

ANÁLISE DAS ALTERAÇÕES PARAMÉTRICAS DO MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO COMBINANDO EDTA-CITRATO

Luiz da Rocha Bezerra Neto¹, Andarair Gomes dos Santos²

Resumo: Este trabalho é uma revisão literária sobre o método de complexação combinando EDTA -Citrato e suas variações. Essa metodologia sofre alterações nos parâmetros ao longo dos anos, buscando a obtenção de material monofásico e/ou aprimorar as propriedades dos materiais sintetizados. O método de síntese presente nos artigos selecionados é uma variante do sol-gel. Utilizou como ferramentas de filtragem a plataforma SCOPUS e o termo de busca “EDTA – Citrate method and synthesis”. Segundo dados da plataforma disponibilizado pelo portal periódico capes (SCOPUS) sobre o método combinando EDTA-Citrato foi proposto uma análise em função dos parâmetros de sínteses e sua influência na morfologia e tamanho de cristalito dos materiais. Nesses estudos a metodologia sofre alterações de pH, razão molar e tratamento térmico, principalmente. Todavia, sob a orientação das análises dos resultados dos parâmetros de síntese, bem como os reagentes de partidas a base de cátions podem alterar a morfologia e tamanho do cristalito.

Palavras-chave: complexação combinando EDTA – Citrato; parâmetros de sínteses; monofásico; estrutura e morfologia.

1. INTRODUÇÃO

Com avanço da tecnologia tem possibilitado o aprimoramento dos métodos de sínteses de óxidos metálicos dos mais divergentes tipos. O método convencional reação em estado sólido tem sido largamente utilizado, no entanto observou desvantagens, como a necessidade de temperaturas elevadas para obtenção da fase e a formação de materiais com partículas de grandes dimensões [1]. Assim iniciou-se, a busca por métodos de sínteses com baixa ou moderada temperatura, fase cristalina pura, rigoroso controle estequiométrico, cristais em escala nanométricas, alta área superficial e aperfeiçoamento de diversas outras características, abriu espaço aos métodos químicos de sínteses.

Tratando-se de rotas químicas, o método complexação combinando EDTA – Citrato vem sendo usado por muitas pesquisas, se mostrando eficiente na síntese de diversos materiais com características peculiares. A combinação desses dois agentes complexantes possibilita a formação de um complexo quelante mais estável que o obtido no método de complexação utilizado o ácido etilenodiaminotetracético ou ácido cítrico isoladamente [2]. A necessidade desses dois agentes complexantes, se dá devido o ácido etilenodiaminotetracético estiver com excesso de íons H^+ e OH^- pode ocasionar uma desestabilidade, por isto, o uso de um agente complexantes auxiliar como ácido cítrico.

Esse trabalho de conclusão de curso tem como objetivo uma revisão bibliográfica sobre o método de complexação combinando EDTA-Citrato e as possíveis interferências dos parâmetros de sínteses no tipo de morfologia e o tamanho do cristalito para o material obtido. Esta pesquisa se dará através de um compilados de informações sobre seus materiais produzidos, parâmetros racionais (reagentes de partidas, pH, razão molar e tratamento térmico), morfologia e tamanho do cristalito.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1 Método de complexação combinando EDTA - Citrato

A elaboração deste trabalho de conclusão de curso se deu a partir da busca de um portfólio bibliográfico a fim de reunir fontes que tratem sobre o método de complexação combinando EDTA - Citrato. Inicialmente definiu-se o termo de busca “EDTA - Citrate method and synthesis”. A busca foi realizada na base de dados disponibilizada através no portal periódico capes (acesso café), sendo utilizado a plataforma Scopus. Nesse momento optou-se por “resumos e palavras chaves” como limitação de parâmetro de busca na plataforma. Essa parte se deu a filtragem dos resultados a partir do termo “EDTA - Citrate method and synthesis”, obtiveram-se como resultados 53 documentos, sendo 42 artigos (81,1%), 2 review de conferência (1,9%), 9 artigos científicos de conferência (17%) entre os anos de 1994 a 2021[3].

2.2 O método de síntese

De forma geral, no método de complexação combinado EDTA-Citrato, os íons metálicos são complexados através da reação com o ácido etilenodiaminotetracético e ácido cítrico formando um complexo organometálico que é submetido a tratamento térmico a fim de obter materiais cristalinos. Em uma primeira etapa o ácido etilenodiaminotetracético é dissolvido em hidróxido de amônia sob agitação e temperatura controlada. Em seguida as fontes de cátions são diluídas e adicionadas à solução contendo o ácido etilenodiaminotetracético e hidróxido de amônia que permanecem sob agitação e temperaturas controladas para a completa homogeneização da solução. Posteriormente é adicionado à essa mistura o ácido cítrico, previamente diluído em água destilada, e a temperatura da solução é aumentada até a formação de um gel viscoso. Se necessário faz-se a correção do pH. O gel passa por uma etapa de pré-calcinação para desidratação e eliminação dos materiais mais voláteis resultando em um pó amorfo denominado precursor. A última etapa consiste em submeter o precursor a um tratamento térmico suficiente para obter-se um material cristalino e monofásico. A temperatura de calcinação irá depender do material que se deseja produzir. A Figura 1 ilustra a metodologia descrita de forma simplificada.

