Avaliação de perovskitas baseadas em niobatos na reação de acetilação do glicerol na presença de ácido acético

Gabriela M. Bertoldo[1*], Alcinéia C. Oliveira[1], Gilberto D. Saraiva[2], Raí F. Jucá[3]

[1]Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Campus do Pici, Bloco 940, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza 60455-760, Ceará, Brasil.
[2]Faculdade de Educação Ciências e Letras do Sertão Central, Universidade Estadual do Ceará, Quixadá 63902-098, Ceará, Brasil.
[3]Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 49100-000, Sergipe, Brasil.

Resumo/Abstract

Perovskitas baseadas em niobatos foram avaliadas na reação de acetilação do glicerol. Os sólidos $Cu_3Nb_2O_8$, $Pb_3Nb_2O_8$, $Zn_3Nb_2O_8$ e La_2FeMnO_6 foram preparados pelo método de reação no estado sólido. A presença de promotores básicos e redox na estrutura, inseridos em uma matriz estável dos niobatos, conferiu os sítios ácidos para catalisar a reação e dificultar a lixiviação das espécies ativas. A estrutura monoclínica dos sólidos $Pb_3Nb_2O_8$, $Zn_3Nb_2O_8$ e La_2FeMnO_6 foi observada, enquanto que $Cu_3Nb_2O_8$ apresenta a estrutura triclínica. Todos os catalisadores contêm octaedros de Nb–O, exceto para o sólido contendo La. Os resultados mostram que os sólidos $Pb_3Nb_2O_8$, $Zn_3Nb_2O_8$ e La_2FeMnO_6 apresentaram conversão elevada, em torno de 43%, e seletividade à triacetina de 25 e 27%. A aglomeração de partículas e a diminuição da área superficial acarretou a queda da conversão de glicerol no sólido contendo Pb. A presença de espécies de C na superfície proporcionou o menor desempenho catalítico em $Cu_3Nb_2O_8$.
Palavras-chave: acetilação, perovskita, triacetina, niobatos, quimissorção

Perovskites based on niobates were evaluated in glycerol acetylation reaction. The solids $Cu_3Nb_2O_8$, $Pb_3Nb_2O_8$, $Zn_3Nb_2O_8$ and La_2FeMnO_6 were prepared by the solid state reaction method. The insertion of basic or eletronic promoters in the structure inserted in a stable matrix of the niobates provided the acid sites to catalyze the reaction and hinder the leaching of the active species. The monoclinic structure of solids $Pb_3Nb_2O_8$, $Zn_3Nb_2O_8$ and La_2FeMnO_6 was observed, while $Cu_3Nb_2O_8$ presents the triclinic structure. All catalysts contain Nb–O octahedrons, except for the solid containing La. The results show that the solids $Pb_3Nb_2O_8$, $Zn_3Nb_2O_8$ and La_2FeMnO_6 showed high conversion, around 43%, and triacetin selectivity of 25 and 27%. The particle agglomeration and decrease in surface area led to a decrease in the conversion of glycerol into the solid containing Pb. The presence of C species on the surface provided the lowest catalytic performance in $Cu_3Nb_2O_8$.
Keywords: acetylation, perovskite, triacetin, niobates, chemisorption.

Introdução

As perovskitas são uma classe de minerais que possuem inúmeras estruturas derivadas de um sistema cúbico simples (Figura 1). Os materiais apresentam fórmula geral ABX_3, em que A representa um cátion de raio iônico grande, localizado no centro da célula unitária; B insere-se em um sítio de raio iônico médio, o qual localiza-se no vértice da estrutura cúbica, enquanto X representa o ânion, localizado nas arestas do sistema cúbico (1-3). O cátion maior está coordenado por 12 íons representados por X^{n-} enquanto que o menor, coordena-se com 6 ions X^{n-}. Distintos cátions e ânions, podem ser acomodados na estrutura das perovskitas. Isso resulta em distorções dos octaedros que originam as inúmeras células unitárias, tais como ortorrômbica, monoclínica, hexagonal, dentre outras (1). Niobato de perovskita é uma subclasse de óxidos de perovskitas, em que o sítio B é ocupado por espécies de Nb^{5+} e o sítio X por O^{2-}, enquanto que o sítio A pode ser acomodado por distintos cátions (1). Especificamente em catálise, as perovskitas podem ser empregadas tanto em reações de oxidação-redução quanto ácido-base, devido a variabilidade dos cátions que podem ser inseridos na estrutura cúbica (1-3).

