

## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROVSQUITAS VIA REAÇÃO DE COMBUSTÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS USANDO COMBUSTÍVEIS DIFERENTES**

N. M. A. Teodoro\*; E. M. F. Silva; P. P. L. Ferreira; D. M. A. Melo; M. A. F. Melo  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Tecnologia Ambiental - Avenida Salgado Filho S/N - Lagoa Nova  
najarateodoro@hotmail.com

*As perovskitas são óxidos mistos de fórmula geral  $ABO_3$  que podem apresentar estruturas cúbica, romboédrica ou ortorrômbica, dependendo do valor do fator de tolerância ( $t$ ). Considerando as composições e as relações estequiométricas entre os elementos, estes óxidos poderão ainda apresentar uma estrutura Ruddlesden-Popper (RP), formada por camadas alternadas de perovskitas  $ABO_3$  e AO. Esses materiais destacam-se por apresentarem propriedades elétricas, magnéticas, óticas e catalíticas. Neste trabalho, óxidos tipo perovskita foram sintetizados via reação de combustão assistida por micro-ondas usando ureia e glicina como combustíveis. As caracterizações microestrutural e morfológica demonstram que há uma influência do combustível nas estruturas desses materiais. Os pós obtidos foram caracterizados por DRX, MEV e RTP para comprovar a microestrutura obtida e para avaliar o efeito do combustível na estrutura dos óxidos.*

*Palavras-chave: perovskitas; síntese; combustíveis.*

## 1. INTRODUÇÃO

Em meio aos óxidos metálicos mistos, aqueles que apresentam  $ABO_3$  como fórmula geral possuem estrutura cristalina do tipo perovskita, no qual A corresponde a terras raras e metais alcalinos terrosos, além de outros íons maiores como  $Pb^{2+}$  e  $Bi^{3+}$ . Os sítios B podem ser sítios metálicos de transição 3d, 4d e 5d localizados no centro de um octaedro nos quais os vértices são ocupados por íons  $O^{2-}$  (1). O arranjo estrutural do cristal, teve sua identidade definida a partir do mineral  $CaTiO_3$ , cujo nome é similar. Os íons O e A estão empacotadas em uma estrutura cúbica de proporção 3:1. Os íons B ocupam a quarta parte dos interstícios octaédricos no adjacente ao cátion A. Entretanto, essas estruturas aparecem frequentemente distorcidas, principalmente para as simetrias ortorrômbicas e romboédricas (1).

A falta de estequiometria nas perovskitas  $ABO_3$  pode muitas vezes levar a mudanças estruturais sutis, podendo produzir perovskitas duplas (Ruddlesden-Popper), com outras simetrias cristalinas e diferentes comportamentos do reticulado cristalino. A fórmula geral que representa as fases Ruddlesden-Popper pode ser escrita como  $A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ , onde A e B são os cátions, X é um ânion e  $n$  é o número de camadas de octaedros (2).

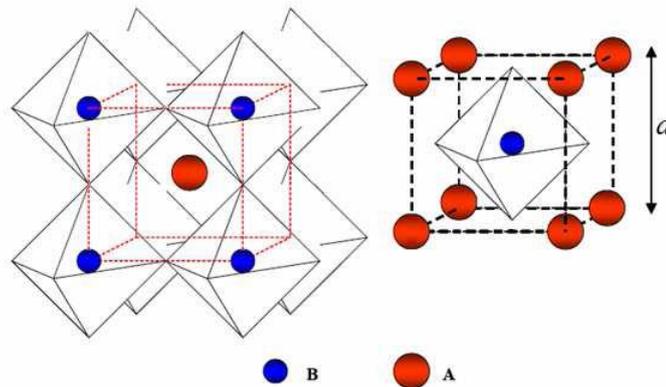


Figura 1.1 Estrutura ideal cúbica da perovskita (3)

Óxidos estruturados como as perovskitas podem ser preparados através de diversos métodos de síntese, como: sol-gel, Pechini, co-precipitação e autocombustão, que podem levar a obtenção de um material ideal com alta pureza, homogeneidade, controle no tamanho da partícula, além de garantir uma composição química reprodutível e controlada (1).

