

INFLUÊNCIA DO BÁRIO NA COMPOSIÇÃO DA PEROVSKITA $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($x=0,2$ E $0,4$) ATRAVÉS DO MÉTODO PECHINI

A. K. O. Paiva; L. V. S. de Oliveira; J. J. S. Batista; F. M. M. Borges
Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Escola de Ciências e Tecnologia
Avenida Bernardo Vieira – 4114, Lagoa Nova, 59056-045, Natal, RN, Brasil.
(kareninapaiva@hotmail.com)

RESUMO

Diante dos atuais problemas ambientais e visando amenizar os impactos das emissões de poluentes oriundos de reações de combustão na atmosfera, e sabendo que materiais com estrutura perovskita são catalisadores em potencial para redução destas emissões. Materias com estruturas perovskitas foram sintetizadas pelo método Pechini, visando produzir materiais homogêneos, monofásicos, cristalinos e com tamanho de partícula nanométrico, para utilização em catálise automotiva. Neste estudo, o Cobaltato de Praseodímio pretendeu-se dopar parcialmente por Bário na proporção de 20 e 40 mol% para substituir o Praseodímio. Através do método de síntese via Pechini obteve-se duas resinas poliméricas, que em seguida foram calcinados às temperaturas de 700°C e 900°C por 4h para obtenção dos pós. Esses foram caracterizados pelas técnicas de Análise Termogravimétrica, Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura, essas mostraram que a fase perovskita foi obtida por ambas as sínteses, porém sem substituição parcial de Bário.

Palavras-chave: Pechini, influência, perovskita, síntese, caracterização.

INTRODUÇÃO

Óxidos com estrutura perovsqita fazem parte da família dos materiais cerâmicos, com nome derivado do mineral de forma Titanato de Cálcio (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, sua possível aplicação em sensores de gás, baterias termoelétricas, sensores químicos, células a combustível e como catalisador automotivo na conversão de hidrocarbonetos em CO_2 e H_2O , através da oxidação catalítica. As perovsqitas tem fórmula tipo ABO_3 , onde A é geralmente um Lantanóide 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. Sendo assim, pode formar óxidos com estruturas perovsqitas com uma grande quantidade de metais. Tais combinações destorcem a estrutura cúbica teórica do óxido, levando a compostos tetragonais, ortorrômbicos e romboédricos^(2,3), na maioria das vezes, que auxiliam na propriedade final do óxido.

É possível realizar substituições parciais dos cátions A e B sem alterar a estrutura fundamental da perovsqita. Muita atenção tem sido dada às perovsqitas 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 perovsqita e ainda estabiliza o cátion B do sítio octaédrico com valência +3, melhorando assim, a propriedade catalítica do sistema⁽⁴⁾.

Muitos métodos são propostos para a síntese de óxidos com estrutura perovsqitas, 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 perovsqitas.

O Praseodímio é um terra-rara macio, prateado, maleável e dúctil. Ele foi

preparado na forma relativamente pura, em 1931. É um pouco mais resistente à corrosão em ar de európio, lantânio, cério, ou de neodímio, e deve ser armazenado sob uma atmosfera inerte ou sob óleo mineral ou petróleo⁽¹⁰⁾. Estruturas do tipo Cobaltato de Praseodímio dopada parcialmente por Bário ($\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$) são especiais tendo em vista que são materiais pouco trabalhados e de poucas fontes no meio científico em relação a propriedade catalítica.

