



## Efeito do pH, Razão molar de EDTA: Ácido cítrico: íons metálicos totais e do tratamento térmico na obtenção da BaCeO<sub>3</sub> com base no método de complexação EDTA-Citrato

### *Effect of pH, molar ratio of EDTA: citric acid: total metal ions and heat treatment for obtaining the BaCeO<sub>3</sub> based on complexation method EDTA- Citrate*

Andarair Gomes dos Santos<sup>1\*</sup>; Rayane Ricardo da Silva<sup>2</sup>; Antônia Géssika Oliveira Dantas<sup>2</sup>; Maxwell Ferreira Lobato<sup>3</sup>; Carlson Pereira de Souza<sup>4</sup>

**RESUMO** - Inúmeras são as pesquisas que utilizam o método de complexação EDTA-Citrato na sintetização de materiais cerâmicos variados. No presente trabalho sintetizou-se o BaCeO<sub>3</sub>, com base neste método, visando investigar a influência do pH (7 – 11) e razão molar EDTA:ácido cítrico:íons metálicos totais (0,5:1,5:1,0; 1,0:1,0:1,0; 1,0:1,5:1,0; 1,5:1,5:1,0 e 1,0:2,0:1,0). Foram ainda realizadas duas bateladas de síntese, variando as condições do tratamento térmico: (1) 230 °C por 180 min com taxa de aquecimento de 5 °Cmin<sup>-1</sup> e calcinação a 950 °C por 300 min com taxa de aquecimento de 5 °Cmin<sup>-1</sup> e (2) 500 oC por 180 min com taxa de aquecimento de 10 oC min<sup>-1</sup> e 950 oC por 300 min com taxa de aquecimento de 1 oCmin<sup>-1</sup>. Os materiais foram caracterizados por difração de raios-x e refinamento através do método Rietveld a partir do programa MAUD. As análises de difração de raios-X confirmaram a fase BaCeO<sub>3</sub> em todas as amostras nas condições do pH ou da razão molar, com também do tratamento térmico. Todavia, foi observada uma variação significativa na pureza e no tamanho médio de cristalito do material conforme alteração na condição de síntese. Apresentando a condição (1) cerca de 2% de fase secundária (BaCO<sub>3</sub>) quando variou o pH ou razão molar. O tamanho médio de cristalito dos pós também apresentou uma variação entre aproximadamente 90 e 192 nm quando variou o pH e maior tamanho de cristalito (105-141 nm) diminuindo EDTA ou aumentando o ácido cítrico. Entretanto, a condição (2) apresenta uma amostra monofásica (pH 11 e razão molar 1,5:1,5:1,0) com tamanho médio de cristalito por volta de 180 nm. Pode-se ainda constatar que a alteração do pH e da razão molar na metodologia de síntese variou a temperatura de formação da fase e consequentemente tamanho de cristalito.

**Palavras-chaves:** BaCeO<sub>3</sub>, pH, razão molar, refinamento Rietveld, tamanho médio de cristalito.

**ABSTRACT** - There are numerous studies using EDTA - citrate complexing method in the synthesis of various ceramic materials. The present work was synthesized BaCeO<sub>3</sub>, based on this method, in order to investigate the influence of pH (7-11) and molar ratio EDTA : citric acid : total metal ions (0,5:1,5:1,0 ; 1,0:1,0:1,0 ; 1,0:1,5:1,0 ; 1,5:1,5:1,0 and 1,0:2,0:1,0 ). Two batches were also carried synthesis by varying the heat treatment conditions: (1) 230 °C for 180 min at a heating rate of 5 °Cmin<sup>-1</sup> and calcinations at 950 °C for 300 min at a heating rate of 5 °Cmin<sup>-1</sup> and (2) 500 oC for 180 min at a heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup> and 950 oC for 300 min at a heating rate of 10 oCmin<sup>-1</sup>. The materials were characterized by x - ray diffraction and Rietveld refinement using the method from the MAUD program. The analysis of X-ray diffraction confirmed BaCeO<sub>3</sub> phase in all samples regardless of the pH or the mole ratio, with the heat treatment also adopted. However, a significant variation in purity and crystallite size of the material change in the condition as synthesis was observed. Introducing the condition (1) about 2 % of secondary phase (BaCO<sub>3</sub>) when varied pH or molar ratio. The average crystallite size of the powders also showed a variation between approximately 90 and 192 nm when the pH varied and larger crystallite size (105 - 141nm) decreasing or increasing EDTA citric acid. However, the condition (2) presents a single-phase sample (pH 11 and 1.5:1.5:1.0 molar ratio) with crystallite size around 180 nm. We can also see that the change of pH and molar ratio on the synthesis methodology varied the temperature of the training phase and hence crystallite size.

**Keywords:** BaCeO<sub>3</sub>, pH, molar ratio, Rietveld refinement, crystallite size.

\*Autor para correspondência

Recebido em 07/04/2014 e aceito em 02/12/2014

<sup>1</sup> Professora da UFERSA, [andarair@ufersa.edu.br](mailto:andarair@ufersa.edu.br)

<sup>2</sup> Alunas de graduação em engenharia química da UFERSA, ([rayanebrasil@hotmail.com](mailto:rayanebrasil@hotmail.com), [ag\\_sammet@hotmail.com](mailto:ag_sammet@hotmail.com))

<sup>3</sup> Aluno de pós-graduação em engenharia química da UFRN, [wellobato@hotmail.com](mailto:wellobato@hotmail.com)

<sup>4</sup> Professor da UFRN, [calson@urnet.br](mailto:calson@urnet.br)

## INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos com estrutura do tipo perovskita ( $ABO_3$ ) são materiais de especial interesse por apresentar condutividade mista (elétrica e iônica), com excelente estabilidade química em uma ampla faixa de temperatura (TERAOKA, 1985; 1988). Sendo o foco das pesquisas em sua aplicação na produção de oxigênio puro (SUNARSO *et al.*, 2008), na busca de fontes alternativas de energia limpa (MATSUKA *et al.*, 2013; DASHLIBORUN *et al.*, 2013), sensores gasosos (FAGG *et al.*, 2007; FAN *et al.*, 2013) e na reação conversão do CO (KWANG ET AL., 2013) um dos principais poluentes do meio ambiente. Entretanto, a cerâmica de composição  $BaCeO_3$  apresenta-se como um material promissor em uma grande diversidade de aplicações, seja como materiais eletrolíticos em células combustíveis (TAO *et al.*, 2010) ou material catalítico na síntese de amônia (YANG *et al.*, 2010). Tais cerâmicas tem sido obtidos a partir da síntese via Pechini (OSMAN *et al.*, 2010), Sol-gel (FENG *et al.*, 2009), método de mistura de óxidos (KOFERSTEIN *et al.*, 2010; 2011), bem como pelo método de complexação combinando EDTA-Citrato (LOBATO *et al.*, 2012 e LOPES *et al.*, 2012).

WANG *et al.*, 2008, WU *et al.*, 2010 e PATRA *et al.*, 2011 sintetizaram os materiais  $BaFe_{12}O_{19}$ ,  $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$  e  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ , respectivamente pelo método de complexação EDTA-Citrato e avaliaram a influência do pH na evolução da fase ou morfológica, os quais diferenças significativas nas características finais dos materiais foram observadas. LEE *et al.*, 2006, sintetizaram as cerâmicas  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_{3-\delta}$  e  $La_{0,6}Ba_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$  pelo mesmo método de síntese e, obtiveram o material mais denso quando o pH foi ajustado em 6.

