

## INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SÍNTESE NA PREPARAÇÃO DE CROMITA DE LANTÂNIO PARA UTILIZAÇÃO COMO PIGMENTO CERÂMICO

G.C.B. Dantas<sup>1</sup>; K.M.B. Ferreira<sup>2</sup>; P.M. Pimentel<sup>3</sup>; D.M.A. Melo<sup>4</sup>; D.K.S. Gomes<sup>5</sup>; A.F. Costa<sup>6</sup>

1,2,3 Universidade Federal Rural do Semi-Árido-UFERSA

4,5,6 Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN

gerbeson\_dantas@hotmail.com

### RESUMO

*No presente trabalho foram sintetizados perovskitas com composição  $\text{LaCrO}_3$  por duas rotas de sínteses, objetivando comparar esses dois métodos em função da microestrutura e propriedades ópticas. As rotas de síntese utilizadas foram: O método da gelatina que a utiliza como precursor orgânico e o método de autocombustão assistida por micro-ondas. Os pós resultantes do processo de síntese foram calcinados a 800 °C e a 1000 °C para a obtenção da fase perovskita. Em seguida foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV); espectroscopia na região do UV-Visível e colorimetria para análise da cor dos pigmentos. Não foram observadas alterações significativas nos pós sintetizados pelas duas rotas. Foram obtidos óxidos com estrutura perovskita ortorrômbica. Os pós sintetizados pelo método da gelatina foram monofásicos. As cromitas de lantanídeos apresentaram coloração acinzentada, sendo mais escura nas perovskitas calcinados a temperaturas mais altas.*

Palavras-chaves: perovskita, autocombustão, gelatina, cromita, pigmentos.

### INTRODUÇÃO

A família de óxidos com estrutura perovskita foi descoberta em 1830 na Rússia pelo geólogo G. Rose e foi nomeada em homenagem ao mineralogista russo C. L. A. von Perovskite [1]. Os óxidos com estrutura perovskita ( $\text{ABO}_3$ ) vêm despertando o interesse científico e tecnológico devido à capacidade em acomodar diferentes cátions em sua estrutura, o qual pode conferir ao material propriedades ópticas, magnéticas e elétricas [2]. Dentre as aplicações de óxidos com estrutura perovskita,

destacam-se uso em sensores de gás, baterias termoelétricas, sensores químicos, células a combustível, como catalisador automotivo na conversão de hidrocarbonetos em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e mais recentemente, como pigmento cerâmico [3]. A estrutura ideal da perovskita é bem definida do tipo cúbica, mas abrangem vários outros tipos de estrutura em diferentes compostos. São mais encontradas aquelas em que A é um cátion com estado de oxidação 2+ e B um metal de transição 4+, entretanto, os cátions A e o B podem ter o estado de oxidação +3. Quando há substituição parcial dos cátions A e B, a estrutura não se altera, no entanto em algumas situações a estrutura pode apresentar uma distorção, formando novos compostos ortorrômbicos, romboédricos e tetragonais [4,5].

Para serem aplicados como pigmento cerâmico, os óxidos com estrutura perovskita devem apresentar estabilidade térmica, insolubilidade na cobertura, resistência ao ataque por agentes químicos (ácidos e bases) e não deve produzir gases, evitando a formação de bolhas [6,7].

Muitos métodos são propostos para a síntese de óxidos com estrutura perovskitas, tais como o método Pechini, sol-gel, co-precipitação, entre outros [8]. Neste trabalho foram sintetizadas perovskitas com composição  $\text{LaCrO}_3$  através de dois métodos de síntese visando avaliar a influência destes na propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos pós obtidos. Foram escolhidos o método que utiliza gelatina como precursor orgânico e o método da combustão assistida por micro-ondas. O primeiro baseia-se na capacidade da gelatina ter várias cadeias de proteínas compostas de aminoácidos e estas podem se coordenar a metais através de sítios a partir destas grandes cadeias por elas constituídas [8], o processo representa uma alternativa de baixo custo para obtenção de nanopartículas. O método da combustão consiste de uma reação numa mistura redox em meio aquoso, contendo agente oxidante (normalmente íons de nitratos metálicos), inseridos como oxidantes e um agente complexante (combustível). Geralmente, os combustíveis mais utilizados são ureia, glicina, hidrazida e carbohidrazida. Dentre os métodos de síntese de perovskitas, a autocombustão assistida por micro-ondas é caracterizada por ser um processo simples e rápido, com grau de pureza, com significativa economia em tempo e consumo de energia [9,10].