METODOLOGIA

Foi realizada uma rota de síntese para os dois materiais. A rota seguindo a patente de Pechini, para isso diluiu-se ácido cítrico em água destilada, na proporção de 1 mol de metal para 3 mol de ácido cítrico, aqueceu-se e agitou-se a mistura até a temperatura de 70°C; em seguida, diluiu-se o formador de rede através do sal precursor Nitrato de Cobalto Hexahidratado na solução e agitação por 1h, mantendo-se a mesma temperatura, após esta etapa diluiu-se o segundo metal, Nitrato de Praseodímio Hexahidratado na solução e agitação por 1h, mantendo a temperatura de 70°C, e adicionou-se também o dopante, Cloreto de Bário Dihidratado, na proporção de 20 mol% para a primeira síntese (S1) e 40 mol% na segunda síntese (S2), na solução e agitação por 1h, mantendo a temperatura de 70°C, adicionou-se o etileno glicol na proporção 40:60 de ácido cítrico anidro e etileno glicol anidro e ajustou-se a temperatura para 90°C. Após a síntese do pó, esse se submeteu a uma calcinação à 300°C por 4 h em uma razão de aquecimento 10°C/min em um forno tipo mufla. Em seguida realizou-se a caracterização pela técnica da Análise Termogravimétrica (SDT-Q 600 de marca TA Instruments) no intervalo temperatura de 30°C à 1200°C numa razão de aquecimento de 10°C/min. e atmosfera de ar sintético com fluxo de 100ml/min, calcinou-se os pós nas temperaturas de 700°C e 900°C por 4h e razão de aquecimento de 10°C/min., para análises posteriores, caracterizou-se os pós calcinados pela técnica da Difração de Raios X (XRD-6000 da marca Shimadzu) numa faixa angular de 0 a 80° (2 teta) e identificação das fases usando o programa X'Pert High Score (PHILIPS) e as fichas de referências JCPDS contidas na base de dados do ICDD. Morfologicamente foram analisadas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (XL-30).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram obtidos dois pós calcinados a duas diferentes temperaturas: 700°C e 900°C por 4 h cada um, perfazendo um total de quatro amostras trabalhadas. Para a amostra S1 a Análise Termogravimétrica mostrou que a temperatura de estabilidade térmica foi baixa, observada a aproximadamente à 600° C, e uma perda de massa de 53,6%, referente à três estágios: o primeiro de desidratação e as outras a perda de matéria orgânica, como mostra a Figura 1. Já a Análise Termogravimétrica da amostra S2 mostrou uma estabilidade térmica em torno de 1200° C, e uma perda de massa de aproximadamente 21%, um estágio referente à desidratação e os demais referentes à decomposição da matéria orgânica remanescente, como mostra a Figura 2.

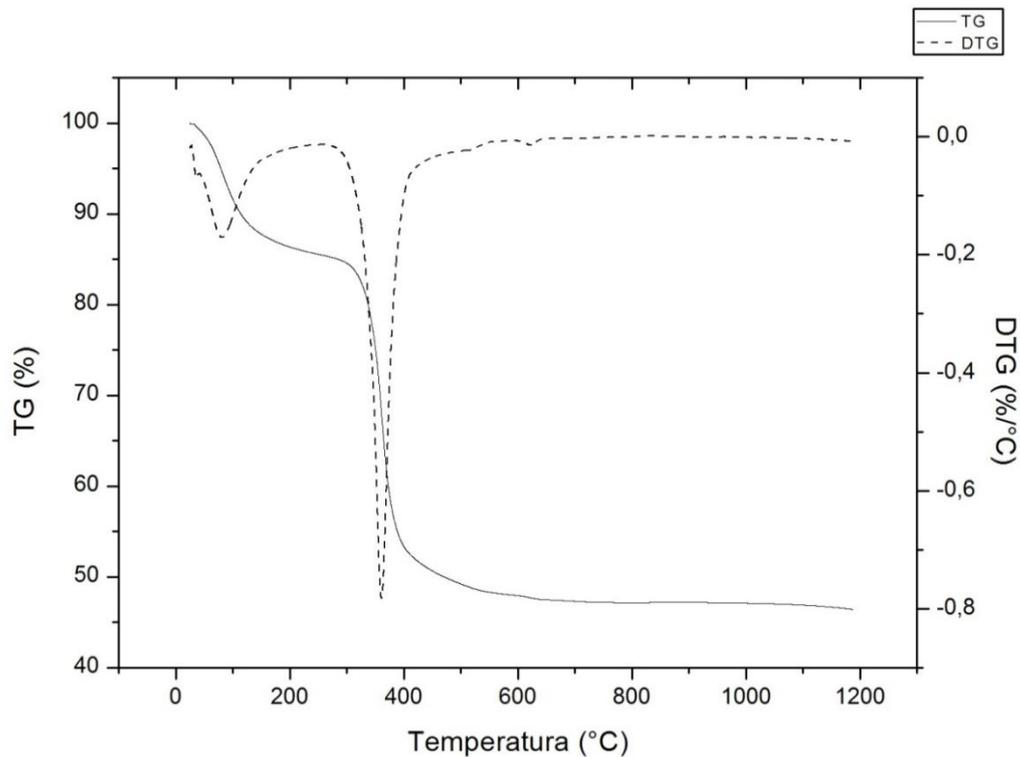


Figura 1 - Curva termogravimétrica do pó precursor da síntese S1 calcinada a 300° C / 4h em atmosfera de Nitrogênio.

