

## SÍNTESE PECHINE E ESTUDO MICROESTRUTURAL DE PEROVSQUITAS TIPO $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MO}_3$ (M=Co e Mn) PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE AUTOMOTIVA

Ribeiro J.P.<sup>1</sup>; Borges F.M.M.<sup>2</sup>; Pimentel P.M.<sup>1</sup>; Oliveira R.M.P.B.<sup>3</sup>;  
Melo D.M.A.<sup>1</sup>; Bicudo T.C.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 59078-970, RN, Brasil

<sup>2</sup> Escola de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 59078-970, RN, Brasil

<sup>3</sup> Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 59078-970, Brasil  
e-mail: [ribeiro.jotape@gmail.com](mailto:ribeiro.jotape@gmail.com)

### RESUMO

*Materiais com estrutura perovsqita são potenciais catalisadores para prevenir a emissão de componentes indesejáveis ao meio ambiente, diferentes métodos tem sido propostos para a síntese desses materiais visando produzir materiais homogêneos com tamanhos de partículas nanométricos. Neste trabalho, os sistemas  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$  e  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  foram preparados pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) visando sua utilização como catalisadores automotivos. Este método de síntese foi utilizado porque permite a obtenção de pós homogêneos e fases cristalinas a temperaturas mais baixas que os outros métodos tradicionais de síntese. Os materiais foram calcinados às temperaturas de 700 e 900 °C por 4 h e caracterizados pelas técnicas de análise térmica (TG/DTA), Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As perovsqitas obtidas foram nanométricas, monofásicas e com propriedades adequadas para utilização em catálise automotiva.*

Palavras chave: Perovsqita, Pechini, Síntese, Caracterização

### INTRODUÇÃO

Óxidos com estrutura perovsqita fazem parte da família dos materiais cerâmicos, com nome derivado do mineral de forma  $\text{CaTiO}_3$ , que tem uma estrutura espacial Ortorrômbica distorcida com grupo espacial Pnma. A família da perovsqita foi descoberta em 1830 na Rússia pelo geólogo Gustav Rose e foi nomeada em homenagem ao mineralogista russo Cocent Lev Aleksevich Von Perovskite [1].

O interesse neste tipo de estrutura se dá devido as suas propriedades óticas, magnéticas e elétricas e sua possível aplicação em sensores de gás, baterias termoelétricas, sensores químicos, células a combustível e como catalisador na decomposição e oxidação de CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> [2]

As perovskitas tem fórmula tipo ABO<sub>3</sub>, onde A é geralmente um lantanídeo e B um metal de transição. O cátion maior e mais iônico da estrutura se situa no sítio A tem número de coordenação 12 com os oxigênios, enquanto o cátion mais covalente e menor se situa no sítio B e tem número de coordenação 6 com os oxigênios se arranjando em uma geometria octaédrica. Desta forma se pode formar óxidos com estruturas perovskitas com quase qualquer combinação de metais, estas combinações distorcem a estrutura cúbica teórica do óxido, levando a compostos tetragonais, ortorrômbicos e romboédricos na maioria das vezes [3].

Estruturas do tipo LaCoO<sub>3</sub> e LaMnO<sub>3</sub> tem sido muito visadas devido a sua alta atividade catalítica e estabilidade térmica em reações de oxidação de hidrocarbonetos, visto que atingem atividades catalíticas tão altas quanto os metais nobres. A substituição do lantânio pelo cálcio no sitio de coordenação 12 não altera a estrutura da perovskita e ainda estabiliza o cátion B do sitio octaédrico com valência +3, melhorando assim, a propriedade catalítica do sistema [4]. O presente trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de sistemas tipo La<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub> e La<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>CoO<sub>3</sub> pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) visando sua utilização como catalisadores automotivos.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Os pós de La<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>CoO<sub>3</sub> e La<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub> foram sintetizados utilizando o método dos precursores poliméricos, mais comumente conhecido como método Pechini. O procedimento consistiu em dissolver ácido cítrico (CRQ, 99,5%) em água deionizada e em seguida, o nitrato do metal formador da rede Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Vetec, 98,0%) ou Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Vetec, 98,0%) foi adicionado na proporção metal:ácido cítrico de 1:1,5. Logo após foi adicionado La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (Vetec, 98,0%) na mesma proporção e então o Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (Vetec, 98,0%). A solução foi aquecida até aproximadamente 70 °C e mantida sob aquecimento, após aproximadamente 30 min. Etilenoglicol foi adicionado ao sistema, como agente polimerizante, com proporção em massa de 60:40 em relação ao ácido cítrico e a temperatura do sistema foi elevada a 90 °C. Então, um polímero gelatinoso dos metais foi formado e foi submetido à calcinação, a 350 °C por 4 h, para a obtenção

