



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO  
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
CURSO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

DUARAN LEITE TORQUATO BEZERRA

**OBTENÇÃO E ANÁLISE ESTRUTURAL/MORFOLÓGICA DO  $\text{BaCe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$   
QUANDO SINTETIZADO COM BASE NO MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO  
COMBINANDO EDTA-CITRATO.**

MOSSORÓ-RN

2016

DUARAN LEITE TORQUATO BEZERRA

**OBTENÇÃO E ANÁLISE ESTRUTURAL/MORFOLÓGICA DO  $\text{BaCe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$   
QUANDO SINTETIZADO COM BASE NO MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO  
COMBINANDO EDTA-CITRATO.**

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, Câmpus Pau dos Ferros, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

Orientador: Prof. Dra. Andarair Gomes dos Santos – UFERSA.

MOSSORÓ-RN

2016

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

B812o Bezerra, Duaran Leite Torquato.  
OBTENÇÃO E ANÁLISE ESTRUTURAL/MORFOLÓGICA DO  
 $\text{BaCe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$  QUANDO SINTETIZADO COM BASE NO  
MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO COMBINANDO EDTA-CITRATO. /  
Duaran Leite Torquato Bezerra. - 2016.  
30 f. : il.

Orientadora: Andarair Gomes dos Santos.  
Monografia (graduação) - Universidade Federal  
Rural do Semi-árido, Curso de Ciência e  
Tecnologia, 2016.

1.  $\text{BaCe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$  . 2. método de complexação  
combinando EDTA-Citrato. 3. pH. 4. estrutura  
cristalina. I. Santos, Andarair Gomes dos ,  
orient. II. Título.

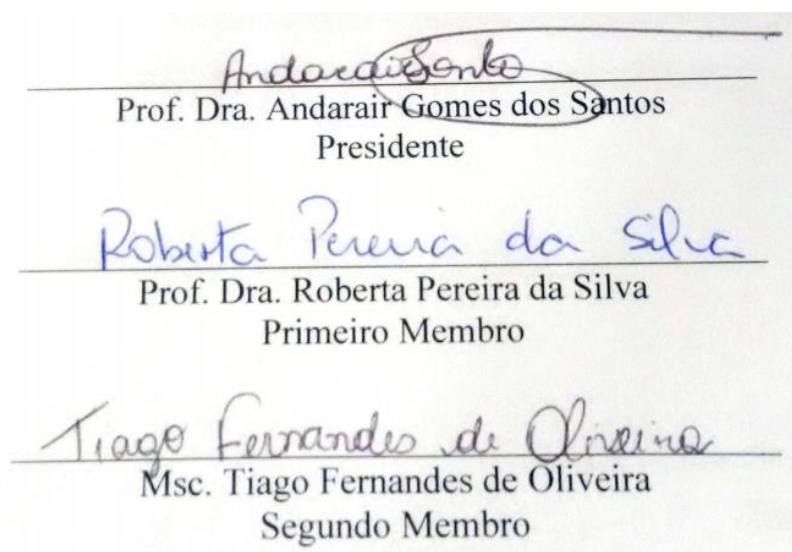
DUARAN LEITE TORQUATO BEZERRA

**OBTENÇÃO E ANÁLISE ESTRUTURAL/MORFOLÓGICA DO  $\text{BaCe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$  QUANDO  
SINTETIZADO COM BASE NO MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO COMBINANDO EDTA-  
CITRATO.**

Monografia apresentada a Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, Câmpus Pau dos Ferros, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

Defendida em: 11 / 11 / 2016.

**BANCA EXAMINADORA**



Prof. Dra. Andarair Gomes dos Santos  
Presidente

Prof. Dra. Roberta Pereira da Silva  
Primeiro Membro

Msc. Tiago Fernandes de Oliveira  
Segundo Membro

*Dedico este trabalho a minha mãe Narcélia  
Leite Torquato, que foi, é, e sempre será o meu  
maior estímulo para viver.*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, que me dá o amparo para que eu siga lutando em busca dos meus objetivos, sem Ele nada seria.

Agradeço ao meu pai Francisco Alberto Bezerra (in memoriam), que foi o meu maior incentivador, obrigado Painho por todas as vezes que me chamou de altarquia, que me fez acreditar que eu posso ir sempre além.

Aos meus velhinhos Dalva e Chico Caçula, que sempre me mostraram o caminho do bem, mesmo em todas as dificuldades me deram carinho e apoio incondicional.

Agradeço aos meus avós João Galdino e Noêmia, que sempre me ajudaram a lidar com meus problemas e me fizeram um homem melhor.

Quero agradecer a todos os meus tios e primos que sempre me deram alegria, energia e suporte necessário.

Sou grato a minha orientadora Prof. Andarair Gomes dos Santos, que sempre teve paciência e calma para lidar com este trabalho.

Agradeço a toda minha família universitária: Rancho “PDF” 1 e 2, Bruno, Renata, Gabriel e Sávio, e Toca 302, Alberto e Yan, os momentos que passamos juntos jamais esquecerei.

Agradeço aos meus irmãos Lamarck Dias, MichellFigueirêdo e Pedro Victor, amigos vocês são fundamentais em minha vida, obrigado por todas as conversas e todo o apoio que sempre me deram.

Sou grato a família Ferreira Fernandes, em nome de Ricardo Fernandes e Roberto Fernandes por toda a ajuda e apoio.

Aos meus amigos do Best Forever, que desde a minha infância sempre estiveram ao meu lado.

E claro, agradeço também a minha mãe Narcélia Leite Torquato, que é o meu espelho enquanto pessoa. Obrigado minha mãe por todo o esforço feito, todo o carinho e amor dado. “Minegu”, obrigado por tudo.

