

AVALIAÇÃO DE CATALISADORES AUTOMOTIVOS ESTRUTURA PEROVSKITA $TR_{1-x}Ca_xMnO_3$ (TR= La E Gd; X=0,2) COMO AGENTES DE TECNOLOGIA VERDE

Luiz Alberto dos Santos Costa¹, Davidson Nunes de Oliveira², Thais Silva Nascimento³, Filipe Martel de Magalhães Borges⁴

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, Brasil
(luiz.alberto.costa.865@ufrn.edu.br)

²Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, Brasil

³Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, Brasil

⁴Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, Brasil

Resumo: A utilização de perovskita com terras raras como catalisador tem sido utilizado para a prevenção da emissão de gases poluentes na atmosfera. O trabalho tem o objetivo de sintetizar e caracterizar os catalisadores tipo perovskita $TR_{1-x}Ca_xMnO_3$ (TR=La e Gd; x=0,2) via método Pechini e avaliação catalítica. As perovskitas foram caracterizadas pelas técnicas ATG, DRX, e MEV. O catalisador à base de lantânio converteu 99% do CH_4 em CO_2 e H_2O , sendo promissor na redução dos gases nocivos à saúde e ao meio ambiente.

Palavras-chave: perovskita; catalisador; Pechini; poluentes; meio ambiente

INTRODUÇÃO

A Agenda 2030 tem como tema “TRANSFORMANDO O NOSSO MUNDO: A AGENDA 2030 PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL”. Para isso foram definidos, pelos Chefes de Estados e Governos e altos representantes, reunidos na sede da Nações Unidas em Nova York de 25 a 27 de Setembro de 2015, os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) e 169 metas associadas que são integradas e indivisíveis. Determinando, proteger o planeta da degradação, sobretudo por meio do consumo e da produção sustentável, da gestão sustentável dos seus recursos naturais e tomando medidas urgentes sobre a mudança climática para que ele possa suportar as necessidades das gerações presentes e futuras (AGENDA 2030). Uma das discussões, citadas em questões do meio ambiente, que acontecem frequentemente, são as do efeito estufa. Visto que, esse efeito é um fenômeno natural e que possibilita a vida na Terra, que faz com que parte dos raios infravermelhos, que são refletidos pela superfície terrestre, sejam absorvidos e devolvidos, em várias direções, pelos gases do efeito estufa (GEE), diminuindo a perda de calor para o espaço, fazendo com que a troposfera fique mais quente (Junges et al., 2020). A intensificação do aquecimento global tem levado a um aumento de fenômenos extremos como secas, inundações e aumento do nível do mar. Em 2022, muitos desastres climáticos assolaram o Brasil. Em Petrópolis, no Rio de Janeiro, tivemos a

maior tragédia da história da cidade no início do ano. O registro da pior tempestade de todos os tempos na localidade é uma das consequências do agravamento das mudanças climáticas no mundo (UNICEF). As catastróficas chuvas do Nordeste de maio e junho, desse mesmo ano, se tornaram os primeiros extremos climáticos no Brasil a serem comprovadamente associadas às emissões humanas de gases do efeito estufa, como desmatamento e queima de combustíveis fósseis. Se não fossem as mudanças climáticas, o Nordeste, principalmente Pernambuco, não teria sofrido uma das maiores tragédias de sua história (O Globo, 2022). Durante a abertura da II Conferência Potiguar do Clima do Rio Grande do Norte, realizada no período de 11 a 13 de abril do corrente ano, na Universidade Federal do Rio Grande do Norte/UFRN, a Dra. Judith Johanna do Departamento de Ciências Atmosférica e Climáticas (DCAC/UFRN, Natal, RN), diz que “Temos a necessidade, nas cidades, de um sistema de controle da poluição do ar, pois a poluição é invisível e que não temos noção, da qualidade do ar sem um monitoramento, e que é fácil de dizer que, por não termos monitoramento, não temos problema com qualidade do ar, mas para saber disso precisamos medir, pois mesmo uma cidade como Natal, que costumamos dizer que temos o melhor ar das américas, porém isso não é verdade. Em todas as cidades nós temos uma grande fonte de emissão de GEE que é a frota veicular. Esse setor acaba gerando uma má qualidade do ar e um aumento dos GEE da atmosfera, contribuindo para as mudanças

climáticas.” Uma outra preocupação citada também no II COP Clima do RN, foi o aumento do nível do mar. Nesse sentido, o Dr. Venerando Eustáquio Amaro do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da UFRN (DECAM/UFRN), em sua apresentação sobre Emergência Climática e os Desastres Costeiros no Rio Grande do Norte, anunciou que “No Rio grande do Norte, nós já temos medidas que já demonstram um aumento do nível do mar de 3,7 a 5,6 mm/ano, índice maior que o nacional que é de 3,4 mm/ano, tendo como consequência mais erosão e mais inundações.”. Em uma das apresentações do Dr. Venerando, é demonstrado uma perspectiva de perda litorânea, podendo transformar o município de Galinhos/RN em pequenas ilhas, por consequência deste aumento do nível do mar.

Com todos esses acontecimentos, questões ambientais ganharam atenção significativa e se tornaram um forte ponto de discussão mundial. Dada a seriedade do problema climático global, há um consenso geral para desenvolvimento do baixo carbono (Wang et al., 2024). O aspecto da produtividade do total verde é o foco orientado para fortalecer a inovação de tecnologia (Olawumi et al., 2023). Muitos estudiosos reconheceram que as inovações tecnológicas desempenham um papel crucial em influenciar o verde e o baixo carbono, transformando as indústrias para alcançar a redução da emissão de carbono (Mo, 2020). Porém, nas últimas décadas, com o aumento acelerado das emissões dos compostos orgânicos voláteis (COVs), precursores da poluição do ar, houve a necessidade de criação de um sistema de degradação eficiente e estável é iminente (Zheng et al., 2021).

