



International Conference for
Academia and Industry Co-operation

20/11/2023 – 24/11/2023

São Luis - Maranhão - Brasil



International Meeting in Materials
Science and Engineering of Maranhão

EFEITO DO TEOR DE UREIA SOBRE A EVOLUÇÃO DA FASE LaAlO_3 OBTIDA POR COMBUSTÃO ASSISTIDA POR MICRO- ONDAS

EFFECT OF UREA CONTENT ON THE EVOLUTION OF THE LaAlO_3 PHASE OBTAINED BY MICROWAVE-ASSISTED COMBUSTION

Renata M. Costa^{1,*}, Jefferson S. Oliveira², Mirla C. Ferreira³, Manoel D. Moraes
Neto³, Gilvan P. de Figueredo^{1,2,3}

¹Departamento Acadêmico de Química (DAQ), Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Maranhão (IFMA), São Luís, MA, Brasil.

²Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Química Associativo IFMA-UFMA
(Doutorado), São Luís, MA, Brasil.

³Programa de Pós-Graduação em Química (Mestrado), Instituto Federal de Educação, Ciência
e Tecnologia do Maranhão (IFMA), São Luís, MA, Brasil.

[*renatameneses@aced.ifma.edu.br](mailto:renatameneses@aced.ifma.edu.br)

Resumo

A perovskita LaAlO_3 é um material cerâmico semicondutor de elevada estabilidade para aplicações de alta temperatura como em catálise heterogênea. Nesse contexto, o LaAlO_3 tem apresentado grande potencial devido suas excelentes propriedades de superfície e estabilidade térmica que favorece as reações catalíticas. Portanto, o desenvolvimento de novas estratégias de preparação da perovskita LaAlO_3 representa uma iniciativa inovadora e de grande potencial científico e tecnológico. Logo, o objetivo deste trabalho foi estudar a síntese da perovskita LaAlO_3 através do método de combustão assistida por micro-ondas utilizando diferentes razões combustível e oxidante para a obtenção do material cristalino em uma única etapa (one-step). Os materiais preparados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e adsorção-dessorção de N_2 (BET/BJH). Os resultados de DRX e FTIR indicam a formação da perovskita LaAlO_3 e em uma única etapa (one-step) com excesso de combustível, apresentando uma maior cristalização quando foi empregado 125% de ureia. Por sua vez, ao utilizar 175% de ureia, o material apresenta melhores propriedades texturais, com área BET de $81 \text{ m}^2/\text{g}$. Portanto, o método de combustão assistida por micro-ondas utilizando excesso de ureia como combustível se torna uma estratégia promissora para a síntese da perovskita LaAlO_3 cristalina e com excelentes propriedades texturais.

Palavras-chave: Nanocatalisadores. Perovskitas. Forno micro-ondas. Combustão.

ABSTRACT

LaAlO_3 perovskite is a highly stable semiconductor ceramic material for high-temperature applications such as heterogeneous catalysis. In this context, LaAlO_3 has shown great potential due to its excellent surface properties and thermal stability, which favors catalytic reactions. Therefore, the development of new strategies for preparing

LaAlO₃ perovskite represents an innovative initiative with great scientific and technological potential. Therefore, the aim of this work was to study the synthesis of LaAlO₃ perovskite via the microwave-assisted combustion method using different fuel and oxidizer ratios to obtain the crystalline material in a single step (one-step). The prepared materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and N₂ adsorption-desorption (BET/BJH). The XRD and FTIR results indicate that the LaAlO₃ perovskite was formed in a single step (one-step) with excess fuel, showing greater crystallization when 125% urea was used. In turn, when 175% urea was used, the material showed better textural properties, with a BET area of 81 m²/g. Therefore, the microwave-assisted combustion method using excess urea as fuel is a promising strategy for the synthesis of crystalline LaAlO₃ perovskite with excellent textural properties.

Keywords: Nanocatalysts. Perovskites. Microwave. Combustion.

INTRODUÇÃO

O aluminato de lantânio (LaAlO₃) faz parte da categoria dos materiais cerâmicos cristalinos que possuem estabilidade química e elevada estabilidade térmica para aplicações de alta temperatura [1]. Devido sua grande versatilidade, o LaAlO₃ pode ser aplicado como componentes de células fotovoltaicas, sensores, semicondutores e, principalmente, para formação de catalisadores de alta temperatura [2].