## RESUMO

Neste estudo sintetizou-se o composto  $\text{BaCe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$  através do método de complexação combinando EDTA-Citrato, com variações de pH neutro e básico e a uma temperatura de calcinação de  $800^\circ\text{C}$  durante um período de 5 horas, a fim de investigar a influência da variação de pH na obtenção de composto. Objetivou-se sintetizar um material cristalino, nanométrico e puro pelo método proposto, entretanto as análises de DRX mostraram a presença de uma segunda fase, carbonato de bário, nos dois pH's avaliados. Observou-se que o pH interfere no tamanho da partícula do composto, levando a um aumento de  $679,20 \text{ \AA}$  (pH 7) para  $729,23 \text{ \AA}$  (pH 11); a avaliação dos parâmetros de rede através do refinamento Rietveld demonstrou que independente do pH de síntese as amostras cristalizavam com estrutura ortorrômbica, encontrando-se, em pH 7, valores iguais a 6,16, 6,21 e 8,70 para os parâmetros a, b e c, respectivamente, e valores iguais a 6,17, 6,22 e 8,72, quando utilizado o pH 11, logo resultados semelhantes para os pH's avaliados. A análise da composição química pela caracterização EDX aponta um desvio considerável para o elemento Ce, onde em ambos os pH's foi de aproximadamente 80%, e para os elementos Ba e Bi um erro em torno de 20% quando comparados com os valores obtidos na teoria. Portanto, verificou-se que quanto maior o valor utilizado de pH, maior o tamanho da partícula, bem como a presença de outro composto em sua composição, fazendo-se necessário novos estudos sobre o composto, alterando as condições para obtenção de um material monofásico.

**Palavras-chave:**  $\text{BaCe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$  ; método de complexação combinando EDTA-Citrato; pH; estrutura cristalina.

## LISTA DE FIGURAS

|                          |    |
|--------------------------|----|
| <b>Figura 3.1:</b> ..... | 9  |
| <b>Figura 4.1:</b> ..... | 11 |
| <b>Figura 4.2:</b> ..... | 12 |

## LISTA DE TABELAS

|                          |    |
|--------------------------|----|
| <b>Tabela 4.1:</b> ..... | 13 |
| <b>Tabela 4.2:</b> ..... | 13 |
| <b>Tabela 4.3:</b> ..... | 14 |
| <b>Tabela 4.4:</b> ..... | 14 |
| <b>Tabela 4.5:</b> ..... | 14 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                   |                                                    |
|-------------------|----------------------------------------------------|
| Bi                | Bismuto                                            |
| Ba                | Bário                                              |
| Ce                | Cério                                              |
| O                 | Oxigênio                                           |
| Na                | Sódio                                              |
| La                | Lantânio                                           |
| H                 | Hidrogênio                                         |
| Co                | Cobalto                                            |
| Fe                | Fe                                                 |
| Pr                | Praseodímio                                        |
| Ms                | Magnetização de saturação                          |
| Mr                | Magnetização remanescente                          |
| DRX               | Difração de raios-X                                |
| EDX               | Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia |
| MEV               | Microscopia eletrônica de varredura                |
| %                 | Porcentagem                                        |
| $\theta$          | Ângulo de Bragg                                    |
| EDTA              | Ácido etilenodiamino tetra-acético                 |
| °C                | Graus Celsius                                      |
| min               | Minutos (unidade de tempo)                         |
| h                 | Hora (unidade de tempo)                            |
| mL                | Mililitros (unidade de volume)                     |
| CuK $\alpha$      | Radiação de cobre                                  |
| T                 | Temperatura                                        |
| nm                | Nanômetro                                          |
| g                 | Gramas                                             |
| u.a.              | Unidades arbitrárias                               |
| $\mu\text{m}$     | Micrômetro                                         |
| N                 | Nitrogênio                                         |
| BaCO <sub>3</sub> | Carbonato de bário                                 |

|        |                                   |
|--------|-----------------------------------|
| U-235  | Urânio enriquecido                |
| U-233  | Urânio enriquecido                |
| mg     | Miligrama (unidade de massa)      |
| °C/min | Graus celsius por minuto          |
| Å      | Ångström (unidade de comprimento) |

## SUMÁRIO

|                                                                               |           |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>                                                    | <b>13</b> |
| <b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>                                          | <b>14</b> |
| 2.1 O ELEMENTO BISMUTO.....                                                   | 14        |
| 2.2 COMPOSTOS QUE UTILIZAM BISMUTO EM SUA COMPOSIÇÃO E SUAS APLICAÇÕES .....  | 15        |
| 2.2.1 Compostos e aplicações .....                                            | 15        |
| 2.3 MÉTODOS ADOTADOS NAS SÍNTESES DOS COMPOSTOS COM PRESENÇA DE BISMUTO ..... | 16        |
| 2.3.1 Método reação em estado sólido.....                                     | 17        |
| 2.3.2 Método sol-gel.....                                                     | 18        |
| 2.3.3 Combustão a base de amido .....                                         | 18        |
| 2.3.4 Método Pechini .....                                                    | 19        |
| <b>3. METODOLOGIA .....</b>                                                   | <b>21</b> |
| 3.1 SÍNTESE DO $\text{BaCe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$ .....             | 21        |
| 3.2 CARACTERIZAÇÃO DO $\text{BaCe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$ .....      | 22        |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>                                       | <b>23</b> |
| <b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>                                           | <b>27</b> |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                                      | <b>28</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

Desde os primórdios até a contemporaneidade, os avanços científicos são desenvolvidos buscando satisfazer ou melhorar as necessidades humanas. No universo da química muitas vezes é dado através de aplicações dos elementos químicos, e recentemente com a descoberta de novos elementos, aumentou o interesse por estudos destas aplicações.

O bismuto (Bi) é um elemento químico que apresenta baixa toxicidade e fácil manuseio, além de ser um metal não corrosivo. O comportamento catalítico de compostos contendo esse elemento tem sido investigado em diferentes tipos de reações químicas (Silva *et al*, 2012).