O método de combustão assistida por micro-ondas é bastante utilizado para a síntese de perovsquitas. Esse método de síntese envolve uma reação de uma mistura redox na qual os íons metálicos são os reagentes oxidantes e o combustível é o agente redutor. Neste método podem ser empregados diversos tipos de combustíveis, como ureia, glicina, ácido cítrico, entre outros. Deve-se atentar a emissão de gás de cada combustível e a capacidade de “redução de pó” de cada redutor, pois esses fatores interferem no produto final desejado.

A ureia é um dos combustíveis mais comumente utilizados na reação de combustão assistida por micro-ondas para síntese de óxidos estruturados. As vantagens de utilizar a ureia são: disponibilidade comercial, baixo custo, e o fato de gerar altas temperaturas, as quais são necessárias para a formação das fases desejadas nos produtos (MORELLI e KIMINAMI, 1998 *apud* (4)). Segundo alguns autores citados por BARROS, 2009 (4) utilizando-se teor de ureia em excesso na reação, os gases gerados são liberados mais rapidamente e com maior dissipação de energia, ou seja, menor será a quantidade de energia disponível para a sinterização e cristalização, evitando-se a formação de aglomerados duros e/ou crescimento das partículas. Este combustível possui baixa “redução do pó” (valência total +6), quando comparado a outros combustíveis que podem ser utilizados, e produz um pequeno volume de gases (4 mol/mol de ureia).

Outro combustível bastante aceito na síntese de combustão assistida por micro-ondas é a glicina. O uso desse combustível não é favorável comparado com a ureia, pois no decorrer da reação o calor liberado não é energeticamente suficiente para cristalizar algumas fases mais difíceis de obter, como o caso da estrutura de perovsqita. Porém, a glicina se mostra eficiente na obtenção de perovsquitas duplas (RP) porque apresenta maior poder de redução, além de gerar uma quantidade de gases semelhante à quantidade gerada pela ureia (4).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Reagentes Utilizados

Na tabela 2.1, são apresentados os reagentes utilizados para síntese de perovsquitas através da reação de combustão assistida por micro-ondas.

Tabela 2.1 – Reagentes utilizados na síntese das perovsquitas

Reagentes	Marca	Pureza(%)
Nitrato de Lantânio Hidratado	Sigma Aldrich	99
Nitrato de Níquel Hidratado	Sigma Aldrich	99
Ureia	VETEC	99
Glicina	VETEC	98,5

### 2.2. Síntese via combustão assistida por micro-ondas

Após cálculos estequiométricos para determinar as quantidades necessárias de reagentes, os óxidos com estrutura de perovsquitas foram sintetizados pelo método de combustão assistida por micro-ondas, onde uma solução com a mistura dos sais de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  e o combustível, nesse caso glicina ou ureia, foi submetida a uma agitação constante com auxílio de temperatura para a eliminação da água, levando a formação de um gel. Esse gel foi levado ao forno micro-ondas Panasonic com potência máxima de 900W, e após 3 minutos sob potência alta, houve sua auto-ignição. O pó resultante dessa combustão apresentou um aspecto de flocos porosos de cor preta. Foi macerado e calcinado em um forno tipo mufla (TECNAL 3000) a  $800^\circ\text{C}$ ,  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , durante 120 minutos.

Sabendo que a nomenclatura  $\text{ABO}_3$  corresponde à perovsqita de estrutura  $\text{LaNiO}_3$  e RP à estrutura  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (Ruddlesden-Popper), os óxidos obtidos foram nomeados com as siglas  $\text{ABO}_3\text{-U}$ ,  $\text{ABO}_3\text{-G}$ , RP-U e RP-G, onde as letras U e G estão relacionadas ao combustível utilizado (ureia e glicina, respectivamente).

