

ESTUDO COMPARATIVO DOS PÓS $\text{BaCeO}_3/\text{BaPrO}_3$ OBTIDOS PELO MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO 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 – Os materiais cerâmicos tem apresentado grande diversidade em aplicações, bem como em sua sintetização. No presente trabalho foram sintetizadas as perovsquitas BaCeO_3 e BaPrO_3 baseada no método de complexação combinando EDTA–Citrato. Os pós obtidos foram tratados em condições térmicas distintas, a fim de avaliar a obtenção da fase e as propriedades cristalográficas e morfológicas. Para tais fins, os pós foram caracterizados por difração de raios-x e seu refinamento através do método Rietveld adotando o programa MAUD. A partir das análises dos materiais a fase desejada foi formada, mas com impurezas, possivelmente o carbonato de bário e/ou óxido de cério. Uma morfologia não uniforme com aglomerados de partículas foi apresentada pelos pós. Em relação às condições térmicas, houve o aumento do tamanho de cristalito em função do aumento da temperatura, tendo o BaCeO_3 apresentado menor tamanho de cristalito comparado com o BaPrO_3 .

1. INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos apresentam uma grande diversidade em aplicações, em particular a perovsquta de composição BaCeO_3 . O trabalho de Tao *et al.* (2010), os materiais foram sintetizados pelo processo de reação de estado sólido. Segundo os autores, tais materiais apresentavam estrutura monofásica e estabilidade química quando testados na presença de 3% de CO_2 à temperatura de 700°C durante 3h. O BaCeO_3 também foi sintetizado por Yang *et al.* (2010), mas através do método citrato baseado na literatura de Lee *et al.* (2003) e foi testado como suporte catalítico de rutênio na síntese de amônia. Conforme as análises, o BaCeO_3 revelou uma área superficial de 6 m²/g, composta por grãos finos e o tamanho da partícula de 97 nm comprovada pela equação de Scherrer mostrado no trabalho de Yang *et al.* (2010). Tal perovsquta foi também obtida a partir de síntese via Pechini tem sido mostrado (Osman *et al.*, 2010), Sol-gel por Feng *et al.* (2009) e o método de mistura de óxidos Kofenstein *et al.* (2010). Dentro deste contexto, pode-se observar modificações nos diversos métodos empregados de sínteses, e conseqüentemente alterações em suas propriedades.

No presente trabalho sintetizou-se o BaCeO_3 , bem como a substituição do cério pelo praseodímio no sítio B da perovsquta ABO_3 afim de obter-se a binária BaPrO_3 a partir da metodologia proposta por

Santos *et al.* (2012), baseada no método de complexação combinando EDTA–Citrato. Fez-se ainda uma análise dos materiais variando o tratamento térmico dos materiais cerâmicos em duas temperaturas distintas (950°C e 1100°C).

2. METODOLOGIA

Os pós de BaCeO_3 e BaPrO_3 foram sintetizados a partir da metodologia proposta por Santos *et al.* (2012), baseada no método de complexação combinando EDTA–Citrato. Tal método envolve a reação de complexação de íons metálicos, que utiliza como agentes complexantes o ácido etilenodiaminotetracético e o ácido cítrico. São feitas alterações com as condições de temperatura, pH e as concentrações dos reagentes, onde por um aquecimento controlado ocorre a eliminação de líquidos presentes na solução e depois esta é precipitada até chegar a um aspecto de gel. E para finalizar o processo, a solução precipitada é levada para o tratamento térmico de calcinação onde há a formação do material cristalino (Moriyama, 2011).

Os reagentes a base de nitrato de bário, nitrato de cério e praseodímio, EDTA ácido, ácido cítrico (todos da fabricante Sigma/Aldrick) e hidróxido de amônio (Fluka) foram utilizados na síntese do material BaCeO_3 e do BaPrO_3 substituindo o nitrato de cério por nitrato de praseodímio. A 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 1,0:1,5:1,0 e pH igual a 10 foi-se adotada para obtenção de uma solução em forma de gel. Posteriormente, submete-se o gel em duas condições distintas para tratamento térmico: 500°C por 180 min com taxa de aquecimento de 5°Cmin⁻¹ e 950°C por 300 min com taxa de aquecimento de 5°Cmin⁻¹ e 230°C por 180 min com taxa de aquecimento de 5°Cmin⁻¹ e 1100°C por 300 min com taxa de aquecimento de 5°Cmin⁻¹. Neste estudo, não houve controle de resfriamento durante o tratamento térmico adotado. Conforme mostra a Figura 1, apresenta um fluxograma da metodologia de síntese do material BaCeO_3 , sendo utilizado o mesmo método para a síntese do BaPrO_3 .

