

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES CRISTALOGRÁFICAS E MORFOLÓGICAS DA $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ QUANDO SINTETIZADA PELO MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO COMBINANDO EDTA – CITRATO

R. R. da SILVA¹, A. G. dos SANTOS¹, A. G. O. DANTAS¹, I. K. F. COSTA¹, M. F. LOBATO² e C. P. de SOUZA²

¹ Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Departamento de Agrotecnologia e Ciências Sociais

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: rayanebrasil@hotmail.com

RESUMO - Para a maioria das aplicações, a síntese controlada de alta pureza se faz necessária, para obter propriedades reprodutíveis dos materiais. Sendo a escolha do método de fundamental importância para um melhor controle da área superficial, tamanho de partículas e baixo grau de aglomeração. No intuito de obter um pó monofásico e comparar as propriedades a perovskita $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ foi sintetizada pelo método de complexação combinando EDTA – Citrato. Pós monofásicos de $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ foram obtidos com tamanho médio de cristalito por volta de 36,94 nm, área superficial de $6,48 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e isotermas do tipo II, com uma morfologia não uniforme com aglomerados de partículas foram obtidos quando sintetizado pelo método de complexação combinando EDTA - Citrato.

1. INTRODUÇÃO

O alto consumo de energia dos últimos anos vem despertando em muitos pesquisadores o interesse em buscar novas alternativas que substituam total ou parcialmente esses processos que estão proporcionando elevado custo energético. Uma das alternativas é a utilização de métodos de separação utilizando materiais cerâmicos permeáveis ao oxigênio já que apresenta baixo consumo. Por causa disto, o estudo de materiais cerâmicos tem tornado bastante atrativo.

O $\text{LaCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ é uma cerâmica do tipo perovskita que pode ser sintetizada por diferentes métodos, obtendo-se pós monofásicos onde é possível observar e analisar propriedades cristalográficas e morfológicas, características intrínsecas do material formado, o qual pode ser amplamente aplicado. Tal material cerâmico foi aplicado como percussores de catalisadores em conversão do metano em gás de síntese por uma reforma com CO_2 , como foi o estudado por Lima e Assaf (2007), bem como também na reação de oxidação de monóxido de carbono em CO_2 , visando suas propriedades catalíticas e a atividade dos materiais cerâmicos de estrutura perovskita (Santos *et al.*, 2014).

Lima e Assaf (2007) mostraram que a sintetização por precipitação descontínua, método relativamente simples, também dá origem a uma estrutura tipo perovskita cristalina com fase

cúbica, a qual se torna mais cristalina para tempos e temperaturas de calcinação maiores. Entretanto, neste trabalho estudaram as análises das propriedades cristalográficas e morfológicas a partir do método de síntese complexação combinando EDTA – Citrato.

2. EXPERIMENTAL

Pós de composição $\text{LaCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ foram sintetizados segundo na metodologia de síntese proposta por Santos *et al.* (2012) baseada no método de complexação combinando EDTA – Citrato, conforme descrito a seguir: quantidade apropriada de EDTA ácido foi diluída em hidróxido de amônia numa razão 1 g:10 mL e mantida sob agitação e aquecimento (30 - 40 °C) até obtenção de uma solução límpida, em seguida a solução contendo os elementos (La, Co e Ni) a base de nitratos e em proporções definidas estequiometricamente foi adicionada, por fim, o ácido cítrico foi adicionado e a temperatura controlada em cerca de 80 °C e o pH~11 até a formação do gel. Uma razão molar de EDTA ácido ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) e íons metálicos totais de 1:1,5:1 foi adotada para obtenção do material cerâmico do tipo perovskita. Em caso de precipitação, o pH da solução foi corrigido com adição de NH_4OH 25 %. O gel formado foi submetido a 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C durante 300 min, segundo Lima e Assaf (2007).

O pó obtido foi caracterizado por Difração de Raios-X (DRX) pelo método do pó (Difratômetro de Raios-X Shimadzu DRX - 6000), utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ e comprimento de onda λ igual a 1,5406 Å, a fim de identificar a fase cristalina. Foi realizado uma varredura na faixa 2θ de 20 a 80 graus em passos de 0,02 o e tempo de passo de 1 segundo na temperatura ambiente de 25 °C. A partir daí foi realizado um refinamento pelo método Rietveld (Young, 1995) e o software MAUD (Material Analysis using diffraction) versão 2.064 para determinação do tamanho médio de cristalito e outros parâmetros cristalográficos do material utilizando a carta padrão (nº: 150874-ICSD). Enquanto, a morfologia foi observada a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV) no microscópio Philips XL 30 ESEM.

