

Síntese e estudo microestrutural de perovskita do tipo $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MO}_3$ (M = Co ou Mn) com gelatina como precursor orgânico para aplicação em catálise automotiva

(Synthesis and microstructural characterization of $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MO}_3$ (M = Co or Mn) perovskite with gelatin as organic precursor)

J. B. M. Wanderley¹, F. M. M. Borges¹, J. P. Ribeiro², P. M. Pimentel², D. M. A. Melo²

¹Escola de Ciências e Tecnologia, ²Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN 59078-970

brun0_bmw@hotmail.com, filipedborges@yahoo.com.br, jotape_rib@hotmail.com, pimentelmp@yahoo.com, daraujomelo@gmail.com

Resumo

Materiais com estrutura perovskita são potenciais catalisadores para prevenir a emissão de componentes poluentes no meio ambiente. Vários métodos têm sido propostos para a síntese desses materiais visando produzir materiais homogêneos com tamanho de partícula nanométrico. Neste trabalho os compostos manganato de lantânio e cobaltato de lantânio com substituição parcial de cálcio foram sintetizados com gelatina como agente de polimerização, visando sua utilização como catalisadores automotivos. Esse método de síntese foi utilizado porque permite a obtenção de fases cristalinas com pós homogêneos e porosos. Os pós obtidos a 300 °C/4 h foram calcinados a 700 e 900 °C/4 h e caracterizados pelas técnicas de análise termogravimétrica, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. As perovskitas obtidas foram monofásicas, nanométricas, porosas e com propriedades adequadas para aplicação em catálise automotiva.

Palavras-chave: perovskita, síntese, caracterização, gelatina.

Abstract

Materials with perovskite structure are potential catalysts to prevent emission of pollutants into the environment. Various methods have been proposed for the synthesis of these materials, to produce homogeneous materials with nanoscale particle size. In this work, lanthanum manganate and lanthanum cobaltate compounds with partial substitution of calcium were synthesized using gelatin as a precursor agent, aiming its use as automotive catalysts. This synthesis method was used because it allows the synthesis of crystalline phases with homogeneous and porous powders. The powders obtained at 300 °C/4 h were calcined at 700 and 900 °C/4 h and were characterized by thermogravimetric analysis, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The obtained perovskites were monophasic, nanometric, porous and with suitable properties for application in automotive catalysis.

Keywords: perovskite, synthesis, characterization, gelatin.

INTRODUÇÃO

Óxidos com estrutura perovskita fazem parte da família dos materiais cerâmicos, com nome derivado do mineral de forma titanato de cálcio (CaTiO_3), que tem uma estrutura espacial ortorrômbica distorcida com grupo espacial Pnma. A família da perovskita foi descoberta em 1830 na Rússia pelo geólogo G. Rose e foi nomeada em homenagem ao mineralogista russo C. L. A. von Perovskite [1]. O interesse neste tipo de estrutura se dá devido as suas propriedades óticas, magnéticas e elétricas, sua possível aplicação em sensores de gás, baterias termoelétricas, sensores químicos, células a combustível e como catalisador automotivo na conversão de hidrocarbonetos em CO_2 e H_2O , através da oxidação catalítica [2]. As perovskitas têm fórmula tipo ABO_3 , onde A é geralmente um lantanídeo e B um metal de

transição. O cátion maior e mais iônico da estrutura se situa no sítio A tem número de coordenação 12 com os oxigênios, enquanto o cátion mais covalente e menor se situa no sítio B e tem número de coordenação 6 (seis) com os oxigênios se arranando em uma geometria octaédrica. Desta forma se podem formar óxidos com estruturas perovskitas com uma grande quantidade de metais. Tais combinações distorcem a estrutura cúbica teórica do óxido, levando a compostos tetragonais, ortorrômbicos e romboédricos, na maioria das vezes, que auxiliam na propriedade final do óxido [3, 4]. Estruturas do tipo cobaltato de lantânio (LaCoO_3) e manganato de lantânio (LaMnO_3) tem sido muito estudadas devido a sua alta atividade catalítica e estabilidade térmica em reações de oxidação de hidrocarbonetos, visto que atingem atividades catalíticas tão altas quanto os metais nobres como platina e paládio. Estudos em relação à

substituição parcial do lantânio pelo cálcio no sítio A não altera a estrutura da perovskita e ainda estabiliza o cátion B do sítio octaédrico com valência 3+, melhorando assim, a propriedade catalítica [5, 6]. Muitos métodos são propostos para a síntese de óxidos com estrutura perovskitas, tais como o método Pechini [7], sol-gel, co-precipitação, combustão, entre outros.