Em meio a essas discussões globais sobre mudanças climáticas e desenvolvimento sustentável, um dos desafios mais urgentes é a melhoria da qualidade do ar que respiramos. O monóxido de carbono (CO), um gás incolor, inodoro e altamente tóxico, é um dos principais poluentes atmosféricos que precisamos enfrentar (Segura, 2023).

O monóxido de carbono é produzido principalmente pela queima incompleta de combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás, bem como pela queima de madeira e outros materiais orgânicos. Sendo um perigo direto para a saúde humana, o CO também contribui para o efeito estufa e a mudança climática.

A exposição ao monóxido de carbono pode causar uma série de problemas de saúde graves, desde dores de cabeça e tontura até danos ao sistema nervoso central e morte em casos extremos (Yang et al, 2024). Portanto, é crucial desenvolver tecnologias eficazes para reduzir as emissões de CO e melhorar a qualidade do ar.

Os estudos para criação de projetos para diminuição de emissão de GEE continuam sendo realizados. Um deles é o uso de catalisadores automotivos utilizando materiais tipo perovskita (Mohammadi et al, 2024) com estrutura cristalina ABO_3 , onde o sítio A e B representam dois cátions, que detém uma rede de octaedros BO_6 compartilhando vértices que envolvem um cátion maior no sítio A. Distorções da estrutura cúbica podem surgir devido ao desajuste de tamanho entre os cátions e o ânion, o que pode acarretar em estruturas perovskitas adicionais e/ou óxidos (Voorhoeve et al, 1976). A produção de um catalisador eficiente se faz necessária, pois a grande quantidade de automóveis que funcionam utilizando combustíveis fósseis, produzindo uma poluição atmosférica, constitui uma grave ameaça à qualidade de vida (Silva, 2019). O atual trabalho tem como objetivo a síntese de dois materiais de estrutura perovskita catalítica: LA ($La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$) e GD ($Gd_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$) pelo método Pechini com o objetivo de produzir um material de alta homogeneidade, poroso, pouca impureza, monofásico e fator de tolerância adequado para a aplicação na catálise automotiva, pois estas características influenciam o comportamento catalítico que determina as propriedades dos óxidos em sua aplicação. Com a substituição parcial em grande escala tem um efeito favorável sobre a conversão em reações de combustão de metano (COVs) (Merino et al, 2006). Os catalisadores heterogêneos têm sido importantes para o estudo da conversão do metano, contribuindo para minimizar os danos à saúde humana e a poluição do meio ambiente. Em suma, a melhoria da qualidade do ar que respiramos é um desafio complexo que requer uma combinação de estratégias, incluindo a inovação tecnológica, a mudança para fontes de energia limpa e a conscientização pública sobre os perigos do CO. No entanto, com o compromisso global com a Agenda 2030 e o desenvolvimento sustentável, há razões para ser otimista de que podemos enfrentar esse desafio e criar um futuro mais limpo e saudável para todos. Colaborando com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que criou, através da Resolução Conama nº 18, de 6 de maio de 1986, o Programa de Controle da Poluição do ar por Veículos Automotores (PROCONVE), que desde o seu surgimento, fez com que a produção dos gases poluentes diminuíssem 98%, conforme dados do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA), Onde, antes do programa, um veículo leve lançava 54 g/km de monóxido de carbono e hoje lança cerca de 0,4 g/km. Contribuindo também com os objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) 3, 9 e 13 da Agenda 2030 da Organização das Nações Unidas (ONU) (Nações Unidas Brasil, 2024).

MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento de síntese consiste em várias etapas, onde ambas as perovskitas catalíticas $La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$

(LA) e $\text{Gd}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ (GD) foram sintetizadas a partir do método Pechini (Pechini, 1967). Os sais precursores metálicos (nitratos) utilizados encontram-se detalhados na tabela 1, a qual descreve suas respectivas composições, purezas e fabricantes.

Tabela 1. Reagentes utilizados nos catalisadores LA e GD

Catalisador	Sais precursores metálicos	Fabricante/Pureza(%)
LA	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec/98,0
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Vetec/98,0
	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec/98,0
GD	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich/99
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Vetec/99
	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Vetec/97

O método consiste na diluição de agentes precursores para a obtenção de uma resina polimérica, a qual será submetida a pré-calcinação, onde teremos a formação de pós cerâmicos e então é feita a calcinação, como mostra o modelo (figura 1). A imagem foi tratada pelo software Figma.

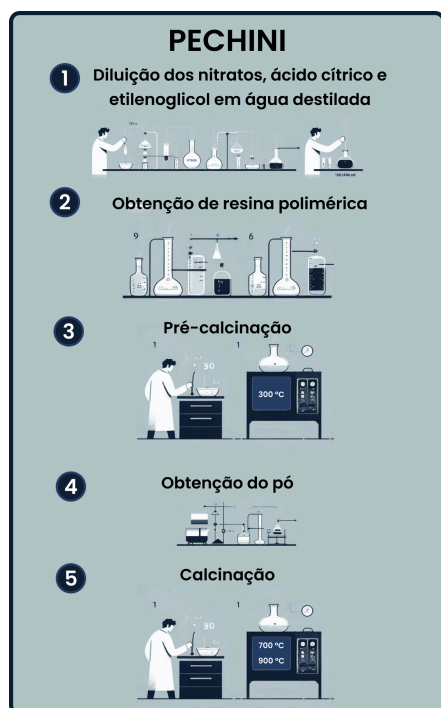


Figura 1. Fluxograma explicativo sobre o método Pechini

Para o catalisador LA houve a diluição do ácido cítrico (Vetec, 99,5%) em água destilada a 70 °C por 30 minutos sob agitação constante, em seguida foram adicionados os nitratos na proporção molar Ni:AC=1:1,5 (Nitratos:Ácido Cítrico), os quais

permaneceram sob agitação por 1 hora e adicionou-se o etilenoglicol na proporção 40:60 (ácido cítrico:etilenoglicol) para evaporação da água e formação da resina polimérica. Para a pré-calcinação, os pós obtidos permaneceram no forno por 4h com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min., na temperatura de 350 °C para formar o pó precursor. O processo de pré-calcinação consiste na remoção de gás carbônico, água e outros gases formados (Rokhmawati, 2020).

