

Obtenção e caracterização de óxidos mistos do tipo perovskita SrMO_3 (M = Fe, Ni e Co)

Synthesis and characterization of SrMO_3 (M: Fe, Ni, Co) perovskite-type oxides

Juliana Bertoldi

jjbertoldi@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil.

Karina Tamião de Campos Roseno

ktamiao@gmail.com

Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, São Paulo, Brasil.

Rodrigo Brackmann

rodrigobrackmann@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é a síntese e caracterização de óxidos do tipo perovskita SrMO_3 (M: Fe, Ni, Co) pelo método de Pechini adaptado. Os resultados obtidos pela difratometria de raios X demonstraram que dentre os três catalisadores sintetizados, a amostra SrFeO_3 apresentou maior seletividade para a fase perovskita, enquanto que SrCoO_3 apresentou a fase cristalina de carbonato de estrôncio (SrCO_3) como mais abundante e a amostra SrNiO_3 , além da perovskita, apresentou também óxido de níquel em sua composição. Em conclusão, a formação do carbonato de estrôncio é resultado da reatividade de metais alcalinos terrosos com CO_2 , o que dificulta a obtenção das fases perovskitas de forma pura. O aumento da temperatura de calcinação levou a uma maior abundância de fases perovskitas, com menor incidência de fases secundárias. No entanto, altas temperaturas de calcinação diminuem a área superficial do catalisador devido à sinterização dos cristais, fenômeno que não favorece a maioria das reações catalíticas.

PALAVRAS-CHAVE: Catálise heterogênea. Método de Pechini adaptado. Perovskitas.

ABSTRACT

The major purpose of this paper is the synthesis of SrMO_3 (M: Fe, Ni, Co) perovskites by an adapted Pechini's method. The results obtained by XRD demonstrated that among the synthesized catalysts, SrFeO_3 showed higher selectivity to the initially intended perovskite phase, while SrCoO_3 presented strontium carbonate (SrCO_3) as the most abundant crystalline phase and for SrNiO_3 , besides the perovskite phase, nickel oxide was also formed. In conclusion, the formation of strontium carbonate is a result of the reactivity of alkaline-earth metals with carbon dioxide (CO_2), which makes difficult the obtention of the intended perovskite phases. Higher calcination temperatures induced a higher abundance of perovskite phases, with lower incidence of secondary phases. However, high calcination temperatures decrease the surface area of the catalysts due to the crystals sintering, a phenomenon that does not favor most of the catalytic reactions.

KEYWORDS: Heterogeneous catalysis. Adapted Pechini method. Perovskites.

Recebido: 09 fev. 2016.

Aprovado: 12 mar. 2016.

Direito autoral:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

A busca por formas de energia limpa e renovável vem desencadeando inúmeras pesquisas nesta área, sendo uma delas o emprego de óxidos do tipo perovskita na reação de oxidação parcial do metano. O produto desta reação é denominado gás de síntese, composto por gás hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO), que são matérias-primas para produção de combustíveis sintéticos a partir da reação de Fischer-Tropsch, além de outros compostos (SOUZA, 2017).

Devido às perovskitas possuírem propriedades catalíticas e serem estáveis em temperaturas elevadas, estas são empregadas como agentes catalíticos. Em geral, possuem fórmula química ABO_3 , onde A corresponde a um cátion, que pode ser um metal alcalino, alcalino-terroso ou ainda lantanídeo, e B refere-se a um cátion de menor tamanho, que pode ser um metal de transição (Santos, De Silva, Passos, 2015).

A atividade catalítica de uma perovskita está ligada às propriedades que os metais presentes em sua estrutura conferem visto que o cátion na posição B é responsável pela atividade catalítica, enquanto que o A é responsável por manter a estabilidade do metal B em diferentes estados de oxidação (Santos, De Silva, Passos, 2015).