O LaAlO₃ apresenta estrutura perovskita do tipo ABO₃ onde os sítios A e B são cátions com raios atômicos de 1,0 a 1,9 Å no sítio A e 0,5 a 1,2 Å no sítio B [3]. A organização ideal para a estrutura da perovskita é quando o cátion pertencente ao sítio A possui número de coordenação 12 vezes e o cátion do sítio B de 6 vezes, formando uma simetria cúbica ou romboédrica [4].

Os métodos para a obtenção de perovskitas variam de acordo com as propriedades desejadas. Devido a sua grande versatilidade, o LaAlO₃ já foi sintetizado por diferentes métodos, tais como reação no estado sólido, Pechini, sol-gel, coprecipitação, combustão, dentre outros [1,4]. Um destaque bastante atual é o uso do micro-ondas na síntese por combustão, inclusive para o LaAlO₃. Trata-se de um método simples, rápido, de baixo custo e que demanda pouca energia para obtenção de óxidos de boa qualidade, com partículas finas, nanométricas e estáveis [5].

Na síntese de combustão assistida por micro-ondas, as ondas eletromagnéticas provocam uma oscilação nos dipolos moleculares que eleva a taxa de colisões na reação, gerando um aquecimento volumétrico, resultando em uma distribuição de calor mais uniforme e, conseqüentemente, a formação é mais rápida. Para isso é necessária uma mistura de oxidante e combustível gerando uma reação exotérmica, produzindo os materiais cerâmicos desejados [6].

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi estudar a síntese da perovskita LaAlO₃ através do método de combustão assistida por micro-ondas, avaliando como as diferentes razões combustível (ureia) e oxidante influenciam na obtenção do material cristalino em uma única etapa (*one-step*). Os materiais preparados foram caracterizados por técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e adsorção-dessorção de N₂ (BET/BJH).

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese

Para obtenção da estrutura perovskita LaAlO_3 , foram utilizados os nitratos de lantânio hexahidratado, nitrato de alumínio nonahidratado e ureia. Foi desenvolvido um estudo completo de avaliação do efeito do teor do combustível sobre a formação da fase cristalina do LaAlO_3 . Conforme pode ser observado na tabela 1, foram estabelecidas formulações com as denominações de pobre, estequiométrico e rico em combustível.

Tabela 1: Valores dos teores de combustível utilizado na síntese da perovskita.

Denominação	Código da Amostra	Quantidade de Ureia (%)
Pobre em combustível	$\Phi_e=0,25$	25
	$\Phi_e=0,50$	50
	$\Phi_e=0,75$	75
Estequiométrico	$\Phi_e=1$	100
Rico em combustível	$\Phi_e=1,25$	125
	$\Phi_e=1,50$	150
	$\Phi_e=1,75$	175
	$\Phi_e=2$	200

A preparação de cada amostra foi realizada em um único recipiente (*one-pote*) e em uma única etapa (*one-step*), e consistiu na mistura dos nitratos com a quantidade estabelecida de ureia para cada síntese em um volume de 10 mL de água destilada. A mistura foi homogeneizada sob agitação constante durante 15 min a 60 °C em um béquer, e a reação de combustão foi realizada em um forno micro-ondas adaptado com potência de 900W, voltagem de 220V, frequência de 60Hz, sob pressão atmosférica. O sólido obtido foi levemente desaglomerado e caracterizado quanto às suas propriedades estruturais, vibracionais e texturais.

Caracterização

Para identificação das fases cristalinas, as amostras foram submetidas a análise de difração de raios-X no difratômetro SHIMADZU XRD-6100, fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), 30KV e 30mA, varredura angular de 20-80° (2 θ), velocidade de varredura de 2° min⁻¹ e passo de 0,02°. As medidas de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foram realizadas no espectrofotômetro IRTracer-100, modo transmitância, resolução de 4 cm⁻¹, operando entre 4000 e 400 cm⁻¹, com 45 scans, com as amostras na forma de pastilhas preparadas com brometo de potássio (KBr) grau espectroscópico. Já as medidas de área superficial específica, diâmetro e volume de poro foram levantadas pelas isotermas de adsorção-dessorção de N₂ no equipamento Quantachrome modelo Nova 2200e.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de raios-X (DRX)

A figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas com o objetivo de se obter a perovskita LaAlO_3 . A partir dos resultados obtidos é possível perceber uma forte influência da quantidade de combustível (ureia) na cristalização do material preparado pelo método de combustão assistida por micro-ondas.