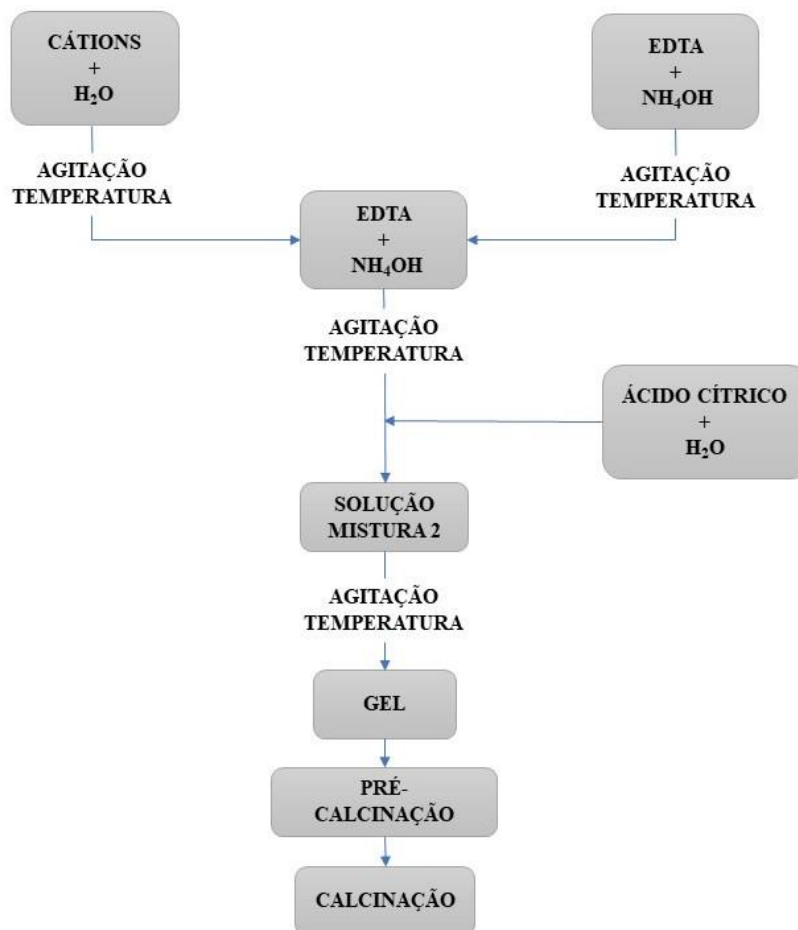


Figura 1. Fluxograma da síntese do método de complexação combinado EDTA-Citrato. (Autoria própria)

2.3 Parâmetros de síntese

Como discutido no tópico anterior (2.2) a metodologia de síntese do método de complexação combinando EDTA – Citrato segue uma sequência de etapas, cada uma delas com os parâmetros necessários até chegar à obtenção do material desejado. Assim, nos tópicos seguintes será explicado de maneira sucinta os parâmetros de sínteses para melhor entendimento da metodologia abordada nesse trabalho.

2.3.1 Soluções dos cátions

Reagentes de partidas são substâncias que dão início a reação química para formação de um produto final, no qual, podendo ser mais de um reagente. É o primeiro passo para o desenvolvimento desse método de sínteses, podendo variar entre espécies químicas, esse passo inicial depende do material que o autor estará trabalhando. A diluição acontece com adição de um solvente (geralmente água), em uma solução, com isso o volume aumenta e concentração diminui, os reagentes de partidas vêm em sua forma sólida para a formação de uma solução é utilizado a água na proporção desejada de acordo com a metodologia abordada. A agitação e temperatura são utilizadas para acelerar o processo de homogeneização das soluções, devido ao aumento das colisões entre moléculas, consequentemente aumentando a energia interna da reação. Enquanto, o parâmetro tempo é uma

grandeza física presente não apenas no cotidiano, como nas áreas científicas geralmente é medida em dias, horas, minutos e segundo, nesse processo essa grandeza é para definir o intervalo de tempo que as soluções passam sobre agitação e temperaturas controladas. Enquanto, o pH é uma escala logarítmica utilizada para medir caráter ácido e básico, nessa metodologia o pH é de extrema importância porque o excesso dos íons H^+ e OH^- pode causar uma desestabilidade, podendo alterar os resultados. Finalmente, a razão molar é utilizada para calcular a concentração de um reagente. Esse parâmetro é utilizado para medir a proporção dos cátions, ácido etilenodiaminotetracético e ácido cítrico.

2.3.2 Agentes complexantes

Na metodologia em questão são utilizados dois agentes complexantes, o ácido etilenodiaminotetracético e o ácido cítrico. O uso desses dois agentes complexantes é devido a formação de um composto quelantes mais estável do que os cada um isoladamente. O ácido etilenodiaminotetracético, comumente abreviado para EDTA é largamente utilizado nas indústrias. A molécula de EDTA formam seis potenciais para ligação de íons metálicos, possui quatro grupos carboxilas e dois grupos amino, cada um dos últimos com um par de elétrons desemparelhados. Assim o EDTA é um ligante hexadentado com constantes de dissociação $K_1 = 1,02 \times 10^{-2}$, $K_2 = 2,14 \times 10^{-3}$, $K_3 = 6,92 \times 10^{-7}$ e $K_4 = 5,5 \times 10^{-11}$. Observa-se que as duas primeiras constantes são quase da mesma ordem de grandeza, isso significa que os dois prótons se dissociam a partir da extremidade da molécula [4].

O ácido etilenodiaminotetracético é bastante utilizado como agente complexantes porque esse reagente se combinar com íons metálicos na proporção de 1:1. O EDTA é um ótimo reagente não só porque forma quelatos com todos os cátions, excetos os metais alcalinos, mas porque esses quelatos tem uma alta estabilidade. Essa estabilidade sem dúvida resulta em vários sítios complexantes da molécula que dão origem a uma estrutura semelhante a uma gaiola, onde os cátions são envolvidos e isolados das moléculas de sorvetes [4], como demonstrado na figura 2.

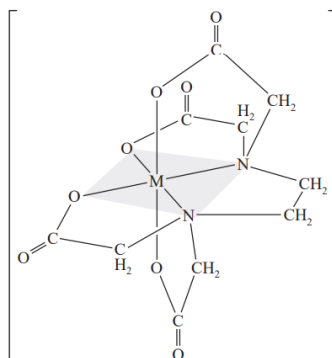


Figura 2. Estrutura de um complexo metal EDTA - Citrato. [4]

O ácido cítrico, ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico é um triprótico, com fórmula molecular $C_6H_8O_7$ como observado na figura 3, existente em abundância nas frutas, vegetais e no leite. Geralmente, sua forma apresentada comercialmente é um sólido branco cristalino. Esse ácido apresenta uma gama de aplicações nas indústrias alimentícias, farmacêutica e outras. A acidez do ácido cítrico se dá pela ionização de um ou mais dos três grupos carboxílicos ($-COOH$) existente como demonstrado na figura 3, cada um deles podem perder um próton em solução, por consequência, levará a geração de íons citratos que são excelentes tampões no meio ácido (pH de 3 a 6) [5]. O ácido cítrico tem uma alta facilidade de ligação com os metais e minerais para formar quelatos, nessa metodologia ele é utilizado como um agente complexante de reforço para o EDTA.