Após obter-se os pós, os mesmos foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX) pelo método do pó (Difratômetro de Raios-X Rigaku Mini Flex II), utilizando radiação Cu K α e comprimento de onda λ igual a 1,5406 Å e 2 θ (20°-80°). A partir dos difratogramas realizou-se um refinamento pelo método Rietveld (Young, 1995) através do programa Material Analysis Using Diffraction versão 2.064 (MAUD). As análises da morfologia dos materiais fez-se a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), num microscópio modelo SSX-550(Shimadzu).

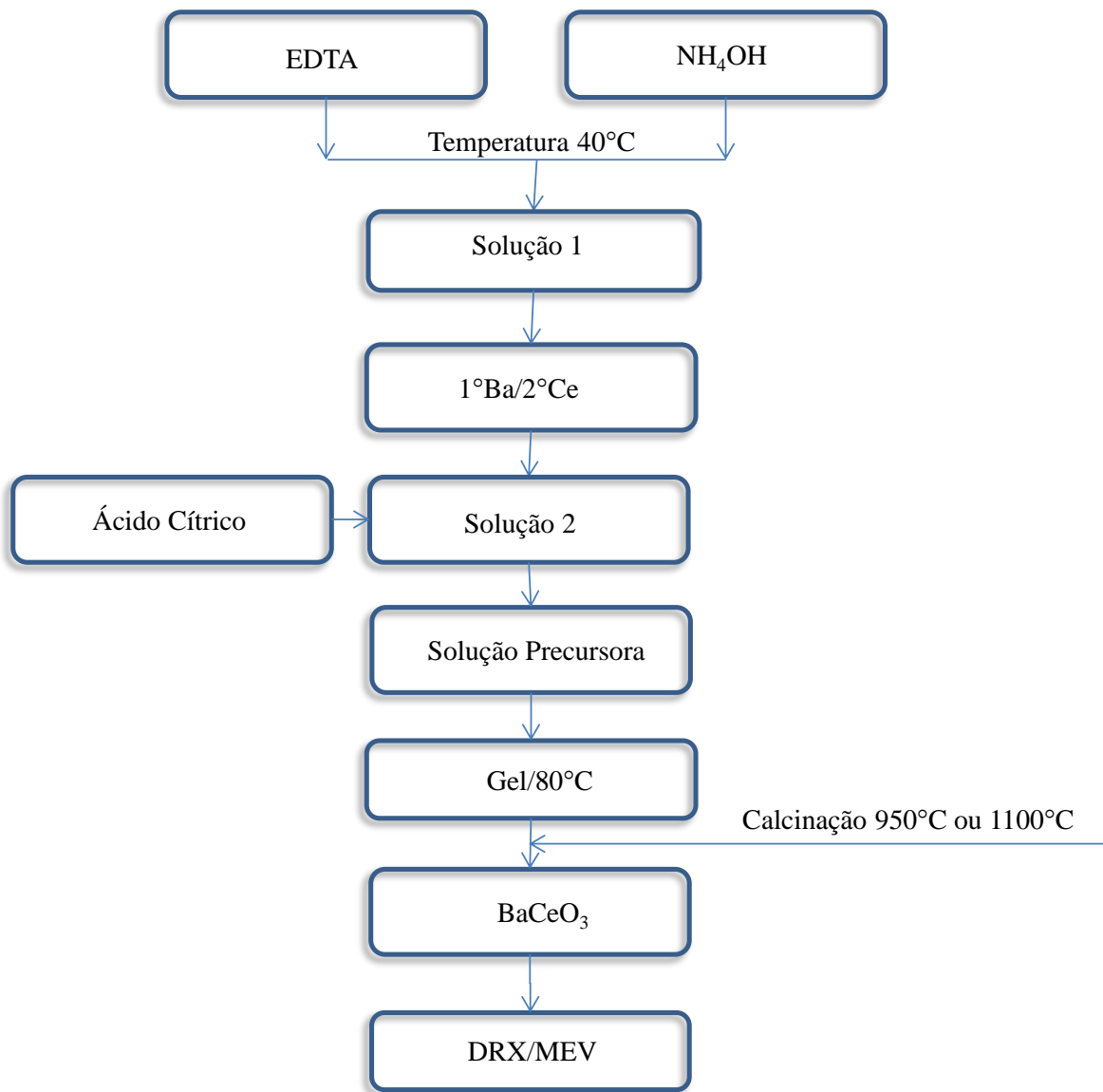


