

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

FILIPY GOBBO MARANHA

ESTUDO DO SISTEMA $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ PARA APLICAÇÃO COMO
PIGMENTO CERÂMICO

PONTA GROSSA

2014

FILIPY GOBBO MARANHA

ESTUDO DO SISTEMA $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ PARA APLICAÇÃO COMO
PIGMENTO CERÂMICO

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Química Aplicada no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Dr. Augusto Celso Antunes

Co-Orientador: Dr. Eder Carlos Ferreira de Souza

PONTA GROSSA

2014

Ficha Catalográfica elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

M311e Maranha, Filipy Gobbo
Estudo do sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ para aplicação como pigmento
Cerâmico/ Filipy Gobbo Maranha. Ponta Grossa, 2014.
122 f.
Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade
Estadual de Ponta Grossa .
Orientador : Prof. Dr. Augusto Celso Antunes.
Coorientador : Prof. Dr. Eder Carlos Ferreira de Souza

1. Pigmento cerâmico. 2. Perovskita. 3. Pechini. 4. Reação
- estado sólido. 5. LaAlO_3 ; 6. LaFeO_3 . I. Antunes, Augusto Celso.
II. Souza, Eder Carlos Ferreira de. III. Universidade Estadual de Ponta
Grossa. Mestrado em Química Aplicada. IV.T.

CDD: 666

FILIPY GOBBO MARANHA

ESTUDO DO SISTEMA $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ PARA APLICAÇÃO COMO
PIGMENTO CERÂMICO

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Ponta Grossa, 30 de julho de 2014.



Prof. Dr. Augusto Celso Antunes
Dr. em Química
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dra. Marilena Valadares Folgueras
Dra. em Engenharia Mecânica
Universidade do Estado de Santa Catarina



Prof. Dra. Eloísa Cordoncillo Cordoncillo
Dra. em Ciências Químicas
Universitat Jaume I



Prof. Dr. Héctor Beltrán Mir
Dr. em Ciências Químicas
Universitat Jaume I

Dedico este trabalho aos meus pais, Daniel e Carla.

Amo vocês!

Agradecimentos

Aos meus pais, pelo apoio e incentivo.

À minha namorada, amiga e futura esposa Larissa Sens.

Ao Dr. Augusto Celso Antunes e ao Dr. Eder Carlos Ferreira de Souza, pelos anos de orientação, incentivo, dedicação, amizade, experiência, conhecimento e estímulo aos trabalhos realizados.

Ao Dr. André Vitor Chaves de Andrade pela dedicação e no aprendizado das técnicas de difração de raios X e refinamento pelo método de Rietveld.

Ao Dr. José Flávio Marcelino Borges pelas análises de espectroscopia Mössbauer.

Ao pessoal do laboratório, do café e do futebol pelos momentos de descontração, aborrecimentos e amizade.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Ao C-LABMU/PROPESP pelas análises realizadas.

Aos órgãos governamentais CAPES, CNPq e Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

No pain. No gain.

Resumo

O sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ foi sintetizado pelo método Pechini modificado (MPM) e por reação do estado sólido (RES) para avaliar a sua aplicabilidade como pigmento cerâmico. A síntese pelo MPM foi realizada com os nitratos dos íons metálicos e posterior tratamento térmico de 910 °C por 4 h enquanto que, para a síntese por RES foi utilizado os óxidos dos íons metálicos e tratamento térmico de 1400 °C por 4 h. Os pigmentos obtidos pelo MPM foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X, de refinamento estrutural pelo método de Rietveld, de espectroscopia Mössbauer, de microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo, de reflectância difusa na região do UV-Visível e de análise dos valores colorimétricos pelo método CIEL*a*b*. Nos pigmentos obtidos por RES não foram realizadas análises de espectroscopia Mössbauer e de refinamento estrutural pelo método de Rietveld. Pigmentos sintetizados pelo MPM foram obtidos com a formação da perovskita como única fase, cristalizando-se no sistema cristalino romboédrico com valores de $0,00 \leq x \leq 0,80$, e no ortorrômbico para valores de $x > 0,80$. Pela RES, foi observado a possível presença de fases secundárias na formação das estruturas cristalinas dos pigmentos sendo que, valores de $x \leq 0,60$ cristalizaram-se no sistema romboédrico, e valores de $x > 0,60$ no sistema ortorrômbico. Os pigmentos obtidos apresentaram colorações entre verde e laranja/vermelho. A aplicação dos mesmos em peças cerâmicas também foi avaliada.

Palavras-chave: pigmento cerâmico; perovskita; Pechini; reação do estado sólido; LaAlO_3 ; LaFeO_3 .

Abstract

The system $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ was synthesized through the Modified Pechini Method (MPM) and solid state reaction (SSR) to evaluate its applicability as a ceramic pigment. The MPM synthesis was carried out with metallic ion nitrates and thermal treatment at 910 °C for 4 hours, while the SSR syntheses comprised metallic ion oxides and thermal treatment at 1400 °C for 4 hours. The pigments obtained through MPM were characterized through X-ray diffraction, structural refinement through the Rietveld method, Mössbauer spectroscopy, field effect scanning electronic microscopy, UV-Vis diffuse reflectance and analysis of colorimetric values through the CIEL*a*b*. The SSR obtained pigments were not submitted to Mössbauer spectroscopy and the Rietveld Method structural refinement analyses. MPM synthesized pigments were obtained with perovskite as the only phase, crystallizing in the rhombohedral crystalline system with values $0.00 \leq x \leq 0.80$, and values $x > 0.80$ in the orthorhombic system. The SSR revealed the possible presence of secondary phases in the formation of the pigment crystalline structure and the values $x \leq 0.60$ crystallized in the rhombohedral system, and values $x > 0.60$ in the orthorhombic system. The pigments obtained presented color between green and orange/red. Their use in ceramic pieces was also evaluated.

Keywords: ceramic pigment; perovskite; Pechini; solid state reaction; LaAlO_3 ; LaFeO_3 .

Lista de Figuras

Figura 1 – Partículas primárias, aglomeradas e agregadas	25
Figura 2 – Representação do espectro eletromagnético com destaque para a região do visível	26
Figura 3 – Espectros de absorção correspondentes às cores vermelho, verde e azul	27
Figura 4 – Cores da luz absorvida (à esquerda) e cores complementares transmitidas (à direita) em relação aos valores do E_g	29
Figura 5 – Campo de visão para observador de 2° e 10° (a). Espectros de reflectância na região do azul, verde e vermelho para observador padrão de 2 e 10° (b)	30
Figura 6 – Representação dos eixos de luminosidade, saturação e tonalidade no espaço CIEL*a*b* (a) e coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* (b)	31
Figura 7 – Elementos químicos que podem ocupar os sítios A e B na estrutura cristalina do tipo perovskita	32
Figura 8 – Estrutura ideal da perovskita e o compartilhamento de vértices nos octaedros das perovskitas	33
Figura 9 – Grupos cristalinos formados para as combinações $A^{2+}B^{4+}O_3$ (a) e $A^{3+}B^{3+}O_3$ (b) de acordo com os valores de t	34
Figura 10 – Ambiente de coordenação local e diagramas de níveis de energia para Mn^{3+} em ambientes octaédricos e BPT	35
Figura 11 – Elementos químicos que podem ocupar o sítio A da estrutura perovskita em ambientes octaédricos e BPT	35
Figura 12 – Esquema para fabricação de pigmentos inorgânicos por RES	37
Figura 13 – Representação esquemática da síntese de pigmentos inorgânicos pelo método Pechini. Formação do citrato metálico (a) e do poliéster metálico	

(b)	39
Figura 14 – A geometria da interferência construtiva quando os raios incidentes (1 e 2) e difratados (1' e 2') fazem ângulos iguais, θ , com a rede de cristalina	40
Figura 15 – Representação da geometria Bragg-Brentano do difratômetro de raios X. T = fonte de raios X; S = amostra; C = detector e O = eixo ao redor do qual giram a amostra e o detector	41
Figura 16 – Relação de aumento no MEV	44
Figura 17 – Representação esquemática das diferentes interações da luz com a matéria	46
Figura 18 – Um núcleo excitado emite um raio γ e recua simultaneamente	47
Figura 19 – Esquema de decaimento radioativo do $^{57}_{27}\text{Co}$ para o $^{57}_{26}\text{Fe}$, indicando o tempo de meia vida e a energia em cada estado	48
Figura 20 – Geometria do espectrômetro de Mössbauer	49
Figura 21 – Representação aproximada das faixas de deslocamento isomérico encontrados em complexos de ferro	50
Figura 22 – Efeito sobre os níveis de energia nuclear para a transição $1/2 \rightarrow 3/2$, como no ^{57}Fe , para uma distribuição de carga assimétrica e a magnitude do desdobramento quadrupolar Δ	51
Figura 23 – O efeito do desdobramento magnético nos níveis nucleares de energia na ausência de desdobramento de quadrupolo. A magnitude do desdobramento é proporcional ao campo magnético total no núcleo	52
Figura 24 – Celas unitárias romboédrica e hexagonal em uma estrutura romboédrica	64
Figura 25 – Difratrogramas de raios X simulados pelo método de Rietveld para o LaAlO_3 (R, C) e para o LaFeO_3 (O, C)	65
Figura 26 – Difratrogramas de raios X dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM	66
Figura 27 – Difratrogramas de raios X do pigmento LaAl-MPM e dos padrões simulados para o LaAlO_3 nos sistemas cristalinos C e R (a). Difratrogramas de raios X do pigmento LaFe-MPM e dos padrões simulados para o LaFeO_3 nos	

sistemas cristalinos C e O (b)	67
Figura 28 – Difrátogramas de raios X dos pigmentos sintetizados pelo MPM e dos padrões simulados para o LaAlO_3 nos sistemas cristalinos C e R e para o LaFeO_3 nos sistemas cristalinos C e O	69
Figura 29 – Volumes das celas unitárias dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM. Para $0,00 \leq x \leq 0,80$, o sistema é romboédrico (eixos hexagonais), e para $x \geq 0,90$, o sistema é ortorrômbico	71
Figura 30 – Difrátogramas de raios X dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES	72
Figura 31 – Difrátogramas de raios X simulados pelo método de Rietveld para o LaAlO_3 (R), o LaFeO_3 (O), o Al_2O_3 (H) e o Fe_2O_3 (R)	73
Figura 32 – Difrátogramas de raios X dos pigmentos sintetizados por RES e dos padrões simulados pelo método de Rietveld para o LaAlO_3 (R), o LaFeO_3 (O), o Al_2O_3 (H) e o Fe_2O_3 (R)	74
Figura 33 – Volumes das celas unitárias dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES. Para $x = 0,00; 0,20; 0,40$ e $0,60$, o sistema é romboédrico (eixos hexagonais), e para $x = 0,80$ e $1,00$, o sistema é ortorrômbico	75
Figura 34 – Comparativo da evolução dos volumes das celas unitárias dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM e por RES	76
Figura 35 – Gráfico do refinamento de Rietveld realizado com parâmetros iniciais no pigmento LaAl-MPM	77
Figura 36 – Gráfico do refinamento de Rietveld realizado com os parâmetros de tamanho de partícula, micro-deformação, deslocamento da amostra, assimetria e largura a meia altura no pigmento LaAl-MPM	78
Figura 37 – Gráfico do refinamento de Rietveld final realizado no pigmento LaAl-MPM	78
Figura 38 – Volumes das celas unitárias obtidos pelo refinamento de Rietveld dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM. Para $x \leq 0,80$, o sistema é romboédrico (eixos hexagonais), e para $x > 0,80$, o sistema é ortorrômbico	80

Figura 39 – Gráfico comparativo da intensidade de reflexão do plano (113) com a curva observada e calculada pelo refinamento de Rietveld nos pigmentos LaAl-MPM, LaAlFe2-MPM, LaAlFe5-MPM e LaAlFe8-MPM com sistemas cristalinos romboédrico	81
Figura 40 – Plano cristalino (113) para as celas unitárias romboédricas (eixos hexagonais) dos pigmentos LaAl-MPM, LaAlFe2-MPM, LaAlFe5-MPM e LaAlFe8-MPM	81
Figura 41 – Representação da cela unitária romboédrica (eixos hexagonais) e ortorrômbica para o LaAl-MPM (a) e LaFe-MPM (b), respectivamente. ..	82
Figura 42 – Espectros Mössbauer ^{57}Fe para os pigmentos no sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	83
Figura 43 – Distribuição de campo magnético hiperfino para os pigmentos no sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com $0,50 \leq x \leq 0,90$	84
Figura 44 – Fotomicrografias com aumento de 50 kx dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por MPM	86
Figura 45 – Fotomicrografias com aumento de 10 kx dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES	88
Figura 46 – Espectros de reflectância difusa dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM	90
Figura 47 – Diagrama de Tanabe-Sugano para Fe^{3+} com ligantes de campo fraco em coordenação octaédrica ou tetraédrica	90
Figura 48 – Evolução dos parâmetros de cor a^* e b^* dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM	92
Figura 49 – Fotografias mostrando as cores dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM	92
Figura 50 – Espectros de reflectância difusa dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES	93
Figura 51 – Evolução dos parâmetros de cor a^* e b^* dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES	94

Figura 52 – Fotografias mostrando as cores dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES	94
Figura 53 – Espectros de reflectância difusa dos esmaltes de FBT e FT dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM	96
Figura 54 – Espectros de reflectância difusa dos esmaltes de FBT e FT dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES	96
Figura 55 – Fotografias mostrando as cores dos esmaltes de FBT com os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM	100
Figura 56 – Fotografias mostrando as cores dos esmaltes de FBT com os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES	100
Figura 57 – Fotografias mostrando as cores dos esmaltes de FT com os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM	101
Figura 58 – Fotografias mostrando as cores dos esmaltes de FT com os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES	101
Figura A.1 – Espectro de reflectância do LaAl-P	114
Figura A.2 – E_g do LaAl-P	114
Figura B.1 – Refinamento de Rietveld final realizado no pigmento $\text{LaAlFe}_2\text{-MPM}$..	115
Figura B.2 – Refinamento de Rietveld final realizado no pigmento $\text{LaAlFe}_5\text{-MPM}$..	115
Figura B.3 – Refinamento de Rietveld final realizado no pigmento $\text{LaAlFe}_8\text{-MPM}$..	116
Figura B.4 – Refinamento de Rietveld final realizado no pigmento LaFe-MPM	116

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Classificação dos pigmentos inorgânicos	23
Tabela 2 – Definição de partículas e termos associados	25
Tabela 3 – Cores absorvidas e suas respectivas cores complementares transmitidas	26
Tabela 4 – Percepção humana para diferentes valores de ΔE	32
Tabela 5 – Características dos métodos de sínteses de pigmentos inorgânicos	36
Tabela 6 – Relação de reagentes utilizados nas sínteses por RES e pelo MPM dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	55
Tabela 7 – Relação de reagentes utilizados nas esmaltações dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES e pelo MPM	55
Tabela 8 – Massas dos sais metálicos utilizados nas sínteses pelo MPM das amostras $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ para obtenção de 1,0000 g de cada composto, incluindo a massa de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e o volume de $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	57
Tabela 9 – Massas dos óxidos metálicos utilizados nas sínteses por RES das amostras $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ para obtenção de 1,0000 g de cada composto	57
Tabela 10 – Sistemas cristalinos, parâmetros de rede e números ICSD para os sistemas LaAlO_3 e LaFeO_3	64
Tabela 11 – Raio iônico efetivo para os íons presentes no sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$...	68
Tabela 12 – Parâmetros de rede para os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM	70
Tabela 13 – Parâmetros de rede para os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM	75
Tabela 14 – Distância do plano (113) no sistema cristalino romboédrico (eixos hexagonais) para os pigmentos LaAl-MPM, LaAlFe2-MPM, LaAlFe5-MPM e	

LaAlFe8-MPM	82
Tabela 15 – Tamanho médio das partículas obtidos pelo FEG-MEV e pelo método de Mendelson para os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM ..	87
Tabela 16 – Composição elementar média obtida pela técnica de microanálise por EDS para os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM	87
Tabela 17 – Tamanho médio das partículas obtidos pelo FEG-MEV e pelo método de Mendelson para os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES	89
Tabela 18 – Composição elementar média obtida pela técnica de microanálise por EDS para os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES	89
Tabela 19 – Valores das coordenadas cromáticas e E_g dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM	91
Tabela 20 – Valores das coordenadas cromáticas e E_g dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES	93
Tabela 21 – Valores das diferenças de cores e classificação de percepção de cores entre os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM e por RES	95
Tabela 22 – Valores das coordenadas cromáticas dos esmaltes de FBT e FT dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM e por RES	97
Tabela 23 – Valores das diferenças de cores e classificação de percepção de cores entre os esmaltes de FBT e FT com os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM	98
Tabela 24 – Valores das diferenças de cores e classificação de percepção de cores entre os esmaltes de FBT e FT com os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES	98
Tabela A.1 –Valores (parciais) obtidos pela análise de reflectância difusa, os valores de E e de A para o cálculo de E_g do LaAl-P	113
Tabela C.1 –Parâmetros, volume, sistema cristalino e grupo espacial da cela unitária e os indicadores do refinamento de Rietveld do LaAl-MPM	117
Tabela C.2 –Parâmetros, volume, sistema cristalino e grupo espacial da cela unitária e os indicadores do refinamento de Rietveld do LaAlFe2-MPM	118

Tabela C.3 Parâmetros, volume, sistema cristalino e grupo espacial da cela unitária e os indicadores do refinamento de Rietveld do LaAlFe5-MPM	118
Tabela C.4 Parâmetros, volume, sistema cristalino e grupo espacial da cela unitária e os indicadores do refinamento de Rietveld do LaAlFe8-MPM	119
Tabela C.5 Parâmetros, volume, sistema cristalino e grupo espacial da cela unitária e os indicadores do refinamento de Rietveld do LaFe-MPM	119

Lista de Siglas

ISO	Organização internacional para padronização, do inglês “International Organization for Standardization”
E_g	Intervalo entre bandas, do inglês “band gap”
CIE	Comissão internacional de iluminação, do inglês “Commission Internationale de l’Eclairage”
UV	Ultravioleta
ΔE	Diferença de cor
t	Fator de tolerância
BPT	Bipirâmide trigonal
RES	Reação no estado sólido
MSG	Método sol-gel
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
TRC	Tubo de raio catódico
ERE	Elétron retroespalhado
ES	Elétron secundário
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva de raios X, do inglês “X-ray energy dispersive spectroscopy”
IS	Deslocamento isomérico
ΔE_q	Desdobramento quadrupolar
B_{HF}	Campo magnético hiperfino
m_I	Número quântico do spin nuclear magnético
I	Número quântico do spin nuclear
Γ	Largura a meia altura
MPM	Método Pechini modificado
FBT	Frita de baixa temperatura
FT	Frita transparente
CMC	Carboximetilcelulose
TPF	Tripolifosfato de sódio
C-LABMU	Complexo de Laboratórios Multiusuários

UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
S	Qualidade de refinamento, do inglês “goodness off it”
FEG	Microscópio eletrônico de varredura por efeito de campo
CIF	Arquivo de informações cristalográficas, do inglês “crystallographic information file
ICSD	Base de dados de estruturas cristalinas inorgânicas
R	Romboédrico
C	Cúbico
O	Ortorrômbico
NC	Número de coordenação