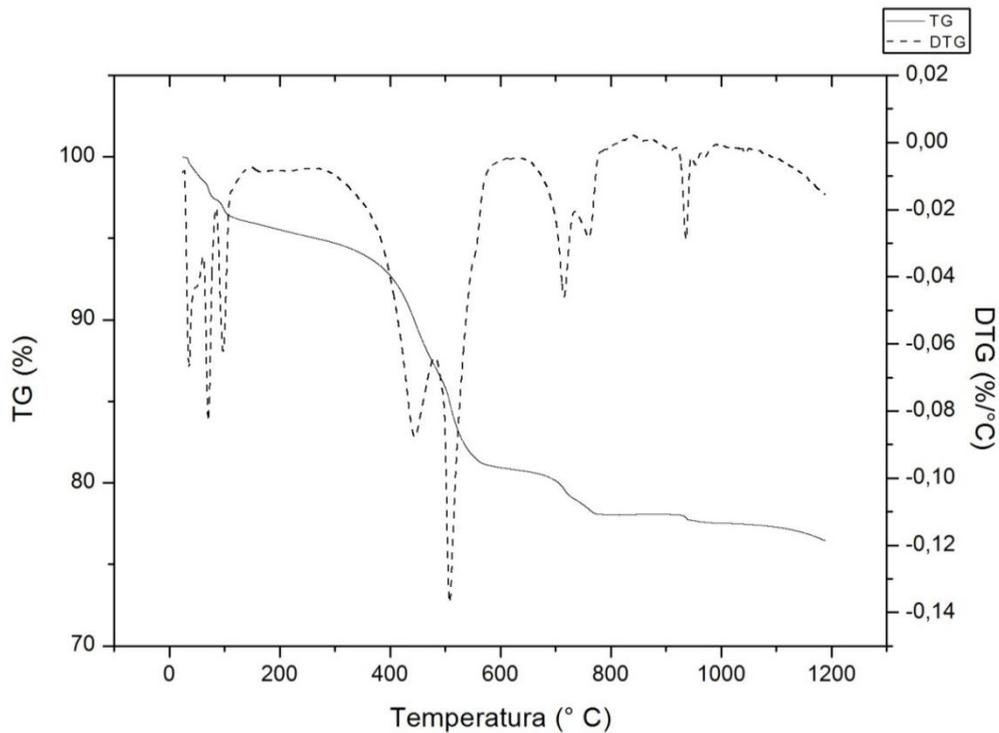


Figura 2 - Curva termogravimétrica do pó precursor da síntese S2 calcinado a 300° C / 4h em atmosfera de Nitrogênio

O Difratoograma de Raios-X pela primeira síntese (S1) à 700° C obteve as fases de Cobaltato de Praseodímio(PrCoO_3), Óxido de Bário(BaO) e Óxido de Cobalto(CoO) como mostra a Figura 3(a); já na temperatura de calcinação à 900° C o Óxido de Cobalto não estava mais presente, indicando que o Cobalto entrou na rede (Figura 3(b)). Já o DRX da segunda síntese (S2) à 700° C obteve as fases de Cobaltato de Praseodímio(PrCoO_3), Pr_4Co_3 e Óxido de Bário (BaO), como mostra a Figura 4(a); já à 900° C observou-se as fases de Cobaltato de Praseodímio, Óxido de Bário e Espinélio de Cobalto(Co_3O_4), não apresentou mais a fase Pr_4Co_3 nesta temperatura, como mostra a Figura 4(b). Na primeira síntese a cristalinidade foi menos intensa do que à 900° C, já na segunda síntese observou-se que com o aumento da temperatura de calcinação houve uma maior cristalinidade. Para ambas as sínteses a fase dopada não foi obtida. Pode-se justificar o fato da composição desejada não ter sido obtida devido ao Bário ser um elemento consideravelmente volumoso, comparando a outros alcalinos terrosos.