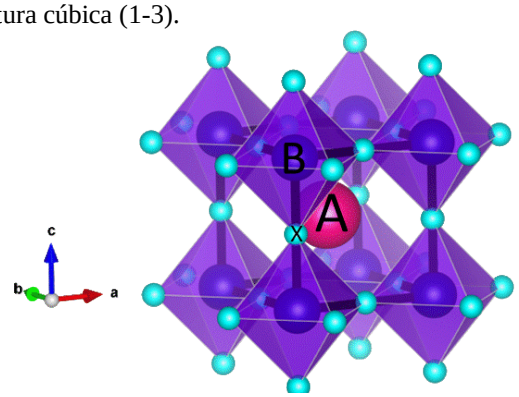


Figura 1. Estrutura cristalina de perovskita com formula geral ABX_3.

Destacam-se as perovskitas baseadas em niobatos como catalisadores ácido-base, as quais as espécies Nb^{5+} atuam como sítios ácidos de Lewis, enquanto os grupos hidroxilas superficiais são os sítios ácidos de Brønsted. Embora os

niobatos avaliados em reações de hidrogenação do óxido de propano e esterificação do ácido acético mostraram-se promissores, a baixa resistência à lixiviação do meio reacional, bem como a baixa seletividade aos produtos ainda se constituem no entrave a aplicação deste tipo de perovskita nas reações mencionadas (2-3). Os sólidos até então aplicados na reação de acetilação do glicerol, contendo centros de Lewis Nb^{5+} (óxidos de nióbio), obtiveram elevada conversão de glicerol, entretanto baixa seletividade a triacetina, devido a elevada acidez dos sítios, ocasionando a desidratação do glicerol e a formação de α-hydroxiacetona (acetol) (4). Nesse sentido, a preparação de niobatos mais estáveis e de menor força ácida seria uma demanda a ser alcançada para reações catalíticas ácido-base. A presença de promotores básicos ou eletrônicos no sítio A, na estrutura estável dos niobatos do tipo $Me_3Nb_2O_8$ Me= (Cu, Zn e Pb) juntamente com os ácidos de Lewis de Nb^{5+}, contrabalanceiam a acidez do sólido e promovem um caminho alternativo redox para a maior seletividade à triacetina (4-5). Assim, o presente trabalho visa preparar óxidos de perovskitas baseados em niobatos ($Cu_3Nb_2O_8$, $Pb_3Nb_2O_8$, $Zn_3Nb_2O_8$) e avalia-los na reação de acetilação do glicerol, na presença de ácido acético.

Experimental

Preparação dos catalisadores

As amostras foram preparadas pela reação em estado sólido, a qual consiste na mistura de reagentes sólidos para produção de um material com diferente estrutura e propriedades distintas do material de partida (6). O sólido $Cu_3Nb_2O_8$ foi preparado a partir da mistura mecânica de óxidos precursores, em temperatura abaixo do ponto de fusão. Inicialmente, misturou-se 0,48g de CuO e 0,53g de Nb_2O_5, os quais foram homogeneizados em um almofariz durante 30 minutos. Em seguida, a mistura foi calcinada a 900°C por 36 horas. A reação descrita procede, de acordo com a Equação abaixo:

$$3MeO + 1Nb_2O_5 \rightarrow Me_3Nb_2O_8$$

Em que Me= Cu, Zn ou Pb.

A facilidade de rearranjo dos octaedros do sistema cúbico permite a formação de perovskitas com novas estruturas (1). A amostra de $Pb_3Nb_2O_8$ foi obtida a partir do mesmo procedimento descrito anteriormente, sendo calcinada a 820°C durante 16 horas. De forma similar, a amostra de $Zn_3Nb_2O_8$ foi preparada e calcinada a 1100°C por 4 horas. Com vistas a avaliar a reação de acetilação em um mecanismo de redox, a perovskita dupla baseada em manganês e ferro, La_2FeMnO_6 foi preparada. Os precursores de óxido de lantânio (La_2O_3), óxido de manganês (MnO) e óxido de ferro III (Fe_2O_3) em razão em massa de 1:1:1/2 foram misturados; a mistura anterior foi calcinada a 1200°C por 36 horas. Ressalta-se que distintas temperaturas de calcinação foram adotadas, devido aos diferentes pontos de fusão dos sólidos precursores.

