

Efeito da variação de pH na síntese e nas propriedades de $\text{BaCe}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{O}_3$ obtido pelo método de complexação EDTA-citrato

(Effect of changes in pH on the synthesis and properties of $\text{BaCe}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{O}_3$ obtained by EDTA-citrate complexing method)

M. F. Lobato¹, C. P. Souza¹, R. H. Passos¹, A. G. dos Santos², I. R. B. Gomes³

¹Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Reatores Catalíticos, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Lagoa Nova, Natal, RN 59078-900

²Departamento de Agrotecnologia e Ciências Sociais, Universidade Federal Rural do Semi-árido, Av. Francisco Mota 572, Mossoró, RN 59625-900

³Laboratório de Cerâmica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Lagoa Nova, Natal, RN 59078-900
wellobato@hotmail.com

Resumo

Cerato de bário (BaCeO_3) tem estrutura perovskita do tipo ABO_3 , na qual A e B são cátions metálicos. Estes materiais, dopados ou não, têm sido estudados por apresentarem características que os tornam promissores na aplicação em células a combustível de óxido sólido e permeação de hidrogênio e oxigênio. Porém, como os materiais cerâmicos de condutividade mista têm sido produzidos por métodos distintos de síntese, algumas condições influenciam diretamente as propriedades finais, sendo uma das mais importantes a dopagem do sítio B, que pode ter influência direta no tamanho de cristalito. Este trabalho teve como objetivo a substituição parcial do cério por 80% de praseodímio a partir do método de complexação, combinando EDTA-citrato, a fim de verificar a influência do pH da solução de síntese na obtenção da fase, nas propriedades cristalográficas e morfológicas. Foi verificado que o material apresenta estrutura cristalina ortorrômbica, com grupo espacial *Pmcn* e a fase foi obtida, independentemente da alteração no valor do pH da solução. Quanto ao tamanho de cristalito, com pH de síntese ajustado para 5, foi obtido maior valor, 352,7 nm, apesar de todos terem tido aumento em relação à amostra com pH corrigido para 11. Esse aumento se deu, provavelmente, pelo tempo insuficiente no qual a amostra foi submetida à ação da temperatura de síntese até a formação do gel final, ocasionando uma menor desagregação dos aglomerados formados na reação de complexação, resultado concordante com as análises de microscopia eletrônica de varredura.

Palavras-chave: $\text{BaCe}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{O}_3$, síntese, pH, tamanho de cristalito, reação de complexação.

Abstract

Barium cerate (BaCeO_3) is a type ABO_3 perovskite, with A and B metal cations. Such materials, single or doped, have been studied as promising for the application in solid oxide fuel cell, and hydrogen and oxygen permeation; however, as these materials have been produced by different synthesis methods, some conditions directly influence the final properties, with a major doping site B, which may have direct influence on the crystallite size and, consequently, in the ionic and electronic conduction. This work aimed at the partial substitution of cerium for 80% praseodymium by the EDTA-citrate complexing method to verify the influence of the pH of the synthesis solution on obtaining the phase, the crystallographic and morphological properties. It was found that the material has orthorhombic crystal structure with space group *Pmcn* and the phase was obtained irrespective of change of the pH of the synthesis, indicating possibly that the metal cations in the perovskite were able to deprotonate the EDTA increasing the stability of the complexes formed. With the synthesis pH adjusted to 5 the crystallite size reached the highest value, 352.7 nm. This increase was probably due to insufficient time in which the sample was subjected to the action of synthesis temperature until the formation of the final gel, resulting in reduced breakdown of agglomerates formed in the complexation reaction, which can be seen in the results of scanning electron microscopy.

Keywords: $\text{BaCe}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{O}_3$, synthesis, pH, crystallite size, complexation reaction.

