



Síntese do CaMnO_3 pelo método de co-precipitação e análise da formação de fases por difratometria de raios-x

Synthesis of CaMnO_3 by the co-precipitation method and analysis of phase formation by X-ray diffraction

André Mendonça Krul*, Ricardo Augusto Mascarello Gotardo†

RESUMO

A manganita de cálcio CaMnO_3 é um material com estrutura cristalina de elevado interesse tecnológico, e destaca-se, principalmente, por apresentar propriedades termoelétricas que poderão favorecer a sua utilização como conversor de energia térmica em elétrica, fenômeno conhecido como efeito Seebeck, em aplicações futuras. As propriedades desse tipo de material dependem fortemente do tipo de preparação, com isso, a escolha do método de preparação do material é de extrema importância de acordo com as propriedades físicas e químicas esperadas em determinada utilização. Este projeto visa sintetizar o material termoelétrico CaMnO_3 pelo método de co-precipitação seguido de tratamento térmico e analisar a formação das fases por difratometria de raios – X.

Palavras-chave: termoelétrico, co-precipitação, fases

ABSTRACT

Calcium manganite CaMnO_3 is a material with a crystal structure of high technological interest, and stands out mainly for presenting thermoelectric properties that may favor its use as a thermal to electrical energy converter, a phenomenon known as the Seebeck effect, in future applications. The properties of this type of material strongly depend on the type of preparation, therefore, the choice of method for preparing the material is extremely important according to the physical and chemical properties expected in a given use. This project aims to synthesize the thermoelectric material CaMnO_3 by the co-precipitation method followed by heat treatment and to analyze the phase formation by X-ray diffraction.

Keywords: thermoelectric, co-precipitation, phases

1 INTRODUÇÃO

Combustíveis fósseis como carvão, petróleo e gás natural tem sido a principal fonte de energia da humanidade desde a revolução industrial. Como os combustíveis fósseis são o resultado da decomposição anaeróbica de organismos mortos acumulados por milhões de anos, somente uma quantidade finita está disponível. Dessa forma, com o tempo a taxa de descoberta de novos depósitos diminui enquanto a demanda aumenta o que resulta em um aumento de preços e uma instabilidade no mercado. Ainda, a combustão desses combustíveis emite poluentes no ar tais como dióxido de carbono, dióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio que são maléficos ao meio ambiente.

Devido as desvantagens dos combustíveis fósseis há um grande apelo por fontes renováveis de energia tais como eólica, solar, hidroelétrica, geotérmica, biocombustíveis etc. Mas mesmo com as fontes de energias

* Engenharia Elétrica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira; andrekrul@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira; ramgotardo@gmail.com



renováveis ~ 58% de toda energia inicial é desperdiçada na forma de calor. Por exemplo, nos automóveis menos de 20% da energia do combustível é usada para a propulsão do veículo. Aumentar a eficiência com veículos mais leves e melhorar processos industriais é essencial, porém um maior benefício seria alcançado se fosse possível converter parte da energia desperdiçada na forma de calor em eletricidade através do efeito Seebeck em materiais termoelétricos. O efeito Seebeck consiste na indução de uma diferença de potencial devido a existência de um gradiente de temperatura. A presença de um gradiente de temperatura faz com que os portadores de carga presentes no material apresentem uma tendência a sair da região mais quente, onde os elétrons têm maior energia cinética, se deslocando para a região mais fria, o que ocasiona uma diferença de potencial elétrico (Torres, 2018).

As propriedades dos materiais dependem fortemente do método de preparação. Por exemplo, a estrutura de defeitos geralmente influencia em muitas propriedades físicas e químicas dos sólidos, o tipo e concentração desses defeitos podem ser influenciados pelo método de preparação. Nesse trabalho a síntese dos materiais será realizada pelo método de co-precipitação. Esse método é bastante utilizado na síntese de materiais devido ao fato de melhorar homogeneidade composicional e, conseqüentemente, a homogeneidade microestrutural.