do pó precursor e eliminação da matéria orgânica. Os pós obtidos foram calcinados à 700 °C e 900 °C por 4h e caracterizados por análise termogravimétrica, em atmosfera de ar, com equipamento modelo DTG-60 da Shimadzu, difração de raios x (DRX) em um difratômetro modelo Shimadzu XRD-7000, usando radiação de  $\text{CuK}\alpha=1,5406$  e valores de  $2\theta$  variando de 10 a 80°. O tamanho do cristalito foi obtido a partir da equação de Scherrer [5], que utiliza a largura e a meia altura dos picos de difração das amostras analisadas (FWHM). Imagens MEV-FEG dos pós foram obtidas em um microscópio JEOL JSM 6330F no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNS).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas termogravimétricas dos pós precursor são mostradas nas figuras 1 e 2. Na figura 1 observa-se que existe uma perda de massa de aproximadamente 16% e a estabilidade térmica ocorre em torno de 700 °C. Na Figura 2 uma perda de massa de 22% é observada enquanto que a estabilidade térmica ocorre em torno de 700 °C. Tais perdas de massa estão associadas com a perda de água e decomposição da matéria orgânica remanescente.

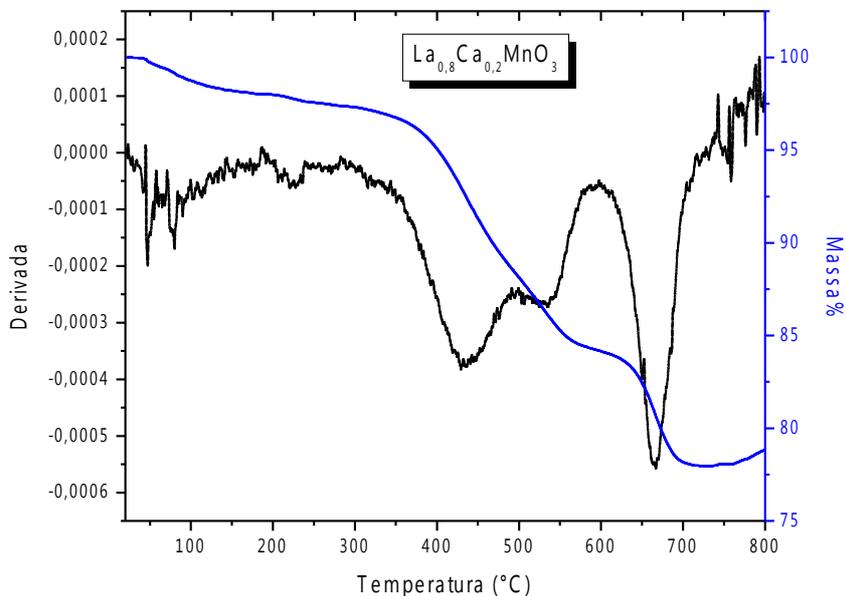


Figura 1- Curva termogravimétrica do pó precursor  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$

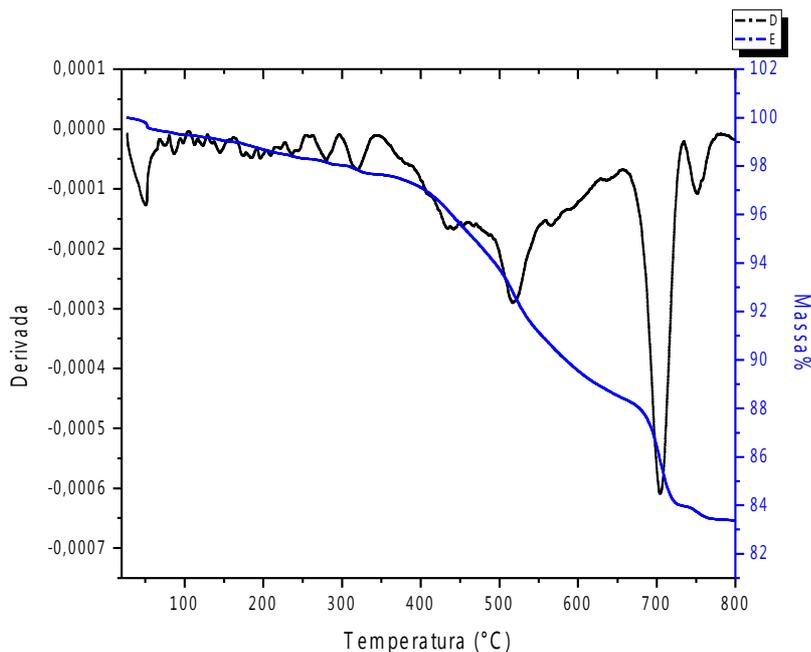


Figura 2- Curva termogravimétrica do pó precursor  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$