Figura 1 – Metodologia de complexação EDTA-Citrato para síntese do BaCeO₃.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme mostra a Figura 2, apresenta os difratogramas de raios X e as microscopias eletrônicas de varredura, respectivamente do BaCeO₃ e BaPrO₃ obtido em temperatura de calcinação de 950 °C e 1100°C durante 300 min sem controle de resfriamento.

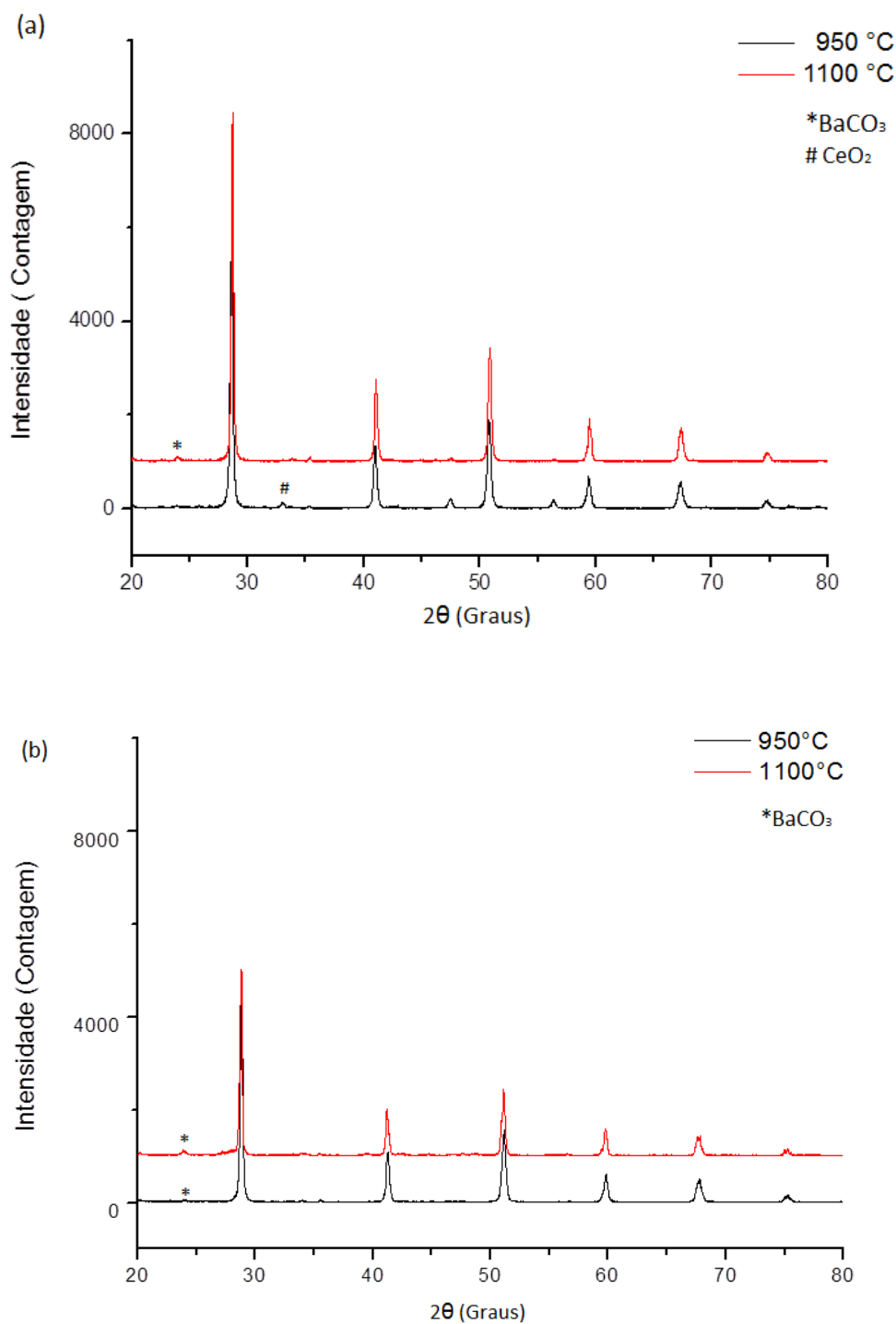


Figura 2 – Difratomogramas de raios X dos materiais calcinados a 950 °C e 1100 °C durante 300 min sem controle de resfriamento: (a) BaCeO_3 e (b) BaPrO_3 .