Neste trabalho foram sintetizadas perovskitas do tipo $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MO}_3$ ($M = \text{Co}$ ou Mn) com gelatina como precursor orgânico. A gelatina tem várias cadeias de proteínas compostas de aminoácidos e estas podem se coordenar a metais através de sítios a partir destas grandes cadeias por elas constituídas [8], sendo um processo para uma nova alternativa de obtenção de nanopartículas. Por meio desta síntese avaliou-se a viabilidade do método quanto às propriedades térmicas, estruturais e morfológicas do material para posterior aplicação catalítica [9].

MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese das perovskitas $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ foram feitas a partir de $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - cloreto de La à base do La_2O_3 - (98%, Dinâmica) e dos nitratos metálicos $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - (99% Vetec), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - (98% Vetec), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - (97% Vetec) usando gelatina comercial (Farmafórmula) como precursor orgânico. Inicialmente, a água foi aquecida até 50 °C para posterior dissolução da gelatina por 30 min a 60 °C. Para a composição $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ realizou-se a diluição do nitrato de manganês na solução da gelatina por 30 min. Diluindo-se o cloreto de lantânio na solução e agitação por 30 min, mantendo a 70 °C. Posteriormente foi adicionado nitrato de cálcio na solução e mantido por agitação por 30 min a 70 °C; para obtenção da resina polimérica, a temperatura foi aumentada lentamente até 90 °C com a formação do gel. A resina formada foi calcinada a 300 °C/4 h com taxa de aquecimento 5 °C/min para formação do pó precursor. Para a composição $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ o procedimento foi similar, apenas substituindo manganês pelo cobalto. O pó precursor foi submetido a análise termogravimétrica (TGA50, Shimadzu) nas condições de temperatura entre 30 e 900 °C na taxa de aquecimento 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. Realizou-se a calcinação dos pós a 700 e 900 °C/4 h visando obtenção da fase perovskita. Foi realizada a caracterização estrutural por difração de raios X (XRD6000, Shimadzu) com radiação monocromática de CuK ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A faixa angular 2θ foi entre 10 e 70° com uma varredura de 2°/min e um passo de 0,02°. As fases cristalinas foram identificadas usando o conjunto de dados ICDD. O tamanho de cristalito dos pós foi avaliado a partir do alargamento dos picos de difração pela fórmula de Scherrer [10], com o programa Cristalito, Shimadzu. As imagens dos pós foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura (XL30, ESEM).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva termogravimétrica do pó precursor $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$

calcinado a 300 °C/4 h, Fig. 1, mostrou uma perda de massa de ~ 22%. A decomposição do material ocorre em três estágios, que correspondem à perda de água de hidratação, matéria proveniente da degradação da gelatina, a qual consiste em fragmentos de aminoácidos usualmente prolina e glicina [8].

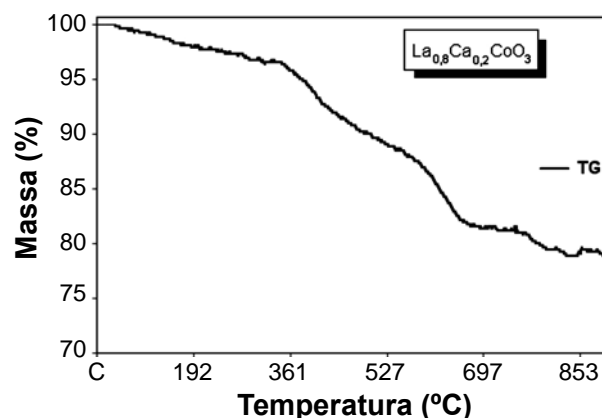


Figura 1: Curva termogravimétrica do pó precursor $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ calcinado a 300 °C / 4 h em atmosfera de nitrogênio.

