

# SÍNTESE DE $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO VIA MEIO OXALATO

J. S. de OLIVEIRA<sup>1</sup>, A. B. VITAL<sup>1</sup>, A. L. LOPES-MORIYAMA<sup>1</sup>, C. P de SOUZA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal Do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: joysoliveira@outlook.com

**RESUMO** – O óxido cerâmico  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  foi obtido utilizando a metodologia de coprecipitação via oxalato. A relação ácido oxálico, oxalato de amônio e nitrato de lantânio e cério usada foi de 1:1:1:1, o pH 10 foi mantido durante a síntese através da adição de trietilamina. Para a caracterização, a amostra foi submetida às análises de DRX, MEV com mapeamento EDS e cálculo do tamanho do cristalito pela equação de Scherrer. As análises realizadas mostraram que o cerato de lantânio foi formado em sua forma pura, cúbica, sem interferência de óxidos indesejados e o tamanho médio de cristalito calculado foi de 34,12 nm. O rendimento calculado para a reação a partir da massa teórica estimada foi de 94,5%.

## 1. INTRODUÇÃO

A estrutura pirocloro com fórmula simplificada  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$ , onde A e B são metais, X contém  $\text{O}^{2-}$  e Y pode conter  $\text{OH}^-$  representa uma família de minerais com importantes aplicações tecnológicas. As estruturas complexas dos óxidos cerâmicos possuem propriedades como alta estabilidade química, alta resistência térmica e condutividade eletrônica e iônica que revelam seu alto potencial. Segundo Freitas (2016) tais óxidos apresentando elementos terras raras nos sítios A e B carregam combinações de propriedades especiais desses elementos que justificam os estudos nessa área em busca de melhorias dessas propriedades.

Os defeitos podem alterar a estabilidade termodinâmica dos materiais e controlar muitas de suas propriedades físicas, químicas e eletrônicas (Reynolds *et. al.* 2012). Os defeitos nas estruturas dos materiais podem ser formados a fim de obter propriedades específicas para as aplicações. De acordo com Besikiotis, 2012, as vacâncias de oxigênio presentes nas estruturas perovskitas, fluoritas e pirocloros são fundamentais para a condutividade iônica desses óxidos.

O  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  é apresentado em vários estudos recentes como um material de grande aplicação nas áreas de permeação de gases (Park, 2015), células a combustível (Tao, 2011; Ling, 2013) e barreiras térmicas para aplicações em altas temperaturas (Zhu, 2016).

O presente trabalho tem como objetivo obter a fase pura do óxido  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ , utilizando como metodologia de síntese a reação de coprecipitação via meio oxalato. As técnicas de caracterização difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) e o cálculo do tamanho do cristalito pela equação de Scherrer foram utilizadas para avaliar a formação desse óxido.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Reação de Coprecipitação Via Meio Oxalato

A síntese do material foi realizada no Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Reatores Catalíticos (LAMNRC) no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFRN. O  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  foi sintetizado pela reação de coprecipitação via meio oxalato. Um esquema simplificado das etapas realizadas durante a síntese pode ser observado na figura 1

Figura 1 - esquema simplificado da reação de coprecipitação.



Para a preparação das soluções, as massas dos reagentes nitrato de lantânio ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de cério ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), ácido oxálico dihidratado ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), oxalato de amônio monohidratado ( $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) foram pesadas separadamente em quatro béqueres. As massas foram calculadas seguindo a relação molar fixa de 1:1:1 entre os reagentes. Após a pesagem foi adicionando 100 ml de água deionizada em cada béquer. Para a solução dos íons, os nitratos foram deixados sob agitação até a dissolução completa, depois foram misturados e deixados sob agitação, a seguir a solução foi transferida para um balão de 500 ml e o volume foi completado com água deionizada. A solução de ácido oxálico com oxalato de amônio foi obtida de maneira análoga.

A reação de coprecipitação foi realizada utilizando um sistema composto pelo reator de mistura em vidro borossilicato com agitação controlada. Um volume de água deionizada foi adicionado, sendo necessário ao sistema de agitação. As soluções preparadas dos íons e dos agentes precipitantes foram gotejadas simultaneamente no reator sob agitação contínua e temperatura ambiente. O pH da reação foi controlado através do gotejamento de trietilamina. Ao final da reação a solução com o material precipitado de coloração branca foi transferido para um erlenmeyer e mantido em repouso, onde ocorreu a decantação natural do precipitado.

Após o repouso o precipitado foi filtrado utilizando um sistema de bomba a vácuo, kitassato, funil de Büchner e papel de filtro e lavado com água deionizada no mesmo sistema até atingir um pH ótimo. O material sólido foi coletado e levado para secagem em estufa por até 24 horas. O tratamento térmico foi realizado em duas etapas a pré-calcinação e calcinação realizados entre as temperaturas de 230°C e 1000°C.