O método de síntese de materiais está sendo muito utilizado nos dias atuais, visando a obtenção de materiais - geralmente em escala nanométrica – que possam ser levados a análises, seja morfológica, estrutural, bem como outras reações com o composto obtido. Alguns estudos foram feitos com a síntese da perovskita  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ , onde Huie Michèle (2002) e Tao *et al* (2012) realizaram através do método Pechini, enquanto Drost e Fu (1995) por reação em estado sólido.

As características dos pós são fortemente influenciadas pelo processamento, como também pelas reações que ocorrem durante o tratamento térmico, sendo escolha e o domínio do método empregado na síntese dos pós de grande relevância.

Nesse âmbito, o objetivo geral do trabalho é a obtenção da perovskita pelo método de complexação EDTA-Citrato e caracterizá-la utilizando métodos por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de energia dispersiva (EDX). Além de avaliar a influência do pH no meio reacional, buscando materiais monofásicos, e em escala nanométrica.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste tópico faz-se uma abordagem resumida sobre o tema do trabalho, partindo da descrição das características do elemento Bismuto, apresentando sua importância e o diferencial para o estudo. A seguir, apresenta-se os métodos de síntese utilizados na literatura, bem como as aplicações e resultados encontrados.

### 2.1 O ELEMENTO BISMUTO

O bismuto é um elemento químico pouco abundante e de alto custo, pertencente à família 5A, com número atômico 83, e símbolo químico Bi. Entre os elementos metálicos, ele apresenta baixa toxicidade – na categoria dos metais pesados é o menos tóxico, mas ele e seus sais podem causar danos moderados à saúde – e grande facilidade no manuseio, além de ser um metal não-corrosivo. Portanto, este material é utilizado na forma de componente de produtos médicos, terapêuticos e produtos cosméticos, também pode ser usados para dar brilho ao esmalte, na produção de ferros maleáveis, ímãs permanentes fortes formados da liga de bismuto, e em usinas nucleares como suporte para o combustível (U-235 U-233) (Guerra *et al*, 2011).

Além disso, os compostos de bismuto apresentam acidez de Lewis entre moderada e forte. Por consequência, o comportamento catalítico destes compostos contendo esse elemento tem sido investigado em diferentes tipos de reações químicas (Silva *et al*, 2012).

Segundo Hui e Michèle (2002) a presença do elemento bismuto (Bi) provoca um aumento da condutividade elétrica e melhora a estabilidade química, assim como, a atividade catalítica de compostos contendo bismuto em sua composição.

## 2.2 COMPOSTOS QUE UTILIZAM BISMUTO EM SUA COMPOSIÇÃO E SUAS APLICAÇÕES

A presença do elemento bismuto aumenta a importância de investigar a possível utilização deste material como componente de um composto em algumas aplicações em busca de avanços científicos seja teórico ou prático (Silva *et al*, 2012).

### 2.2.1 Compostos e aplicações

Em um estudo de síntese e caracterização da perovsquita  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  verificou-se a mudança na forma estrutural do composto de monoclinico para ortorrômbico (Droste Fu, 1995).

Realizou-se também a síntese do material, e com os resultados observou-se que a presença do bismuto em atmosferas úmidas, provoca um aumento da condutividade elétrica e melhora a estabilidade química do  $\text{BaCe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$  (Hui e Michèle, 2002); Testou-se a aplicação do composto como material catodo em células combustíveis, o qual demonstrou ser um material promissor como catodo em baixa temperatura ( $<700^\circ\text{C}$ ) (Tao *et al*, 2012).

Analisou-se também, a possível utilização do bismuto como componente do composto sintetizado, bismutato de sódio ( $\text{NaBiO}_3$ ), para acelerar reações de oxidação, e na transesterificação metílica de óleo de soja. No entanto, a constatação da solubilização parcial dos sólidos no meio de reação levou à formação de espécies homogêneas cataliticamente ativas em reações de transesterificação (Silva *et al*, 2012).

Realizou-se a síntese de pós de  $\text{La}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (LBFO/CFO) por Lin *et al* (2015) analisando a composição das fases, morfologia e propriedades magnéticas, os resultados obtidos indicaram pós muito puros, revelam ainda que todas as amostras exibem uma distribuição muito uniforme das fases, onde as fases ferromagnética (CFO) e antiferromagnéticas (LBFO) estão bem acopladas. A medição magnética mostra que a magnetização de saturação ( $M_s$ ) e a magnetização remanescente ( $M_r$ ) aumentam com o aumento da concentração de CFO. A adição de CFO em LBFO não só pode melhorar as propriedades magnéticas de LBFO, mas também pode refinar o tamanho de grão de LBFO.

Em novo estudo verificou-se a transição estrutural do composto  $\text{La}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{O}_3$  influenciado pela temperatura e composição. Os resultados revelaram que os compostos cristalizaram em estrutura romboédrica distorcida com o grupo espacial  $R3c$  à temperatura ambiente. As transições de fase estruturais pela temperatura mostrou a coexistência bi-fase de  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{LaFeO}_3$ , sendo observado em uma faixa de temperatura estreita de 630-700 °C (Yao *et al*, 2016).

A partir solução cristalina sólida de cerâmicas  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0,05$ ;  $0,1$  e  $0,15$ ) sintetizada por Muneeswaran *et al* (2015), foram-se analisadas as suas características estruturais, vibracionais, elétricas e magnéticas. Quanto aos resultados estruturais, mostrou-se estrutura romboédrica para  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0,05$ ;  $0,1$ ) e triclínica para  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0,15$ ). Verificou-se também que os tamanhos dos cristais eram aproximadamente 33, 27 e 22 nm para ( $x=0,05$ ;  $0,1$  e  $0,15$ ), respectivamente.

Fez-se uma investigação a cerca do composto  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0,0$ ;  $0,15$  e  $0,25$ ) [BFO, BPFO-15 e BPFO-25], analisando suas propriedades estruturais, vibracionais, dielétricas e ferroelétricas. Em temperatura ambiente o padrão de difração de raios-X refinado por Rietveld mostra a estrutura cristalina romboédrica para ( $x=0$ ) e triclínica para ( $x=0,15$ ;  $0,25$ ). A polarização ferroelétrica em amostras de BFO dopadas com Pr são atribuídas a mudanças estruturais (Sharma *et al*, 2014).