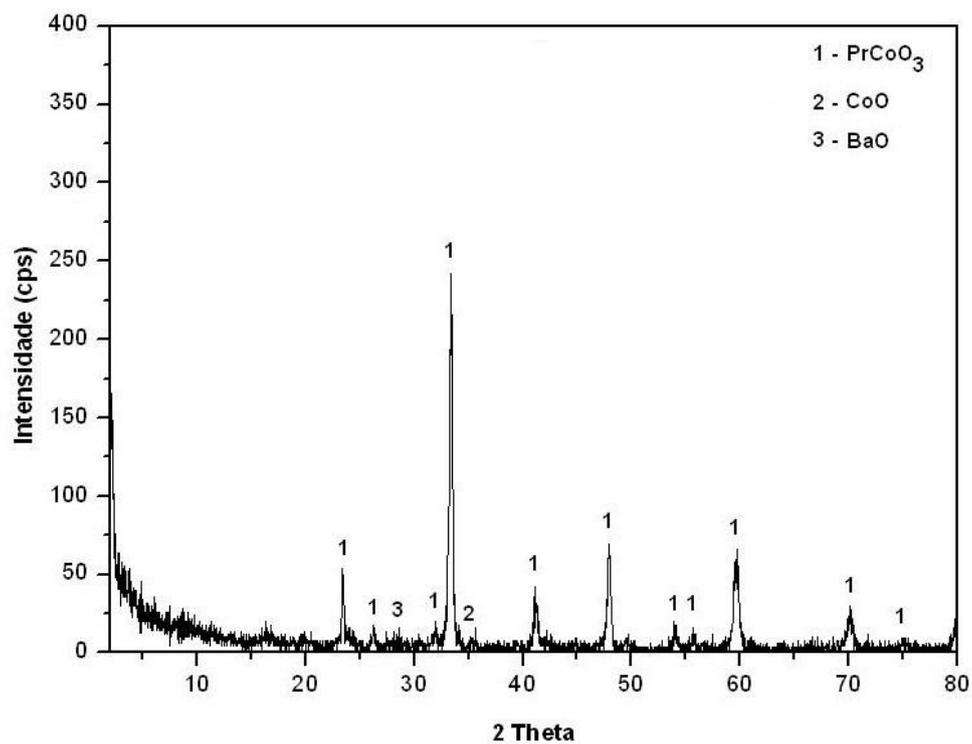


Figura 3(a) – Difratoograma de Raio X do pó da síntese S1 à 700° C.

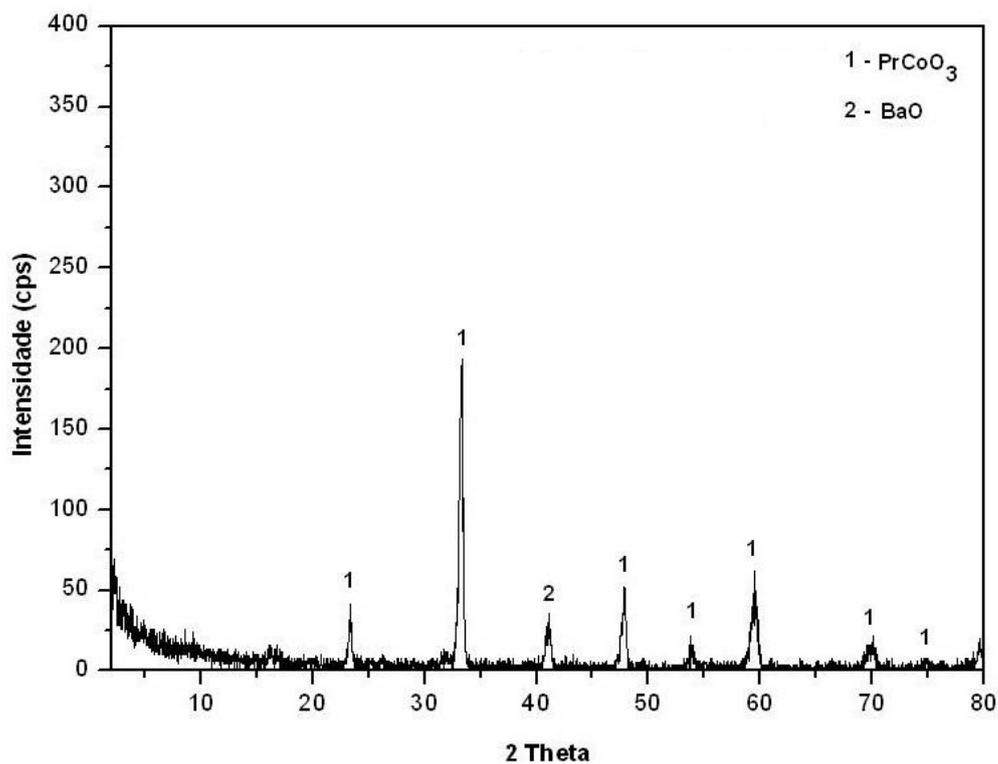


Figura 3(b) – Difratoograma de Raio X do pó da síntese S1 à 900° C.