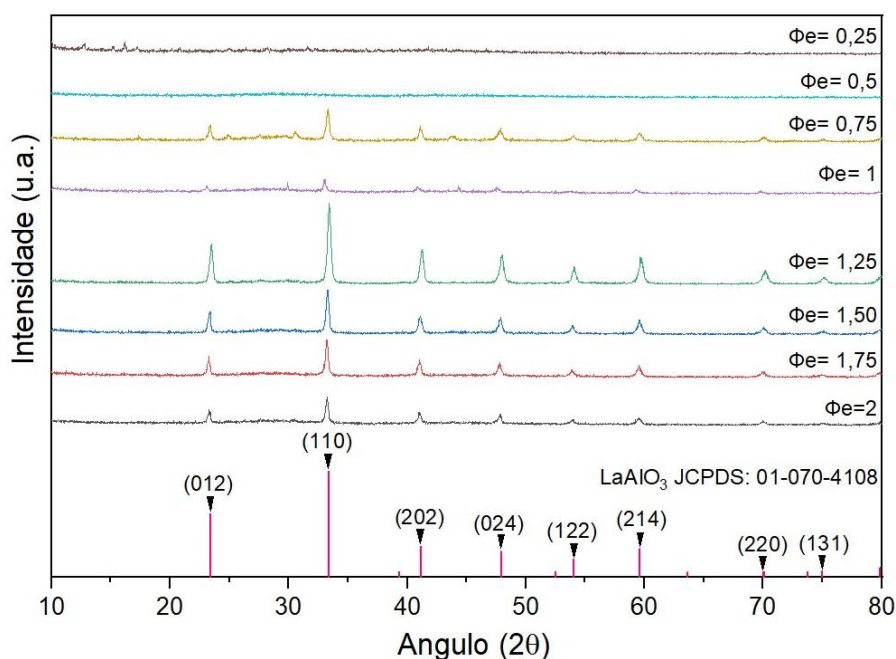


Fig. 1 - Difratogramas das perovskitas LaAlO_3 .

Para as amostras $\Phi_e=0,25$ e $\Phi_e=0,50$ (menores teores de combustível), a energia liberada na combustão não foi suficiente para formação de material cristalino, evidenciado pelos difratogramas característicos de materiais amorfos em análises de DRX. Todavia, linhas de difração começam a ser observadas a partir da amostra com 75 % de ureia ($\Phi_e=0,75$) indicando a cristalização do material. O difratograma da amostra $\Phi_e=0,75$ mostra picos indicativos de fase secundária, não observados na carta JCPDS N° 01-070-4108. Por sua vez, a amostra $\Phi_e=1$ (estequiométrica) e todas as amostras ricas em combustível ($\Phi_e=1,25$; 1,50; 1,75 e 2) apresentaram apenas os picos de difração característicos da perovskita LaAlO_3 do tipo ABO_3 , de estrutura romboédrica, simetria $R-3c$ (JCPDS N° 01-070-4108), indicando a possível formação de material monofásico. De acordo com a intensidade dos picos das amostras ricas em combustível, percebe-se uma tendência geral na redução da cristalinidade da perovskita à medida que aumenta a quantidade de ureia de 125 até 200 %, tendo a amostra $\Phi_e=1,25$ como a mais cristalina.

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras mais cristalinas indicadas através dos picos mais intensos observados nos resultados de difração de raios-X (Figura 1) foram analisadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os espectros de FTIR são apresentados na figura 2 onde pode ser evidenciado a banda em $668\text{-}435\text{ cm}^{-1}$ indicando a presença de ligações metal com oxigênio (La-O e Al-O), corroborando com os

resultados de DRX onde foi indicado a formação da fase óxido da perovskita LaAlO_3 . Pode ser observado também que a banda em $668\text{--}435\text{ cm}^{-1}$ é mais intensa para a amostra $\Phi\text{e}=1,25$ e há uma tendência em sua diminuição com o aumento do teor de ureia, indicando que a síntese de combustão assistida por micro-ondas para a perovskita LaAlO_3 foi mais eficiente para a proporção de 125% de ureia, conforme já apontavam os dados de DRX. Também são observadas bandas em 3458 cm^{-1} e 2427 cm^{-1} característico de ligação O-H e C=O, respectivamente. Essas bandas são relativas às moléculas de água e dióxido de carbono adsorvido no material [7].