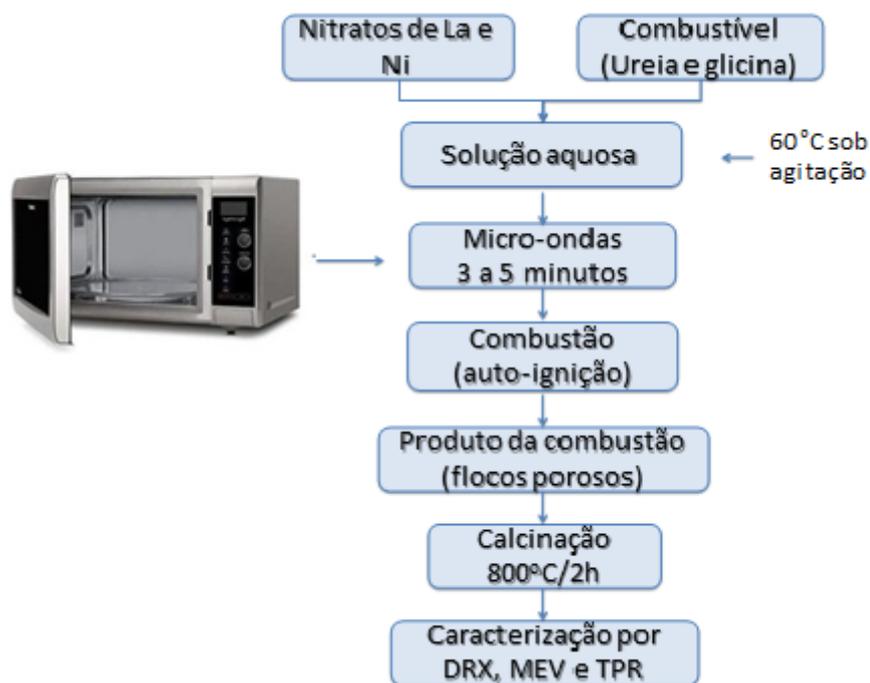


Figura 2.1. Fluxograma de síntese de caracterização dos óxidos.

### 2.3. Caracterização

A caracterização dos materiais obtidos após a calcinação foi realizada por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e redução à temperatura programada (RTP).

Os difratogramas de raios X foram obtidos através de um Difratorômetro da marca Shimadzu XRD-6000, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$ . Os ângulos de difração ( $2\theta$ ) foram escaneados numa faixa que varia entre  $10^\circ$  e  $80^\circ$ . Os resultados da análise foram comparados e analisados com as fichas cristalográficas JCPDS.

As análises morfológicas dos materiais foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de bancada da marca Hitachi AnalyticalTableTop e modelo Microscope TM3000.

A Redução à temperatura programada (RTP) foi realizada em um equipamento AutoChem II 2920 da Micromeritics, onde 60mg de amostra em um reator tubular de quartzo foi colocado em um forno programado com taxa de aquecimento  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  com a temperatura variando de 30 a  $1000^\circ\text{C}$ . O fluxo utilizado foi de 50 mL/min.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos óxidos ABO<sub>3</sub> – U e ABO<sub>3</sub>- G, RP- U e RP- G estão representados através das figuras 3.1.1 e 3.1.2, respectivamente.