As medidas de área superficial específica, diâmetro e volume de poro e a isoterma de adsorção dos pós foram obtidas por adsorção física de nitrogênio sobre o material, seguindo o modelo proposto por BET (Brunauer, Emmett e Teller). O método de BET considera o volume de nitrogênio adsorvido na superfície dos sólidos por interações físicas, a diversas pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido, a pressões de até 2 atm e pressões relativas (P/P_0) inferiores a 0,3 à baixa temperatura e pressão. Para a realização deste ensaio, foi utilizado um medidor de área específica Quanta Chrome NOVA-1200E “Surface and Poro Analyzer”, munido de software para determinação da área superficial específica. As amostras foram desgasificadas por 3 h a 300 °C para remover qualquer material fisissorvido no interior dos poros e na superfície do material. A área superficial e o tamanho médio das partículas foram determinados com base na relação geométrica dada na Equação 1.

$$D_{\text{BET}} = (6/S_{\text{BET}}) \cdot \rho \quad (1)$$

Na qual D_{BET} é o diâmetro médio de partícula, S_{BET} é a área superficial específica e ρ é a densidade teórica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios-X do material $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ juntamente com o refinamento da análise de estrutura obtidos a partir do método Rietveld. A fase foi também confirmada a partir da carta padrão n°: 150874-ICSD.

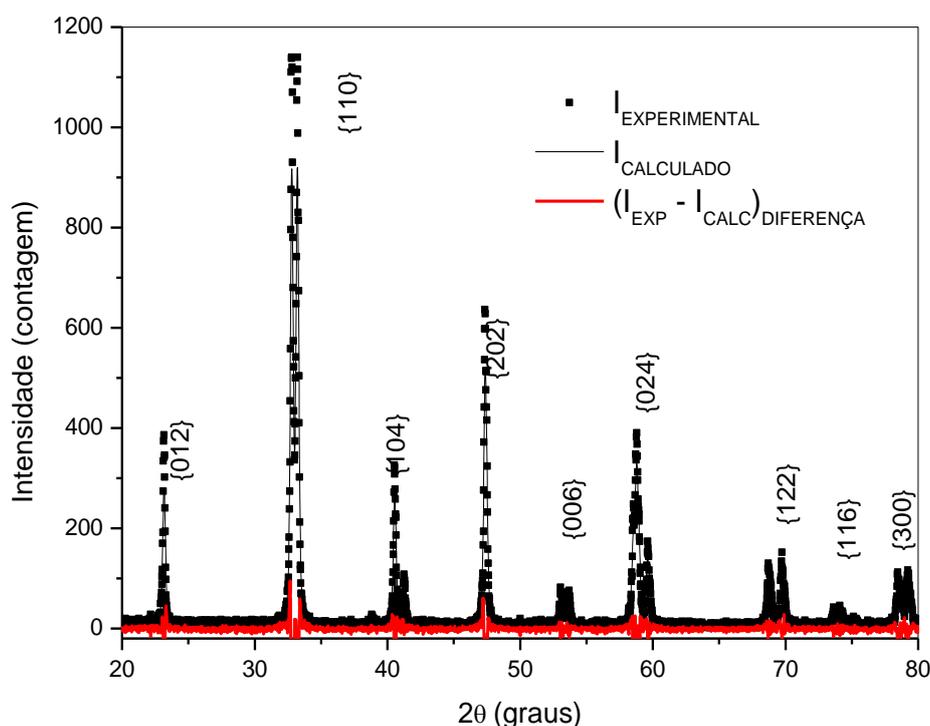


Figura 1 – Difratograma de raio-X do material $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$.

Conforme os resultados de difratometria de raios – X apresentado na Figura 1, a fase $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ foi formada a partir da rota metodológica adotada. A Tabela 1 apresenta os parâmetros de rede, volume de célula, densidade e tamanho meio de cristalito referente os material $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$.