INTRODUÇÃO

A busca por fontes alternativas de energia e a substituição parcial ou total de processos que envolvem alto consumo energético têm aumentado consideravelmente nos últimos anos, sendo os métodos de separação, utilizando materiais cerâmicos permeáveis ao oxigênio, uma alternativa viável devido ao baixo consumo envolvido no processo, principalmente quando comparados com métodos

convencionais como a criogenia, que consiste na redução de temperatura do ar atmosférico até a condensação dos gases presentes [1]. Durante as últimas décadas os materiais cerâmicos especiais têm atraído cada vez mais interesse pelo seu uso como condutores iônicos e eletrônicos como, por exemplo, a perovskita do tipo BaCeO_3 , que teve inicialmente sua estrutura definida como cúbica; entretanto, em 1972, estudos detalhados confirmaram que à temperatura ambiente a estrutura é ortorrômbica (grupo espacial *Pmcn*), sendo

termodinamicamente mais estável [2]. Esse material vem sendo estudado, tanto em relação aos métodos de síntese para obtenção dos pós, quanto na dopagem dos sítios da sua estrutura com vários elementos distintos a fim de se obter as propriedades desejadas que auxiliem na seletividade do íon oxigênio, como por exemplo o tamanho do cristalito e o aumento na concentração das vacâncias de oxigênio, um dos parâmetros mais importantes para a obtenção da alta condutividade iônica e eletrônica [3]. Na investigação dos métodos de síntese podem ser citados alguns trabalhos relevantes obtendo pós de $BaCeO_3$ pelo método Pechini [4] e pelo método de síntese hidrotérmico [5], concluindo que o aumento da temperatura de calcinação diminuiu o teor de fases secundárias, resultando em um material mais puro, porém com um tamanho de cristalito maior. Um estudo mais completo desse material foi realizado pela síntese pelo método de complexação combinando EDTA-citrato, com alto rendimento (acima de 80%) e tamanho médio de cristalito na escala micrométrica (3-4 μm) [6].

O $BaCeO_3$, puro ou dopado com elementos terras raras, tem sido largamente investigado pois, normalmente, os dopantes trivalentes ocupam o sítio Ce^{4+} , promovendo a formação de vacâncias de oxigênio e o possível aumento na condutividade protônica. Estudos recentes indicam a possibilidade de incorporação dos dopantes no sítio Ba^{2+} , porém é desfavorável para a mesma condutividade [7]. Este trabalho tem como objetivo a produção dos materiais $BaCe_{0,2}Pr_{0,8}O_3$ com pH da solução de síntese ajustado para 11, 9, 7, 5 e 3, a partir do método de complexação EDTA-citrato [6, 8], a fim de determinar a influência desse parâmetro na formação da fase e nas propriedades cristalográficas e morfológicas.

EXPERIMENTAL

Os reagentes utilizados na síntese da perovskita $BaCe_{0,2}Pr_{0,8}O_3$ são apresentados na Tabela I.

O procedimento experimental baseado no método de complexação combinando EDTA-citrato com razão molar de EDTA ácido, ácido cítrico e íons metálicos totais de 1,0:1,5:1,0, foi proposto [6] e é resumido a seguir. Inicialmente foi diluído o EDTA ácido em hidróxido de amônia (1 g :10 mL) sob agitação e aquecimento (40 °C), sendo posteriormente introduzido o nitrato de bário. Decorridos 30 min foi adicionada uma mistura à base de nitrato de cério e nitrato de praseodímio em proporções definidas estequiometricamente e após mais 30 min acrescentado o ácido cítrico, sendo em seguida realizada a correção da temperatura da solução de síntese para 80 °C. Finalmente foi feito o ajuste do pH para o valor desejado com adição de hidróxido de amônia (NH_4OH), permanecendo sob agitação e aquecimento até a formação do gel e sendo imediatamente submetido à pré-calcinação a 230 °C durante 180 min e calcinação a 1000 °C durante 300 min.

Para identificação das fases, os pós cerâmicos foram analisados por difração de raios X pelo método do pó, em um difratômetro de raios X Shimadzu DRX-6000, com

Tabela I - Reagentes químicos utilizados na síntese da perovskita $BaCe_{0,2}Pr_{0,8}O_3$.