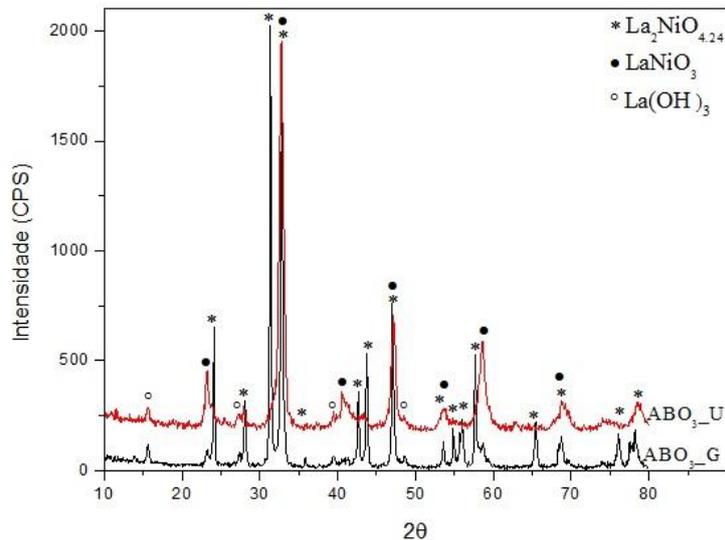


Figura 3.1.1 – Difratograma de raios X das amostras ABO<sub>3</sub> – U e ABO<sub>3</sub> - G

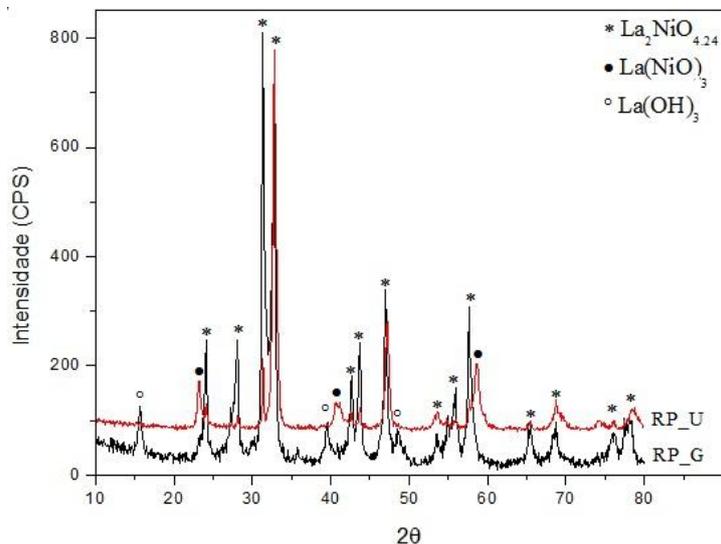


Figura 3.1.2 – Difratograma de raios X das amostras RP – U e RP – G

Observando a figura 3.1.1 a estrutura ABO<sub>3</sub> – U apresenta a presença da fase LaNiO<sub>3</sub> romboédrica como fase principal. A fase La<sub>2</sub>NiO<sub>4,24</sub> de estrutura tetragonal aparece como fase secundária. Nesta amostra são observados também alguns traços de La(OH)<sub>3</sub>. Já no óxido ABO<sub>3</sub> – G ocorre a formação do óxido La<sub>2</sub>NiO<sub>4,24</sub> tetragonal como fase principal, que caracteriza a estrutura

Ruddlesden Popper (RP). Esse fato ocorre porque o calor liberado na reação não é energeticamente suficiente para cristalizar algumas fases mais difíceis de obter, como o caso da perovsquita  $ABO_3$  (4).

Na figura 3.1.2 a fase  $La_2NiO_4$  aparece como fase principal tanto na amostra RP-U como na RP-G, comprovando assim a eficiência de ambos os combustíveis na formação das perovsquitas duplas.

### 3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As morfologias dos óxidos sintetizados foram analisadas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias obtidas estão apresentadas na figura que segue.