Os difratogramas de raios x são mostrados na figura 3. Todos os difratogramas apresentaram a fase desejada a partir da temperatura de calcinação de 700 °C e sem a formação de fases secundárias. De acordo com as cartas PDF 44-1040 e 36-1388, as fases formadas tiveram estrutura perovskita monoclínica para  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$  e romboédrica para  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  em ambas as temperaturas de calcinação. Os parâmetros de rede foram calculados pelo programa X'pert HighScore, e são mostrados na tabela 1, concordando com ambas as cartas usadas na caracterização. O tamanho médio de cristalito e a microdeformação são mostrados nas tabelas 2 e 3.

Tabela 1 – Parâmetros de rede dos pós precursores  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  e  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$

	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$	5,45 Å	5,45 Å	13,07 Å	90,03 °	90,03 °	120,3 °
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$	7,75 Å	7,64 Å	7,75 Å	90 °	90 °	90,3 °

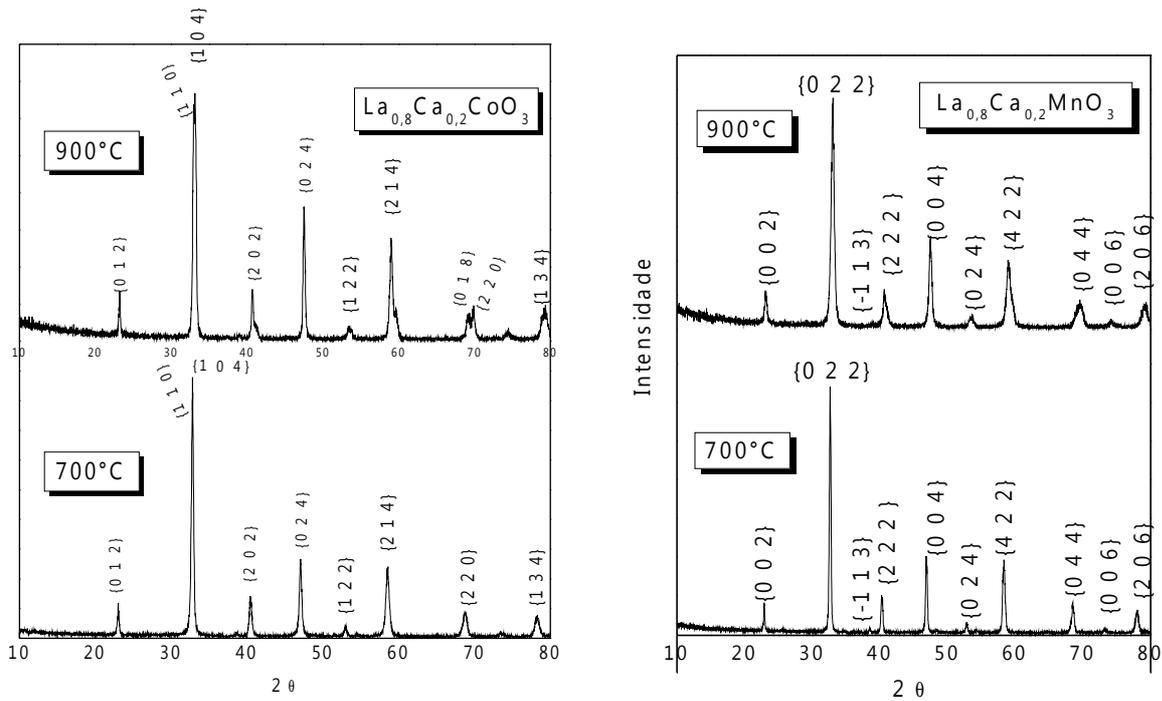


Figura 3 – Difratoigramas de raios-X em função da temperatura dos compostos calcinados: a) 700 °C e b) 900 °C.

Tabela 2 - Variação do tamanho de cristalito do composto  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  como função da temperatura de calcinação.

