutura perovsqita como catalisadores heterogêneos tem mostrado resultados satisfatórios em aplicações visando, por exemplo, à oxidação do etano em eteno,<sup>5</sup> combustão do metano,<sup>6</sup> controle das emissões de gases automotivos<sup>7</sup> e oxidação do monóxido de carbono.<sup>8,9</sup> Tais resultados podem ser explicados pela flexibilidade da rede cristalina das perovsqitas simples  $ABO_3$  frente às substituições catiônicas nos sítios A e B, visando a sintonia de uma dada propriedade físico-química.<sup>10</sup> Além disso, a espectroscopia vibracional, em especial a espectroscopia Raman, vem se mostrando uma ferramenta importante no estudo da quebra local de simetria,<sup>11,12</sup> ordenamento estrutural<sup>13,14</sup> e transições de fase<sup>15-17</sup> em óxidos com estrutura do tipo perovsqita complexa, pois a análise vibracional leva em conta o formalismo da teoria de grupos.<sup>18</sup> Neste trabalho, investigamos a formação da fase ordenada e a atividade dos óxidos mistos  $Ba_2YNbO_6$  (BYN),  $Ba_3CaNb_2O_9$  (BCN) e  $Ba_3ZnNb_2O_9$  (BZN), com estrutura perovsqita complexa, como catalisadores heterogêneos na reação de oxidação do monóxido de carbono, empregando um sistema catalítico alternativo, conforme descrito a seguir.

## 2. Parte experimental

### 2.1. Reagentes e materiais

Os seguintes reagentes foram utilizados no neste estudo: nitrato de bário [ $Ba(NO_3)_2$ , Ecibra], óxido de ítrio [ $Y_2O_3$ , Sigma-Aldrich Co], citrato de cálcio [ $Ca_3(C_6H_5O_7)_2$ , Synth], nitrato de zinco [ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Vetec], complexo amoniacal de nióbio [ $NH_4H_2(NbO(C_2O_4)_3) \cdot 3H_2O$ , CBMM, Araxá, MG, Brasil], ácido cítrico [ $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ , Proquímico] e etilenoglicol [ $HOCH_2CH_2OH$ , Merck]. Na etapa de preparação das soluções, água destilada foi sempre empregada. Os tratamentos térmicos foram conduzidos em forno convencional com atmosfera ambiente.

### 2.2. Síntese dos catalisadores

As amostras foram preparadas pela rota do precursor polimérico modificado.<sup>19-21</sup> A rota de síntese empregada consistiu na preparação de precursores individuais de cada metal, o que melhora o controle estequiométrico das composições finais. Inicialmente, os sais de bário e zinco foram dissolvidos separadamente em água sob agitação. A razão molar usada na reação ácido cítrico:metal foi 1:3, onde se dissolveu o ácido cítrico em água. Em seguida, adicionou-se esta solução naquela de sal metálico sob agitação e aquecimento a 60 °C. A última etapa consistiu na adição do etilenoglicol na razão molar 1:1 em relação ao ácido cítrico a fim de promover a reação de poliesterificação no intervalo de temperatura entre 70 e 80 °C. O precursor de cálcio foi obtido da forma similar ao precursor de bário e zinco, porém partindo-se do citrato de cálcio. Para a obtenção do precursor de nióbio, o complexo amoniacal de nióbio foi dissolvido em água sob agitação e aquecimento. Em seguida, induziu-se a precipitação do hidróxido de nióbio com adição do hidróxido de amônia até a solução

atingir um pH = 9. Após isso, filtrou-se a vácuo para retenção do hidróxido de nióbio  $\text{Nb}(\text{OH})_5$ . Logo a seguir, o ácido cítrico e etilenoglicol foram adicionados. O precursor de ítrio foi preparado a partir da dissolução de seis gramas de óxido em ácido nítrico. As quantidades de ácido cítrico e etilenoglicol foram as mesmas daquelas reportadas anteriormente para os outros precursores poliméricos deste estudo. Vale ressaltar que após a diminuição do volume de água na solução do precursor polimérico de ítrio, ocorreu a eliminação do ácido nítrico na forma de um gás de cor amarela. No processo de mistura, os precursores poliméricos foram mantidos com valores de pH próximos, evitando assim quaisquer precipitações.<sup>22</sup> O controle estequiométrico para preparação dos precursores de BYN, BCN e BZN foi realizado mediante análise gravimétrica a 900 °C por 1 h. Após a mistura dos correspondentes precursores para cada composição, as soluções foram aquecidas a 80 °C para formação de poliésteres viscosos e com aspecto vítreo, sendo aquecidos a 400 °C por 2 h para formação de pós de cor preta. Finalmente, os pós assim obtidos foram macerados e calcinados em atmosfera ambiente a 500 °C, 700 °C e 900 °C por 2 h, devidamente condicionados em navículas de alumina para produção dos pós de BYN, BCN e BZN.

### 2.3. Caracterização dos catalisadores

Para análises estruturais, um difratômetro de raios-X Panalytical X'Pert MPD, operado com fonte de radiação  $\text{Co-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,78896 \text{ \AA}$ ; 40 kV; 40 mA) no intervalo angular entre 10 e 100° ( $2\theta$ ), em modo varredura, foi utilizado. Os padrões de difração obtidos foram comparados com as fichas cristalográficas

disponíveis no banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD, FIZ Karlsruhe). Os espectros Raman à temperatura ambiente foram obtidos no intervalo de número de onda entre 140 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  através de um espectrômetro iHR550 Horiba acoplado a um microscópio Olympus modelo BX-41. Uma fonte laser operando em 633 nm (He-Ne; 10 mW) foi empregada como fonte de excitação do sinal Raman. A resolução espectral foi mantida menor que 2  $\text{cm}^{-1}$  mediante uso de uma grade de 1800 ranhuras- $\text{mm}^{-1}$ . Os espectros de transmitância na região do infravermelho foram obtidos através de um espectrofotômetro Shimadzu no intervalo entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , empregando-se o sal brometo de potássio (KBr) como agente dispersante (1:100).

### 2.4. Ensaios catalíticos

Para a investigação do comportamento dos catalisadores frente à reação de conversão do gás monóxido de carbono em dióxido de carbono, empregou-se um sistema catalítico alternativo, ver o diagrama na Figura 1. Nesse sistema, um motor a diesel (Yanmar Brasil NS812R) foi acoplado à sonda analisadora de gases (sensor TEC-GA 12). A mistura gasosa reacional (isto é, gases provenientes do escapamento do motor) foi introduzida no leito catalítico através de um chaveamento construído em policloreto de vinila (PVC) e acoplado ao escapamento do motor. A medida de concentração do gás foi realizada em triplicata, posicionando-se o sensor junto ao sistema de recepção do gás localizado após o leito (ou célula) catalítico. O diesel comercial B5 foi empregado durante todos os ensaios. Todas as reações foram realizadas a temperatura ambiente.