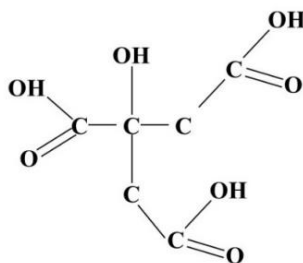


Figura 3. Fórmula estrutural do ácido cítrico. (Autoria própria)

2.3.3 Tratamento térmico

A pré-calcinação é um processo endotérmico que antecede a calcinação, com objetivo de desidratar e eliminar os materiais mais voláteis resultando em um pó amorfo chamado de precursor. A calcinação é um

processo endotérmico afim de alterar a estrutura cristalina de uma determinada substância e remover impurezas indesejadas. Esses procedimentos acontecem em um forno mufla os parâmetros necessários para programação desses equipamentos são a temperatura, o tempo de isoterma e taxa de aquecimento. Os parâmetros citados acima irão depender do material que se deseja produzir e do objetivo de estudo dos pesquisadores.

Temperatura é uma grandeza física que mede o grau de agitação térmica, ou seja, a energia cinética das colisões entre moléculas, sua medida no SI é dada em Kelvin (K). Nesse processo a temperatura é utilizada nos processos de pré-calcinação e calcinação com o intuito de reduzir os gases tóxicos e impurezas da síntese trabalhada, podendo ser obtida através de análises termogravimétricas ou com referências teóricas de matérias que o autor estiver estudando. O tempo é uma grandeza que serve para evidenciar duração de eventos ou ocorrências, sua medida no SI é dada em segundo (s). Nesta parte do processo o tempo tem o papel de determinar a quantidade de horas que a matéria estará sendo aquecida a uma determinada temperatura e taxa controladas. A taxa é a relação da quantidade de calor que atravessa uma superfície durante um intervalo de tempo. Esse parâmetro tem como objetivo determinar a quantidade de energia a ser incrementada no sistema, deste a temperatura ambiente até a temperatura final.

Os reagentes de partida são EDTA ácido, hidróxido de amônia, ácido cítrico e a fonte de cátions mais comumente usada são os nitratos e os parâmetros de síntese geralmente estudados são: pH, razão molar, taxa de aquecimento e temperatura de tratamento térmico. Para dissolução e homogeneização dos reagentes é necessário submeter a mistura reacional a agitação e temperatura controlada. O ajuste do pH é um fator que grande importância nessa metodologia pois, o excesso das espécies H^+ ou OH^- podem desestabilizar o complexo ocasionando mudanças na formação dos núcleos que terá impacto direto no tamanho dos cristaltos e morfologia das partículas. A razão molar é outro parâmetro que pode ser estudado visto que a estabilidade do complexo depende da quantidade de íons na solução e do número de sítios disponíveis para a formação dos quelatos. A temperatura de pré-calcinação deve ser suficiente para eliminar a água em excesso no gel e reagentes mais voláteis tendo em vista que devido a grande quantidade de gases liberados durante aquecimento do gel ocorre um expressivo aumento do volume, denominado puff por alguns autores, podendo ocasionar perda de material caso o conteúdo trasborde. Assim na etapa de calcinação, particular para cada fase desejada, deve-se submeter o material a temperatura e tempo suficientes para obter um material cristalino e monofásico. A taxa de aquecimento também é um parâmetro que pode ser estudado já que apresenta influência direta na cristalinidade e tamanho dos cristais, e consequentemente todas as demais características que o material irá apresentar.

2.4 Revisão Bibliográfica - método de síntese versus método EDTA-Citrato

Foram encontrados 53 documentos a partir da busca realizada na plataforma café/Scopus, sendo 42 artigos, 2 review de conferência, 9 artigos científicos de conferência com a combinação de palavra-chave “EDTA-Citrate method and synthesis” na primeira etapa de busca na base de dados SCOPUS. Destes, foram excluídos artigos que não tratava sobre a temática método de complexação combinando EDTA-Citrato, outros que não eram disponibilizados gratuitamente para acesso pela Universidade Federal Rural do semiárido - UFERSA, ao final, o processo de seleção de artigos resultou em 36 artigos para realizar-se um estudo aprofundado dos parâmetros de produção de sínteses. Após análise do material 24 artigos consideravam completamente os objetivos dessa pesquisa e foram selecionados para este trabalho de revisão. A tabela 1 apresenta um compilado de informações sobre os parâmetros reacionais (reagente de partida, razão molar, pH, tratamento térmico), para obtenção dos materiais.

Tabela 1. Resultados segundo dados da plataforma SCOPUS sobre o método combinando EDTA-Citrato. (Autoria própria)

Resultados	Materiais	Reagentes de partida	Razão molar (mol)	pH	Tratamento térmico			Referências
					T (°C)	t (h)	Taxa (°C/min)	
1	$La_{0,3}Sr_{0,7}Co_{0,7}Fe_{0,3}O_3$	Nitratos	2:2:3	6	500	5	10	[6]
2	$NiMoO_4$	Nitratos	1:1,5:1	7	800	5	5	[7]
3	$Ba_2Ni_xCo_{2-x}O_6$	Nitratos	1:1,5:1	-	850	10	-	[8]
4	$Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_{2-\delta}$	Nitratos	1:1:1,5	-	600	5	-	[9]
5	$SrBi_4Ti_4O_{15}$	Nitratos/Óxidos	1:2:1	10	800	2	-	[10]
6	$LiAlO_2$	Nitratos	1:1:1,5	9	600 700 800 900	10	-	[11]
7	$SrMoO_4$	Nitratos/	1:1,5:1	6	650	3	5	[12]