Sumário

1	Justificativa	20
2	Estado da arte	22
2.1	Pigmentos	22
2.1.1	Definição	22
2.1.2	Classificação	22
2.1.3	Propriedades	24
2.1.3.1	Propriedades químicas	24
2.1.3.2	Propriedades ópticas	24
2.1.3.3	Propriedades físicas	25
2.2	Cor	26
2.2.1	Origem da cor nos sólidos	27
2.2.1.1	Transição eletrônica	27
2.2.1.2	Defeitos	27
2.2.1.3	Número de coordenação dos íons cromóforos	29
2.2.2	Colorimetria	29
2.2.2.1	Sistemas de medição de cor	30
2.3	Óxidos mistos de composição ABO_3	32
3	Técnicas e seus fundamentos	36
3.1	Sínteses de pigmentos	36
3.1.1	Síntese por RES	37
3.1.2	Método Pechini	38
3.2	Difração de raios X	39
3.2.1	Método de Rietveld	42
3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	43
3.4	Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Visível	45
3.5	Espectroscopia Mössbauer	46
3.5.1	Interações hiperfinas	49
3.5.1.1	Deslocamento isomérico, IS	49
3.5.1.2	Desdobramento quadrupolar, ΔE_q	50
3.5.1.3	Campo magnético hiperfino, B_{HF}	51
4	Delimitação do problema e hipóteses	53
5	Objetivos	54
5.1	Objetivo geral	54
5.2	Objetivos específicos	54
6	Parte experimental	55
6.1	Materiais	55

6.2	Procedimentos	56
6.2.1	Síntese dos pigmentos	56
6.2.1.1	Síntese dos pigmentos pelo MPM.....	58
6.2.1.2	Síntese dos pigmentos por RES.....	58
6.2.2	Preparação dos esmaltes	59
6.2.3	Caracterização estrutural por DRX	59
6.2.4	Refinamento estrutural pelo método de Rietveld.....	60
6.2.5	Caracterização por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Visível	61
6.2.6	Caracterização morfológica por MEV	62
6.2.7	Espectroscopia Mössbauer	62
7	Resultados e discussão	63
7.1	Caracterização estrutural por DRX	63
7.1.1	$\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizado pelo MPM	65
7.1.2	$\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizado por RES.....	71
7.2	Refinamento das estruturas cristalinas pelo método de Rietveld.....	76
7.2.1	Estratégia de refinamento	76
7.2.2	Refinamento das estruturas cristalinas dos pigmentos sintetizados pelo MPM	79
7.3	Caracterização por espectroscopia Mössbauer	83
7.4	Caracterização morfológica por MEV	85
7.4.1	$\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizado pelo MPM	85
7.4.2	$\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizado por RES.....	88
7.5	Caracterização por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Visível	89
7.5.1	$\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizado pelo MPM	89
7.5.2	$\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizado por RES.....	93
7.5.3	Diferença de cor dos pigmentos entre a síntese pelo MPM e por RES.....	94
7.5.4	Esmaltação dos pigmentos sintetizados pelo MPM e por RES	95
8	Conclusões	102
9	Sugestões para continuidade da pesquisa	104
	Referências	105
	Apêndice A – Cálculo do E_g do LaAl-P	113
	Apêndice B – Gráficos do refinamento de Rietveld	115
	Apêndice C – Parâmetros, volume, sistema cristalino e grupo espacial da cela unitária e os indicadores do refinamento de Rietveld	117
	Anexo A – A equação de diferença de cor CIEDE2000	120

1 Justificativa

Pigmento é definido como uma substância composta de pequenas partículas praticamente insolúveis nos meios aplicados e que possuem boa capacidade de coloração.¹ A produção de cores, a partir de um pigmento, irá depender dos íons cromóforos presentes e de suas posições na estrutura cristalina.

Geralmente, os pigmentos são divididos em dois grupos: i) os orgânicos, que possuem grande variedades de tons com muito brilho e poder colorante e, ii) os inorgânicos, que além das variedades de cores, apresentam grande estabilidade térmica e química.¹⁻³ Em aplicações cerâmicas, o uso de pigmentos inorgânicos é mais usual.

Na indústria cerâmica é predominante a síntese dos pigmentos por reação de estado sólido por ser um processo relativamente simples e barato. Porém, esta metodologia de síntese, geralmente, fornece um produto com fases indesejáveis por utilizar reagentes de grau de pureza comercial. A formação dessas fases ocorre porque na reação de estado sólido a difusão iônica é um processo lento.⁴ Para uma melhor análise destas reações e por melhores características, na área científica, métodos de síntese como o método Pechini é de fundamental importância para o estudo das fases cristalinas presentes na composição do material. E, apesar deste tipo de síntese fornecer produtos de alta pureza, a sua utilização em escala industrial fica em desvantagem por utilizar reagentes de alto valor financeiro.

Os tradicionais pigmentos utilizados pela indústria cerâmica contém como cromóforo os íons dos metais de transição incorporados em diferentes estruturas cristalinas. Na maioria dos pigmentos, estes íons correspondem à metais de alta toxicidade como cádmio (Cd), cobalto (Co), chumbo (Pb), vanádio (V), arsênio (As), mercúrio (Hg) e cromo (Cr).

Atualmente, há uma tendência em obter-se produtos do cotidiano de baixa toxicidade. É neste contexto que a indústria cerâmica tem pesquisado na inovação e na obtenção de pigmentos inorgânicos não prejudiciais à saúde e ao meio ambiente. E, em busca disso, têm-se estudado a síntese de pigmentos com a incorporação do ferro como íon cromóforo

em estruturas cristalinas com íons lantanídeos.⁵⁻⁷

Dentre os pigmentos estudados, os com estrutura cristalina do tipo perovskita tem ganhado destaque que, pelas suas características intrínsecas, pode ser formada nos sistemas romboédrico, hexagonal, cúbico e ortorrômbico fornecendo diferentes propriedades aos compostos formados.^{5,8-10}

Na literatura não há relatos da utilização do sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ como pigmento cerâmico, apenas o sistema LaFeO_3 já foi estudado.¹¹ Portanto, neste trabalho será avaliado a variação estrutural e de cor dos pigmentos com o sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo método Pechini modificado e por reação no estado sólido para obtê-los com características químicas, físicas e ópticas otimizadas para que sua reprodutibilidade e aceitação na indústria cerâmica torne-se efetiva.

2 Estado da arte

2.1 Pigmentos

2.1.1 Definição

A palavra pigmento origina-se do latim *pigmentum* que significa “matéria corante”. No contexto atual, pigmento é definido como um particulado sólido multicolorido, praticamente insolúvel e que não reaja física e quimicamente com o substrato a ser incorporado.^{1,4} Assim, o pigmento não perde suas propriedades estruturais e fornece uma coloração pela simples dispersão mecânica com o meio a ser colorido.¹ No caso de corantes ou tintas, estes perdem suas propriedades estruturais devido a solubilização no substrato,² ou seja, reagem com o substrato.

2.1.2 Classificação

Os pigmentos podem ser classificados segundo diversos aspectos: cor, composição química, origem, método de preparação e o uso. A classificação mais básica divide os pigmentos em: orgânicos e inorgânicos. E, de acordo com a origem dos mesmos, ambos podem ser subdivididos em naturais e sintéticos.¹ Pigmentos sintéticos são produzidos por processos químicos e pigmentos naturais são aqueles encontrados na natureza na forma de minerais.^{1,2}

Os pigmentos apresentam uma ampla variedade de tons e elevado poder de coloração, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. Apesar destas características em comum, eles diferem em algumas propriedades físicas e químicas que, no caso dos pigmentos inorgânicos, apresentam melhor estabilidade térmica e excelente resistência a intempéries.^{1,2} O emprego de um ou de outro irá depender do produto final desejável, sendo que os pigmentos orgânicos e inorgânicos são mais utilizados, respectivamente, nas indústrias de tintas e de cerâmica.

Na indústria cerâmica, é predominante o uso de pigmentos inorgânicos,^{1,4} e por este motivo, é comum utilizar pigmentos inorgânicos como sinônimo de pigmentos cerâmicos.

De acordo com suas características como cor, origem, composição química, método de preparação e uso, os pigmentos inorgânicos seguem uma classificação. A Tabela 1 mostra a classificação segundo as propriedades de cor.

Tabela 1 – Classificação dos pigmentos inorgânicos

Pigmentos brancos	O efeito óptico é provocado pela não seletividade da dispersão da luz (exemplos: dióxido de titânio e pigmentos de sulfeto de zinco, zinco branco)
Pigmentos pretos	O efeito óptico é provocado pela não seletividade de absorção da luz (exemplos: pigmentos de carbono, óxido de ferro)
Pigmentos coloridos	O efeito óptico é provocado pela absorção seletiva da luz e também pela grande seletividade de dispersão da luz (exemplos: óxido de ferro vermelho e amarelo, pigmentos de cádmio, pigmentos ultramarinhos, cromo amarelo, cobalto azul)
Pigmentos luminescentes	O efeito óptico é provocado pela capacidade de absorver a radiação e emití-la com um comprimento de onda mais longo
Pigmentos fluorescentes	A luz de longo comprimento de onda é emitida depois da excitação, em um tempo rápido
Pigmentos fosforescentes	A luz de longo comprimento de onda é emitida por um longo tempo depois da excitação

Fonte: Adaptado e traduzido de Buxbaum, G.; Pfaff, G. **Industrial inorganic pigments**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005, p. 8.

Nota: Classificação segundo a Organização Internacional de Padronização (ISO).

Outra classificação para os pigmentos inorgânicos está relacionada com a estabilização do íon cromóforo na matriz pigmentante:⁴

1. *Pigmentos estruturais*: nestes, o agente cromóforo está integrado estruturalmente na rede hospedeira; os pigmentos verde vitória baseados na estrutura da granada uvarovita ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) são exemplos destes pigmentos.
2. *Pigmentos mordentes*: conhecidos também como pigmentos de adsorção no qual o íon cromóforo está incorporado na superfície da estrutura cristalina. O amarelo de zirconia-vanádio é um exemplo deste tipo de pigmento.
3. *Pigmentos de oclusão ou encapsulados*: neste caso, os cristais do cromóforo estão encapsulados dentro de um cristal da rede hospedeira (matriz encapsuladora) e não fazem parte da estrutura da mesma. É exemplo o vermelho de sulfosseleneto de cádmio-zircônio.
4. *Soluções sólidas de um cromóforo em uma rede hospedeira*: nestes pigmentos, os íons cromóforos (normalmente um metal de transição) estão incorporados na rede substituindo algum cátion da rede cristalina. A incorporação de Pr^{4+} na rede de ZrSiO_4 , por exemplo, forma o amarelo de praseodímio-zircônio.

2.1.3 Propriedades

Atualmente, pelas boas propriedades físicas e químicas, capacidade de coloração e baixo custo, os pigmentos inorgânicos naturais são de grande emprego industrial. Porém, a baixa reprodutibilidade dos mesmos é um inconveniente, principalmente se são provenientes de locais distintos e por, geralmente, conterem diversos tipos e quantidades de impurezas.¹

Para contornar estes problemas, são utilizados pigmentos inorgânicos sintéticos. Estes pigmentos são produzidos com elevado grau de pureza, gama maior de cores e maior estabilidade térmica e química. Portanto, um pigmento inorgânico sintético pode apresentar melhores propriedades em comparação ao natural.^{1,4}

Na indústria cerâmica, estas propriedades são de grande importância para aplicações em decoração e no revestimento de peças cerâmicas, porcelanas, vidros, entre outros.

2.1.3.1 Propriedades químicas

Muitos pigmentos sofrem alterações de coloração, esfarelamento e perda de brilho quando submetidos a radiação intensa ou intemperismo. Estes processos envolvem reações químicas em que o pigmento pode atuar como catalisador ou em que o próprio pigmento possa sofrer modificações químicas.¹

Para a utilização industrial, o pigmento inorgânico deve ter resistência ao intemperismo e ao ataque químico de abrasivos. Tais características dependem da composição química, da estrutura, da forma e do tamanho dos grãos, da concentração dos pigmentos e do meio no qual o pigmento é utilizado. A resistência química dos pigmentos inorgânicos é muito elevada por possuírem alta estabilidade térmica, que está relacionada com as características intrínsecas e com a natureza das ligações destes pigmentos. Os pigmentos de óxidos metálicos possuem maior estabilidade térmica, seguidos dos sulfetos, dos hidróxidos e dos carbonatos.^{1,4}

2.1.3.2 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas de absorção e espalhamento da luz são muito importantes para os pigmentos. Pigmentos brancos difratam todo o espectro da luz visível mais eficientemente do que absorvem. Pigmentos pretos comportam-se exatamente ao contrário. A cor de um pigmento é, portanto, devido ao fato de que as partículas absorvem somente certos comprimentos de onda do espectro da luz visível.¹

2.1.3.3 Propriedades físicas

As propriedades físicas compreendem aos dados morfológicos das partículas do pigmento: tamanho médio, distribuição granulométrica e forma.¹ O conceito de partículas e formas das partículas são apresentados na Tabela 2 e na Figura 1, respectivamente. Além disso, as propriedades morfológicas também estão relacionadas com a interação da luz eletromagnética e, por consequência, na alteração das propriedades de cor do pigmento.

Tabela 2 – Definição de partículas e termos associados

Termos	Definição
Partícula	Unidade individual formada por um pigmento que pode ter uma forma e estrutura
Partícula primária	Partícula reconhecida por métodos físicos adequados (microscópio eletrônico e óptico)
Agregados	Reunião de partículas primárias, as quais crescem juntas e são alinhadas lado a lado. A área superficial é menor que a soma das áreas da superfície das partículas primárias
Aglomerados	Assemelham-se as partículas primárias, isto é, unidas nos lados ou arestas e ou agregadas, cuja área total da superfície não é visivelmente diferente da soma das áreas superficiais de cada partícula
Floculados	Presença de aglomerados em uma suspensão que podem ser separados por pequenas forças de cisalhamento

Fonte: Traduzido de Buxbaum, G.; Pfaff, G. **Industrial inorganic pigments**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005, p. 15.

Figura 1 – Partículas primárias, aglomeradas e agregadas



Fonte: Traduzido de Buxbaum, G.; Pfaff, G. **Industrial inorganic pigments**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005, p. 15.

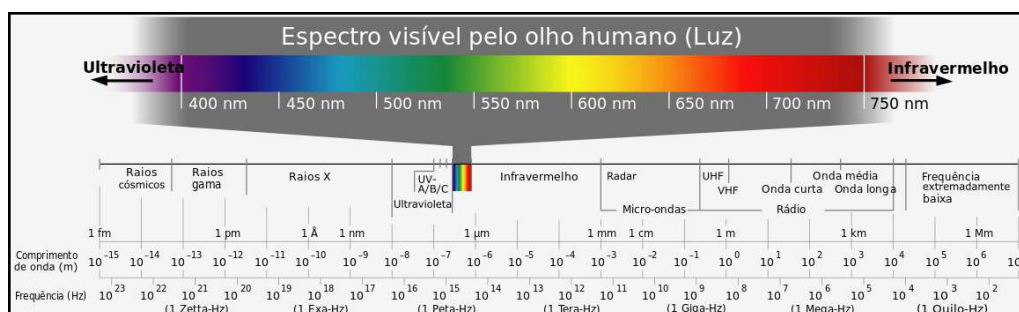
A tendência de um pigmento em solubilizar-se na matriz durante a aplicação depende de sua área superficial específica e, portanto do tamanho, da forma e da distribuição granulométrica do pigmento. Assim, quanto menor o tamanho das partículas do pigmento, maior a possibilidade de solubilização na matriz. Os tamanhos médios das partículas dos

pigmentos inorgânicos encontram-se nos valores entre 0,01 - 10 μm .¹

2.2 Cor

Todos os fenômenos de cores que podemos observar nos objetos tem sua origem nas interações da matéria com a luz visível, isto é, com a radiação eletromagnética de comprimento de onda na faixa de 400 a 750 nm^{4,12,13} como observado na Figura 2.

Figura 2 – Representação do espectro eletromagnético com destaque para a região do visível



Fonte: Original de Horst Frank, com algumas modificações de Jailbird. Tradução da versão de Ale-bergen/Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported. Disponível em <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Electromagneticspectrum-es.svg>>. Acesso em: 25 jan. 2014.

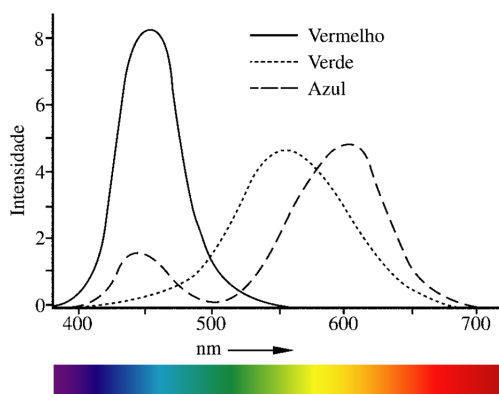
Quando a radiação da luz visível interage com um material, a radiação em dados comprimentos de onda são absorvidas e o restante é transmitida ou refletida com cor complementar da absorvida¹⁴ (Tabela 3), ou seja, a cor observada do material é resultante da soma de vários comprimentos de ondas das radiações transmitidas ou refletidas. Portanto, cada cor pode ser representada por um espectro de absorção característico (Figura 3).

Tabela 3 – Cores absorvidas e suas respectivas cores complementares transmitidas

Região de comprimento de onda absorvida (nm)	Cor da luz absorvida	Cor complementar transmitida
400 – 435	Violeta	Amarela-esverdeada
435 – 480	Azul	Amarela
480 – 490	Azul-esverdeada	Laranja
490 – 500	Verde-azulada	Vermelha
500 – 560	Verde	Púrpura
560 – 580	Amarela-esverdeada	Violeta
580 – 595	Amarela	Azul
595 – 650	Laranja	Azul-esverdeada
650 – 750	Vermelha	Verde-azulada

Fonte: Skoog, D. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª edição norte-americana. São Paulo: Thomson, 2006, p. 685.

Figura 3 – Espectros de absorção correspondentes às cores vermelho, verde e azul



Fonte: Adaptado de Melchiades, F. G.; Boschi, A. O. Cores e tonalidades em revestimentos cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, v. 4, n. 1-6, jan/dec 1999, p. 12.

2.2.1 Origem da cor nos sólidos

As transições eletrônicas entre os orbitais d ou f dos elementos químicos presentes, a presença de defeitos e a posição em que os íons cromóforos ocupam os sítios na estrutura cristalina ocasionam diferentes interações da radiação eletromagnética com o material e, portanto, diferentes colorações.

2.2.1.1 Transição eletrônica

Os pigmentos cerâmicos são compostos por elementos de transição, os quais são caracterizados por apresentarem os orbitais d e f nos metais de transição e nos lantanídeos, respectivamente, incompletos e que possibilitam as transições eletrônicas entre os níveis $d-d$ ou $f-f$ ou a transferência de elétron entre um cátion e um ânion.

Nas transições eletrônicas, os elétrons de um nível d ou f parcialmente preenchidos são promovidos dos níveis de menores energias para os de maiores energias. Isso corresponde a uma diferença de energia relativamente pequena e, a absorção da radiação eletromagnética ocorre na região do visível. Assim, a radiação eletromagnética não absorvida é transmitida ou refletida com cor complementar da absorvida sendo, esta cor, dependente da magnitude da diferença de energia entre os dois níveis d ou f .^{15,16}

2.2.1.2 Defeitos

Os pigmentos inorgânicos são compostos por estruturas cristalinas as quais definem as propriedades dos mesmos sendo que, essas estruturas podem apresentar defeitos intrínsecos ou extrínsecos.