Caracterização dos materiais

A cristalinidade dos sólidos foi investigada através de medidas de Difração de Raios X utilizando-se o equipamento Rigaku DRX (Miniflex II), com radiação de cobre Cu-Kα contendo 1,5406 Å. Os difratogramas foram coletados com passo de 0,02 e velocidade de $2°min^{-1}$, à temperatura ambiente. Em seguida, os sinais foram refinados e catalogados de acordo com os arquivos disponíveis no ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database)* e JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). As características estruturais, através das vibrações de rede dos sólidos, foram analisadas por Espectroscopia Raman, as amostras foram submetidas a um espectrômetro Jobin Yvon T64000 com resolução de 2 cm^{-1} e linha laser com comprimento de onda de 514,5 nm. Para investigar a possível mudança na morfologia dos sólidos, após a reação, os materiais foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a Energia Dispersiva de Elétrons (MEV-EDS) em um equipamento QUANTA 200 FEG FEI, com a voltagem de 2 kV. Durante os ensaios, as amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro sendo sequencialmente inseridas à porta amostra do equipamento para obter imagens em torno de 20 e 5 µm. A presença de vibrações inerentes a ligações químicas dos sólidos, bem como de compostos orgânicos quimissorvidos na superfície foram evidenciadas pela Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Utilizou-se o espectrômetro Bruker em números de onda de 350 a 4000 cm^{-1}. Para a incidência do espectro de luz infravermelha, os sólidos foram dissolvidos em uma em pastilhas de KBr a 1%.

Reação catalítica

A acetilação do glicerol, na presença de ácido acético, foi realizada sobre as perovskitas baseadas em niobatos. A reação procede de acordo com o mecanismo proposto por Fisher, em que um álcool na presença de ácido acético e catalisador ácido, produz ésteres (7). O teste catalítico foi realizado em fase líquida com inicialmente 4 mL de glicerol, concomitantemente com 16 mL de ácido acético e 25 mg de catalisador. Utilizou-se um reator em batelada com temperatura reacional constante a 353 K, sob agitação de 1000 rpm. Os produtos da reação foram analisados em um Cromatografo Gasoso Shimadzu com detector de ionização por chama. Em seguida, a solução foi separada do sólido, por meio de uma centrífuga para posterior caracterização do catalisador.

Resultados e Discussão

Estrutura por DRX

A Figura 2 mostra os difratogramas das amostras preparadas. O sólido $Cu_3Nb_2O_8$ apresenta picos da fase triclínica com grupo espacial ($P\bar{1}$) correspondente ao arquivo JCPDS 00-033-0476 (8). A estrutura triclínica de

$Cu_3Nb_2O_8$ revela distintos sítios de cobre. O primeiro sítio, Cu^{2+}(I), encontra-se no centro da célula unitária, em uma configuração bi-piramidal. Enquanto que o segundo, Cu^{2+}(II), encontra-se nos vértices da célula unitária, cada um coordenado a 4 átomos de oxigênio. O nióbio (Nb^{5+}) está disposto de forma adjacente aos íons de Cu^{2+}(I) e encontra-se em torno de 6 oxigênio, formando octaedros (8). A amostra La_2FeMnO_6 caracteriza-se como uma dupla perovskita, a qual é formada quando distintas espécies iônicas não diferem entre si em termos de carga ou o raio iônico. De acordo com a literatura, o rearranjo ordenado de menor energia conduz à presença de distintos sítios de metais localizados no sítio B, com fórmula $A_2(BB')X_6$, gerando dois tipos de octaedros (1). Os parâmetros analisados para La_2FeMnO_6 mostram a estrutura monoclínica, pertencente ao grupo espacial *P*21/*n* com ICSD 4514503 (6). O pico mais intenso em 2θ= 32,3° representa o plano (112).

