

ESTUDO COMPARATIVO DE PEROVSQUITAS OBTIDAS PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS COM COMPOSIÇÃO $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}(\text{Co}, \text{Mn})\text{O}_3$ PARA UTILIZAÇÃO EM CATÁLISE DE COMBUSTÃO.

¹Ana Karenina de Oliveira Paiva; ¹José Bruno de Moura Wanderley;
¹Jonathan Jalles Silva Batista; ¹Filipe Martel de Magalhães Borges; ²Dulce Maria de Araujo Melo.

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

¹Escola de Ciências & Tecnologia;

²Instituto de Química da UFRN.

Avenida Bernardo Vieira – 4114, Lagoa Nova, 59056-045, Natal, RN,
Brasil. (kareninapaiva@hotmail.com)

RESUMO

Materiais com estrutura perovsqita são catalisadores em potencial para reduzir as emissões de componentes poluentes no meio ambiente. Na síntese das perovsqitas, vários métodos têm sido propostos. Neste trabalho, os sistemas Manganato de Lantânio e Cobaltato de Lantânio com substituição parcial de cálcio ($\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$, respectivamente), foram sintetizados utilizando o método dos precursores poliméricos. Os pós obtidos após 4h a 300°C, foram calcinados às temperaturas de 700 e 900°C por 4h, e caracterizados pelas técnicas de Análise Termogravimétrica, Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura. Comparando os difratogramas das composições de Manganato e Cobaltato de Lantânio, à medida que a temperatura aumenta, ocorre um aumento da cristalinidade, mais evidenciada no Manganato. As curvas TG apresentaram estabilidades térmicas semelhantes, com maior perda de massa para o material com cobalto. As perovsqitas obtidas foram monofásicas, nanométricas e apresentaram boa porosidade, tornando estes pós potenciais catalisadores para reações de combustão.

PALAVRAS-CHAVE: pechini, perovsqita, síntese, caracterização, estudo comparativo.

INTRODUÇÃO

Óxidos tipo perovskita têm a fórmula geral $ABO_{3\pm\delta}$, onde A é um cátion grande, tal como os metais alcalinos, os alcalinos terrosos e os terras raras; B um cátion menor, como um metal de transição. As perovskitas mais comuns apresentam no sítio A um cátion de um elemento terra rara, com estado de oxidação +3, e no sítio B um metal de transição no mesmo estado de valência. Esses materiais possuem uma estrutura bem definida, sendo a estrutura ideal do tipo cúbica. Entretanto, aparecem freqüentemente com geometria distorcida, principalmente para as simetrias ortorrômbicas e romboédricas⁽¹⁾. É possível realizar substituições parciais dos cátions A e B sem alterar a estrutura fundamental da perovskita⁽²⁾. Muita atenção tem sido dada às perovskitas à base de lantânio ($LaBO_3$), B = Co ou Mn, devido à sua alta atividade e estabilidade térmica em reações de oxidação de hidrocarbonetos. Estudos em relação à substituição parcial do Lantânio pelo Cálcio no sítio A mostram que não ocorre alteração da estrutura da perovskita e ainda estabiliza o cátion B do sítio octaédrico com valência +3, melhorando assim, a propriedade catalítica do sistema^(3,4).

Muitos métodos são propostos para a síntese de óxidos com estrutura perovskitas, tais como o método Pechini, sol-gel, co-precipitação, decomposição de nitratos, síntese hidrotermal, combustão, gelatina, entre outros⁽⁵⁻⁸⁾, sendo o mais conhecido o método Pechini⁽⁹⁾, também chamado método dos precursores poliméricos, para a preparação de perovskitas.

Neste trabalho foram sintetizadas perovskitas do tipo $La_{0,6}Ca_{0,4}(Mn, Co)O_3$ usando o método dos precursores poliméricos, visando avaliar a viabilidade do método de síntese nas propriedades térmicas, estruturais e morfológicas do material para posterior aplicação catalítica⁽¹⁰⁾, sendo realizado um estudo comparativo dos sistemas para aplicação na catálise em reações de combustão.

MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese das perovskitas $La_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3$ e $La_{0,6}Ca_{0,4}CoO_3$ foram realizadas a partir dos seguintes nitratos metálicos: $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ - (Vetec, 99%), $LaCl_3 \cdot 7 H_2O$ - (Vetec, 98%), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - (Vetec, 98%),

$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – (Vetec, 97%). Para preparação da resina polimérica dissolveu-se, primeiramente, o Nitrato de Manganês tetrahidratado em solução de ácido cítrico anidro (Vetec, 99,5%) até total solubilização. Para o sistema de Cobalto, dissolveu-se o Nitrato de Cobalto hexahidratado. Estes citratos foram preparados sob agitação a 60-70°C por 1h. Em seguida, adicionou-se à solução de citrato de Manganês o Cloreto de Lantânio heptahidratado, sendo homogeneizados a 90°C. Para dopagem do sistema, o Nitrato de Cálcio tetrahidratado foi adicionado à solução, sob a mesma temperatura. Após total dissolução, adicionou-se Etilenoglicol anidro (Vetec, 99,5%) na proporção 40:60 (Ácido Cítrico:Etilenoglicol), deixando a solução resultante sob agitação por duas horas à temperatura de 90°C, para evaporação de água e formação da resina polimérica. Procedimento semelhante foi feito para a solução de citrato de Cobalto.

As resinas formadas foram calcinadas em um forno do tipo mufla à 300°C/4h com razão de aquecimento de 5 °C/min para formação do pó precursor. Os pós obtidos foram submetidos a Análise Termogravimétrica (TGA – 50 Shimadzu) nas condições de intervalo de temperatura entre 30 e 900°C na razão de aquecimento de 10 °C /min e sob atmosfera de Nitrogênio. Realizou-se a calcinação dos pós nas temperaturas de 700 e 900°C por 4h visando obtenção da fase perovskita. As caracterizações estruturais foram realizadas via Difração de Raios X (XRD – 6000 Shimadzu) e morfológicas por Microscopia Eletrônica de Varredura (XL – 30 ESEM).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva termogravimétrica do pó precursor $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ calcinado a 300°C/4h, mostrada na figura 1, relata uma perda de massa de aproximadamente 22,5%, enquanto que no sistema $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$, na figura 2, a perda foi de 34,3%, aproximadamente. A estabilidade térmica foi observada em torno de 800°C para os dois sistemas. Observa-se que a decomposição das perovskitas ocorre em quatro estágios para ambas as composições, dos quais o primeiro corresponde à desidratação, e os demais estágios são referentes à degradação da matéria orgânica remanescente.