A presença de defeitos intrínsecos podem ser explicados pelos princípios da termodinâmica: essencialmente, a presença de defeitos aumenta a entropia, ou seja, a aleatoriedade das estruturas cristalinas. Estes defeitos podem ser do tipo Frenkel os quais são formados quando um átomo é deslocado de seu sítio normal para um sítio intersticial formando um par de defeitos: uma vacância e um interstício; e do tipo Schottky que ocorre apenas em compostos iônicos e é representado pela criação simultânea de vacâncias catiônicas e aniônicas.¹⁷

Os defeitos extrínsecos são formados quando são adicionados átomos hospedeiros na estrutura cristalina. Este processo é conhecido como solução sólida, na qual o solvente é o material hospedeiro e o soluto são os átomos adicionados. Nas soluções sólidas, podem ser encontrados dois tipos de defeitos: substitucional e intersticial.^{17,18}

Na solução sólida substitucional, os átomos ou íons do soluto repõem ou substituem átomos ou íons hospedeiros de carga igual ou maior do solvente. É necessário que neste processo, os átomos do soluto e do solvente apresentem uma diferença de raio atômico menor do que aproximadamente 15% ou os átomos do soluto criarão deformações substanciais e uma nova fase irá se formar. A semelhança das estruturas cristalinas e da eletronegatividade do solvente e do soluto também é essencial para que a solubilidade sólida seja efetiva.^{17,18}

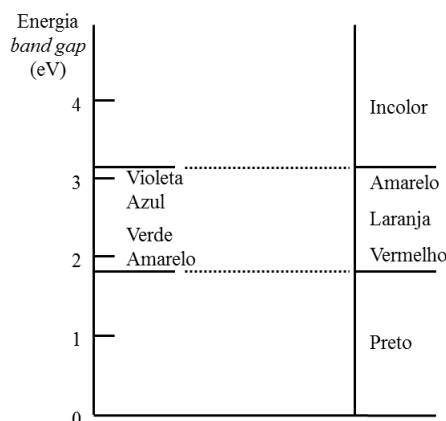
No caso da solução sólida intersticial, os átomos ou íons do soluto preenchem os espaços vazios ou os interstícios que existem entre os átomos hospedeiros.^{17,18}

Entretanto, é possível que ocorra simultaneamente a solução sólida substitucional e a intersticial pela introdução de íons de diferentes cargas àqueles da estrutura hospedeira ou pela criação de vacâncias podendo ser intrínsecos ou extrínsecos. Sendo que os defeitos intrínsecos são ativados termicamente em um cristal e os defeitos extrínsecos somente são formados com a adição de impurezas ou soluto. Quando a adição de impurezas ou soluto é de concentração elevada, é comum referir-se ao material como solução sólida ao invés de material dopado.¹⁸

A presença dos defeitos nas estrutura cristalina podem causar distorções na rede do material, modificando suas propriedades como a geração de níveis intermediários na região do intervalo entre bandas (E_g - “*band gap*”) que esta relacionado com a variação de tonalidades (Figura 4) e intensidade em espectros de absorção na região do visível e em dados de colorimetria.¹⁹

Portanto, a cor de um material cristalino pode ser gerada por materiais dopados, por solução sólida ou pela dispersão de uma segunda fase na estrutura cristalina.

Figura 4 – Cores da luz absorvida (à esquerda) e cores complementares transmitidas (à direita) em relação aos valores do E_g



Fonte: Adaptado de Nassau, K. **The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color**. Ann Arbor: John Wiley & Sons, 1983, p. 169.

2.2.1.3 Número de coordenação dos íons cromóforos

A cor de um pigmento pode variar em função do número de coordenação dos íons cromóforos pois a estrutura cristalina irá variar em função deste número, obtendo-se a estrutura geométrica apropriada para cada elemento. Assim, a interação da radiação visível com o material gerará diferentes transições eletrônicas em relação ao número de coordenação que o íon cromóforo assumir.^{15,20}

2.2.2 Colorimetria

O fenômeno de cor envolve três elementos fundamentais: a fonte de luz, o objeto e o observador, ou seja, uma fonte de luz emite uma radiação eletromagnética com um determinado comprimento de onda que incide sobre o objeto e interage com sua superfície e uma nova radiação eletromagnética com outro comprimento de onda, resultante dessa interação, é refletida e detectada pelo observador.^{4,12,15}

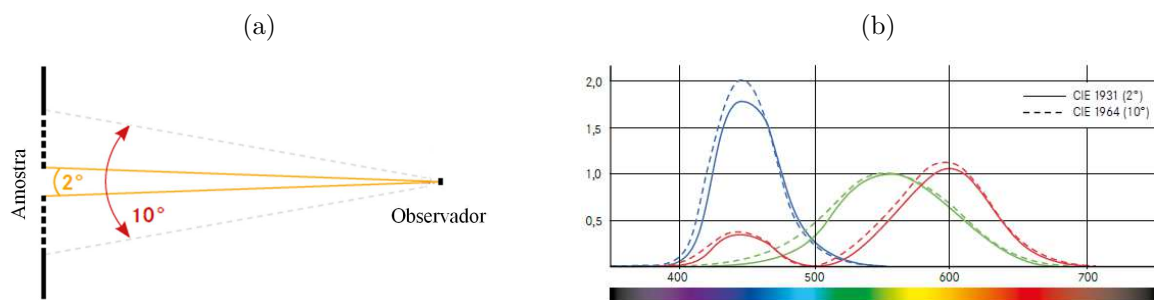
A percepção ou sensação de cor é determinada, muitas vezes, pelo tipo de fonte de luz (iluminante). E, para alcançar a máxima eficiência, é necessário selecionar adequadamente o tipo de iluminante.⁴ De acordo com a Comissão Internacional de Iluminação (CIE), os iluminantes podem ser definidos de acordo com suas características espectrais como:¹²

- Iluminante Padrão D65: corresponde à luz média do dia, incluindo a região de comprimento de onda ultravioleta. É utilizado para medir a cor de objetos que serão iluminadas pela luz do dia, incluindo a radiação ultravioleta (UV);

- Iluminante Padrão C: corresponde à luz do dia e não inclui a região do ultravioleta. É utilizado para medir a cor de objetos que serão iluminados pela luz do dia na faixa de comprimento de onda do visível, excluindo a radiação ultravioleta;
- Iluminante Padrão A: corresponde à luz incandescente. É utilizado para medir a cor de objetos que serão iluminados por lâmpadas incandescentes.

Outro aspecto determinante na colorimetria é o observador. O observador pode ser relacionado ao campo de visão visualizado pelo instrumento podendo ser de 2° ou 10° (Figura 5a). No caso de pigmentos inorgânicos, o observador de 10° é mais utilizado pela sua maior faixa de visualização e por obter espectros com maiores porcentagens de reflectância em comparação com o observador de 2°, nos mesmos comprimentos de onda (Figura 5b).

Figura 5 – Campo de visão para observador de 2° e 10° (a). Espectros de reflectância na região do azul, verde e vermelho para observador padrão de 2 e 10° (b)



Fonte: Adaptado de AN 1002 STANDARD OBSERVER. Disponível em <http://www.hunterlab.com/appnotes/an10_02.pdf>. Acesso em 27 jan. 2014.

Todos os objetos modificam e redistribuem as características espectrais da luz sendo que este tipo de interação é conhecido como atributos cromáticos e geométricos. Os atributos cromáticos estão relacionados com a cor do objeto e os atributos geométricos se relacionam com o brilho e textura do mesmo. Este tipo de interação é fundamental para compreender a sensação da cor e da aparência dos materiais, permitindo sua medida e controle. Portanto, o observador atua como um intérprete, como é o caso do olho humano ou de uma máquina (espectrofotômetro) que analisa o que é refletido pela superfície do objeto.^{4,15}

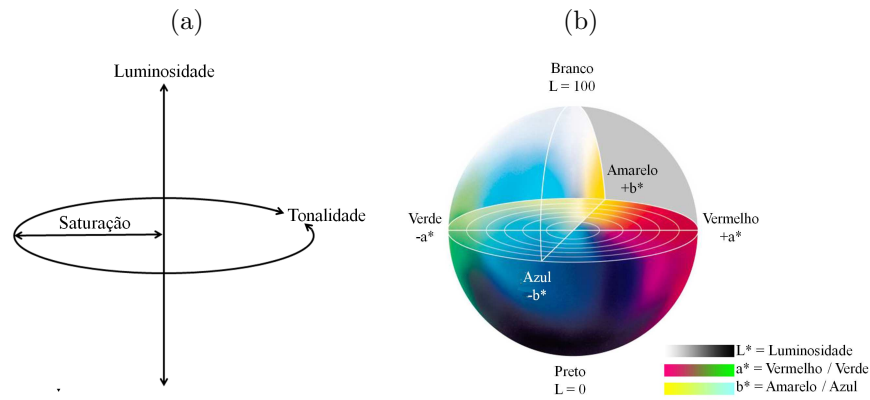
2.2.2.1 Sistemas de medição de cor

Os sistemas de medição de cores foram estabelecidos para representar de modo objetivo a cor de um objeto e para facilitar a avaliação, a expressão e as variações de cores.^{4,15}

Para isto, a colorimetria fornece o suporte necessário para a medição de cores sobre três parâmetros essenciais: tonalidade, luminosidade e saturação Figura 6a. A tonalidade corresponde ao comprimento de onda predominante. A saturação descreve a pureza do tom. E, a luminosidade descreve a quantidade de luz absorvida ou refletida pelo objeto.^{4,12}

A partir destes parâmetros, é possível representar graficamente a cor de um objeto. Vários métodos possibilitam este tipo de medida colorimétrica sendo que o mais utilizado na indústria cerâmica é o método CIEL*a*b*.⁴ O método CIEL*a*b*, representado na Figura 6b, permite medir as coordenadas cromáticas a* e b* e a luminosidade do objeto L*. Sendo que L* representa o eixo de luminosidade que varia de 0 (preto) ao 100 (branco); a* que varia de +a (+100, vermelho) ao -a (-100, verde) e b* que varia de +b (+100, amarelo) ao -b (-100, azul).^{4,12,15}

Figura 6 – Representação dos eixos de luminosidade, saturação e tonalidade no espaço CIEL*a*b* (a) e coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* (b)



Fonte: Adaptado de <<http://www.chinataixue.com/en/colorspace.asp>>. Acesso em 27 jan. 2014.

Na área de pigmentos, o método CIEL*a*b* permite, além de caracterizar a cor, analisar a constância de cor, ou seja, quando uma cor mantém suas constantes cromáticas iguais e não modifica seu aspecto com diferentes iluminantes, com diferentes processamentos de síntese ou com diferentes tipos de fritas na esmaltação. Este método, conhecido como diferença de cor ou tolerância instrumental (ΔE), é baseado na Equação 2.1²¹ (ver Anexo A), na qual utiliza os parâmetros L*a*b* de duas amostras para avaliar relações visuais e numéricas. Na produção de esmaltes é aceitável uma tolerância na ordem de $\Delta E = \pm 1,0$.⁴ A Tabela 4 relaciona os valores de ΔE e classificação segundo percepção do olho humano.²²

$$\Delta_{00} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{k_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)^2 + R_T \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right) \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)} \quad (2.1)$$

Tabela 4 – Percepção humana para diferentes valores de ΔE

ΔE	Classificação
0,0 - 0,2	Imperceptível
0,2 - 0,5	Muito pequena
0,5 - 1,5	Pequena
1,5 - 3,0	Distinguível
3,0 - 6,0	Facilmente distinguível
> 6,0	Muito grande

Fonte: Silva, R. A., Petter, C. O., Schneider, I. A. H. Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas. **Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 3, jul/set 2007, p. 480.

2.3 Óxidos mistos de composição ABO_3

A indústria cerâmica utiliza muitos tipos de óxidos em suas formulações para pigmentos. Entre estes óxidos, destaca-se os óxidos complexos com estrutura cristalina do tipo perovskita.^{5,8–10,23–31}

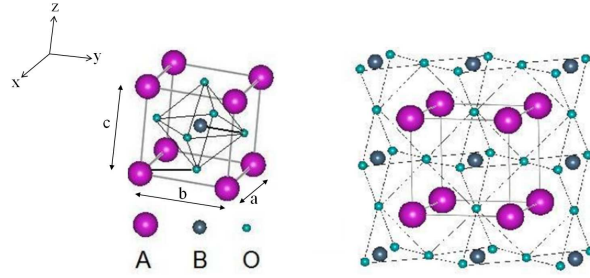
A fórmula química da perovskita é ABO_3 , sendo A e B elementos químicos diferentes que podem ser acomodados na estrutura cristalina. Os elementos químicos que podem formar a estrutura perovskita estão relacionados na Figura 7. A cela unitária da estrutura perovskita ideal é mostrada na Figura 8, na qual é possível observar que apresenta simetria cúbica e que o índice de coordenação para o cátion A é 12, enquanto que, para o cátion B e para o ânion O a coordenação é 6.^{32–34}

Figura 7 – Elementos químicos que podem ocupar os sítios A e B na estrutura cristalina do tipo perovskita

IA																		0	
1	H																	He	
2	Li	Be																Ne	
3	Na	Mg	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII	IB	IIB	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	IX B	X B	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Fonte: Ishihara, T. **Perovskite oxide for solid oxide fuel cells**. 1. ed. New York: Springer, 2009. p. 4.

Figura 8 – Estrutura ideal da perovskita e o compartilhamento de vértices nos octaedros das perovskitas



Fonte: Adaptado de Cagigas, J. A. M. **Síntese e Caracterização do sistema BiFeO₃ dopado com terras raras (La,Gd)**. 2009, 116 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2009. p. 5.

Os óxidos do tipo perovskita devem cumprir a condição de que a soma das cargas positivas dos cátions A e B deve ser 6, o que pode ser feito a partir das diferentes combinações dos cátions nos sítios A e B:³³

- com a estequiometria $A^I B^V O_3$ (por exemplo, $NaNbO_3$);
- com a estequiometria $A^{II} B^{IV} O_3$ (por exemplo, $CaTiO_3$);
- com a estequiometria $A^{III} B^{III} O_3$ (por exemplo, $YCrO_3$).

Além disto, muitos compostos ABO_3 cristalizam-se em estruturas polimórficas com pequenas distorções da forma simétrica da estrutura perovskita cúbica ideal como, por exemplo, hexagonal, ortorrômbica, tetragonal e romboédrica. Para compreender os desvios a partir da estrutura cúbica ideal, estes óxidos são considerados, primeiramente, como cristais puramente iônicos. E, denominando-se d_c como o comprimento da diagonal de uma das faces do cubo da Figura 8, r_O , r_A , r_B os raios dos íons oxigênio, dos íons A e dos íons B, respectivamente, tem-se que:³³

$$d_c = 2 \cdot r_O + 2 \cdot r_A \quad (2.2)$$

Similarmente, denominando l como o comprimento da diagonal principal do cubo da Figura 8, pode-se escrever a equação:

$$l = 2 \cdot r_O + 2 \cdot r_B \quad (2.3)$$

Assim, considerando a Figura 8 como um cubo perfeito:

$$d_c = \sqrt{2} \cdot l \quad (2.4)$$

Combinando as Equações 2.2, 2.3 e 2.4 tem-se:

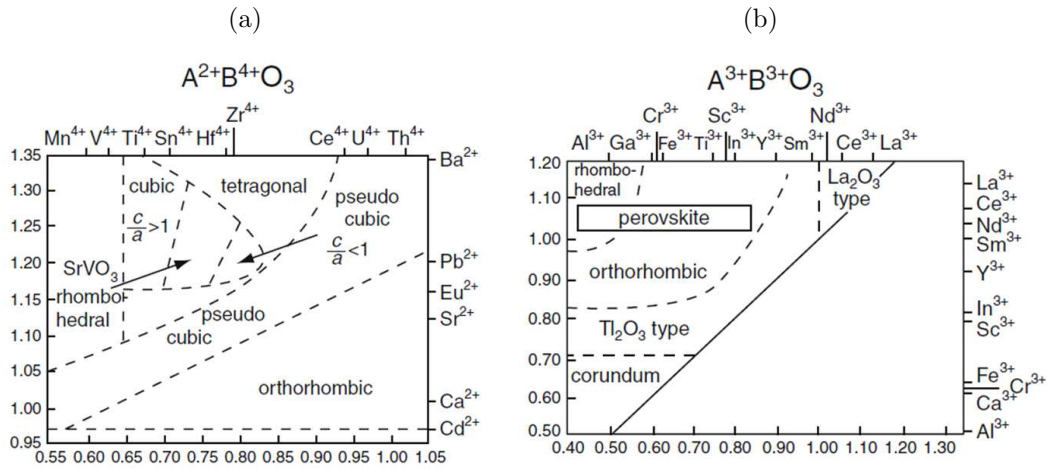
$$r_O + r_A = \sqrt{2} \cdot (r_O + r_B) \quad (2.5)$$

A estrutura perovskita com simetria cúbica será formada pelos óxidos cujos íons cumpram estritamente a Equação 2.5. Portanto, o desvio a partir da estrutura cúbica ideal pode ser expressa pelo fator de tolerância, t :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad (2.6)$$

Em compostos do tipo perovskita, o valor de t encontra-se entre cerca de 0,80 e 1,10, sendo que, para a estrutura cúbica ideal, o valor de t é próximo de 1 ou, pelo menos, maior do que 0,89.³² A Figura 9 mostra os grupos cristalinos para as combinações $A^{2+}B^{4+}O_3$ (a) e $A^{3+}B^{3+}O_3$ (b), que estão relacionados com o desvio da estrutura ideal.

Figura 9 – Grupos cristalinos formados para as combinações $A^{2+}B^{4+}O_3$ (a) e $A^{3+}B^{3+}O_3$ (b) de acordo com os valores de t



Fonte: Ishihara, T. **Perovskite oxide for solid oxide fuel cells**. 1. ed. New York: Springer, 2009. p. 4.