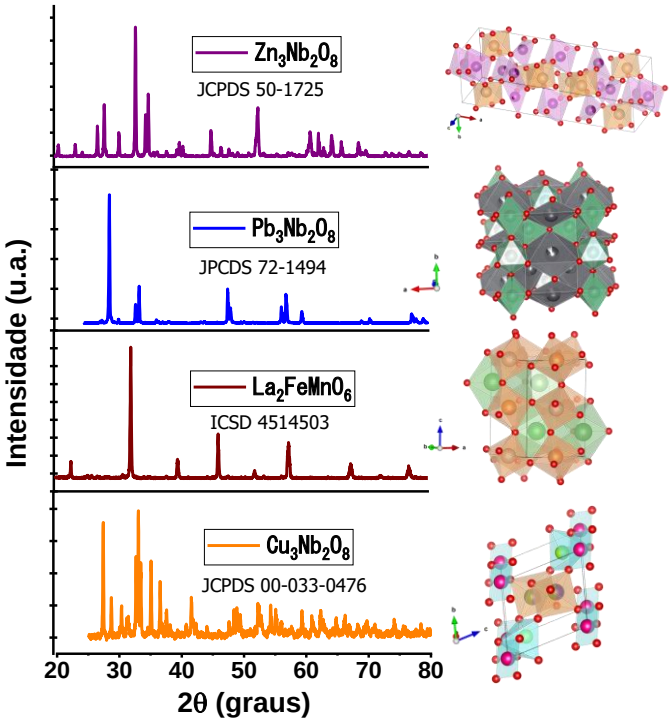


Figura 2. Difratogramas de DRX dos niobatos $Cu_3Nb_2O_8$, $Pb_3Nb_2O_8$, $Zn_3Nb_2O_8$ e La_2FeMnO_6.

O padrão de DRX da amostra de $Pb_3Nb_2O_8$ corresponde à estrutura monoclínica, corroborando com o arquivo JPCDS, n° 72-1494 (9). Os picos do difratograma da amostra $Zn_3Nb_2O_8$ ilustram à estrutura monoclínica, com o grupo espacial C2/*c* de acordo com o arquivo JCPDS n° 50-1725 (10). O pico mais intenso em 31,2° refere-se ao plano (-511). O valor encontrado para o tamanho médio do cristalito para cada sólido, calculado a partir da Equação de Scherrer, utilizando o software *XP-ert*, foi de $D_{Zn3Nb2O8}$= 303 nm, $D_{Cu3Nb2O8}$= 299 nm, $D_{Pb3Nb2O8}$= 223 nm e $D_{La2FeMnO6}$ = 210 nm.

Avaliação catalítica na acetilação do glicerol

A Figura 3 mostra o desempenho catalítico dos sólidos na reação de acetilação do glicerol na presença de ácido acético. A seletividade aos ésteres de glicerol na Figura 4. A conversão catalítica de glicerol foi elevada para o sólido $Pb_3Nb_2O_8$ (47%), enquanto que $Zn_3Nb_2O_8$ e $Cu_3Nb_2O_8$ obtiveram 20 e 24% de conversão, respectivamente, em 2 horas de reação. Subsequentemente os catalisadores apresentam aumento da conversão, excetuando-se $Pb_3Nb_2O_8$. Os sólidos La_2FeMnO_6 e $Zn_3Nb_2O_8$ apresentaram conversão de 42,8 e 42,5%, respectivamente, enquanto $Cu_3Nb_2O_8$ manteve-se constante com baixas conversões, em 6h de reação, permanecendo em torno de 16-20%. Esses resultados podem ser atribuídos aos sítios ácidos de Lewis de Nb^{5+} presentes nas perovskitas, os quais são eficientes na conversão de glicerol (4).

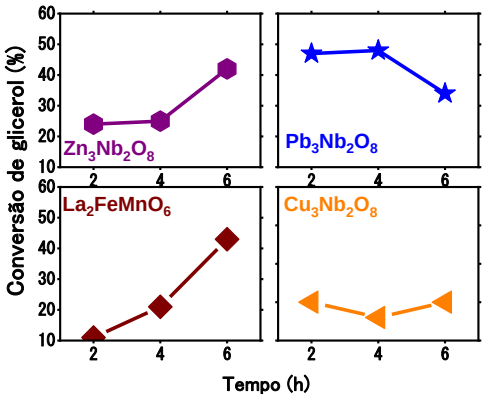


Figura 3. Conversão de glicerol na reação de esterificação do glicerol, a 80°C e razão molar de glicerol:ácido acético de 0,25, em 6 horas.

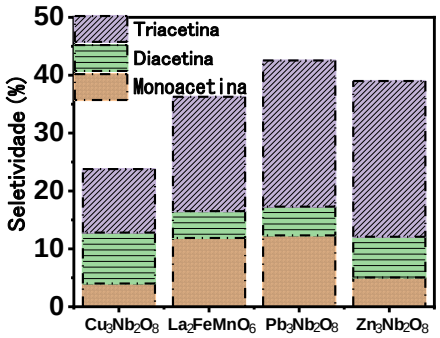


Figura 4. Seletividade aos ésteres de glicerol a 80°C e razão molar de glicerol:ácido acético de 0,25.