De modo geral, o conhecimento e o domínio do método empregado na síntese dos pós são de fundamental importância, devido às características dos pós, não só influenciam fortemente o processamento como também as reações que ocorrem durante a queima, e determinam as propriedades finais do produto. Dentro deste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar as condições de pH, razão molar EDTA: ácido cítrico:íons metálicos totais, variáveis estas que compõem o método de síntese de complexação combinando EDTA-Citrato, visando verificar sua influência na obtenção, características cristalográficas e morfológicas dessa cerâmica ( $BaCeO_3$ ). Adicionalmente, realizou-se um estudo comparativo das condições do tratamento térmico adotados por LOPES *et al.*, 2012 e KOFERSTEIN *et al.*, 2010.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais cerâmicos do  $BaCeO_3$  foram obtidos com base no método de complexação combinando EDTA-

Citrato, conforme SANTOS e SOUZA, 2012, utilizando-se reagentes de alta pureza (~99,99%, Sigma/Aldrick). A metodologia é descrita resumidamente a seguir: primeiramente, diluiu-se a massa de EDTA em hidróxido de amônio, numa razão 1g:10mL sob agitação e aquecimento (~40°C) constante. Em seguida, adicionou-se a massa de bário e cério, respectivamente. Logo após, adicionou-se a massa de ácido cítrico e aumentou-se para 80°C a temperatura. Com a solução homogênea, ajustou-se o pH com adição de  $NH_4OH$ , permaneceu-se sob agitação e aquecimento até a formação do gel. Em seguida, submeteu-se o gel a calcinação a condições distintas de tratamento térmico, conforme propostas por: LOPES *et al.*, 2012 (1): 230°C por 180 min com taxa de aquecimento de 5°Cmin<sup>-1</sup> e calcinação a 950°C por 300 min com taxa de aquecimento de 5°Cmin<sup>-1</sup> e KOFERSTEIN *et al.*, 2010 (2) 500°C por 180 min com taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> e 950°C por 300 min com taxa de aquecimento de 10°Cmin<sup>-1</sup>, porem sem controle de resfriamento.

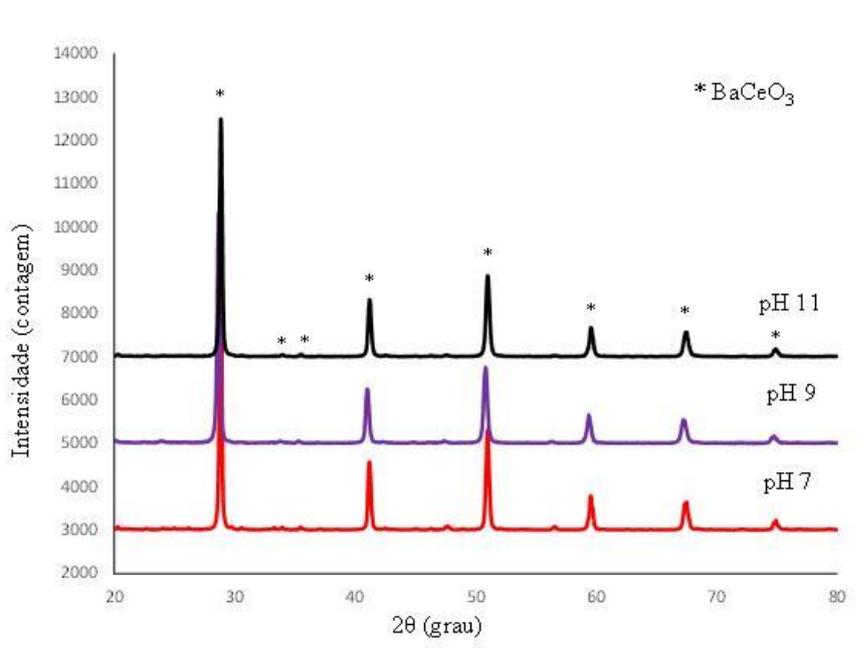
A fim de verificar a influência do pH e da razão molar de EDTA ácido ( $C_{10}H_{16}N_2O_8$ ), ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) e íons metálicos totais foram realizadas sínteses com pH diferentes, variando em 7, 9, e 11, adotando-se uma mesma razão molar de EDTA ácido ( $C_{10}H_{16}N_2O_8$ ), ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) e íons metálicos totais igual a 1,0:1,5:1,0. No caso da avaliação da razão molar EDTA:ácido cítrico:íons totais, adotando-se pH 11 variando ora EDTA ora Ácido cítrico, conforme razões a seguir: 0,5:1,5:1,0; 1,0:1,0:1,0; 1,0:1,5:1,0; 1,5:1,5:1,0 e 1,0:2,0:1,0. Todas as condições foram reproduzidas em duplicata.

Para caracterização dos pós, utilizou-se o difratômetro de raios-x (MOD: Rigaku Mini Flex II), utilizando-se o método de Rietveld (YOUNG, 1995) para refinamento e o programa Material analysis using diffraction (MAUD) versão 2.064 (LUTTEROTTI, 2006). Para identificação da fase ( $BaCeO_3$ ), utilizou-se a emissão de  $Cu K\alpha$  gerando uma corrente de 15mA e um potencial de 30kV e comprimento de onda  $\lambda$  igual a 1,5406 Å, com um intervalo de varredura  $2\theta$  (20-80) em varredura contínua e o passo de 0,02°. Os difratogramas de Raios-X foram comparados com os padrões n°: 79001-ICSD.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Avaliação do pH na obtenção da fase ( $BaCeO_3$ )

A seguir são abordados os difratogramas e os dados cristalográficos obtidos a partir do Método de Rietveld utilizando o programa de refinamento MAUD. A Figura 1 apresenta os difratogramas do material referente à síntese dos pós cerâmicos obtidos em pH 7, 9 e 11, a partir do método de síntese química adotado.



**Figura 1** - Difratogramas de raios X do BaCeO<sub>3</sub>. Condições térmicas: 230°C por 180 min com taxa de aquecimento de 5°Cmin<sup>-1</sup> e calcinação a 950°C por 300 min com taxa de aquecimento de 5°Cmin<sup>-1</sup> sem controle de resfriamento.

Conforme difratogramas apresentados na Figura 1, a fase BaCeO<sub>3</sub> foi formada segundo carta padrão n<sup>o</sup>: 79001-ICSD, a partir do método de síntese adotado, independentemente do valor pH (7, 9 e 11), apresentado estrutura cristalina definida e ortorrômbica, colaborantes com KOFERSTEIN et al., 2010. Pode-se observar também que em todos os valores de pH, há uma quantidade muito pequena carbonato de bário BaCO<sub>3</sub>, cerca de 1 e 2%, confirmada pela carta padrão n<sup>o</sup>:166091-ICSD. Segundo LEE et al., 2003, pequenas quantidades de carbonatos podem possivelmente serem encontrados, sendo totalmente eliminados acima de 1100°C.

LEE et al., 2006 e DING et al., 2007 sintetizaram os materiais Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,2</sub>Co<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub>, La<sub>0,6</sub>Ba<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub> e La<sub>0,85</sub>Sr<sub>0,15</sub>Cr<sub>0,95</sub>Ni<sub>0,02</sub>Co<sub>0,02</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente pelo método

de complexação EDTA-Citrato. Segundo, análise das estruturas os materiais preparados com pH diferentes, exibem quase o mesmo comportamento de cristalização, demonstrando-se que a variação do pH não afeta a quelação entre os cátions constituindo EDTA e ácido cítrico. Entretanto, observou-se alterações na microestruturado pó Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,2</sub>Co<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub> com a variação no pH (LEE et al, 2006).

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos a partir dos difratogramas e do refinamento pelo método de Rietveld usando o software MAUD versão 2.064 do material obtido em condições distintas de pH (7-11). A confiabilidade dos resultados são avaliadas em função do parâmetro Residual quando próximo da unidade.

**Tabela 1** - Tamanho médio de cristalito e demais dados cristalográficos do BaCeO<sub>3</sub>. Condições térmicas: 230°C por 180 min com taxa de aquecimento de 5°Cmin<sup>-1</sup> e calcinação a 950°C por 300 min com taxa de aquecimento de 5°Cmin<sup>-1</sup> sem controle de resfriamento.

