

## INFLUÊNCIA DA ROTA DE SÍNTESE NAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS, TÉRMICAS E MORFOLÓGICAS DE MATERIAIS CERÂMICOS DO TIPO PEROVSKITA

I. A. Fernandes<sup>(1)</sup>, E. M. de Araújo<sup>(1)</sup>, T. L. Santos<sup>(1)</sup>, K. M. S. Viana<sup>(1)</sup>, J. A. C. Ruiz<sup>(2)</sup>, F.  
M. M. Borges<sup>(1)</sup>,

<sup>(1)</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte

<sup>(2)</sup> Centro de Tecnologia do Gás e Energias Renováveis

indianara.alves@hotmail.com

### RESUMO

*Óxidos com estrutura do tipo perovskita são interessantes objetos de estudo devido às suas propriedades óticas, magnéticas, elétricas e sua possível aplicação, por exemplo, como catalisador automotivo. Vários métodos foram propostos para sintetizar materiais com essa estrutura com o objetivo de obter melhores características estruturais e morfológicas e, conseqüentemente, melhores propriedades. Neste estudo, o óxido misto do tipo perovskita  $La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$  foi sintetizado através de três diferentes rotas: método dos precursores poliméricos, também conhecido como Pechini, método da rota modificada por gelatina e método de combustão. Os materiais cerâmicos obtidos foram avaliados termicamente, morfológicamente e estruturalmente através de análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). Dos testes catalíticos realizados, o material sintetizado pelo método Pechini obteve o melhor desempenho em relação a conversão e a estabilidade que são duas importantes propriedades para catalisadores.*

Palavras-chave: perovskita, pechini, gelatina, síntese via combustão, catálise automotiva.

## INTRODUÇÃO

Materiais com estrutura perovskita,  $ABO_3$  (Fig. 1), são potenciais catalisadores para conversão de hidrocarbonetos em  $CO_2$  e  $H_2O$ , devido a algumas de suas propriedades, como elevada estabilidade estrutural e alta mobilidade de oxigênio na rede. Os sítios A e B, onde se localizam o modificador e o formador de rede, respectivamente, podem ser ocupados por diversos cátions metálicos que atendam as condições expressas pelo fator de tolerância de Goldshimidt<sup>(1)</sup>. O sítio A é ocupado por um cátion de metal terra rara e tem grande influência sobre a estabilidade estrutural e térmica da perovskita. A posição B é ocupada por um cátion de metal de transição, cuja natureza afeta a atividade catalítica. A substituição do sítio A, por íons com valência mais baixa, pode permitir a formação de defeitos estruturais como vacâncias aniônicas e catiônicas, sendo as vacâncias de oxigênio capazes de favorecer a atividade catalítica na reação de oxidação, pois aumenta a mobilidade do oxigênio na rede<sup>(2)</sup>. Vários métodos foram propostos para sintetizar materiais com essa estrutura, como sol-gel, pechini, gelatina, combustão, entre outros, com o objetivo de obter melhores características estruturais e morfológicas e, conseqüentemente, melhores propriedades.

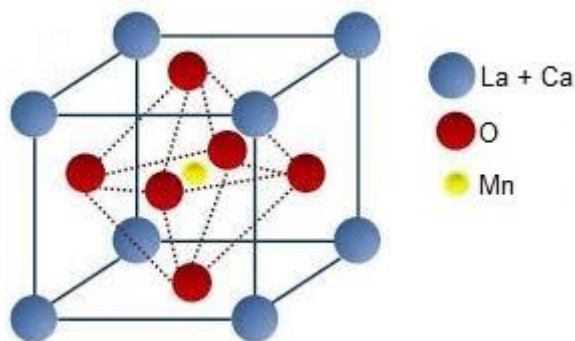


Figura 1 – Estrutura cúbica da Perovskita estudada

Neste estudo, o óxido misto do tipo perovskita  $La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$  foi sintetizado através de três diferentes rotas: Método dos precursores poliméricos, também conhecido como pechini, Método da rota modificada por gelatina e Método de reações de combustão. Os métodos pechini e gelatina, por serem métodos químicos úmidos, se desenvolvem de modo semelhante. Neles ocorre a dissolução de sais metálicos

precursores sob agitação magnética até a formação de uma resina polimérica. Na síntese por combustão o material resultante é um pó cerâmico obtido a partir da queima realizada entre um combustível e os sais precursores.