Sintetizou-se o composto  $\text{BiFeO}_3$  substituído com Pr por Kumar *et al* (2010). Onde verificou-se que todas as amostras podem ser inseridas em grupos espaciais romboédricos  $R3c$  e triclínicos  $P1$ . A substituição de Pr diminui o volume da célula unitária devido ao seu menor tamanho iônico. Observa-se ainda o aumento na constante dielétrica para o  $\text{BiFeO}_3$  dopado. Há também uma maior polarização para os sistemas com substituição de Pr, com um aumento da polarização remanescente e do campo coercitivo.

### 2.3 MÉTODOS ADOTADOS NAS SÍNTESES DOS COMPOSTOS COM PRESENÇA DE BISMUTO

Na literatura encontrou-se trabalhos sobre a perovskita  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  em que foram-se utilizados métodos diferentes para síntetização, como: método Pechini, reação em estado sólido, gol-gel e combustão a base de amido. Nos tópicos a seguir,

discutiram-se os métodos encontrados, descrevendo todo o procedimento experimental realizado, assim como as condições usadas e caracterizações feitas.

### 2.3.1 Método reação em estado sólido

Na síntese realizada por Droste Fu (1995) formaram-se pós do composto  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  através do método reação em estado sólido padrão em alumina ou cadinhos. Misturou-se as quantidades apropriadas de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , e  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  em etanol, o que corresponde à relação  $1:(1-x):x/2$  dos materiais de partida. Após a secagem, inicialmente foram-se aquecidas lentamente a  $800^\circ\text{C}$  durante um período de 24 horas. Os pós resultantes, em seguida, submeteram-se a vários ciclos de moagem e cozedura a uma temperatura de  $900\text{-}950^\circ\text{C}$ , dependendo da concentração de bismuto. Para  $\text{BaCeO}_3$ , a temperatura de calcinação foi aumentada para  $1100^\circ\text{C}$ , com o intuito de melhorar a cristalinidade. Finalmente, eles foram resfriados em forno, no ar ou em oxigênio, a temperatura ambiente por cerca de 15 horas.

As análises de difração de raios-X foram obtidos em um difratômetro Philips 1050, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$ , em alcance  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  em passos de  $0,05^\circ$ , com um tempo de contagem entre 2 e 5 segundos.

Encontrou-se também um estudo realizado por Kumar *et al* (2010), onde sintetizou-se composto  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) pelo método reação de estado sólido convencional. As proporções estequiométricas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foram misturadas e moídas cuidadosamente em álcool isopropílico para obter mistura homogênea e calcinadas a  $815^\circ\text{C}$  durante 10 min em um forno pré-aquecido. Estas misturas calcinadas foram então prensadas em peletes e sinterizadas novamente em ar a  $815^\circ\text{C}$  durante 15 min. Os padrões de difração de raios X (DRX) foram registrados na máquina RIGAKU com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $1,54 \text{ \AA}$ ) a uma velocidade de varrimento de  $0,5^\circ/\text{min}$ .

Prepararam-se amostras do composto policristalino  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0,0; 0,15$  e  $0,25$ ) puras e dopadas utilizando reação de estado sólido por Sharma *et al* (2014). As amostras  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0,0; 0,15$  e  $0,25$ ) foram designadas como BFO, BPFO-15 e BPFO-25, respectivamente. Os reagentes secos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nas proporções estequiométricas desejadas foram misturados em meio úmido. O pó foi duplamente calcinado consecutivamente a  $650^\circ\text{C}$  durante 1 h e  $830^\circ\text{C}$  durante 1,3 h com moagem

intermédia entre a fase desejada. Os pós calcinados foram lixiviados com  $\text{HNO}_3$  diluído seguido por lavagem múltipla com água desionizada.

### 2.3.2 Método sol-gel

Encontrou-se também na literatura, a síntese de composto utilizando Bismuto em sua composição,  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ , através do método sol-gel. Recolheram-se os dados de DRX a uma velocidade de varredura lenta de  $0,051^\circ/\text{min}$  e a simulação de cristal foi feita com base nos dados medidos XRD e Rietveld (Muneeswaran *et al*, 2015).

Sintetizou-se o composto  $\text{La}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (LBFO/CFO) pelo método sol-gel. Para preparar nanocompostos de  $x\text{LBFO}/(1-x)\text{CFO}$  (com  $x = 10\%, 20\%, 30\%, 40\%$ ) usou-se uma solução aquosa de  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{H}_2\text{O}$  em água destilada. Depois adicionou-se quantidades estequiométricas de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à solução e agitada até temperatura ambiente. A fim de inibir a hidrólise de Bi e obter uma solução de mistura homogênea, adicionou-se um pouco de  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$  à solução ao mesmo tempo. Em seguida a mistura da solução reacional foi seca a  $200^\circ\text{C}$  durante 2 h e formou-se pós de cor preta. Os pós consistem em flocos muito leves e homogêneos com tamanho de partícula muito pequeno. Finalmente, calcinou-se os pós a uma temperatura adequada durante 2 h em atmosfera de ar para se obter pós pretendidos (Lin *et al*, 2015).

Obtiveram-se resultados DRX para o composto em 3 variações de temperatura, na temperatura inicial de  $500^\circ\text{C}$ , verificou-se que o composto apresentou apenas a forma de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; quando se alterou a temperatura para  $700^\circ\text{C}$  observou-se que os picos dos compostos LBFO e CFO estavam cada vez maiores e os de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tendiam a desaparecer, o que foi confirmado com a elevação da temperatura para  $800^\circ\text{C}$ , resultando apenas a fase pura do composto. A estrutura cristalina obtida foi de romboédrica distorcida e espinélio cúbica para LBFO e CFO, respectivamente (Lin *et al*, 2015).