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram sintetizadas perovskitas de composição  $\text{LaCrO}_3$  pelo método da gelatina e pelo método da combustão assistida por micro-ondas, aqui identificadas por LaCrG e LaCrC, respectivamente. Os materiais utilizados para síntese dos pós foram o nitrato de lantânio hexahidratado  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99%) nitrato de cromo nonahidratado  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , ureia (Vetec, 97%), gelatina foi fornecida pela empresa GELITA.

*Síntese usando gelatina:* Uma quantidade pré-determinada de Gelatina foi inserida em um béquer contendo 150 mL de água deionizada sob agitação constante a 50 °C a fim de dissolvê-la. A dispersão permaneceu sob aquecimento até aproximadamente 70 °C. Em seguida foi adicionado nitrato de cromo e, posteriormente, o nitrato de lantânio. A temperatura foi aumentada para 90 °C ocorrendo assim à evaporação da água e formação de uma resina polimérica, que foi calcinada a 400 °C por 2 h com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min para a remoção de parte da matéria orgânica e obtenção do pó precursor. O material resultante foi então calcinado por 4 h, a 10 °C/min, em 800 e 1000 °C.

*Síntese pelo método da combustão assistida por micro-ondas:* Quantidades estequiométricas de uréia e nitratos metálicos (lantânio e cromo) foram adicionadas em um Becker contendo água deionizada para sua dissolução. A solução foi mantida a uma temperatura aproximada de 80 °C, sob agitação constante por cerca de 30 minutos. Esperou-se reduzir a quantidade de água com o aquecimento para introduzir em um forno micro-ondas, cuja autoignição ocorreu entre 5 e 7 minutos. Os pós resultantes do processo de combustão (pó precursor) foi calcinado a 800 °C e a 1000 °C por 4 horas para obtenção da fase perovskita. Os pós resultantes do processo de síntese, em ambos as rotas de síntese, foram caracterizados por Difração de Raios-x, Microscopia Eletrônica de Varredura e Colorimetria

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, que opera com radiação  $\text{CuK}\alpha$ . Os padrões de difração foram ajustados e refinados pelo método Rietveld fazendo uso do software MAUD. As morfologias dos pós foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL-30 ESEM. As medidas colorimétricas do sistema CIEL\*a\*b foram realizadas por meio do uso do colorímetro Gretag Macbeth color-eye 2180. Os Espectros de reflectância foram obtidos em um

espectrofotômetro UV-Visível de marca Shimadzu, com acessório para reflectância, modelo UV-2550, com comprimento de onda na região entre 200-800 nanômetros.

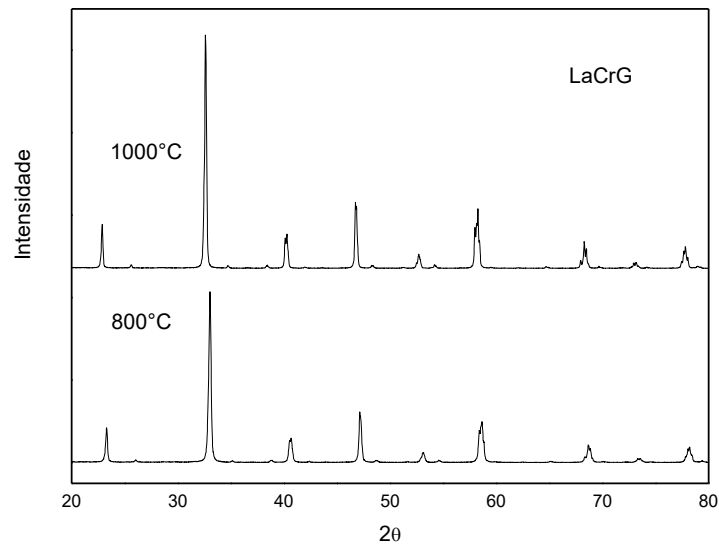
## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os difratogramas de raios x dos compostos  $\text{LaCrO}_3$  calcinadas a  $800^\circ\text{C}$  e a  $1000^\circ\text{C}$  por 4h em ambas as rotas de síntese são mostradas nas Figuras 1 e 2. A identificação das fases ocorreu através do método de Refinamento Rietveld [11] que revelou que os pós sintetizados pelos dois métodos apresentaram estrutura perovskita ortorrômbica (grupo espacial  $Pnma$ ) comprovada pela carta ICSD 2104121. O pó sintetizado pelo método da gelatina foi monofásico e no sintetizado pelo método da combustão, além da fase perovskita, foram observadas reflexões atribuídas à fase cromato de lantânio ( $\text{LaCrO}_4$ ).