Os materiais cerâmicos foram avaliados termicamente, morfológicamente e estruturalmente através de análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). E foi realizado o estudo da atividade catalítica.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Três métodos foram realizados para obtenção do material: método pechini, método gelatina e método combustão. Em ambos os métodos químicos, foram utilizados os sais metálicos precursores  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (98% Dinâmica),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Vetec 99% de pureza) e  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (97% Vetec). Os processos diferem, pois, no método pechini é necessário adicionar juntamente com os sais metálicos precursores um ácido carboxílico para complexar e um poliálcool para polimerizar a solução. Enquanto que, no método gelatina, é utilizado um precursor orgânico de baixo custo que realiza as duas funções, diminuindo a quantidade de reagentes e o tempo da reação. Para preparação da resina polimérica, através do método pechini, foram realizados cálculos estequiométricos para obter as quantidades de reagentes necessárias para formação de 5g do material. O nitrato de manganês tetra hidratado foi dissolvido em solução de ácido cítrico anidro (Vetec 99,5%), sob agitação e temperatura entre 60 e 70° C durante 1h. Em seguida, foi adicionado à solução em agitação o nitrato de lantânio hexa hidratado e a temperatura foi elevada a aproximadamente 90° C. Posteriormente, o nitrato de cálcio tetra hidratado foi adicionado à solução, que permaneceu sob agitação e temperatura constante. Após 1h, a solução foi acrescida de etilenoglicol anidro (Vetec 99,5%) na proporção 40:60 (ácido cítrico:etilenoglicol) e continuou sob agitação à 90° C para que houvesse evaporação da água e formação da resina polimérica<sup>(3, 4)</sup>. O método gelatina ocorreu de modo semelhante, mas, o ácido cítrico e o etilenoglicol não foram utilizados, pois, a gelatina comercial (Farma fórmula) utilizada como precursor orgânico cumpriu a função

de complexar e polimerizar a solução de nitratos<sup>(5, 6)</sup>. Posteriormente, a resina polimérica obtida em ambos os métodos foi pré-calcinada a 300° C para que ocorresse a evaporação da água e a degradação da matéria orgânica que resultou na obtenção de um pó.

Para obtenção do pó cerâmico através do método combustão foram realizados os cálculos estequiométricos. Para isso, foram utilizadas as valências dos elementos reativos dos sais precursores metálicos semelhantes aos métodos já mencionados, exceto pela fonte de lantânio ser  $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99% Vetec). Ureia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) (Vetec, 99% de pureza) foi utilizada como combustível em quantidade estequiométrica. Os nitratos foram pesados e dissolvidos em 50 ml de água destilada e posteriormente inseridos em um mesmo recipiente, formando a solução precursora. A solução foi submetida à agitação magnética por 30 min. A ureia foi adicionada e manteve-se a agitação por mais 30 min. Por conseguinte, a solução foi disposta em uma placa aquecedora, onde permaneceu por aproximadamente 1h, até que houve formação da chama com coloração alaranjada<sup>(7, 8)</sup>. O material obtido a partir dessa reação apresentou-se seco, quebradiço e com coloração escura, como esperado.