		Molibdato de sódio		7,5 9			7 10	
8	$\text{Ce}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{O}_2\text{-}\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Al}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$	Nitratos	-	7 8	650 900	10	-	[13]
9	CoFe_2O_4	Nitratos	-	8 9 10	600 800 100 0	2 4 6	1	[14]
10	BaCeO_3	Nitratos	1:1,5:1	11	100 0	5	-	[15]
11	$\text{Gd}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	Nitratos	1:1:2	1 3	850 950 105 0 115 0	10	-	[16]
12	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	Nitratos	1:1,5:1	6	700 800 900	5	-	[17]
13	$\text{BaCe}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{O}_3$	Nitratos	1:1,5:1	3 5 7 9 11	100 0	5	-	[18]
14	$\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$	Nitratos	1:1,5:1	-	800	5	10	[19]
14	$\text{SrFe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	Nitratos	1:1,5:1	-	950	5	2	[19]
15	$\text{PrBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5-\delta}$	Nitratos	1:1:2	6	100 0	5		[20]
16	$\text{BaCe}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_{3-a}$	Nitratos	1:1:2:1 0	6	-	5	-	[21]
17	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	Nitratos	0,5:1,5: 1 1:1,5:1 1,5:1,5: 1 1:1:1 1:2:1	5 7 9	550 750	ND	10	[22]
18	$\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$	Nitratos	1:1:2	4 10	140 0	2	-	[23]
19	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	Nitratos	1:2:1	-	800	5	-	[24]
20	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	Nitratos	-	-	100 0 130 0	5	5	[25]
21	$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Cr}_{0,95}\text{Ni}_{0,02}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$	Nitratos	1:1,5:1	4,9 6,9	400 600 800 900	2	-	[26]
22	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	Nitratos	1:1:2 2:2:1 3:2:1 4:2:1	-	700 900 100 0	5	-	[27]
23	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	Nitratos	-	-	100 0	5	-	[28]
24	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	Nitratos	1:1,5:1	6	950	5	-	[29]

De acordo com a tabela 1, os reagentes de partida em sua totalidade são provenientes de nitratos, eles são utilizados devido possuir grande facilidade de reação com ácido, bases, metais e com outros elementos iônicos, desde que apresentem características químicas diferentes. De acordo com a tabela 1, o método de complexação combinando ETDA-Citrato pode resultar em diferentes materiais, isto se dá os dois agentes complexantes se

combinarem com quase todos os metais, essa metodologia é conhecida pela obtenção de matérias com fase cristalina pura, mas em alguns casos pode ocasionar o aparecimento de irregularidades, assim não obtendo fase cristalina pura, podendo ser corrigidas alterando alguns parâmetros da metodologia da síntese. As figuras 4 a 8 a seguir demonstram os números de publicações dos artigos em relações aos parâmetros estudados, para melhor visualização dos resultados abordados pela tabela 1.

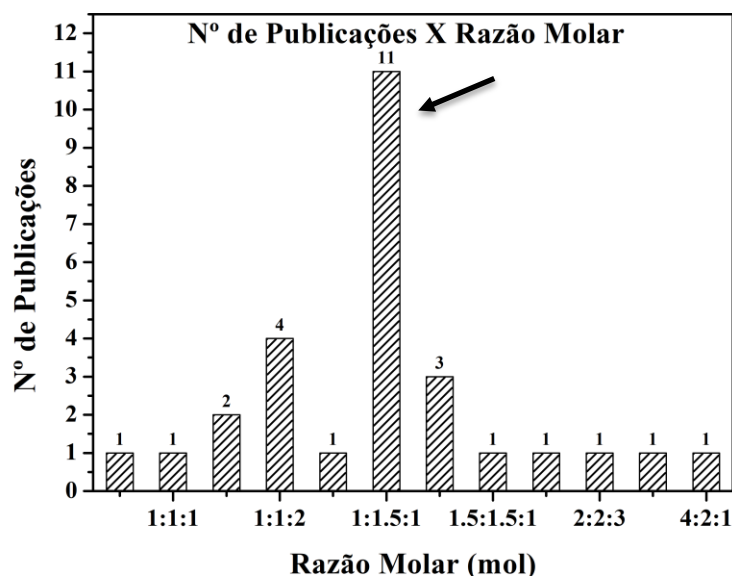


Figura 4. Número de publicações x razão molar. (Autoria própria)

Como observado na figura 4 intervalo entre as razões molares de 1:1:2 até 1:2:1, tem em sua totalidade 18 artigos, é onde está localizado a maior concentração de trabalhos, tendo o ponto máximo com razão molar 1:1.5:1 o mais utilizada para diversos materiais, sendo 1 mol de EDTA pra 1,5 mol de ácido cítrico pra 1 mol de metais, com 11 artigos na sua totalidade O EDTA é conhecido por formar um complexo tipo gaiola com a maioria dos íons metálicos na proporção de 1:1, o que proporciona uma mistura a nível molecular [22].

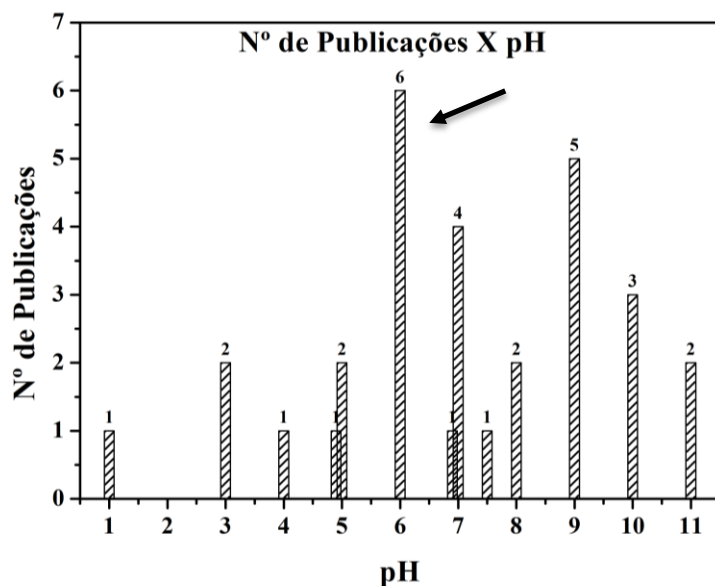


Figura 5. Número de publicações x pH. (Autoria própria)

