



# DESENVOLVIMENTO DE ROTA ALTERNATIVA PARA SÍNTESE DE ÓXIDOS MISTOS ESTRUTURADOS DO TIPO PEROVSKITA

Artur Alencar Salaziê Ferreira\*, Fabiano Ferreira de Medeiros\*\*

SENAI-CETIND

E-mails: arturasf01@yahoo.com.br, fabianofm@fieb.org.br

## RESUMO

Perovskitas são óxidos de metais mistos, com fórmula geral  $ABO_3$  de estrutura cúbica. Os óxidos do tipo perovskita apresentam uma variedade de fins, principalmente no campo da catálise onde a aplicação de maior potencial destes óxidos está nas reações de oxi-redução. Na literatura há diversas rotas sintéticas para a preparação de perovskitas. Convencionalmente a rota denominada Pechini, permite a preparação de materiais cristalinos, estruturalmente ordenados, mas apresentam difícil controle de homogeneidade. Diante desse contexto, procurando encontrar uma nova rota para o método Pechini, buscou-se na produção do biodiesel, co-produtos que gerassem um maior aproveitamento financeiro. A glicerina foi utilizada no método Pechini em substituição ao Etileno Glicol. Os resultados de DRX para as amostras sintetizadas com glicerina comercial e glicerina bruta mostraram a formação de perovskitas bem definidas de alta cristalinidade sem ausência de fases segregadas.

## INTRODUÇÃO

Segundo, Valderrama (2005) apud OLIVEIRA, 2013, perovskitas são óxidos de metais mistos, com estrutura cúbica, de fórmula geral  $ABO_3$ . Os cátions A são os íons maiores e ocupam as posições de vértice do cubo, numa coordenação dodecaédrica, enquanto B são íons menores que ocupam posições octaédricas no centro do cubo. Todos os oxigênios estão localizados na face do cubo. Assim, a estrutura resultante é formada por uma rede de octaedros de oxigênio ligados pelo vértice.

De acordo com Araujo (2005) apud OLIVEIRA, 2013, nestes compostos, o cátion A é responsável pela resistência térmica do catalisador, enquanto o cátion B contribui para o desempenho catalítico. Estes materiais oferecem a possibilidade de variar as dimensões da célula unitária por substituição do íon A e deste modo a covalência da ligação B-O na estrutura  $ABO_3$ . Segundo Araujo e Valderrama, (2005), a substituição parcial dos sítios A e B pode afetar fortemente a atividade catalítica devido a estabilização de estados de oxidação não usuais do componente B e a formação simultânea de defeitos estruturais, os quais são responsáveis por parte da atividade catalítica, como também pela mobilidade de oxigênio dentro da rede cristalina. Como exemplo a Figura 1 revela a estrutura geral de uma Perovskita.

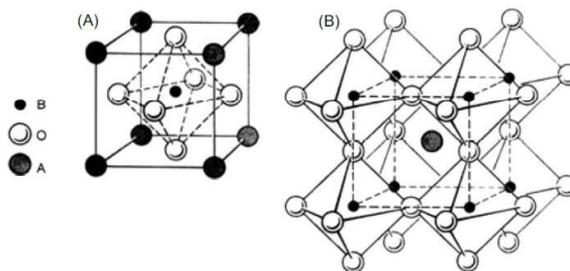


FIGURA 1: Estrutura geral de uma Perovskita.( OLIVEIRA, 2013)

Estas propriedades fazem com que os óxidos do tipo perovskita apresentem uma variedade de usos tecnológicos como: materiais piezoelétricos utilizados como transdutores para comunicação; como também altas resistividades elétricas que os fazem úteis como materiais dielétricos ou capacitores, usados como sensores de oxigênio. Existem outros tipos de materiais termoeletrônicos usados como eletrodos em células a combustível. Entretanto, a catálise é o campo de aplicação de maior potencial destes óxidos principalmente nas reações de oxi-redução (VALDERRAMA (2005) apud OLIVEIRA, 2013).