### 2.3.3 Combustão a base de amido

Outro método de síntese encontrado na literatura que utiliza Bismuto em sua composição é o método combustão a base de amido, realizado por Yao *et al* (2016). Para preparação dos pós, dissolveu-se  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em uma proporção

molar estequiométrica com 2,0 g de ácido acético e 5 mL de água desionizada. Adicionou-se  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  juntamente com mais 5 mL de água desionizada. Após adição de 6,0 g de amido solúvel, a solução turva resultante foi continuamente agitada até que tornou-se um gel altamente viscoso. O gel viscoso foi seco em xerogel a  $80^\circ\text{C}$  e moído em pó numa panela de ágata. Após calcinação a  $500^\circ\text{C}$  durante 2 h, prepararam-se as amostras de pó finais. (Yao *et al*, 2016)

Obtiveram-se os resultados DRX e EDX, e pode-se afirmar que o composto apresentou duas fases em uma faixa de temperatura entre  $670\text{-}700^\circ\text{C}$ , sendo estas duas fases  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{LaFeO}_3$ . Verificou-se ainda que a estrutura cristalina do composto é romboédrica. (Yao *et al*, 2016)

### 2.3.4 Método Pechini

Realizou-se a síntese do  $\text{BaCe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$  por Hui e Michèle (2002) através do método Pechini. Tipicamente, misturou-se 0,01 mol  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 0,008 mol  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , e 0,002 mol  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  em conjunto e, em seguida, adicionou-se 0,04 mol de ácido cítrico e 20 ml de água desionizada para formar uma solução. A solução foi seca a  $120^\circ\text{C}$  e obteve-se um líquido viscoso transparente, a solução foi então deixada polimerizar em um líquido viscoso castanho. Finalmente, o líquido marrom foi carbonizado a  $150^\circ\text{C}$  para formar uma resina marrom escuro e, em seguida, a resina foi calcinada a  $800^\circ\text{C}$  durante 4h para dar o produto final. (Huie Michèle, 2002)

Como houve variação na temperatura de calcinação, verificou-se com os resultados DRX encontrados que para  $400^\circ\text{C}$  não há a formação de perovskita, ocorrendo apenas a formação de compostos como carbonato de bário. A fase perovskita foi obtida com temperatura de  $800^\circ\text{C}$ , mas ainda houve aparecimento de outras fases. Apenas na temperatura de  $1100^\circ\text{C}$  se obteve o composto puro. As estruturas cristalinas verificadas foram em todos os casos ortorrômbicas. Com os resultados EDX, notou-se que os tamanhos dos parâmetros de rede diminuíram com o aumento da dopagem de bismuto.

Fez-se também a síntese do  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  através do método Pechini. Dissolveu-se  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  na proporção estequiométrica de ácido cítrico e, em seguida, adicionou-se o agente de complexação. A razão molar de ácido cítrico/metálico foi fixado em 1,5. Aqueceu-se a solução sob agitação a evaporar a água até que ele transformou em gel viscoso e, finalmente posto a chama, resultando na cinza

branca. Calcinou-se a cinza a 1000°C durante 3h, para formar pós BCB finas. A fase obtida do eletrólito foi examinado com difratômetro de raios-X (DRX), utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  testando a superfície a membrana de eletrólito sintetizado. Com os resultados encontrados, pôde-se afirmar que houve apenas a formação de um composto monofásico, onde os picos encontrados são amostras do material esperado (Tao *et al*, 2012).

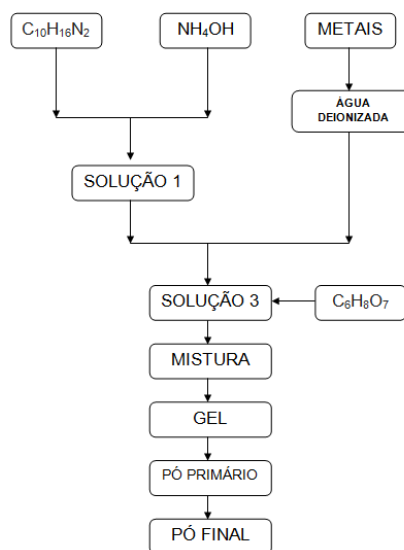
### 3. METODOLOGIA

Fez-se a síntese do composto  $\text{BaCe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$ , a partir do método de complexação combinando EDTA-Citrato, onde analisou-se a influência do meio (neutro e básico) na formação da fase. Posteriormente, fez-se a caracterização do material por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de energia dispersiva (EDX).

#### 3.1 SÍNTESE DO COMPOSTO

Sintetizou-se a perovsqita  $\text{BaCe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$  com base no método de complexação combinando EDTA-Citrato. O método consiste na diluição do EDTA ácido em hidróxido de amônia (1g:10mL), sob agitação e aquecimento ( $40^\circ\text{C}$ ), com posterior introdução dos respectivos metais: nitrato de bário, nitrato de cério e nitrato de bismuto, sendo estes diluídos em água deionizada; Em seguida adicionou-se do ácido cítrico seguido do aumento da temperatura até  $80^\circ\text{C}$ . As razões molares de EDTA ácido, ácido cítrico e íons metálicos totais foram de 1:1,5:1. Posteriormente, fez-se o ajuste dos valores de pH 7 ou 11 com adição de hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), permanecendo sob agitação e aquecimento até a formação do gel (Lobato, 2016). Posteriormente, calcinou-se os materiais a temperatura de  $800^\circ\text{C}$ , durante um período de 5 horas, segundo as condições de Drost e Fu (2002). A Figura 3.1 mostra o percurso metodológico realizado para a síntese.

**Figura 3.1**– Percurso metodológico proposto para síntese dos materiais com base no método de complexação combinando EDTA - Citrato.