Os pós cerâmicos foram macerados com almofariz e pistilo, e separados em amostras para posterior calcinação a 700 e 900° C por 4h, com taxa de aquecimento de 10° C  $\text{min}^{-1}$  em forno mufla. Posteriormente, foram avaliados termicamente, morfologicamente e estruturalmente através de análise termogravimétrica (TG) (TGA50, Shimadzu), com taxa de aquecimento 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio; microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Hitachi TM 300), filamento de tungstênio (W) e elétrons retroespalhados; difração de raios-X (DRX) (XRD-6000, Shimadzu), com faixa angular  $2\theta$ , variando de 10 e 80°; Para o estudo da atividade catalítica, foram realizados testes catalíticos em reações de combustão de metano.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O material sintetizado pelo método pechini apresentou aproximadamente 34% de perda de massa e tornou-se estável a aproximadamente 750° C, como pode-se observar na curva TG (Fig. 2). As imagens de MEV (Fig. 3) mostraram características

como porosidade e homogeneidade e nos difratogramas (Fig. 4) observou-se a formação da fase perovskita com substituição parcial de Lantânio por Cálcio, sem formação de fases secundárias, o que foi confirmado através do software X'pert HighScore, segundo a referência da carta PDF 44-1040 <sup>(9)</sup>.

A análise da atividade catalítica em reações de combustão de metano (Fig. 5) apresentou curvas de aquecimento e resfriamento praticamente sobrepostas que indicaram aproximadamente 99% de conversão de metano em CO<sub>2</sub> e água e o material apresentou-se estável durante todo o teste realizado.

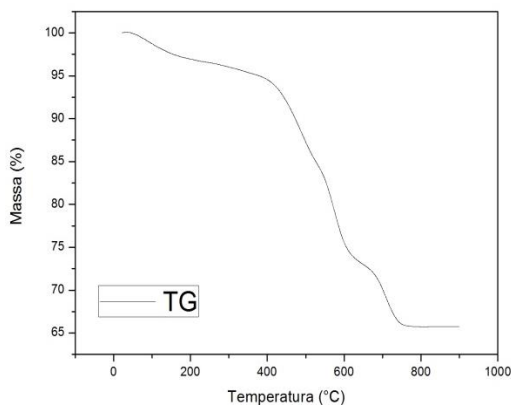


Figura 2 – TG do pó precursor La<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub> (método pechini) calcinado a 300 °C/4h em atmosfera de ar sintético.

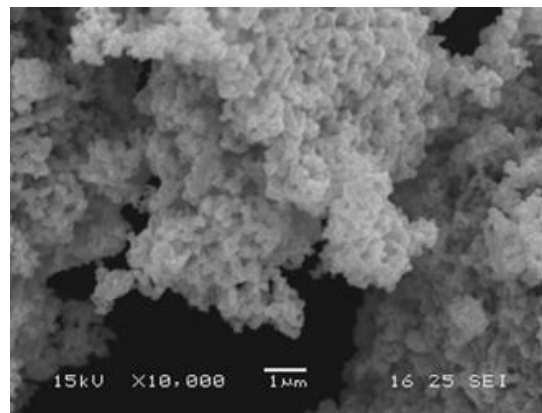


Figura 3 – Microscopia Eletrônica de Varredura do La<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub> (método pechini) calcinado à 700 °C/4h.