BaCeO <sub>3</sub>	pH		
	7	9	11
<b>Parâmetros de rede, (nm)</b>			
<b>a</b>	8,78	8,78	8,79
<b>b</b>	6,23	6,24	6,24
<b>c</b>	6,21	6,22	6,22
<b>α=β=γ(°)</b>	90	90	90
<b>Tamanho de cristalito, (nm)</b>	192,25	110,89	133,17
<b>Microdeformação (x10<sup>-2</sup>), (nm)</b>	0,08	0,14	0,14
<b>Residual</b>	1,33	1,45	1,38

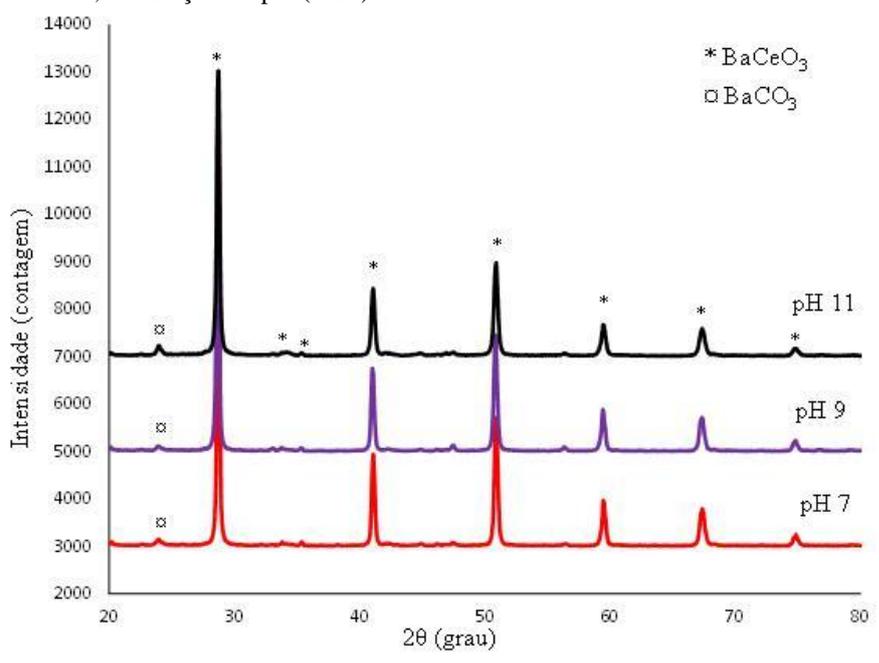
Conforme Tabela 1 a microdeformação foi praticamente a mesma em todas as condições analisadas, mas nota-se um menor valor quando sintetizado com pH 7. Pode-se observar ainda ao variar o pH de 7 para 9 que o tamanho do cristalito diminui, voltando a aumentar ao elevar o pH para 11. Observa-se também, uma variação no tamanho médio do cristalito entre aproximadamente 110 e 192 nm, referente a condição de pH 9 e 7, respectivamente. Enquanto, que em LOPES *et al.*, 2012, o tamanho de cristalito apresenta-se entre 150 e 300 nm.

Fazendo-se um comparativo, da síntese do BaCeO<sub>3</sub> por métodos de síntese LEE *et al.*, 2003, sintetizaram o BaCeO<sub>3</sub> pelo método citrato via Pechini o material e apresentou um tamanho de médio de cristalito de aproximadamente 100 nm. Já YANG *et al.*, 2010 sintetizaram o material (BaCeO<sub>3</sub>), pelo mesmo método (método citrato via Pechini) e nas mesmas condições de calcinação obtendo um tamanho médio de cristalito de 97 nm. KOFERSTEIN *et al.*, 2011, também sintetizaram o BaCeO<sub>3</sub> mas pelo método citrato utilizando o composto Ce<sup>4+</sup>. A fase desejada foi obtida a uma temperatura de 920°C e apresentando um tamanho de partículas de 63 nm. Entretanto, WU *et al.*, 2012 sintetizaram o material Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub> e tamanho médio de cristalito entre 20-30 nm foram obtidos variando-se o pH entre 4 - 10 e, SANTOS e SOUZA, 2012 observaram que quanto menor o pH maior o tamanho médio do cristalito na síntese do SrC<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>. Segundo os autores, a variação no pH (6-11)

gerou pós com tamanho médio de cristalito distintos (45,45 – 88,3 nm). Comportamento similar foi apresentado por WU *et al.*, 2012 apesar de materiais diferentes e condições de tratamento térmico.

OSMAN *et al.*, 2010, sintetizou o cerato-zirconato Ba(Ce,Zr)O<sub>3</sub> dopado de Yb, através do método Pechini usando sais metálicos de nitrato como materiais de partida. O pó foi calcinado a 1100°C durante 12 h com o pH variando entre 6 e 8 a uma temperatura cerca de 1400°C foi obtido a fase pura ortorrômbica BaCeO<sub>3</sub> com o tamanho das partículas entre 70 - 200 nm analisado a 1100 °C. Já de acordo com BHOWMICK *et al.*, 2010, que sintetizaram o material BaCeO<sub>3</sub> pelo método de síntese hidrotérmico utilizando HTMA conhecido também como hexamina (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>), realizando um tratamento térmico para obtenção do pó nas seguintes temperaturas: 600°, 700° e 800°. Antes do tratamento térmico foi observado um tamanho de cristalito de 223 nm e após o tratamento térmico nas temperaturas requeridas o tamanho médio do cristalito variou entre 38 e 75 nm.

A Figura 2 apresenta os difratogramas do material referente à síntese dos pós cerâmicos obtidos em condições distintas de pH (7, 9 e 11) calcinadas nas seguintes condições: pré-calcinação a 500 oC por 180 min com taxa de aquecimento de 10 oC min<sup>-1</sup> e calcinação final a 950 oC por 60 min com taxa de aquecimento de 1 oC min<sup>-1</sup>, sem controle de resfriamento.



**Figura 2** - Difratogramas de raios X do BaCeO<sub>3</sub> referente a variação no pH da solução Condições térmicas: 500 oC por 180 min com taxa de aquecimento de 10 oC min<sup>-1</sup> e calcinação final a 950 oC por 60 min com taxa de aquecimento de 1 oC min<sup>-1</sup>, sem controle de resfriamento.

Conforme resultados apresentados na Figura 2 a fase desejada (BaCeO<sub>3</sub>) foi formada a partir do método de síntese adotado e da alteração no valor pH da solução e do tratamento térmico. A fase foi confirmada a partir da carta padrão n°: 79001-ICSD sendo os padrões obtidos coerentes com aqueles apresentados na literatura, apresentado estrutura cristalina definida e ortorrômbica e grupo espacial Pmcn, resultados corroborantes com LOPES *et al.*, 2012 e

KOFERSTEIN *et al.*, 2010. Pode-se observar uma pequena influência do pH na cristalinidade do material obtido. De acordo a Figura 2, em que o pH foi ajustado por volta de 7 observa-se que o pico de maior intensidade é maior quando comparado o pH ajustado em cerca de 9 e 11. Resultados semelhantes ao apresentado na Figura 1, mas em condições térmicas distintas. Todavia, as amostras apresentam segunda fase cerca de 4~10%, que é possivelmente o carbonato de

bário ( $\text{BaCO}_3$ ) comparado com a carta 166091-ICSD. Todos os materiais obtidos possuem simetria ortorrômbica.

PATRA et al., 2011 sintetizaram o material  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$  pelo método de complexação EDTA-Citrato variando o pH (7 e 9). Na análise dos materiais, foi observado que os materiais com o pH ajustado pra 7 houve a formação da fase desejada, mas não foi obtida a fase pura, bem como no material ajustado para o pH 9. No entanto o material com o pH ajustado para 9 foi encontrado para ser o ideal, pois alcançou as melhores características do pó, com um menor

tamanho do aglomerado devido ao aumento da concentração e uma maior área de superfície que se deu pelo aumento do pH, obtendo a fase pura, e após uma sinterização de  $1100^\circ\text{C}$  por 4 horas obteve uma densidade de 90% em sinterização, onde o material obtido apresentou uma morfologia com aglomerados, e o tamanho do grão encontrado está na faixa de 7-8  $\mu\text{m}$ , ou seja, alcançou as melhores características do pó.

A Tabela 2 apresenta dados como tamanho médio do cristalito e microdeformação obtidos a partir do refinamento Rietveld usando o programa MAUD.

**Tabela 2.** Tamanho médio de cristalito e demais dados cristalográficos do  $\text{BaCeO}_3$ . Condições térmicas:  $500^\circ\text{C}$  por 180 min com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  e calcinação final a  $950^\circ\text{C}$  por 60 min com taxa de aquecimento de  $1^\circ\text{C min}^{-1}$ , sem controle de resfriamento.

BaCeO <sub>3</sub>	pH		
	7	9	11
<b>Parâmetros de rede,(nm)</b>			
<b>a</b>	8,78	8,78	8,79
<b>b</b>	6,24	6,24	6,24
<b>c</b>	6,22	6,22	6,22
<b><math>\alpha=\beta=\gamma(^{\circ})</math></b>	90	90	90
<b>Tamanho de cristalito, (nm)</b>	151,24	143,99	90,34
<b>Microdeformação (<math>\times 10^{-2}</math>), (nm)</b>	0,08	0,14	0,14
<b>Residual</b>	1,28	1,42	1,42

O tamanho médio do cristalito variou entre 90 a 151nm, onde o maior valor do cristalito foi a amostra com o pH ajustado para 7, resultado semelhante ao da Tabela 3. Bem como a microdeformação que foi pequena em todas as amostras. Sendo o menor tamanho de cristalito apresentada na amostra do pH ajustado para 11. Tais resultados são confiáveis uma vez que o parâmetro residual encontra-se próximo da unidade.