[Table I - Chemical reagents used in the synthesis of perovskite $BaCe_{0,2}Pr_{0,8}O_3$.]

| Reagente | Fórmula química | Pureza % |
|--------------------------------|--------------------------|----------|
| EDTA ácido | $C_{10}H_{16}N_2O_8$ | 99,99 |
| Nitrato de bário | $Ba(NO_3)_2$ | 99 |
| Nitrato de cério hexahidratado | $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ | 98 |
| Nitrato de praseodímio | $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ | 99,9 |
| Ácido cítrico | $C_6H_8O_7$ | 99 |
| Hidróxido de amônia | NH_4OH | 25 |

radiação $CuK\alpha$ (comprimento de onda 1,5406 Å) e 2θ variando de 10 a 90, passo 0,02, 0,6 s/passo, e analisados com o software X'pert HighScore Plus. Para obtenção da melhor concordância possível entre o padrão de difração teórico e o experimental [9, 10], foi feito o refinamento pelo método de Rietveld com o programa Material Analysis Using Diffraction (MAUD) versão 2.064, também usado para determinação do tamanho médio de cristalito e demais parâmetros cristalográficos. Além disso, a morfologia dos pós foi analisada a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV) EM microscópio Philips XL 30 ESEM, resolução de 3 nm para tensão de 30 kV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base nas figuras abaixo foi confirmada a formação da fase $BaCe_{0,2}Pr_{0,8}O_3$ a partir do padrão 79002-ICSD independentemente da alteração no valor do pH da solução de síntese. Os difratogramas foram obtidos a partir da análise de refinamento de estruturas cristalinas, no qual todos os fatores de contribuições para as intensidades medidas puderam ser simultaneamente refinadas até que o parâmetro

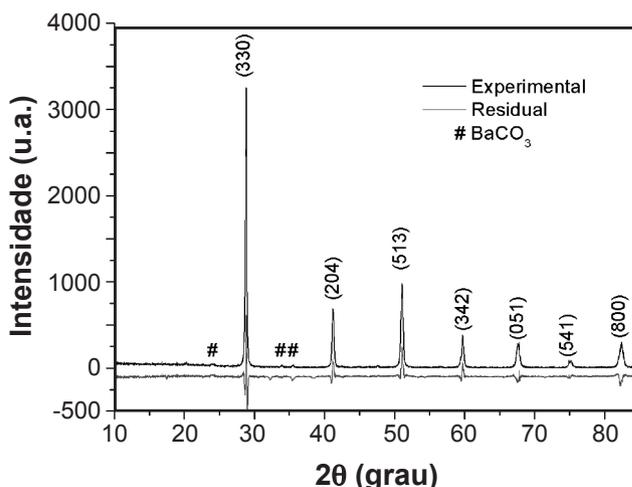


Figura 1: Difratograma de raios X do $BaCe_{0,2}Pr_{0,8}O_3$ com pH da síntese corrigido para 11 (A).

[Figure 1: X-ray diffraction pattern of $BaCe_{0,2}Pr_{0,8}O_3$ with synthesis pH corrected to 11(A).]

residual S (diferença entre as amostras experimentais e as observadas no padrão JCPDS) fosse minimizado. A Fig. 1 apresenta o difratograma de raios X da amostra obtida com pH de síntese ajustado para 11.

O difratograma apresentou picos característicos da perovskita pretendida [6], porém com uma fase secundária identificada como carbonato de bário destacada na figura como impureza. Já através do refinamento de Rietveld foi constatado que o material apresentou um sistema cristalino do tipo ortorrômbico com grupo espacial *Pm_{cn}*, além do tamanho de cristalito com aproximadamente 126,7 nm. Da mesma forma, a Fig. 2 apresenta o difratograma do material cerâmico obtido com pH de síntese ajustado para 9.

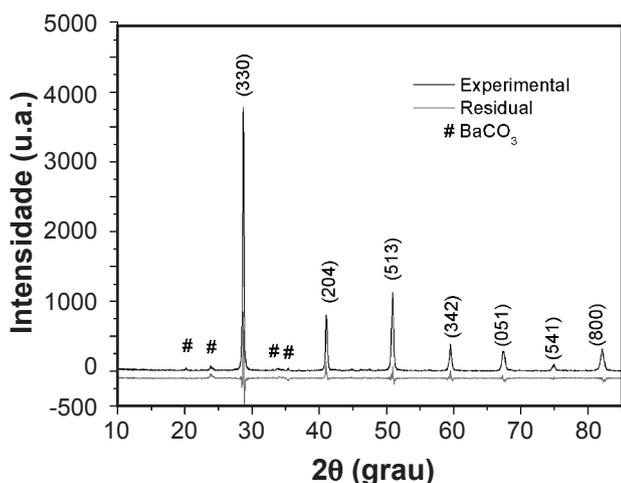


Figura 2: Difratograma de raios X do $BaCe_{0.2}Pr_{0.8}O_3$ com pH da síntese corrigido para 9.