Os materiais termoelétricos são aqueles que apresentam o efeito pelo qual uma diferença de temperatura gera um potencial elétrico, fenômeno conhecido como efeito Seebeck. Este efeito consiste na indução de uma diferença de potencial, devido a existência de um gradiente de temperatura. A presença de um gradiente de temperatura faz com que os portadores de carga presentes no material apresentem uma tendência de sair da região mais quente, onde os elétrons têm maior energia cinética, deslocando-se para a região mais fria, o que ocasiona uma diferença de potencial elétrico (Torres, 2018).

A classificação da estrutura desses materiais depende do arranjo de seus átomos, íons ou moléculas. Os metais, sais e a maior parte dos minerais cristalizam-se quando se solidificam, quando isso ocorre esses materiais são classificados como cristalinos. Independentemente do tipo de ligação desses materiais, a estrutura cristalina está relacionada com a organização geométrica do agrupamento de seus átomos, íons ou moléculas que se distribuem de acordo com um ordenamento bem definido nas três dimensões. A existência da estrutura cristalina resulta dos sólidos cristalinos serem construídos a partir da repetição tridimensional no espaço do menor agrupamento de átomos representativos, denominada célula unitária. A célula unitária contém toda a informação sobre a geometria do cristal, uma vez que ele pode ser construído a partir de múltiplas cópias da célula unitária transladadas tridimensionalmente (Fonseca, 2013).

Dentro do grupo dos materiais cristalinos existem as manganitas, que são uma família de materiais cerâmicos que se cristalizam em estruturas perovskitas do tipo ABO_3 (Rocco, 2006). Essas estruturas geralmente combinam elementos metálicos com elementos não metálicos e possuem um arranjo atômico particular (Gotardo, 2011). Nesta estrutura, o sítio A (cátion maior) é ocupado por um terra-rara, alcalino ou alcalino-terroso e o sítio B (cátion menor) é, geralmente, ocupado por um metal de transição.

O interesse no estudo desse tipo de estrutura se dá devido as suas propriedades elétricas, magnéticas e óticas. Estes compostos apresentam um amplo potencial de aplicação, tais como: sensores químicos, sensores de gás, ímãs permanentes, catalizadores, baterias termoelétricas e células a combustível. Esses materiais também apresentam um efeito chamado de magnetorresistência colossal (MRC), fenômeno caracterizado pela diminuição da resistência do material ao ser aplicado um campo magnético, onde tem sido aplicado em diversos sensores de aparelhos eletrônicos. E o forte interesse nesses materiais também se deve a crescente preocupação a respeito do meio ambiente causado pelas fontes de combustíveis e a disponibilidade de recursos não renováveis (Padilha, 2020).

* Engenharia Elétrica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira; andrekrul@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira; ramgotardo@gmail.com



Dentro desses materiais, existe a manganita de cálcio, em sua composição de CaMnO_3 , que está entre os principais materiais termoelétricos estudados (Padilha, 2020). Este é um material cristalino com estrutura ortorrômbica e pertencente ao grupo espacial Pnma que apresenta um elevado valor de coeficiente Sebeck, baixa condutividade térmica e considerável condutividade elétrica, devido a isso, é considerado um dos mais promissores óxidos termoelétricos do tipo-n. O CaMnO_3 é um potencial candidato para aplicações termoelétricas, e por isso tem-se desenvolvido o estudo da influência de dopantes para aumentar os efeitos termoelétricos deste material. A dopagem faz modificações na estrutura cristalina, no coeficiente Sebeck e na condutividade elétrica e térmica a fim de aumentar suas propriedades termoelétricas. Esta dopagem é feita a partir da substituição dos elementos do sítio A e B, a fim de buscar um aumento da Figura de Mérito (ZT), condição necessária para avaliar a utilidade do material termoelétrico.