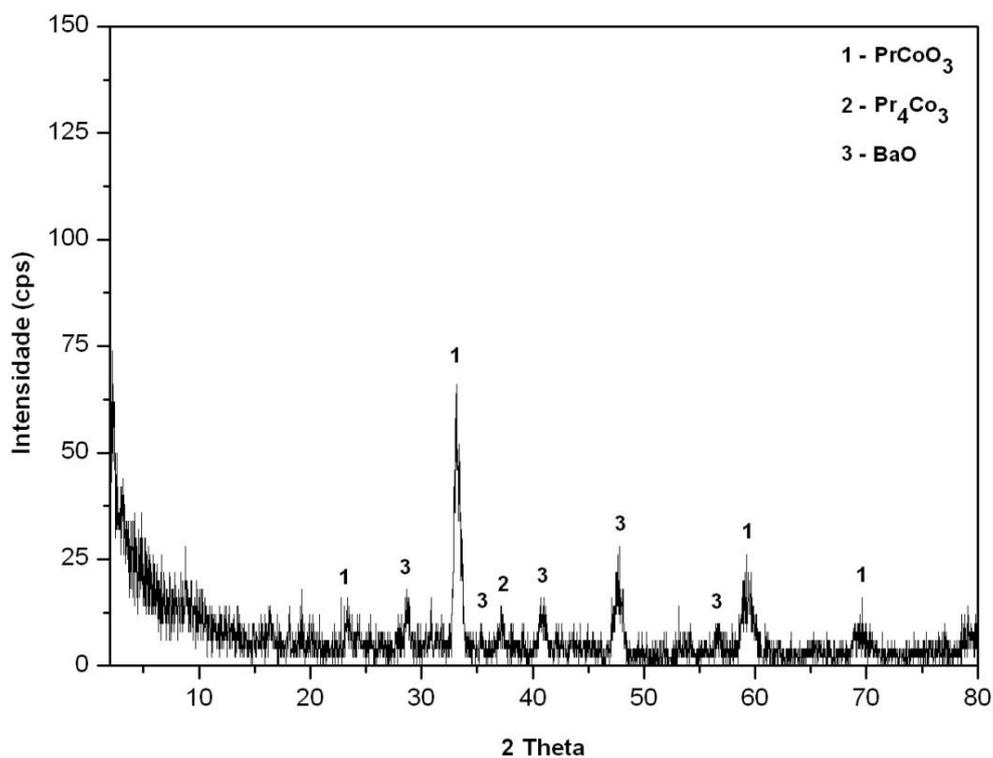


Figura 4(a) – Difratoograma de Raio X do pó da síntese S2 à 700° C.

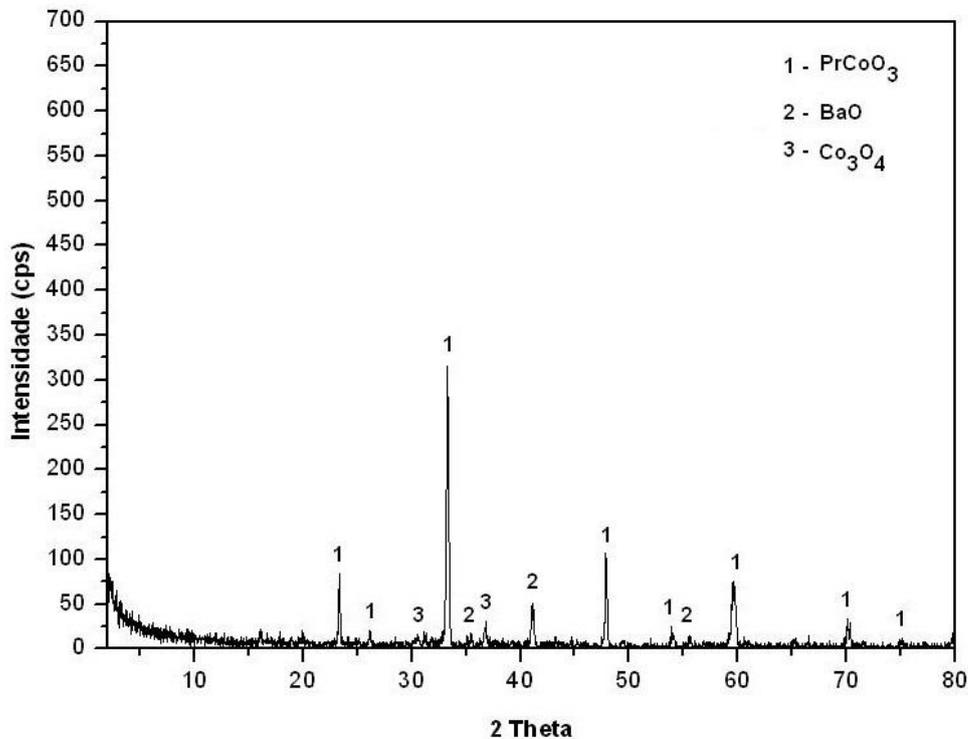


Figura 4(b) – Difratoograma de Raio X do pó da síntese S2 à 900° C.