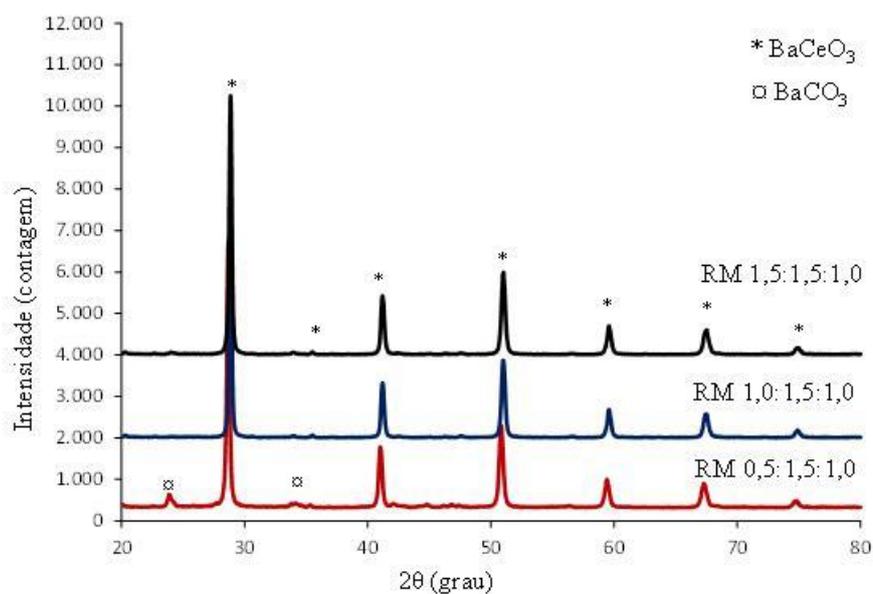
Fazendo uma analogia entre as Figuras 1 e 2 podemos observar que os resultados obtidos são bem próximos um do outro. Entretanto, observa-se na Figura 1 a presença mais acentuada de segunda fase que é provavelmente  $\text{BaCO}_3$  e  $\text{CeO}_3$ . A partir daí, pode-se verificar que apesar do uso do mesmo método de síntese há uma variação significativa nos dados cristalográficos dos materiais conforme sua composição e tratamento térmico. Podendo-se concluir ainda que o mesmo material sintetizado por métodos diferentes é formado em temperaturas diferentes e conseqüentemente tamanho médio de cristalito diferente.

#### Avaliação da razão molar de EDTA: Ácido cítrico: íons metálicos totais

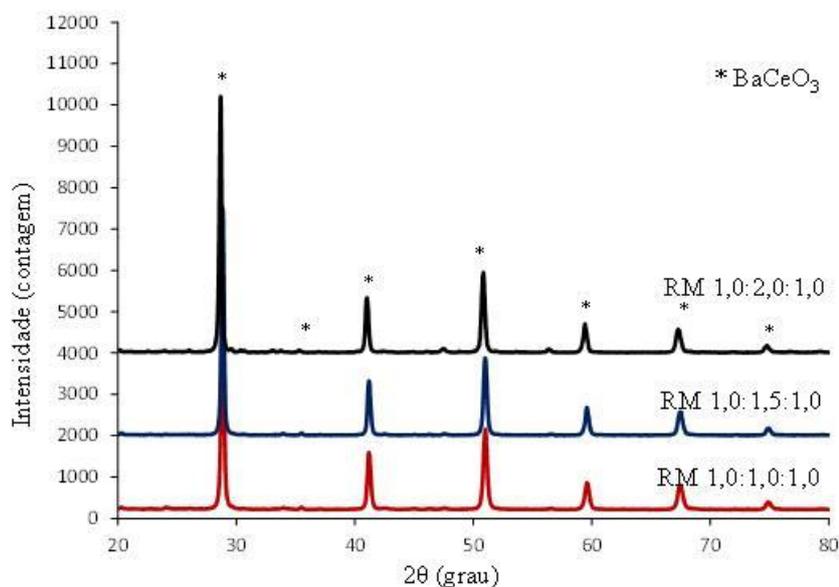
A seguir são apresentados nas Figuras 3 e 4 referentes aos difratogramas dos materiais de composição  $\text{BaCeO}_3$ , obtido em condições distintas da razão molar de EDTA: Ácido cítrico: íons metálicos totais: 0,5:1,5:1,0; 1,0:1,5:1,0; 1,5:1,5:1,0; 1,0:1,0:1,0 e 1,0:2,0:1,0, variando as razões molares de EDTA e ácido cítrico para verificar a influência na formação da fase  $\text{BaCeO}_3$  e suas propriedades/características.

A partir dos difratogramas apresentados na Figura 3 pode-se fazer uma análise das razões molares (RM) 0,5:1,5:1,0, 1,0:1,5:1,0 e 1,5:1,5:1,0, respectivamente, onde variou-se apenas a razão de EDTA e mantendo os demais parâmetros do método de síntese constantes. Segundo os difratogramas a fase  $\text{BaCeO}_3$  foi obtida independentemente da variação na razão molar de EDTA. Todavia, quando tratada nessas condições, há cerca de 2% de uma segunda fase, possivelmente  $\text{BaCO}_3$ , que segundo LEE et al., 2003, são completamente eliminadas acima de  $1000^\circ\text{C}$ . Conforme a Figura 3 a posição  $2\theta$  entre 29 e 30 mostra a formação do pico de maior intensidade da fase, ou seja, onde há uma maior concentração de planos correspondem a fase  $\text{BaCeO}_3$  e apresentando uma estrutura cristalina e ortorrômbica, resultados corroborantes com a literatura (KOFERSTEIN et al., 2010, e LOPES et al., 2012).

A Figura 4 apresenta os difratogramas do  $\text{BaCeO}_3$  sintetizado variando a razão de ácido cítrico: 1,0:1,5:1,0, 1,0:1,0:1,0, e 1,0:2,0:1,0. Ao fazer uma análise variando as razões molares de ácido cítrico (Figura 4), pode-se observar que a fase cristalina foi formada independentemente do razão de ácido cítrico, assim como observado quando variou-se a razão de EDTA, discutida anteriormente. Os difratogramas apresentados na Figura 4 ilustram a fase principal  $\text{BaCeO}_3$  cristalina e estrutura ortorrômbica, concordante com a literatura (Lopes et al., 2012).



**Figura 3.** Difratogramas de raios X do  $\text{BaCeO}_3$  variando a razão de EDTA na calcinação de  $950\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5h com taxa de aquecimento  $1^\circ\text{C min}^{-1}$  sem controle de resfriamento.



**Figura 4.** Difratogramas de raios X do  $\text{BaCeO}_3$  variando a razão de ácido cítrico na calcinação de  $950\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5h com taxa de aquecimento  $1^\circ\text{C min}^{-1}$  sem controle de resfriamento

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos através do refinamento da estrutura cristalina, onde todas mostraram

uma simetria ortorrômbica e grupo espacial  $\text{Pmnc}$  e os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  com valores de  $90^\circ$ , respectivamente.

**Tabela 3.** Tamanho médio de cristalito e os dados cristalográficos de todas das amostras na calcinação de  $950^\circ\text{C}$  durante 5h.