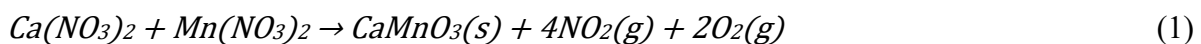
No entanto, a substituição do sítio A da estrutura perovskita por elementos mais pesados com valência 3+ como o bismuto tem se mostrado eficiente para diminuir a resistividade elétrica (TERVO, et al, 2009). Os mecanismos responsáveis por esse fenômeno incluem o aumento nos portadores de carga devido ao aumento na razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ e a deformação das ligações Mn – O – Mn que aumentam a mobilidade eletrônica. O qual observa-se uma redução no valor da resistividade para em torno de $0,03 \Omega \cdot \text{cm}$ em materiais cujo sítio A foi substituído por materiais terras raras (KABIR et al, 2015). Ainda, observou-se que a substituição do sítio A por terras raras mais pesados pode atenuar o transporte dos fônons através do material e assim diminuir a condutividade térmica e, portanto, aumentar a performance termoelétrica (PAENGSON et al, 2017).

Os objetivos desse projeto são sintetizar o material termoelétrico CaMnO_3 pelo método de co-precipitação seguido de tratamento térmico e analisar a formação das fases por difratometria de raios – X.

2 MÉTODO

Para a preparação das amostras foi utilizado o método de co-precipitação, o qual é uma técnica simples de sintetizar materiais que possuem diferentes propriedades. É um processo no qual dois ou mais de dois compostos são precipitados simultaneamente em um solvente.

Para obter a manganita de cálcio pelo método de co-precipitação foram utilizado as seguintes soluções aquosas: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Essas soluções foram utilizadas como percursos de acordo com a seguinte reação:



As quantidades estequiométricas de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, todas da marca alphatec, foram dissolvidas individualmente com agitação constante. Após isso, passou-se para a etapa de nucleação e crescimento, onde as duas soluções foram misturadas sob agitação constante. Assim que a etapa anterior foi concluída, passou-se para a etapa de precipitação, para isso adicionou-se hidróxido de sódio na mistura até atingir o pH desejado, que no caso desse trabalho foram feitas duas amostras com pH de 8,5 e duas amostras com pH de 10.

Assim que foi garantida a precipitação completa do material, foi feita a filtragem e, após isso, o material foi lavado várias vezes com etanol e depois foi seco em um forno com temperatura de 100°C . E para finalizar,

* Engenharia Elétrica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira; andrekrul@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira; ramgotardo@gmail.com



o precursor seco foi calcinado em temperaturas de 800 e 900 °C por uma hora para obter a cristalização da amostra. Abaixo a Tabela 1 apresenta as condições de síntese para cada amostra.

Tabela 1 – Condições de síntese para cada amostra

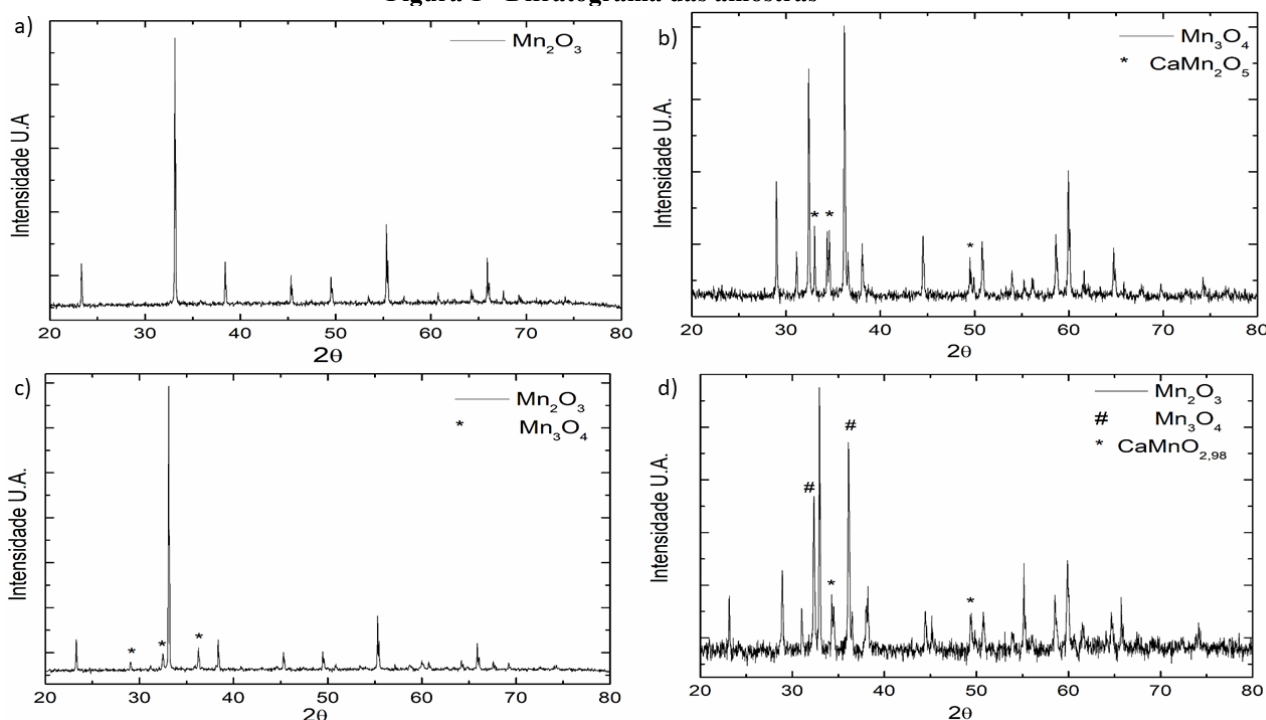
Amostra	pH	Temperatura de Calcinação
Amostra 1	8,5	800 °C
Amostra 2	10	800 °C
Amostra 3	8,5	900 °C
Amostra 4	10	900 °C