A estabilidade e o grupo cristalino são determinados, principalmente, pela relação entre o raio iônico dos cátions A e B. Contudo, a estrutura é dependente não só pelo tamanho, mas também pela natureza dos átomos A e B. Por exemplo, compostos $AMnO_3$ cristalizam na estrutura perovskita com sistema cúbico, octaédrico ou romboédrico quando o cátion A é o La ou o Ce ao Dy enquanto que, um novo sistema hexagonal com número de coordenação 5 e 7 do Mn e do cátion A, respectivamente, é formada quando $A = Ho$ ao Lu e Y.^{10,32,35} Nesta classe de estrutura, o Mn ocupa o centro de uma bipirâmide trigonal (BPT). A coordenação BPT, com 5 oxigênios vizinhos ao Mn, é estabilizada pelo alto caráter covalente e pela configuração d^4 do Mn^{3+} e, isto leva a distâncias Mn-O apicais

3 Técnicas e seus fundamentos

3.1 Sínteses de pigmentos

O método de síntese de um pigmento irá afetar a sua cor, a distribuição do tamanho de partícula, as resistências químicas e físicas e a estrutura cristalina da rede hospedeira.¹¹

Os métodos de sínteses mais conhecidos são de preparação por reações no estado sólido (RES) e preparação por via úmida ou química, que inclui o método sol-gel (MSG), o método Pechini e dos precursores poliméricos. A preparação por RES é o mais utilizado na indústria cerâmica por ser relativamente simples e de baixo custo em comparação aos métodos por via química. A Tabela 5 apresenta as principais características de alguns métodos utilizados nas sínteses de pigmentos.³⁸

Tabela 5 – Características dos métodos de sínteses de pigmentos inorgânicos

Métodos	Características
Mistura de Óxidos	Alta temperatura de obtenção Baixo controle estequiométrico e de tamanho de partícula Baixa homogeneidade
Método Pechini	Baixa temperatura de obtenção Bom controle estequiométrico e de tamanho de partícula Boa homogeneidade Reprodutibilidade
Hidrotérmico	Baixa temperatura de obtenção Bom controle estequiométrico e de tamanho de partícula pH controlado e elevada pressão Boa homogeneidade
Co-precipitação	Menor consumo de energia e calor que em mistura de óxidos Elevada homogeneidade química Baixo controle estequiométrico e de tamanho de partícula
Método sol-gel	Baixa temperatura de obtenção Bom controle estequiométrico e de tamanho de partícula Boa homogeneidade Reprodutibilidade

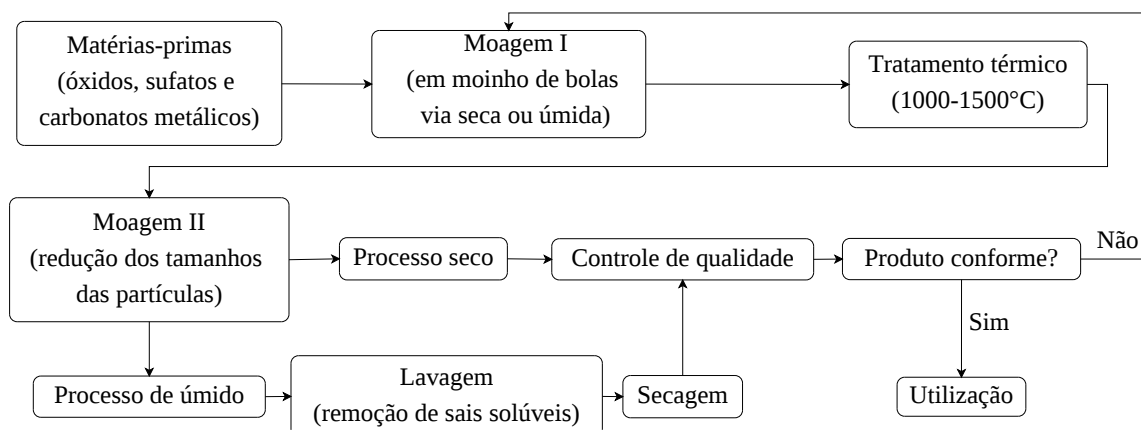
Fonte: Adaptado de Kakihana M.; Yoshimura, M. Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 72, n. 7, p. 1427-1443, 1999.

3.1.1 Síntese por RES

O procedimento convencional para produção de pigmentos inorgânicos é feito a partir da mistura de óxidos e alguns sais metálicos (carbonatos e sulfatos) com posterior moagem e tratamento térmico em temperaturas elevadas,^{4,26,39} em torno de 1000 a 1500 °C.

A produção de pigmentos inorgânicos para o uso na indústria cerâmica segue o fluxograma representado na Figura 12.^{1,4} Neste processo, a etapa de moagem antes do tratamento térmico é de fundamental importância, pois reduz o tamanho das partículas, e por consequência, aumenta a área superficial de contato intensificando o processo de mistura e facilitando a reação dos reagentes para que, no tratamento térmico, a interdifusão dos íons seja facilitada.⁴ Além disto, a moagem distribui uniformemente as partículas para que obtenha-se um produto completamente reagido e uniforme.

Figura 12 – Esquema para fabricação de pigmentos inorgânicos por RES



Fonte: Adaptado e traduzido de Buxbaum, G.; Pfaff, G. **Industrial inorganic pigments**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. p. 118.

No entanto, este processamento, geralmente, fornece um produto com baixo grau de homogeneidade em nível molecular, comprometendo a microestrutura e formando fases indesejáveis. Este problema ocorre porque na reação de estado sólido a difusão iônica é um processo lento.⁴

Estas desvantagens da reação do estado sólido podem ser evitadas com várias etapas de tratamento térmico e moagem entre os tratamentos ou adicionando-se aditivos ou mineralizadores,^{40,41} que são sais que permanecem fundidos na temperatura de reação do pigmento, favorecendo a interdifusão dos íons e permitindo a formação da estrutura cristalina do pigmento em menores temperaturas e/ou tempo de reação.^{4,26,41}

3.1.2 Método Pechini

Este método baseia-se na formação de quelatos com a maioria dos cátions dissolvidos numa solução aquosa de ácidos orgânicos hidroxicarboxílicos como, por exemplo, o ácido cítrico. E, ao adicionar um poliálcool (geralmente é utilizado o etileno glicol) sob aquecimento e agitação, ocorre uma reação de esterificação devido a condensação entre o álcool e o quelato ácido, resultando numa polimerização dos cátions.⁴²

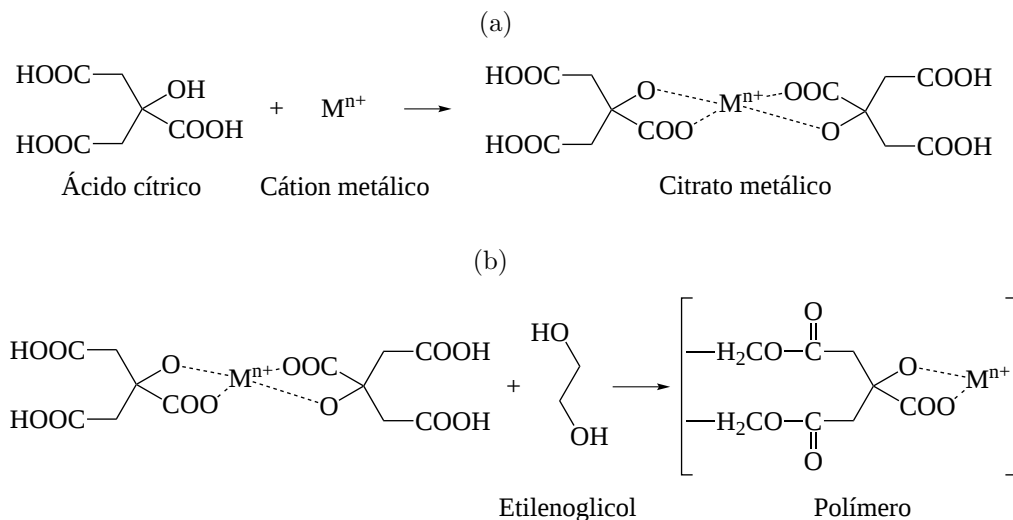
As etapas deste processo são dadas a seguir:^{4,42}

- Prepara-se uma dissolução de nitratos, sulfatos ou hidróxidos metálicos em um ácido α -carboxilado com o intuito de assegurar uma adequada quelação e dissolução de todas as espécies (Figura 13a);
- Adiciona-se um poliálcool para desenvolver a reação de poliesterificação entre este álcool e o ácido quelante (Figura 13b), mantendo a dissolução entre 100-150 °C;
- Continua-se com o aquecimento para eliminar a água e desenvolver a resina polimérica sólida de poliéster com os íons precursores estabilizados em sua estrutura;
- Decompõe-se a matéria orgânica da resina por tratamento térmico em temperaturas entre 250 e 500 °C.
- Realiza-se o tratamento térmico do pó precursor resultante para cristalização e obtenção das fases adequadas.

As reações que ocorrem na síntese de pigmentos inorgânicos pelo método Pechini podem ser observadas na Figura 13.⁴³

A vantagem desta técnica é a dispersão, a nível molecular, dos componentes que os constituem, a partir de tratamento térmico em baixa temperatura da fase desejada com tamanho de partícula ultrafina, de alta pureza⁴⁴ e boa reprodutibilidade. A desvantagem do método Pechini é o seu alto custo para sínteses em escala industrial.

Figura 13 – Representação esquemática da síntese de pigmentos inorgânicos pelo método Pechini. Formação do citrato metálico (a) e do poliéster metálico (b)



Fonte: Maciel, A. P.; Longo, E.; Leite, E. R. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Química Nova**, v. 26, n. 6, nov./dez. 2003, p. 856.

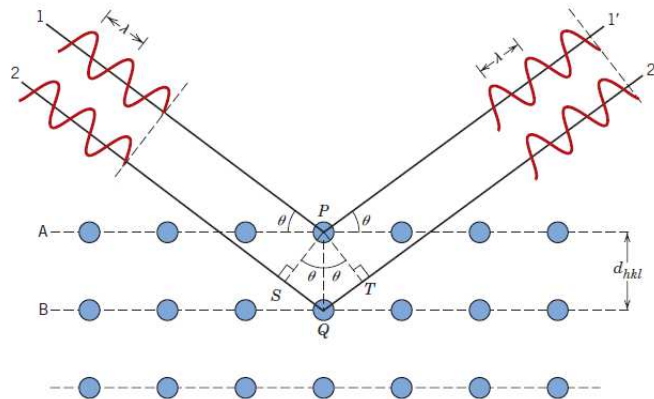
3.2 Difração de raios X

Os raios X são radiações eletromagnéticas de alta energia e de comprimentos de onda curtos, aproximadamente 0,5 - 2,5 Å (o comprimento de onda da luz visível é da ordem de 6000 Å).^{45, 46}

A partir dos raios X é possível obter as difrações de raios X de materiais cristalinos ou amorfos. O fenômeno de difração de raios X ocorre quando a radiação eletromagnética (raios X) incide sobre uma série de obstáculos regularmente espaçados que são capazes de dispersar a radiação e que possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda da radiação eletromagnética.^{17, 45-47}

A difração de raios X pode gerar informações importantes na área de pigmentos inorgânicos, como a identificação de materiais de fase única e identificação de múltiplas fases em misturas microcristalinas. Uma vez que os átomos estão dispostos periodicamente sobre uma rede, os raios dispersos por eles tem relações definidas de fases, e estas relações de fases são tais que a interferência destrutiva ocorre na maioria das direções de dispersão, mas em algumas direções ocorre interferência construtiva e os feixes difratados são formados (Figura 14). Os dois fundamentos essenciais para o fenômeno de difração são um movimento de onda capaz de uma interferência (raios X) e um conjunto de centros de dispersão dispostos periodicamente (os átomos do cristal).⁴⁵

Figura 14 – A geometria da interferência construtiva quando os raios incidentes (1 e 2) e difratados (1' e 2') fazem ângulos iguais, θ , com a rede de cristalina



Fonte: Adaptado de Callister Junior, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução.

Tradução da 7ª edição norte-americana. Rio de Janeiro: LTC, 2008. p. 50.

Nota: Q e P são os átomos em posições diferentes na rede cristalina.

Em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a lei de Bragg (Equação 3.1), estabelecendo que, para um feixe construtivo, ocorrerá a difração se a diferença de caminho dos planos cristalinos entre duas ondas difratadas for um número inteiro de comprimento de onda^{45,47,48}

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.1)$$

Onde λ é o comprimento de onda que incide sobre o cristal a um ângulo θ , chamado de ângulo de Bragg e que corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal (representado pelos índices de Miller: hkl), d é a distância entre os planos de átomos e n é a ordem de difração, como representado na Figura 14. Sendo que, o feixe incidente e difratado são sempre coplanares e o ângulo entre eles é sempre 2θ .

Para descrever a eficiência do espalhamento de um determinado átomo em uma dada direção, é utilizado o fator de espalhamento atômico (f), que é definido como a razão da amplitude da onda espalhada por um átomo e a amplitude da onda espalhada por um elétron.^{45,47}

Na maioria das estruturas cristalinas há mais de um tipo de átomo, e para chegar-se a uma expressão para a intensidade de um feixe difratado é necessário considerar todo o arranjo destes átomos na cela unitária. O fator de estrutura (F) representa a onda espalhada por todos os átomos da cela unitária e pode ser calculado a partir da somatória

de cada fator de dispersão atômica de um átomo relacionado com o plano cristalino e a posição em que se encontra na cela unitária e, portanto, pode-se calcular a intensidade de qualquer reflexão hkl .^{45,47}

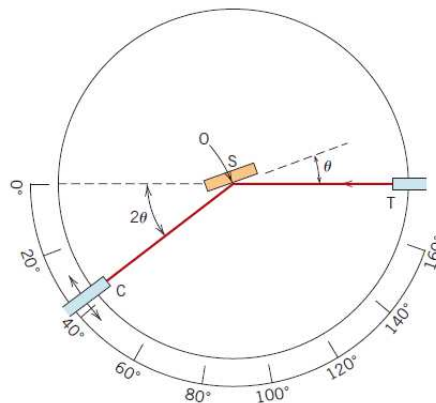
A intensidade dos raios X difratados por todos os átomos da cela unitária, de acordo com a lei de Bragg, é proporcional ao fator de estrutura ($|F|^2$)^{45,48} dado na Equação 3.2.

$$F_{hkl} = \sum_i^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (3.2)$$

Onde F_{hkl} é o fator de estrutura no plano hkl , N um átomo do plano hkl , f_n é o fator de dispersão atômica deste átomo e $(hu_n + kv_n + lw_n)$ representam os índices de Miller e as posições relativas do átomo N na cela unitária.

O instrumento tradicional de medidas destas intensidades é o difratômetro com análises pelo método do pó, no qual a captação do feixe difratado é feita por um detector que habilita a obtenção do ângulo 2θ . A Figura 15 representa a geometria Bragg-Brentano do difratômetro de raios X.

Figura 15 – Representação da geometria Bragg-Brentano do difratômetro de raios X. T = fonte de raios X; S = amostra; C = detector e O = eixo ao redor do qual giram a amostra e o detector



Fonte: Adaptado de Callister Junior, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. Tradução da 7ª edição norte-americana. Rio de Janeiro: LTC, 2008. p. 51.

As intensidades obtidas em ângulos 2θ , representadas pelos picos no difratogramas, correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar. Portanto, estes picos fornecem as intensidades, a posição angular ou distância interplanar e o perfil de cada composto cristalino permitindo assim, a sua identificação.⁴⁵

Com este método é possível calcular os parâmetros de cela unitária, avaliar o grau de

crystalinidade, bem como quantificar as fases presentes a partir das intensidades dos picos de difração. Mas, para isto, é necessário considerar os fatores que interferem no padrão de difração:^{49,50}

- O fator de polarização (fator de Lorentz) é causado pela passagem dos raios X na amostra, em que a onda incidente no cristal divide-se em duas direções devido à falta de paralelismo entre o feixe incidente e os planos de reflexão, provocando na onda difratada um decréscimo da intensidade em função do ângulo de incidência;
- O deslocamento da amostra devido à fuga do ponto focal da óptica do difratometro, provocando um deslocamento na posição dos picos e um alargamento assimétrico dos perfis;
- As partículas para esta análise devem possuir tamanhos menores que $10\ \mu\text{m}$, pois partículas grandes influenciam no grau de orientação preferencial e micro-absorção.
- A espessura da amostra deve ser suficiente para que o feixe de raios X possa interagir com a amostra sem atravessá-la;
- A amostra a ser analisada deve ter a superfície plana, sem rugosidades ou curvaturas, pois podem produzir desvios nas posições e alargamentos das reflexões;
- A transparência da amostra pode fazer com que os fótons incidentes de raios X penetrem muitas camadas abaixo da superfície da amostra a ser analisada;
- A orientação preferencial leva à alteração das intensidades relativas das reflexões, devido à tendência dos cristalitos apresentarem planos preferencialmente paralelos à superfície do porta-amostra.

3.2.1 Método de Rietveld

O método de Rietveld é um método de refinamento de estrutura cristalina que foi desenvolvido na década de 60 pelo holandês Hugo M. Rietveld, e utiliza dados da difração de raios X ou difração de nêutrons pelo método do pó. Este método permite, simultaneamente, realizar o refinamento da cela unitária, refinamento da estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial.⁵⁰

Estes parâmetros são refinados até que o padrão de difração calculado melhor se ajuste com o padrão de difração observado. E os valores calculados no final do refinamento

representam a estrutura cristalina real obtendo-se uma quantificação de fases, as micro-deformações e a densidade eletrônica. Para decidir o melhor ajuste é utilizado o método dos mínimos quadrados expresso na Equação 3.3.⁵⁰

$$S_y = \sum_i w_i (y_{obs} - y_{calc})^2 \quad (3.3)$$

Onde w_i ($1/\sqrt{y_{obs}}$) é a função peso, y_{obs} e y_{calc} são, respectivamente, a intensidade observada e a intensidade calculada no i° ponto.

A intensidade calculada (y_{calc}) destes pontos é dada pela Equação 3.4^{50,51} a seguir:

$$y_{calc} = \varphi_{rsi} + \sum_{\varphi} S \varphi \sum_{h\varphi} J_{h\varphi} L_{ph\varphi} |F_{h\varphi}|^2 G_{h\varphi i} a_{h\varphi i} P_{h\varphi i} + y_{bi} \quad (3.4)$$

Onde φ_{rs} é a correção da rugosidade superficial, S é o fator de escala, J_h é a multiplicidade, L_p é o fator de Lorentz-polarização, $|F|^2$ é o fator de estrutura de todos os parâmetros estruturais, G e a são, respectivamente, os valores das funções de perfil e da função de assimetria, P é a função para corrigir a orientação preferencial e Y_b é a intensidade da radiação de fundo (background), ambos calculados no i° ponto, na h° reflexão (pico de Bragg) e na fase φ .

Portanto, o método consiste em comparar as intensidades observadas com as calculadas, fazendo com que a soma do quadrado da diferença entre estas intensidades atinja um valor mínimo próximo a zero.

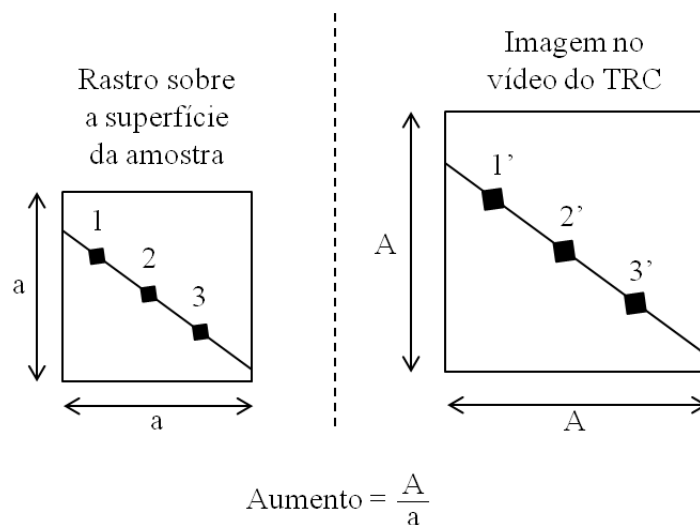
3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os microscópios ópticos estão limitados a um aumento máximo de 2000 vezes. Esta limitação está estabelecido pelos efeitos de difração devido ao comprimento de onda da radiação incidente (luz visível). Para aumentar a resolução pode-se utilizar uma radiação com comprimento de onda menor que a luz visível como fonte de iluminação do objeto. Neste contexto, o microscópio eletrônico de varredura (MEV) é utilizado com um feixe de elétrons de comprimento de onda extremamente curto de radiação.⁵²

O MEV é indicado para o estudo da superfície, ou próximo à superfície (morfologia e topografia) e tamanho das estruturas (cristalografia) que compõem o material,⁵³ podendo obter-se imagens (fotomicrografias) tridimensionais com um aumento entre 10 e 100.000x.^{54, 55}

As imagens do MEV são construídas, ponto a ponto, a partir de um feixe de elétrons de alta energia focalizado em um ponto da amostra o que resulta na emissão de elétrons com grande espalhamento de energia. Esses elétrons são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico que é utilizado para fornecer a magnitude da intensidade de um feixe de elétrons num tubo de raios catódicos (TRC). Portanto, a imagem completa é construída quando o feixe de elétrons varre a área da superfície da amostra enquanto o feixe de elétrons num tubo de raios catódicos é varrido sincronicamente sobre um rastro geometricamente similar. O aumento da resolução é a relação entre o comprimento da linha de varredura sobre a amostra e o comprimento da linha de varredura sobre o TRC, ou seja, quanto maior o aumento, menor a área varrida.⁵²⁻⁵⁵ Esta relação de aumento no MEV é mostrado na Figura 16.