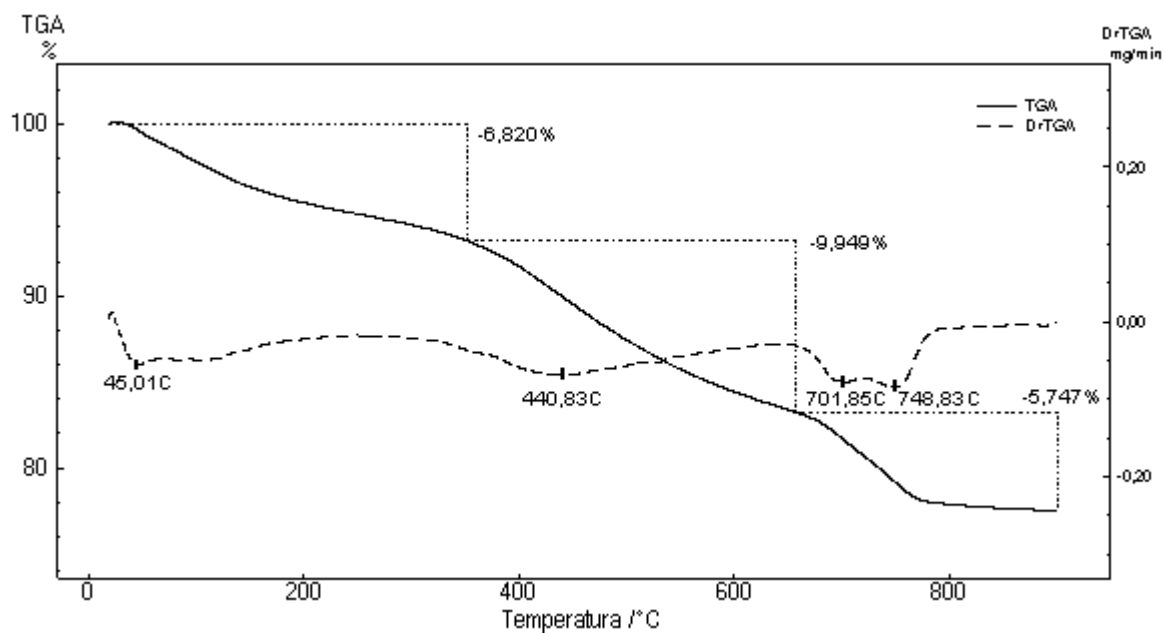


Figura 1 - Curva termogravimétrica do pó precursor La_{0,6}Ca_{0,4}MnO₃ calcinada a 300 °C / 4h em atmosfera de Nitrogênio.

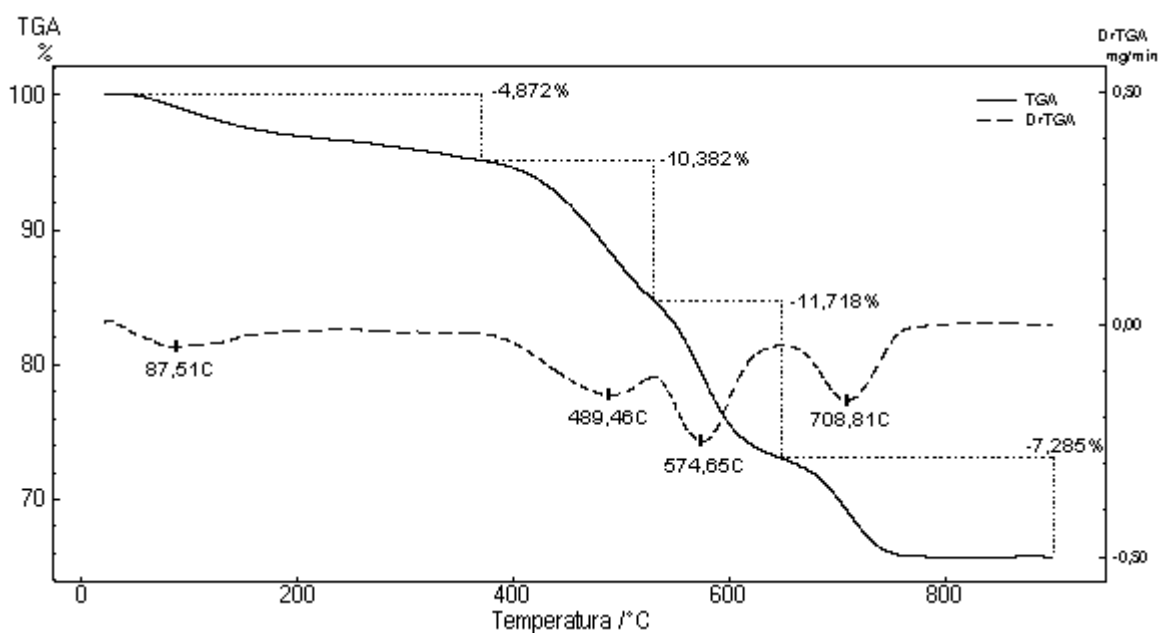


Figura 2 - Curva termogravimétrica do pó precursor La_{0,6}Ca_{0,4}CoO₃ calcinada a 300 °C / 4h em atmosfera de Nitrogênio.

As relações entre faixa de temperatura na qual houve perda de massa, porcentagem de massa perdida e a descrição do evento ocorrido são mostradas nas tabelas 1 e 2, para La_{0,6}Ca_{0,4}MnO₃ e La_{0,6}Ca_{0,4}CoO₃, respectivamente.

Tabela 1 – Dados da curva TG para o sistema $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$.

Faixa de temperatura /°C	Perda de Massa /%	Descrição
26 - 343	6,82	Desidratação
343 - 646	9,95	Perda de
646 - 886	5,75	Matéria
		Orgânica

Tabela 2 – Dados da curva TG para o sistema $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$.