Conforme os difratogramas apresentados na Figura 2, as fases (BaCeO_3 e BaPrO_3) foram formadas independentemente do tratamento térmico adotado, conforme carta padrão (ICSD – 79001). Mas em todas as amostras sintetizadas, obtêm-se pós não monofásicos. Quando calcinados a 950°C , observam-se a presença de fases secundárias (carbonato de bário e óxido de cério), que segundo Xu *et al.* (2013) a fase perovskita começa a aparecer já à 300°C coexistindo com BaCO_3 e CeO_2 . O trabalho de Zhu *et al.* (2006) mostrou que em temperaturas de calcinação de cerca de 900°C pode haver traços de óxido de cério (CeO_2) e de acordo com Lee *et al.* (2003) o carbonato de bário somente é eliminado em temperaturas acima de 1100°C . Entretanto, quando as binárias BaCeO_3 e BaPrO_3 foram calcinadas a 1100°C somente uma pequena quantidade de carbonato, cerca de 2%, confirmada pela carta padrão (ICSD – 166091). Finalmente, observa-se que, conforme a condição de tratamento térmico adotada, com o aumento da temperatura de calcinação, a fase perovskita começa a aparecer em sua forma pura.

Ainda segundo o refinamento pelo método de Rietveld utilizando o programa MAUD e os difratogramas pôde-se confirmar a estrutura cristalina ortorrômbica das perovskitas (grupo espacial pmcn). Resultados corroborantes com o trabalho apresentado por Koferstein *et al.* (2010) e Ketzial *et al.* (2013). Com relação ao tamanho de cristalito os pós calcinados a 950°C são de aproximadamente de 133 nm. Observa-se ainda um aumento no tamanho de cristalino quando a temperatura de calcinação dos pós foi aumentada para 1100°C , provavelmente devido ao início do processo de sinterização dos mesmo, mas na mesma ordem de grandeza que os apresentados por Koferstein *et al.* (2010) e Bassano *et al.* (2009) quando sintetizados por diferentes métodos de síntese (160-163 nm). A partir de uma análise comparativa com relação ao tamanho de cristalito dos pós BaCeO_3 e BaPrO_3 praticamente, não houve variação significativa ao substituir o cério pelo praseodímio.

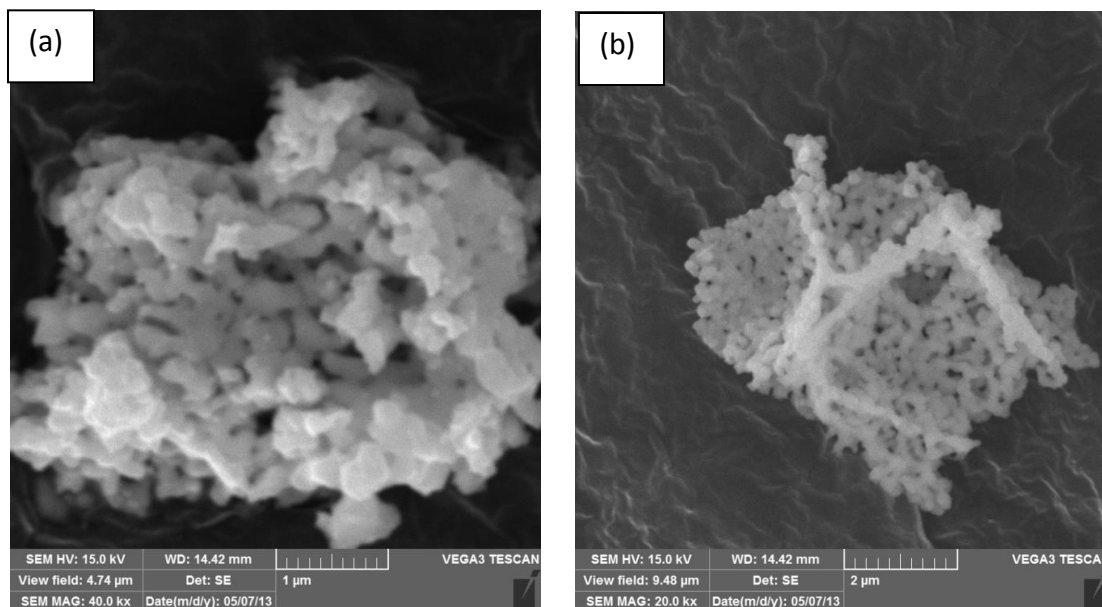


Figura 3 – Micrografia eletrônica de varredura dos pós BaCeO_3 e BaPrO_3 , a temperatura de calcinação de 950°C : (a) BaCeO_3 e (b) BaPrO_3 , Zoom: 40.000 e 20.000 X, respectivamente.