Há na literatura, diversas rotas sintéticas para a preparação de perovskitas. Para AVILA (2005) apud OLIVEIRA, 2013, a seleção de uma ou outra rota de preparação depende do tipo de catalisador final desejado, da sua aplicação e das condições que será submetido no processo. De acordo com RIDA (2012) apud OLIVEIRA, 2013, convencionalmente a rota denominada PECHINI (1997) permite a preparação de materiais cristalinos, estruturalmente ordenados, mas apresentam difícil controle de homogeneidade, além de necessitar de elevadas temperaturas de calcinação, como também, os materiais obtidos apresentam baixa área superficial específica. Assim, diversas outras rotas têm sido desenvolvidas de forma a preparar óxidos estruturados do tipo perovskita que apresentem área superficial mais elevada do que no método Pechini. Dentre estes, destacam-se na literatura, a coprecipitação, que é um método simples, necessita de baixa temperatura de calcinação, mas apresenta dificuldades em controle de estequiometria e homogeneidade na distribuição catiônica. Comparada a estes, a complexação garante estequiometria e homogeneidade da distribuição catiônica, mas necessita de elevada temperatura de calcinação. Como exemplo a Figura 2 apresenta a síntese de Perovskitas.

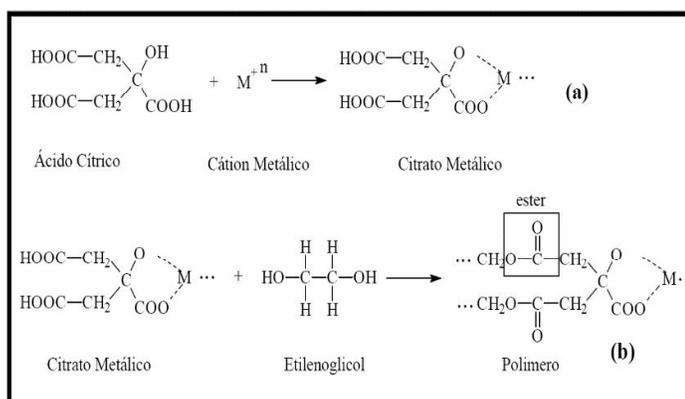


FIGURA 2: Reação de síntese de Perovskitas ( Citrao/Pechini )

Na produção do biodiesel são gerados resíduos e co-produtos que devem ser aproveitados, de forma que toda a cadeia de produção do biodiesel seja sustentável e economicamente viável. Os principais resíduos sólidos são a torta ou farelo gerados pelo processo de prensagem dos grãos para a extração do óleo vegetal, e a glicerina ou glicerol, produzida no processo de fabricação do biodiesel por transesterificação. Diversas formas de aproveitamento desses resíduos têm sido utilizadas para diminuir o impacto ambiental que eles poderiam causar caso fossem descartados diretamente no meio ambiente, além de agregar valor econômico à cadeia de produção do biodiesel (MOTA, 2011).

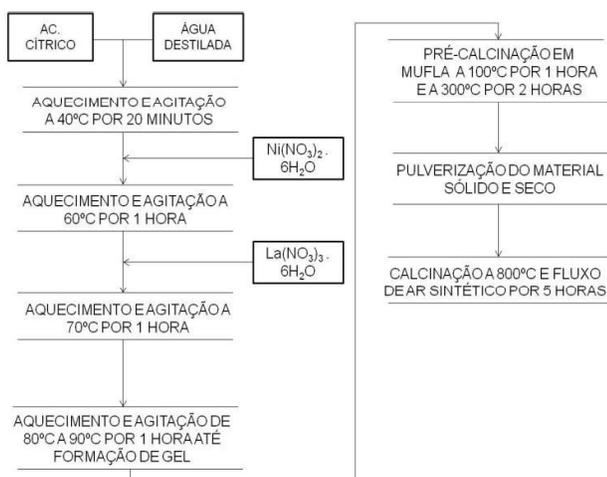
Diante deste contexto, verifica-se a necessidade de rotas sintéticas para preparação de perovskitas que favoreçam a formação de materiais altamente estruturados, com características texturais, eletrônicas e morfológicas adequadas a serem utilizados como catalisadores para reações de oxidação (OLIVEIRA, O. B., 2013). Além de utilizar na sua preparação co-produtos oriundos de sínteses orgânicas agregando valor na sua cadeia produtiva.