Observa-se na Figura 5 o uso de pH's variando entre básico e ácido, sendo essa uma das peculiaridades do método visto que o pH do meio reacional é uma variável que afeta diretamente o tamanho e a forma dos cristais, assim a possibilidade de variar o pH durante uma síntese pode trazer vantagens frente a outros métodos, como o hidrotermal que geralmente usa o um meio fortemente básico para síntese de materiais exigindo rígido controle de pH que afeta diretamente a formação da fase [30]. O meio levemente ácido (pH 6) até o pH fortemente básico (pH 10) é o intervalo com maior número de publicações, 22 artigos. A análise da Figura 7 indica que o meio básico é preferível para síntese de materiais quando se emprega o método de

complexação combinado EDTA-Citrato. Sabe-se que um complexo metal-EDTA se torna instável em pH baixo porque o íon H^+ compete com os íons metálicos pelo EDTA. Em pH muito alto o complexo EDTA é instável, porque o íon OH^- compete com o EDTA pelos íons metálicos e pode ocasionar a precipitação na forma de hidróxidos metálicos ou formar complexos de hidróxido não reativo, assim o pH é uma variável muito importante dentre desse processo de complexação. O uso de um agente complexante auxiliar como o ácido cítrico se justifica por formar um complexo fraco com o cátion e o mantém em solução caso ocorra desestabilização do completo metal-EDTA. O agente complexante auxiliar é deslocado pelo EDTA durante a reação, porém este complexo cátion-agente complexante auxiliar deve ser menos estável do que o complexo cátion-EDTA ou a reação de complexação não seria possível [31].

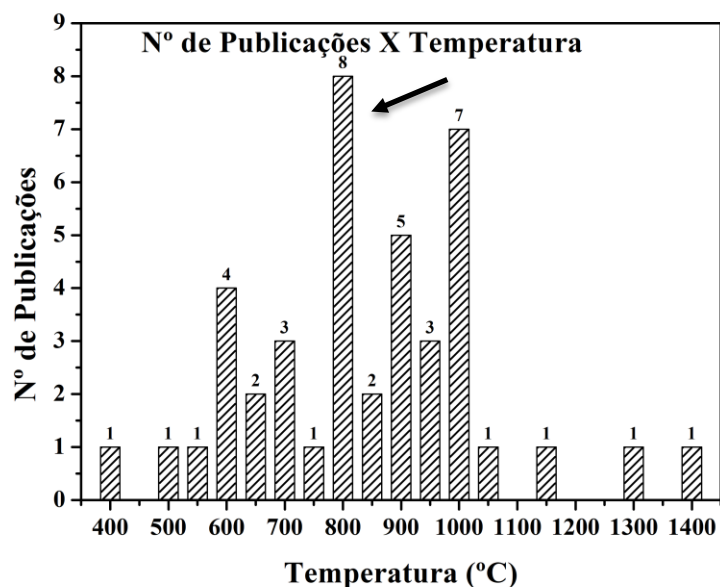


Figura 6. Número de publicações x temperatura. (Autoria própria)

A observação da figura 6 revela que a temperatura mais usada no tratamento térmico foi 800°C, mas essa variável é dependente do material que se deseja obter. A Figura 5 mostra que 35 do total dos artigos estudados trataram termicamente seus materiais entre 600-1000 °C. A escolha da temperatura de calcinação depende de análises termogravimétricas que indicam a temperatura em que não há perda de massa do material tratado. Quando não se dispõe dessa técnica analítica recorre-se a literatura como base para formação da fase em que se métodos químicos.

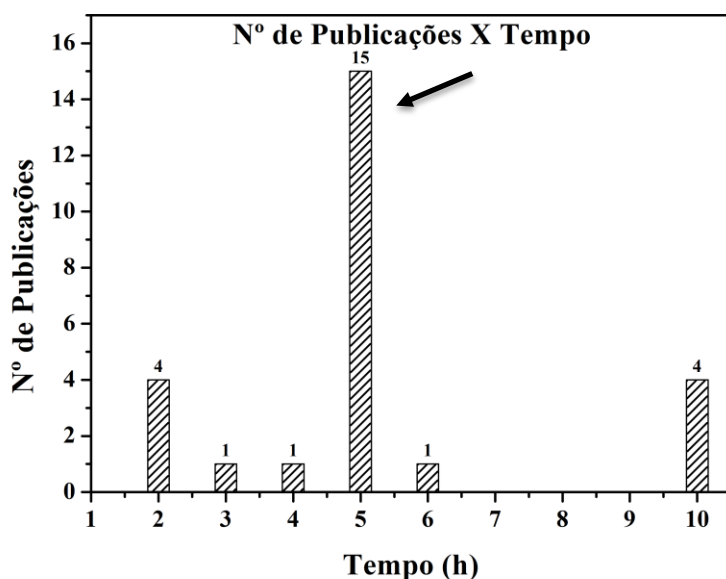


Figura 7. Número de publicações x tempo. (Autoria própria)

O tempo de isoterma que mais se repetiu para os artigos analisados foi de 5 h, com 15 artigos publicados, seguido os de 2 h e 10 h com 4 artigos publicados, os demais tempos usados se dividem em 1 artigo cada, como demonstrada na figura 7. O tempo de isoterma é um parâmetro usado para o estudo da formação da fase desejada bem como para a variação do tamanho dos cristalitos, assim cada autor tem livre escolha sobre esse tempo conforme as propriedades que se deseja analisar.

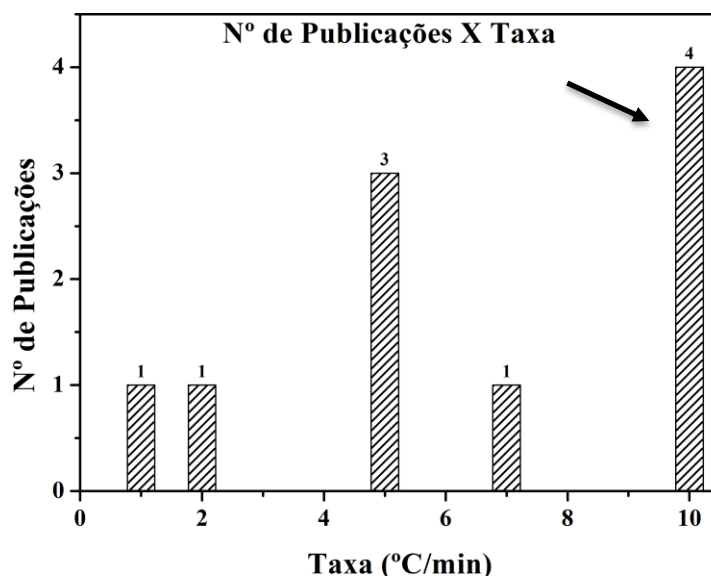


Figura 8. Número de publicações x taxa. (Autoria própria)