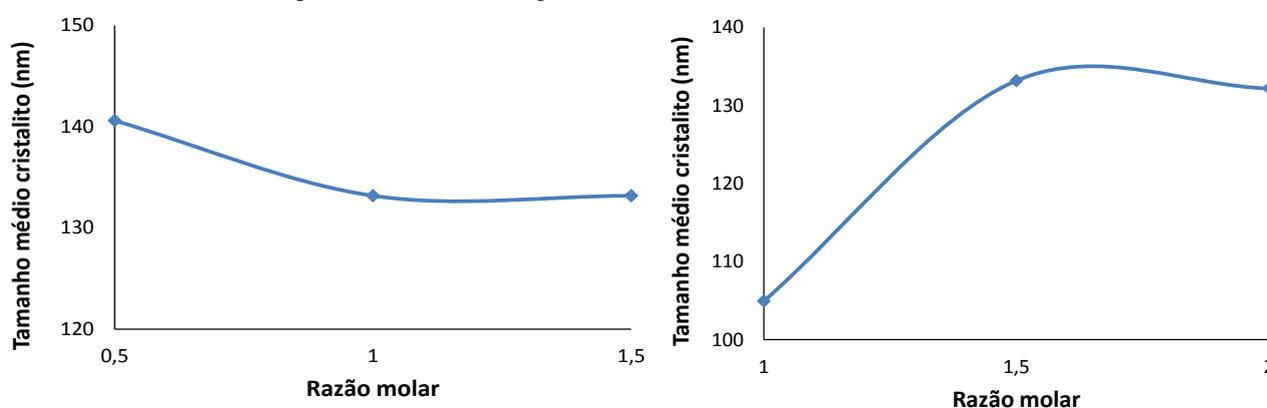
Amostra	Razão Molar				
	1,0:1,0:1,0	1,0:1,5:1,0	1,0:2,0:1,0	0,5:1,5:1,0	1,5:1,5:1,0
Tamanho de cristalito (nm)	104,940	133,174	132,164	140,589	133,173
Microdeformação (nm)	0,0018	0,0014	0,0011	0,0014	0,0014
Residual	1,31	1,38	1,48	1,18	1,43

Os parâmetros de rede com valores de ( $a= 8,78\text{Å}$ ;  $b= 6,23\text{Å}$ ;  $c= 6,22\text{Å}$ ) estão relacionados à organização dos átomos da estrutura da célula unitária, obtiveram os valores que comprovam que a estrutura cristalina é mesmo ortorrômbica, como todo o material de diferentes razões molares apresentou os mesmos ou similares valores. Assim, analisando a tabela acima, as razões molares variando a razão de EDTA nos experimentos percebeu-se que o pico de maior intensidade, o de razão molar 1,5:1,5:1,0, apresentou-se um menor tamanho de cristalito, já o pico de menor intensidade, o de razão molar 0,5:1,5:1,0, apresentou-se um maior tamanho de cristalito, ou seja, a medida que a razão molar de EDTA aumenta para a síntese do material, o pico de maior intensidade aumenta.

A Tabela 3 apresenta as amostras  $\text{BaCeO}_3$  com variadas razões molares, o parâmetro residual significa

dizer, que quanto mais próximo da unidade, mais o material sintetizado aproxima-se da composição e mais confiável o resultado. E o pó  $\text{BaCeO}_3$  com a razão molar 0,5:1,5:1,0 teve o menor valor residual, assim é o mais coerente do padrão analisado. Enquanto, as microdeformações, ou seja, defeitos ou variações nos parâmetros de rede mostraram valores entre 0,0011 e 0,0018, sendo que o material cristalino  $\text{BaCeO}_3$  com a razão molar 1,0:2,0:1,0 apresentou a menor microdeformação de 0,0011. De maneira geral, quanto maior for o aumento da temperatura, maior é o do tamanho da partícula e consequentemente a microdeformação diminui com o aumento da temperatura.

A Figura 5 pode observar mais precisamente a variação da razão molar EDTA e ácido cítrico relacionado ao tamanho médio do cristalito do material  $\text{BaCeO}_3$ .



**Figura 5.** Razão molar versus tamanho médio de cristalito calcinado a  $950^\circ\text{C}$  durante 5h do EDTA e Ácido cítrico, respectivamente.

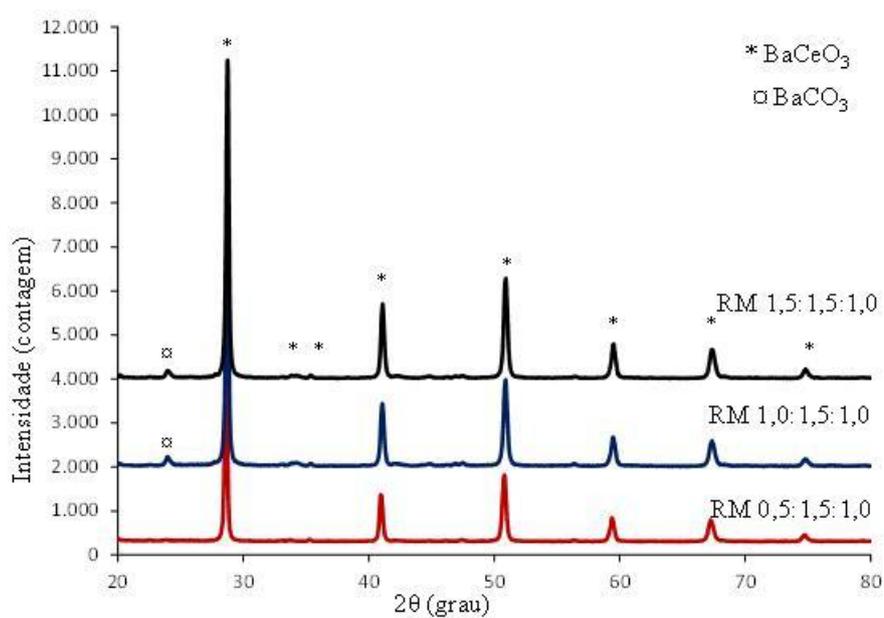
Ao analisar a Figura 5 pode concluir-se que com o aumento da variação da razão molar do EDTA o tamanho de cristalito diminui e com a variação da razão molar do ácido cítrico acontece o contrário, o tamanho de cristalito aumenta com o aumento da razão molar.

As Figuras 6 e 7 apresentam os difratogramas de raios X do  $\text{BaCeO}_3$  variando a razão de EDTA e ácido cítrico, respectivamente, calcinados a  $950^\circ\text{C}$  durante 1h com taxa de aquecimento  $1^\circ\text{C min}^{-1}$  sem controle de resfriamento. A Figura 6 de razão molar (RM) 0,5:1,5:1,0 apresentou o pico de maior intensidade, ou seja, o maior número de planos da fase  $\text{BaCeO}_3$  e o pico da fase secundária visivelmente presente na fase da perovskita. No difratograma (RM) 1,0:1,5:1,0, mostrou uma pequena elevação referente a fase secundária. Já o difratograma (RM) 1,5:1,5:1,0 o pico da fase secundária pode ser visto com uma menor intensidade em relação aos outros difratogramas da Figura 6. Com base nos difratogramas e no refinamento, todas as amostras na razão molar (RM) 0,5:1,5:1,0, 1,0:1,5:1,0, e 1,5:1,5:1,0, apresentaram o fase secundária em sua estrutura cristalina, também ortorrômbica. A Figura 6 (RM) 1,5:1,5:1,0 obteve o pico de maior intensidade, sendo que esta foi a amostra que teve a menor percepção do pico da segunda fase.

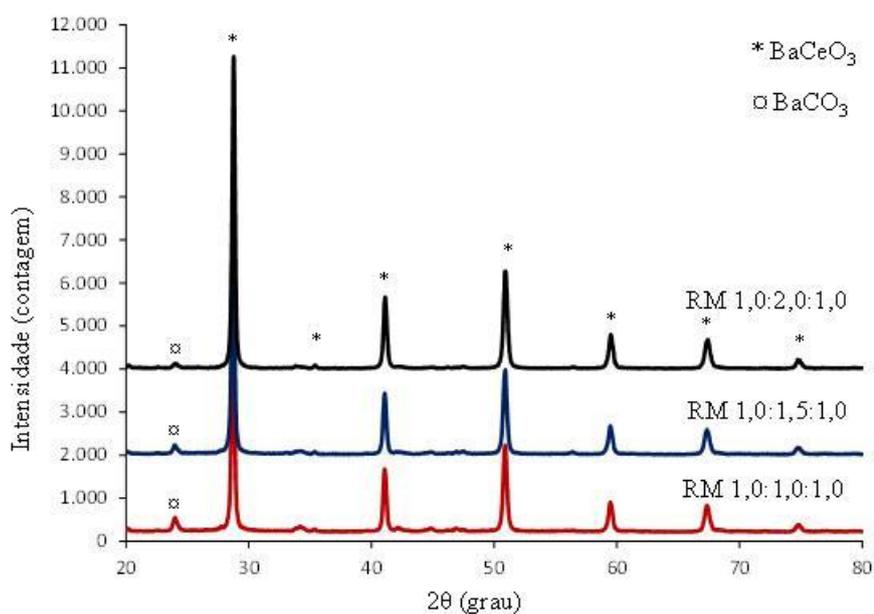
Enquanto, que nos difratogramas da Figura 7, os resultados mostraram que todas as amostras obtidas tem estrutura cristalina ortorrômbica e obteve a fase requerida de acordo a carta padrão (ICSD – 79001), e foi identificada além da fase perovskita a presença de fase secundária  $\text{BaCeO}_3$ .