Tendo-se como objetivos principais, preparação e caracterização de óxidos mistos por rota não tradicional baseada no método Pechini para produção de novos materiais com aplicações industriais. E utilizar nessas rotas a glicerina, oriunda do processo de biodiesel, em substituição ao etilenoglicol, na preparação e caracterização dos óxidos mistos.

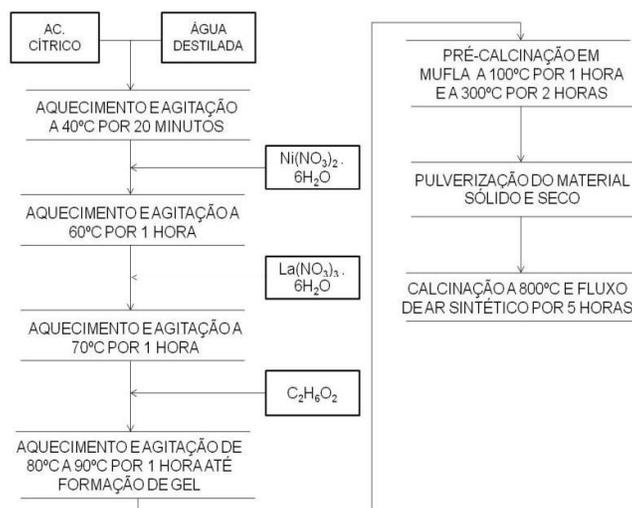
## 2. METODOLOGIA

As reações de síntese das perovskitas foram realizadas em batelada, escala de bancada, sistema aberto. Nestes sistemas foram testados os óxidos baseados em  $\text{LaNiO}_3$ , com base na literatura (Pechini, 1967).

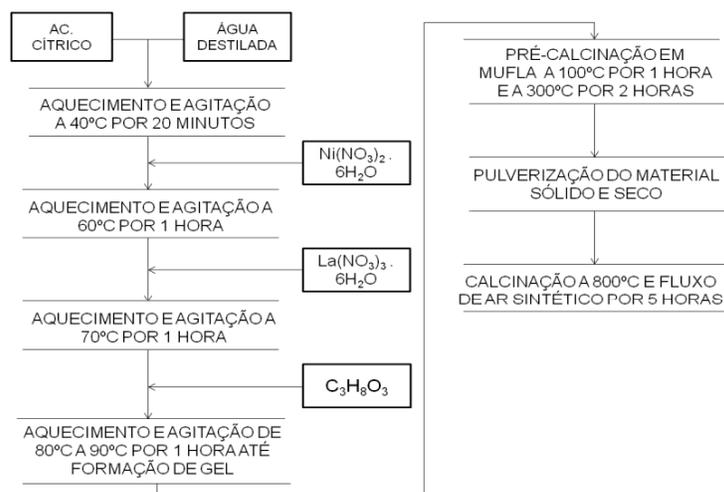
FLUXOGRAMA DE PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES:



**FIGURA 3:** Fluxograma de produção dos catalisadores do tipo perovskita de  $\text{LaNiO}_3$  pelo método citrato.



**FIGURA 4:** Fluxograma de produção dos catalisadores do tipo perovskita de  $\text{LaNiO}_3$  pelo método pechini descrito na literatura (PECHINI) 1997.



**FIGURA 5:** Fluxograma de produção dos catalisadores do tipo perovskita de  $\text{LaNiO}_3$  pelo método pechini modificado, utilizando como polimerizante a glicerina purificada ou glicerina bruta.

#### CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE TÉRMICA GRAVIMÉTRICA (ATG)

Análise térmica gravimétrica (ATG): As análises foram avaliadas da temperatura ambiente até  $1000^{\circ}\text{C}$ , a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}$  por minuto e atmosfera oxidante de ar sintético, onde será avaliada sua perda de massa referente à temperatura.