[Figure 2: X-ray diffraction pattern of $BaCe_{0.2}Pr_{0.8}O_3$ with synthesis pH corrected to 9.]

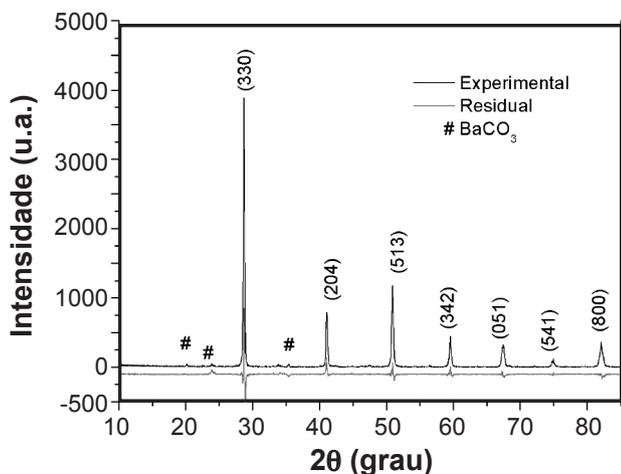


Figura 3: Difratograma de raios X do $BaCe_{0.2}Pr_{0.8}O_3$ com pH da síntese corrigido para 7.

[Figure 3: X-ray diffraction pattern of $BaCe_{0.2}Pr_{0.8}O_3$ with synthesis pH corrected to 7.]

Apesar da mudança na correção do pH de síntese para 9 o difratograma apresentou os mesmos picos da amostra anterior, exceto pelo leve aumento naqueles relativos à fase secundária, também identificada como $BaCO_3$. Já

pele refinamento de Rietveld foi verificado que o material possui o mesmo sistema cristalino da amostra com pH de síntese ajustado para 11 e tamanho de cristalito de 135,3 nm, resultado próximo do anterior. Na Fig. 3 é apresentado o difratograma da amostra obtida com pH da solução de síntese corrigido para 7.

O padrão de difração apresentou picos com maior intensidade e com a mesma fase secundária já discutida anteriormente, sendo observado através do refinamento de Rietveld o mesmo sistema cristalino e grupo especial daqueles produzidos com pH de síntese corrigido para 11 e 9, além do tamanho de cristalito com 208,7 nm. A Fig. 4 apresenta o difratograma do material sintetizado com pH de solução ajustado para 5.

Na figura observa-se picos com intensidade ainda superior às encontradas naqueles materiais cujo pH da solução de síntese foi corrigido para 11, 9 e 7, além do

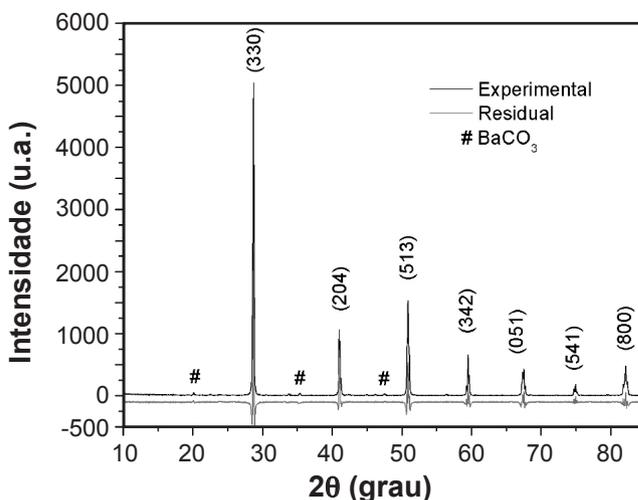


Figura 4: Difratograma de raios X do $BaCe_{0.2}Pr_{0.8}O_3$ com pH da síntese corrigido para 5.

[Figure 4: X-ray diffraction patterns of $BaCe_{0.2}Pr_{0.8}O_3$ with synthesis pH corrected to 5.]