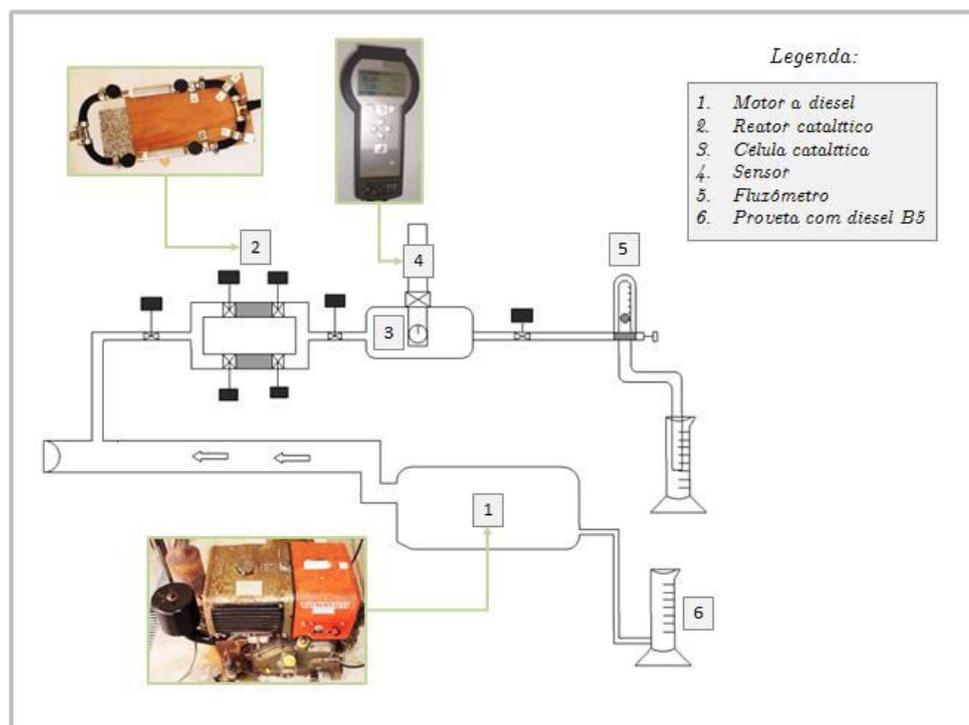


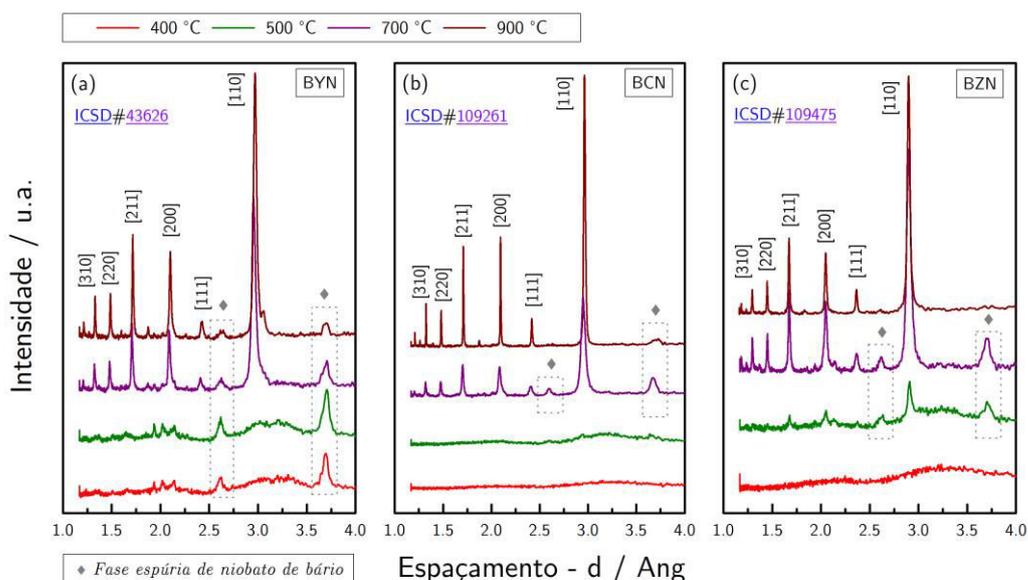
Figura 1. Esquema do sistema catalítico desenvolvido neste trabalho para as reações de oxidação do monóxido de carbono

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1. Caracterização estrutural

Os padrões de difração de raios-X de pó para as composições BYN, BCN e BZN tratadas termicamente a 400 °C, 500 °C, 700 °C e 900 °C por 2 h podem ser visualizados na Figura 2. Para todos os sistemas, observa-se uma evolução da fase cristalina referente à fase perovsqita conforme aumento da temperatura de tratamento térmico. Nota-se a ocorrência de uma fase espúria de niobato de bário, possivelmente  $Ba_5Nb_4O_{15}$  ou  $BaNb_2O_6$ .<sup>22,23</sup> Então, pode-se concluir que

apenas a amostra BZN tratada a 900 °C é monofásica. Vale ressaltar ainda que os picos da fase espúria no padrão de difração da amostra BCN tratada termicamente a 900 °C possuem baixa intensidade, indicando a formação de um sistema bifásico com predominância da fase perovsqita, o que não é o caso da amostra BYN tratada a 900 °C de acordo com a Figura 2(a). Todas as composições foram indexadas de acordo com as fichas cristalográficas das fases cúbicas pertencentes ao grupo espacial  $O_h^1$  (#221) referente à fase perovsqita desordenada. Utilizando-se dos índices [hkl], calculamos os parâmetros de rede para todas as composições tratadas a 900 °C por 2 h conforme mostrado na Tabela 1.