### 2.2. Caracterizações

Após o tratamento térmico o pó final obtido foi caracterizado através das técnicas de: Difração de Raios-X - DRX, utilizando o difratômetro de raios-x Shimadzu XRD-7000, empregando radiação  $\text{K}\alpha$  do cobre (Cu), voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA, intervalo de medida, em  $2\theta$ , de 5 a 80°, com um passo de 0,02° e tempo de passo de 0,24 segundo. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, através do microscópio de varredura Hitachi Tabletop Microscope TM-3000. Nesse mesmo equipamento, tendo um detector de varredura

acoplado ao MEV, foi realizada a Espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS). Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). O cálculo do tamanho do cristalito ( $D_{hkl}$ ) foi obtido através da Equação de Scherrer (Eq. 1).

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

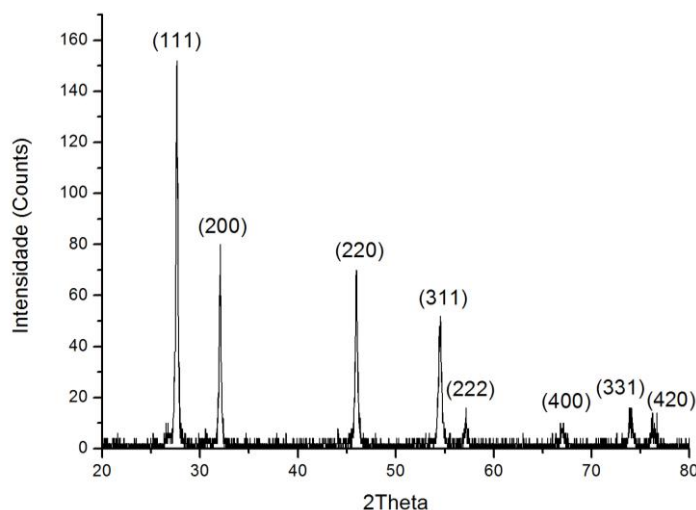
Os parâmetros utilizados para realizar os cálculos foram obtidos através da análise de DRX. A radiação eletromagnética utilizada foi a do cobre, cujo comprimento de onda é  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ . Usou-se  $K = 0,9$  devido à estrutura do material ser fluorita cúbica (TINWALA *et al.*, 2016).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese do material foi realizada segundo a metodologia descrita acima, onde os cálculos dos reagentes utilizados foram realizados para a obtenção de uma massa teórica de 3,0g do óxido puro. A massa de pó produzida foi de 2,8350g, indicando um rendimento de 94,5%. O qual pode ser considerado um resultado satisfatório.

O difratograma do  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ , calcinado a  $1000^\circ$  por 300 minutos pode ser visto na figura 2. O gráfico apresenta os picos com os seus índices de Müller, os quais foram obtidos através do software X'Pert High Score Plus. O difratograma da amostra produzida foi comparado com o padrão para o  $\text{Ce}_{1,66}$  através do banco de dados presente no software.

Figura 2 – Difratograma do  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ .



A análise DRX foi realizada a fim de analisar a cristalinidade do material. Os planos cristalográficos de maiores intensidades foram observados nas posições  $2\theta$  próximos a  $27,6^\circ$ ;  $32^\circ$ ;  $46$  e  $54,5^\circ$ . Em estudos similares de síntese do  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  pelo método de coprecipitação, Tinwala (2014; 2016) obteve difratogramas que apresentaram picos semelhantes para o  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  calcinado a  $900^\circ\text{C}$  por 3 horas e a  $800^\circ$  por 3 horas, respectivamente. Observando que o óxido formado é monofásico sem a presença de óxido de Lantânio ou de Cério indesejados.