Para o catalisador GD, ácido cítrico (Vetec, 99,5%) foi diluído em água destilada a 70 °C por 30 minutos sob agitação constante, e então foram adicionados os nitratos na proporção de Ni:AC=1:3 (nitratos:ácido cítrico), os quais permaneceram 1h sob agitação constante, e em seguida foi adicionado etilenoglicol na proporção 40:60 (ácido cítrico:etilenoglicol) e a temperatura da água foi ajustada para 90 °C para evaporação da água e formação da resina polimérica e levá-la para pré-calcinação a 300 °C durante 4h com taxa de aquecimento de 10 °C/min, para remoção de gás carbônico água e outros gases formados (Rokhmawati, 2020). Os dados foram tratados pelo software Origin 2024, da OriginLab.

Os catalisadores obtidos foram caracterizados pela Análise Termogravimétrica (ATG) e sua derivada, utilizando o equipamento ATG da Shimadzu, na temperatura entre 25 e 900 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min. e sob atmosfera de ar com fluxo de 100 ml/min., no intuito de identificar a temperatura em que o material atinge sua estabilidade térmica, uma das principais características dos catalisadores (Saadatkhah et al., 2019). Após isso os catalisadores foram levados para calcinação nas temperaturas de 700 e 900 °C por 4h numa taxa de aquecimento de 10 °C/min., e então caracterizados pela técnica de Difração de Raio X, para análise estrutural, obtendo-se suas fases cristalinas. Foi utilizada radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) com 2θ variando de 10 a 80°, com velocidade de varredura de 1°/min. no equipamento XRD-6000 da Shimadzu, e os resultados das fases estudadas dos difratogramas foram analisados no programa Crystallographica Search-Match. A estabilidade dos materiais foi analisada por cálculos empíricos do fator de tolerância de Goldschmidt (tf). Para a morfologia dos catalisadores, foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG), a qual consiste em emissões de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio, o qual representa o eletrodo negativo, mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. O equipamento utilizado para o catalisador LA foi o modelo XL30 ESEM, da marca Philips, por elétrons secundários, com aumento de 10000 vezes. Para o catalisador GD, o equipamento utilizado foi o Hitachi TM3000 com aumento de imagem de 3000 vezes.

O teste catalítico foi realizado com uma amostra de catalisador de 0,05g em um micro reator tubular de leito fixo na forma de “U”. Os reagentes foram adicionados sob fluxo de 100mL/min da mistura reacional de 2,5% de metano e 10% de oxigênio, ambos diluídos em nitrogênio, com razão molar do $O_2/CH_4 = 4$. A avaliação catalítica foi realizada a partir da análise das curvas de estabilidade com tempo reacional de 30 min e rampas de aquecimento e resfriamento, as quais foram realizadas na faixa de temperaturas de 200 °C a 800 °C. Ambos os testes foram utilizados para avaliar as reações de combustão de metano (Marques et al., 2018) na conversão em CO_2 e H_2O .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas termogravimétricas e derivadas dos catalisadores LA (figura 2) e do material obtido à base de Gadolínio GD (figura 3) mostraram que houveram quatro e cinco eventos térmicos respectivamente (tabela 2). Tais eventos são atribuídos à desidratação da amostra, referente à perda de água, e decomposição da matéria orgânica, associado ao material volátil decomposto da matéria orgânica remanescente pela oxidação de quelatos (Marques et al., 2019). O catalisador LA se torna estável a partir de aproximadamente 825 °C, e a composição GD estabiliza próximo a 862 °C. A partir da análise das curvas TG observou-se uma maior perda de massa por parte de LA (34,21%) em relação à GD (31,81%), como observado nas figuras 2 e 3. Essa maior perda de massa nos informa a respeito da maior quantidade de matéria orgânica na composição GD, que refere-se a uma menor solubilidade. Desta forma, contribuindo com uma maior resistência à formação da fase desejada.

A solubilidade dos sais precursores é um fator crucial na formação da fase desejada em uma reação química. Reagentes com maior solubilidade podem se dissolver mais completamente, facilitando a reação e a formação da fase desejada. A solubilidade também influencia a taxa de reação, pois reagentes mais solúveis podem aumentar a concentração na solução, levando a colisões mais efetivas. Além disso, reagentes altamente solúveis podem transferir energia de forma mais eficiente, superando barreiras de energia e permitindo que a reação prossiga (Braga, 2014).

Ao analisar a solubilidade dos sais precursores nitrato de lantânio hexahidratado e nitrato de gadolínio em água à temperatura ambiente, observamos que o nitrato de lantânio hexahidratado apresenta um produto de solubilidade equivalente a 8,23, enquanto que o nitrato de gadolínio apresenta o produto de solubilidade de 6,94 (Abrão, 1994).

Isso significa que, em condições idênticas, mais moléculas de nitrato de lantânio hexahidratado

podem ser dissolvidas em comparação com o nitrato de gadolínio. Portanto, o nitrato de lantânio hexahidratado é mais solúvel do que o nitrato de gadolínio.