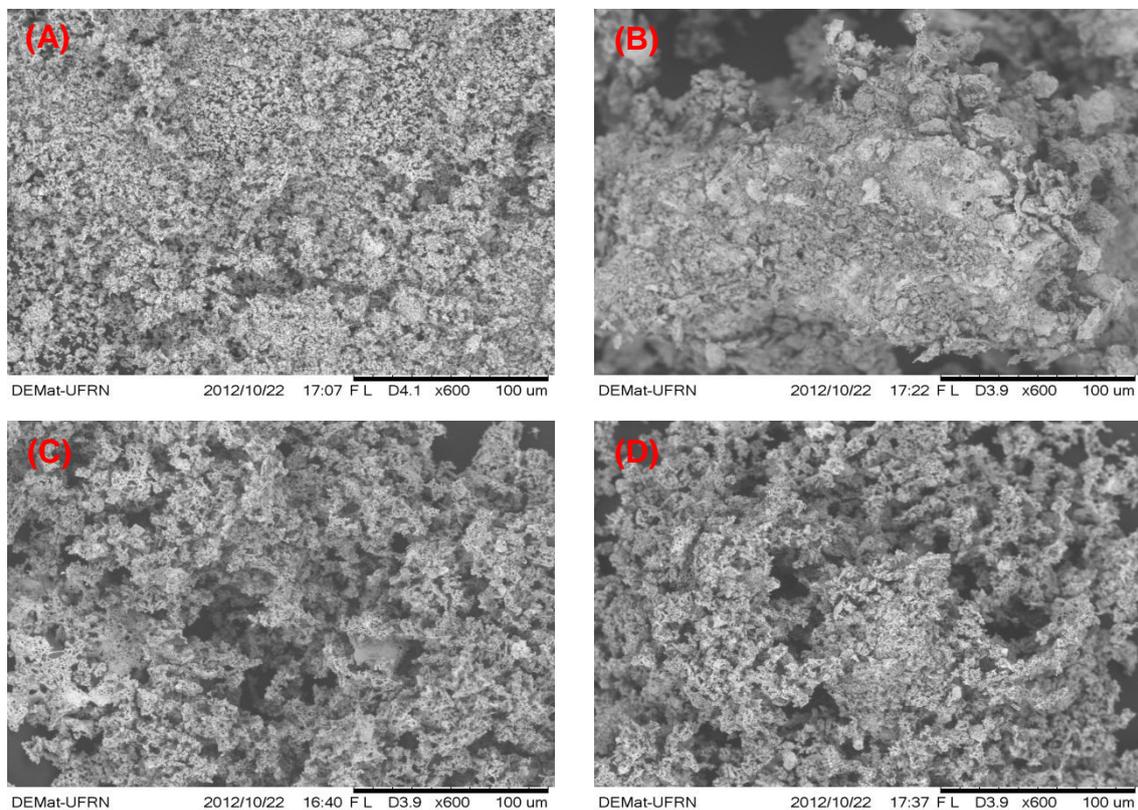


Figura 3.2. MEV com aumento de 600x das amostras  $ABO_3$ - G (A),  $ABO_3$ - U (B), RP-G (C) e RP- U (D)

As micrografias dos óxidos revelam que as morfologias formadas são características de óxidos tipo perovsquita sintetizados via combustão assistida por micro-ondas, havendo maior formação de aglomerados quando a ureia é utilizada como combustível. Através das micrografias é possível observar que os materiais estudados apresentam morfologia característica da síntese por

combustão: partículas em escala nanométrica e presença de pequenos aglomerados. (4)

### 3.3. Redução à temperatura programada (RTP)

Os gráficos a seguir mostram os perfis de redução à temperatura programada dos óxidos que foram relacionados com os resultados de DRX.