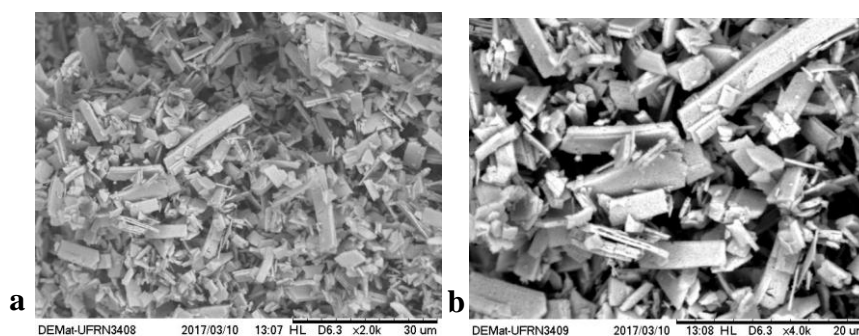
O tamanho do cristalito médio igual a 34nm foi calculado utilizando os parâmetros dos picos com intensidade relativa maior do que 10%. Desse modo, os picos referentes aos índices de Müller 222, 400, 331, 420 não foram utilizados no cálculo do tamanho do cristalito, pois pela definição da equação de Scherrer somente os picos com intensidade maior que 10% em relação ao maior pico podem ser utilizados no cálculo. Em seus trabalhos, Tinwala (2014; 2016) também realizou o cálculo do tamanho do cristalito pela equação de Scherrer, obtendo os valores de 28nm e 16nm, respectivamente. A diferença entre os valores obtidos sugere a grande influência da metodologia utilizada na produção do material, tendo em vista que cada autor utilizou mecanismos diferentes para realizar a metodologia de coprecipitação.

Tabela 1 – Cálculo do tamanho do cristalito pela equação de Scherrer

nº	Int. Rel. (%)	Índices de Müller	Tamanho do cristalito (nm)
1	100	111	49
2	28,17	200	34
3	39,91	220	30
4	23,98	311	23
5	3,13	222	16
6	2,81	400	8
7	4,54	331	17
8	3,38	420	49
<b>Tamanho médio do Cristalito (nm)</b>			<b>34</b>

As imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura para o  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  podem ser observadas na figura 3. Devido à baixa resolução do equipamento, podemos ver apenas que o pó se aglomerou no formato de placas irregulares. Freitas (2016) sintetizou o  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  puro, utilizando a metodologia EDTA-Citrato e submeteu aos tratamentos térmicos nas mesmas temperaturas utilizadas nesse trabalho (pré-calcinação a 230°C e calcinação a 1000°C). Ao comparar essas imagens com as obtidas no trabalho de Freitas (2016), utilizando o mesmo aumento (2000x), podemos ver que o material também se apresenta aglomerado, porém com um tamanho muito menor, não sendo possível encontrar uma morfologia definida. Possivelmente uma consequência da diferença entre a metodologia de síntese utilizada.

Figura 3 – Imagens de MEV do  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  com os aumentos de (a) 2000x (b) 4000x