**Figura 2.** Padrões de difração de raios- X das amostras de BYN (a), BCN (b) e BZN (c) tratadas termicamente a 400 °C, 500 °C, 700 °C e 900 °C. Os índices dos planos foram indexados de acordo com a estrutura cúbica

**Tabela 1.** Dados do espaçamento entre planos adjacentes  $[hkl]$ , parâmetro de rede e fator de tolerância para as amostras BYN, BCN e BZN tratadas a 900 °C por 2 h

$h$	$k$	$l$	$Ba_2YNbO_6$		$Ba_3CaNb_2O_9$		$Ba_3ZnNb_2O_9$	
			$d$ (Å)	$I$ (%)	$d$ (Å)	$I$ (%)	$d$ (Å)	$I$ (%)
1	1	0	2,96893	100	2,96183	100	2,89888	100
1	1	1	2,42702	39	2,41724	40	2,36425	46
2	0	0	2,10096	56	2,09405	60	2,04838	55
2	1	1	1,71591	60	1,70954	58	1,67234	59
2	2	0	1,48590	45	1,48099	42	1,44778	48
3	1	0	1,33008	45	1,32418	44	1,29572	46
			$a = 4,2041(8)$ Å		$a = 4,1878(3)$ Å		$a = 4,0964(5)$ Å	
			$V = 74,30(4)$ Å <sup>3</sup>		$V = 73,44(2)$ Å <sup>3</sup>		$V = 68,74(2)$ Å <sup>3</sup>	
			$t = 0,986$		$t = 1,003$		$t = 1,045$	

A estabilidade estrutural e distorções da estrutura cristalina do tipo perovskita são bem descritos pelo fator de tolerância ( $t$ ) proposto por Goldschmidt,<sup>24</sup> sendo este relacionado à mudança no empacotamento

ideal da estrutura cúbica induzida pelos tamanhos dos raios iônicos. O fator de tolerância pode ser determinado para as composições BYN, BCN e BZN de acordo com as seguintes expressões, respectivamente,

$$t = \frac{R_{Ba} + R_O}{\sqrt{2} \left[ \left( \frac{R_Y + R_{Nb}}{2} \right) + R_O \right]}, \quad (1)$$

$$t = \frac{R_{Ba} + R_O}{\sqrt{2} \left[ \left( \frac{R_{Ca} + 2R_{Nb}}{3} \right) + R_O \right]}, \quad (2)$$

$$t = \frac{R_{Ba} + R_O}{\sqrt{2} \left[ \left( \frac{R_{Zn} + 2R_{Nb}}{3} \right) + R_O \right]}, \quad (3)$$

tal que,  $R_{Ba}$ ,  $R_Y$ ,  $R_{Ca}$ ,  $R_{Zn}$ ,  $R_{Nb}$  e  $R_O$  denotam os raios iônicos dos íons  $Ba^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Nb^{5+}$  e  $O^{2-}$ , respectivamente, obtidos da tabela de Shannon.<sup>25</sup> Os valores calculados de  $t$  estão listados na Tabela 1, indicando a provável formação de uma estrutura distorcida para a composição BYN e mais simétrica para ambas BCN e BZN, conforme discutimos a seguir.

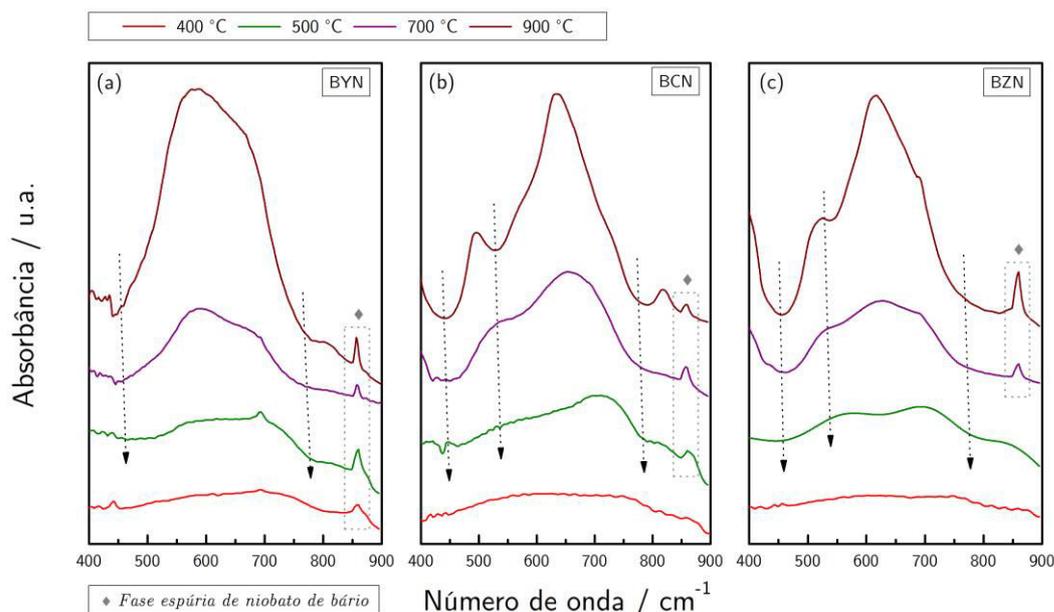
### 3.2. Caracterização vibracional

Os espectros de absorção no infravermelho das amostras de BYN, BCN e BZN tratadas termicamente por 2 h a 400 °C, 500 °C, 700 °C e 900 °C estão ilustrados na Figura 3. Os espectros Raman coletados a temperatura ambiente podem ser visualizados para as composições BYN, BCN e BZN tratadas a várias temperaturas por 2 h, ver Figura 4(a-c). Nota-se a ocorrência dos modos vibracionais associados às fases perovsquitas a partir da temperatura de tratamento de 700 °C por 2 h além de picos associados à fase secundária de niobato de bário. Embora não tenham ocorrido picos da fase espúria no padrão de raios-X da amostra BZN tratada a 900 °C notam-se picos da fase niobato de bário nessa amostra através dos espectros de absorção no infravermelho e Raman. Em resumo, fica clara a evolução dos modos vibracionais para as composições BYN, BCN e BZN conforme aumento da

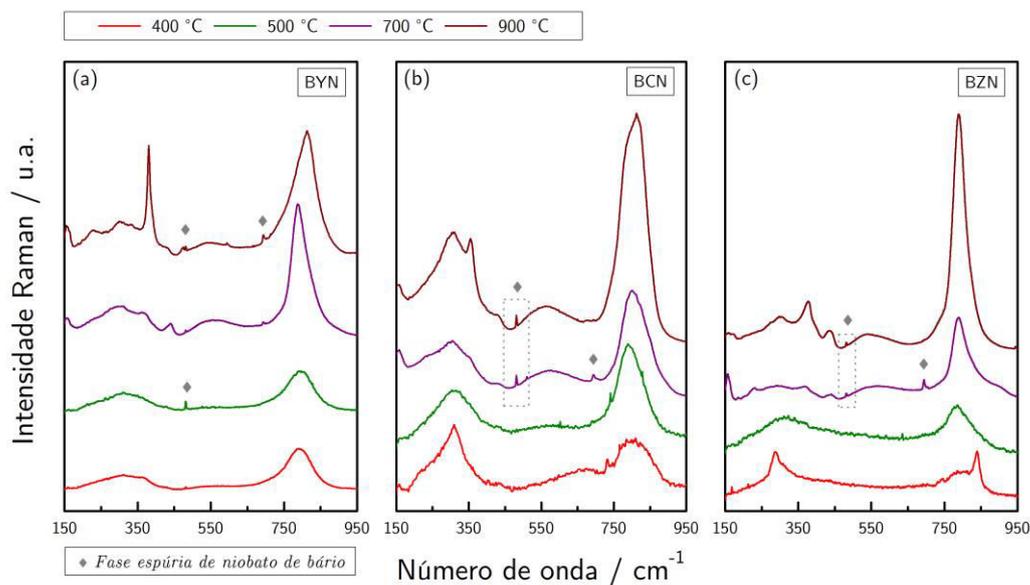
temperatura de tratamento térmico, sendo associada à obtenção da fase perovsquita.