Fonte - Autoria Própria (2021)

3 RESULTADOS

A identificação das fases foi realizada por meio dos estudos dos espectros de difração de raios-X, onde os picos dos difratogramas obtidos foram indexados com as fichas do banco de dados internacional JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies). Na Figura 1 são mostrados os difratogramas obtidos para cada uma das amostras.

Figura 1 - Difratograma das amostras



Fonte - Autoria Própria (2021)

* Engenharia Elétrica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira; andrekrul@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira; ramgotardo@gmail.com



No difratograma da amostra 1 (Fig. 1a), não se identificou a formação da fase desejada CaMnO_3 e nem alguma outra fase contendo Ca e Mn. O difratograma identificou a formação da fase Mn_2O_3 com simetria cúbica e ficha de identificação JCPDS nº 78-0390. Isso significa que nas condições de preparo dessa amostra os únicos íons precipitados foram os de Mn.

O difratograma da amostra 2 está apresentado na Fig. 1b, nesse difratograma identificou-se a formação de duas fases. A fase majoritária é a Mn_3O_4 que possui simetria tetragonal e ficha de identificação JCPDS nº 24-0734. A fase secundária observada foi a CaMn_2O_5 que possui simetria ortorrômbica e ficha de identificação JCPDS nº 36-0531. A partir dessas observações vê-se que para essas condições houve precipitação de íons de Ca, mas não em quantidade suficiente para que a fase majoritária seja uma composta de íons de Ca e Mn e nem na estequiometria correta para que a fase desejada CaMnO_3 tivesse sido obtida.

A Figura 1c apresenta o difratograma da amostra 3. Como na amostra 1, identificou-se a formação da fase de uma fase majoritária de Mn_2O_3 com simetria cúbica e ficha de identificação JCPDS nº 78-0390 e uma fase secundária de Mn_3O_4 com simetria tetragonal e ficha de identificação JCPDS nº 24-0734. Da mesma forma que para a amostra 1, não foi observado a precipitação de íons de Ca. Tanto a amostra 1 como a amostra 3 o pH utilizado na síntese foi 8,5, de forma que podemos atribuir a não precipitação dos íons de Ca ao valor de pH utilizado, uma vez que na amostra 2 houve precipitação e o pH utilizado foi 10.