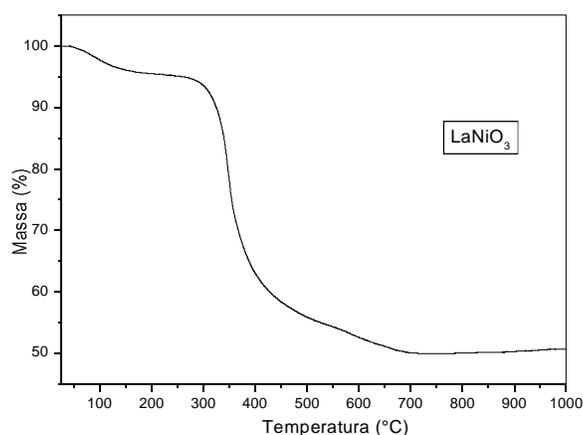
### CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X ( XRD)

Difração de Raios-x (XRD): As análises foram conduzidas em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando-se a radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Os difratogramas foram registrados num intervalo de  $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$ , com velocidade de varredura de  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ . As amostras em pó foram analisadas com tratamento térmico prévio.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

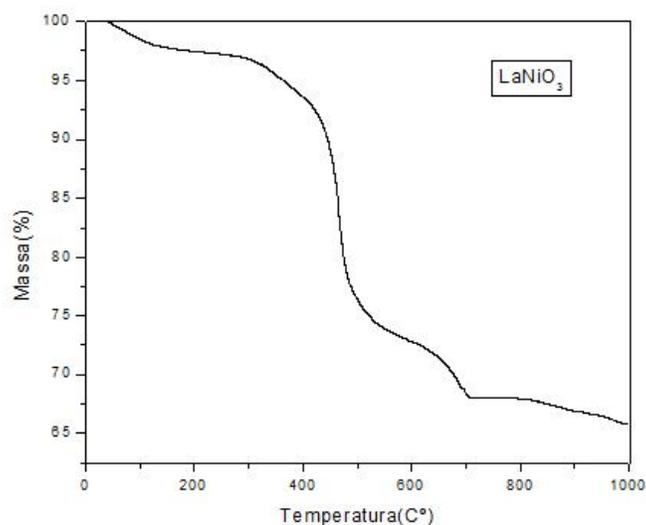
A representação de curva de perda mássica (TG) do  $\text{LaNiO}_3$ , obtido pelo método de Pechini, com o aumento de temperatura.

Por se tratar de uma amostra pré-calcinada a  $300^\circ\text{C}$  parte dos nitratos presentes nos precursores já foram eliminados na forma de  $\text{NO}_x$  na etapa preliminar de síntese do catalisador. Ao sofrer novo tratamento térmico até  $1000^\circ\text{C}$  os nitratos remanescentes do material sólido são degradados entre  $300^\circ$  e  $400^\circ\text{C}$  até  $500^\circ\text{C}$ . Acima dessa temperatura o que se observa é uma estabilidade na perda de massa indicando que todas as espécies se apresentam oxidadas. De maneira geral os catalisadores de  $\text{LaNiO}_3$  obtidos pelo método citrato seguem o mesmo comportamento térmico daqueles obtidos por Pechini.



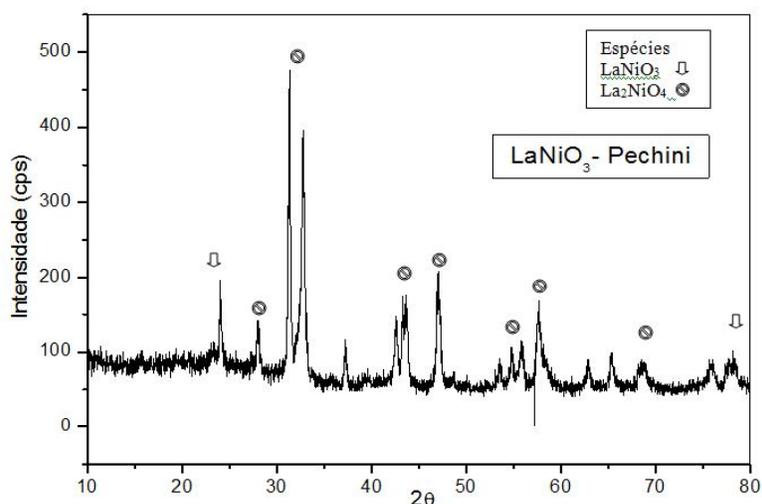
**FIGURA 7:** Curva característica da perda mássica dos catalisadores de  $\text{LaNiO}_3$ , pelo método de Pechini.