As imagens do MEV dos pós são mostradas nas figuras abaixo. Na síntese S1, das diferentes temperaturas apresentaram homogeneidade e poucos aglomerados. A amostra à 700° C (Figura 5(a)) apresentou-se esponjoso e à 900° C (Figura 5(b)) teve a presença de porosidade e cristalinidade. Na síntese S2 à 700° C (Figura 6(a)) apresentou menor porosidade e homogeneidade que na temperatura de 900° C, e há presença de aglomerados, esponja e pouca cristalinidade; já à 900° C (Figura 6(b)) a imagem mostra que o material foi poroso, cristalino, homogêneo e sem formação de aglomerados.

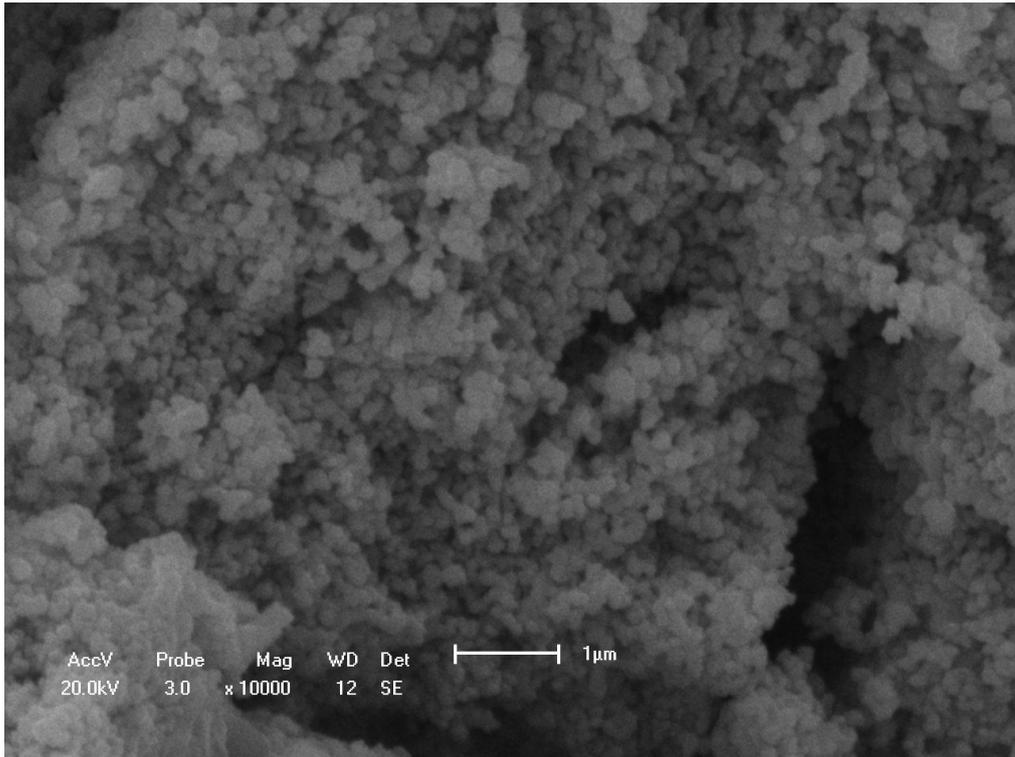


Figura 5 (a) - Imagem do MEV do pó pela síntese S1 calcinado a 700 °C / 4h.