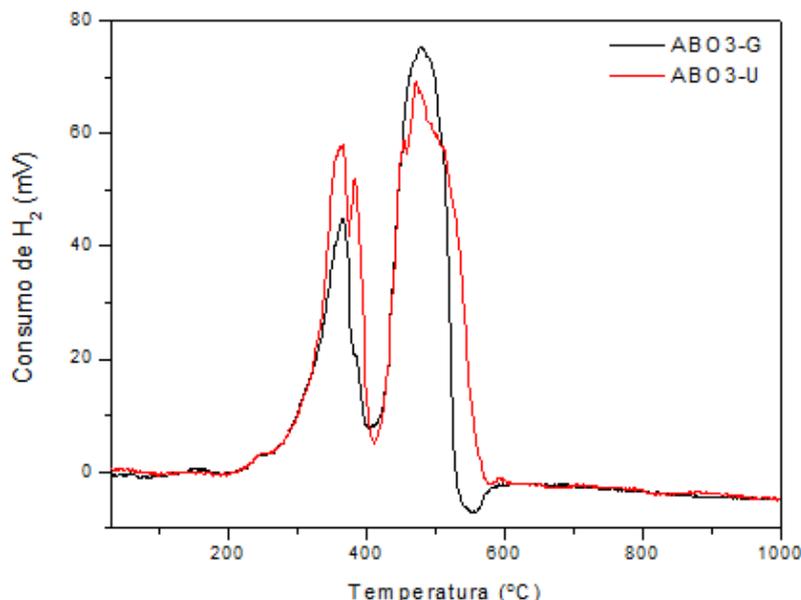


Figura 3.3.1. Perfis de RTP para ABO<sub>3</sub> – G e ABO<sub>3</sub>-U.

A amostra ABO<sub>3</sub>-U possui três eventos de redução, já na amostra ABO<sub>3</sub>-G são observados dois eventos principais de redução. O primeiro pico de redução da amostra ABO<sub>3</sub>-U ocorre em 364°C e corresponde à redução do NiO amorfo (5) que interage com a fase perovskita. Em 381°C, ocorre o segundo evento de redução e se refere à formação do composto La<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, pela redução da perovskita LaNiO<sub>3</sub>. A fase La<sub>2</sub>NiO<sub>4,24</sub> já existente e a resultante da redução do LaNiO<sub>3</sub> (5) é reduzida no último pico, em 470°C. Na amostra ABO<sub>3</sub>-G são observados somente dois picos principais de redução, 367°C e 478°C, os quais correspondem à redução do NiO amorfo presente no “bulk” e à redução do níquel na fase perovskita RP não estequiométrica, respectivamente.

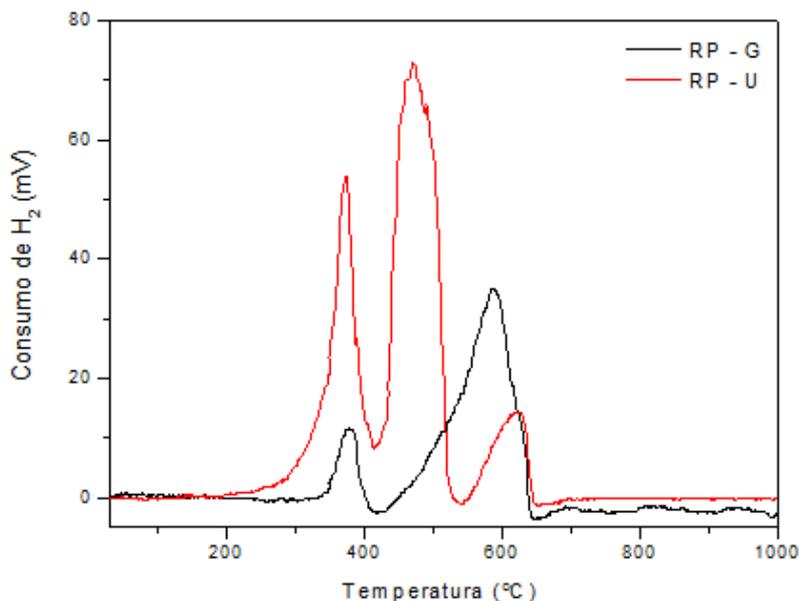


Figura 3.3.2. Perfis de RTP para RP-G e RP-U.