As perovsquitas complexas de fórmula geral  $A(B'_{1-x}B''_x)O_3$  podem ou não apresentar o fenômeno do ordenamento estrutural do sítio B induzido pela temperatura de tratamento térmico. Caso desordenado, a estrutura cristalina possuirá uma célula primitiva cúbica pertencente ao grupo espacial  $O_h^1$ , na qual os cátions  $B'$  e  $B''$  distribuem-se aleatoriamente num mesmo sítio cristalográfico segundo as ocupações parciais  $(1 - x)$  e  $(x)$ .<sup>26,27</sup> Na estrutura ordenada, os cátions  $B'$  e  $B''$  locam-se em sítios cristalográficos não equivalentes como consequência direta da disposição alternada destes em planos cristalográficos ao longo da direção  $\langle 111 \rangle$  da célula primitiva cúbica.<sup>27-29</sup>

Tal disposição catiônica alternada normalmente se manifesta nas formas 1:1 ( $x = \frac{1}{2}$ ;  $-B'-B''-B'-B''-$ ), 1:2 ( $x = \frac{2}{3}$ ;  $-B'-B''-B''-B'-$ ) e até 1:3 ( $x = \frac{3}{4}$ ;  $-B'-B''-B''-B''-B'-$ ).<sup>30,31</sup> Para a BYN, temos a condição de ordenamento 1:1, enquanto que ambas BCN e BZN podem ordenar-se na forma 1:2, pois as fórmulas químicas das composições são as seguintes: (i)  $Ba(Y_{\frac{1}{2}}Nb_{\frac{1}{2}})O_3$  (ou  $Ba_2YNbO_6$ ), (ii)  $Ba(Ca_{\frac{2}{3}}Nb_{\frac{1}{3}})O_3$  (ou  $Ba_3CaNb_2O_9$ ) e (iii)  $Ba(Zn_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}})O_3$  (ou  $Ba_3ZnNb_2O_9$ ). Segundo Woodward<sup>26</sup> e Howard *et al*.<sup>32</sup>, as fases ordenadas nas formas 1:1 e 1:2 serão indexadas segundo as células unitárias pertencentes aos grupos espaciais  $O_h^5$  (#225) e  $D_{3d}^3$  (#164), respectivamente..



**Figura 3.** Espectros de absorção no infravermelho a temperatura ambiente das amostras de BYN (a), BCN (b) e BZN (c) tratadas termicamente a 400 °C, 500 °C, 700 °C e 900 °C. Bandas associadas à fase espúria de niobato de bário foram notadas



**Figura 4.** Espectros Raman a temperatura ambiente das amostras de BYN (a), BCN (b) e BZN (c) tratadas termicamente a 400 °C, 500 °C, 700 °C e 900 °C. Bandas associadas à fase espúria de niobato de bário foram observadas

A espectroscopia vibracional é uma ferramenta poderosa no estudo das propriedades do ordenamento estrutural em perovskitas complexas, pois a distribuição dos fônons com atividade Raman e

infravermelho depende da ocupação dos sítios, como descrito por Rousseau *et al.*<sup>33</sup> Na Tabela 2, a previsão da quantidade de modos Raman e infravermelho ativos (1ª ordem) foi

calculada para a estrutura desordenada ( $O_h^1$ ) e para as estruturas ordenadas nas formas 1:1 ( $O_h^5$ ) e 1:2 ( $D_{3d}^3$ ). Os sítios cristalográficos dos íons de cada uma das estruturas foram descritas por Woodward<sup>26</sup> e Howard *et al.*<sup>32</sup> Diante disso, conclui-se que os espectros Raman na Figura 4 não condizem com a ocorrência de estruturas cúbicas desordenadas nas amostras de BYN, BCN e BZN tratadas termicamente a 700 °C e 900 °C, uma vez que nenhum modo Raman é esperado para a estrutura cúbica  $O_h^1$  ( $\Gamma_R = 0$ ). Tal conclusão pode ser obtida através dos espectros de absorção no infravermelho na Figura 4. Embora a diferença entre o número de modos infravermelho previstos nas estruturas desordenada ( $\Gamma_{IV} = 3F_{1u}$ ) e ordenada na forma 1:1 ( $\Gamma_{IV} = 4F_{1u}$ ) seja de apenas um modo, tal diferença chega a treze bandas entre as estruturas desordenada e ordenada na forma 1:2 ( $\Gamma_{IV} = 7A_{2u} \oplus 9E_u$ ), o que torna complicada a análise do ordenamento 1:1 via espectroscopia de absorção no infravermelho.

No intuito de solucionarmos o problema da quantidade de fônons Raman ativos nos espectros das amostras de BYN, BCN e BZN, uma deconvolução com funções Lorentzianas foi realizada nas amostras tratadas termicamente a 900 °C, conforme ilustramos na Figura 5(a-c). Nota-se que um total de nove, doze e dez picos foram observados para BYN, BCN e BZN, respectivamente, o que contrasta com a quantidade esperada para as estruturas ordenadas nas formas 1:1 ( $O_h^5 \rightarrow \Gamma_R = A_{1g} \oplus E_g \oplus 2F_{2g}$ ) e 1:2 ( $D_{3d}^3 \rightarrow \Gamma_R = 4A_{1g} \oplus 5E_g$ ), ver Tabela 2. Ademais,