A representação de curva de perda mássica (TG) do  $\text{LaNiO}_3$ , obtido pelo método de Pechini modificado, com o aumento de temperatura, há perda de massa em torno de  $700^\circ\text{C}$ , indicando que neste material, durante a preparação há formação de compostos mais fortemente ligados a estrutura de óxido misto. Após essa temperatura não se observa mais perda de massa, indicando estabilidade deste material.

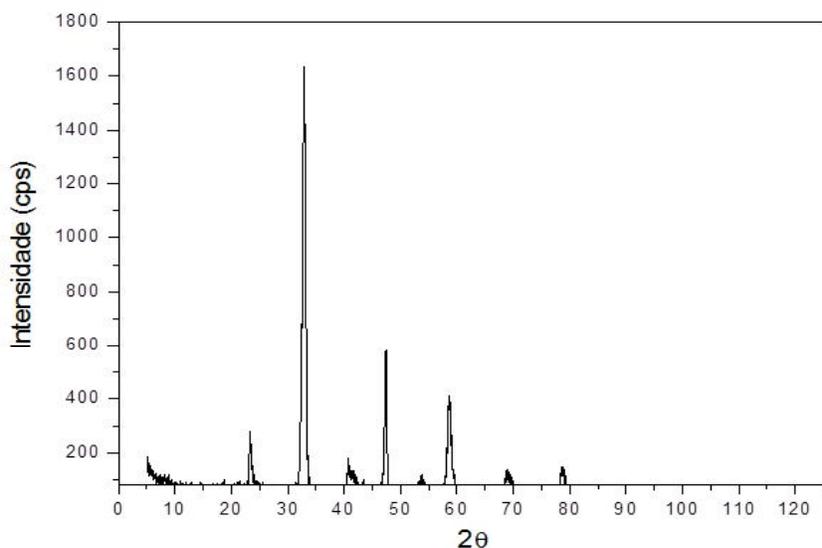


**FIGURA 8:** Curva característica da perda mássica dos catalisadores de LaNiO<sub>3</sub> método pechini modificado .

Para o difratograma da amostra de perovskita de LaNiO<sub>3</sub> com base no método Pechini modificado, com elevada cristalinidade, que podem ser observados através dos estreitos picos de difração. Os picos característicos da fase perovskita estão presentes em todo o ângulo de varredura e a qualidade da espécie foi muito satisfatória, pois nesta amostra, fora a estrutura perovskita, não foram obtidos picos relativos à formação nenhum tipo de fases segregadas.

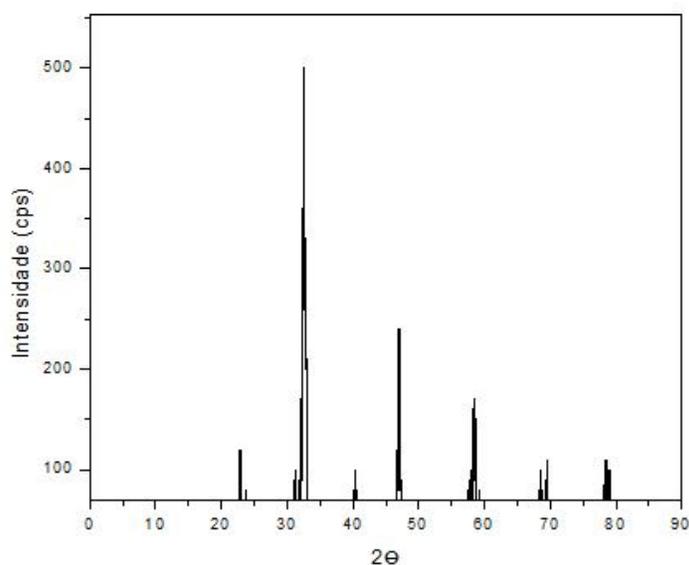


**FIGURA 9:** Difratograma de raio X de perovskita com composição LaNiO<sub>3</sub> pelo método pechini.



**FIGURA 10:** Difratoograma de raio X de perovskita com composição  $\text{LaNiO}_3$  pelo método pechini modificado, utilizando a glicerina purificada como polimerizante da reação.