A maior solubilidade do nitrato de lantânio hexahidratado implica que ele é mais propenso a formar uma reação homogênea em solução para a obtenção da resina polimérica e melhorar a taxa de reação (Braga, 2014).

Tabela 2. Análise da curva termogravimétrica do catalisador

Catalisador /Composto	Temp. inicial / °C	Temp. final / °C	Evento térmico
LA	25	233	Desidratação
	366	521	Decomposição da matéria orgânica
	521	646	Decomposição da matéria orgânica
	646	825	Decomposição da matéria orgânica
GD	27	82	Desidratação
	82	197	Desidratação
	227	417	Decomposição da matéria orgânica
	667	772	Decomposição da matéria orgânica
	772	862	Decomposição da matéria orgânica

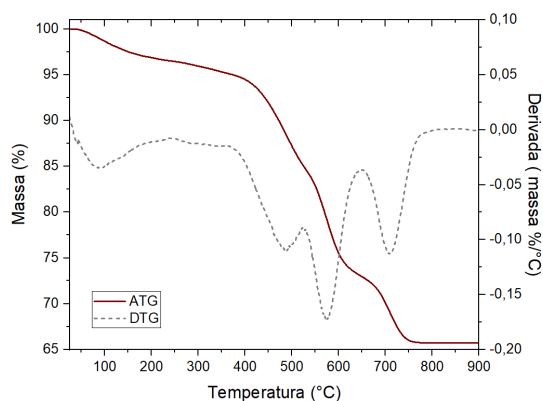


Figura 2. Curvas ATG e DTG do pó precursor calcinado a 300 °C/4h do catalisador LA em atmosfera de ar

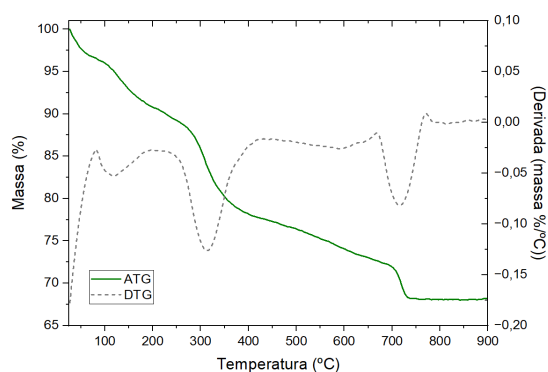


Figura 3. Curvas ATG e DTG do pó precursor calcinado a 300 °C/4h do catalisador de composição GD em atmosfera de ar

Os difratogramas do catalisador LA (figura 4) mostram que a fase da perovskita desejada, em ambas as temperaturas de calcinação, foi obtida e confirmada pela carta cristalográfica PDF- 44-1040. Não foram observadas fases secundárias. A perovskita se mostrou mais cristalina na temperatura de 700 °C, onde o valor de 2θ foi 32,86°, correspondente à intensidade de 2.012 e para temperatura de 900°C , o valor de 2θ foi 33,24°, correspondente à intensidade de 1.490.

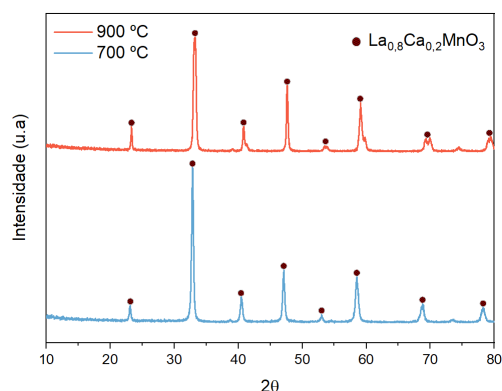


Figura 4. Difratogramas do catalisador LA

Nos difratogramas do catalisador de composição GD (figura 5), observa-se que não houve formação da fase substituída ($\text{Gd}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$), mas houve a formação de uma perovskita de fase não substituída GdMnO_3 e a presença de fases secundárias, tais como óxido de cálcio (CaO), fazendo com que a sua capacidade catalítica se torne menos eficiente, pois a elevada estabilidade da estrutura da perovskita permite esta substituição parcial e a consequente criação de defeitos estruturais como vagas aniônicas ou catiônicas e/ou alteração do estado de oxidação do cátion do metal de transição para manter a eletroneutralidade do composto. De modo geral, a substituição do sítio A afeta principalmente a quantidade de oxigênio absorvido, enquanto a substituição do sítio B influencia a natureza do oxigênio absorvido. Portanto, tal substituição isoestrutural produziria modificações no comportamento catalítico das perovskitas. (Merino et al., 2005)

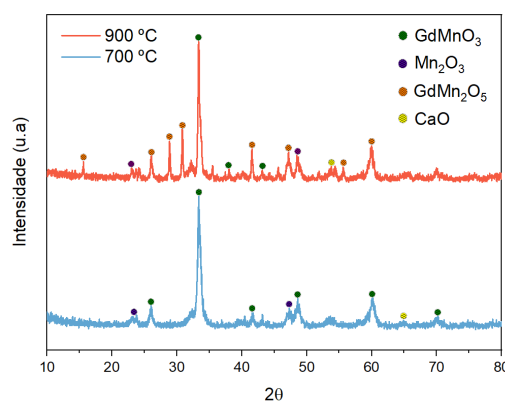


Figura 5. Difratogramas do catalisador de composição GD

Desta forma, não ocorrendo a substituição parcial no sítio A, afetando a atividade catalítica da composição GD. Os melhores resultados com estrôncio (metais alcalinos terrosos, como o cálcio) foram descritos com substituição parcial entre 10 e 20 mols% (Ashok et al., 2018). As cartas cristalográficas referentes às fases obtidas no material (tabela 3) confirmam sua composição.