De acordo com a figura 8 a taxa de aquecimento de 10°C/min foi a que mais se repetiu dentre os artigos analisados, porém, esse parâmetro é uma variável que influencia na formação da fase e sua cristalinidade sendo objeto de estudo seu alto ou baixo fluxo de transferência de calor em vários trabalhos. [12] estudou através de um planejamento experimental a taxa de aquecimento para produção de SrMoO_4 e verificou que esta variável foi a mais significativa para os valores da energia de bandgap devido ao grau de ordem-desordem dentro da estrutura cristalina estar relacionado com a taxa de aquecimento durante o processo de calcinação [12]. Como observado na figura 8, as taxas mais utilizadas pelos autores são de 10°C/min com 4 artigos publicados, em seguida vem a taxa de 5°C/min com 3 artigos publicados e as taxas com menores publicações são 1°C/min, 2°C/min e 7°C/min com apenas 1 artigos publicado.

2.5 Avaliação morfológica e do tamanho de cristalito em função dos parâmetros de síntese

A partir dos 24 artigos selecionados da tabela 1, foi feito outro tratamento de dados para remoção de artigos que não apresentavam os dados sobre a morfologia e/ou tamanho do cristalito que são necessários para geração da tabela 2, sendo contemplados 16 artigos. Com a necessidade de observar se as condições de síntese (pH, temperatura, tempo e taxa) podem alterar o tamanho do cristalito e morfologia dos materiais estudados pelos autores. Vale salientar ainda que independentemente dos vários tipos de óxidos sintetizados a partir do método em questão, como apresentado na tabela 1, seja óxidos simples, mistos, seja binários, ternários quaternários e/ou seja materiais compostos por metais alcalinas, metais de transição, lantanídeos etc, a ênfase aqui esta no levantamento e na discussão dos parâmetros de síntese e sua relação com a morfologia e tamanho de cristalino do material formado.

Como demonstrado na tabela abaixo, as referências [7], [10], [11], [14], [19] mesmo tendo trabalhado com temperatura de 800 °C, apresentaram uma variação no tamanho do cristalino com o intervalo de 37 nm à 150 nm, essa variação foi acontecida devido os autores trabalharem com matérias e condições de sínteses (pH, tempo e taxa) diferentes. As referências [9] e [11] apresentaram tamanhos de cristalito de 6,6 nm a uma tempera de 600°C, mesmo sendo materiais diferentes e tempo de calcinação divergentes. A referência [18] manteve a temperatura e tempo constante, mas variando o pH em 2 em 2, iniciando de 3 até 11, quando o pH chegou a 5 notou um aumento no tamanho do cristalito de 215,5 nm e partir que o pH aumenta para 7 até 11 há uma diminuição de 82 nm. A referência [11] manteve o pH e tempo constante, alterando o parâmetro temperatura no intervalo de 600°C à 900°C o tamanho do cristalino saiu de 6,6 nm até 107 nm, houve um aumento de 100,4 nm ao tamanho. Nota-se que a referência [14] trabalhou com as variações dos parâmetros pH, temperatura e tempo, apenas mantendo a taxa constantes resultou em diversos tamanhos de cristalino.

Tabela 2. Análise dos parâmetros de síntese em função da morfologia e tamanho de cristalito.							
Condições de síntese				Morfologia (SEM)	Tamanho de Cristalito (DRX)/nm	Materiais	Referências
pH	T (°C)	t (h)	Taxa(°C/min)				
6	500	5	10	-	31,9	La _{0,3} Sr _{0,7} Co _{0,7} Fe _{0,3} O ₃	[6]
7	800	5	5	Retangular	140	NiMoO ₄	[7]
-	850	10	-	Grânulos com superfície lisa	-	Ba ₂ Ni _x Co _{2-x} O ₆	[8]
-	600	5	-	Aglomerados com formas irregulares	6,6	Ce _{0,9} Pr _{0,1} O _{2-δ}	[9]
10	800	2	-	Grãos em forma de placa	150	SrBi ₄ Ti ₄ O ₁₅	[10]
9	600	10	-	Aglomerados com formas irregulares	6,6	LiAlO ₂	[11]
	700				16,6		
	800				110		
	900				107		
6 7 5 9	650	3	10	Aglomerados com esferas irregulares e bipiramidais	-	SrMoO ₄	[12]
8	600	2	1	-	22,2	CoFe ₂ O ₄	[14]
9	800	4			22,4		
10	1000	6			137,5/115,2/ 26,1/24,4/21 8,5/ 162/52,1/41, 7/ 27,6/200,1/5 8,6/47,7/54, 9/67,3/48,4		
11	1000	5	-	Aglomerados com formato esférico irregulares	133	BaCeO ₃	[15]
3 5 7 9 11	1000	5	-	Aglomerados com formas irregulares	137,2 352,7 208,7 135,3 126,7	BaCe _{0,2} Pr _{0,8} O ₃	[18]
-	800	5	10	Aglomerado com forma pseudo- esférica	37	LaNi _{0,3} Co _{0,7} O _{3-δ}	[19]
-	950	5	2	Aglomerados com forma de placa	45	SrFe _{0,2} Co _{0,8} O _{3-δ}	[19]
5 7 9	550/750	ND	10	Aglomerados com formas irregulares	-	Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ}	[22]
4 10	1400	2	-	Aglomerados rígidos	-	Ce _{0,8} Sm _{0,2} O _{1,9}	[23]
4 9 6 9	400/600/800/900	2	-	Aglomerados com formas irregulares	-	La _{0,85} Sr _{0,15} Cr _{0,95} Ni _{0,02} C _{0,02} O ₃	[26]
-	700/900/1000	5	-	Esponjosa	50	La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ}	[27]
-	1000	5	-	Esférica	42/38/27	Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ}	[28]

A morfologia em sua totalidade é aglomerados, já era o esperado para o método de complexação combinando EDTA-Citrato, que podem ser irregulares, esféricos, esponjado, placas, etc. Nota-se que as referências que tiveram a taxa menores do que 6 °C/min apresentaram formas constituídas, isto se dá devido que quando menos a quantidade de calor inserida melhor será a formação da morfologia.