Faixa de temperatura /°C	Perda de Massa /%	Descrição
26 - 354	4,87	Desidratação
354 - 517	10,4	Perda de
517 - 637	11,7	Matéria
637 - 894	7,26	Orgânica

Os difratogramas de Raios X dos pós calcinados à 700°C/4h e 900°C/4h são mostrados na figura 3. As fases cristalinas foram identificadas usando o programa X'Pert High Score (PHILIPS) e as fichas de referência JCPDS contidas na base de dados do ICDD. De acordo com a análise de fases, os pós foram monofásicos nas temperaturas de calcinação e apresentaram boa cristalinidade, sendo esta mais intensa para o $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$. Os picos nos difratogramas foram bastante intensos revelando um aumento de cristalinidade com o aumento da temperatura de calcinação para os dois sistemas.

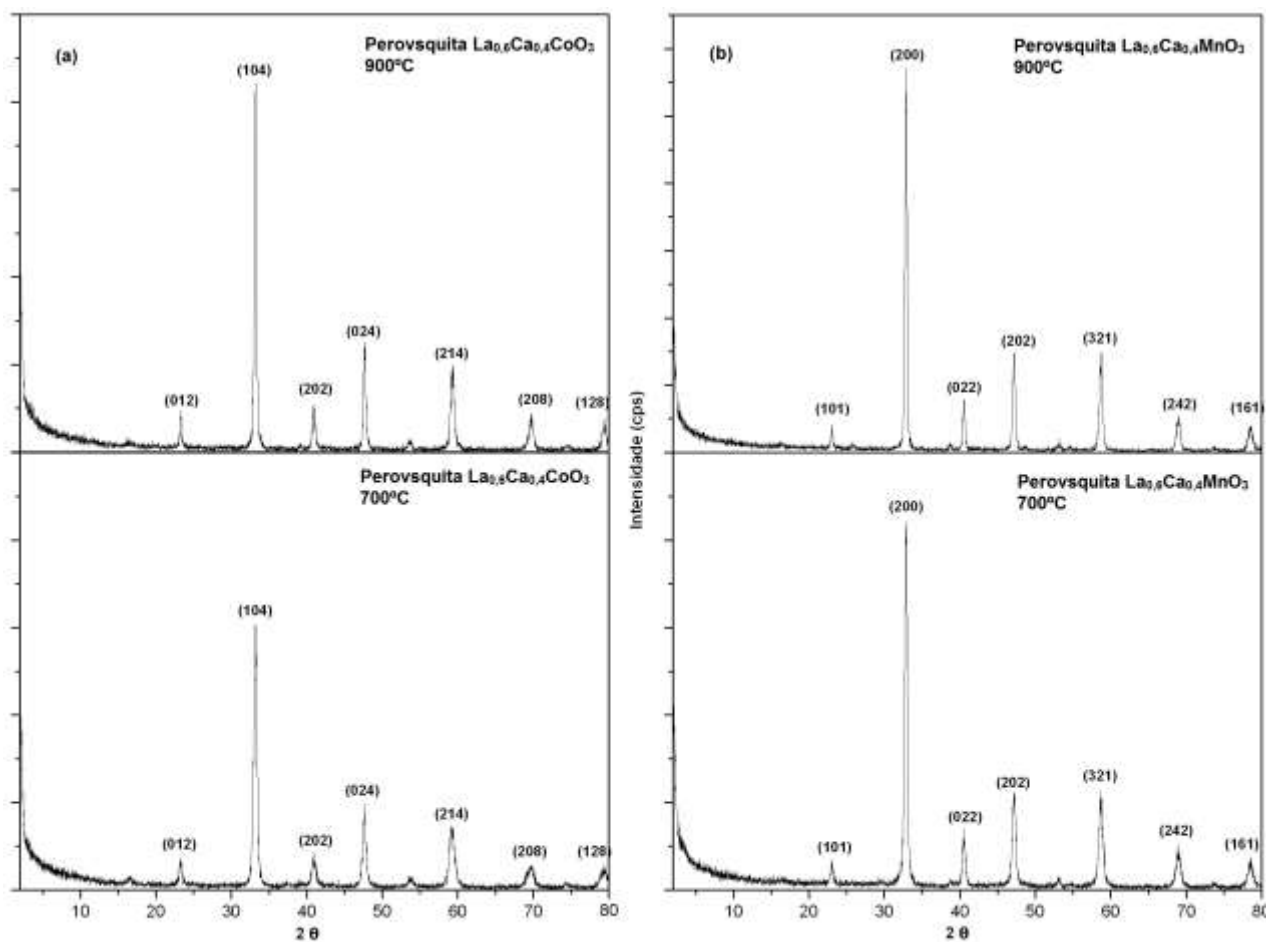


Figura 3 - Difrátogramas de Raios X em função da temperatura de calcinação dos pós:
(a) $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ (b) $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$.