Figura 16 – Relação de aumento no MEV



Fonte: Adaptado de Kestenbach, H. J.; Botta Filho, W. J. **Microscopia eletrônica: transmissão e varredura**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1994, p. 19.

Quando o feixe primário incide, penetra e interage com a amostra, uma série de radiações são emitidas: elétrons retroespalhados, elétrons secundários, elétrons Auger, etc. Para serem detectados e gerar a imagem, estas radiações resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e, em seguida, atingirem o detector. A profundidade máxima de detecção, ou seja, a resolução espacial, depende da energia com que radiações atingem o detector ou são capturadas pelo mesmo. E, para gerar a fotomicrografia é mais comum utilizar detectores de elétrons retroespalhados

(ERE) e/ou de elétrons secundários (ES), sendo os ERE (>50 eV) de maior energia que os ES (<50 eV).⁵²

Os ES podem ser emitidos devido ao espalhamento elástico (mantém a energia da radiação incidente), a espalhamento inelásticos (menor energia da radiação incidente) ou transições interbandas.⁵⁵ Os ES são formados pela excitação de elétrons fracamente ligados ao núcleo e por interações inelásticas sendo definidos somente com base em sua energia cinética devido a baixa energia de emissão (<10 eV). Assim, os ES permitem obter uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) com melhor resolução do que a imagem do ERE. Já o ERE é utilizado para obter uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra).^{52,55}

Juntamente com MEV é possível acoplar a microanálise de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS).

A EDS é baseada na medida da energia de raios X, característicos do número atômico de cada elemento químico, que são emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons.⁵²⁻⁵⁵ A partir da EDS é possível obter informações sobre a composição elementar e obter um mapeamento composicional da amostra.

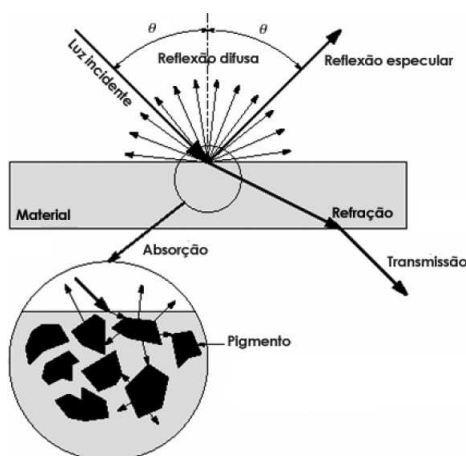
3.4 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Visível

Quando a radiação eletromagnética na região do visível (380 - 780 nm) interage com um material, pode ocorrer a absorção, a reflexão, a transmissão ou o espalhamento desta radiação pelos átomos, moléculas ou íons. No caso da absorção, alguns elétrons em seu estado de menor energia (estado fundamental) sofrem uma transição para um estado de maior energia (estado excitado) e, ao retornarem para o estado de menor energia ocorre emissão de radiação eletromagnética.¹⁴ A diferença entre estes estados é conhecido como nível energético e é o que controla os comprimentos de onda absorvidos e, portanto, as cores originadas por um material.

Para a determinação da cor de materiais amorfos ou cristalinos (neste caso, os pigmentos inorgânicos), é recomendado a técnica de espectroscopia de reflectância na região do visível pois, a partir das radiações eletromagnéticas não absorvidas e, sim, refletidas com comprimentos de onda característico do pigmento, fornece a cor do mesmo. Por exemplo, um pigmento verde refletirá o verde e irá absorver o púrpura (faixa do espectro vermelho mais o azul).^{12,15}

A partir desta técnica é possível analisar a radiação eletromagnética refletida por uma amostra sólida e opaca, podendo ser especular ou difusa. A reflexão especular ocorre quando a radiação sofre pequena penetração e grande absorção no material e, a reflexão difusa ocorre em todas as direções da superfície em decorrência da menor quantidade de absorção e maior penetração da radiação incidente^{12,15} (Figura 17). Os espectrofotômetros utilizam a reflexão difusa para análise da cor dos pigmentos, porque nestes materiais há muitas superfícies orientadas aleatoriamente ocorrendo reflexão em diferentes direções.⁵⁶ Estas reflexões difusas são subdivididas em intervalos de comprimentos de ondas e é realizada a leitura da intensidade relativa correspondente a cada um deste intervalos permitindo, assim, a obtenção do espectro correspondente à reflexão proveniente do sólido.¹³

Figura 17 – Representação esquemática das diferentes interações da luz com a matéria



Fonte: Costa, M. G. C. da. **Valorização de resíduos industriais na formulação de produtos e pigmentos cerâmicos**. 2009. 206 f. Tese (Doutorado em ciência e engenharia de materiais). Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2009, p. 20.

3.5 Espectroscopia Mössbauer

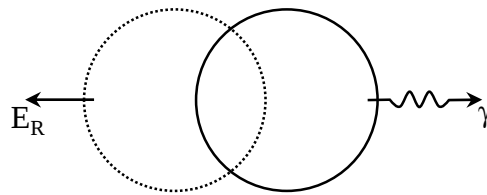
A técnica de espectroscopia Mössbauer é baseada no fenômeno da emissão e absorção ressonante de raios gama (γ) que correspondem à transição entre os estados nucleares excitado ao fundamental para determinar as propriedades química, estrutural e magnética, principalmente, do átomo de ferro incorporado em uma estrutura.^{57,58}

Essencialmente, o processo ressonante é obtido na emissão da radiação γ por um núcleo excitado e na absorção dessa radiação por um outro núcleo idêntico no estado fundamental com a conservação da energia e do momento.

A energia de transição, E_0 , característica de um núcleo no estado excitado, E_2 , que

decai para o estado fundamental, E_1 , é relacionada na Equação 3.5. Este tipo de transição emite radiação γ com energia E_γ e, simultaneamente, ocorre recuo do núcleo com energia E_R (Figura 18). A energia de recuo é dada na Equação 3.6.⁵⁸⁻⁶⁰ Assim sendo, a energia do raio γ , emitido por um núcleo excitado, será inferior à E_0 conforme a Equação 3.7. Porém, devido a perda de energia pela E_R , a radiação γ não poderá ser absorvida pelo núcleo de outro isótopo, uma vez que necessitará de uma energia igual a $E_0 + E_R$ sendo E_R , neste caso, a energia necessária para conservar o momento, impedindo desta forma a ressonância.^{59,61}

Figura 18 – Um núcleo excitado emite um raio γ e recua simultaneamente



Fonte: Ribeiro, T. M. H. **Caracterizaçãoo de um minério de cobre do Rio Grande do Sul por espectroscopia Mössbauer e análise química**. 1980, 67 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 1980, p. 6.

$$E_0 = E_2 - E_1 \quad (3.5)$$

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2M \cdot c^2} \quad (3.6)$$

Onde M é a massa do núcleo e c é a velocidade da luz.

$$E_\gamma = E_0 - E_R \quad (3.7)$$

Em 1958, Rudolf Ludwig Mössbauer⁶² comprovou que os núcleos poderiam emitir ou absorver radiação γ , sem recuo, desde que incorporados numa matriz sólida. Isto porque um átomo de um sólido não pode sofrer um recuo independentemente dos outros átomos por causa da quantização dos modos de vibração da rede cristalina e pelos movimentos dos átomos estarem fortemente associados às suas interações com os átomos vizinhos na rede; assim, de maneira simplista, o momento associado ao recuo deve ser absorvido pelo cristal como um todo. Neste caso, porém, a massa da Equação 3.6 deve ser substituída pela do cristal, que é tão maior que a massa do átomo que a energia de recuo se torna desprezível. O fóton emitido, portanto, tem energia E_0 e pode ser absorvido sem recuo por outro núcleo que se encontre na mesma situação.^{58,60}

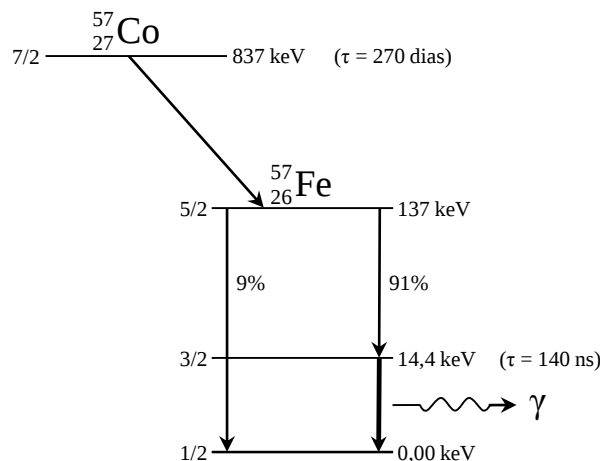
Estes núcleos, estando em uma matriz sólida, possibilitam a redução da energia de recuo à taxas menores que a energia de vibração da rede, ou seja, nenhuma mudança de estado é observada nestes núcleos, resultando num aumento da probabilidade de emissão da radiação γ . No caso da energia de recuo ser maior que a energia de ligação dos átomos, haverá remoção dos átomos na sua posição na rede não ocorrendo captura ressonante e se a energia de recuo for menor que a energia de ligação, porém maior que a energia de vibração da rede, o átomo permanecerá em sua posição dissipando esta energia com uma ampliação térmica.⁵⁸

Portanto, o fenômeno de emissão ou absorção ressonante de raios γ sem perda de energia ocasionada pelo recuo do núcleo e sem ampliação térmica é conhecido como efeito Mössbauer.^{58,59}

O efeito Mössbauer pode ser detectado em um total de 88 transições de raios γ em 72 isótopos de 42 elementos diferentes⁵⁸ como, por exemplo, os núclídeos ^{57}Fe , ^{61}Ge , ^{119}Ir , ^{139}La e ^{197}Au .⁶³ Porém, na espectroscopia Mössbauer, o mais utilizado é o isótopo ^{57}Fe , devido a baixa energia de radiação γ , para o estudo de estruturas cristalinas contendo ferro em suas composições. Esta baixa energia de radiação provém do núclídeo $^{57}_{27}\text{Co}$, que por processo de captura de elétrons (Equação 3.8), decai para o $^{57}_{26}\text{Fe}$ emitindo três fótons γ com energias de 137; 122,6 e 14,4 keV (Figura 19), sendo utilizada a radiação de 14,4 keV na espectroscopia Mössbauer.



Figura 19 – Esquema de decaimento radioativo do $^{57}_{27}\text{Co}$ para o $^{57}_{26}\text{Fe}$, indicando o tempo de meia vida e a energia em cada estado

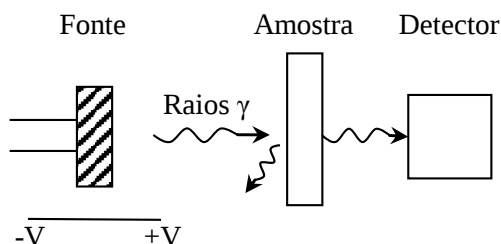


Fonte: Frauenfelder, H. **The Mössbauer effect**. New York: W. A. Benjamin, Inc., 1962, pág.52.

A análise de espectroscopia Mössbauer consiste de uma fonte emissora de raios γ , da

amostra e de um detector. A Figura 20 mostra um espectrômetro de Mössbauer, na qual é possível verificar que a fonte movimenta-se com velocidade constante que se aproxima (+V) e que se afasta (-V) da amostra. Isto é essencial pois, pelo efeito Doppler, ocorrerá aumento ou diminuição da energia dos raios γ incidentes sobre a amostra que pode, ou não, absorver esta radiação^{18,57,58} que será medida pelo detector.

Figura 20 – Geometria do espectrômetro de Mössbauer



Fonte: WEST, A. R. **Basic solid state chemistry**. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1999, pg. 201.

3.5.1 Interações hiperfinas

Vários tipos de informações podem ser obtidas pela espectroscopia Mössbauer. As mais importantes são as interações hiperfinas (interações entre elétrons e núcleo) que podem modificar os níveis de energia nos núcleos da amostra pelo ambiente como, por exemplo, o deslocamento isomérico ou químico (IS), o desdobramento quadrupolar (ΔE_q) e o campo magnético hiperfino (B_{HF}). A partir destas interações é possível determinar, por exemplo, as cargas eletrônicas e distribuição de spin, magnetização e momentos nucleares elétricos e magnéticos, caráter iônico ou covalente, configuração eletrônica, parâmetros cristalinos, mecanismos de ordenamento e transições magnéticas e cristalográficas e estruturas de spin.^{18,58,64}

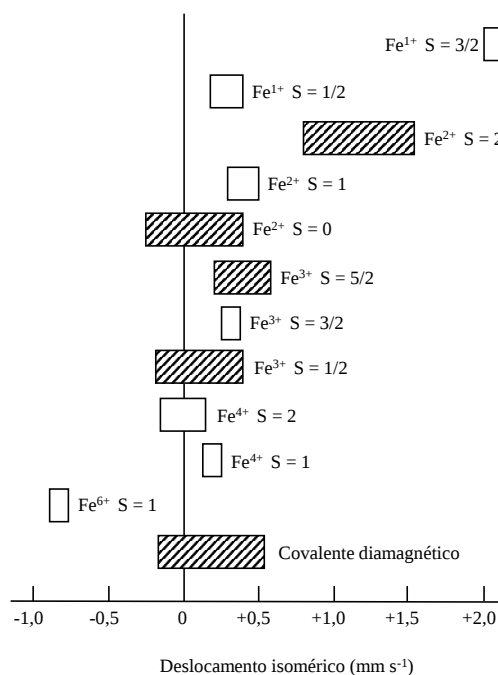
3.5.1.1 Deslocamento isomérico, IS

O δ surge da modificação dos níveis energéticos nucleares alterados pela distribuição da densidade eletrônica na camada s . As interações coulômbicas e a densidade eletrônica dos elétrons da camada s sofrem alterações por efeitos de blindagem dos elétrons da camada d , por covalência e pela ligação química, ou seja, quanto menor a quantidade de elétrons na camada d , menor a blindagem, e por consequência, maior será o potencial coulômbico atrativo entre os elétrons da camada s com o núcleo, aumentando a densidade de carga eletrônica no núcleo. Um deslocamento isomérico positivo indica um aumento de densidade eletrônica s no núcleo, e um deslocamento negativo indica um decréscimo

na densidade eletrônica s . Portanto, o deslocamento isomérico é observado com a mudança do raio nuclear e pelos diferentes ambientes químicos ao redor do núcleo (estado de oxidação).⁵⁸

Um resumo, apresentado na Figura 21, mostra a gama de deslocamentos observados para cada estado de oxidação ou configuração eletrônica em complexos contendo ferro.

Figura 21 – Representação aproximada das faixas de deslocamento isomérico encontrados em complexos de ferro



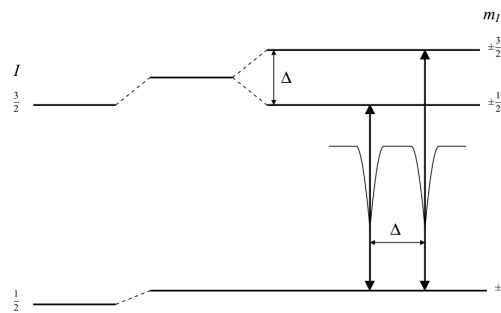
Fonte: Greenwood, N. N.; Gibb, T. C. **Mössbauer spectroscopy**. London: Chapman and Hall Lt, 1971, p. 91.

3.5.1.2 Desdobramento quadrupolar, ΔE_q

O momento de quadrupolo nuclear distribui as cargas nucleares de forma assimétrica tornando o núcleo com diferentes formas em comparação a hipótese da esfericidade do núcleo. Tais núcleos, devido a distribuição assimétrica de cargas elétricas, interagem com os gradientes de campo elétrico presentes ao redor do núcleo (ambiente químico) ocasionando a degenerescência do nível nuclear excitado, ou seja, ocorre a formação de dois subníveis resultando em duas transições permitidas com o estado fundamental. Este fenômeno é conhecido como desdobramento quadrupolar que, no caso ^{57}Fe , ocorre no primeiro nível excitado $I = 3/2$ formando dois subníveis com número quântico spin do nuclear magnético (m_I iguais a $\pm 1/2$ e $\pm 3/2$). A Figura 22 mostra as duas transições permitidas e o espectro Mössbauer característico do ΔE_q .^{57,58}

Os gradientes de campo elétrico originam-se pelos elétrons distribuídos assimetricamente em orbitais não ocupados completamente e por cargas atuando sobre os íons vizinhos dispersos assimetricamente. Estes interferentes de desdobramento dos níveis são analisados para distinguir diferentes simetrias ao redor do átomo de ferro em diferentes estruturas cristalinas, ou seja, o ΔE_q é sensível à estrutura local e ao estado de oxidação do ferro.^{18,57,58} Em simetria cúbica, o gradiente de campo elétrico é nulo e, portanto, não ocorre ΔE_q .^{58,65}

Figura 22 – Efeito sobre os níveis de energia nuclear para a transição $1/2 \rightarrow 3/2$, como no ^{57}Fe , para uma distribuição de carga assimétrica e a magnitude do desdobramento quadrupolar Δ

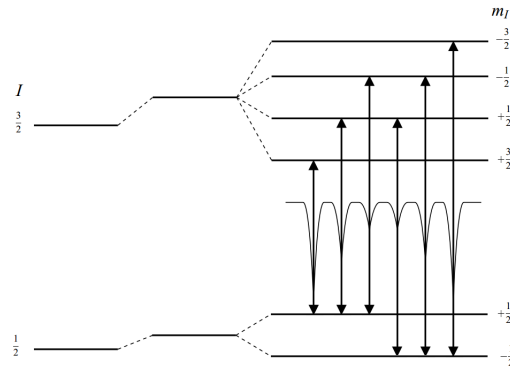


Fonte: Bland, J. **Mössbauer spectroscopy and magnetometry study of magnetic multilayers and oxides**. 2012, 128 p. Tese (Doutorado de Filosofia em Física) University of Liverpool, Liverpool, 2002, p. 12.