As caracterizações estruturais revelaram que $Cu_3Nb_2O_8$ apresenta octaedros de NbO_6 no centro da célula unitária, o que pode dificultar o acesso ao sítio ativo de Nb^{5+}. Nesse caso, as espécies de Cu^{2+} devem catalisar a reação. Os demais catalisadores apresentam os octaedros de NbO_6 expostos, o que facilita a interação entre as espécies ativas. No sólido contendo lantânio, a reação pode ocorrer através do sítio ácido de Fe^{3+}, presente nos octaedros, ou por mecanismo redox. A espécie Fe^{3+} contém maior potencial

de redução (0,77 V) que o sítio de manganês (0,60 V), e o manganês age diminuindo a capacidade de oxidação das espécies de Fe^{3+} (11). A presença de espécies promotoras básicas de Zn e Pb aumentou a seletividade à triacetina (Figura 4), em concordância com trabalhos anteriores (5). Destacam-se os sólidos $Zn_3Nb_2O_8$, $Pb_3Nb_2O_8$ e La_2FeMnO_6 com 27, 25,3 e 19,7% de seletividade a triacetina, respectivamente. O desempenho desses sólidos foi atribuído a diminuição da acidez devido a presença de promotores básicos na estrutura dos sólidos, fato que favorece a maior seletividade à triacetina (5). A presença de sítios redox de Cu^{2+} expostos, além dos sítios ácidos da nióbia (Nb^{5+}), no catalisador $Cu_3Nb_2O_8$ não foram capazes de diminuir a energia de ativação para a produção dos ésteres de glicerol, direcionando a reação para a formação de subprodutos (5).

Caracterizações pós-testes

Espectro Raman

Devido à ausência de cálculos de dinâmica de rede e de espectro de fônons via teoria do funcional da densidade (DFT), a classificação dos modos Raman para todos os modos internos do octaedro NbO_6 foi realizado com base em trabalhos reportados na literatura. Os modos Raman dos compostos $Cu_3Nb_2O_8$, $Zn_3Nb_2O_8$ e $Pb_3Nb_2O_8$ localizados em torno de 250, 650 e 850 cm^{-1} podem ser associadas aos modos internos do octaedro de oxigênio (Figura 5). Estes estão associadas à aos modos ν_5, ν_2 e ν_1, respectivamente (12). Enquanto que, outros autores propuseram uma vibração de deformações do tipo O–Nb–O para a primeira banda e uma vibração de estiramento O–Nb–O para a segunda (13-14).

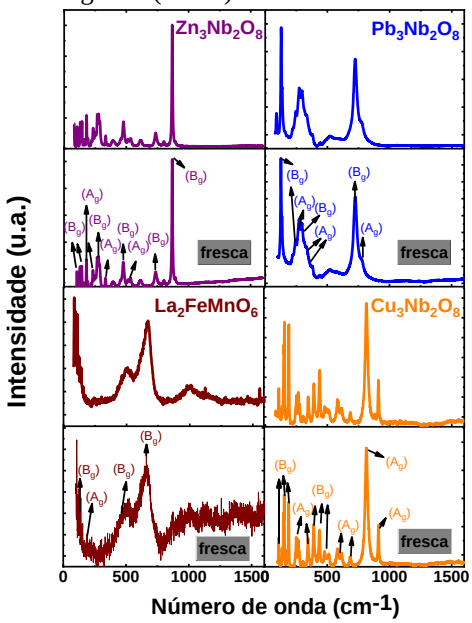


Figura 5. Espectro Raman das amostras após a reação de acetilação do glicerol.

É possível que os modos de maior número de onda sejam combinações dessas vibrações, como reportado na classificação dos modos da amostra La_2FeMnO_6, ou seja, os modos 660 Bg e 636 Bg foram classificados como alongamento simétrico (ν_1 + ν_3) dos octaedros. De uma maneira geral os modos abaixo de 200 cm^{-1} estão associados com os modos da rede, podendo ainda apresentar modos internos nessa região. Os estiramentos simétricos das vibrações de Nb–O para os octaedros de [NbO_6] aparecem entre 200 e 300 cm^{-1} com modos de fortes intensidades, enquanto que os estiramentos das vibrações assimétricas estão entre 400 e 500 cm^{-1} e entre 600 e 700cm^{-1} (15). No caso em particular do La_2FeMnO_6, os modos de deformações estão abaixo de 550 cm^{-1}, como é o caso das vibrações localizadas em 526 Ag que corresponde a um modo de torção dos octaedros com movimento dos átomos de oxigênio ao longo do eixo "c", 503 Bg, modo torção dos octaedros no plano "ab" e 482 Ag modo de flexão com forte vibração dos átomos de oxigênio com grande movimento perpendicular a ligação Mn-O-Fe ao longo do eixo "b (6). A comparação entre os sinais presentes nas amostras de perovskitas frescas com os catalisadores após o teste catalítico sugerem que a estrutura foi mantida e os sólidos são resistente às condições reacionais testadas.