Óxidos do tipo perovskita podem ser obtidos por diferentes metodologias de síntese, como por exemplo: co-precipitação, combustão e Pechini (SANTOS; DE SILVA; PASSOS, 2015). O método de Pechini adaptado, que foi utilizado neste trabalho, consiste na formação de um precursor polimérico que posteriormente é submetido a uma etapa de tratamento térmico para formação do material desejado (AMARAL et al., 2015).

Este método de síntese é conhecido por possibilitar um ótimo controle da estequiometria do processo, alta homogeneidade dos óxidos após tratamento térmico, síntese em baixas temperaturas e ainda a formação de cristais nanométricos e ultrapuros (AMARAL et al., 2015), (CHOI et al., 2008), (WINCK et al., 2017).

Neste contexto, esse trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização das perovskitas $SrMO_3$ ($M = Fe, Ni$ e Co) e o estudo do efeito da temperatura de calcinação na formação deste óxido.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os precursores poliméricos das perovskitas $SrMO_{3-\delta}$ ($M = Fe, Co$ e Ni) foram preparados pelo método de Pechini adaptado. Soluções aquosas $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ dos metais (Tabela 1) foram preparadas e misturas à temperatura ambiente de forma a se obterem as proporções estequiométricas Sr:M de 1:1. Solução de ácido cítrico (AC) 1 mol L^{-1} foi adicionada aos nitratos metálicos e a temperatura foi aumentada até $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e mantida nesta condição por 30 minutos.

Um excesso de 10% de AC foi usado para a completa complexação dos cátions metálicos. Após o tempo decorrido, foi adicionado, à mistura, o etilenoglicol (EG) de maneira a se obter uma razão AC/EG de 1,5. A temperatura foi elevada a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ e mantida até que a reação de poliesterificação entre o complexo metálico e o EG findasse.

A resina polimérica obtida foi seca em estufa por 16 horas a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ e então calcinada em forno mufla com duas rampas: a primeira consiste no

aquecimento até 300 °C mantendo a temperatura final por 30 minutos à taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹; a segunda etapa compreendeu o aquecimento até 700 °C por 5 horas à mesma taxa de aquecimento.

Tabela 1 – Reagentes usados na síntese das perovskitas SrMO_{3-δ} (M = Fe, Co e Ni).

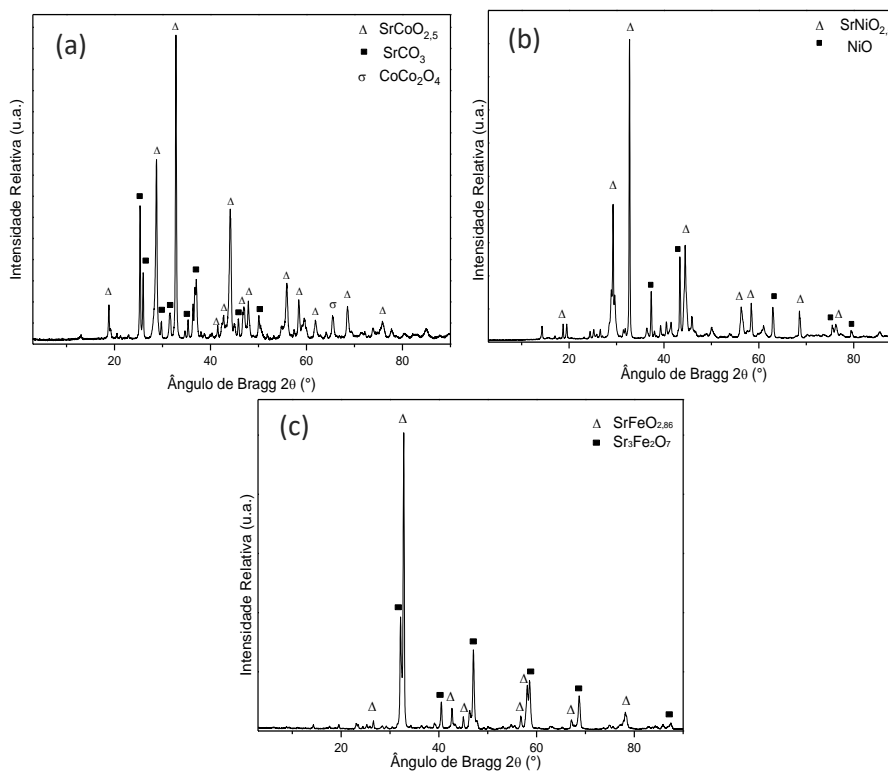
Reagente	Formula química	Origem	Pureza (%)	Massa molar (g/mol)
Nitrato de Níquel(II)	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Vetec	97,0	290,81
Nitrato de Estrôncio	Sr(NO ₃) ₂	Dinâmica	99,0	211,63
Nitrato de Cobalto(II)	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Dinâmica	98,0	291,03
Nitrato de Ferro(III)	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Acros	99,0	404,00
Ácido Cítrico (AC)	C ₆ H ₈ O ₇ . H ₂ O	Vetec	99,0	210,14
Etilenoglicol(EG)	C ₂ H ₆ O ₂	Próquímicos	99,5	62,07