**Fonte:** Autoria própria.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DO $\text{BaCe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$

A estrutura cristalina da perovsqüita foi analisada por difração de raios X, pelo método do pó, em um difratômetro de raios X (Shimadzu DRX-6000), com radiação  $\text{CuK}\alpha$  (comprimento de onda 1,5406 Å) e  $2\theta$  variando de 10° a 80°, passo 0,02, 0,6 s/passos, e analisados com o software X'pert High Score Plus. Para obtenção da melhor concordância possível entre o padrão de difração teórico e o experimental (YOUNG, 1995), 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.

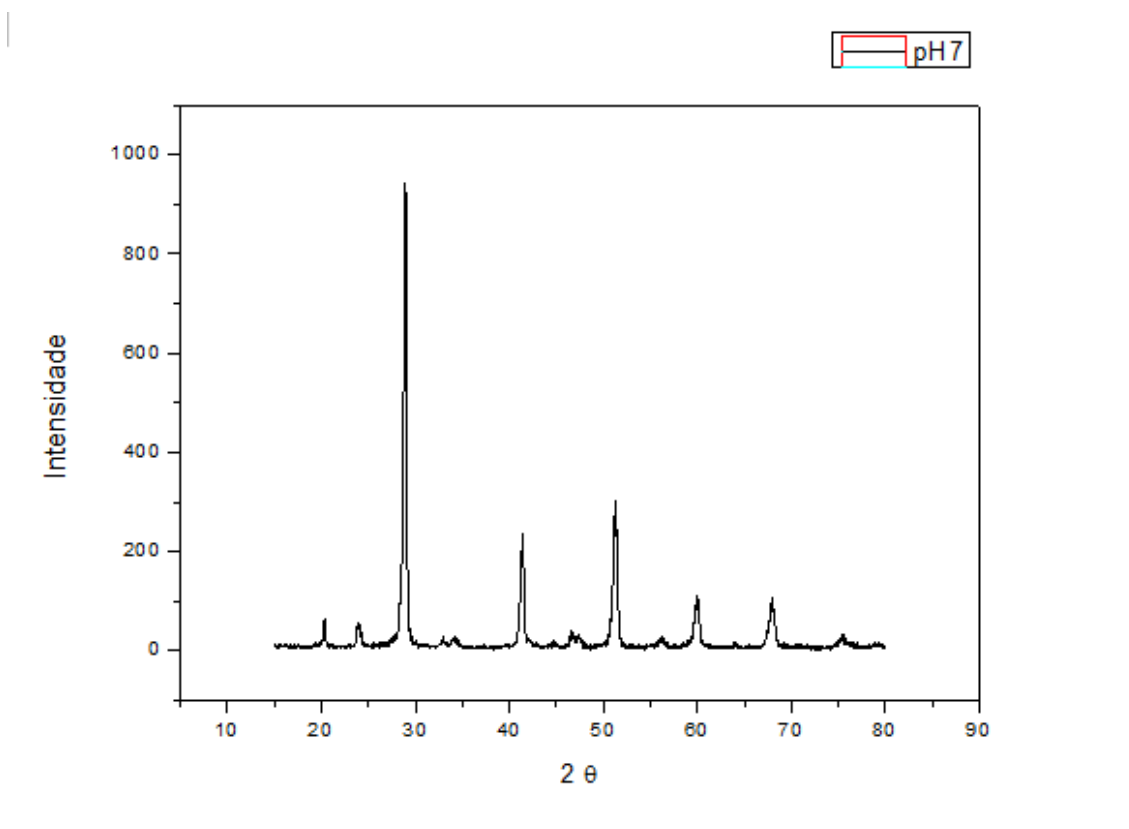
A composição química dos materiais foi obtida por Fluorescência de raios X (FRX) em um espectrômetro com detector EDX – 720/800HS e método de medição por energia dispersiva.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente, discutiu-se os resultados dos difratogramas e em seguida, os dados cristalográficos obtidos a partir do Método de Rietveld (Young, 1995) utilizando o programa de refinamento MAUD (Lutterotti, 2006).

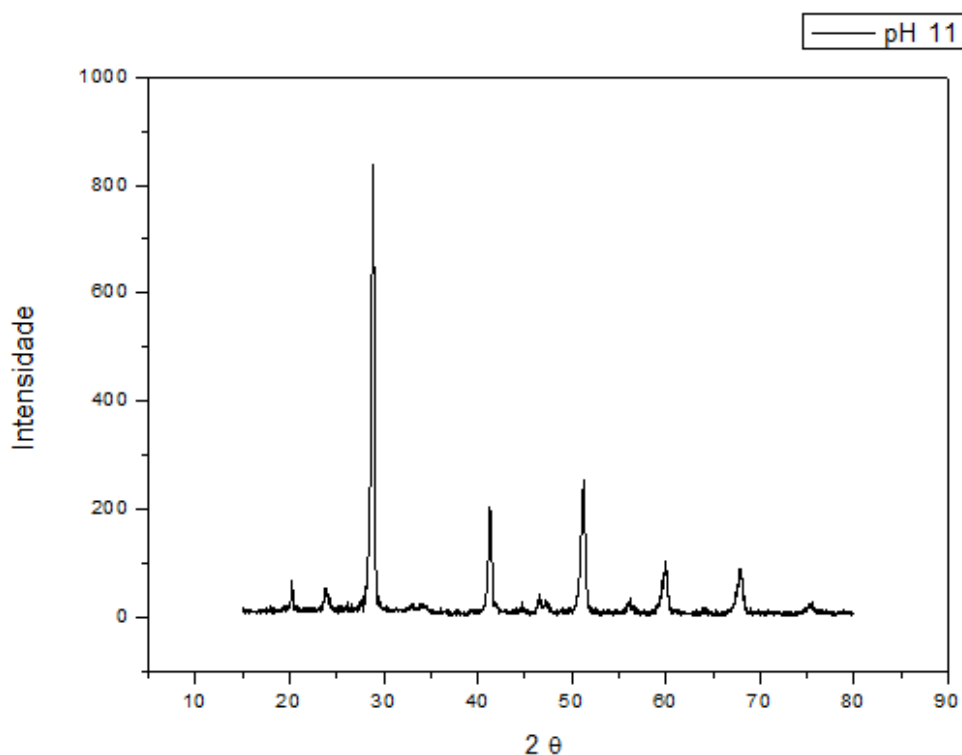
As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam os difratogramas do composto  $\text{BaCe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$  em condições de pH 7 e 11, obtidos através de análise DRX.