De acordo com as imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Figuras 4(a), 4(b), 5(a) e 5(b), pode-se perceber que os pós obtidos são bastante porosos. Observa-se também que os pós foram formados por partículas muito cristalinas. Justifica-se a grande porosidade com base na evolução dos gases formados com a decomposição da matéria orgânica durante a etapa de calcinação. Ocorreu também a formação de aglomerados, principalmente nas Fig. 4(a) e 4(b), 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.

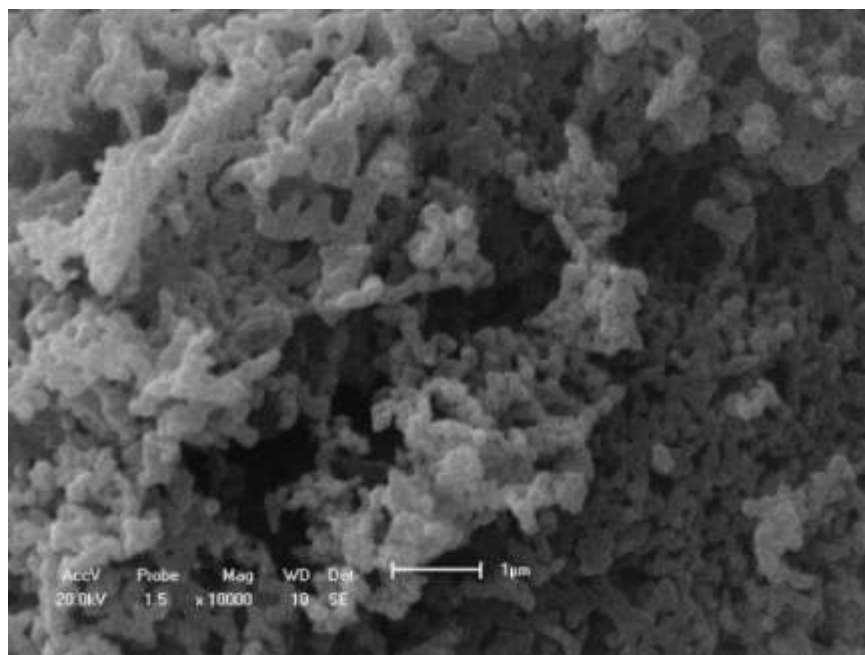


Figura 4 (a) - Imagem do MEV do $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ calcinado a 900 °C / 4h.