Conforme a Figura 7, a fase desejada  $\text{BaCeO}_3$  foi obtida em todas as condições de síntese e com estrutura cristalina ortorrômbica, como previsto na literatura (KOFERSTEIN et al, 2010). Também foi identificada a presença de uma segunda fase nas amostras, o possivelmente carbonato de bário,  $\text{BaCO}_3$ , que variou em função do aumento de concentrações de EDTA e de ácido cítrico entre ( $\sim 5$  a  $\sim 11\%$ ), com restrição a razão molar 1,5:1,5:1,0, praticamente monofásica.

A Tabela 4 mostra os dados cristalográficos e tamanho cristalito obtidos a partir dos difratogramas e refinamento pelo método de Rietveld a partir do software MAUDn, sendo a confiabilidade do refinamento função do parâmetro residual apresentado.



**Figura 6.** Difratogramas de raios X do BaCeO<sub>3</sub> variando a razão de EDTA na calcinação de 950 °C durante 1h com taxa de aquecimento 1°C min<sup>-1</sup> sem controle de resfriamento.

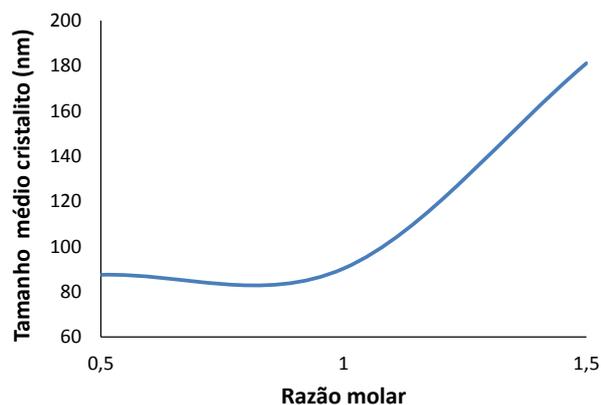


**Figura 7.** Difratogramas de raios X do BaCeO<sub>3</sub> variando a razão de ácido cítrico na calcinação de 950 °C durante 1h com taxa de aquecimento 1°C min<sup>-1</sup> sem controle de resfriamento.

**Tabela 4.** Tamanho médio de cristalito e os dados cristalográficos das amostras.

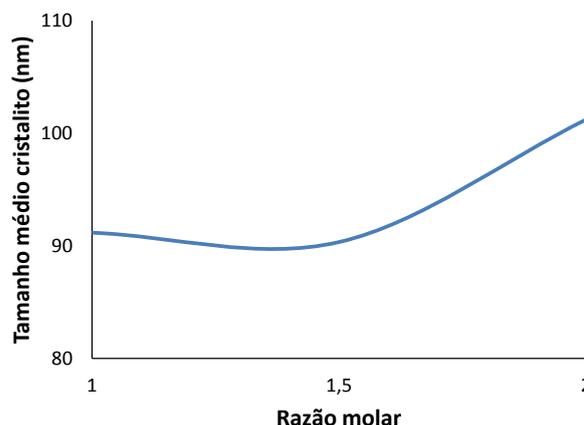
Amostra	Razão molar				
	1,0:1,0:1,0	1,0:1,5:1,0	1,0:2,0:1,0	0,5:1,5:1,0	1,5:1,5:1,0
Tamanho de cristalito, (nm)	91,17	90,34	101,21	87,54	181,12
Microdeformação, (nm)	0,0010	0,0011	0,0010	0,0013	0,0015
Residual	1,19	1,42	1,37	1,19	1,35

Os resultados do refinamento referente a calcinação a uma temperatura de 950°C durante 1h, as amostras do BaCeO<sub>3</sub> mostraram os parâmetros de rede a, b e c com os mesmos valores 8,79Å, 6,24Å, 6,22Å, respectivamente. Os ângulos entre eles também são todos iguais no valor de 90°. Apresentou uma estrutura cristalina ortorrômbica e grupo espacial Pmcn. A Tabela 4 mostra ainda o maior tamanho médio de cristalito 181,12 nm da



razão molar 1,5:1,5:1,0 e o menor cerca de 87 nm referente a razão 0,5:1,5:1,0. O valor residual encontra-se entre 1,19 e 1,42 e o valor médio da microdeformação foi entre 0,0010-0,0015.

A Figura 8 apresenta a variação da razão molar do EDTA e ácido cítrico relacionando o tamanho de cristalito do BaCeO<sub>3</sub>.



**Figura 8.** Razão molar versus tamanho médio de cristalito calcinados a 950°C durante 1h EDTA e Ácido cítrico, respectivamente.

Na Figura 8 verifica-se ao aumentar a razão molar tanto do EDTA quanto do ácido cítrico, o tamanho de cristalito aumenta. Mas pode-se observar que a variação da razão molar do EDTA de 1 para 1,5 houve um aumento significativo no tamanho do cristalito. Relacionando os resultados obtidos com a literatura, o BaCeO<sub>3</sub> sintetizado pelo método de EDTA-citrato e calcinado durante 5h a 950 °C mostrou um tamanho de cristalito entre 100 e 140 nm, de acordo com a Tabela 5, ao comparar com dados da literatura de LOPES et al., 2012, que também sintetizou o BaCeO<sub>3</sub> utilizando o mesmo método e condição de calcinação, e com pH~11 e razão molar 1,0:1,5:1,0 apresentou o tamanho de cristalito entre 150 e 300 nm.

LEE et al., 2003 sintetizaram o BaCeO<sub>3</sub> pelo método citrato via Pechini com de aquecimento de 10°C/min durante 4h a 900 °C onde foi obtido um tamanho de cristalito de 100 nm, e YANG et al., sintetizaram o BaCeO<sub>3</sub> pelo método citrato de acordo com as condições de LEE et al., 2003, e obtiveram um tamanho de cristalito de 97 nm. De acordo com KOFERSTEIN et al, 2011, sintetizaram o BaCeO<sub>3</sub> também pelo método citrato com uma taxa de aquecimento de 1°C/min durante 2h a 920°C e onde obtiveram o tamanho de cristalito de 61 nm e 85 nm e fazendo comparação com o BaCeO<sub>3</sub> do experimento calcinado a 950 °C durante 1h a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, a maioria das amostras apresentaram um tamanho cristalino com valores entre 90nm e 102 nm,

próximo ao dos outros autores citados acima, e percebeu-se que com uma taxa de aquecimento mais baixa o tamanho de cristalito é menor.

De acordo com KOFERSTEIN et al, 2010, o BaCeO<sub>3</sub> sintetizado pelo método de co-precipitação alcançou a fase a uma temperatura de 980° durante 1h a uma taxa de aquecimento de 1°C/min, porém percebeu a presença de fases secundárias e apresentou o tamanho do cristalito de 163 nm, já o BaCeO<sub>3</sub> do experimento sintetizado a uma taxa de aquecimento de 1°C/min a uma temperatura de 950°C durante 5h, a com a razão molar 0,5:1,5:1,0, apresentou o tamanho de cristalito de 140,589 nm, conforme o resultado encontrado na Tabela 5 e apresentou o primeiro pico de menor intensidade de acordo com a Figura 3. Entretanto, a outra síntese do experimento feito a uma temperatura de calcinação de 950 °C durante 1 hora, na maior parte das amostras foi observado à presença de fases secundárias e tamanho de cristalito entre 90 e 102 nm. Tal comportamento seja provavelmente devido o curto período de tempo de calcinação.