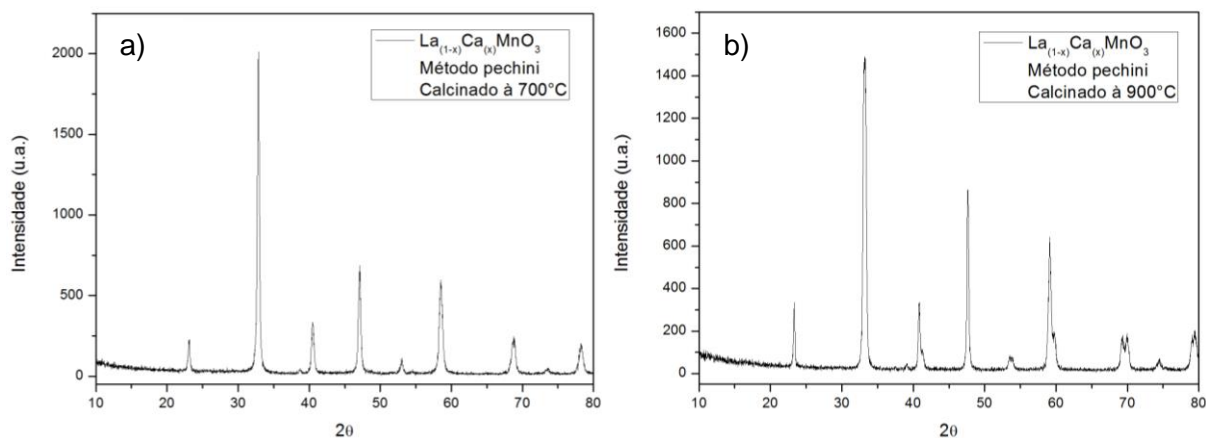


Figura 4 – Difratogramas de raios-X da amostra de  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ , sintetizado pelo método pechini, em função da temperatura de calcinação: a) 700 °C e b) 900 °C.

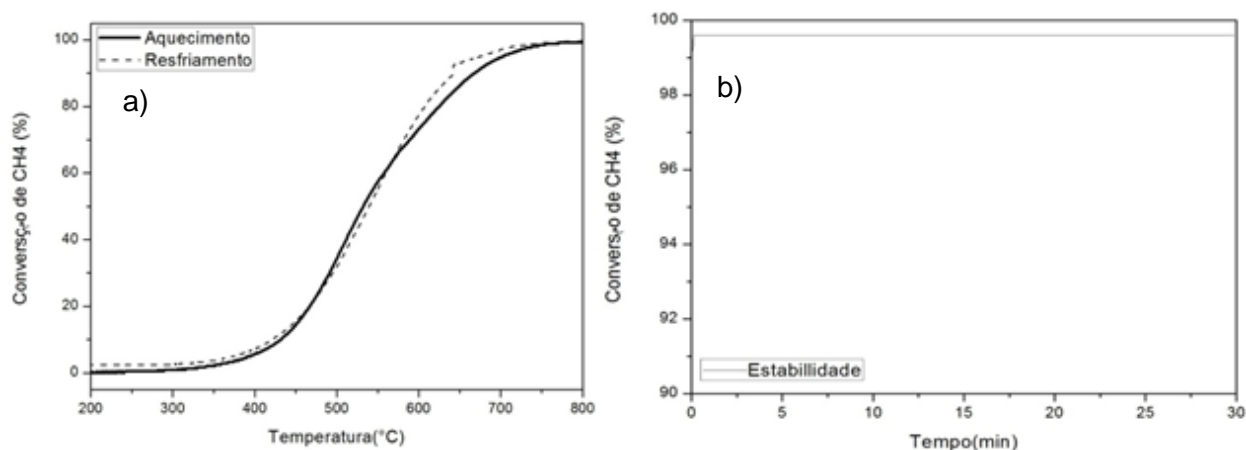


Figura 5 - a) Rampa de aquecimento/resfriamento de 200 °C a 800 °C a uma taxa de 5 °C/min do e b) Gráfico de estabilidade a 800°C por 30 min para o  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$  (método pechini)

O material sintetizado pelo método gelatina apresentou aproximadamente 33% de perda de massa e estabilidade térmica a aproximadamente 800° C, como pode ser observado em sua TG (Fig. 6). As micrografias (Fig. 7) indicaram a formação de um material homogêneo e poroso e as análises de difração (Fig. 8) mostraram que foi obtida uma composição monofásica de perovskita substituída parcialmente por cálcio, o que foi confirmado através do software X'Pert, segundo a referência da carta JCPDS44-1040<sup>(10)</sup>.

O teste catalítico (Fig. 9) apontou uma conversão de 82%. As curvas de aquecimento e resfriamento apresentaram uma discrepância de cerca de 20%, e conseqüentemente, houve uma queda de 20% na estabilidade do material ao longo do tempo reacional.