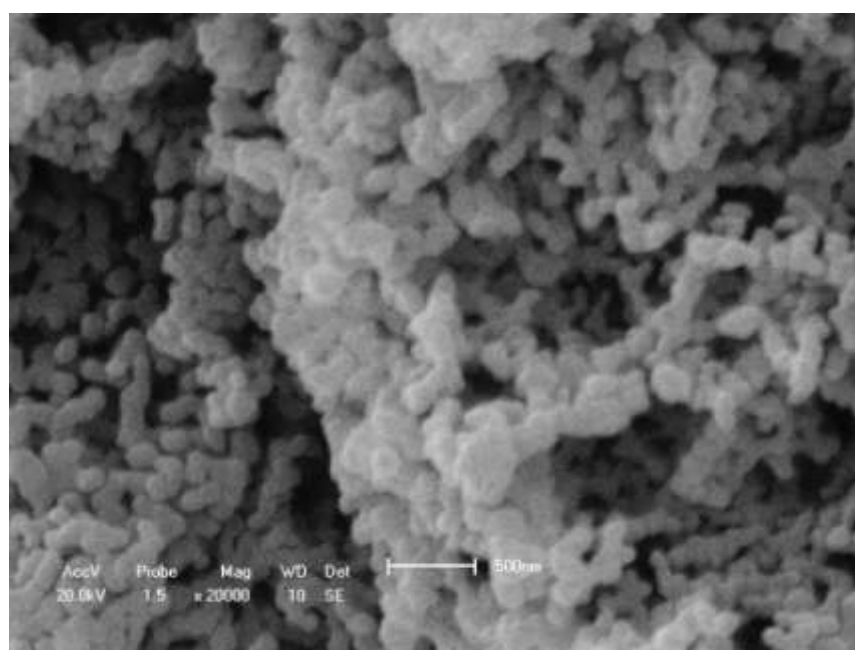


Figura 4(b) – Imagem do MEV do $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ calcinado a 900 °C / 4h.

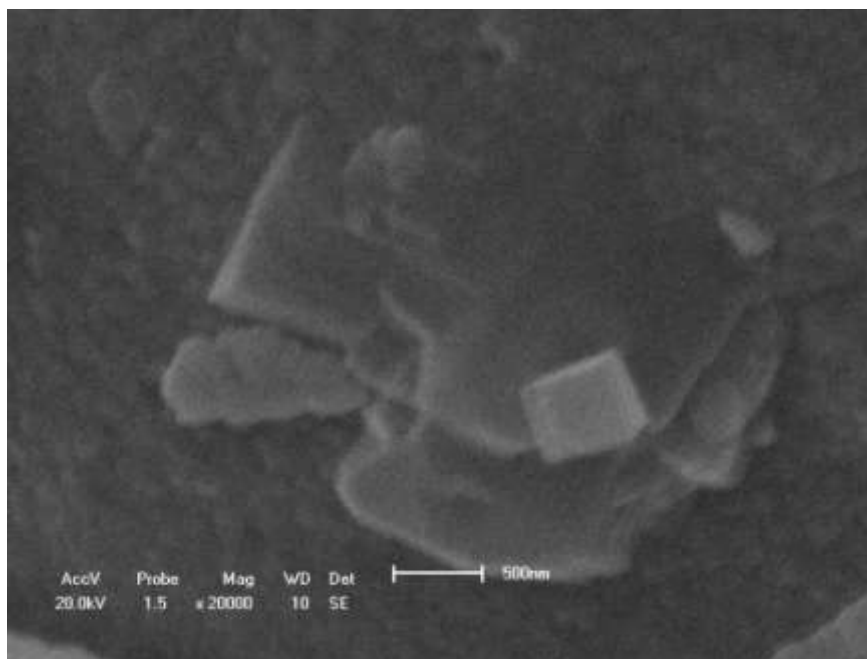


Figura 5(a) – Imagem do MEV do $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ calcinado a 900 °C / 4h.

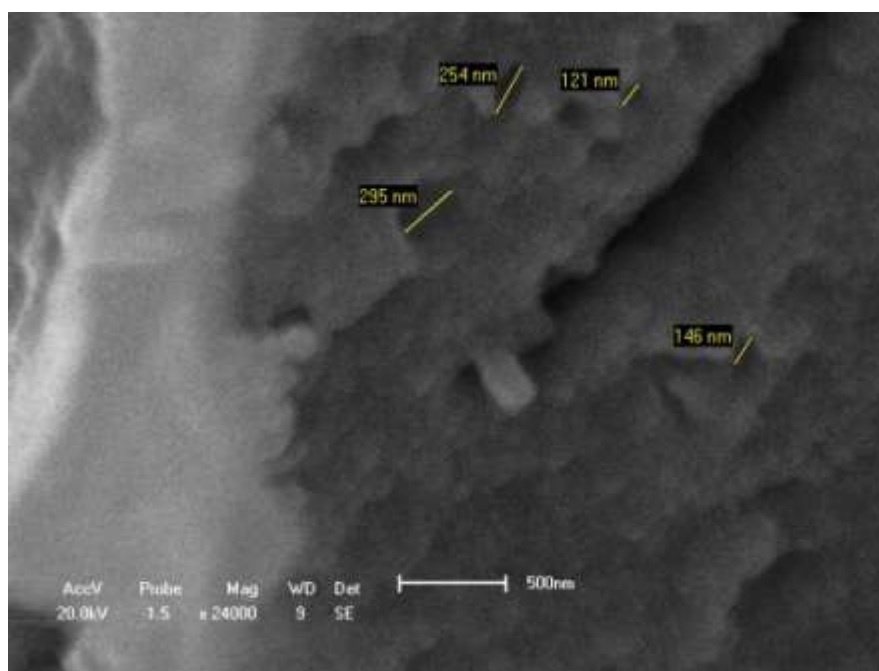


Figura 5(b) – Imagem do MEV do $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ calcinado a 900 °C / 4h.