OSMAN et al., 2010 sintetizou pelo método Pechini o BaCeO<sub>3</sub> a uma temperatura de calcinação de 1100°C durante 12h e obteve o tamanho de cristalito entre 70 e 200 nm, já o OLIVEIRA et al. 2007 sintetizaram pelo método de precipitação em meio oxalato a 1100°C durante 1h e obteve o tamanho do cristalito de 300 nm. E comparando com o BaCeO<sub>3</sub> sintetizado pelo método EDTA-citrato a uma temperatura de 950°C durante 1 h,

obteve o tamanho de cristalito de 181,12 nm. Entretanto, o que obteve maior tamanho de partícula foi o sintetizado pelo método de precipitação em meio oxalato a uma temperatura mais elevada em relação a do experimento e mesmo tempo no tratamento de calcinação. Todavia, a maior temperatura de calcinação favoreceu a eliminação de fases secundárias. Finalmente, pode-se observar que o método de síntese adotada, bem como modificações nas condições de síntese altera a temperatura de obtenção da fase e conseqüentemente o tamanho de cristalito do material BaCeO<sub>3</sub>.

## CONCLUSÕES

A fase BaCeO<sub>3</sub> foi obtida utilizando o método de complexação combinando EDTA-Citrato conforme variações impostas na metodologia, porém com presença de uma segunda fase (BaCO<sub>3</sub>), cerca de 1-2% e 3-10% dependendo das condições (1) (LOPES *et al.*, 2012) e (2) (KÖFERSTEIN *et al.*, 2010), respectivamente. Com relação à variação da razão molar, quando tratada na condição (1) LOPES *et al.*, 2012, obteve a menor quantidade de fase secundária (~2%) e KÖFERSTEIN *et al.*, 2010, onde obteve maior quantidade de fases indesejadas entre (~5-11%) e sendo a amostra sintetizada com razão molar 1,5:1,5:1,0 monofásica.

O tamanho médio de cristalito apresentou uma variação entre aproximadamente 90 e 192 nm. Entretanto, apenas nos materiais calcinados na condição (2) foi observado uma diminuição no tamanho médio de cristalito com o aumento do pH. Pode-se ainda constatar influência do pH e tratamento térmico nas propriedades do material, bem como na sua própria formação. Sendo as amostras com pH ajustado para 7 se destacou em ambas as sínteses realizadas, por apresentar o maior tamanho de cristalito. Além de carbonato de bário como as demais amostras e ainda uma outra fase, possivelmente óxido de cério. Pode-se verificar que sintetizando o BaCeO<sub>3</sub>, variando o pH, foram obtidos diferentes tamanhos de cristalitos. Quanto à razão molar de ácido cítrico, os resultados mostraram que ocorreu o aumento no tamanho médio do cristalito. Além de obter material cerâmico desejado, apresentaram os resultados das amostras sintetizadas a calcinação de 950 °C durante 1h, o maior tamanho de cristalito de 181,12 nm de razão molar 1,5:1,5:1,0, enquanto que a calcinação durante 5h, o maior tamanho de cristalito de 140,589 nm de razão molar 0,5:1,5:1,0. Finalmente, observa-se que métodos diferentes de síntese e variação nas condições experimentais (variáveis do método e tratamento térmico) apresentam variações na temperatura de formação da fase e conseqüentemente tamanho de cristalito.

## REFERÊNCIAS

- BHOWMICK S.; BASU J., XUE Y.; CARTER C.B.; Microstructural evolution of cobalt-doped barium cerate at elevated temperatures under moist reducing conditions. **Journal American Ceramic Society**. v. 93, p. 4041–4046, 2010.
- BOUTH, J. A.C. **Manual de operações básicas na indústria de cerâmica vermelha**. Natal: FastGráfica-Gráfica e Editora, p. 65 e 66, 2008.
- BROWN, T.L, LEMAY, H. E., Jr., BURSTEN, B.E. **Química a Ciência Central**; tradutor Robson Matos; consultores técnicos André Fernando de Oliveira e Ástrea F. de Souza Silva. 9. Ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, .p. 105 - 639, 2005.
- CALLISTER W. JR. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 5ª edição, Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- CALLISTER, W. D. **Fundamentos da ciência e engenharia dos materiais: uma abordagem integrada**/ William D. Callister, Jr; tradutor Sergio Murilo Stamile Soares; revisão técnica Paulo Emílio Valadão de Miranda. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 540 e 541, 2006.
- CARDOSO, MAYARA LOPES; **InfoEscola - Navegando e Aprendendo** Disponível em: <<http://www.infoescola.com/compostos-quimicos/acido-citrico/>> acesso em 15 de out. 2012. (Publicação da Internet)
- CERNEA M., MONNEREAU O., LLEWELLYN P., TORTET L., GALASSI C., Sol-gel synthesis and characterization of Ce doped-BaTiO<sub>3</sub>, **Journal European Ceramic Society**. v. 26, p. 3241-3246, 2006.
- CHENG Y. S., PENA M. A., YEUNG K.L., hydrogen production from oxidation of methane in a membrane reactor, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 40, p. 281-288, 2009.
- 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, p. 486-517, 1983.
- DASHLIBORUN AMIR MOTAMED, FATEMI SHOHRED, NAJAFABADI ALI TAHERI, Hydrogen production through partial oxidation of methane in a new

- reactor configuration. **International journal of hydrogen energy**. v. 38, p. 1901-1909, 2013.
- DING, X., LIU, Y., GAO, L., GUO, L.; Synthesis and characterization of doped LaCrO<sub>3</sub> perovskite prepared by EDTA–citrate complexing method. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 458, p. 346–350, 2008.
- FAGG D.P., SHAULA A.L., KHARTON V., FRADE J.R., High oxygen permeability in fluorite-type Ce<sub>0.8</sub>Pr<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> via the use of sintering aids. **Journal of Membrane Science**. v. 299, p. 1–7 (2007).
- FAN KAI, QIN HONGWEI, WANG LEI, JU LIN, HU JIFAN, CO<sub>2</sub> gas sensors based on La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> nanocrystalline powders. **Sensors and Actuators B**, v. 177, p. 265-269, 2013.
- FELDHOF A., ARNOLD, M., MARTYNCZUK, J., GESING, Th.M., WANG, H.; The sol-gel synthesis of perovskites by an EDTA/citrate complexing method involves nanoscale solid state reactions. **Solid State Sciences**, v. 10, p. 689-701, 2008.
- FELTRE, Ricardo, **Química**; 6 ed. São Paulo: Moderna, 2004.
- 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 v. 162, p. 53–58, 2009.
- GOES **Pigmentos Inorgânicos: propriedades, métodos de síntese e aplicações**. Rio de Janeiro: Cetem/Mct, 2008. 46p.
- HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. Tradução José Alberto Portela Bonapace/ Otavio Esteves Barcia. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 253 - 258. 2005.
- IKEGUCHI, Y. M., YOSHINO, K., KANIE, M., NOMURA, E., KIKUCHI, M., MATSUKATA; Effects of preparation method on oxygen permeation properties of SrFeCo<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub> membrane. **Separation and Purification Technology**. v. 32, p. 313-318, 2003.
- JENKINS R. e SNYDER R.L., Introduction Powder Diffractometry in Chemical Analysis, **JohnWiley & Sons**, v. 30, Inc. 1996.
- JINGDE L., LING W., LIHUA F., YUEHUA L., LEI D., HONGXIA G., Chemical stability of doped BaCeO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> solid solutions in different atmospheres, **J. R. Earths**, v. 26, p. 505-510, 2008.
- KATAHIRA K., KOHCHI Y., SHIMURA T., IWAHARA H., Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO<sub>3</sub>, **Solid State Ionics**, v. 138, p. 91–98, 2000.
- KELAND, D. R; PHULÉ P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**; tradução VerticeTranslate; AllTasks; revisão técnica Glória Dulce de Almeida Soares; Ivan Napoleão Bastos; Wagner Figueiredo Saco. 1. ed. São Paulo: Cengage Learning, p. 450 - 459, 2008.
- KÖFERSTEIN R., HESSE D., EBBINGHAUS S.G., Synthesis and characterization of a nano-scaled barium cerate perovskite powder using starch as polymerization agent, **Solid State Ionics**, v. 203, p. 52–56, 2011.
- KÖFERSTEIN R., JÄGER L., EBBINGHAUS S.G., Sintering of a fine-grained BaCeO<sub>3</sub> powder obtained from a co-precipitation method, **Journal Mater Science**, v. 45, p. 6521–6527, 2010.
- KYUNG-RAN H., SUNG-WOOK L., SHIN-KUN R., DONG-KOOK K., TAE-HWAN K., JONG-SOO P., Water-gas shift reaction in a plate-type Pd-membrane reactor over a nickel metal catalyst, **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 133–140, 2013.
- LEE, D. W., WON, J. H., SHIM, K. B.; Low temperature synthesis of BaCeO<sub>3</sub> nano powders by the citrate process; **Material Letters**, v. 57, p. 3346–3351, 2003.
- LEE, S., LIM, Y., LEE, E. A., HWANG, H. J., MOON, Ji-W.; Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>(BSCF) and La<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>(LBCF) cathodes prepared by combined citrate-EDTA method for IT-SOFCs. **Journal of Power Sources**. v. 157, p. 848–854, 2006.
- LI, S., GE, L., GU, H., ZHENG, Y., CHEN, H., GUO, L.; Sinterability and electrical properties of ZnO-doped Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> electrolytes prepared by an EDTA–citrate complexing method; **Journal of Alloys and Compounds**. v. 509, p. 94–98, 2011.
- LIN H.L., CHIANG R.K., KUO C.L., CHANG C.W., Synthesis of BaCeO<sub>3</sub> powders by a fast aqueous citrate-nitrate process. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 353, p.1188-1194, 2007.
- LOPES, F.W.; ARAB M.; MACEDO H. P.; SOUZA C. P; SOUSA J. F.; GAVARRI J. R. High temperature