**Figura 4.1**– Difratograma de raios-x do composto  $\text{BaCe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$  com pH 7



**Fonte:** Autoria própria.

**Figura 4.2** - Difratoograma de raios-x do composto  $\text{BaCe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$  com pH 11.



**Fonte:** Autoria própria.

De acordo com os resultados obtidos na Figura 4.1 a perovskita de composição  $\text{BaCe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$  foi obtida a partir do método de síntese adotado (Lobato, 2016). A fase foi confirmada a partir da carta padrão (ICSD –150799). Entretanto, não se obteve um composto monofásico, havendo a presença de carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ), que foi confirmado através da carta cristalográfica de código 1000033. Segundo Lee *et al* (2003), o  $\text{BaCO}_3$  é completamente eliminado acima de 1100 °C.

A partir do difratograma apresentados na Figura 4.1, verificou-se, ainda, que na posição  $2\theta$  entre 28° e 29° observa-se a formação do pico de maior intensidade da fase, ou seja, onde há uma maior concentração de planos correspondentes à fase  $\text{BaCe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$ . Verificou-se também que o composto apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica para ambos os pH's.

Os resultados observados na Figura 4.2 são similares ao mostrados na Figura 4.1, que condizem com estudos feitos anteriormente por Tao *et al* (2012).

A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos a partir dos difratogramas e do refinamento pelo método de Rietveld para os materiais sintetizados em condições de pH 7 e 11.

TABELA 4.1 – ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE REDE E DA ESTRUTURA CRISTALINA DA fase  $\text{BaCe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$ .

| Condição | Parâmetros de rede |        |        | Estrutura cristalina |
|----------|--------------------|--------|--------|----------------------|
|          | a (Å)              | b (Å)  | c (Å)  |                      |
| pH 7     | 6,1556             | 6,2081 | 8,7027 | Ortorrômbica         |
| pH 11    | 6,1657             | 6,2216 | 8,7174 | Ortorrômbica         |

Os valores dos parâmetros de rede apresentados estão relacionados à organização dos átomos na estrutura da célula unitária. Os valores obtidos comprovam que a estrutura é ortorrômbica e são muito semelhantes entre os dois pH's estudados.

TABELA 4.2 – ANÁLISE DE PARÂMETROS DE REDE E ESTRUTURA CRISTALINA DA FASE  $\text{BaCO}_3$ .

| Condição | Parâmetros de rede |        |        | Estrutura cristalina |
|----------|--------------------|--------|--------|----------------------|
|          | a (Å)              | b (Å)  | c (Å)  |                      |
| pH 7     | 5,2938             | 8,9368 | 6,4048 | Ortorrômbica         |
| pH 11    | 5,3197             | 8,9319 | 6,4337 | Ortorrômbica         |

Para a segunda fase obtida no composto, obtiveram-se valores dos parâmetros de rede muito semelhantes entre os dois pH's estudados, além de se constatar a estrutura cristalina ortorrômbica.

TABELA 4.3 – ANÁLISE DO TAMANHO DO CRISTALITO E MICRODEFORMAÇÃO DO COMPOSTO.

| ( $\text{BaCe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$ ) | pH 7   | pH 11  |
|--------------------------------------------------|--------|--------|
| Tamanho do cristalito (Å)                        | 679,20 | 729,23 |
| Microdeformação (u.a)                            | 0,0017 | 0,0018 |

Na Tabela 4.4 são mostrados os valores encontrados através da análise EDX.

TABELA 4.4 - ANÁLISE EDX DO  $\text{BaCe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$ .

| Elemento | Teórico (%) | Experimental (%) |           |
|----------|-------------|------------------|-----------|
|          |             | pH 7 (%)         | pH 11 (%) |
| Ba       | 44,03       | 34,28            | 34,39     |
| Ce       | 22,46       | 40,44            | 40,43     |
| Bi       | 33,51       | 25,28            | 25,18     |

Nota-se que em relação aos valores calculados teoricamente, as amostras exibiram um desvio próximo de 20% em relação ao Ba e Bi. Já para o Ce, o desvio foi de aproximadamente 80%, em todas as variações de pH estudadas. Na Tabela 4.5 são mostrados os valores do erro experimental.

TABELA 4.5 – ERROS EXPERIMENTAIS.

|          | Elemento | pH 7 (%) | pH 11(%) |
|----------|----------|----------|----------|
| ERRO (%) | Ba       | 22,10    | 21,90    |
|          | Ce       | 80,05    | 80,00    |
|          | Bi       | 24,57    | 24,82    |

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O composto  $\text{BaCe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$  foi sintetizado através do método de complexação combinado EDTA-Citrato, com variações de pH neutro e básico, e com temperatura de calcinação de  $800^\circ\text{C}$ , durante um período de 5 horas.

As análises de DRX apresentaram um composto cristalino, com estrutura ortorrômbica e bi-fásico, havendo a presença de carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ). Com relação aos tamanhos das partículas dos cristalitos, verificou-se aumento no tamanho da partícula com a variação do pH.

A análise da composição química por EDX aponta um desvio considerável para o elemento Ce, onde em ambos os pH's foi de aproximadamente 80%, e para os elementos Ba e Bi um erro em torno de 20% quando comparados com os valores obtidos na teoria.

Portanto, de acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que se faz necessário um estudo a cerca do composto  $\text{BaCe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$ , refazendo as sínteses para além dos pH's já vistos com o meio ácido, além da necessidade de se calcinar as amostras em temperatura superior a  $1100^\circ\text{C}$  com o intuito de se obter composto monofásico.

## REFERÊNCIAS

Bismuto <<http://www.infoescola.com/elementos-quimicos/bismuto/>> Acesso em 07/10/2016.