Morfologia dos sólidos

A morfologia dos sólidos é uniforme, com formato de buracos de formigueiros (Figura 6).

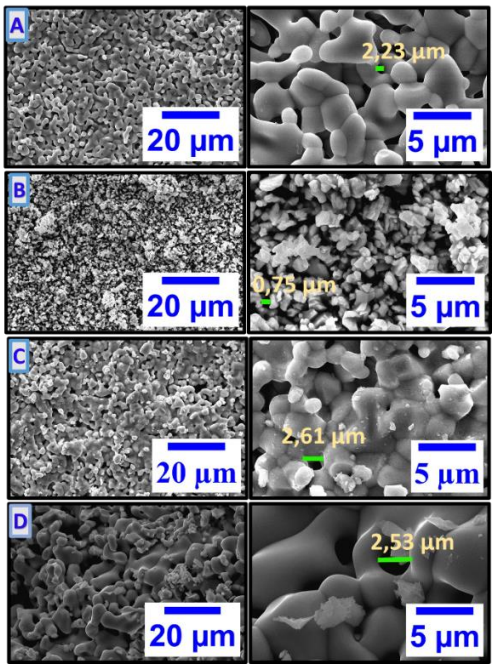


Figura 6. MEV das perovskitas (A) $Zn_3Nb_2O_8$, (B) $Pb_3Nb_2O_8$, (C) La_2FeMnO_6 e (D) $Cu_3Nb_2O_8$, após a reação de acetilação do glicerol, a 80°C e razão molar de glicerol:ácido acético de 0,25.

Não houve alteração na morfologia dos sólidos após a reação de acetilação do glicerol. Tal fato ocorre devido a elevada estabilidade das perovskitas nas condições

reacionais testadas (6). Entretanto, observa-se aglomerados de partículas no catalisador $Pb_3Nb_2O_8$, evidenciada pelo menor diâmetro de poro, em torno de 0,75 µm (Figura 6B), enquanto que os demais catalisadores o diâmetro do poro varia entre 2,23 e 2,51 µm. A formação de aglomerados de partículas pode ter contribuído para a redução na conversão após 4h de reação no sólido supracitado, devido ao bloqueio dos poros, acarretando menor área superficial e consequentemente diminuindo a velocidade da reação. A análise de EDS, mostra a distribuição dos elementos após a reação de acetilação do glicerol. (Figura 7 e 8).

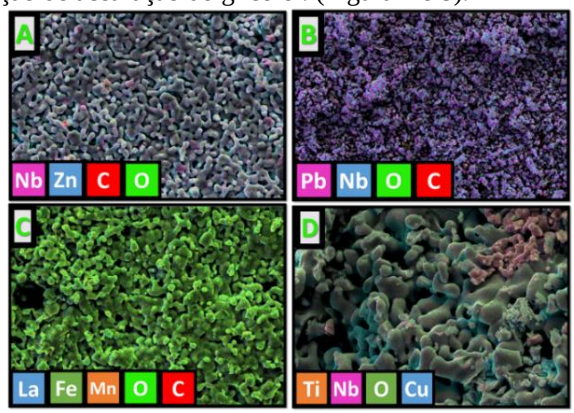


Figura 7. Micrografia de EDS das perovskitas após a reação de acetilação do glicerol. (A) $Zn_3Nb_2O_8$, (B) $Pb_3Nb_2O_8$, (C) La_2FeMnO_6 e (D) $Cu_3Nb_2O_8$ Condições reacionais: 80°C e razão molar de glicerol:ácido acético de 0,25.

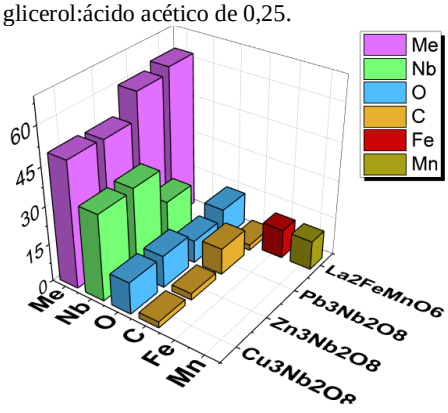


Figura 8. Composição superficial dos sólidos, a partir da análise de EDS das perovskitas após a reação de acetilação do glicerol. Condições reacionais: 80°C e razão molar de glicerol:ácido acético de 0,25.