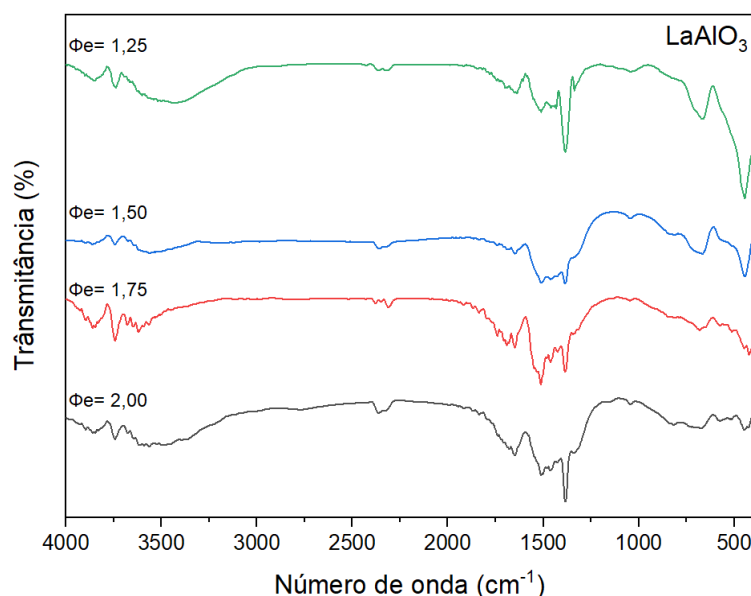


Fig. 2 - Espectros de FTIR para as amostras ricas em combustível.

Adsorção-dessorção de N_2 (BET/BJH)

As amostras $\Phi\text{e}=1,25$ e $\Phi\text{e}=1,75$ foram analisadas quanto às suas propriedades texturais visando ampliar suas caracterizações para aplicações de superfície. De acordo com a figura 3, as amostras das perovskitas LaAlO_3 analisadas apresentaram isotermas do tipo III, segundo a classificação da IUPAC, característica de materiais não porosos ou macroporosos.

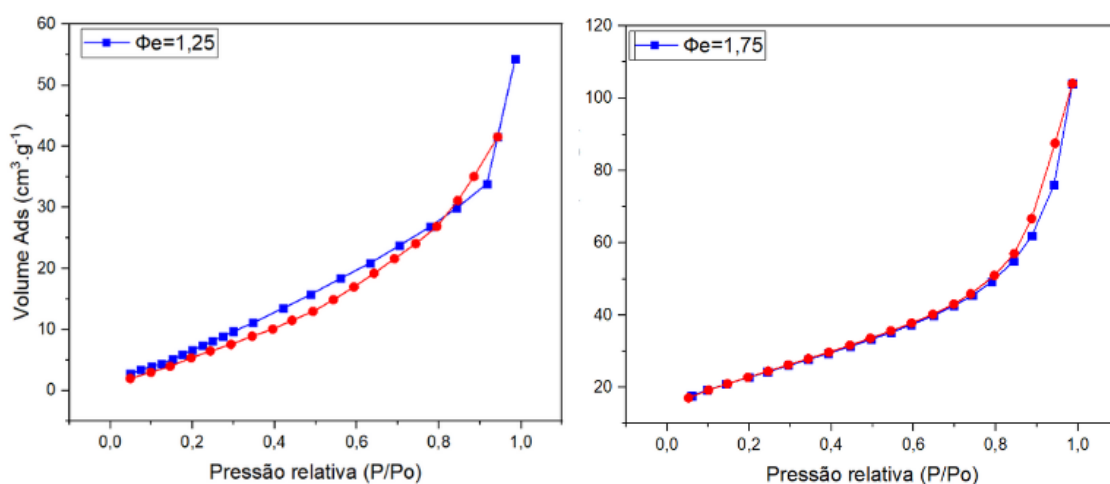


Fig. 3 - Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 das amostras $\Phi\text{e}=1,50$ e $\Phi\text{e}=1,75$.