3.5.1.3 Campo magnético hiperfino, B_{HF}

Núcleos com um momento de dipolo magnético (número quântico do spin nuclear, I , maior que zero) e que interagem com um campo magnético com origem dos próprios compostos (ferro-, antiferro- e paramagnético) ou por uma campo magnético aplicado externamente apresentarão desdobramento dos níveis de energia do núcleo em $2I + 1$ subníveis (efeito Zeeman - desdobramento das linhas espectrais de um átomo por ação de um campo magnético externo).⁶⁰ No experimento Mössbauer de ^{57}Fe , ocorre desdobramento, na ausência de ΔE_q , do estado fundamental, $I = 1/2$, em dois subníveis $m_I = +1/2$ e $-1/2$, e do estado excitado, $I = 3/2$, em quatro subníveis $m_I = +3/2, +1/2; -1/2$ e $-3/2$, resultando em seis subníveis (Figura 23).^{18,57,58,65}

Figura 23 – O efeito do desdobramento magnético nos níveis nucleares de energia na ausência de desdobramento de quadrupolo. A magnitude do desdobramento é proporcional ao campo magnético total no núcleo



Fonte: Bland, J. **Mössbauer spectroscopy and magnetometry study of magnetic multilayers and oxides**. 2012, 128 p. Tese (Doutorado de Filosofia em Física) University of Liverpool, Liverpool, 2002, p. 12.

Nos casos em que dois ou mais sítios magnéticos distintos (núcleos com parâmetros hiperfinos distintos), o espectro de Mössbauer fornecerá o campo interno para cada sítio individual, considerando que a magnetização e o espectro total é decorrente do efeito médio destes sítios, sendo possível confirmar o ordenamento magnético presente e o estado de oxidação do átomo de ferro.⁵⁸

Além destas três interações hiperfinas descritas anteriormente, na espectroscopia Mössbauer é importante considerar os parâmetros relacionados à largura a meia altura e a área relativa dos picos apresentados nos espectros. A largura a meia altura (Γ) pode aumentar devido a efeitos relacionados ao equipamento (problemas vibracionais, geométricos, térmicos e eletrônicos) e à amostra (espessura, proximidade da fonte). E, a partir da área relativa, é possível obter as frações relativas relacionadas a diferentes sítios absorvedores presentes na amostra.⁵⁸

4 Delimitação do problema e hipóteses

O LaAlO_3 não apresenta absorção na região do visível, acima de 380 nm, porém, quando se tem a adição de dopantes, como Fe^{3+} , os pós resultantes podem apresentar bandas de absorção na região do visível. A adição de diferentes percentagens (em mol) do cromóforo Fe^{3+} provocará alterações na rede cristalina e, portanto, alterações nas interações entre o íon cromóforo e seus ligantes resultando em distintas colorações nos sistemas resultantes.

A partir da adição de ferro no sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ será possível analisar se a estrutura cristalina formada após os tratamentos térmicos apresentará a reação substitucional entre os íons de ferro e de alumínio nas posições B da perovskita do tipo ABO_3 em dois distintos métodos de síntese: RES e MPM.

Em sínteses utilizando o MPM espera-se obter pigmentos com colorações mais evidentes do que as obtidas por RES devido a possível formação de estruturas cristalinas de única fase. E, de acordo com as estruturas cristalinas, será possível avaliar a formação da perovskita em possíveis sistemas cristalinos como o romboédrico, cúbico ou ortorrômbico devido às alterações e distorções estruturais na rede da perovskita. E, nesses sistemas cristalinos, será possível avaliar se os íons de ferro e de alumínio ocuparão a posição B, ou seja, o sítio octaédrico da perovskita. Porém, há possibilidades de que a reação não seja totalmente substitucional, resultando em reações intersticiais desses íons na rede do sistema ABO_3 e em diferentes propriedades, como diferentes colorações.

5 Objetivos

5.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi sintetizar, caracterizar e avaliar a aplicação dos pigmentos cerâmicos no sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

5.2 Objetivos específicos

Com o propósito dos objetivos gerais, foram definidos os objetivos específicos, descritos a seguir:

- Sintetizar os pigmentos por reação no estado sólido (RES) e pelo método Pechini modificado (MPM);
- Avaliar as estruturas cristalinas dos pigmentos;
- Avaliar a estabilidade e aplicabilidade dos pigmentos com a esmaltação em peças cerâmicas;

6 Parte experimental

6.1 Materiais

A Tabela 6 mostra os reagentes utilizados nas sínteses pelo método Pechini modificado (MPM) e por reação no estado sólido (RES) para o sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Tabela 6 – Relação de reagentes utilizados nas sínteses por RES e pelo MPM dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Reagente	Fornecedor	Grau de pureza (%)
Nitrato de lantânio III hexahidratado - $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	Sigma-Aldrich	99,00
Nitrato de alumínio III nonahidratado - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$	Vetec	98,00
Nitrato de ferro III nonahidratado - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$	Vetec	98,00
Ácido cítrico - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Vetec	99,50
Etilenoglicol - $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Dinâmica	99,50
Óxido de lantânio III - La_2O_3	Vetec	99,99
Óxido de alumínio III - Al_2O_3	Alcoa	98,50
Óxido de ferro III - Fe_2O_3	Vetec	98,00

Fonte: O autor.

No processo de esmaltação foram utilizados os reagentes listados na Tabela 7.

Tabela 7 – Relação de reagentes utilizados nas esmaltações dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES e pelo MPM

Reagente	Fornecedor	Grau de pureza (%)
Frita de baixa temperatura (FBT)	-	*
Frita transparente (FT)	-	*
Caulim	Costalco	*
Carboximetilcelulose (CMC)	Synth	-
Tripolifosfato de sódio (TPF)	-	*

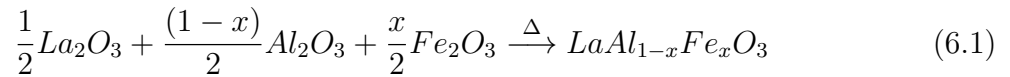
Fonte: O autor.

Nota: * grau comercial.

6.2 Procedimentos

6.2.1 Síntese dos pigmentos

As amostras do composto $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, aqui estudadas, foram produzidas pelo método de RES e pelo MPM. A síntese deste sistema teve como base, para ambos os métodos, a equação química:



Em que $x = 0,00; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80; 0,90$ e $1,00$ para a síntese pelo MPM e $x = 0,00; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80$ e $1,00$ para a síntese por RES.

As Tabelas 8 e 9 mostram as quantidades dos sais e dos óxidos metálicos utilizados na preparação dos compostos sintetizados pelo MPM e por RES, respectivamente.

Tabela 8 – Massas dos sais metálicos utilizados nas sínteses pelo MPM das amostras $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ para obtenção de 1,0000 g de cada composto, incluindo a massa de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e o volume de $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$

$\text{LaAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$	Amostra	Reagentes (g)				
		$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (mL)
$x = 0,00$	LaAl-MPM	2,0245	1,7539	-	7,8607	8,30
$x = 0,10$	LaAlFe1-MPM	1,9975	1,5575	0,1864	7,7560	8,20
$x = 0,20$	LaAlFe2-MPM	1,9713	1,3662	0,3678	7,6541	8,10
$x = 0,30$	LaAlFe3-MPM	1,9457	1,1800	0,5446	7,5548	8,00
$x = 0,40$	LaAlFe4-MPM	1,9208	0,9984	0,7168	7,4581	7,90
$x = 0,50$	LaAlFe5-MPM	1,8965	0,8215	0,8847	7,3638	7,80
$x = 0,60$	LaAlFe6-MPM	1,8729	0,6490	1,0484	7,2719	7,70
$x = 0,70$	LaAlFe7-MPM	1,8498	0,4808	1,2081	1,1822	7,61
$x = 0,80$	LaAlFe8-MPM	1,8272	0,3166	1,3638	7,0947	7,50
$x = 0,90$	LaAlFe9-MPM	1,8052	0,1564	1,5159	7,0094	7,40
$x = 1,00$	LaFe-MPM	1,7838	-	1,6643	6,9260	7,30

Fonte: O autor.

Tabela 9 – Massas dos óxidos metálicos utilizados nas sínteses por RES das amostras $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ para obtenção de 1,0000 g de cada composto

$\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	Amostra	Reagentes (g)		
		La_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3
$x = 0,00$	LaAl-RES	0,7616	0,2384	-
$x = 0,20$	LaAlFe2-RES	0,7416	0,1857	0,0727
$x = 0,40$	LaAlFe4-RES	0,7226	0,1357	0,1417
$x = 0,60$	LaAlFe6-RES	0,7046	0,0882	0,2072
$x = 0,80$	LaAlFe8-RES	0,6874	0,0430	0,2695
$x = 1,00$	LaFe-RES	0,6711	-	0,3289

Fonte: O autor.

6.2.1.1 Síntese dos pigmentos pelo MPM

A preparação da resina com íons metálicos foi iniciada com a dissolução do ácido cítrico em água destilada a 100 °C. Posteriormente, foram adicionados os sais de lantânio, de alumínio e de ferro ou manganês e o etilenoglicol, respectivamente, com intervalo de 5 minutos entre cada reagente. O etilenoglicol foi adicionado gota a gota, elevando-se a temperatura de a 150 °C, permanecendo por aproximadamente 90 minutos. A razão molar de ácido cítrico para cada mol de íon metálico foi de 2:1 e a de etilenoglicol foi de 8:1. Após este período foi obtido o polímero com íons metálicos (resina). O tratamento térmico da resina foi realizado, em duas etapas, com atmosfera de ar estático em um forno do tipo mufla a 400 °C durante 120 minutos e a 500 °C por 150 minutos com moagem, em almofariz de ágata, entre as etapas. Este processo foi necessário para eliminar a matéria orgânica.

Com as misturas em pó, foram formadas pastilhas prensadas uniaxialmente com 15 MPa. Após a prensagem dos materiais, as pastilhas foram submetidas a um tratamento térmico de 910 °C por 240 minutos em cadinhos de platina, em forno tubular horizontal com atmosfera de ar estático. A taxa de aquecimento foi de 5 °C por minuto. Posteriormente, os materiais foram resfriados até temperatura ambiente, moídos em almofariz de ágata e desaglomeradas em peneira de abertura de 45 μm (325 mesh).

Para determinar esta rota de tratamento térmico, levou-se em consideração o tratamento térmico utilizado em trabalhos científicos para sintetizar o LaAlO_3 ⁶⁶ e o LaFeO_3 ⁶⁷ pois, em ambos, estruturas cristalinas de única fase foram obtidas com tratamento térmico a 900 °C.

6.2.1.2 Síntese dos pigmentos por RES

Os reagentes, La_2O_3 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 foram misturados e homogeneizados, em razão estequiométrica e em diferentes porcentagens, com adição de álcool isopropílico em jarros de polipropileno e bolas de zircônia estabilizadas com ítria, com tempo de moagem de 3 horas. As amostras obtidas foram secas em estufa a 100 °C por 2 horas.

Com as misturas em pó, foram formadas pastilhas prensadas uniaxialmente com 15 MPa. Após a prensagem dos materiais, as pastilhas foram submetidas a um tratamento térmico de 1400 °C por 240 minutos em cadinhos de platina, em forno tipo mufla com atmosfera de ar estático. A taxa de aquecimento foi de 5 °C por minuto. Posteriormente, os materiais foram resfriados até temperatura ambiente, moídos em almofariz de ágata e

desaglomeradas em peneira de abertura de 45 μm (325 mesh).

Para determinar esta rota de tratamento térmico, levou-se em consideração o tratamento térmico utilizado para sintetizar o LaAlO_3 (1300 a 1400 °C por 2 horas).⁶⁸ E, apesar da literatura reportar tratamentos térmicos de 1000 a 1200 °C por 16,⁶⁹ 27⁷⁰ e 48 h⁷¹ para o LaFeO_3 , foi escolhido a utilização de 1400 °C para padronizar os tratamentos térmicos.

6.2.2 Preparação dos esmaltes

O esmalte base foi obtido a partir da seguinte relação: 92% da frita (frita de baixa temperatura ou frita transparente), 8% de caulim, 50% de água destilada, 0,15% de CMC e 0,10% de TPF.⁷² Esse esmalte foi misturado e homogeneizado com adição de água em jarros de polipropileno e bolas de zircônia estabilizadas com ítria, com tempo de moagem de 30 minutos. A mistura obtida foi seca em estufa a 100 °C por 2 horas. O pó resultante foi desaglomerado em peneira de abertura de 75 μm (200 mesh). Nesse esmalte base, o caulim foi utilizado como agente suspensor da barbotina de esmalte, o CMC como aditivo que, em solução aquosa aumenta a viscosidade e melhora as propriedades ligantes da suspensão e o TPF como agente defloculante.

Os esmaltes pigmentados foram preparados com a adição, mistura e homogeneização de 5% de pigmento com 95% de esmalte base e 50% de água destilada em jarros de polipropileno e bolas de zircônia estabilizadas com ítria, com tempo de moagem de 30 minutos. A aplicação dos esmaltes base e pigmentados foi realizada com o auxílio de um aplicador manual binil ajustável (Servitech) sobre suportes cerâmicos. A espessura da camada dos esmaltes aplicados foi de 1,0 mm. Os esmaltes pigmentados foram submetidos à queima em forno do tipo mufla por 20 minutos à temperatura de 810 °C para os esmaltes preparados com FBT e de 1050 °C para os esmaltes preparados com FT.

6.2.3 Caracterização estrutural por DRX

As fases cristalinas dos pós obtidos após tratamento térmico foram caracterizadas pela técnica de difratometria de raios X em um difratômetro XRD-6000 (Shimadzu), alocado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da UEPG. As análises foram realizadas em amostras na forma de pó, sendo as leituras efetuadas no intervalo de $3^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$, com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operando-se a 40 kV e 30 mA e varredura contínua a $2,00^\circ$ por minuto. As fendas de divergência e espalhamento

utilizadas foram de 1,00° e a fenda de recebimento de 0,30 mm.

Para a análise estrutural das fases cristalinas com o auxílio do método de Rietveld, os difratogramas foram obtidos com características semelhantes, porém com leituras efetuadas com tempo de contagem de 10 segundos por passo de 0,02° e fenda de recebimento de 0,15 mm.

6.2.4 Refinamento estrutural pelo método de Rietveld

Os parâmetros como a análise de micro-estrutura, grupo espacial, parâmetros de cela unitária, número de fórmulas por cela unitária, posições atômicas, tamanho de partícula, micro-deformação, deslocamento de amostra e assimetria foram refinados pelo método de Rietveld até não variarem mais. Isto ocorreu quando a função de convergência alcançou seu valor mínimo, que foi indicado pelos parâmetros relacionados nas Equações 6.2 a 6.5.

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_i)^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (6.2)$$

Onde R_{wp} (R ponderado) é o índice que relaciona a função minimização e indica se o refinamento analisado está convergindo, sendo w_i o peso atribuído ao i° ponto durante o refinamento ($w_i = \frac{1}{y_{io}}$).

O valor estatisticamente esperado, R_e , para o R_{wp} é dado por:

$$R_e = 100 \sqrt{\frac{N - P}{\sum w_i (y_{io})^2}} \quad (6.3)$$

Onde N o número de pontos efetivamente sendo utilizados no refinamento e P o número de parâmetros refinados.

A qualidade de ajuste ou de refinamento, S (S), compara o valor obtido de R_{wp} com o de R_e , ou seja

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (6.4)$$

Estes índices estão relacionados somente com o perfil do difratograma de raios X. Para avaliar a qualidade da estrutura cristalina proposta pelo refinamento, deve-se utilizar o índice de Bragg, R_B , dado pela Equação 6.5.

$$R_B = \frac{\sum |I_k(obs) - I_k(calc)|}{\sum I_k(obs)} \quad (6.5)$$

Onde I_k é a intensidade integrada da k° reflexão de Bragg, observada e calculada, que relaciona a estrutura cristalina com os tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos.

6.2.5 Caracterização por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Visível

Para a determinação das propriedades ópticas dos pigmentos e dos esmaltes foi utilizada a técnica de reflectância difusa no espectrofotômetro Cary[®] 50 Conc UV-Vis (Varian, Inc.) alocado no C-LABMU da UEPG e equipado com uma sonda de reflectância difusa Barrelin[™] (Harrick Scientific, Inc.). As leituras foram realizadas, em triplicatas, na faixa de 830 a 360 nm, com intervalo de 1 nm, utilizando-se iluminante padrão CIE D65 (luz do dia) e com observador padrão de 10°. As coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* foram obtidas com o programa Varian Color. Foi utilizado para calibração, ajuste do grau de brancura e como base para os cálculos dos valores L*, a* e b* o padrão de reflectância difusa Spectralon[®] padrão USRS-99-010 e número AS-01158-060 (Labsphere).

A partir do gráfico de reflectância por comprimento de onda foi possível obter o valor de energia do intervalo entre bandas. O valor do E_g foi calculado segundo as Equações 6.6 e 6.7:⁷³

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (6.6)$$

Onde E é a energia (eV), h é a constante de Planck ($4,13563935 \cdot 10^{-15}$ eV.s), c é a velocidade da luz ($2,997925 \cdot 10^8$ m.s⁻¹) e λ é o comprimento de onda (m).

$$A = \left(\ln \left(\frac{R_{max} - R_{min}}{R - R_{min}} \right) \right)^2 \quad (6.7)$$

Onde $\ln$ é o logaritmo neperiano, R_{max} e R_{min} são, respectivamente, os valores de reflectância máximo e mínimo (%). R são os valores de reflectância.

Um exemplo de cálculo para o valor do E_g para o LaAlO_3 , sintetizado pelo MPM, pode ser observado no Apêndice A. A mesma base de cálculo foi adotada para obter-se os valores do E_g para os demais sistemas.

6.2.6 Caracterização morfológica por MEV

Para efetuar a análise das propriedades morfológicas das superfícies das amostras foi utilizado o MEV por efeito de campo (FEG) da Tescan a.s. (MIRA3 LM) acoplado com a EDS (análise composicional), alocado no C-LABMU da UEPG. As amostras foram metalizadas com uma camada de 3 nm de espessura de ouro/paládio. Foi utilizado uma tensão de aceleração de elétrons de 15 kV e ampliação das imagens em 10 e 50 kx para as amostras sintetizadas por RES e pelo MPM, respectivamente.

A partir das fotomicrografias obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura foi possível determinar o tamanho médio das partículas pelo programa de computador Mira^{TC} do FEG.

6.2.7 Espectroscopia Mössbauer

A análise das interações hiperfinas dos pigmentos sintetizados pelo MPM das amostras $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ foi realizada a partir da espectroscopia Mössbauer ^{57}Fe com geometria de transmissão. Essas amostras foram acondicionadas em pastilhas de acrílico (porta amostra) e dispersas em sacarose. As medidas foram realizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul com as amostras à temperatura ambiente e usando uma fonte de ^{57}Co dissolvido em uma matriz de ródio, acoplada a um sistema de aceleração periódica e modo constante de onda triangular. Os ajustes dos espectros de Mössbauer foram corrigidos com base nas discretas linhas Gaussianas para cada sítio hiperfino, obtendo-se os valores de deslocamento isomérico relacionados ao ferro metálico puro.

Esses espectros de Mössbauer foram analisados pelo programa Btallwin, desenvolvido pelo grupo de espectroscopia Mössbauer da UFRGS e disponibilizado pelo Prof. Dr. José Flávio Marcelino Borges do Departamento de Física da UEPG.

7 Resultados e discussão

7.1 Caracterização estrutural por DRX

Um pigmento inorgânico deve apresentar características químicas, físicas e ópticas otimizadas para que sua reprodutibilidade e aceitação na indústria cerâmica torne-se efetiva. Dentro destes conceitos, a presença de uma única estrutura ou fase cristalina é essencial para obter-se pigmentos inorgânicos de alta qualidade, e isto se deve ao fato de que pigmentos de múltiplas fases são de difícil reprodutibilidade da sua formulação. A partir desse conceito, a técnica de DRX é de suma importância para analisar qualitativamente as estruturas cristalinas formadas em um pigmento inorgânico.