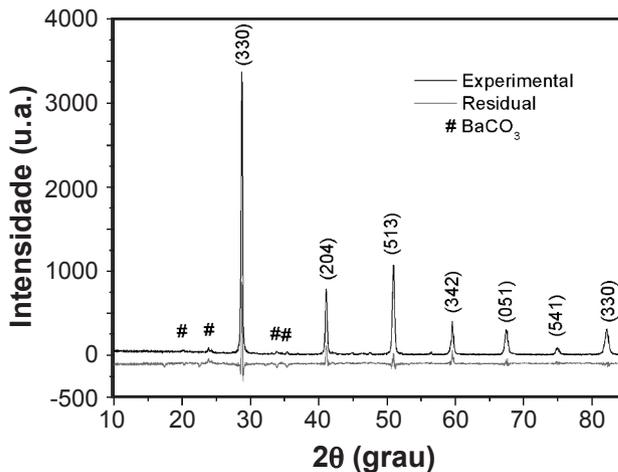


Figura 5: Difratograma de raios X do $BaCe_{0.2}Pr_{0.8}O_3$ com pH da síntese corrigido para 3.

[Figure 5: X-ray diffraction pattern of $BaCe_{0.2}Pr_{0.8}O_3$ with synthesis pH corrected to 3.]

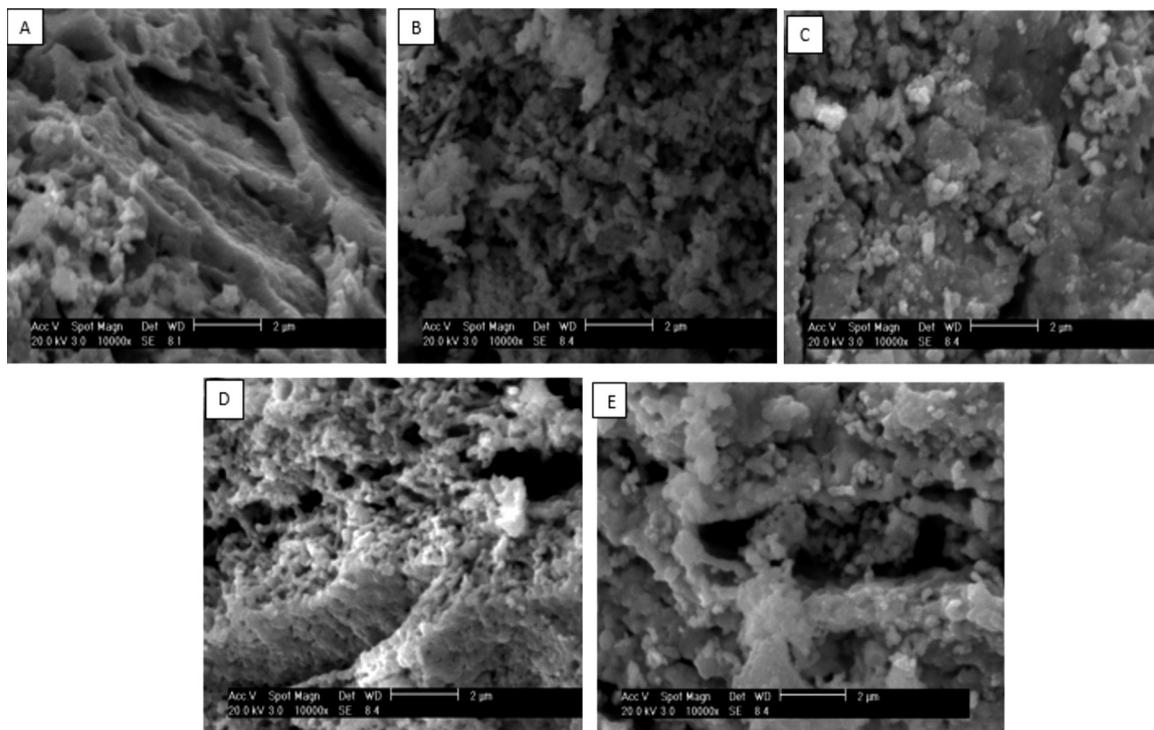


Figura 6: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do $BaCe_{0,2}Pr_{0,8}O_3$ com pH de síntese corrigido para 11 (A), 9 (B), 7(C), 5(D) e 3(E).

[Figure 6: SEM micrographs of $BaCe_{0,2}Pr_{0,8}O_3$ for synthesis pH corrected to 11 (A), 9 (B), 7 (C), 5 (A) and 3 (E).]