[Figure 1: Thermogravimetric curves of the precursor powder $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ calcined at 300 °C / 4 h under nitrogen.]

Os difratogramas de raios X dos pós $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ e $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ calcinados a 700 e 900 °C/4 h são mostrados nas Figs. 2a e 2b, respectivamente. As fases cristalinas foram identificadas com o programa X'Pert, a posição e intensidade dos picos observados foram comparadas com dados fornecidos pelos arquivos JCPDS contidas na base de dados do ICDD. Os pós foram monofásicos [9] nas temperaturas de

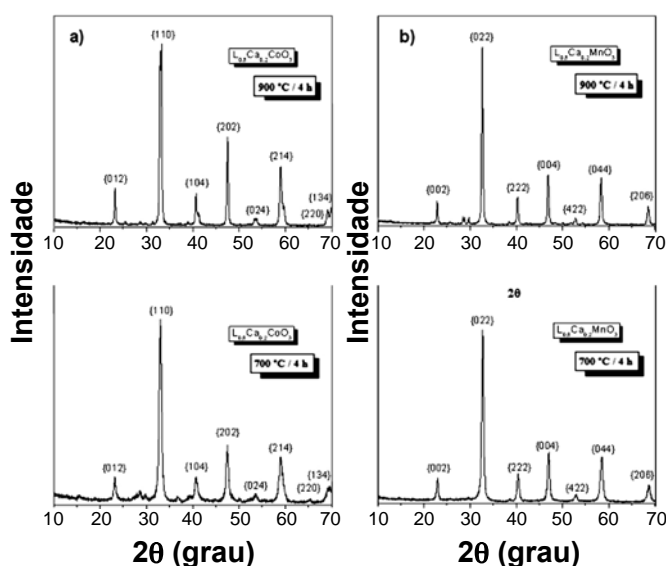


Figura 2: Difratogramas de raios X em função da temperatura de calcinação dos pós: a) $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ e b) $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$.

[Figure 2: X-ray diffraction patterns as function of the temperature of calcination of the powders: a) $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ and b) $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$.]

Tabela I - Variação do tamanho de cristalito do composto $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ em função da temperatura de calcinação.
 [Table I - Variation of the crystallite size of the composition $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ as a function of the calcination temperature.]

Temperatura (°C)	Tamanho de cristalito (nm)								Tamanho médio (nm)
	Família de planos {hkl}								
	{012}	{110}	{104}	{202}	{024}	{214}	{220}	{134}	
900 °C	22,9	14,4	21,2	30,2	24,3	23,7	18,3	17,5	21,0
700 °C	15,3	12,3	18,0	13,8	12,1	14,8	13,9	10,7	13,7

Tabela II - Variação do tamanho de cristalito do composto $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ em função da temperatura de calcinação.
 [Table II - Variation of the crystallite size of the composition $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ as a function of the calcination temperature.]

Temperatura (°C)	Tamanho de cristalito (nm)							Tamanho médio (nm)
	Família de planos {hkl}							
	{002}	{022}	{222}	{004}	{422}	{044}	{206}	
900 °C	28,1	30,9	25,6	27,2	29,0	21,9	28,1	30,2
700 °C	19,7	18,6	24,1	17,6	14,4	15,0	14,6	17,7