CALLISTER W. JR., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 5ª edição, Rio de Janeiro: LTC, (2002).

COURTY, P.; MARCILLY, C.; **A scientific approach to the preparation of bulk mixed oxide catalysts**. Em “Preparation of Catalysts III. Editado por PONCELET, G.; GRACE, P.; JACOBS, P.A.; Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 486-517 (1983)

DROST R. J.; FU W.T., **Preparation and characterization of the perovskites  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$** ; Materials Research Bulletin 30 4 (1995).

FENG Q., MA X.H., YAN Q.Z., GE C.C., **Preparation of soft-agglomerated nano-sized ceramic powders by sol-gel combustion process**, Materials Science and Engineering, B 162, 53–58, (2009).

HARRIS, Daniel C., **Análise Química Quantitativa**. Tradução José Alberto Portela Bonapace/ Otavio Esteves Barcia. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, (2005).

JENKINS R. E SNYDER L., **Introduction to X-ray powder diffractometry.**, Editora: Wiley-Interscience, New York (1996)

KUMAR, Neeraj, PANWAR, Neeraj, GAHTORI, Bhasker, SINGHC, Neelam H. Kishana, V.P.S. Awan, **Structural, dielectric and magnetic properties of Pr substituted  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) multiferroic compounds**, Journal of Alloys and Compounds 501 L29–L32 (2010).

LEE D.W., WON J.H., SHIM K.B., **Low temperature synthesis of  $\text{BaCeO}_3$  nano powders by the citrate process**, Mater. Lett., 57 3346–3351 (2003).

LIN, Ying, KANG, Pan, YANG, Haibo, LIU, Miao, **Preparation and characterization of  $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{FeO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanocomposite powders**, Ceramics International, 41 6079 – 6083 (2015).

LOPES, F. W. B.; ARAB, M.; MACEDO, H. P.; SOUZA, C. P.; SOUZA, J. F.; GAVARRI, J. R. **High temperature conduction and methane conversion capability of  $\text{BaCeO}_3$  perovskite**. Powder Tech., v. 219, p. 186-192, 2012.

LUTTEROTTI L., **Maudtutotial – Instrumental Broadening Determination**, Dipartimento de Ingegneria dei Materiali, Università de Trento, Italy, 18p, 2006.

M. Muneeswaran, Radhalayam Dhanalakshmi, N.V. Giridharan, **Structural, vibrational, electrical and magnetic properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$** , *Ceramics International* 41 8511–8519 (2015).

MAESTRO, P.; HUGUENIN, D. Industrial **applications of rare earths: which way for the end of the century**. *Journal of Alloys and Compounds*, v.225, p.520-528, (1995).

NUBEL, P. O.; U. S. Patent 5.087.779, 1992 COURTY, P.; MARCILLY, C.; **A scientific approach to the preparation of bulk mixed oxide catalysts**. Em “Preparation of Catalysts III. Edited por PONCELET, G.; GRACE, P.; JACOBS, P.A.; Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 486-517 (1983).

PECHINI, M. **U.S. Patent**. 3,300,697, July 11 (1967)

R.A. Young, **The Rietveld Method**, New York, Ed.: Oxford University Press Inc., (1995).

SANTOS, A.G., **Desenvolvimento de uma nova rota metodológica para síntese de materiais cerâmicos do tipo perovskita para aplicação catalítica**, 2010. 132f. Tese (doutorado) – Centro de tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE. Natal, RN, Brasil.

SANTOS, A. G.; SOUZA, C. P. de; **Utilização do método Rietveld para a avaliação paramétrica da síntese de materiais cerâmicos do tipo perovskita**; COBEQ, ISSN, 2178 – 3659, 10025 – 10032 (2012).

SEGAL, D. **Journal Material Chemical**, 7, 8, 1297 (1997)

SHARMA, Poorva, VARSHNEY, Dinesh, S., Satapathy, P.K., Gupta, **Effect of Pr substitution on structural and electrical properties of  $\text{BiFeO}_3$  ceramics**, *Materials Chemistry and Physics*, 143 629-636 (2014).

SILVA, Fabiano Rosa Da, BRUGNAGO, Ricardo José, MARANGONI, Rafael, CORDEIRO, Claudiney Soares, NAKAGAKI, Shirley, WYPYCH, Fernando e RAMOS, Luiz Pereira, **Avaliação da natureza da atividade catalítica de compostos**

**de bismuto em reações demetanólise do óleo de soja**, Química Nova, 35 1 108-113 (2012).

SIMONE, C.A. **Refinamento de estruturas cristalinas por Difração de Raios-X pelo método de mínimos quadrados, utilizando dados de amostras policristalinas**. Dissertação de Mestrado, I. Física e Química de S. Carlos, USP, (1983).

WANG, L.; ZHANG, Q.; **The effect of pH values on the phase formation and properties of  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  prepared by citrate-EDTA complexing method**. J. Alloys Comp., v. 454, p.410–414, 2008.

GUERRA, Wendell, ALVES, Fabrício Eugenio, SILVA, Keyla Cristina Cunha, **Bismuto**, Química Nova na Escola, 33 3 193-194 (2011).

YAO Qingrong, SHEN Yihao, ZHOU Huaiying, RAO Guanghui, DENG Jiangqiu, PAN Shunkang, **Crystal structure and magnetic behavior of the  $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{FeO}_3$  compound**, JOURNAL OF RARE EARTHS, 34 4 396(2016).

ZETIAN TAO, LEI BI, LITAO YAN, WENPING SUN, ZHIWEN ZHU, RANRAN PENG, WEI LIU, **A novel single phase cathode material for a proton-conducting SOFC**, Electrochemistry Communications 11 688–690(2009).

ZHAO HUI E PIJOLAT MICHE`LE, **Preparation, chemical stability, and electrical properties of  $\text{Ba}(\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{O}_3$  ( $x=0.0-0.5$ )**, Journal Materials Chemistry 12 3787–3791 (2002).