Fonte: Autoria própria (2018).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 exibe os difratogramas das amostras calcinadas a 900 °C. Observa-se, na Figura 1(a), que houve a formação de fases de carbonato de estrôncio (SrCO₃ - JCPDS 84-1778; 05-0418) na amostra composta por cobalto (SrCoO_{3-δ}) e fase secundária de perovskita (SrCoO_{2,5} (JCPDS 48-0875) com sistema cristalino hexagonal e uma fase espinélio (CoCo₂O₄ - JCPDS 71-0816).

Figura 1 - Difratogramas das amostras (a) SrCoO_{3-δ}, (b) SrNiO_{3-δ} e (c) SrFeO_{3-δ}.



Fonte: Autoria própria (2018).

Enquanto que, nas amostras compostas por níquel ($\text{SrNiO}_{3-\delta}$) e ferro ($\text{SrFeO}_{3-\delta}$), tal comportamento não é observado. Para estes óxidos mistos, é verificada a formação de fases de perovskitas, porém a amostra $\text{SrNiO}_{3-\delta}$ apresentou como fase secundária o óxido de níquel (NiO).

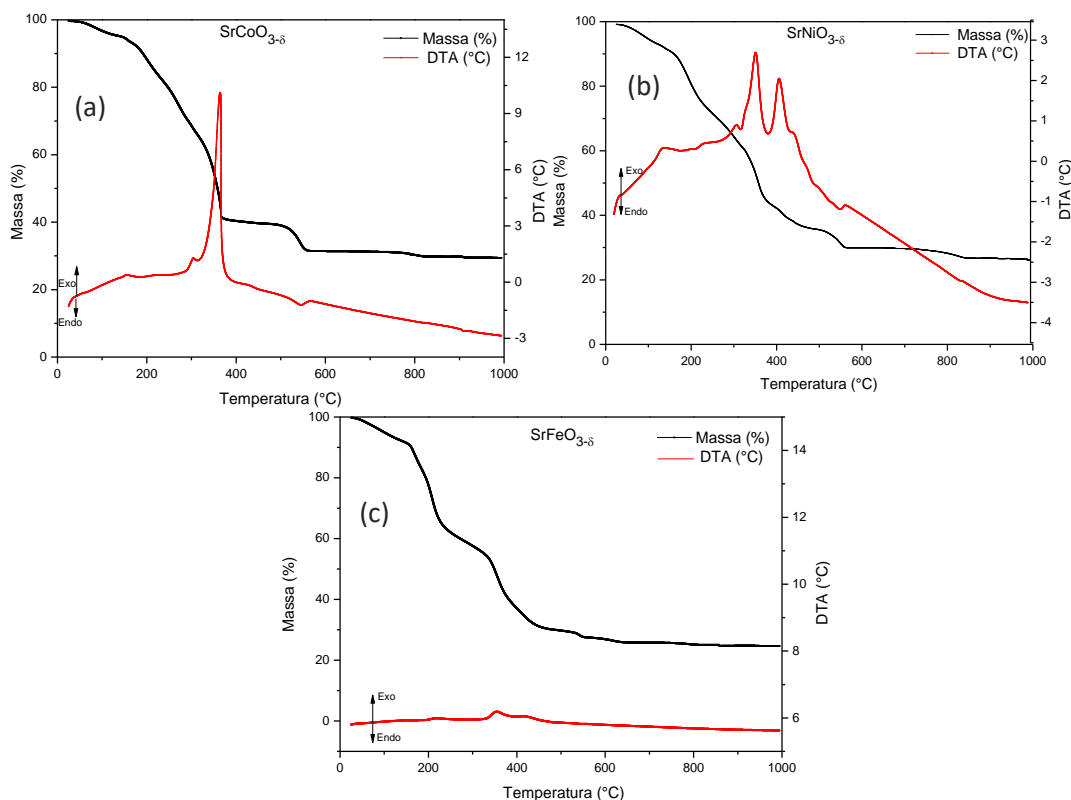
Observa-se a formação de fases puras de perovskita no DRX da amostra $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ (Figura 1 (c)), em que se verifica a formação da perovskita $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ (JCPDS 45-0398) e $\text{SrFeO}_{2,86}$ (JCPDS 39-0954), ambas tetragonais. A perovskita $\text{SrFeO}_{2,86}$ se mostrou altamente cristalina, o que se observa pelos sinais bem definidos e intensos obtidos. Normalmente, a formação da perovskita $\text{SrFeO}_{2,86}$ é esperada quando a preparação das amostras de SrFeO_3 ocorre sob pressão parcial de aproximadamente 1 atm de oxigênio (TILLEY, 2016).