Os parâmetros de refinamento (parâmetro de rede, tamanho do cristalito, SIG) são mostradas na Tabela 1. Observou-se que o tamanho do cristalito aumentou conforme a temperatura de calcinação foi elevada variando entre 14,28 a 33,40 nm pela síntese da gelatina e 19,72 a 36,32nm pelo método da combustão. Conforme Costa e colaboradores [12] este é um comportamento esperado, pois a temperatura é a força motriz que provoca o coalescência e o crescimento das partículas, por outro lado, é possível notar que os pós sintetizados pelo método da gelatina produziu um pó com tamanho de cristalito menor do que aqueles produzidos através do método da combustão. O valor de otimização do refinamento (SIG) apresentou-se dentro da margem de aceitação, variando entre 1,15 a 1,86 indicando que houve precisão no refinamento dos pós, uma vez que o valor do SIG foi inferior a 2.

Tabela 1 – Parâmetros microestruturais da  $\text{LaCrO}_3$  pelos dois métodos de síntese

Amostras	Temperatura $^\circ\text{C}$	Parâmetros de rede ( $\text{Å}$ )			Tamanho do Cristalito (nm)	SIG
		A	B	C		
LaCrG	800	5,450	5,478	7,715	14,28	1,60
	1000	5,450	5,478	7,715	33,40	1,58
LaCrC	800	5,450	5,478	7,715	19,72	1,15
	1000	5,450	5,478	7,715	36,32	1,17



Figuras 1: Difratoograma de raios X da amostra LaCrO<sub>3</sub> obtida pelo método da gelatina

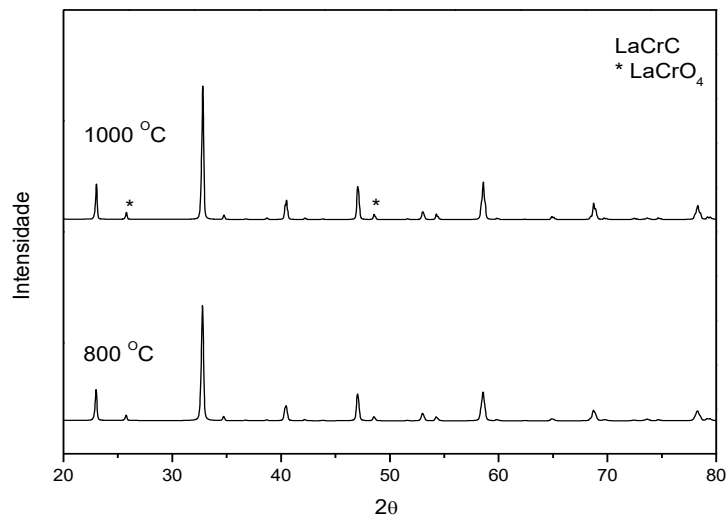


Figura 2: Difratoograma de raios X da amostra LaCrO<sub>3</sub> obtida pelo método da combustão

As figuras 3a e 3b apresentam imagens MEV dos pós calcinados a 800°C. Conforme é observado, os pós são muito finos e porosos, principalmente os pós sintetizados pelo método da combustão, no qual se observam grandes e pequenos poros, formados pela rápida evolução dos gases gerados durante o processo de decomposição da matéria orgânica.