Por fim, a Fig. 1d apresenta o difratograma da amostra 4. Nesse difratograma foi observada como a fase majoritária a fase Mn_2O_3 com simetria cúbica e ficha de identificação JCPDS nº 78-0390. Além dessa fase, foram observadas mais duas fases secundárias. A fase Mn_3O_4 com simetria tetragonal e ficha de identificação JCPDS nº 24-0734 e a fase $\text{CaMnO}_{2,98}$ que possui simetria ortorrômbica e ficha de identificação JCPDS nº 45-1266. Novamente, pela observação de uma fase com os íons Ca e Mn, podemos concluir que houve precipitação de íons de Ca assim como na amostra 2. O aumento da temperatura de tratamento térmico ajudou na formação da fase $\text{CaMnO}_{2,98}$, muito próxima da fase desejada, mas como a fase majoritária ainda é uma fase que só possui íons Mn a precipitação dos íons de Ca foi somente parcial.

4 CONCLUSÃO

O objetivo desse trabalho foi a síntese do material termoelétrico CaMnO_3 pelo método de co-precipitação e a análise das fases obtidas por difração de raios – X. A partir dos resultados obtidos pode-se verificar que a amostra 4, na qual a síntese foi feita com um pH de 10 e temperatura de 900 °C, foi a que obteve o melhor resultado. Esta amostra apresentou a fase desejada $\text{CaMnO}_{2,98}$, mas somente como uma fase minoritária sendo que a fase majoritária observada só contém íons Mn. Esse resultado indica que apesar de ter ocorrido a precipitação dos íons de Ca, essa precipitação não foi suficiente para a formação de uma fase majoritária com íons de Ca e Mn. Observando os resultados das amostras 1 e 3, vê-se que o valor de pH é determinante na precipitação dos íons de Ca. Nessas amostras o pH utilizado foi 8 e não ocorreu a precipitação dos íons Ca, somente a dos íons Mn.

Dessa forma, os valores de pH utilizado não foram suficientes para uma total precipitação dos íons Ca e novos estudos de síntese devem ser realizados com valores de pH acima de 10.

Observação: o trabalho foi interrompido que devido a pandemia de Covid-19 o bolsista teve que voltar para sua casa em Manaus e não foi possível a continuidade do trabalho fazendo a síntese do material

* Engenharia Elétrica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira; andrekrul@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira; ramgotardo@gmail.com



com um pH mais elevado e modificando outras variáveis. Dessa forma também ficou impossibilitado outras caracterizações do material.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador Ricardo Augusto Mascarello Gotardo por ter me dado a oportunidade, o suporte e disponibilidade ao longo do desenvolvimento desse trabalho, à minha família por todo apoio e aos órgãos de fomento que disponibilizaram a bolsa de iniciação científica para a elaboração desse trabalho.

REFERÊNCIAS

- FONSECA, Henrique Duarte. **Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de difratometria de raios-X**. Macapá, v.3 n. 1, p. 31-45, jan.-jun. 2013.
- GOTARDO, Ricardo Augusto Mascarello. **Mecanismo de ferroeletricidade em materiais multiferróicos magnetoelétricos**. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.
- KABIR, Rezaul. et al **role of Bi doping in thermoelectric properties of CaMnO₃**. Journal of Alloys and Compunds 628, 2015
- PADILHA, Bruna. **Síntese e caracterização estrutural da cerâmica termoeétrica Ca(1-x)BixMnO₃**. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Cornélio Procópio, 2020.
- PAENGSON, Supasit et al. **Improvement in thermoelectric properties of CaMnO₃ by Bi doping and hot pressing**. Materials Today: Proceedings 4, 2017.
- ROCCO, Daniel Leandro. **Síntese e avaliação do efeito magnetocalórico das cerâmicas manganitas e do sistema La-Fe-Si**. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- TERVO, Jvrki; MANNINEM, Antti. LLOLA, Risto; HANNINEN, Hannu. **State-of-the-art of thermoelectric materials processing: Properties and applications**. Junho, 2009.
- TORRES, Samanta de Oliveira. **Síntese, processamento e caracterização de cerâmicas termoeétricas à base de CaMnO₃**. Tese (Pós-graduação em Materiais para Engenharia) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2018.

* Engenharia Elétrica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira; andrekrul@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira; ramgotardo@gmail.com