- conduction and methane conversion capability of BaCeO<sub>3</sub> perovskite. **Powder Technology**. v. 219, p. 186–192, 2012.
- LU H., CONG Y., YANG W.S., Oxygen permeability and stability of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> as an oxygen-permeable membrane at high pressures. **Solid State Ionics**. v. 177, p. 595 – 600, 2006.
- LUTTEROTTI L., **Maudtutotial – Instrumental Broadening Determination**, Dipartimento de Ingegneria dei Materiali, Università de Trento, Italy, 18p, 2006.
- MARTINS R.A.A., Descoberta dos Raios-X: O primeiro comunicado de Rontgen. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. v. 20, p. 373-391, 1998.
- MATSUKA M., HIGASHI M., ISHIHARA M. D., MARAGOU V., PIKALOVA E., DEMIN A., TSIKARAS P., Novel composite solid state electrolytes on the base of BaCeO<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> for intermediate temperature electro chemical devices, **Journal of Power Sources**, v.221, p. 217–227, 2013.
- MOHARIL, S. V., NAGRARE, B. S., SHAIKH, S. P.S.; Nanostructured MIEC Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub>(BSCF5564) cathode for IT-SOFC by nitric acid aided EDTA e citric acid complexing process (NECC); **International Journal of hydrogen energy**, p.1-8, 2012.
- MORIYAMA A.L.L., **Síntese e caracterização de tungstos de cério e estrôncio para fins catalíticos**, 2011. 83f. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN. Dissertação (Mestrado em Engenharia).
- NASCIMENTO C.F., **Propriedades estruturais, microestruturais e elétricas da cerâmica BaSnO<sub>3</sub>**. 2009.
- OHZEKI T., HASEGAWA S., SHIMIZU M., HASHIMOTO T., Analysis of phase transition behavior of BaCeO<sub>3</sub> with thermal analyses and high temperature X-ray diffraction, **Solid State Ionics**, v. 180, p. 1034-1039, 2009.
- OLIVEIRA A.P.A., HAFSAOUNI J., HOCHEPIED J.F, BERGER M.H., THOREL A., Synthesis of BaCeO<sub>3</sub> and BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-ε</sub>, **Journal of the European Ceramic Society**. v. 27, p. 3597-3600, 2007.
- OSMAN, N., TALIB, I. A., HAMID, H. A.; Preparation and characterization of Yb-doped Ba(Ce,Zr)O<sub>3</sub> nanopowders with high sinterability. **ORIGINAL PAPER**, v. 16, p. 561–569, 2010.
- Paiva-Santos C. O. **Aplicações do método de Rietveld**. Instituto de Química, UNESP.<[http://labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/aplic/Aplicacoes\\_do\\_Metodo\\_de\\_Rietveld.pdf](http://labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/aplic/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf)>, 2005.
- PATRA, H., ROUT, S.K., PRATIHAR, S.K., BHATTACHARYA, S.; Effect of process parameters on combined EDTA–citrate synthesis of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite; **Powder Technology**. V.209, p. 98–104,2011.
- PECHINI, M. U.S. **Patent**. 3,300,697, July 11 (1967).
- SANTOS, A. G., **Desenvolvimento de uma nova rota metodológica para síntese de materiais cerâmicos do tipo perovskita para aplicação catalítica**, 2010. 132f. Centro de tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE. Natal, RN, Brasil. Tese (Doutorado em Engenharia Química)
- 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.
- SHAO, Z., YANG, W., CONG, Y., DONG, H., TONG, J., XIONG, G.; Investigation of the permeation behavior and stability of a Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> oxygen membrane; **Journal of Membrane Science**, v. 172, p. 177–188, 2000.
- SILVA, W. J. da., MELO, D. M. de A., SOARES, S. F. C. X, PIMENTEL, P. M., NASCIMENTO R. M., MARTINELLI, A. E., RABELO, A. A.; Síntese de Manganita de Lantânio com Substituição Parcial do La por Sr pelo Método Citrato; **Revista Matéria**, v. 12, n. 1, pp. 65 – 71, 2007.
- SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R.; **Fundamentos da Química Analítica**; tradução Marco Tadeu Grassi; revisão técnica Celio Pasquini; 8. ed.São Paulo: Pioneira Thomson Learning, p. 299 – 308; p. 427- 438, 2006.
- SONG, J., WANG, L., XU,N., ZHANG,Q.; Microwave Absorbing Properties of Magnesium-substituted MnZn Ferrites Prepared by Citrate-EDTA Complexing Method; **Journal of Materials Science & Technology**. v. 26(9), p. 787-792, 2010.
- STATHOPOULOS V.N., BELESSI V.C., BAKAS T.V., NEOPHYTIDES S.G., COSTA C.N., POMONIS P.J., EFSTATHIOU A.M., Comparative Study of La-Sr-Fe-O Perovskite-type Oxides Prepared by Ceramic and

Surfactant Methods over the CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> Lean-deNO<sub>x</sub>, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, p. 1-11, 2009.

TAN, Liang, GU, X., YANG, L., JIN, W., ZHANG, L., XU, N.; Influence of powder synthesis methods on microstructure and oxygen permeation performance of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite-type membranes; **Journal of Membrane Science**, v. 212, p. 157–165, 2003.

TAO Z., ZHU Z., WANG H., LIU W., A stable BaCeO<sub>3</sub> based proton conductor for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, **Journal Power Sources**, v. 195, p. 3481–3484, 2010.

TATSUMI. Hydrogen production from methane using vanadium-based catalytic membrane reactors, international journal of hydrogen energy. v. 38, p. 6673-6680, 2013.

VARGAS, R. A., CHIBA, R., ANDREOLI, M., SEO, E.S.M.; Síntese e caracterização dos pós de Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> e La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3</sub>. **Revista Matéria**, vol.12, n.1, pp. 8-21. 2007.

WANG, Lixi, ZHANG, Q.; Effect of Fe<sup>3+</sup>/Ba<sup>2+</sup> mole ratio on the phase formation and microwave properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> prepared by citrate–EDTA complexing method; **Journal of Alloys and Compounds**. v. 469, p. 251–257, 2009.

Willian H Zachariasen, “Theory of X-ray Diffraction in Crystal, Dover Publications, INC., New York, 1994.

WU, Wen-C., HUANG, Jui-T., CHIBA, A. Synthesis and properties of samaria-doped ceria electrolyte for IT-SOFCs by EDTA-citrate complexing method; **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 5868–5874, 2010.

YANG X.-L., ZHANG W.-Q., XIA C.-G., XIONG X.-M., MU X.-Y., HU B., Low temperature ruthenium catalyst for ammonia synthesis supported on BaCeO<sub>3</sub> nanocrystals. **Catalysis Communications**. v.11, p. 867–870, 2010.

YANG X.-L., ZHANG W.-Q., XIA C.-G., XIONG X.-M., MU X.-Y., HU B., Low temperature ruthenium catalyst for ammonia synthesis supported on BaCeO<sub>3</sub> nanocrystals, **Catalysis Communications**..v. 11, p. 867–870, 2010.

YOUNG R. A., **The Rietveld Method**. I.U.Cr. New York, Oxford University Press Inc, 1995.