A análise dos parâmetros de rede, célula unitária e densidade, apresentados na Tabela 1, revelam que os resultados encontrados a partir do refinamento pelo método de Rietveld estão coerentes com aqueles citados na literatura (Gopalakrishnan, 1976).

O ajuste obtido pelo refinamento realizado pode ser confirmado pelo valor encontrado para o parâmetro residual, S muito próximo da unidade, assegurando a confiabilidade dos valores obtidos pelo refinamento Rietveld.

Tabela 1- Parâmetros de rede, volume de célula, densidade e tamanho meio de cristalito referente os material $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ obtido a partir do método de complexação combinando EDTA - Citrato.

Estrutura cristalina	Romboédrica
Parâmetros de rede, Å	
a	5,457
b	5,457
c	13,121
α	90
β	90
γ	120
Volume de célula, Å ³	339,355
Densidade, g cm ⁻³	7,239
Tamanho médio de cristalito, nm	36,94
Parâmetro residual, S	1,36

A Figura 2 apresenta os resultados da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da perovsquita de composição $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$. A amostra passou por uma ampliação de 15000 x e (B) 30000x.

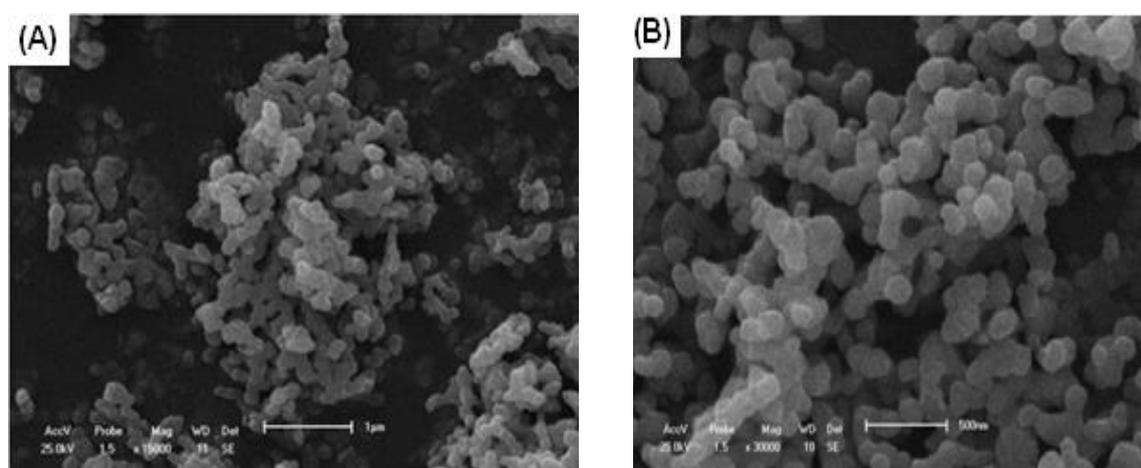


Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra (A) $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ obtida com base no método de complexação combinando EDTA-Citrato. Ampliação: (A) 15000 x e (B) 30000x.

A partir da microscopia, pode-se verificar que a amostra apresenta não uniformidade de partículas e aglomerados de partículas. Resultados estes, concordantes com a estrutura cristalina dos materiais apresentados pelos difratogramas de raios – X na Figura 1.

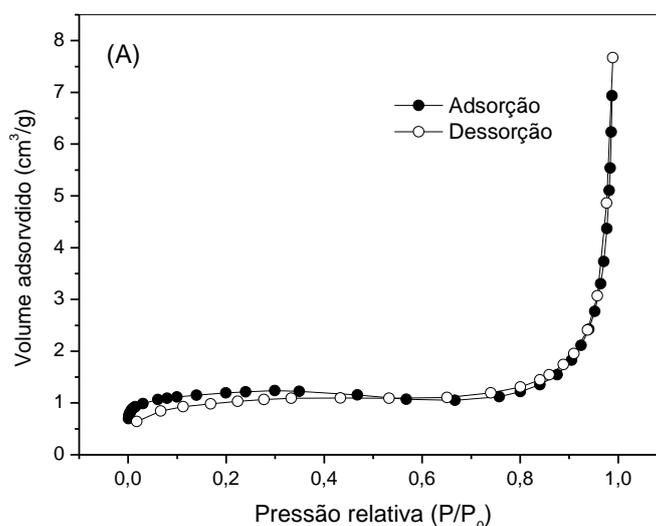
As propriedades texturais do material são dadas na Tabela 2, onde se observa a área superficial específica e o volume de poro da perovsquita $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$.