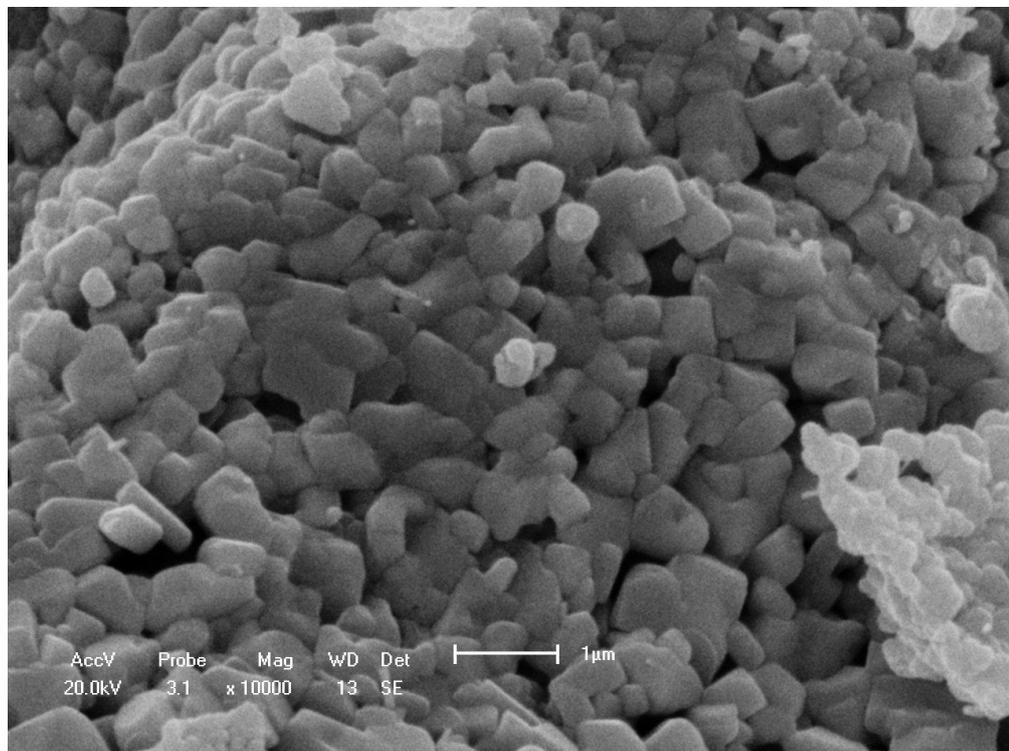


Figura 5 (b) - Imagem do MEV do pó pela síntese S1 calcinado a 900 °C / 4h.

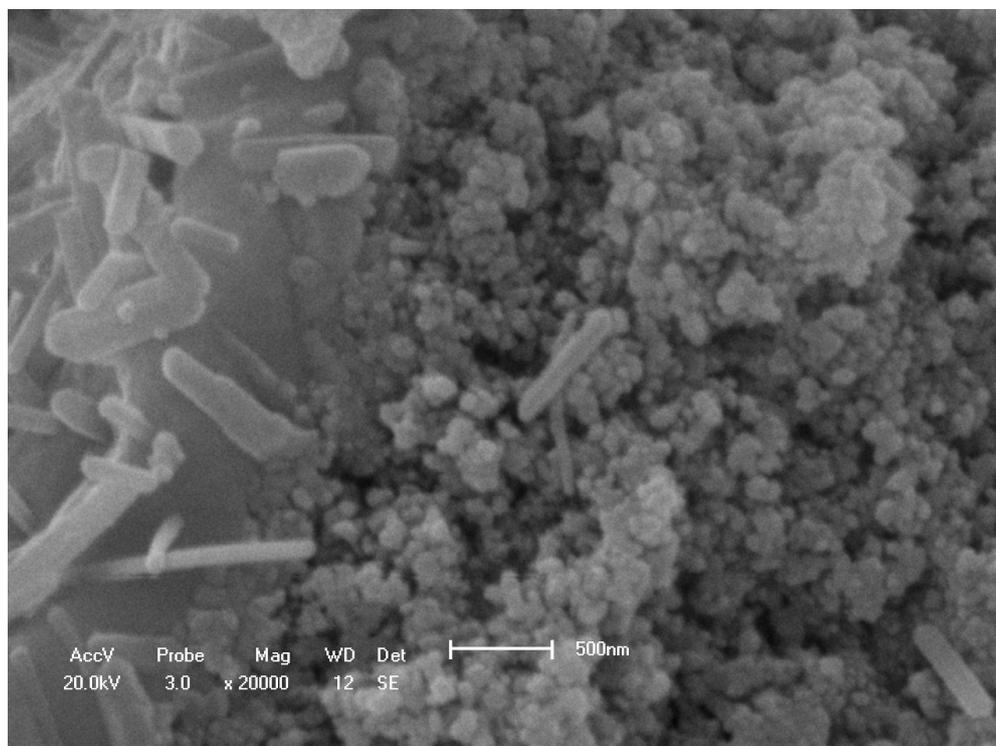


Figura 6 (a) - Imagem do MEV do pó pela síntese S2 calcinado a 700 °C / 4h.