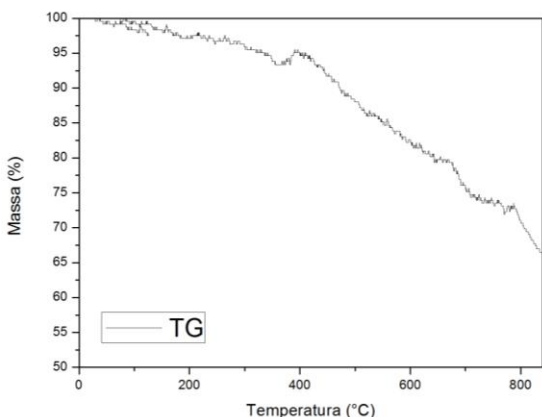


Figura 6 – Curva termogravimétrica do pó precursor  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$  (método Gelatina) calcinado a  $300\text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}$  em atmosfera de nitrogênio.

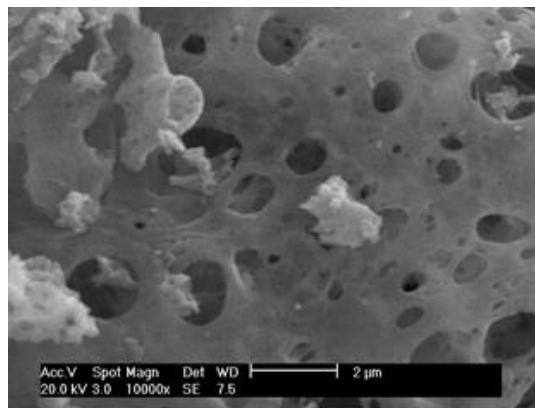


Figura 7 – Microscopia Eletrônica de Varredura do  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$  (método gelatina) calcinado à  $700\text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}$ .

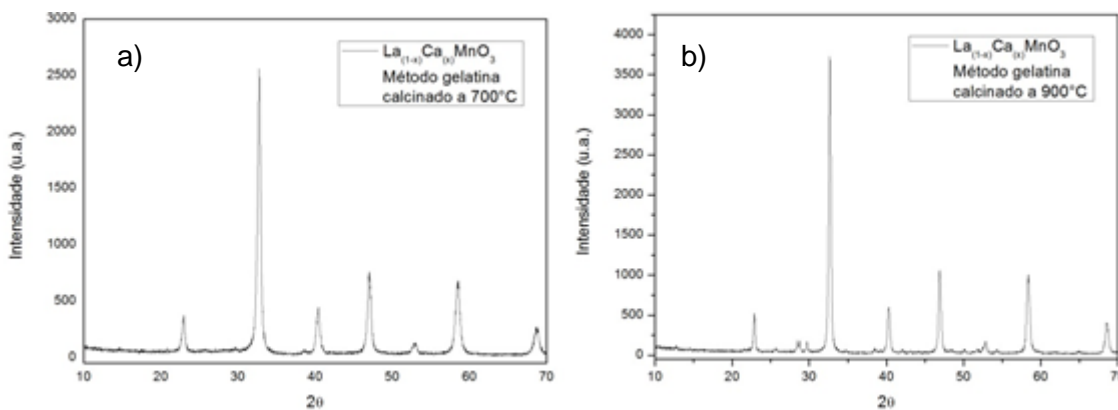


Figura 8 – Difratogramas de raios-X da amostra de  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ , sintetizado pelo método gelatina, em função da temperatura de calcinação: a)  $700\text{ }^\circ\text{C}$  e b)  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