Adicionalmente, há uma maior distribuição de espécies de C advindas dos produtos da reação (10% de C) no sólido $Pb_3Nb_2O_8$, o que corrobora com o menor desempenho catalítico após 4h, uma vez que as deposições de espécies carbonáceas na superfície geram o bloqueio dos sítios ativos. Há uma menor distribuição de Nb na superfície de $Pb_3Nb_2O_8$ em comparação aos demais catalisadores (Figura 8). Os elementos (Me = La, Pb, Zn ou Cu) além do oxigênio, apresentam-se em elevados valores na superfície, justificando o elevado desempenho dos catalisadores mássicos na reação. Portanto, os sítios de Lewis disponíveis superficialmente para catalisar a reação de acetilação do glicerol encontram-se expostos nos sólidos mais ativos. A presença de carbono disperso na superfície é baixa, em todos os sólidos (em torno de 2%), exceto para o sólido $Pb_3Nb_2O_8$.

FTIR

Os sólidos foram investigados por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, após a reação de acetilação do glicerol. A Tabela 1 mostra as vibrações pertencentes à estrutura, bem como de produtos da reação quimissorvidos nos sólidos. A Figura 9 mostra os espectros dos catalisadores. Na região de baixo comprimento de onda, a vibração de estiramento em 531 cm^{-1} relaciona-se com a ligação Zn–O, além do ombro em 584 cm^{-1}, que evidencia a vibração de deformação de Zn–O–Nb na amostra $Zn_3Nb_2O_8$ (16). Em 675 cm^{-1} encontra-se a vibração de deformação angular dos octaedros Nb–O–Nb, além da vibração de estiramento em torno de 811 cm^{-1} da ligação Nb–O, as bandas são relacionadas às espécies de niobatos e são encontradas em todos os sólidos, exceto La_2FeMnO_6, o qual não contém espécies Nb na estrutura (6,16).

Tabela 1. Região de absorção no infravermelho, dos catalisadores, após a reação de acetilação do glicerol.

Vibração	Absorção (cm^{-1})	Vibração	Absorção (cm^{-1})
υPb—O	462	δNb—O—Nb	675
υZn—O	531	δPb—O—Pb	687
υFe—O	506	υNb—O	713,811
δZn—O—Nb	584	δC—H	1000
υCu—O	543	δH—O—H	1630
δMn—O—Mn	595	υO—H	3412

O catalisador $Cu_3Nb_2O_8$, contém vibração de Cu–O em torno de 543 cm^{-1}, além das bandas relacionadas à ligação Nb–O, anteriormente discutidas (16). Adicionalmente, o sólido $Pb_3Nb_2O_8$ apresenta vibrações de estiramento e deformação em 462 e 687 cm^{-1}, relacionados a ligação Pb–O e deformação de Pb–O–Pb, sequencialmente (17). Por último, o sólido La_2FeMnO_6 contém vibrações de estiramento e deformação em 506 e 595 cm^{-1}, relacionadas as ligações Fe–O e Mn–O–Mn, respectivamente (18). A adsorção de água na estrutura é evidenciada pelas vibrações de estiramento e deformação das espécies O–H e H–O–H em números de onda de 3412 e 1630 cm^{-1}, sequencialmente (19). A água advém dos produtos da reação de acetilação do glicerol (19). A vibração de

espécies de C–H em 1000 cm^{-1} está associada à adsorção de triacetina na superfície do catalisador (19). O último sinal mencionado apresenta-se em maior intensidade no sólido $Cu_3Nb_2O_8$. Nos demais sólidos, a banda não é observada. Nesse sentido, o baixo desempenho catalítico do sólido contendo cobre deve-se também à deposição de espécies de carbono nos sítios ativos. Os resultados corroboram com os dados de EDS, os quais evidenciam a presença de C na superfície.

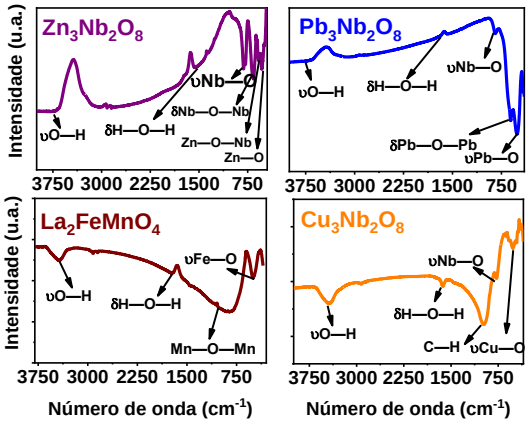


Figura 9. Espectros de FTIR dos sólidos após a reação de acetilação do glicerol.