Tabela 3. Cartas cristalográficas das fases obtidas do catalisador de composição GD

Fase	Carta
GdMnO ₃	PDF-25-337
Mn ₂ O ₃	PDF-18-801
GdMn ₂ O ₅	PDF-52-301
CaO	PDF-28-775

A contração lantanídica consiste na diminuição constante no tamanho dos átomos e íons dos elementos terras raras, com o aumento do número atômico partindo do elemento lantânio (Z: 57) até o Itérbio (Z: 70). Sendo que para cada átomo consecutivo a carga nuclear é mais positiva em uma unidade, esta acompanhada de um aumento correspondente do número de elétrons presentes nos orbitais 4f que circundam o núcleo. Esses orbitais 4f difusos com seus três nós radiais protegem mal do aumento da carga positiva do núcleo, resultando em um aumento constante da carga nuclear efetiva que atrai cada elétron, através dos elementos lantanóides (Britannica, 2011), de acordo com a tabela 4, (Marques et al, 2019).

Tabela 4. Raio iônicos dos lantanídeos

Elemento	Raio Iônico (pm)
Lantânio (La)	117,2
Cério (Ce)	115,0
Praseodímio (Pr)	113,0
Neodímio (Nd)	112,3
Promécio (Pm)	111,0
Samário (Sm)	109,8
Európio (Eu)	108,7
Gadolínio (Gd)	107,8
Térbio (Tb)	106,3
Disprósio (Dy)	105,2
Hólmio (Ho)	104,1
Érbio (Er)	103,0
Túlio (Tm)	102,0
Itérbio (Yb)	100,8
Lutécio (Lu)	100,1

Fonte: www.webelements.com

Os orbitais n = 5 e 6 da carga nuclear, e assim esses orbitais de valência são mantidos mais próximos do

núcleo do que seriam de outra forma, dando aos elementos lantanídeos raios atômicos menores do que o esperado (Bart, 2023).

O raio iônico do cálcio é ligeiramente maior que do gadolínio (114 e 107,8 pm respectivamente), desta forma, a substituição parcial no sítio A provocará uma certa instabilidade na rede perovskita, obtendo assim a formação de óxido de cálcio (CaO) e a perovskita não substituída (GdMnO₃). Esta comprovação pode ser observada pelo cálculo do fator de tolerância de Goldschmidt.

O "fator de tolerância" (*tf*) da estrutura dos catalisadores LA e GD, foi obtida através da equação de Goldschmidt (equação 1), definida como:

$$tf = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

Onde *r*_A, *r*_B e *r*_O são os raios iônicos: *r*_A é o raio iônico do sítio A (para LA: 0,8*La+0,2*Ca; para GD: 0,8*Gd+0,2*Ca), *r*_B é o raio iônico do sítio B (Mn) e *r*_O é o raio iônico do oxigênio. Por definição, o fator de tolerância (*tf*) é igual a 1 em uma rede perovskita ideal. Uma vez que *tf* é menor que 1, a estrutura fica distorcida. De acordo com Goldschmidt, a estrutura de perovskita distorcida é estável se 0,8 ≤ *tf* ≤ 1,0. O *tf* do catalisador LA equivale a 0,87 e o catalisador GD corresponde a 0,83, o que indica estruturas de perovskita suficientemente estáveis em ambos os catalisadores (Ramos-Terrón et al, 2020). Porém, o lantânio possui uma maior estabilidade por apresentar maior fator de tolerância de Goldschmidt (Albrecht, 2023).

Os resultados das micrografias do catalisador LA (figuras 6 e 7) mostraram que o material é poroso e homogêneo, em ambas as temperaturas de calcinação (700 e 900° C), como também observa-se a formação estrutural similar a de um cubo distorcido (Figueiredo, 2022).

Na composição GD (figuras 8 e 9), os resultados das micrografias, também apresentaram porosidade e homogeneidade em ambas as temperaturas de calcinação.

Essas propriedades são relevantes na atividade catalítica do material, pois favorece a possibilidade da conversão de gases tóxicos, através da reação de catálise oxidativa, que acontece na superfície do catalisador, pelo mecanismo de dessorção e adsorção por meio dos poros (Wang et al., 2018).