Já a formação da fase $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ é possível devido à formação de uma fase intermediária, $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$, que possui alta reatividade com o ar, sendo oxidada com facilidade acima de 250 °C (ROPP, 2013).

A Figura 1 (b) exibe o difratograma da perovskita $\text{SrNiO}_{3-\delta}$, onde se observa que não há a presença de fases de carbonato de estrôncio. As fases formadas a 900 °C foram de $\text{SrNiO}_{2,5}$ (JCPDS 28-1242) e óxido de níquel (NiO - JCPDS 75-0197), de sistemas cristalinos hexagonal e cúbico, respectivamente.

A perovskita $\text{SrNiO}_{2,5}$ apresentou elevada cristalinidade, como pode ser visto em função de seus picos de difração serem bem definidos e intensos. A perovskita $\text{SrNiO}_{2,5}$ apresenta instabilidade térmica quando submetida a temperaturas próximas a 1030 °C. Em temperaturas superiores, transforma-se irreversivelmente em uma mistura de $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ e NiO (ROPP, 2013).

Figura 2 - TG-DTA dos polímeros precursores de (a) $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, (b) $\text{SrNiO}_{3-\delta}$ e (c) $\text{SrFeO}_{3-\delta}$



Fonte: Autoria própria (2018).



Observando-se o comportamento térmico do polímero precursor do óxido $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ (Figura 2 (a)), verifica-se um primeiro evento térmico, pouco evidente, próximo a $157\text{ }^\circ\text{C}$, que possivelmente está relacionado com a remoção de água, o que pode ser caracterizado como um evento endotérmico, comprovado pela curva de DTA. Um segundo evento térmico é observado na região de $344\text{ }^\circ\text{C}$, com característica exotérmica, como visto pela curva DTA; esse evento extremamente exotérmico está associado provavelmente à queima da matéria orgânica proveniente do polímero precursor do óxido.

Após a região de $500\text{ }^\circ\text{C}$, observa-se um evento térmico evidente de caráter endotérmico, que provavelmente possa ser associado à formação de carbonato de estrôncio visto que o estrôncio livre na estrutura do polímero precursor pode sequestrar o gás carbônico na atmosfera de calcinação, caracterizando um processo endotérmico, como observado pela curva de DTA.