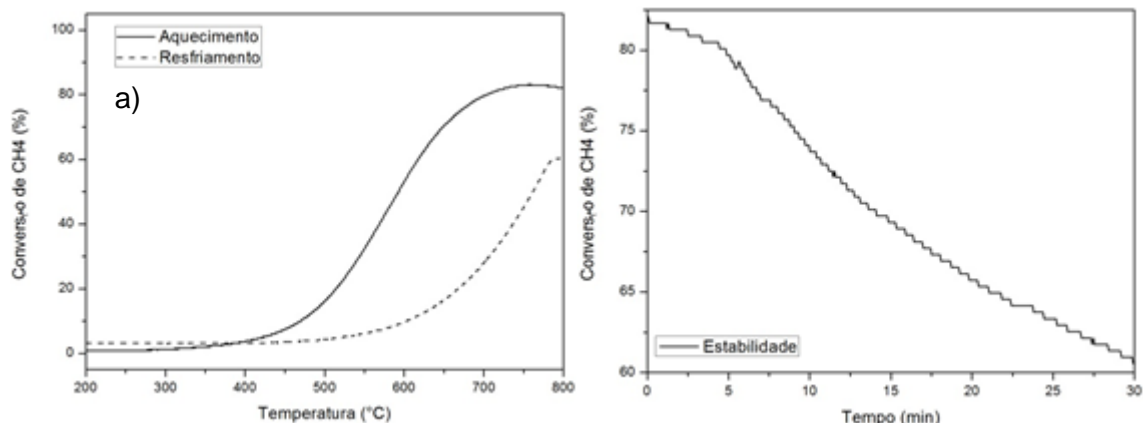


Figura 9 - a) Rampa de aquecimento/resfriamento de 200 °C a 800 °C à 5 °C/min e b) Gráfico de estabilidade a 800°C/30 min para o  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$  (método gelatina)

Durante a síntese pelo método combustão houve a formação da chama, cuja temperatura depende energia liberada durante a reação entre os sais metálicos e o combustível (8). O DRX (Fig. 10) do material calcinado a 700 °C apresentou maior intensidade do que o material calcinado a 900 °C, o que indica maior cristalinidade a uma menor temperatura de calcinação. Através do software MATCH! (Phase Identification from Powder Diffraction), foi confirmada a obtenção da perovskita monofásica, parcialmente substituída, de acordo com a referência da fase JCPDF 11-152-1156. Através do MEV (Fig. 11), pode-se observar que o material é poroso.

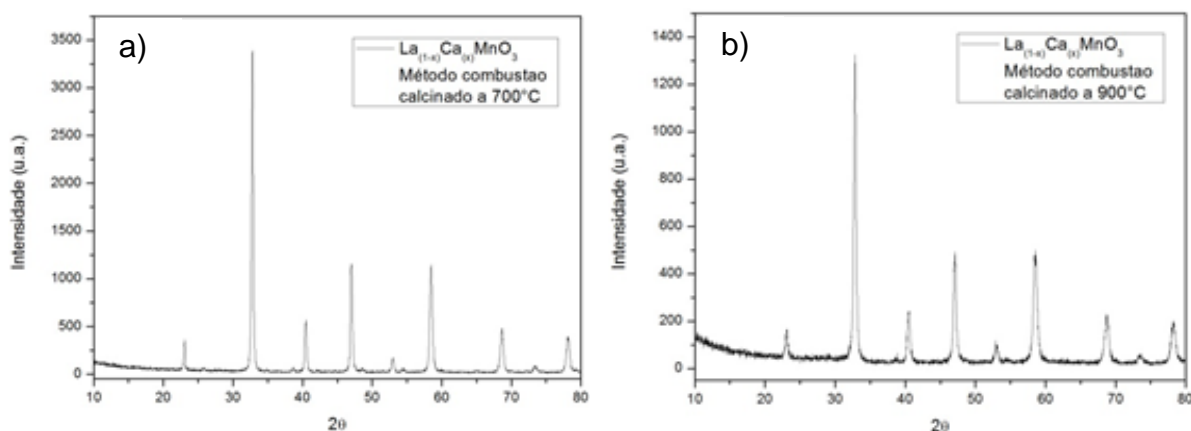


Figura 10 – Difractogramas de raios-X da amostra de  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ , sintetizado pelo método combustão, em função da temperatura de calcinação: a) 700 °C e b) 900 °C.