3. CONCLUSÕES

A busca pelo aperfeiçoamento vem crescendo cada vez mais, e no método de complexação combinando EDTA-Citrato não é diferente. A revisão aqui apresentada oferece uma revisão geral sobre o método de complexação combinando EDTA-Citrato que fazem o uso de reagentes a base de cátions e os parâmetros a serem considerado na produção dos materiais. Seu uso apresenta materiais monofásicos e cristalinos que podem ser aplicados nas áreas tecnológicas.

De forma geral, o método de complexação combinando EDTA-Citrato, apresentou vantagens na ampla faixa de pH's, homogeneidade da fase, pureza da fase, possibilidade de varia razão molar, trabalhar com quase todos os metais, como apresentou desvantagens em relação a necessidade de temperaturas elevadas para obtenção da fase. Conclui-se que o método de complexação combinando EDTA-Citrato os parâmetros racionais (reagentes de partidas, pH, razão molar e tratamento térmico) interferem diretamente no tamanho do cristalito e morfologia.

Sendo assim, a revisão proporciona a trabalhos futuros uma análise do método de complexação combinando EDTA-Citrato e condições de sínteses a serem utilizadas para obtenção do material com os parâmetros requisitados. Assim podendo estudar a fundo, a viabilidade dessa metodologia para produção em massa.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Z. Zhang, Y. Liu, G. Yao, G. Zu, X. Zhang, and J. Ma, "Solid-state reaction synthesis of NiFe 2O 4 nanoparticles by optimizing the synthetic conditions," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 45, pp. 122–129, 2012, doi: 10.1016/j.physe.2012.07.019.
- [2] L. Wang and Q. Zhang, "The effect of pH values on the phase formation and properties of BaFe12O19 prepared by citrate-EDTA complexing method," *J. Alloys Compd.*, vol. 454, no. 1–2, pp. 410–414, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.12.118.
- [3] "EDTA - Citrate method and synthesis," *Scopus*, 2021. <https://www-scopus.ez13.periodicos.capes.gov.br/search/form.uri?display=basic#basic> (accessed Sep. 07, 2021).
- [4] A. Depa, "Rehabilitacja narządu zucia proteza natychmiastowa z zastosowaniem miekkiej podściółki.," *Protet. Stomatol.*, vol. 15, pp. 63–67, 1968.
- [5] E. M. R. Araújo, "Extração líquido-líquido de ácido cítrico: estudo em bancada e em colunas mecanicamente agitadas," p. 128, 2017, [Online]. Available: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/RAOA-BAXNDF>.
- [6] T. Khamhangdatepon *et al.*, "Mechanisms of synthesis gas production via thermochemical cycles over La0.3Sr0.7Co0.7Fe0.3O3," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 48, pp. 24666–24675, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.148.
- [7] L. N. Silvaa, A. R. Silvaa, M. M. S. Silvab, F. K. G. Santosa, and A. G. Santosa, "Synthesis of NiMoO4 by the complexation method combining EDTA-Citrate and its behavior against biodiesel acidity," *Mater. Res.*, vol. 24, no. 4, 2021, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2020-0411.
- [8] Q. Shen, Y. Jiang, S. Li, X. Lv, G. Yang, and B. Sunden, "Synthesis and experimental study of novel double perovskite Ba2NixCo2-xO6 as promising oxygen carrier materials for CO2 capture application," *Int. J. Energy Res.*, vol. 44, no. 8, pp. 6991–6999, 2020, doi: 10.1002/er.5472.
- [9] I. Shajahan, H. P. Dasari, and P. Govardhan, "Dilatometer studies of praseodymium doped ceria: Effect of synthesis methods on the sintering behaviour," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 240, no. June 2019, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122211.
- [10] T. Wei *et al.*, "High performance temperature sensing and optical heating of Tm3+- and Yb3+- codoped SrBi4Ti4O15 up-conversion luminescence nanoparticles," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 14, pp. 18084–18090, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.06.030.
- [11] O. Ovalle-Encinia, H. Pfeiffer, J. A. Fabián-Anguiano, and J. Ortiz-Landeros, "Nanosized lithium aluminate (γ-LiAlO2) synthesized by EDTA-citrate complexing method, using different thermal conditions," *J. Mex. Chem. Soc.*, vol. 63, no. 4, pp. 229–245, 2019, doi: 10.29356/jmcs.v63i4.1030.
- [12] M. M. S. Silva, M. S. Sena, A. L. Lopes-Moriyama, C. P. Souza, and A. G. Santos, "Experimental planning of the synthesis of strontium molybdate by EDTA-citrate and its structural influence, morphology and optical bandgap," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 14, pp. 16606–16614, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.06.087.
- [13] O. Ovalle-Encinia, H. Pfeiffer, and J. Ortiz-Landeros, "Ce0.85Sm0.15O2-Sm0.6Sr0.4Al0.3Fe0.7O3 composite for the preparation of dense ceramic-carbonate membranes for CO2 separation," *J. Memb. Sci.*, vol. 547, no. October 2017, pp. 11–18, 2018, doi: 10.1016/j.memsci.2017.10.021.
- [14] I. A. Fernandes de Medeiros, A. L. Lopes-Moriyama, and C. P. de Souza, "Effect of synthesis parameters on the size of cobalt ferrite crystallite," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 5, pp. 3962–3969, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.10.105.
- [15] M. F. Lobato, A. G. Dos Santos, A. B. Vital, and C. P. De Souza, "Síntese do cerato de bário pelo método de complexação combinando EDTA-citrato e avaliação catalítica na oxidação do monóxido de carbono testada em reator de leito fixo," *Cerâmica*, vol. 62, no. 363, pp. 288–293, 2016, doi:

-
- 10.1590/0366-69132016623631993.
- [16] R. Zhang *et al.*, “Synthesis and conductivity properties of $\text{Gd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ double perovskite by sol-gel combustion,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 12, pp. 9941–9948, 2015, doi: 10.1007/s10854-015-3670-3.
 - [17] E. Bonturim, V. L. Mazzocchi, C. B. R. Parente, J. Mestnik-Filho, N. B. de Lima, and E. S. M. Seo, “Oxygen stoichiometry of $\text{Ba}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{Co}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ obtained by EDTA-citrate method and measured by X-ray and neutron diffraction,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 306, no. 3, pp. 769–773, 2015, doi: 10.1007/s10967-015-4310-3.
 - [18] M. F. Lobato, C. P. Souza, R. H. Passos, I. R. B. Gomes, L. Nova, and L. Nova, “obtido pelo método de complexação EDTA-citrato,” vol. 60, pp. 532–536, 2014.
 - [19] A. G. dos Santos, M. Arab, L. Patout, and C. P. de Souza, “ $\text{LaNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{SrFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ceramic materials: Structural and catalytic reactivity under CO stream,” *Catalysts*, vol. 4, no. 2, pp. 77–88, 2014, doi: 10.3390/catal4020077.
 - [20] L. Liu, R. Guo, S. Wang, Y. Yang, and D. Yin, “Synthesis and characterization of $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0.1, 0.2$ and 0.3) cathodes for intermediate temperature SOFCs,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. PB, pp. 16393–16398, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.07.144.
 - [21] X. Meng, N. Yang, J. Song, X. Tan, Z. F. Ma, and K. Li, “Synthesis and characterization of terbium doped barium cerates as a proton conducting SOFC electrolyte,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 20, pp. 13067–13072, 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.07.075.
 - [22] H. Patra, S. K. Rout, S. K. Pratihari, and S. Bhattacharya, “Effect of process parameters on combined EDTA-citrate synthesis of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite,” *Powder Technol.*, vol. 209, no. 1–3, pp. 98–104, 2011, doi: 10.1016/j.powtec.2011.02.015.
 - [23] W. C. Wu, J. T. Huang, and A. Chiba, “Synthesis and properties of samaria-doped ceria electrolyte for IT-SOFCs by EDTA-citrate complexing method,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 18, pp. 5868–5874, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.098.
 - [24] L. Ge, R. Ran, Z. Shao, Z. H. Zhu, and S. Liu, “Low-temperature synthesis of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite powder via asymmetric sol-gel process and catalytic auto-combustion,” *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 7, pp. 2809–2815, 2009, doi: 10.1016/j.ceramint.2009.03.018.
 - [25] L. Ge *et al.*, “Facile auto-combustion synthesis for oxygen separation membrane application,” *J. Memb. Sci.*, vol. 329, no. 1–2, pp. 219–227, 2009, doi: 10.1016/j.memsci.2008.12.040.
 - [26] X. Ding, Y. Liu, L. Gao, and L. Guo, “Synthesis and characterization of doped LaCrO_3 perovskite prepared by EDTA-citrate complexing method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 458, no. 1–2, pp. 346–350, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.03.110.
 - [27] L. Ge, W. Zhou, R. Ran, Z. Shao, and S. Liu, “Facile autocombustion synthesis of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) perovskite via a modified complexing sol-gel process with NH_4NO_3 as combustion aid,” *J. Alloys Compd.*, vol. 450, no. 1–2, pp. 338–347, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.10.142.
 - [28] W. Zhou, R. Ran, Z. P. Shao, H. X. Gu, W. Q. Jin, and N. P. Xu, “Significant impact of nitric acid treatment on the cathode performance of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide via combined EDTA-citric complexing process,” *J. Power Sources*, vol. 174, no. 1, pp. 237–245, 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.087.
 - [29] Z. Shao, G. Xiong, H. Dong, W. Yang, and L. Lin, “Synthesis, oxygen permeation study and membrane performance of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen-permeable dense ceramic reactor for partial oxidation of methane to syngas,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 25, no. 1–3, pp. 97–116, 2001, doi: 10.1016/S1383-5866(01)00095-8.
 - [30] I. A. Fernandes de Medeiros, A. L. Lopes-Moriyama, and C. P. de Souza, “Effect of synthesis parameters on the size of cobalt ferrite crystallite,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 5, pp. 3962–3969, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.10.105.
 - [31] D. C. Harris, “HARRIS - QUIMICA ANALITICA - 4^a ed.” p. 572, 2011.
-



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS NATURAIS, MATEMÁTICA E
ESTATÍSTICA

ATA DE DEFESA DE TCC

Às quatorze horas do dia doze de novembro de dois mil e vinte um, pela plataforma Google Meet (meet.google.com/nvu-hggt-voh), sob a presidência da professora Dra. Andarair Gomes dos Santos, reuniu-se a Banca Examinadora de Defesa de TCC de autoria de **Luíz da Roscha Bezerra Neto**, aluno do Curso de Ciência e Tecnologia desta Universidade, com o título “**Análise das alterações paramétricas do método de complexação combinando edta-citrato**”. A Banca Examinadora ficou assim constituída: Prof^a. Andarair Gomes dos Santos, presidente da banca e orientadora, Prof. Maxwell Ferreira Lobato, membro interno e Prof^a. Késia Kelly Vieira de Castro, membro interno. Foram registradas as seguintes ocorrências: o trabalho foi apresentado pelo aluno que, em seguida, foi arguida pela Banca Examinadora. As alterações propostas foram correções no texto. Concluída a defesa, procedeu-se o julgamento pelos membros da Banca Examinadora, tendo o aluno, obtido às seguintes notas: 8,5 (oito vírgula cinco), 8,5 (oito vírgula cinco) e 9,0 (nove). Feita a apuração, verificou-se que o candidato foi aprovado com a média geral 8,7 (oito vírgula sete), fazendo jus, portanto, ao título de Bacharel em Ciência e Tecnologia da Universidade Federal Rural do Semi-Árido. E para constar, eu, Andarair Gomes dos Santos, secretário ad hoc, lavrei a presente ata que, após lida e achada conforme, será assinada pelos senhores membros da Banca Examinadora.

Mossoró-RN, 12 de novembro de 2021.

Assinatura dos membros da Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Andarair Gomes dos Santos – UFERSA

Prof. Maxwell Ferreira Lobato – UFERSA

Prof^a. Késia Kelly Vieira de Castro – UFERSA