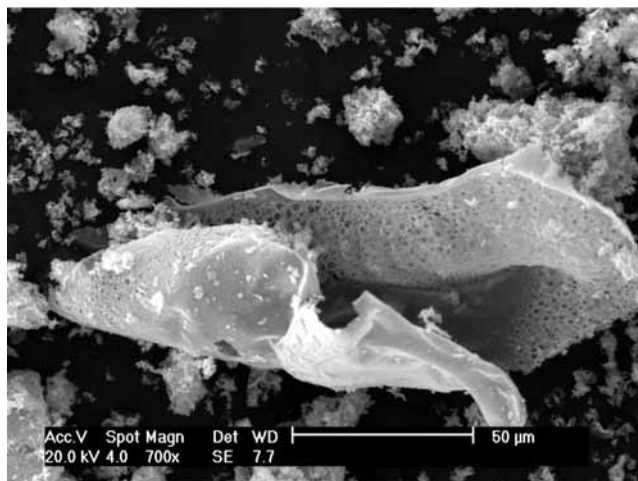


Figura 3: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ calcinado a 700 °C / 4 h.
 [Figure 3: SEM micrograph of $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ calcined at 700 °C / 4 h.]

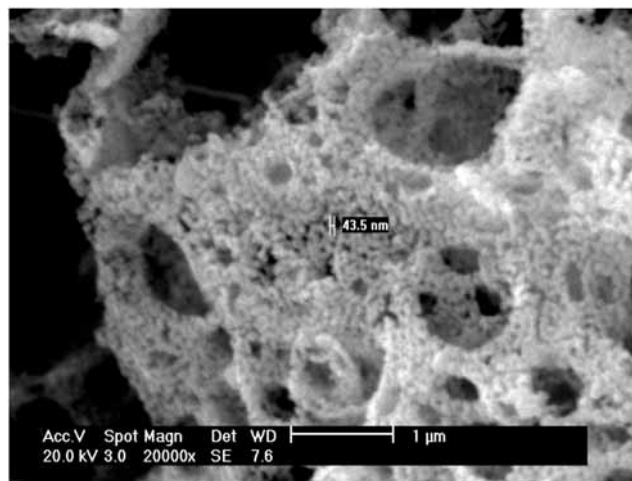


Figura 5: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ calcinado a 900 °C / 4 h.
 [Figure 5: SEM micrograph of $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ calcined at 900 °C / 4 h.]

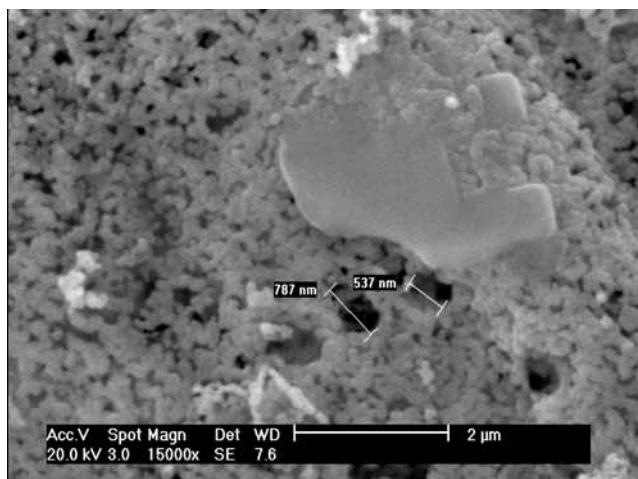


Figura 4: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ calcinado a 900 °C / 4 h.
 [Figure 4: SEM micrograph of $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ calcined at 900 °C / 4 h.]

calcinação, revelando estrutura tipo perovskita romboédrica para $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ (JCPDS 36-1388) e monoclinica para $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ (JCPDS44-1040). O tamanho do cristalito dos planos cristalográficos e o valor médio são apresentados nas Tabelas I e II. Conforme esperado, o tamanho médio do cristalito aumenta com o aumento da temperatura de calcinação. Os valores do tamanho médio do cristalito, 17,7 e 30,2 nm, foram maiores para $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ em relação ao $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$, cujos valores foram 13,7 e 21,0 nm a 700 e 900 °C, respectivamente.