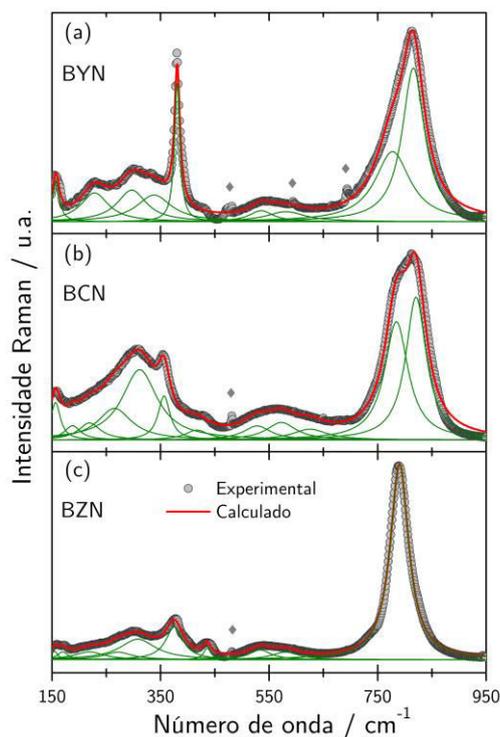
esperam-se mais dois fônons Raman ativos para BYN e dois fônons para ambas BCN e BZN para números de onda abaixo de  $140 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>34-36</sup> Resultados similares foram obtidos por Dias *et al.*<sup>12</sup> e Moreira *et al.*<sup>13</sup> para cerâmicas de BYN e  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  (BMN) sinterizadas pelo método hidrotermal assistido por microondas. No primeiro caso, uma célula unitária triclinica pertencente ao grupo espacial  $C_i^1$  (#2) foi sugerida como a melhor escolha na descrição da estrutura cristalina das cerâmicas de BYN sinterizadas abaixo de 1600 °C. Para o BMN, que é isoestrutural ao BCN e BZN, Moreira sugeriu um modelo no qual os íons  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\text{Ca}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ) e  $\text{Nb}^{5+}$  podem trocar parcialmente suas posições não equivalentes, induzindo, portanto, uma desordem ocupacional na estrutura cristalina. Esta desordem, entretanto, conserva a célula unitária trigonal  $D_{3d}^3$ . Com isso, doze modos Raman ativos são esperados para o BYN com estrutura triclinica ( $C_i^1 \rightarrow \Gamma_R = 12A_g$ ), corroborando com o número de picos na Figura 5(a). No caso de ambos BCN e BZN com desordem parcial, onze bandas Raman ativas são previstas ( $D_{3d}^3 \rightarrow \Gamma_R = 5A_{1g} \oplus 6E_g$ ), confirmando o número de picos deconvoluídos na Figura 5(b-c), exceto eventualmente pela ocorrência de bandas induzidas por defeitos.<sup>37</sup> Tais defeitos quebram localmente a simetria da estrutura, permitindo o surgimento de bandas silenciosas e/ou infravermelho ativas no espectro Raman.<sup>13</sup> A completa distribuição dos modos vibracionais, segundo a análise do grupo fator, para cada uma das estruturas cristalinas supracitadas é resumida na Tabela 3.

**Tabela 2.** Análise pelo método do grupo fator das estruturas desordenada ( $O_h^1$ ) e ordenada nas formas 1:1 ( $O_h^5$ ) e 1:2 ( $D_{3d}^3$ )

Íon	Sítio de Wyckoff	Simetria	Representação irreduzível
Cúbico: $O_h^1$ , #221			
Ba	1b	$O_h$	$F_{1u}$
B'/Nb	1a	$O_h$	$F_{1u}$
O	3d	$D_{4h}$	$2F_{1u} \oplus F_{2u}$
		$\Gamma_T$	$4F_{1u} \oplus F_{2u}$
		$\Gamma_R$	0
		$\Gamma_{IV}$	$3F_{1u}$
Cúbico: $O_h^5$ , #225			
Ba	8c	$T_d$	$F_{1u} \oplus F_{2g}$
Y	4a	$O_h$	$F_{1u}$
Nb	4b	$O_h$	$F_{1u}$
O	24e	$C_{4v}$	$A_{1g} \oplus E_g \oplus F_{1g} \oplus 2F_{1u} \oplus F_{2g} \oplus F_{2u}$
		$\Gamma_T$	$A_{1g} \oplus E_g \oplus F_{1g} \oplus 2F_{2g} \oplus 5F_{1u} \oplus F_{2u}$
		$\Gamma_R$	$A_{1g} \oplus E_g \oplus 2F_{2g}$
		$\Gamma_{IV}$	$4F_{1u}$
Trigonal: $D_{3d}^3$ , #164			
Ba1	1b	$D_{3d}$	$A_{2u} \oplus E_u$
Ba2	2d	$C_{3v}$	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u$
Ca1/Zn1	1a	$D_{3d}$	$A_{2u} \oplus E_u$
Nb1	2d	$C_{3v}$	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u$
O1	3f	$C_{2h}$	$A_{1u} \oplus 2A_{2u} \oplus 3E_u$
O2	6i	$C_S$	$2A_{1g} \oplus A_{1u} \oplus A_{2g} \oplus 2A_{2u} \oplus 3E_g \oplus 3E_u$
		$\Gamma_T$	$4A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus 5E_g \oplus 2A_{1u} \oplus 8A_{2u} \oplus 10E_u$
		$\Gamma_R$	$4A_{1g} \oplus 5E_g$
		$\Gamma_{IV}$	$7A_{2u} \oplus 9E_u$

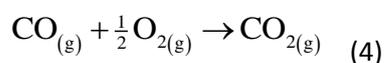
**Tabela 3.** Análise pelo método do grupo fator das estruturas triclinica ordenada na forma 1:1 ( $C_i^1$ ) e trigonal parcialmente ordenada na forma 1:2 ( $D_{3d}^3$ )

Íon	Sítio de Wyckoff	Simetria	Representação irreduzível
Triclinico: $C_i^1$ , #2			
Ba	4i	$C_1$	$3A_g \oplus 3A_u$
Y	2a	$C_i$	$3A_u$
Nb	2g	$C_i$	$3A_u$
O1	4i	$C_1$	$3A_g \oplus 3A_u$
O2	4i	$C_1$	$3A_g \oplus 3A_u$
O3	4i	$C_1$	$3A_g \oplus 3A_u$
		$\Gamma_T$	$12A_g \oplus 18A_u$
		$\Gamma_R$	$12A_g$
		$\Gamma_{IV}$	$15A_u$
Trigonal: $D_{3d}^3$ , #164			
Ba1	1b	$D_{3d}$	$A_{2u} \oplus E_u$
Ba2	2d	$C_{3v}$	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u$
Ca1/Zn1	1a	$D_{3d}$	$A_{2u} \oplus E_u$
Nb1	2d	$C_{3v}$	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u$
Ca2/Zn2	2d	$C_{3v}$	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u$
Nb2	1a	$D_{3d}$	$A_{2u} \oplus E_u$
O1	3f	$C_{2h}$	$A_{1u} \oplus 2A_{2u} \oplus 3E_u$
O2	6i	$C_S$	$2A_{1g} \oplus A_{1u} \oplus A_{2g} \oplus 2A_{2u} \oplus 3E_g \oplus 3E_u$
		$\Gamma_T$	$5A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus 6E_g \oplus 2A_{1u} \oplus 10A_{2u} \oplus 12E_u$
		$\Gamma_R$	$5A_{1g} \oplus 6E_g$
		$\Gamma_{IV}$	$9A_{2u} \oplus 11E_u$