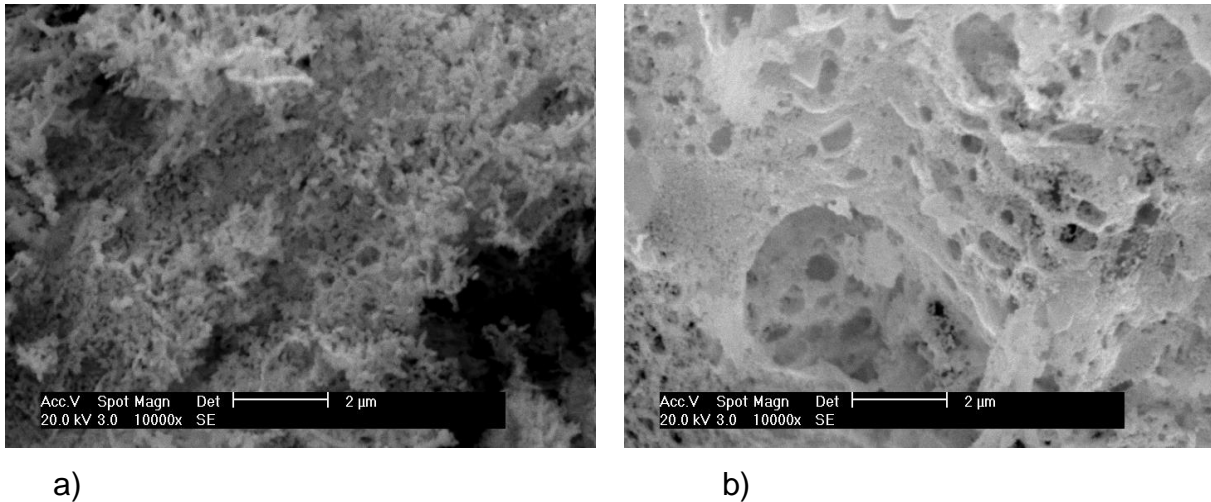


Figura 3: Imagens MEV da perovskita a) LaCrG e b) LaCrC calcinadas a 800 °C.

Os espectros de reflectância são mostrados nas figuras 4a e 4b. Os pós apresentaram resultados semelhantes para as duas temperaturas, tanto em relação a cor refletida, quanto nos parâmetros colorimétricos da Tabela 2. O íon cromóforo presente na perovskita é o  $\text{Cr}^{3+}$  presente no sítio B da perovskita, um vez que este realiza transição d-d que é responsável pela cor. Já o lantânio não realiza transição pois está com todos os orbitais d completos. O íon  $\text{Cr}^{3+}$  apresenta quatro transições possíveis na região do visível, quando em sítio octaédrico. A primeira transição ocorre em cerca de 570 nm e é atribuída a  ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ , a segunda ocorre próximo de 440 nm e corresponde a  ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$  e as duas últimas ocorrem em 640 – 740 nm e são atribuídas as transições  ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^2G)$  e  ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2E({}^2G)$  [13]. Além disso, foi observado também que a medida que a temperatura aumenta, diminui o percentual de reflectância, isto é, reduz a luminosidade e consequentemente, a cor é um pouco mais escura em temperaturas maiores seja para a amostra pelo método da gelatina, seja pela amostra pelo método da combustão. A região entre 200 e 370 nm é uma região com baixo percentual de reflectância (alta absorção) e não influencia na cor, pois ocorre fora da região do visível (ultravioleta); acima disso, o percentual de reflectância começa a aumentar abruptamente. A banda larga entre 400 e 550 nm referente à região do azul, a banda intensa próximo a 600 nm, indica que o material está refletindo na região do verde. A perovskita sintetizada pelo método da gelatina apresentou-se levemente mais escura do que pelo método da combustão, conforme os valores de luminosidade da Tabela 2. Com relação a cromaticidade, apresentaram valores

similares, convergindo para a mesma cor. As cores dos pigmentos extraídas do colorímetro são mostradas nas Figuras 5 e 6.