As medidas das propriedades texturais dos materiais investigados estão indicadas na Tabela 2. A área superficial específica e o volume de poros para $\Phi_e=1,25$ foi de 39 m²/g e 0,097 cc/g, respectivamente. Para $\Phi_e=1,75$ a área superficial específica dobrou para 81 m²/g e o volume de poro para 0,159 cc/g, indicando que a perovskita sintetizada com 175% de ureia apresenta melhores propriedades texturais do que aquela sintetizada com 125 %. Portanto, percebe uma tendência global do aumento das medidas texturais com a diminuição da cristalinidade da amostra.

Tabela 2: Propriedades texturais das amostras $\Phi_e=1,25$ e $\Phi_e=1,75$.

Código da Amostra	Área superficial específica (m ² /g) BET	Volume do poro (cc/g) BJH	Diâmetro do poro (nm) BJH
$\Phi_e=1,25$	39	0,097	1,917
$\Phi_e=1,75$	81	0,159	2,427

CONCLUSÃO

A partir dos resultados de DRX e FTIR pode-se concluir que é possível sintetizar a perovskita LaAlO₃ em uma única etapa (*one-step*) através do método de combustão assistida por micro-ondas, usando ureia e ajustando a razão combustível/oxidante. A cristalização do material foi mais efetiva para as formulações ricas em combustível, especialmente para a amostra com 125% de ureia ($\Phi_e=1,25$). Por sua vez, ao utilizar 175% de ureia ($\Phi_e=1,75$), o material apresenta melhores propriedades texturais, com área superficial específica BET de 81 m²/g, muito superior àqueles já observados na literatura. Portanto, o método de combustão assistida por micro-ondas utilizando excesso de ureia como combustível se torna uma estratégia promissora para a síntese da perovskita LaAlO₃ cristalina e com excelentes propriedades texturais para diferentes aplicações, especialmente aquelas onde sólidos de elevada estabilidade térmica são requeridos.

AGRADECIMENTOS

Ao DAQ-IFMA Monte Castelo pela infraestrutura, a FAPEMA pela bolsa (BIC 09319/22) e a CAPES pelo suporte financeiro (Edital N° 13/2020 do Programa de Apoio ao Desenvolvimento da Pós-graduação na Amazônia Legal). Os autores agradecem também ao LACAT-PPGQ-IFMA e ao LCM-PPGEM-IFMA pelas caracterizações.

REFERÊNCIAS

- [1] MUÑOZ, H. J.; KORILI, S. A.; GIL, A. Progress and recent strategies in the synthesis and catalytic applications of perovskites based on lanthanum and aluminum. *Materials*, v. 15, n. 9, p. 3288, 2022.
- [2] HEVELING, J. La-Doped Alumina, Lanthanum Aluminate, Lanthanum Hexaaluminate, and Related Compounds: A Review Covering Synthesis, Structure, and Practical Importance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 62, n. 6, p. 2353-2386, 2023.
- [3] RIZWAN, M. *et al.* A review on perovskite lanthanum aluminate (LaAlO₃), its properties and applications. *Materials Research Express*, v. 6, n. 11, p. 112001, 2019. [4] TRAN, Q. N. *et al.* Co-doped LaAlO₃ perovskite oxide for NO_x-assisted soot oxidation. *Applied Catalysis A: General*, v. 589, p. 117304, 2020.

- [5] KHAMKAR, K. A. *et al.* Synthesis, characterization and electrical properties of nanostructured LaAlO_3 by sol–gel auto combustion method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 24, p. 4482-4487, 2013.
- [6] FIGUEREDO, G. P. *et al.* A comparative study of dry reforming of methane over nickel catalysts supported on perovskite-type LaAlO_3 and commercial $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 24, pp. 11022–11037, 2018.
- [7] PRATIBHA, S. *et al.* Effect of Sm^{3+} , Bi^{3+} ion doping on the photoluminescence and dielectric properties of phytosynthesized LaAlO_3 nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 30, p. 6745-6759, 2019.