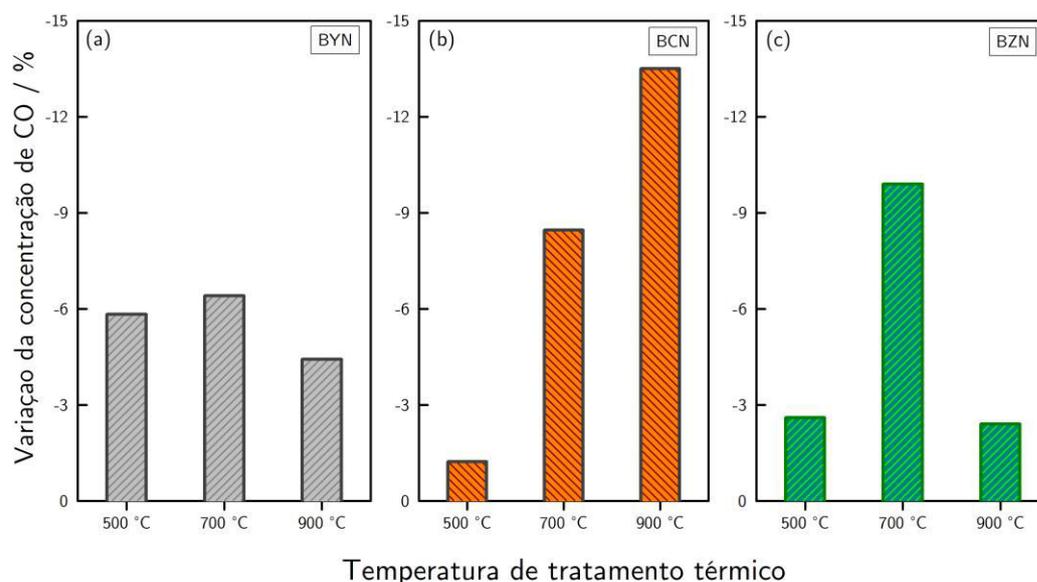
**Figura 5.** Deconvoluções dos espectros Raman das amostras de BYN (a), BCN (b) e BZN (c) tratadas termicamente a 900 °C por 2 h

### 3.3. Ensaios catalíticos



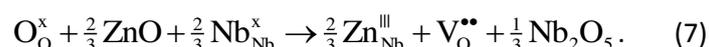
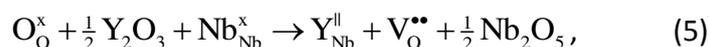
Os resultados da reação de oxidação do monóxido de carbono (ou reação de conversão  $\text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)}$ ) coletados a partir de ensaios catalíticos no sistema ilustrado na Figura 1 podem ser observados através da Figura 6 para os sistemas BYN (a), BCN (b) e BZN (c) tratadas termicamente a 500 °C, 700 °C e 900 °C por 2 h, respectivamente. Tal reação de conversão é devidamente descrita pela seguinte expressão:

De acordo com Tanabe *et al.*,<sup>38</sup> muitos são os fatores que influenciam as reações catalíticas, dentre os quais podemos citar: os defeitos pontuais do tipo vacâncias de oxigênio (leia-se  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ), que na estrutura do catalisador do tipo perovskita desempenham um papel importante nas reações de redução de NO com CO, além da área superficial que determina a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos na estrutura cristalina.<sup>39</sup>



**Figura 6.** Valores obtidos nos ensaios catalíticos das amostras de BYN (a), BCN (b) e BZN (c) tratadas termicamente a 500 °C, 700 °C e 900 °C por 2 h

A reação de oxidação do monóxido de carbono é, em geral, beneficiada pela atividade catalítica dos sólidos que possuem sítios básicos de Lewis. As moléculas de CO usualmente possuem baixa capacidade de aceitação de prótons e, ao mesmo tempo, baixa tendência de receber um par de elétrons, ou seja, uma fraca acidez de Lewis. Mesmo considerando-se tais argumentos, o gás monóxido de carbono pode ser atacado por uma base forte de Lewis do tipo íons de oxigênio livres. Um dos modelos para as reações de oxidação envolvendo oxigênios livres numa rede é aquele proposto por Mars e Van Krevelen.<sup>39</sup> Nessa abordagem, a oxidação do monóxido de carbono é descrita



Como ilustrado na Figura 6, todas as amostras de BYN, BCN e BZN tratadas a 500 °C, 700 °C e 900 °C por 2 h apresentaram atividade catalítica frente à reação de

em etapas que consistem inicialmente na adsorção do monóxido de carbono para formação de carbonato. Posteriormente, ocorre a decomposição desse carbonato para formação de CO<sub>2</sub> e, conseqüentemente, produzindo vacâncias de oxigênio.<sup>40</sup> Quanto às composições BYN, BCN e BZN, as vacâncias de oxigênio podem ser induzidas por desvios estequiométricos e/ou pela ocupação parcial de sítios entre os íons Y-Nb, Ca-Nb e Zn-Nb, nos quais os íons de baixa valência (Y<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>) encontram-se em excesso em relação ao de alta valência (Nb<sup>5+</sup>) na estrutura, de acordo com as equações a seguir (via notação de Kröger-Vink):<sup>41,42</sup>

oxidação do monóxido de carbono. Para as composições de BYN, a atividade catalítica foi maximizada para a amostra tratada termicamente a 700 °C. As amostras de BCN,

por outro lado, mostraram um aumento da atividade catalítica conforme a temperatura de tratamento térmico fora acrescida entre 500 °C e 900 °C. Em relação ao sistema BZN, a atividade catalítica foi mais efetiva nas amostras tratadas a 700 °C por 2 h. Observa-se ainda a ocorrência da atividade catalítica para todas as amostras tratadas a 500 °C, embora os padrões de difração de raios-X na Figura 2 tenham evidenciado a presença predominante de fase amorfa para a temperatura de tratamento de 500 °C. No entanto, os espectros Raman mostraram a sucessão de bandas centradas em 800–850  $\text{cm}^{-1}$  e 200–350  $\text{cm}^{-1}$ , elucidando a existência de ordem estrutural a curto alcance.<sup>43</sup>

A atividade catalítica observada pela amostra de BCN tratada a 900 °C por 2 h deve estar associada à presença de oxigênios não estequiométricos na rede cristalina (vacâncias de oxigênio), sendo estes induzidos pela substituição parcial dos íons  $\text{Nb}^{5+}$  pelo  $\text{Ca}^{2+}$ , conforme Eq (6). Um ponto importante em reações catalíticas deve ser ressaltado: o veneno catalítico. Tais substâncias tendem a formar ligações fortes com os catalisadores e, em condições específicas, agir como agente inibidor.<sup>44</sup> Conforme observado na Figura 6, a conversão  $\text{CO}_{(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})}$  foi baixa para todas as composições (menor que 14%). A baixa conversão pode ser atribuída à formação do veneno catalítica durante os ensaios, tendo em vista que o sistema em condições reais reportando nesse trabalho não possui um controle preciso dos gases emitidos. Geralmente, o processo de combustão libera uma mistura de gases não essenciais, podendo tornar-se um veneno para o catalisador.