Para o difratograma da amostra de perovskita de  $\text{LaNiO}_3$  com base no método Pechini Modificado, seguem as características da fase perovskita presentes em todo o ângulo de varredura, como na perovskita polimerizada pela glicerina purificada. A quantidade também foi satisfatória, porém nesta amostra, apesar de não ter picos relativos a fases segregadas, observa-se um resultado menos limpo, o que pode indicar necessidade de um tratamento prévio do material ou uma calcinação com temperaturas mais elevadas, como indicado na análise termogravimétrica (TG).



**FIGURA 11:** Difratoograma de raio X de perovskita com composição  $\text{LaNiO}_3$  pelo método pechini modificado, utilizando a glicerina bruta como polimerizante da reação.

#### 4. CONCLUSÃO

Através dos métodos empregados e das análises de caracterização dos catalisadores formados comprovou-se a obtenção de perovskitas com excelentes características físico-químicas e térmicas, tanto na utilização da glicerina purificada quanto da glicerina bruta. No ensaio com a glicerina purificada, utilizando o novo método, ocorreu a formação de uma fase mais cristalina que a perovskita ( $\text{LaNiO}_3$ ) feita com etilenoglicol, porém menos cristalina que a feita com glicerina pura, destacando-se que ambos os métodos que utilizaram a glicerina como polimerizantes estavam livres das espécies segregadas, como as que se fazem presentes no método consolidado por Pechini, o que continua comprovando a eficiência do trabalho patenteável. Um resultado excelente que demonstra que o novo método não é apenas viável, mas também apresenta uma eficiência maior do que a do antigo método para a formação de uma espécie mais cristalina. Faz-se necessária apenas a otimização das sínteses com glicerina bruta para o método apresentar um valor comercial mais economicamente viável, e aliando ao desenvolvimento da propriedade intelectual da nova rota de síntese do processo patenteável, possibilitará o incremento de novos processos aplicáveis na indústria, de custo reduzível e com a possibilidade de reaproveitamento do subproduto do biodiesel, que está em crescente expansão e que necessita de cadeias de produção que evitem o desperdício de recursos do processo.

#### REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup>Valderrama, G., Goldwasser, M. R., Pietre, E., Zurita, M. J. P., Cubeiro, M. L., Navarro, C. U. Caracterización de perovskitas  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  y  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{2x}\text{NiO}_{4-\delta}$  obtenidos a partir del método de auto-combustión. *Interciencia*, 30, 332-338
- <sup>2</sup>OLIVEIRA, O. B., Desenvolvimento de rota alternativa para síntese de óxidos mistos estruturados do tipo perovskita, dissertação de mestrado, 2013.
- <sup>3</sup>AVILA, P.; MONTES, M.; MIRO, E. E. Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies. *Chemical Engineering Journal*, 109, 11 – 36, 2005.
- <sup>4</sup>RIDA, K. PENA, M.A., SASTRE, E., MARTINEZ-ARIAS, A. Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic activity in oxidation reactions of  $\text{LaNiO}_3$  perovskite prepared by Pechini method. *J. of Rare Earth*, 30, 210-216, 2012.
- <sup>5</sup>MOTA, C.J. A.;\* PESTANA, C.F. M. Co-produtos da produção de Biodiesel. *Rev. Virtual Quim.*,3(5),416-425,2011.
- <sup>6</sup>BOTELHO, S. J., RODRIGUES, J. A. J., ANDRADE NONO, M. do CARMO
- <sup>7</sup>RUSSEL, J. B. *Química Geral*. v. 2. São Paulo: Makron Books: (1994).