CONCLUSÕES

O método para a síntese dos pós cerâmicos usado neste trabalho mostrou-se viável para a obtenção da fase perovskita, considerando que foi

rápido e simples, faz uso de um precursor polimérico de baixo custo e produziu resultados satisfatórios no que diz respeito às características dos pós obtidos. A formação da perovskita foi alcançada a baixas temperaturas. Fases secundárias não foram observadas nos pós sintetizados. Quanto ao aspecto morfológico, os pós foram nanométricos e porosos. Por fim, conclui-se que ambos os sistemas apresentaram características necessárias para aplicação em catalisadores para reações de combustão.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à Escola de Ciências e Tecnologia da UFRN (EC&T/UFRN), ao Programa de Reestruturação e Expansão das Universidades Federais (REUNI), ao Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis (CTGAS-ER/RN) e ao Laboratório de Catálise e Materiais da UFRN (LCMAT-UFRN).

REFERÊNCIAS

- (1) Tejuca, L. G.; Fierro, J. L. G. *Properties and Applications of Perovskites – Type Oxides*, Dekker, M., ed.; New York, 1993.
- (2) Tejuca, L. G.; Fierro, J. L. G.; Tascon, J. M. D.; **Adv. Catal.** 1989, 36, 237.
- (3) J. P. RIBEIRO, F. M. M. BORGES, P. M. PIMENTEL, R. M. P. B. OLIVEIRA, D. M. A. MELO, T. C. BICUDO. *Cerâmica*, v. 57, (2011), p.348-351.
- (4) A. M. NORA, P. B. BIBIANA, G. PAUL, E. C. LUIS. *La_{1-x}CaxCoO₃ perovskite-type oxides: preparation, characterisation, stability, and catalytic potentiality for the total oxidation of propane: Journal of Catalysis. Int.*, v. 231, (2005), p. 232–244.
- (5) Zhang Z, Verykios XE. **Appl Catal A** 1996;138:109–33.
- (6) Bradfort MCJ, Vannice MA. **Appl Catal**, A 1996;142:73–96.
- (7) Lima SM, Assaf JM. **Quim Nova** 2007;30:298–303.
- (8) 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 synthetized using gelatin as organic precursor. **Materials Letters. Int.**, v. 64, (2010), p. 2700–2703.

(9) PECHINI, M.P.. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same to form a capacitor. U.S. **Patent. Int.**, 3.330.697, (July 1 1967).

(10) 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: Applied Catalysis A: **General. Int.**, v. 282, (2005), p. 173–180.

TITLE

COMPARATIVE STUDY OF PEROVSKITES OBTAINED BY USING
POLYMERIC PRECURSORS WITH COMPOSITION $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}(\text{Co}, \text{Mn})\text{O}_3$ FOR
USE IN COMBUSTION CATALYSIS.

ABSTRACT

Materials with the perovskite structure are potential catalysts to reduce emissions of pollutants components into the environment. In the synthesis of perovskites, several methods have been proposed. In this work, lanthanum manganate compositions and lanthanum cobaltate with partial substitution of calcium ($\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$, respectively), were synthesized using the polymeric precursor method. The powders obtained after 4h at 300° C (5° C/min), were calcined at temperatures of 700 and 900° C for 4 h (10° C/min), and characterized by X-ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy. Comparing the X-ray Diffraction of the compositions manganate and lanthanum cobaltate, as the temperature increases, there is an increase in crystallinity, even more evident in manganate. TG curves showed similar thermal stabilities, with greater weight loss for the material cobaltate. The perovskites obtained were single phased, nanometric and had good porosity, making these potential catalysts appropriate properties for application in combustion reactions.

KEY-WORDS: p echini, perovskite, synthesis, characterization, comparative study.