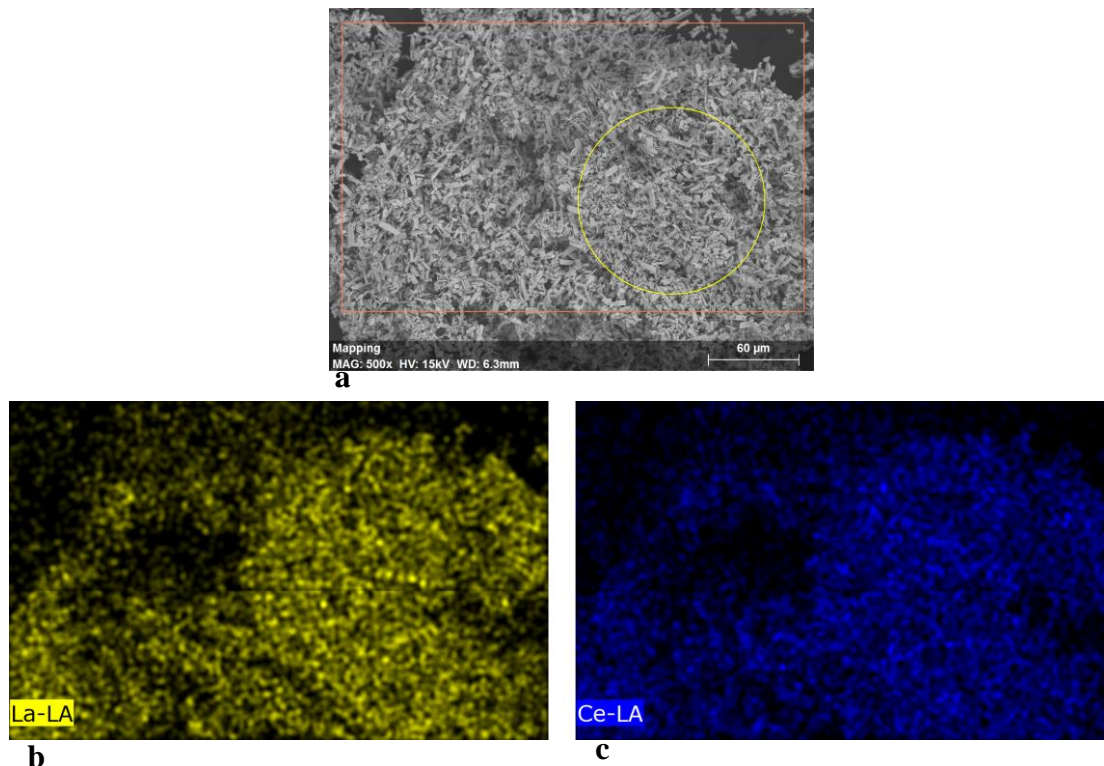


Na figura 4 é mostrado o mapeamento realizado através da técnica de Espectrometria de energia dispersiva de raios-X – EDS. Na figura 4.a é mostrada a região da amostra escolhida para realizar a microanálise e nas figuras 4.b e 4.c mostram o mapeamento dos elementos La (coloração amarela) e Ce (coloração azul). Observando as imagens b e c, é possível observar que a



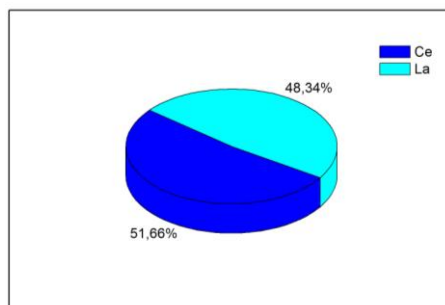
dispersão dos átomos é uniforme na região mapeada, sendo um resultado esperado para o  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ .

Figura 4 – Mapeamento EDS (a) região da amostra selecionada (b) região do lantânio (c) região do Cério



Na análise de EDS é possível obter a quantificação em proporção atômica dos átomos presentes no material. Na figura 5 pode-se conferir o gráfico obtido a partir dessa quantificação. Percebe-se que a proporção entre os átomos é semelhante à esperada em relação aos coeficientes estequiométricos (50% La e 50% Ce).

Figura 5 – Gráfico da proporção atômica La/Ce.



## 4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos ao longo do trabalho, pode-se concluir que o  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  produzido se encontra de forma pura e monofásica, indicando que a metodologia de síntese pela reação de coprecipitação via meio oxalato é eficaz para a produção desse material.

Conclui-se que esse método de síntese apresenta como vantagem a facilidade na realização de cada etapa independente e o alto rendimento observado (94,5%).

## 5. NOMENCLATURA

$D_{hkl}$  – diâmetro médio das partículas;  $\theta$  – ângulo de difração;  $\beta$  – largura na metade da altura do pico de difração;  $K$  – fator de forma do cristal;  $\lambda$  – comprimento de onda da radiação eletromagnética.

## 6. REFERÊNCIAS

- BESIKIOTIS, V.; KNEE, C. S.; AHMED, I.; HAUGSRUD, R.; NORBY, T. Crystal structure, hydration and ionic conductivity of the inherently oxygen-deficient  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ . *Solid State Ionics*, v. 228, p. 1–7, 2012.
- FREITAS, M. F. Síntese de pós  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  e  $\text{xCuO/La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  para aplicação catalítica na oxidação do monóxido de carbono. 2016, 54f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- LING, Y.; CHENA J.; WANGA, Z.; XIA, C.; PENG, R.; LU, Y.; New ionic diffusion strategy to fabricate proton- conducting solid oxide fuel cells based on a stable  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  electrolyte. *Inter. J. of Hydrogen Energy*, v. 38, p. 7430-7437, 2013.
- PARK, J.; JUNG, M. Preparation and Permeation of  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  Membrane. *J. of the Korean Ceramic Society*. v. 52, n. 4, p. 269-272, 2015.
- REYNOLDS, E.; BLANCHARD, P. E. R.; ZHOU, Q.; KENNEDY, B. J. Structural and spectroscopic studies of  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ : Disordered fluorite versus pyrochlore structure. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 85, n. 13, p. 1-5, 2012.
- TAO, Z.; BI, L.; FANG, S.; LIU, W. A stable  $\text{La}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ce}_2\text{O}_{7-x}$  as the electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *J. of Power Sources*, v. 196, p. 5840–5843, 2011.
- TINWALA, H.; SHAH, D. V.; MENGHANI, J.; PATI, R. Synthesis of  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  Nanoparticles by Co-Precipitation Method and Its Characterization. *J. of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 14, p. 6072–6076, 2014.
- TINWALA, H.; SHAH, P.; SIDDHAPARA, K.; SHAH, D. V.; MENGHANI, J. Investigation of ionic conductivity of lanthanum cerium oxide nano crystalline powder synthesized by co precipitation method. *J. of Crystal Growth*, v. 452, p. 54-56, 2016.
- ZHU, Z.; LIU, B.; SHEN, J.; LOU, Y.; JI, Y.  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ : a promising proton ceramic conductor in hydrogen economy. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 659, p.232-239, 2016.