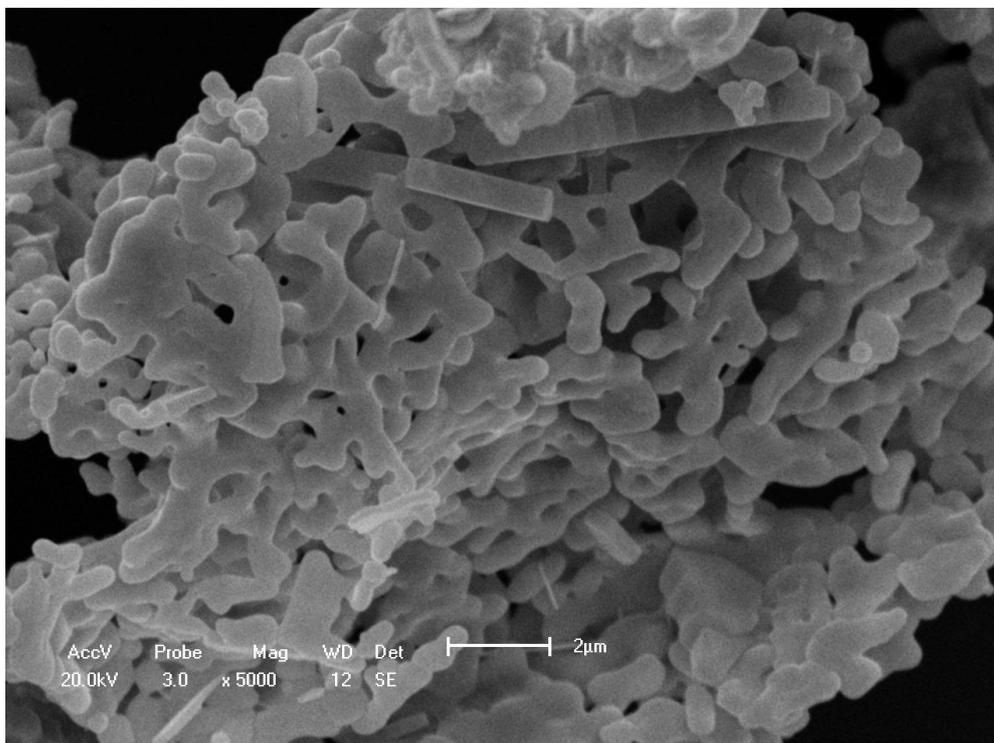


Figura 6 (b) - Imagem do MEV do pó pela síntese S2 calcinado a 900 °C / 4h.

CONCLUSÕES

O método para a síntese dos pós cerâmicos usado neste trabalho mostrou-se viável para a obtenção da fase perovskita, porém não dopada, 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. Referindo-se a dopagem do material, de acordo com os resultados obtidos, podemos concluir que em ambas as sínteses não houve a dopagem por parte do Bário, e que a primeira síntese (S1) apresentou-se mais viável, no que diz respeito as características necessárias para um potencial catalisador, tais como: porosidade, homogeneidade e cristalinidade.

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 Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN (DEMAT- UFRN).

BIBLIOGRAFIA

(1) MELO, D. M. A.; OLIVEIRA V. G.; PEDROSA A. M. G.; PIMENTEL P. M.; GOMES D. K. S.; FERNANDES J. D. G. 2006. Síntese, caracterização e propriedades de sistemas contendo óxidos de lantânio, cério e níquel obtidos pelo método dos precursores poliméricos. *Cerâmica* 52: 245-248

(2) BARBERO, B. P.; GAMBOA, J. A.; CADÚS, L. E. 2006. Synthesis and characterisation of La_{1-x}CaxFeO₃ perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental* 65: 21–30.

- (3) Tejuca, L. G.; Fierro, J. L. G. Properties and Applications of Perovskites – Type Oxides, Dekker, M., ed.; New York, 1993.
- (4) J. P. Ribeiro, F. M. M. Borges, P. M. Pimentel, R. M. P. B. Oliveira, D. M. A. Melo, T. C. Bicudo, *Cerâmica* 57 (2011) 348-351.
- (5) Zhang Z, Verykios XE. **Appl Catal A** 1996;138:109–33.
- (6) Bradford 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 synthesized 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) WebElements. Praseodymium: the essentials. Disponível em: <<http://www.webelements.com/praseodymium/>>. 13-12-2012.

TITLE

INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF BARIUM PEROVSKITE $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ (X = 0.2 AND 0.4) BY THE PECHINI METHOD

ABSTRACT

Given the current environmental problems and aiming mitigate the impacts of pollutant emissions from the combustion reactions in the atmosphere, and knowing that materials with perovskite structure are potential catalysts for reducing these emissions. Materials with structures perovskites were synthesized by Pechini method, to produce homogeneous materials, single phase, crystalline and nanosized particle size for use in automotive catalysis. In this study, praseodymium cobaltate dope was intended to partly Barium in the proportion of 20 and 40 mol%

Praseodymium to replace. Through the Pechini method of synthesis is obtained via two polymeric resins, which were then calcined at temperatures of 700 ° C and 900 ° C for 4h to obtain powders. These techniques were characterized by thermogravimetric analysis, X-ray diffraction and scanning electron microscopy, they showed that the perovskite phase was obtained by both syntheses, but without partial substitution of barium.

Key-words: Pechini, influence, perovskite, synthesis, characterization.