Tabela II - Parâmetros cristalográficos e de rede do material cerâmico do tipo $BaCe_{0,2}Pr_{0,8}O_3$.
[Table II - Crystallographic and lattice parameters of the ceramic type $BaCe_{0,2}Pr_{0,8}O_3$.]

| pH | Parâmetros de rede | | | Tamanho do cristalito (nm) | Volume da célula (nm ³) | Densidade (g.cm ⁻³) | Parâmetro residual |
|----|--------------------|--------|--------|----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------|
| | a | b | c | | | | |
| 11 | 6,2103 | 6,1764 | 8,7603 | 126,7 | 336,010 | 3,948 | 1,5 |
| 9 | 6,2005 | 6,2282 | 8,7574 | 135,3 | 337,995 | 3,925 | 1,5 |
| 7 | 6,1955 | 6,2275 | 8,7564 | 208,7 | 337,850 | 3,927 | 1,5 |
| 5 | 6,2009 | 6,2158 | 8,7609 | 352,7 | 337,686 | 3,929 | 1,5 |
| 3 | 6,2246 | 6,1934 | 8,7462 | 137,2 | 337,183 | 3,935 | 1,6 |

mesmo Carbonato de Bário como fase secundária, sendo o tamanho de cristalito aproximadamente igual a 352,7 nm. Por fim, a Fig. 5 exibe o difratograma do material cerâmico obtido com pH da solução de síntese ajustado para 3.

O difratograma de raios X mostrou picos com intensidades próximas às encontradas no material sintetizado com pH da solução de síntese ajustado para 11 e o refinamento constatou um tamanho de cristalito de 137,2 nm, além da estrutura cristalina ortorrômbica com grupo espacial *Pmcn*. Além disso, foi observado, assim como nas amostras anteriores, a fase minoritária $BaCO_3$ que indica uma temperatura de calcinação inferior à necessária para eliminação completa dessa impureza [4]. Os resultados até aqui apresentados podem ser melhor analisados com o auxílio da Tabela II que apresenta, além daqueles já citados, outros parâmetros cristalográficos e de rede do material obtido a partir das

modificações no ajuste de pH (11-3).

Primeiramente foi observado o parâmetro residual relativamente próximo de 1, independentemente do valor da correção do pH de síntese, indicando sucesso no refinamento pelo método de Rietveld por meio do ajuste feito entre os pontos experimentais e os observados no padrão JCPDS. Esse resultado pode ser explicado, possivelmente, pelo fato dos íons metálicos da perovskita analisada auxiliarem na desprotonação dos grupos carboxílicos do EDTA em meio ácido, aumentando a estabilidade dos complexos formados. O EDTA é um ligante hexadentado contendo 6 átomos capazes de atuar como doadores de pares de elétrons, sendo 4 átomos de oxigênio provenientes dos grupos carboxílicos e 2 átomos de nitrogênio. Em soluções fortemente básicas (pH > 12) as hidroxilas presentes no meio reacional auxiliam a desprotonação dos grupos carboxílicos e o EDTA

forma complexos estáveis do tipo 1:1 com quase todos os metais multivalentes. Já em meio ácido, devido à baixa concentração de OH, apenas alguns metais são capazes de deslocar os íons hidrogênicos [11]. Quanto à influência do pH de síntese no tamanho do cristalito do material analisado foi constatado que houve um aumento para todas as amostras quando comparadas com aquela em que o pH da solução foi ajustado para 11, fato também observado por Santos e colaboradores [8] e Lopes e colaboradores [6], podendo ser explicado, possivelmente, pelo pouco tempo em que a reação de síntese foi submetida à ação da temperatura até a completa evaporação do hidróxido de amônia e formação do gel, tornando o tempo insuficiente para que a energia fornecida ao sistema pudesse quebrar os aglomerados formados através da coalescência dos monocristais.

Os materiais sintetizados ainda foram submetidos a análise de microscopia eletrônica de varredura e os resultados estão na Fig. 6.