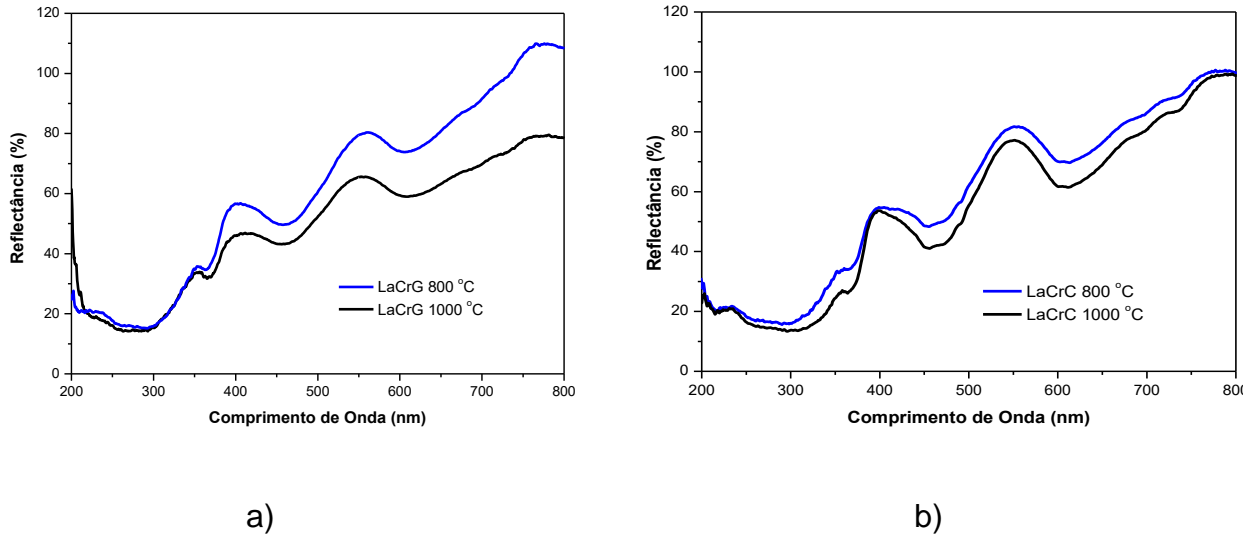


Figura 4: Espectros de reflectância da perovskita a) LaCrG e b) LaCrC

Tabela 2 – Coordenadas CIEL\*a\*b das amostras de pigmento.

Amostra	Temperatura °C	L*	a*	b*
LaCrG	800	66,49	-1,77	10,69
	1000	63,48	-0,79	10,72
LaCrC	800	60,11	-2,68	11,70
	1000	58,32	-4,03	13,14



Figura 5– Cores dos pigmentos calcinados a 800 °C das perovskitas a)LaCrG e b) LaCrC



Figuras 6 – Cores dos pigmentos calcinados a 1000 °C das perovskitas a)LaCrG e b) LaCrC

## CONCLUSÃO

Os resultados obtidos por esse trabalho indicam que as rotas de síntese, utilizadas nesse trabalho, mostraram-se viáveis para preparação de perovskitas, uma vez que são processos rápidos e simples para obtenção de óxidos com estrutura perovskita em relativa baixas temperaturas, podendo assim, substituir os métodos convencionais como o Sol-Gel e os métodos industriais de síntese. Em relação à estrutura, ambas as perovskitas calcinadas nas duas temperaturas (800°C e 1000°C) apresentaram estrutura perovskita distorcida para ortorrômbica, em consonância com o fator de tolerância calculado. As cromitas de lantânio sintetizadas apresentaram coloração mais intensa nos pós calcinados a temperaturas mais altas, ao mesmo tempo em que não houve variação abrupta da cor, logo indicando que os pigmentos apresentaram-se quimicamente estáveis. Não foram observadas alterações significativas na síntese da perovskita  $\text{LaCrO}_3$  pelas duas vias de síntese. O método da gelatina apresentou como vantagem a obtenção de pós monofásicos e se torna mais simples por não ser necessária a utilização de equipamento micro-ondas, além disso, utiliza reagentes de baixo custo, podendo ser usado em escala industrial.