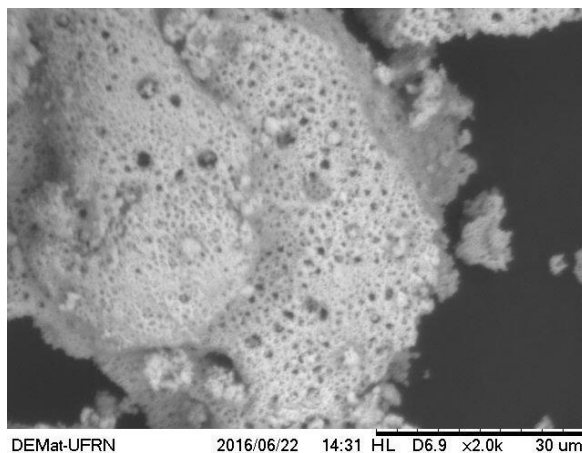


Figura 11 – Microscopia Eletrônica de Varredura do  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$  (método combustão) calcinado à 700 °C/4h.

Com base nos dados acima, relativos ao total de seis amostras obtidas, e analisando os materiais termicamente, pode-se inferir que a perda de massa foi semelhante para os métodos pechini e gelatina, tal perda de massa está associada a dois processos: a desidratação e decomposição da matéria orgânica. A estabilidade térmica se deu a temperaturas semelhantes em ambos os métodos. A análise estrutural dos materiais mostra que, a perovskita mais cristalina foi a sintetizada pelo método gelatina e calcinada a 900° C, que apresentou aproximadamente 3700 (u.a.) de intensidade. No entanto, o segundo material mais cristalino, com intensidade próxima a 3400 (u.a.) foi a perovskita sintetizada pelo método combustão e calcinada a 700° C. Como o gasto de energia para produção de tais materiais deve ser levado em conta, e a diferença entre a intensidade do primeiro para o segundo material mais cristalino é pequena, pode-se dizer que, estruturalmente, o material sintetizado pelo método combustão é mais vantajoso. As imagens de MEV mostraram que todos os materiais apresentam porosidade, característica morfológica muito importante para um catalisador automotivo, uma vez que, através dos poros ocorre a adsorção das moléculas dos gases provenientes da queima e sua posterior conversão em gases menos nocivos para a atmosfera<sup>(11, 12, 13)</sup>. Os testes catalíticos foram realizados e o material sintetizado pelo método Pechini obteve o melhor desempenho, tanto em relação à conversão de metano quanto à estabilidade reacional. Mas, como as análises estruturais e morfológicas mostram que o material sintetizado pelo método combustão apresenta

resultados tão bons ou até melhores que os do método pechini, pode-se inferir que essa perovskita apresenta atividade catalítica relevante.

## CONCLUSÕES

Ambos os métodos de síntese mostram-se satisfatórios para a obtenção da perovskita  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ , sendo o material sintetizado pelo método pechini o que apresentou melhores resultados e teve sua eficiência catalítica comprovada através de teste. Como o material sintetizado pelo método combustão apresentou características estruturais e morfológicas semelhantes ao anterior, mesmo que não tenha sido realizado o teste catalítico, pode-se inferir tal material é um potencial catalisador automotivo. Além disso, o método é economicamente mais viável, pois é mais simples e rápido que os demais. Portanto, o método de síntese combustão pode ser um bom substituto dos métodos químicos úmidos, uma vez que apresenta resultados semelhantes.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Escola de Ciência e Tecnologia (ECT), a Pró-Reitoria de Pesquisa (PROPESQ), ao Programa Reuni, ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMat), ao Programa de Pós-graduação em ciência e engenharia de materiais (PPGCEM), ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (IQ - UFRN) e ao Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis (CTGás-ER).

## REFERÊNCIAS

- [1] GOLDSCHMIDT, V. *Geochemistry*, Oxford Univ. Press (1958).
- [2] SANTOS, H. ***Propriedades de catalisadores oriundos de perovskitas baseadas em ferro e cobalto***. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.
- [3] PECHINI, M.P., U. S. Patent 3.330.697 (1967).