Tabela 2 – Propriedades texturais da perovskita $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$.

Propriedades	$\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$
Área específica (m^2g^{-1})	6,482
Volume de poro (cm^3g^{-1})	0,017
Diâmetro de poro (nm)	3,214

A perovskita $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizada pelo método de complexação combinando EDTA - Citrato, apresenta uma área específica ($6,48 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) maior quando comparada com Lima e Assaf (2007) que apresentaram em seu trabalho uma área superficial de aproximadamente $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ quando sintetizado pelo método descontínuo. Adicionalmente, a perovskita de composição $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ apresenta uma área superficial maior quando comparada com outras perovskitas compostas de lantânio e níquel, tais como: as de composição LaCoO_3 e $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$, $0,8$ e $2,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ respectivamente, apresentados por Araujo *et al.* (2005) partindo da síntese pelo método de decomposição térmica.

A Figura 3 ilustra as Isotermas de fisissorção de nitrogênio referente a perovskita $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$, sintetizadas e calcinadas a partir das condições: pH ~ 11 , e calcinação a 950 e 800 $^\circ\text{C}$ por 300 min com taxa de aquecimento de 2 $^\circ\text{Cmin}^{-1}$.


 Figura 3 - Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio da $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$.

Conforme a Figura 3, a perovskita apresenta isotermas do tipo II (Ciola, 1981). Este tipo de isotermas é encontrado quando a adsorção ocorre em materiais não-porosos ou que apresentem poros de grande diâmetro. Resultados estes concordantes com os apresentados na análise de morfologia do material. As isotermas apresentam duas regiões distintas, o processo inicial de adsorção ocorre em monocamada a baixas pressões, seguido de um ponto de inflexão ou joelho

correspondente a cobertura completa da primeira camada. Com o aumento da pressão relativa, o sólido fica completamente coberto de diversas camadas ocorrendo à saturação tendendo ao infinito.

4. CONCLUSÕES

Pós monofásicos de $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ com o tamanho médio de cristalito de 36,94 nm, área superficial $6,48 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e isotermas do tipo II, com uma morfologia não uniforme com aglomerados de partículas foram obtidos quando sintetizado pelo método de complexação combinando EDTA - Citrato.

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal Rural do Semi-Árido/Laboratório de Química Geral (UFERSA/LQG), a Universidade Federal do Rio Grande do Norte/Laboratório de Materiais Nanoestruturas e Reatores Catalíticos (UFRN/LTR), ao Programa da ANP/PRH 56/UFERSA e a Universidade Estadual do Rio Grande do Norte/Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas (UERN/LEMOp).

REFERÊNCIAS

ARAUJO, G. C.; LIMA, S.; RANGEL, M. C.; PAROLA, V.; PENA, M. A.; FIERRO, G. J. L. Characterization of precursors and reactivity of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ for the partial oxidation of methane, *Catalysis Today*, 107–108, 906–912, 2005.

CIOLA, R. *Fundamentos da catalise*, Sao Paulo: Ed. Moderna : Ed. da universidade de São Paulo, 1981.

GOPALAKRISHNAN, J. Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Madras, Private Communication, *Anorg. Allg. Chem.*, v. 424, p. 155, 1976.

LIMA, S.M.; ASSAF, J.M. Síntese e caracterização de perovskita $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ como precursores de catalisadores para a conversão do metano a gás de síntese pela reforma com *Quim. Nova*, v. 30, p. 298-303, 2007.

SANTOS, A. G.; SOUZA, C. P. de. Utilização do método Rietveld para a avaliação paramétrica da síntese de materiais cerâmicos do tipo perovskita; *COBEQ*, ISSN, 2178 – 3659, 10025 – 10032, 2012.

SANTOS, A. G; MADJID, A.; PATOUT, L.; SOUSA, C. P. de, $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{SrFe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ Ceramic Materials: Structural and Catalytic Reactivity under CO Stream, *Catalysts*, v. 4, p. 77-88, 2014.

YOUNG, R.A., *The Rietveld Method*, New York, Editora: Oxford University Press Inc., 1995.