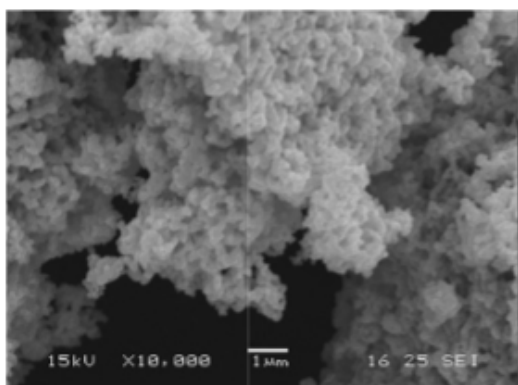


Figura 6. Micrografias do catalisador LA na temperatura de 700 °C

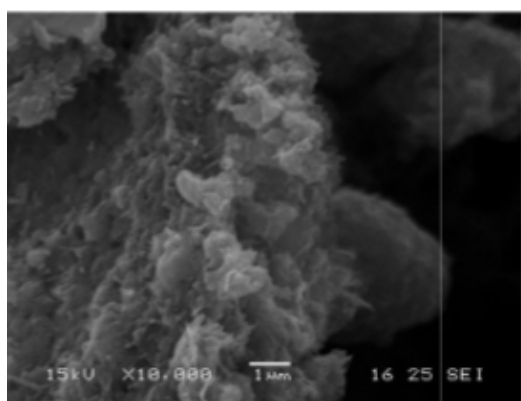


Figura 7. Micrografias do catalisador LA na temperatura de 900 °C

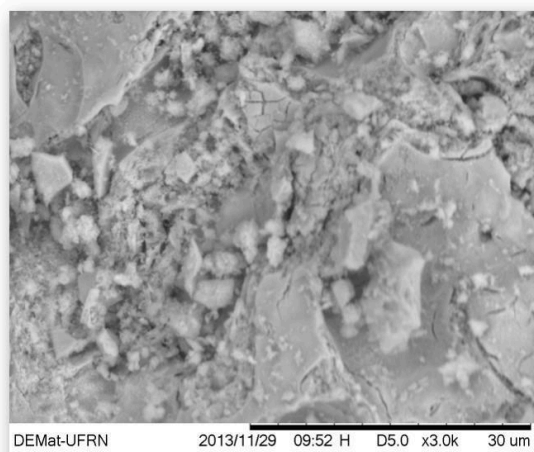


Figura 8. Micrografias do composto catalítico GD na temperatura de 700 °C

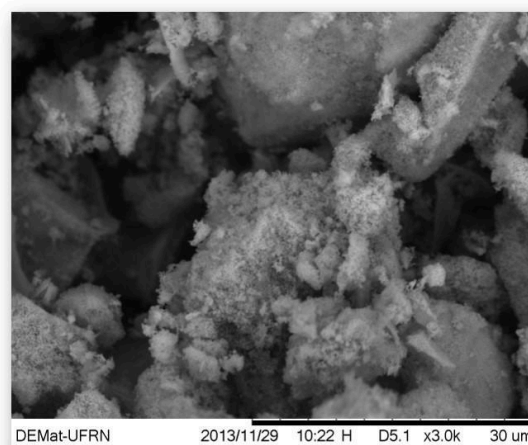


Figura 9. Micrografias do catalisador de composição GD na temperatura de 900 °C

A avaliação do catalisador LA mostrou alta atividade catalítica na combustão de metano em dióxido de carbono e água, convertendo aproximadamente 34% do gás a 500 °C, 73% a 600 °C, e aproximadamente 100% depois que a temperatura atingiu 800 °C, e se manteve estável durante todo o tempo de reação, observando que as rampas de aquecimento e resfriamento (figura 10) apresentaram alta sobreposição comprovando assim alta estabilidade do catalisador durante todo o tempo reacional, como visto na curva de estabilidade, fator importante para avaliar o potencial de uso deste catalisador (figura 11). O catalisador de composição GD mostrou que na temperatura de 500 °C, o material obteve conversão inferior a 2%, em 600 °C o material apresentava uma conversão abaixo de 6% e quando atingiu a temperatura máxima, 800 °C, a conversão de metano em dióxido de carbono e água subiu para aproximadamente 40%. As rampas de aquecimento e resfriamento apresentaram comportamento bem distinto do catalisador LA, tendo em vista que não houve sobreposição, o que refletiu na dificuldade da estabilidade do catalisador de composição GD se manter constante. Devido a esse comportamento ocorreu uma pequena diminuição na estabilidade do catalisador de composição GD (figura 12), e com baixa taxa de conversão. Os valores de conversão correspondentes às temperaturas de análise para avaliação dos catalisadores estão presentes na tabela 5.