- [4] PAIVA, A. K. O. et al. Estudo comparativo de perovskitas  $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}(\text{Co},\text{Mn})\text{O}_3$  obtidas pelo método dos precursores poliméricos para utilização em catálise de combustão. *Cerâmica*, v. 60, p.144-148, 2014.
- [5] OLIVEIRA, F.S; PIMENTEL, P.M; OLIVEIRA R.M.P.B ; MELO D.M.A; MELO, M.A.F. Effect of lanthanum replacement by strontium in lanthanum nickelate crystals synthesized using gelatin as organic precursor. *Materials Letters*, v. 64, p. 2700-2703, 2010.
- [6] OLIVEIRA, R. M. P. B.; PIMENTEL, P. M.; ARAÚJO, J. H.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; MARTINELLI, A. E. Microstructural Study of Neodmium Nickelate Doped with Strontium Synthesized by Gelatin Method. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2013, n. 926540, p. 1-5, 2013.
- [7] SILVA, A.; CONCEIÇÃO I.; ROCCO a.; SOUZA, M. Síntese de pós de  $\text{LaMnO}_3$  e  $\text{LaCrO}_3$  dopados com Sr pelo método de combustão: caracterização estrutural e avaliação termodinâmica. *Revista Cerâmica*, v. 58, p. 521-528, 2012.
- [8] SILVA M.C. et al. Síntese por reação de combustão e caracterização de nanoferritas Ni-Zn: Estudo dos combustíveis anilina, ácido cítrico e sua mistura. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 56, 2012, Curitiba, Anais, Associação Brasileira de Cerâmica, 2012. Disponível em <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/Public/46/062/46062657.pdf> acesso em 14 de setembro de 2016.
- [9] PAIVA A.K.O. et al. Estudo da atividade catalítica da perovskita tipo  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$  em reações de combustão de metano. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 53, 2013, Rio de Janeiro, Anais, Associação Brasileira de Cerâmica, 2013. Disponível em <http://www.abq.org.br/cbq/2013/trabalhos/12/2836-13781.html> acesso em 12 de setembro de 2016.
- [10] WANDERLEY J. B. M. et al. Síntese e estudo microestrutural de perovskita do tipo  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MO}_3$  (M = Co ou Mn) com gelatina como precursor orgânico para aplicação em catálise automotiva. *Cerâmica*, v. 59, p.156-159, 2013.
- [11] GLISENTI, A.; PACELLA, M.; GUIOTTO, M.; NATILEA, M. M.; CANUC, P. Largely Cu-doped  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  perovskites for TWC: Toward new PGM-free catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 180, p. 94–105, 2016.

[12] VOORHOEVE R. J. H.; PATEL C. K. N.; TRIMBLE L. E.; KERL R. J.; P. K. Gallagher, *Journal of Catalysis*, v. 45, p. 297, 1976.

[13] SILVA R. A.; *Estudo das características morfológicas, texturais e estruturais dos catalisadores automotivos, síntese e caracterização de filmes alternativos*. 169 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

## **INFLUENCE OF SYNTHESIS ROUTE IN STRUCTURAL , THERMAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS OF PEROVSKITE MATERIALS**

### **ABSTRACT**

Oxides with perovskite structure are interesting objects of study because of their optical, magnetic, electrical properties and its possible application, for example, as automotive catalyst. Various methods have been proposed to synthesise materials with this structure in order to achieve better structural and morphological characteristics and therefore improved properties. In this study, the mixed oxide of the perovskite type  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  was synthesized by three different routes: the polymeric precursors, also known as the pechini, method of gelatin modified rout and combustion method. Ceramic materials were evaluated thermally morphologically and structurally through thermal gravimetric analysis (TG), scanning electron microscopy (SEM) and diffraction X-ray (XRD). The catalytic tests has been realesed, the material synthesized by the Pechini method had the best performance in relation to conversion and stability, two important properties for catalysts.

Keywords: perovskite , Pechini , gelatin, synthesis via combustion, automotive catalysis.