Temperatura (°C)	Tamanho de cristalito (nm)								Tamanho médio (nm)
	Família de planos {hkl}								
	{012}	{110}	{104}	{202}	{024}	{214}	{220}	{134}	
900°C	27,61	22,97	27,83	26,31	20,59	39,57	20,32	20,77	27,7
700°C	16,95	25,39	17,95	23,22	31,01	23,13	19,18	44,72	24,29

Tabela 3 - Variação do tamanho de cristalito como função da temperatura de calcinação do composto  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$

Temperatura (°C)	Tamanho de cristalito (nm)							Tamanho médio (nm)
	Família de planos {hkl}							
	{002}	{022}	{222}	{004}	{422}	{044}	{206}	
900°C	34,47	63,64	28,76	28,42	34,62	28,42	24,2	33,78
700°C	15,62	36,14	14,92	18,85	12,56	13,75	34,17	18,79

As imagens MEV-FEG dos pós são mostrados nas figuras 4 e 5, respectivamente. Nas imagens do  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  observa-se que a maioria das partículas tem forma arredondada, são nanométricas e porosas. A superfície porosa, evidenciada na imagem da Figura 5a, é decorrente da evolução dos gases provenientes da decomposição da matéria orgânica durante a calcinação. Observa-se também a formação de aglomerados, principalmente na Fig 6b, o que é decorrência não apenas do método de síntese, mas também do tamanho da partícula (nanométrica) que cria uma alta tensão superficial, fornecendo uma força motriz para as partículas se unirem.

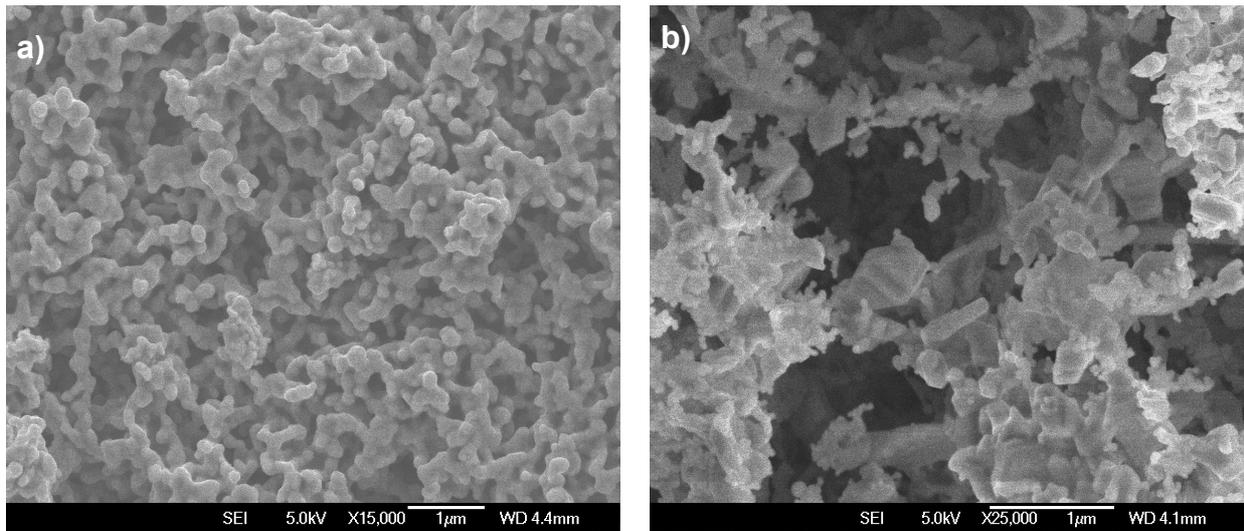


Figura 5 - Imagens FEG do  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  calcinado a a) 700 °C e b) 900 °C.