## AGRADECIMENTOS

CNPq, LCR (IQ/UFRN) e LACOM (UFPB)



## REFERÊNCIA

- [1] MELO, D. S. *et al.* "Lanthanum-based perovskites obtained by the polymeric precursor method", *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 551-556.
- [2] BARROS, B.S. Reforma a seco e a vapor do metano sobre os precursores catalíticos  $\text{LaNiO}_3 / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}_2\text{NiO}_4 / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  preparados por autocombustão assistida por micro-ondas. 2009. 190f. Tese (doutorado em ciência e engenharia de materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.
- [3] WALQUÍRIA, J. S. *et al.* M. "Síntese de Manganita de Lantânio com Substituição Parcial do La por Sr pelo Método Citrato", *Rev. Matéria* 12, 1 (2007) 65-71.
- [4] MARTINELLI, D.M.H. Síntese e caracterização de catalisadores de  $\text{LaNiO}_3$  não suportados e suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  para a reforma a vapor metano. 2007. 99f. Dissertação (mestrado em ciência e engenharia de materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.
- [5] 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*, Natal, v. 60, p. 144-148, 2014.
- [6] LOPES, K.P. Desenvolvimento de pigmentos manométricos encapsulados. 2004. 77f. Dissertação (mestrado em química) – Universidade Federal São Carlos, São Carlos, 2005.
- [7] SPINELLI, A; OLIVEIRA, P.N.; PASKOCIMAS, A.C. Síntese de pigmento cerâmico de óxido de ferro encapsulado em sílica amorfa para aplicações cerâmicas a altas temperaturas (1100-1200 °C). *Cerâmica industrial*, v. 8, n. 1, p. 46-50, janeiro/fevereiro. 2003.
- [8] OLIVEIRA, F. S *et al.* "Effect of lanthanum replacement by strontium in lanthanum nickelate crystals synthesized using gelatin as organic precursor", *Mater. Lett.* 64 (2010) 2700-2703.
- [9] NARJE`S, H. B; PIERRE, D; HABIB, B. "Physicochemical and catalytic properties in methane combustion of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-y}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ;  $0.04 \leq y \leq 0.24$ ) perovskite-type oxide", *Appl. Catalysis A: General* 282 (2005) 173-180.
- [10] COSTA, A.C.F.M. *et al.* Síntese, por reação de combustão em forno de micro-ondas, de nanoferritas de níquel dopadas com cromo. *Cerâmica*, v. 55, p. 78-83, 2009.

[11]RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, p. 65-71, 1969.

[12] COSTA, A.F. et al. Síntese e caracterização de espinélios à base de ferritas com gelatina como agente direcionador. *Cerâmica*, Natal, v. 57, p. 352-355, 2011.

[13]DONDI, M. et al. The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile ceramic pigments Part 2. Colour and technological properties. *Ceramics International*, v. 32, p. 393-405, 2006.

## **EFFECT OF SYNTHESIS METHOD ON THE PREPARATION OF LANTHANUM CHROMITE FOR USING AS CERAMIC PIGMENT**

### **RESUMO**

*In this paper, LaCrO<sub>3</sub> perovskites were synthesized by two synthesis methods, in order to compare these methods in function of microstructure and optical properties. The synthesis routes employed were a method that use gelatin as organic precursor and microwave assisted auto-combustion. The resulting powders were calcined at 800 ° C and 1000 ° C for obtaining the perovskite phase. Then, they were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM); UV-Visible spectroscopy and colorimetric analysis for color identification. No significant changes were observed in the powders synthesized by two routes. The oxides presented orthorhombic perovskite structure. The powders synthesized by the gelatin method were single phase. Chromite lanthanide presented grayish hue being darker in perovskites calcined at higher temperatures.*

Keywords: perovskite, autocombustion, gelatin, chromite, pigments.