#### 4. Conclusão

Em resumo, investigou-se a formação das fases ordenadas 1:1 e 1:2 nas composições  $\text{Ba}_2\text{YNbO}_6$ ,  $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$  e  $\text{Ba}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$  sintetizadas pelo método dos precursores

poliméricos modificado. De acordo com o formalismo da teoria de grupos, a cela unitária da amostra de  $\text{Ba}_2\text{YNbO}_6$  tratada termicamente a 900 °C por 2 h foi indexada como pertencente ao grupo espacial triclínico  $C_1^1$ . Além disso, as redes cristalinas das amostras  $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$  e  $\text{Ba}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$  tratadas a 900 °C foram bem descritas pelo grupo espacial trigonal  $D_{3d}^3$ . Um sistema catalítico alternativo em condições reais foi descrito e todas as amostras tratadas termicamente a 500 °C, 700 °C e 900 °C por 2 h apresentaram atividade frente à reação de oxidação do monóxido de carbono. No entanto, baixos valores de conversão foram coletados (menores que 14%), sendo o valor máximo obtido pela amostra de  $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$  tratada a 900 °C.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos brasileiros de fomento CAPES, CNPq e FAPEMA (Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão). As medidas de difração de raios-X foram conduzidas no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Nanopartículas (CNPq 402561/2007-4, Edital MCT/CNPq n° 10/2007). J. E. F. S. Rodrigues agradece ao Prof. C. W. A. Paschoal pelas medidas de espalhamento Raman à temperatura ambiente realizadas no grupo Propriedades Vibracionais e Dielétricas da Matéria da Universidade Federal do Maranhão.

#### Referências Bibliográficas

<sup>1</sup> Braun, S.; Appel, L. G.; Schmal, 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* **2004**, *27*, 472. [[CrossRef](#)]
- <sup>2</sup> Evans, J. Monóxido de carbono mais que um gás letal. *Química Nova na Escola* **1999**, *9*, 3. [[Link](#)]
- <sup>3</sup> Costa, Y. J. R.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Campina Grande, 2007. [[Link](#)]
- <sup>4</sup> Lacerda, A.; Leroux, T.; Morata, T. Efeitos ototóxicos da exposição ao monóxido de carbono: uma revisão. *Pró-Fono Revista de Atualização Científica*, **2005**, *17*, 403. [[CrossRef](#)]
- <sup>5</sup> Dai, H. X.; Ng, C. F.; Au, C. T. Perovskite-Type Halo-oxide  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-6x}$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}$ ) Catalysts Selective for the Oxidation of Ethane to Ethene. *Journal of Catalysis* **2000**, *189*, 52. [[CrossRef](#)]
- <sup>6</sup> Kucharczyk, B.; Tylus, W. Effect of Pd or Ag additive on the activity and stability of monolithic  $\text{LaCoO}_3$  perovskites for catalytic combustion of methane. *Catalysis Today* **2004**, *90*, 121. [[CrossRef](#)]
- <sup>7</sup> Tanaka, H.; Mizuno, N.; Misono, M. Catalytic activity and structural stability of  $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  perovskite catalysts for automotive emissions control. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *244*, 371. [[CrossRef](#)]
- <sup>8</sup> Femina, P.; Sanjay, P. *Research Journal of Recent Sciences* **2012**, *1*, 178. [[Link](#)]
- <sup>9</sup> Patel, F.; Patel, S.; Gupta, D.; Acharya, D. Catalytic combustion of carbon monoxide over  $\text{LaCoO}_3$  perovskite catalyst *Journal of Environmental Research and Development* **2012**, *6*, 964. [[Link](#)]
- <sup>10</sup> Bhalla, A. S.; Guo, R.; Roy, R. The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology. *Material Research Innovations* **2000**, *4*, 3. [[CrossRef](#)]
- <sup>11</sup> Marcondes, S. P.; Rodrigues, J. E. F. S.; Andreetta, M. R. B.; Hernandez, A. C. Resonance Raman spectroscopy of  $\text{NdAlO}_3$  single-crystal fibers grown by the laser-heated pedestal growth technique. *Vibrational Spectroscopy* **2014**, *73*, 144. [[CrossRef](#)]
- <sup>12</sup> Dias, A.; Sá, R. G.; Moreira, R. L. Disorder-induced symmetry lowering in  $\text{Ba}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  ceramics probed by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*. **2008**, *39*, 1805. [[CrossRef](#)]
- <sup>13</sup> Moreira, R. L.; Matinaga, F. M.; Dias, A. Raman-spectroscopic evaluation of the long-range order in  $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$  ceramics. *Applied Physics Letters* **2001**, *78*, 428. [[CrossRef](#)]
- <sup>14</sup> Rodrigues, J. E. F. S.; Bezerra, D. M.; Maciel, A. P.; Paschoal, C. W. A. Synthesis and structural ordering of nano-sized  $\text{Ba}_3\text{B}'\text{Nb}_2\text{O}_9$  ( $\text{B}' = \text{Ca}$  and  $\text{Zn}$ ) powders. *Ceramics International* **2014**, *40*, 5921. [[CrossRef](#)]
- <sup>15</sup> Castro Jr., M. C.; Carvalho, E. F. V.; Paraguassu, W.; Ayala, A. P.; Snyder, F. C.; Lufaso, M. W.; Paschoal, C. W. A. Temperature-dependent Raman spectra of  $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$  ceramics. *Journal of Raman Spectroscopy* **2009**, *40*, 1205. [[CrossRef](#)]
- <sup>16</sup> Lima, R. J. C.; Paraguassu, W.; Freire, P. T. C.; Sasaki, J. M.; Melo, F. E. A.; Mendes Filho, J.; Lanfredi, S. Temperature-dependent Raman spectra of  $\text{K}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{NbO}_3$  ceramics. *Journal of Raman Spectroscopy* **2005**, *36*, 28. [[CrossRef](#)]
- <sup>17</sup> Rodrigues, J. E. F. S.; Paschoal, C. W. A.; Silva, E. N.; Mince, K. A.; Lufaso, M. W. Relaxations in  $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$  ceramics investigated by impedance and electric modulus spectroscopies. *Materials Research Bulletin* **2012**, *47*, 878. [[CrossRef](#)]
- <sup>18</sup> Siny, I. G.; Katiyar, R. S.; Bhalla, A. S. Cation arrangement in the complex perovskites and vibrational spectra. *Journal of Raman Spectroscopy* **1998**, *29*, 385. [[CrossRef](#)]
- <sup>19</sup> Pechini, M. P.; *Sprague Electric Co* 3.330.697, **1967**. (US30443463A) [[Link](#)]
- <sup>20</sup> Tai, L.-W.; Lessing, P. A. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. *Journal of Materials Research* **1992**, *7*, 502. [[CrossRef](#)]
- <sup>21</sup> Tai, L.-W.; Lessing, P. A. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: Part II. Processing for fine, nonagglomerated Sr-doped lanthanum chromite powder. *Journal of Materials Research*. **1992**, *7*, 511. [[CrossRef](#)]