Portanto, foi realizado inicialmente um estudo qualitativo por DRX dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM e por RES para analisar as fases formadas.

Os dados cristalográficos iniciais para os estudos das fases cristalinas dos pigmentos estudados nesse trabalho foram coletados a partir da literatura publicada para perovskitas de composições LaAlO_3 e LaFeO_3 . Estas duas composições foram escolhidas por serem os extremos das composições do sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, ou seja, quando $x = 0,00$ a composição do pigmento é LaAlO_3 , e quando $x = 1,00$ a composição é LaFeO_3 . Portanto, em teoria, para as demais composições intermediárias, as fases cristalinas formadas devem variar em torno das fases cristalinas dessas duas composições extremas. A Tabela 10 relaciona estes dados obtidos a partir dos arquivos de informações cristalográficas (CIF) e seus respectivos números na base de dados de estruturas cristalinas inorgânicas (ICSD).

Tabela 10 – Sistemas cristalinos, parâmetros de rede e números ICSD para os sistemas LaAlO_3 e LaFeO_3

Composto	Sistema cristalino	Grupo espacial	Parâmetros de rede (Å)			Ângulos (°)			Número ICSD
			a	b	c	α	β	γ	
LaAlO_3	Romboédrico	R -3 c H	5,3648	5,3648	13,1113	90	90	120	#74494 ^a
	Cúbico	P m -3 m	3,7913	3,7913	3,7913	90	90	90	#170772 ^b
LaFeO_3	Cúbico	P m -3 m	3,890	3,890	3,890	90	90	90	#29118 ^c
	Ortorrômico	P b n m	5,553	5,563	7,867	90	90	90	#28255 ^d

Fonte: ^a Yu-De, Y.; Si-Shen, X. Investigation of LaAlO_3 , crystal structure. **Acta Physica Sinica**, v. 45, p. 602-609, 1993;

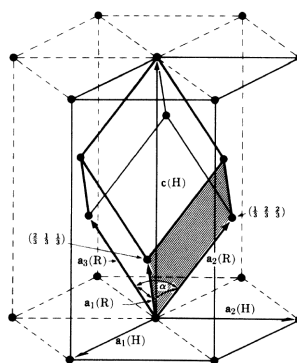
^b Nakatsuka, A. *et al.* Cubic phase of single-crystal LaAlO_3 perovskite synthesized at 4.5 GPa and 1273 K. **Acta Crystallographica Section E**, v. 61, n. 8, p. 148-150, july 2005;

^c Náaray-Szabó O, S. Die strukturen von verbindungen ABO_3 . Schwesterstrukturen. **Naturwissenschaften**, v. 31, n. 39-40, p. 466-466, sept 1943;

^d Marezio, M.; Dernier, P. The bond lengths in LaFeO_3 . **Materials Research Bulletin**, v. 6, n. 1, p. 23-29, jan 1971.

Como observado na Tabela 10, para estas duas composições de perovskitas foram encontrados os sistemas cristalinos romboédrico (R), cúbico (C) e ortorrômico (O). Uma característica importante a ser ressaltada está no caso do sistema romboédrico ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$) obtido com a ficha ICSD #74494 possuir parâmetros de rede e ângulos de um sistema hexagonal ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$) que é de mais fácil obtenção das dimensões da cela. Deste modo, as dimensões da cela romboédrica podem ser determinadas a partir das dimensões de uma cela hexagonal. A Figura 24 representa as celas unitárias romboédrica e hexagonal em uma estrutura romboédrica. Nessa relação, os pontos de rede são de um sistema romboédrico e possuem os elementos de simetria característicos deste sistema cristalino. A cela primitiva romboédrica tem eixos $a_1(\text{R})$, $a_2(\text{R})$ e $a_3(\text{R})$. Os mesmos pontos de rede, no entanto, podem ser descritos como os de uma cela hexagonal com eixos $a_1(\text{H})$, $a_2(\text{H})$ e $c(\text{H})$. A cela hexagonal não é mais primitiva, uma vez que contém três pontos de rede por cela unitária (em $0\ 0\ 0$, $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{2}{3}$), e tem três vezes o volume da cela romboédrica.⁴⁵

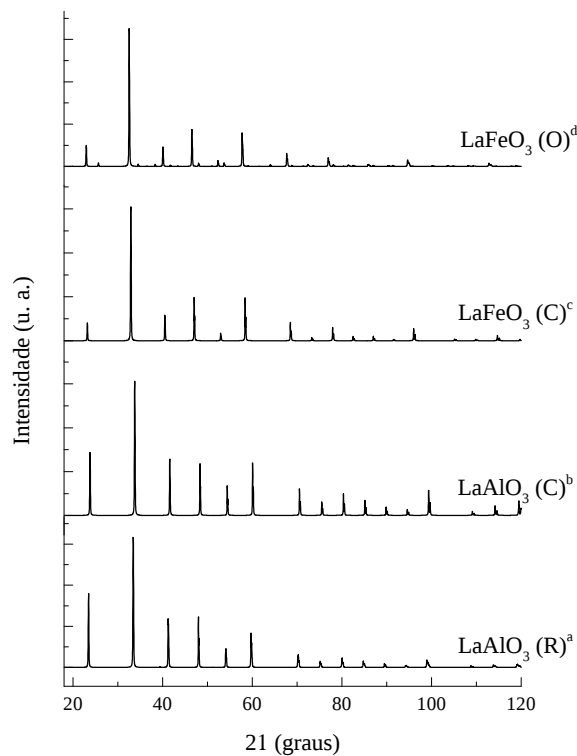
Figura 24 – Celas unitárias romboédrica e hexagonal em uma estrutura romboédrica



Fonte: Cullity, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1978, p. 462.

Além de fornecerem as informações dos parâmetros estruturais de cada fase constituinte, os arquivos cif foram utilizados para realizar a simulação de todo perfil difratométrico das respectivas fases cristalinas pelo método de Rietveld. Para isto, foi utilizado o programa GSAS⁷⁴ sob a plataforma EXPGUI.⁷⁵ A Figura 25 mostra os difratogramas de raios X simulados pelo método de Rietveld para o LaAlO_3 com sistemas cristalinos R e C e para o LaFeO_3 com sistemas cristalinos O e C.

Figura 25 – Difratogramas de raios X simulados pelo método de Rietveld para o LaAlO_3 (R, C) e para o LaFeO_3 (O, C)



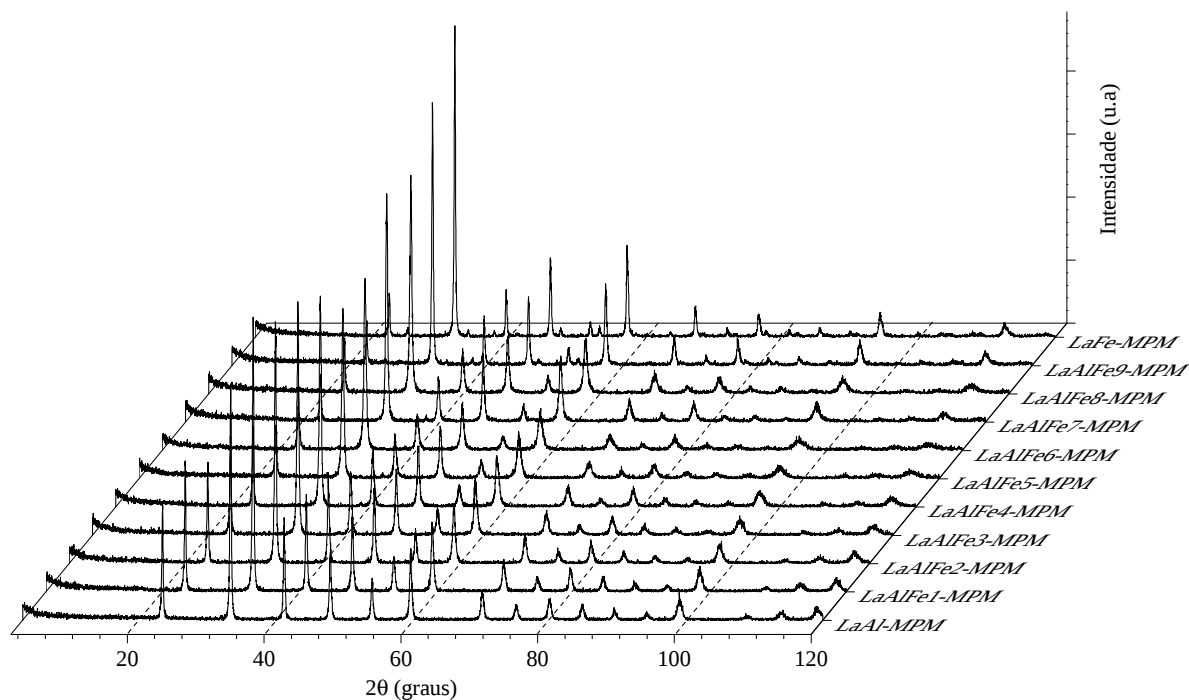
Fonte: O autor.

Notas: Números ICDS: 74494^a; 170772^b; 29118^c e 28255^d.

7.1.1 $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizado pelo MPM

Após a síntese pelo MPM, as amostras foram caracterizadas por DRX. Os resultados destas medidas são mostrados na Figura 26, podendo observar-se a evolução das fases cristalinas e que alguns padrões dos difratogramas não possuem as mesmas características, como o deslocamento dos picos de difração para ângulos 2θ menores ($0,00 \leq x \leq 0,80$) e a mudança do perfil difratométrico ($0,90 \leq x \leq 1,00$) ao aumentar-se a concentração de ferro na composição dos pigmentos.

Figura 26 – Difratogramas de raios X dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM

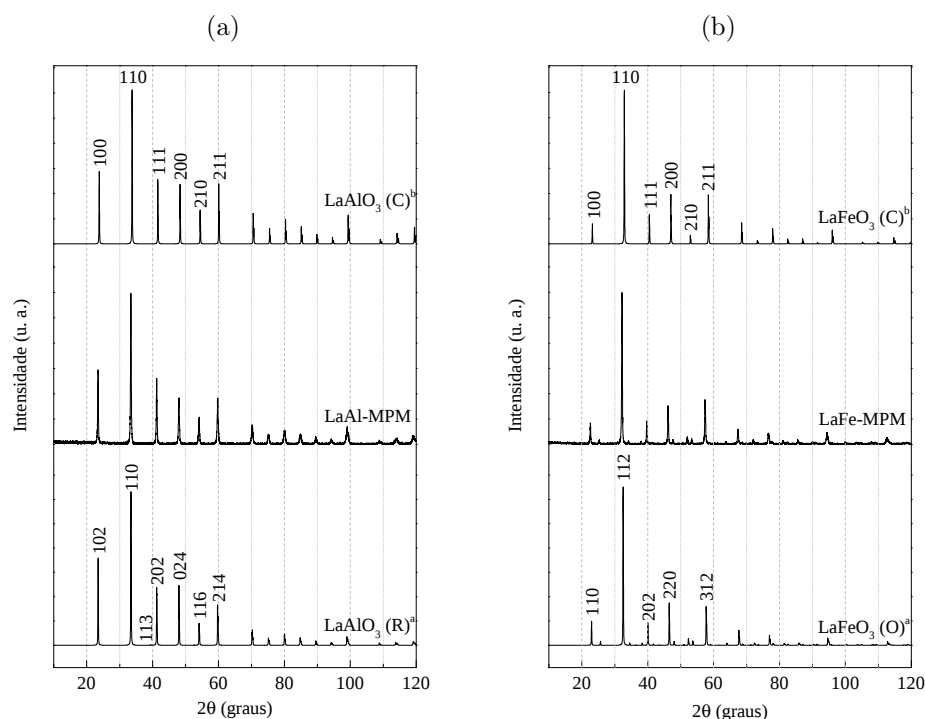


Fonte: O autor.

Devido a esta observação, foi necessário avaliar as fases presentes nas composições dos pigmentos. Com a análise teórica das possíveis fases cristalinas C, R e O que podem estar presentes nos sistemas LaAlO_3 e LaFeO_3 , iniciou-se o processo de análise qualitativa das fases cristalinas formadas nos mesmos com a síntese pelo MPM comparando-se os difratogramas obtidos pela análise de DRX dos pigmentos com os difratogramas simulados.

As Figuras 27a e 27b mostram as comparações dos difratogramas simulados e dos obtidos pela DRX dos sistemas LaAlO_3 e LaFeO_3 sintetizados pelo MPM.

Figura 27 – Difratomogramas de raios X do pigmento LaAl-MPM e dos padrões simulados para o LaAlO_3 nos sistemas cristalinos C e R (a). Difratomogramas de raios X do pigmento LaFe-MPM e dos padrões simulados para o LaFeO_3 nos sistemas cristalinos C e O (b)



Fonte: O autor.

Notas: Números ICDS: 74494^a e 170772^b (a); 28255^a e 29118^b (b).

A partir da Figura 27a observa-se que a cristalização do LaAl-MPM ocorre preferencialmente no sistema romboédrico do que no cúbico, isto porque o difratograma simulado se superpõe ao obtido por DRX coincidindo com as posições 2θ dos planos de maiores intensidades (110), (102), (113), (202), (024), (116) e (214).

Na literatura é descrito que o LaAlO_3 tem uma estrutura romboédrica com grupo espacial $R-3C$ estável à temperatura ambiente e sofre uma transição de fase para estrutura cúbica com grupo espacial $Pm\bar{3}m$ em temperaturas acima de 527 °C.^{76,77} Há, também, estudos em relação às estabilidades das fases cristalinas do LaAlO_3 de acordo com o tamanho de seus cristais sendo que, nanocristais com diâmetros menores que 100 nm são termodinamicamente favoráveis na formação de estruturas cúbicas enquanto que cristais maiores tendem a formar uma estrutura romboédrica.⁷⁸

Utilizando o conceito do fator de tolerância da Equação 2.6 (Seção 2.3) pode-se prever a estrutura formada no sistema LaAlO_3 . A Tabela 11 mostra os valores dos raios iônicos efetivos⁷⁹ do La^{3+} , Al^{3+} e O^{2-} de acordo com seus números de coordenação (NC) adotados em uma perovskita. Para o LaAlO_3 , o valor de $t = 0,988$ comprovando que a estrutura perovskita apresenta uma pequena distorção na sua rede cristalina em comparação com a

simetria cúbica ideal, e observando-se a Figura 9b (Seção 2.3) é possível comprovar que o LaAlO_3 é formado no sistema romboédrico.³²

Tabela 11 – Raio iônico efetivo para os íons presentes no sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Íons	NC	r (Å)
La^{3+}	12	1,50
Al^{3+}	6	0,675
Fe^{3+}	6	0,785
O^{2-}	6	1,40

Fonte: Shannon, R.; Prewitt, C. Effective ionic radii in oxides and fluorides. **Acta Crystallographica Section B**, v. 25, 1969, p. 928 e 929.

Portanto, de acordo com estes dados e pela observação da presença de uma única fase cristalina na amostra LaAl-MPM , pode-se pressupor que a mesma cristalizou-se na fase perovskita com sistema romboédrico e grupo espacial $R-3c$.

No caso do sistema LaFeO_3 , pode-se observar a partir da Figura 27b a cristalização do LaFe-MPM ocorrendo preferencialmente no sistema ortorrômbico, isto porque o difratograma simulado se superpõe ao obtido por DRX coincidindo com as posições 2θ dos picos.

O LaFeO_3 tem a tendência de cristalizar-se na fase ortorrômbica independentemente do método de síntese e de tamanho de cristalito.⁸⁰⁻⁸² Esta característica deve-se ao fato de que o valor de t , quando neste sistema conter somente Fe^{3+} ($r = 0,785 \text{ Å}$), ser igual a 0,938 e, de acordo com a Figura 9b (Seção 2.3) é possível comprovar o sistema ortorrômbico.

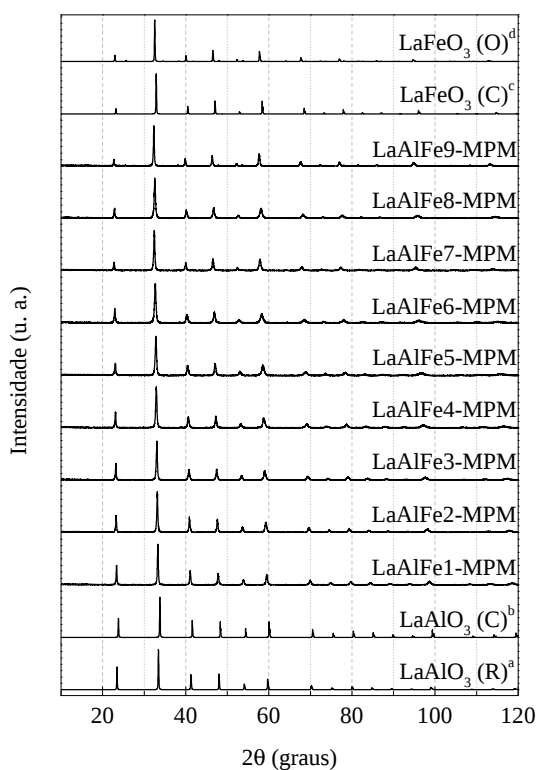
Portanto, de acordo com estes dados e pela observação da presença de uma única fase cristalina na amostra LaFe-MPM , pode-se pressupor que a mesma cristalizou-se na fase perovskita com sistema ortorrômbico e grupo espacial $Pbnm$.

Nota-se que, a partir destas análises qualitativas das fases presentes nos compostos LaAl-MPM e LaFe-MPM , nas demais composições para o sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ocorre uma transição de fase do sistema romboédrico para o ortorrômbico ao aumentar-se a concentração de ferro na composição do pigmento. Esses tipos de distorções ocasionadas na perovskita pode ser atribuída aos tamanhos iônicos e a quantidade dos elementos presentes.

Na Figura 28 é possível observar os difratogramas de raios X das concentrações intermediárias do sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,10$ a $0,90$) na qual é possível compará-los com os difratogramas simulados para LaAlO_3 e LaFeO_3 . Pode-se observar que, comparando com o padrão difratométrico simulado para o LaAlO_3 (R), os padrões de DRX dos pigmentos sofreram um deslocamento progressivo para posições 2θ menores com o

aumento da concentração de ferro que é decorrente da possível troca dos íons Al^{+3} pelos íons Fe^{+3} na posição B da perovskita e devido ao Fe^{+3} ter raio iônico maior que o Al^{+3} e, por consequência, há uma expansão do volume da cela unitária. A Tabela 12 apresenta os parâmetros de rede e o volume da cela unitária para cada composto sintetizado pelo MPM que foram obtidos pelo método do refinamento da cela unitária a partir dos dados de difração das amostras.⁸³

Figura 28 – Difratomogramas de raios X dos pigmentos sintetizados pelo MPM e dos padrões simulados para o LaAlO_3 nos sistemas cristalinos C e R e para o LaFeO_3 nos sistemas cristalinos C e O



Fonte: O autor.

Notas: Números ICDS: 74494^a; 170772^b; 29118^c e 28255^d.