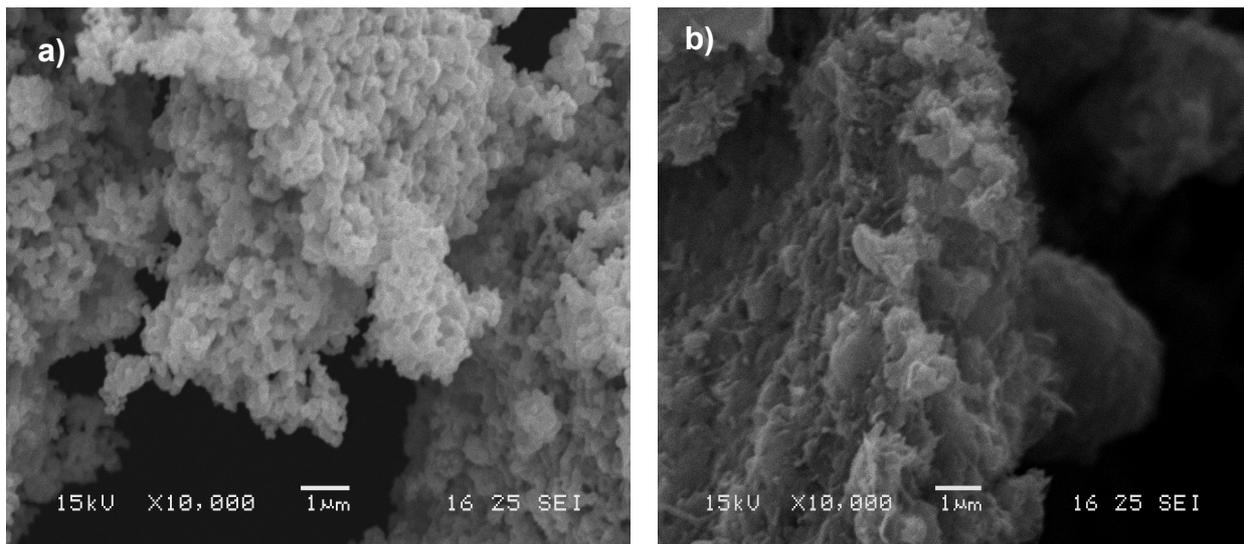


Figura 6 - Imagens MEV a)  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  calcinado a 700 °C e b)  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$  calcinado a 900 °C.

## CONCLUSÃO

O método de preparação dos pós usado neste trabalho se mostrou-se satisfatório para obtenção de estruturas perovskitas com propriedades apropriadas para aplicação em catálise automotiva. Nos sistemas estudados a formação da perovskita foi alcançada a baixas temperaturas. A estrutura da perovskita foi monoclínica para  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$  e romboédrica para  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  em ambas as temperaturas de calcinação. A presença de fases secundárias não foram observadas nos pós sintetizados.

## AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Escola de Ciências e Tecnologia da UFRN (ECT-UFRN), ao Programa de Reestruturação e Expansão das Universidades Federais (REUNI), ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelas imagens MEV-FEG e ao Laboratório de Catálise e Materiais da UFRN (LCMAT-UFRN).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Melo D.S.; Marinho E.P.; Soledade L.E.B.; Melo D.M.A.; Lima S.J.G.; Longo E.; Santos I.M.G; Souza A.G. Lanthanum-based perovskites obtained by the polymeric precursor method. ***Journal Materials Science***, vol 43. p.551-556, 2008.
- [2] Seyfi B.; Baghalha M.; Kezemiah H. Modified  $\text{LaCoO}_3$  nano-perovskite catalyst for environmental application of automotive CO oxidation. ***Chemical Engineering Journal***. 148 p.306-311, 2009.
- [3] Siquin G.; Petit C.; Hindermann J.P.; Kiennemann A. Study of the formation of  $\text{LaMO}_3$  (M = Co,Mn) perovskites by propionates precursors: application to the catalytic destruction of chlorinated VOCs. ***Catalysis Today***. 70 p.183–196, 2001.
- [4] MELO, D.S. ***Pigmentos Pretos a Base de Cobaltitas de Lantânio***. 2007, 98p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal.
- [5] KLUNG, H.; ALEXANDER, L. ***X-ray diffraction procedures***. New York, EUA, Wiley Ed., 1962.

## **PECHINI SYNTHESIS AND MICROSTRUCTURAL STUDY OF $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MO}_3$ (M= Mn and Co) PEROVSKITES FOR AUTOMOTIVE CATALYSIS.**

### **ABSTRACT**

Materials with perovskite structure is a potential catalyst for preventing greenhouse gas emissions to the environment. Several methods have been proposed for the synthesis of these materials in order to produce homogeneous powders with nanometric particle size. In the present work, the systems  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  were prepared by the Pechini method for the use for automotive catalysts. This method was chosen because it allows the obtention of homogeneous powders and crystalline phases at lower temperatures. The materials were calcined to the temperatures of 700 and 900 °C for 4 h and characterized by the Thermal analysis techniques, X ray diffraction and scanning electron microscopy techniques. The nanometric perovskites were obtained with single phase and with good properties for automotive catalysts.

Key-words: Pechini, perovskites, synthesis, characterization.