Nas Figs. 6A e 6B foi constatada a presença de um conjunto de aglomerados com aspectos fibrosos formando camadas, e com forma irregular e tamanhos distintos. Os aglomerados com forma irregular são identificados também nas Figs. 6C, 6D e 6E, o que pode ser um indício do aumento no tamanho de cristalito nas amostras sintetizadas com pH de síntese corrigido para valores abaixo de 11. Esses resultados são concordantes com os reportados [6].

CONCLUSÕES

A partir dos difratogramas de raios X e do refinamento da microestrutura da perovskita $\text{BaCe}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{O}_3$ pelo método de Rietveld, foi observado que todas as fases foram formadas, apesar de indicarem a presença de impureza, e que os materiais apresentaram sistema cristalino ortorrômbico com grupo espacial *Pmcn*, independentemente da correção do pH de síntese para valores abaixo de 11. Esse resultado pode ser explicado, provavelmente, pelo fato de que tanto em meio básico quanto ácido os metais analisados possuem a capacidade de auxiliar no deslocamento de grupos carboxílicos do EDTA aumentando assim a estabilidade dos complexos formados, já que a desprotonação é realizada em meio básico pelas hidroxilas presentes no meio reacional.

Quanto ao tamanho médio de cristalito conclui-se que houve um aumento quando o pH da solução de síntese foi corrigido para valores abaixo de 11 com variação de 135,3 nm a 352,7 nm, fato que pode ser explicado, provavelmente, pelo pouco tempo de aquecimento da solução até a formação do gel o que, provavelmente, dificulta a quebra dos aglomerados formados através da coalescência dos monocristais na reação de complexação. Com isso, pode-se concluir finalmente que a etapa de correção do pH de síntese é um parâmetro importante e que influenciou a microestrutura do material analisado, porém se faz necessário correlacioná-la com as outras variáveis do sistema como taxa de aquecimento,

temperatura/tempo de síntese, e temperatura/tempo de calcinação, a fim de identificar aquela que mais tem influência nas propriedades finais da perovskita sintetizada.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (PPGEQ), ao Laboratório de Processamento Mineral do IFRN e ao Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural (NEPGN/UFRN) pelas análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] J. R. Shreve, *Indústrias de Processos Químicos*, 4ª Ed., Rio de Janeiro, RJ (1980).
- [2] D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Demin, A. Podias, P. Tsiakara, “ BaCeO_3 : Materials development, properties and application”, *Progr. Mater. Sci.* **60** (2014) 72-129.
- [3] E. N. S. Muccillo, “Condutores de íons oxigênio: uma breve revisão”, *Cerâmica* **54**, 330 (2008) 129-144.
- [4] D. W. Lee, J. H. Won, K. B. Shim, “Low temperature synthesis of BaCeO_3 nanopowders by the citrate process”, *Mater. Lett.* **57** (2003) 3346-3351.
- [5] S. Bhowmick, S. Basu, Y. Xue, B. C. Carter, “Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Barium Cerate Using Hexamethylenetetramine”, *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 12 (2010) 4041-4046.
- [6] F. W. B. Lopes, M. Arab, H. P. Macedo, C. P. Souza, J. F. Sousa, J. R. Gavarri, “High temperature conduction and methane conversion capability of BaCeO_3 perovskite”, *Powder Technol.* **219** (2012) 186-192.
- [7] J. Wu, A. Davies, M. S. Islam, S. M. Haile, “Atomistic study of doped BaCeO_3 : dopant site-selectivity and cation nonstoichiometry”, *Chem. Mater.* **17** (2005) 846-851.
- [8] A. G. Santos, C. P. de Souza, “Utilização do método Rietveld para a avaliação paramétrica da síntese de materiais cerâmicos do tipo perovskita”, *COBEQ*, ISSN 2178-3659 (2012) 10025-32.
- [9] G. Caglioti, A. Paoletti, F. P. Ricci, “Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction”, *Nuclear Instr.* **3**, 4 (1958) 223-228.
- [10] R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss, C. O. P. Santos, “DBWS-9411, an upgrade of the DBWS - Programs for Rietveld Refinement with PC and Mainframe Computers”, *J. Appl. Crystal.* **28** (1995) 366-367.
- [11] L. Silva, “Volumetria de complexação parte 1”, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Juiz de Fora - UFJF (2011). (*Rec.* 08/10/2013, *Rev.* 20/03/2014, 08/04/2014, *Ac.* 28/06/2014)