Observar-se a partir das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, apresentadas conforme a Figura 3, os pós da perovsquita BaCeO_3 , bem como a BaPrO_3 formam aglomerados e apresentam ainda uma morfologia esférica irregular, em escala manométrica. Não demonstrando nenhuma alteração morfológica significativa com a substituição do cério pelo praseodímio no sítio B da perovsquita (ABO_3). Tais microscopias são representativas para ambas as condições de temperatura estudadas.

4. CONCLUSÃO

Pós não monofásicos de BaCeO_3 e BaPrO_3 foram obtidos a partir do método de síntese proposto, mas, com o aumento da temperatura de calcinação, a fase perovsquita começa a aparecer em sua forma pura. Quando se comparou o tamanho de cristalito dos pós, praticamente não há variação significativa ao substituir o cério pelo praseodímio, cerca de 133 nm, mesma ordem de grandeza quando sintetizados por diferentes métodos de síntese (160-163 nm). Com relação a morfologia dos pós, aglomerados de partículas com formato esférico irregular, em escala manométrica são observados, mas sem nenhuma alteração morfológica significativa com a substituição do cério pelo praseodímio no sítio B da perovsquita.

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

- BASSANO, A. Synthesis of Y-doped BaCeO_3 nanopowders by a modified solid-state process and conductivity of dense fine-grained ceramics. *Solid State Ionics*, v. 180, p. 168-174, 2009.
- FENG, Q., MAA, X.H., YANA, Q.Z., GEA, C.C., Preparation of soft-agglomerated nano-sized ceramic powders by sol-gel combustion process, *Materials Science and Engineering B*, v. 162, p. 53-58, 2009.
- KETZIEL, J. S. S. J.; RADHIKA, DEVI; NESARAJ, A. S. Low temperature preparation and physical characterization of doped BaCeO_3 nanoparticles by chemical precipitation. *International Journal of Industrial Chemistry*, v. 4, p. 1-13, 2013.
- KÖFERSTEIN, R., JÄGER, L., EBBINGHAUS, S.G., Sintering of a fine-grained BaCeO_3 powder obtained from a co-precipitation method, *J. Mater. Sci.*, v. 45, p. 6521-6527, 2010.
- LEE, D.W., WON, J.H., SHIM, K.B., Low temperature synthesis of BaCeO_3 nano powders by the citrate process, *Mater. Lett.*, v. 57, p. 3346-3351, 2003.
- MORIYAMA, A.L.L., Síntese e caracterização de tungstatos de cério e estrôncio para fins catalíticos, 2011. 83f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.

OSMAN, N., TALIB, I.A., HAMID, H.A., Sintering of a fine-grained BaCeO₃ powder obtained from a co-precipitation method, *Ionics*, v. 16, p. 561–569, 2010.

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.

TAO, Z., ZHU, Z., WANG, H., LIU, W., A stable BaCeO₃ based proton conductor for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, v. 195, p. 3481–3484, 2010.

XU, J-H., XIANG, J., DING, H., YU, T-Q., LI, J-L., LI, Z-G., YANG, Y-W., SHAO, X-L., Synthesis and electrical properties of BaCeO₃-based proton conductors by calcinations of metal-polyvinyl alcohol gel, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 551, p. 333 – 337, 2013.

YANG, X.-L., ZHANG, W.-Q., XIA, C.-G., XIONG, X.-M., MU, X.-Y., HU, B., Low temperature ruthenium catalyst for ammonia synthesis supported on BaCeO₃ nanocrystals, *Catal. Commun.* v. 11, p. 867–870, 2010.

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

ZHU, X.; CONG, Y.; YANG, W. Oxygen permeability and structural stability of BaCe_{0,15}Fe_{0,85}O_{3-δ} membranes. *Journal of Membran Science*, v. 283, p. 38-44, 2006.