Conclusões

Os óxidos de perovskitas baseados em niobatos possuem estrutura triclínica e monoclínica. O maior desempenho catalítico foi observado nos catalisadores que apresentam os sítios de Nb^{5+} expostos na estrutura, o que sugere que a estrutura triclínica dificulta o acesso aos reagentes. Os catalisadores ácido-base preparados com promotores básicos foram eficientes para controlar a força ácida e aumentar a seletividade aos ésteres de glicerol. A quimissorção de espécies de C–H, advindas dos produtos da reação, diminuiu o desempenho catalítico do sólido contendo cobre. Por outro lado, catalisador $Pb_3Nb_2O_8$ apresentou queda na conversão de glicerol após 4h devido a menor área superficial, causada pela aglomeração de partículas e deposição de espécies de C nos sítios ativos de Nb, na superfície do sólido. A estrutura dos niobatos foi mantida após o teste catalítico.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Raman da Universidade Federal do Ceará; à Central Analítica da Universidade Federal do Ceará e ao Laboratório de Raios X.

Referências

1. R.J.D. Tilley, *Perovskites Structure-Porperty Relationships,* John Wiley & Sons, West Sussex, 2016.
2. N. Ballarini; G. Calestani; R. Catani; F. Cavani; U. Cornaro; C. Cortelli; M. Ferrari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, *155*, 81-94.
3. Polo-Garzon; Z. Wu, *J. Mater. Chem. A*, **2018**, *6*, 2877-2894.
4. V.L.C. Gonçalves; B.P. Pinto; J.C. Silva; C.J.A. Mota, *Catal. Today*, **2008**, *133*, 673-677.
5. R.Bezerra; G.Mota; R.M.B.Vidal; J.V.Carmo; G.D. Sarraiva; A.Campos; A.C. Oliveira; R. Lang; L. Otubo; J.Jiménez; E. Rodríguez-Castellón, *Catalysts,* **2022** , *12*, 1616.
6. R. F. Jucá; G.D. Saraiva; A.J. R. Castro; F. F.de Sousa; F.G.S. Oliveira; I. F. Vasconcelos; G.D.S. Souza; J.M. Soares; C. H.N. Cordeiro; W. Paraguassu, *Vacuum*. **2022**, *202*, 111140.
7. T.W.G. Solomons; C.B. Fruhle in *Química Orgânica*, Livros Técnicos e Científicos Ed.; Rio de Janeiro, **2001**; Vol.1, 76-77.
8. R.D. Johnson; S. Nair; L.C. Chapon; A. Bombardi; C. Vecchini; D. Prabhakaran; A.T. Boothroyd; P.G. Radaelli, *Phys Rev Lett*. **2011**, *13*,137205.
9. X. Han; J. Lü; L. Tian; L. Kong; X. Lu; Y. Mei; J. Wang; X. Fan, *Chinese J. Catal.* **2017**, *38*, 83-91.
10. Z. Yonggui; Z. Ping, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 11807-11816.
11. G. Milazzo; S. Caroli; V.K. Sharma, *Tables of Standard Electrode Potentials*, Wiley & Sons, Chichester, **1978**.
12. H.R. Xia; H.C.Chen; H. Yu; K.X. Wang; B.Y. Zhao, *Phys. Stat. Sol.* **1998**, *210*, 47-59.
13. I. Siny; S. Lushnikov; S. Shailendra; V. Schmidt; A. Savvinov; R. Katiyar, *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 1671.
14. J. L. Faria; P. Freire; A. Ayala; F. Melo; J. Mendes; W. Paschoal; I. Santos, J. Eiras, *J. Raman Spectrosc.* **2003**, *34*, 826-830.
15. M.P.F. Graça, M.V. Peixoto, N. Ferreira; J. Rodrigues, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 2913–2919.
16. M.I Birdeanu; I. Sebarchievici; A. Bîrdeanu; B. Taranu; F. Peter; E. Fagadar-Cosma, *DJNB,* **2015**, *10*, 543 - 555.
17. D. Zehui; Z. Minmin; Z. Tianshu; M. Jan, *J. Am. Ceram.* **2010**, *93*, 4036 - 4040.
18. Yunida; D. Triyono, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2020**, *902*, 012027.
19. R. Pastres; A. L. Panzeri; D. Visentin; V. Causin, *Talanta*, **2022**, *5*, 100109.