- <sup>22</sup> Rodrigues, J. E. F. S.; Bezerra, D. M.; Paschoal, A. R.; Maciel, A. P.; Paschoal, C. W. A. Probing phase formation and structural ordering in  $\text{Ba}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$  films using confocal Raman microscopy. *Vibrational Spectroscopy* **2014**, *72*, 8. [[CrossRef](#)]
- <sup>23</sup> Cheng, H.-F.; Chen, Y.-C.; Wang, G.; Xiang, X.-D.; Chen, G.-Y.; Liu, K.-S.; Lin, I.-N. Study of second-phases in  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  materials by microwave near-field microscopy. *Journal of the European Ceramic Society* **2003**, *23*, 2667. [[CrossRef](#)]
- <sup>24</sup> Goldschmidt, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* **1926**, *14*, 477. [[CrossRef](#)]
- <sup>25</sup> Shannon, R. D. Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. *Acta Crystallographica Section A* **1976**, *32*, 751. [[CrossRef](#)]
- <sup>26</sup> Woodward, P. M. Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations. *Acta Crystallographica Section B* **1997**, *53*, 32. [[CrossRef](#)]
- <sup>27</sup> Howard, C. J. Structures and phase transitions in perovskites - a group-theoretical approach. *Acta Crystallographica Section A* **2005**, *61*, 93. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>28</sup> Galasso, F., Barrante, J. R., Katz, L. Alkaline Earth-Tantalum-Oxygen Phases Including the Crystal Structure of an Ordered Perovskite Compound,  $\text{Ba}_3\text{SrTa}_2\text{O}_9$ . *Journal of the American Chemical Society* **1961**, *83*, 2830. [[CrossRef](#)]
- <sup>29</sup> Hughes, H.; Iddles, D. M.; Reaney, I. M. Niobate-based microwave dielectrics suitable for third generation mobile phone base stations. *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 2952. [[CrossRef](#)]
- <sup>30</sup> Davies, P. K.; Wu, H.; Borisevich, A. Y.; Molodetsky, I. E.; Farber, L. Crystal Chemistry of Complex Perovskites: New Cation-Ordered Dielectric Oxides. *Materials research* **2008**, *38*, 369. [[CrossRef](#)]
- <sup>31</sup> King, G.; Woodward, P. M. Cation ordering in perovskites. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 5785. [[CrossRef](#)]
- <sup>32</sup> Howard, C. J.; Stokes, H. T. Octahedral tilting in cation-ordered perovskites - a group-theoretical analysis. *Acta Crystallographica Section B* **2004**, *60*, 674. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>33</sup> Rousseau, D. L.; Bauman, R. P.; Porto, S. P. S. Normal mode determination in crystals. *Journal of Raman Spectroscopy* **1981**, *10*, 253. [[CrossRef](#)]
- <sup>34</sup> Dias, A.; Kham, L. A.; Sebastian, M. T.; Paschoal, C. W. A.; Moreira, R. L. Chemical Substitution in  $\text{Ba}(\text{RE}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  (RE = La, Nd, Sm, Gd, Tb, and Y) Microwave Ceramics and Its Influence on the Crystal Structure and Phonon Modes. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 214. [[CrossRef](#)]
- <sup>35</sup> Rodrigues, J. E. F. S.; Moreira, E.; Bezerra, D. M.; Maciel, A. P.; Paschoal, C. W. A. Ordering and phonons in  $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$  complex perovskite. *Materials Research Bulletin* **2013**, *48*, 3298. [[CrossRef](#)]
- <sup>36</sup> Shi, F.; Dong, H. Correlation of phonon characteristics and crystal structures of  $\text{Ba}[\text{Zn}_{1/3}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_{2/3}]\text{O}_3$  solid solutions. *Journal of Applied Physics* **2012**, *111*, 014111. [[CrossRef](#)]
- <sup>37</sup> Prosandeev, S. A.; Waghmare, U.; Levin, I.; Maslar, J. First-order Raman spectra of  $\text{AB}'_{1/2}\text{B}''_{1/2}\text{O}_3$  double perovskites. *Physical Review B* **2005**, *71*, 214307. [[CrossRef](#)]
- <sup>38</sup> Tanabe, E. Y.; Assaf, E. M. Óxidos do tipo perovskita para reação de redução de no com CO. *Química Nova* **2009**, *32*, 1129. [[CrossRef](#)]
- <sup>39</sup> Schmal, M.; *Catálise Heterogenea*. 1a. ed., Synergia: Rio de Janeiro, 2011.

<sup>40</sup> Misono, M. *Chapter 1.2 Design of Practical Solid Catalysts at Atomic/Molecular Levels*. *Studies in Surface Science and Catalysis* **1990**, *54*, 13. [CrossRef]

<sup>41</sup> Valdez-Ramírez, O.; Gómez-García, F.; Camacho-López, M. A.; Ruiz-Trejo, E. Influence of the calcium excess in the structural and spectroscopic properties of the complex perovskite  $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ . *Journal of Electroceramics* **2012**, *28*, 226. [CrossRef]

<sup>42</sup> Wang, S.; Chen, Y.; Fang, S.; Zhang, L.; Tang, M.; An, K.; Brinkman, K. S.; Chen, F. Novel Chemically Stable  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}$ -

$\text{xY}_x\text{O}_{9-\delta}$  Proton Conductor: Improved Proton Conductivity through Tailored Cation Ordering. *Chemistry of Materials*. **2014**, *26*, 2021. [CrossRef]

<sup>43</sup> Cavalcante, L. S.; Batista, N. C.; Badapanda, T.; Costa, M. G. S.; Li, M. S.; Avansi, W.; Mastelaro, V. R.; Longo, E.; Espinosa, J. W. M.; Gurgel, M. F. C. Local electronic structure, optical bandgap and photoluminescence (PL) properties of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$  powders. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2013**, *16*, 1035. [CrossRef]

<sup>44</sup> Ciola, R; *Fundamentos da Catálise*, Edusp/Moderna: São Paulo, 1981.