O aspecto morfológico das perovskitas foi analisado através das imagens de microscopia eletrônica de varredura mostradas nas Figs. 3, 4 e 5, referentes às perovskitas $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ – 700 °C, $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ – 900 °C e $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ – 900 °C, respectivamente. Os pós são formados por partículas com formato arredondado. Esse pequeno tamanho de partícula gera uma força motriz para a sua aglomeração. Observa-se também que os pós são

bastante porosos, essa porosidade sendo gerada durante a evolução dos gases formados com a decomposição da gelatina durante a etapa de calcinação.

CONCLUSÕES

O método de síntese de pós cerâmicos usado neste trabalho mostrou-se viável para síntese de perovskitas, considerando que foi rápido e simples, faz uso de um precursor orgânico de baixo custo e produziu resultados satisfatórios no que diz respeito às características dos pós obtidos. As perovskitas sintetizadas foram obtidas em baixas temperaturas, sendo monofásicas, com estruturas romboédrica ($\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$) e monoclinica ($\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$). De acordo com as imagens microscopia eletrônica de varredura, os pós foram nanométricos e porosos. Estas são características importantes para a aplicação tecnológica, tais como em catalisadores.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Escola de Ciências e Tecnologia da UFRN, ao Programa de Reestruturação e Expansão das Universidades Federais (REUNI), ao Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural (NEPGN), aos referidos projetos: CT-INFRA/LIEM e CTPETRO-INFRA I e FINEP/LIEM, e ao Laboratório de combustíveis e lubrificantes (LCL) do departamento de Química da UFRN.

REFERÊNCIAS

- [1] D. S. Melo, E. P. Marinho, L. E. B. Soledade, D. M. A. Melo, S. J. G. Lima, E. Longo, I. M. G. Santos, A. G. Souza, “Lanthanum-based perovskites obtained by the polymeric precursor method”, *J. Mater. Sci.* **43** (2008) 551-556.
- [2] B. Seyfi, M. Baghalha, H. Kezemiah, “Modified LaCoO_3 nano-perovskite catalyst for environmental application of automotive CO oxidation”, *Chem. Eng. J.* **148** (2009) 306-311.
- [3] J. S. Walquíria, M. A. M. Dulce, F. C. X. S. Sibelle, M. P. Patrícia, M. N. Rubens, E. M. Antonio, A. R. Adriano, “Síntese de Manganita de Lantânio com Substituição Parcial do La por Sr pelo Método Citrato”, *Rev. Matéria* **12**, 1 (2007) 65-71.
- [4] G. Sinquin, C. Petit, J. P. Hindermann, A. Kiennemann, “Study of the formation of LaMO_3 ($M = \text{Co, Mn}$) perovskites by propionate precursors: application to the catalytic destruction of chlorinated VOCs”, *Catalysis Today* **70** (2001) 183-196.
- [5] J. P. Ribeiro, F. M. M. Borges, P. M. Pimentel, R. M. P. B. Oliveira, D. M. A. Melo, T. C. Bicudo, *Cerâmica* **57** (2011) 348-351.
- [6] A. M. Nora, P. B. Bibiana, G. Paul, E. C. Luis, “ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ perovskite-type oxides: preparation, characterisation, stability, and catalytic potentiality for the total oxidation of propane”, *J. Catalysis* **231** (2005) 232-244.
- [7] M. P. Pechini, *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same to form a capacitor*, U.S. Patent 3.330.697 (July 1 1967).
- [8] F. S. Oliveira, P. M. Pimentel, R. M. P. B. Oliveira, D. M. A. Melo, M. A. F. Melo, “Effect of lanthanum replacement by strontium in lanthanum nickelate crystals synthesized using gelatin as organic precursor”, *Mater. Lett.* **64** (2010) 2700-2703.
- [9] H. B. Narje’s, D. Pierre, B. Habib, “Physicochemical and catalytic properties in methane combustion of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-y}$ ($0 \leq x \leq 1$; $0.04 \leq y \leq 0.24$) perovskite-type oxide”, *Appl. Catalysis A: General* **282** (2005) 173-180.
- [10] L. V. Azaroff, *Elements of X-ray crystallography*, McGraw-Hill, New York, EUA (1968) 552. (Rec. 18/03/2012, Ac. 08/06/2012)