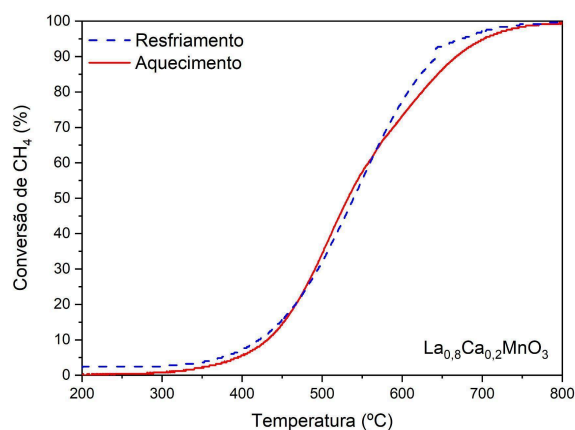


Figura 10. Curvas de resfriamento e aquecimento do catalisador LA

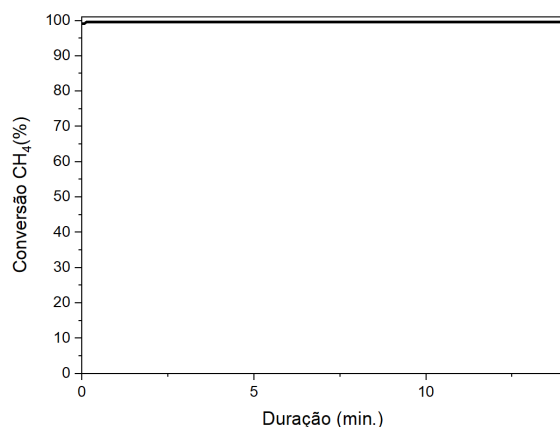


Figura 11. Curva de estabilidade do catalisador LA

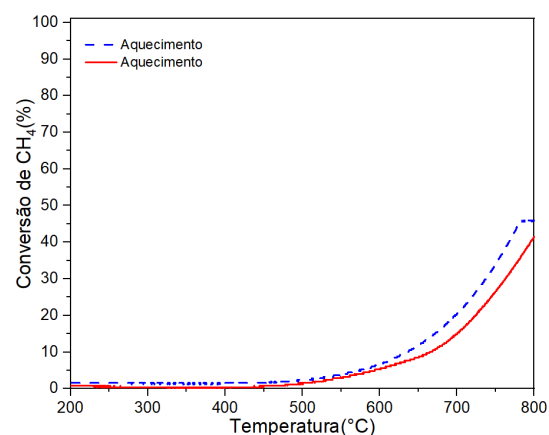


Figura 12. Curvas de resfriamento e aquecimento do catalisador GD

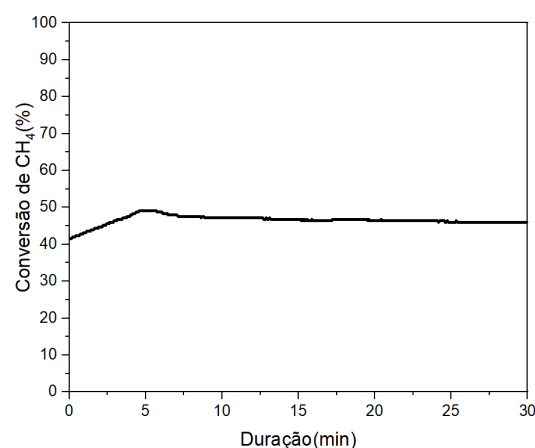


Figura 13. Curva de estabilidade do catalisador de composição GD

Tabela 5. Avaliação catalítica dos catalisadores

Catalisador/ Composto	Temperatura °C	Conversão (%)
LA	500	34,27
	600	73,39
	800	99,60
GD	500	1,61
	600	5,24
	800	41,53

CONCLUSÃO

A composição de $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ foi mais eficiente como catalisador, pois teve uma conversão de 99,60% dos produtos de combustão de metano em gases menos nocivos, em comparação com os 41,53% da composição GD em ambos na temperatura de 800 °C. Essa diferença deve-se à dificuldade da composição GD de se manter estável, tendo seus valores de conversão, dos COVs em CO_2 e H_2O , comprometidos. Fatores como maior efeito da contração lantanídica e menor fator de tolerância de Goldschmidt, corroboram para não ocorrer a substituição parcial na composição GD, apresentando assim uma baixa atividade catalítica. Desta forma a aplicação de catalisadores tipo perovskita estrutura $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ é altamente viável e promissora, considerando pontos que partem da otimização da síntese com melhor produto de solubilidade e características importantes, como porosidade e

cristalinidade que contribuem para utilização como catalisador automotivo, estando de acordo não só com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável 3, 9 e 13, da Agenda 2030 da ONU, mas também com as ditas *Green Tech*, as quais pautam a contemporaneidade das medidas de solução para um mundo mais verde e sustentável.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao fomento pelas bolsas concedidas pela Escola de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (EC&T/UFRN) e Pró-Reitoria de Pesquisa (PROPESQ/UFRN). Pelas caracterizações realizadas e avaliação catalítica, o Programa de Reestruturação e Expansão das Universidades Federais (REUNI), o Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis (CTGAS-ER/RN) e o Programa de Pós-graduação de Engenharia de Materiais (PPGCEM/UFRN).

REFERÊNCIAS

- Agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável, disponível em:
<<https://brasil.un.org/pt-br/91863-agenda-2030-para-o-desenvolvimento-sustent%C3%A1vel>> Acesso em 07/05/2024.
- Albrecht, E. K., Karttunen, A. J., Investigation on the predictive power of tolerance factor τ for A-site double perovskite oxides, *Dalton Trans.*, 2023, 52, 12461
- Ashok, A.; Kumar, A.; Bhosale, R. R.; Almomani, F.; Malik, S., S.; Suslov, S.; Tarlocham, F. Combustion synthesis of bifunctional LaMO_3 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) perovskites for oxygen reduction and oxygen evolution reaction in alkaline media. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 809, 2018, p. 22–30.
- Abrão, A.. Química e tecnologia das terras-raras. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 1994.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 492, 20 de dezembro de 2018. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 20 dez. 2023. Seção 1, p. 123-124.
- Bart, S. C., What is the “Lanthanide Contraction”?, *Inorg. Chem.* 2023, 62, 9, 3713–3714
- Braga, G. B., A química das terras raras e suas potencialidades, Monografia de TCC – Química – Bacharelado – UFSJ - 2014.
- Figueiredo L. S.. Síntese e caracterização de filmes de perovskita híbrida orgânica-inorgânica de APbI_3 contendo pontos quânticos de PbS para aplicação em sistemas optoeletrônicos. Tese de mestrado, 67, 2022.
- Fundo das Nações Unidas Para a Infância, UNICEF. disponível em:
<<https://www.unicef.org/brazil/blog/os-desastres-bras>
- ileiros-e-suas-relacoes-com-mudancas-climaticas> Acesso em 07/05/2024.
- Instituto Brasileiro do Meio Ambiente - Proconve resulta em ganhos ambientais no controle da qualidade do ar, disponível em:
<<https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/noticias/2024/proconve-resultado-em-ganhos-ambientais-no-controle-da-qualidade-do-ar>> Acesso em 07/05/2024
- Junges, A. L.; Buhler, A. J. B.; Massoni, N. T.; Siebeneichler, A. F. S. Caderno Brasileiro de Ensino de Física: O “Efeito Estufa” na Sala de Aula: um experimento de baixo custo para demonstrar a absorção de radiação infravermelha por gases estufa como o dióxido de carbono. *Caderno Brasileiro de Ensino de Física*, v. 37, 16, 2020.
- Marques A. C., Carvalho C. C., Campos A. S., Freire F. O., Borges F. M. M., Ruiz J. A. C.. Efeito da contração lantanídica na atividade catalítica das perovskitas $\text{A}(1-\text{X})\text{CAXMNO}_3$ (A = La, Pr, Gd). Tayronne de Almeida Rodrigues, João Leandro Neto, Dennyura Oliveira Galvão. Meio Ambiente, Sustentabilidade e Agroecologia v5. Editora Atena, Ponta Grossa (PR), 2019, p. 261-271..
- Marques A. C, Fernandes, M. C. M, Carvalho, C. C, Paiva, A. K. O, Borges, F.M.M., Freire, F. O., Campos, A. S., Ruiz, J. A. C. Estudo da influência da proporção do substituinte cálcio na atividade catalítica na rede da perovskita $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_{(x)}\text{MNO}_3$ (x=0,2 e 0,4). Marcia Regina Werner Schneider Abdala(Org.). Ciência e Engenharia de Materiais. Editora Atena, Ponta Grossa (PR), 2018.
- Mohammadi, A., Thurner, C. W., Haug, L., Bekheet, M. F., Müller, J. T., Gurlo, A., Hejny, C., Nezhad, P. D. K., Winkler, D., Riedel, W., Penner, S.. How defects in lanthanum iron manganite perovskite structures promote the catalytic reduction of NO by CO, *Materials Today Chemistry*, Volume 35, 2024,
- Merino, N. A., Bibiana P. Barbero, Paul Grange, Luis E. Cadús. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ perovskite-type oxides: preparation, characterisation, stability, and catalytic potentiality for the total oxidation of propane. *Journal of Catalysis*, vol. 231, 12, 2005.
- Merino, N. A., Bibiana P. Barbero, Paul Grange, Luis E. Cadús. Synthesis, characterisation, catalytic activity and structural stability of $\text{LaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\lambda}$ perovskite catalysts for combustion of ethanol and propane, *Journal of Catalysis* vol.240 pag. 245–257, 2006.
- Mo, J.Y., Technological innovation and its impact on carbon emissions: evidence from Korea manufacturing firms participating emission trading scheme, *Technol. Anal. Strateg. Manag.* 34, 2022, p. 47–57.