A Figura 2 (b) apresenta a análise termogravimétrica do polímero precursor do óxido misto $\text{SrNiO}_{3-\delta}$. Na região de aproximadamente $130\text{ }^\circ\text{C}$, ocorre o primeiro evento térmico que corresponde à eliminação de água do polímero precursor, comprovado pelo sinal endotérmico.

Dois eventos exotérmicos são observados na região entre 350 e $412\text{ }^\circ\text{C}$, que estão relacionados à queima da matéria orgânica da resina precursora. Já na região de $564\text{ }^\circ\text{C}$, um novo evento térmico pode ser detectado, possivelmente relacionado à formação do óxido visto a presença de picos exotérmicos no perfil de DTA.

Por fim, a Figura 7 (c) apresenta o termograma da amostra $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, onde se observam 3 eventos térmicos: o primeiro em $157\text{ }^\circ\text{C}$ corresponde, possivelmente, à supressão de água da estrutura; o segundo em $323\text{ }^\circ\text{C}$ provavelmente está associado à queima de matéria orgânica; e o terceiro em $531\text{ }^\circ\text{C}$, onde ocorre, possivelmente, a formação do óxido do tipo perovskita.

De forma geral, por meio das análises realizadas, observa-se que o metal cobalto não favoreceu a formação de fases livres de carbonato de estrôncio, o que prova-se possível visto que, para as demais amostras, não foram verificadas fases de SrCO_3 .

CONCLUSÃO

O método de Pechini adaptado levou à formação das fases perovskitas, no entanto foram geradas fases segregadas. A grande quantidade de carbonato de estrôncio formado é resultado da reatividade de metais alcalinos terrosos (como o Sr) com CO_2 , o que dificulta a obtenção das fases desejadas de forma pura, como pôde ser observado neste trabalho (KHARTON et al., 2003).

A temperatura de calcinação levou a uma maior abundância de fases de perovskitas, com menor incidência de fases secundárias. No entanto, elevadas temperaturas de calcinação diminuem a área superficial do catalisador devido à sinterização dos cristais, fenômeno que não favorece a maioria das reações catalíticas.



AMARAL, F. A. et al. Pechini Synthesis of Nanostructured $\text{Li}_{1.05}\text{M}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$ or Ga^{3+}). **Materials Research**, [s. l.], v. 18, p. 10, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.361514>>

CHOI, K. H. et al. Effects of alumina additions on sintering behavior of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ceramics synthesized by Pechini method. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 463, n. 1–2, p. 484–487, 2008.

KHARTON, V. V. et al. Mixed conductivity and stability of A-site-deficient $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Ti})\text{O}_{3-6}$ perovskites. **Journal of Solid State Electrochemistry**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 30–36, 2003.

ROPP, R. C. **Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds**. [s.l: s.n.]. v. 12 Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444595508000132>>

SANTOS, H.; DE SILVA, L. P. C.; PASSOS, F. B. Aplicação de Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para Obtenção de Gás de Síntese a Partir da Conversão do Metano. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 7, n. 4, p. 1441–1468, 2015.

SOUZA, A. C. T. **SÍNTESE DE PEROVSKITAS $\text{M}(\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr})_x\text{La}_{1-x}\text{NiO}_3$ E AVALIAÇÃO NA REFORMA DO CH_4 COM CO_2** . 2017. Universidade Federal de São João Del-Rei, [s. l.], 2017. Disponível em: <<https://www.ufsj.edu.br/portal2-repositorio/File/ppgeq/Dissertacao Ana Carolina 2017.pdf>>

TILLEY, R. **Perovskites: Structure-Property Relationships**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/9781118935651.ch1>>

WINCK, L. B. et al. Synthesis, sintering and characterization of ceria-based solid electrolytes codoped with samaria and gadolinium using the Pechini method. **Ceramics International**, [s. l.], v. 43, n. 18, p. 16408–16415, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.017>>

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Central de Análises e à UTFPR pela oportunidade de pesquisa.