Na análise do óxido RP-U foram observados três picos principais de redução. Os dois primeiros picos, de maior intensidade ocorrem em 372°C e 475°C, sendo o primeiro correspondente à redução de NiO amorfo e o segundo referente à redução das espécies de níquel das fases LaNiO<sub>3</sub> e La<sub>2</sub>NiO<sub>4,24</sub>, identificadas no DRX. Em 623°C ainda há redução de níquel presente na fase La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> resultante da redução da fase LaNiO<sub>3</sub>. A redução das espécies de níquel presentes no óxido RP-G ocorreu com menor consumo de H<sub>2</sub>, mas nas mesmas faixas de temperatura das da amostra RP-U.

#### 4. CONCLUSÃO

O estudo dos resultados obtidos mostrou a eficiência dos dois combustíveis utilizados na síntese de óxidos estruturados tipo perovskita. As análises de DRX mostraram que, apesar dos cálculos estequiométricos feitos para a formação da estrutura  $ABO_3$ , a amostra  $ABO_3$ -G apresentou  $La_2NiO_{4,24}$  como fase principal. Somente na amostra  $ABO_3$ -U foi observada a fase  $LaNiO_3$  como fase principal. Nos óxidos RP-U e RP-G a fase principal observada,  $La_2NiO_{4,24}$ , esteve de acordo com o esperado, apesar da não estequiometria. Avaliando a eficácia dos combustíveis, as micrografias apresentaram morfologias características de reação de combustão independente do tipo de combustível utilizado. Na redução à temperatura programada, o efeito do combustível teve maior influência na redução das perovskitas RP, não afetando de forma intensa as amostras  $ABO_3$ -U e  $ABO_3$ -G.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PEROVSKITES BY MICROWAVE COMBUSTION USING DIFFERENT FUELS

*Perovskites are mixed oxides of the general formula  $ABO_3$  structures that may exhibit cubic rhombohedral or orthorhombic depending on the value of the tolerance factor ( $t$ ). Considering the stoichiometric compositions and relationships between elements, these oxides may also provide a structure Ruddlesden-Popper (RP), formed by alternating layers of perovskites  $ABO_3$  and AO. These materials stand out because they have electrical properties, magnetic, optical and catalytic properties. In this work, perovskite type oxides were synthesized by reaction combustion assisted by microwave using urea and glycine as fuels. The microstructural and morphological characterizations demonstrate that there is an influence of the fuel in the structures of these materials. The powders obtained were characterized by XRD, SEM and TPR to verify the microstructure obtained and to evaluate the effect of the fuel in the structure of the oxides.*

*Keywords: perovskites; synthesis; fuels.*

## REFERÊNCIAS

- (1) TONIOLO. F. S. ÓXIDOS MISTOS DO TIPO PEROVSKITA PARA A GERAÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE. 2010, 209p. Tese (Doutorado em Ciências de Engenharia Química) - Instituto Alberto Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, COPPE/RJ, UFRJ Rio de Janeiro.
- (2) SILVA. E. M. F. MATERIAIS ESTRUTURADOS À BASE DE NÍQUEL, COBALTO, COBRE E MANGANÊS PARA COMBUSTÃO DE METANO POR RECIRCULAÇÃO QUÍMICA. 2013, 91p. Tese (Mestrado em Ciências em Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM/RN, UFRN, Natal.
- (3) MARTINELLI. D. M. H. Síntese de catalisadores do tipo  $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  como precursores catalíticos para reação oxidação parcial do metano. 2011, 114p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM/RN, UFRN, Natal.
- (4) BARROS. S. B. 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, 212p. Tese (Doutorado em Ciências de Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM/RN, UFRN, Natal.
- (5) GALLEGO, G. S.; MONDRAGO, F.; BARRAULT, J.; TATIBOUET, J-M.; BATIOU-DUPEYRAT, C. CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over La–Ni based perovskite precursors. Applied Catalysis A: General, v.311, p. 164–171, 2006.