Olawumi, T. O., Chan, D. W. M., Saka, A. B., Ekundayo, D., Okolobia, A. O., Are there any gains in green-tech adoption? Unearthing the beneficial outcomes of smart-sustainable practices in Nigeria and Hong Kong built environment, *Journal of Cleaner Production*, Volume 410, 2023.

Pechini, M. P.. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same to form a capacitor, US Patent 3.330.697, July 1 1967.

Ramos-Terrón, S.; Jodlowski, A.D.; Verdugo Escamilla, C.; Camacho, L.; Miguel, G. Relaxing the Goldschmidt Tolerance Factor: Sizeable Incorporation of the Guanidinium Cation into a Two-Dimensional Ruddlesden-Popper Perovskite. *Chem. Mater.* 2020, 32, 9, 4024–4037.

Rokhmawati, A.. Profit Decomposition: Analyzing the Pathway from Carbon Dioxide Emission Reduction to Revenues and Costs. *International Journal of Energy Economics and Policy*, [S. l.], v. 10, n. 4, p. 150–160, 2020.

Saadatkhan N., Garcia A. C., Ackermann S., Philippe Leclerc, Latifi M., Samih S., Patience G. S., Chaouki J.. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 98, 9, 2020.

Segura, M. C., Aspectos por considerar en autopsias por intoxicación aguda con monóxido de carbono, el asesino silente. A propósito de dos casos, *Revista Medicina Legal de Costa Rica*, Vol. 40, 2023

Silva A. V. N., Souza W. M.. Evolução das emissões dos gases automotivos de veículos do ciclo Otto em Recife (Pernambuco). *Geama - Ciências Ambientais e Biotecnologia*, 10, 2019.

Tragédia provocada por chuvas e deslizamento de barreiras é o maior desastre de Pernambuco do século 21, dizem especialistas - G1 PE, 2022. Disponível em:

<<https://g1.globo.com/pe/pernambuco/noticia/2022/05/30/tragedia-provocada-por-chuvas-e-deslizamento-de-barreiras-e-o-maior-desastre-de-pernambuco-do-século-21-dizem-especialistas.ghtml>> Acesso em 10/05/2024.

Tragédia em Petrópolis - O GLOBO, disponível em: <<https://oglobo.globo.com/rio/tragedia-em-petropolis-globo-reune-especialistas-para-apontar-solucoes-que-aumentem-resiliencia-das-cidades-aos-extremos-do-clima-1-25405625>> Acesso em 10/05/2024.

Voorhoeve, R. J. H.; Patel, C. K. N.; Trimble, L. E.; Kerl, R. J.; Gallagher, P. K. “HCN from the reduction of NO over platinum, palladium, ruthenium, monel and perovskite catalysts”. *Journal of Catalysis* vol. 45, 297-304, 1976.

Wang, Y., Wang, J., Du, B., Xiong, Y., Yang, Y., Zhang, X. “Synthesis of hierarchically porous perovskite-carbon aerogel composite catalysts for the rapid degradation of fuchsin basic under microwave irradiation and an insight into probable catalytic mechanism”. *Applied Surface Science*, Shanghai, v. 439, p. 475-487, 2018.

Wang, Q., Sun, J., Korkut, U., Pata, Li, R., Kartal, M. T., Digital economy and carbon dioxide emissions: Examining the role of threshold variables, *Geoscience Frontiers*, Volume 15, Issue 3, 2024.

Yang, C.H., Chen, P. H., Wu, C. H., Yang, C. S., Chuang, L. Y., Deep learning-based air pollution analysis on carbon monoxide in Taiwan, *Ecological Informatics*, Volume 80, 2024.

Zheng, Y.; Chen, Y.; WU, E.; Liu, X.; Huang, B.; Xue, H.; Coa, C.; Luo, Y.; Qian, Q.; Chen, Q. Amorphous Boron Dispersed in LaCoO₃ with Large Oxygen Vacancies for Efficient Catalytic Propane Oxidation. *Chemistry A European Journal*, 2021.