Tabela 12 – Parâmetros de rede para os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM

Amostra	Sistema Cristalino	Parâmetros de rede			
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
LaAl-MPM	Romboédrico (eixos hexagonais)	5,36049	5,36049	13,1155	326,379
LaAlFe1-MPM		5,36369	5,36369	13,1240	326,981
LaAlFe2-MPM		5,40508	5,40508	13,2146	334,341
LaAlFe3-MPM		5,42025	5,42025	13,2680	337,579
LaAlFe4-MPM		5,44575	5,44575	13,3131	341,920
LaAlFe5-MPM		5,46224	5,46224	13,3492	344,927
LaAlFe6-MPM		5,49331	5,49331	13,3841	349,774
LaAlFe7-MPM		5,51585	5,51585	13,5077	355,907
LaAlFe8-MPM	Ortorrômico	5,49638	5,49638	13,4772	352,601
LaAlFe9-MPM		5,53117	7,83294	5,5354	239,796
LaFe-MPM		5,55637	7,85883	5,5529	242,475

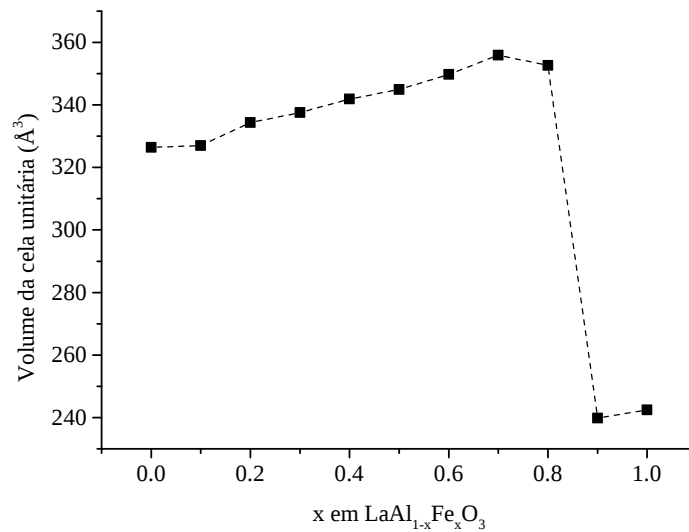
Fonte: O autor.

Deste modo, a expansão da cela unitária está de acordo com a substituição do ferro (raio iônico maior) no sítio do alumínio (raio iônico menor). Essa substituição do Fe^{3+} pode ser visualizada na reação de solução sólida, dada pela Equação 7.1 (notação de Kröger e Vink⁸⁴), na qual não observa-se que esta substituição forme vacância de oxigênio. É importante ressaltar que cada vacância de oxigênio tende a reduzir o volume da cela unitária, compensando o aumento nos parâmetros causados pela entrada de um íon grande na rede cristalina.⁷



De acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 12 e pela Figura 29 observa-se que, para o sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizado pelo MPM, o aumento da concentração de ferro tende a expandir a rede cristalina romboédrica do LaAlO_3 até uma concentração de 80% em mol de Fe^{3+} e, concentrações de 90 à 100% em mol de Fe^{3+} tendem a desestabilizar esta estrutura devido à alta concentração e do tamanho do ferro na posição do sítio B da perovskita, resultando na cristalização da perovskita no sistema cristalino ortorrômico para acomodar estes átomos em sua rede. A amostra LaAlFe8-MPM apresentou uma leve redução nos parâmetros da cela unitária indicando a possibilidade da mistura das fases romboédrica e ortorrômica. Com os valores da Tabela 12 para os eixos hexagonais da cela unitária romboédrica para concentrações de até 80% em mol de Fe, é possível visualizar que a cela romboédrica tende a se expandir nas três direções a, b e c.

Figura 29 – Volumes das celas unitárias dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM. Para $0,00 \leq x \leq 0,80$, o sistema é romboédrico (eixos hexagonais), e para $x \geq 0,90$, o sistema é ortorrômico



Fonte: O autor.

Nota: O coeficiente de correlação de Pearson é igual 0,98 para $0,00 \leq x \leq 0,80$.

Em relação às celas unitárias ortorrômicas (Tabela 12) é possível adotar o mesmo comportamento observado com as celas romboédricas, ou seja, aumentam-se os valores dos parâmetros a , b e c e do volume da cela unitária, gradualmente, em decorrência do aumento da concentração de um íon maior, o Fe, nas posições do Al no sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Portanto, pela análise qualitativa dos difratogramas de raios X obtidos das amostras sintetizadas pelo MPM, pode-se presumir que ocorreu formação da perovskita com fase única e com a substituição efetiva dos íons Fe^{3+} nos sítios do Al^{3+} . Foi observado a formação dos sistemas cristalinos romboédrico e ortorrômico podendo descartar a hipótese da formação do sistema cúbico devido a incompatibilidade dos tamanhos dos raios iônicos dos elementos presentes na formulação em adquirir um fator de tolerância para a perovskita igual a 1 (valor de t para uma perovskita cúbica ideal).

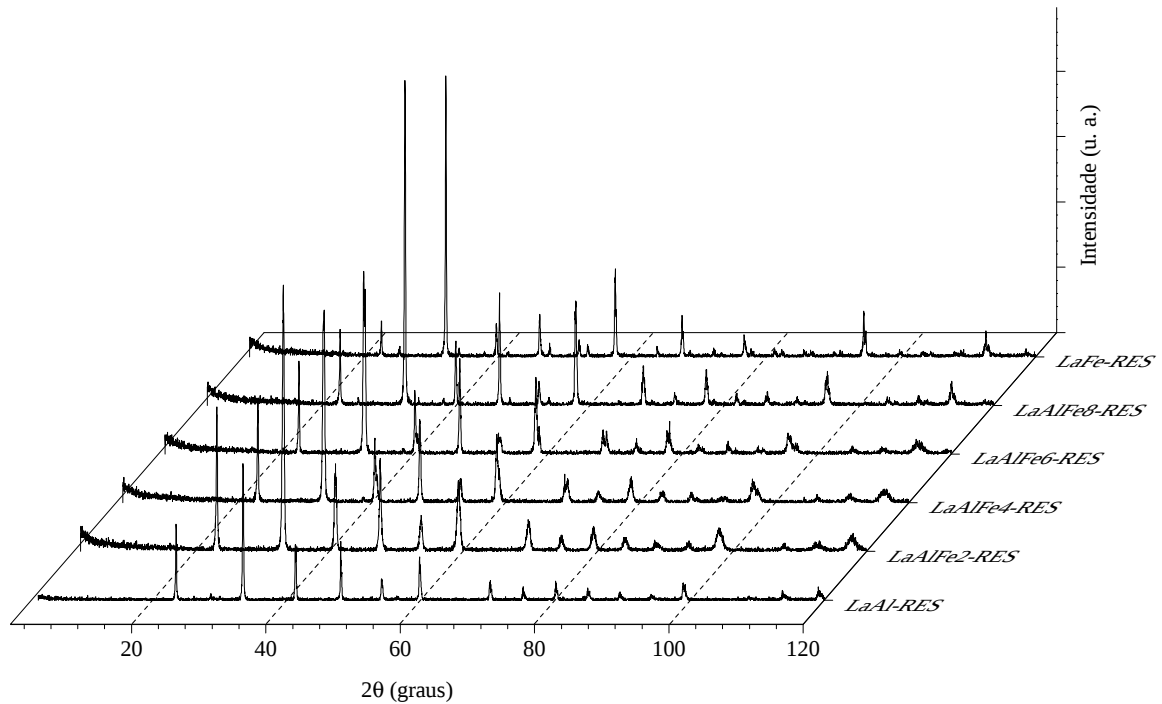
As análises posteriores, como Rietveld e Mössbauer, auxiliarão para comprovar, ou não, essas hipóteses obtidas pela análise qualitativa de DRX.

7.1.2 $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizado por RES

Após a síntese por RES, as amostras foram caracterizadas por DRX. Os resultados destas medidas são mostrados na Figura 30, podendo observar-se que os difratogramas possuem deslocamentos de picos de difração para ângulos 2θ menores ($x = 0,20$; 040 e

0,60) e a mudança do perfil difratométrico ($x = 0,80$ e $1,00$) ao aumentar-se a concentração de ferro na composição dos pigmentos.

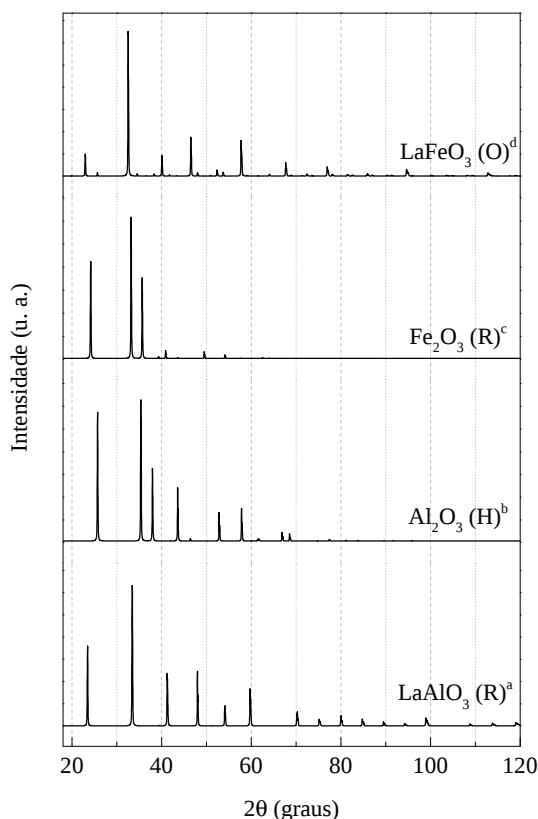
Figura 30 – Difratogramas de raios X dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES



Fonte: O autor.

Foi possível observar na Figura 30 que os pigmentos sintetizados por RES foram formados nos sistemas cristalinos romboédrico e ortorrômbico, assim como no MPM. Como a RES pode fornecer produtos com fases secundárias, foi necessário simular os padrões difratométricos para os óxidos precursores Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Esses difratogramas estão representados na Figura 31 juntamente com os padrões LaAlO_3 (R), LaFeO_3 (O).

Figura 31 – Difratoogramas de raios X simulados pelo método de Rietveld para o LaAlO_3 (R), o LaFeO_3 (O), o Al_2O_3 (H) e o Fe_2O_3 (R)



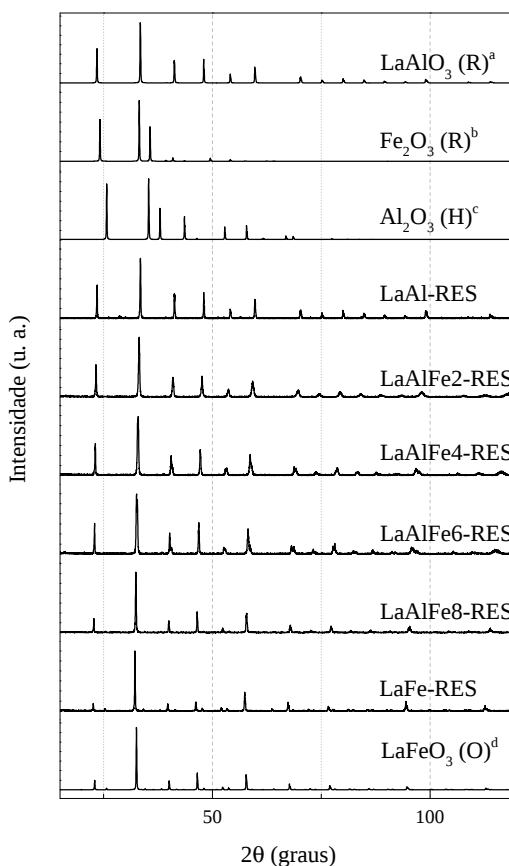
Fonte: O autor.

Notas: Números ICDS: 74494^a; 30026^b; 82902^c e 28255^d;

H - Hexagonal.

A Figura 32 mostra a comparação dos difratogramas de raios X dos pigmentos sintetizados por RES com os padrões difratométricos simulados das possíveis fases presentes. É possível perceber que o pico mais intenso do Fe_2O_3 , pertencente ao plano (104), em $33,15^\circ$ (2θ) está próximo a uma sobreposição ao pico em $33,37^\circ$ (2θ) do plano (110) referente ao LaAlO_3 . Há também tendência de sobreposição dos picos pertencentes aos planos (113) e (116), em $40,85$ e $54,06^\circ$ (2θ) do Fe_2O_3 , em relação aos planos (202) e (116), em $41,19$ e $54,01^\circ$ (2θ) do LaAlO_3 . E, os picos referentes aos planos (111), (202) e (300) em, respectivamente, $25,32$, $46,36$ e $68,48^\circ$ (2θ) do Al_2O_3 tendem a se sobreporem aos picos referentes aos planos (111), (004) e (041) em, respectivamente, $23,31$, $46,11$ e $68,41^\circ$ (2θ) do LaFeO_3 . Essas possíveis sobreposições de picos indicam a possibilidade da presença das fases secundárias dos óxidos precursores utilizados na síntese por RES em todas as composições estudadas sendo que não foi observado a presença da fase de La_2O_3 . A presença de fases secundárias pode estar correlacionada com o lento processo de difusão dos íons na RES e, a adição de mineralizadores, como citado na Seção 3.1.1, poderia ajudar no processo da formação da estrutura com fase única na síntese por RES.

Figura 32 – Difratrogramas de raios X dos pigmentos sintetizados por RES e dos padrões simulados pelo método de Rietveld para o LaAlO_3 (R), o LaFeO_3 (O), o Al_2O_3 (H) e o Fe_2O_3 (R)



Fonte: O autor.

Notas: Números ICDS: 74494^a; 30026^b; 82902^c e 28255^d;

H - Hexagonal.

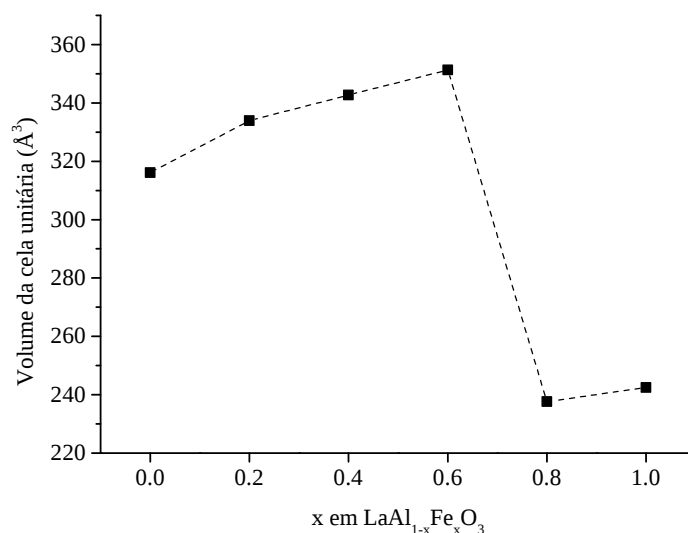
De acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 13 é possível observar que, para o sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizado por RES, o aumento da concentração de ferro tende a expandir linearmente (coeficiente de correlação de Pearson foi igual 0,98) o volume da cela unitária (Figura 33) até uma concentração de 60% em mol de Fe^{3+} e, concentrações de 80 à 100% em mol de Fe^{3+} tendem a desestabilizar esta estrutura devido à alta concentração e do tamanho do ferro na posição do sítio B da perovskita, resultando na cristalização da perovskita no sistema cristalino ortorrômbico para acomodar estes átomos em sua rede.

Tabela 13 – Parâmetros de rede para os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM

Amostra	Sistema Cristalino	Parâmetros de rede			
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
LaAl-RES	Romboédrico (eixos hexagonais)	5,25766	5,25766	13,2026	316,065
LaAlFe2-RES		5,40253	5,40253	13,2101	333,909
LaAlFe4-RES		5,45463	5,45463	13,3003	342,706
LaAlFe6-RES		5,48986	5,48986	13,4598	351,311
LaAlFe8-RES	Ortorrômico	5,51080	7,81501	5,51757	237,625
LaFe-RES		5,55637	7,85883	5,55288	242,471

Fonte: O autor.

Figura 33 – Volumes das celas unitárias dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES. Para $x = 0,00; 0,20; 0,40$ e $0,60$, o sistema é romboédrico (eixos hexagonais), e para $x = 0,80$ e $1,00$, o sistema é ortorrômico



Fonte: O autor.

Nota: O coeficiente de correlação de Pearson é igual 0,98 para $0,00 \leq x \leq 0,80$.

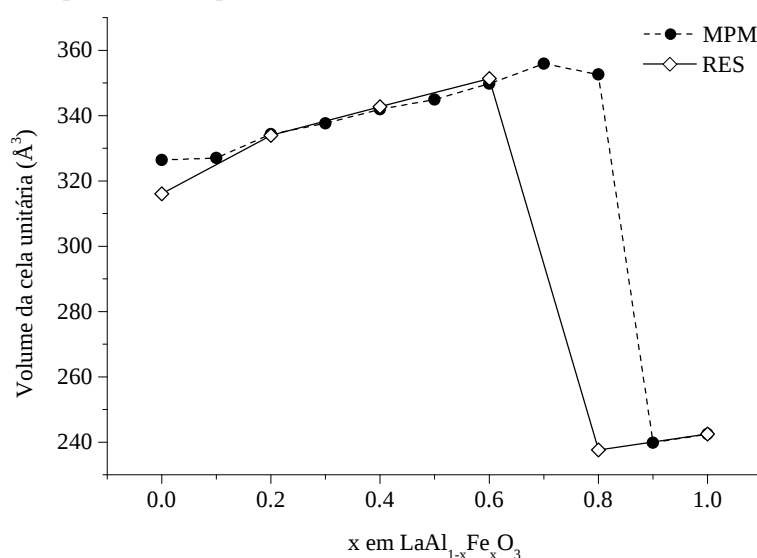
Portanto, pela análise qualitativa dos difratogramas de raios X obtidos das amostras sintetizadas por RES, pode-se presumir a formação da perovskita com os sistemas cristalinos romboédrico e ortorrômico, porém com a possível formação de fases secundárias.

Ao comparar-se os dois métodos de sínteses utilizados nesse trabalho, é possível verificar pela análise qualitativa de DRX que as amostras apresentaram diferenças estruturais na formação da perovskita no sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. De acordo com a síntese pelo MPM, esse sistema cristaliza-se na fase cristalina romboédrica em concentrações de até 80% em mol de Fe^{3+} , e pela síntese por RES, acima dessa concentração é indicado a formação da fase cristalina ortorrômica. Este efeito de menor solubilidade do íon Fe^{3+} na rede cristalina do sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizado por RES pode estar correlacionada com a característica refratária do Al_2O_3 que, devido não reagir totalmente com os demais reagentes, faz com que os íons Al^{3+} não ocupem as posições no sítio octaédrico da perovskita

devido a não reação do Al_2O_3 com o sistema. Deste modo, é considerado a maior participação de íons Fe^{3+} do que de íons Al^{3+} na formação da perovskita, prevalecendo a formação da fase ortorrômbica de acordo com o fator de tolerância para esta estrutura.

A Figura 34 mostra a comparação dos volumes das celas unitárias dos pigmentos sintetizados pelo MPM e por RES, na qual é possível verificar a rápida queda do volume da cela unitária dos pigmentos com valores de x a partir de 0,80 para a síntese pelo MPM, e a partir de 0,60 para a síntese por RES. Esta alteração de volume indica uma mudança estrutural de romboédrica (eixos hexagonais) para ortorrômbica no sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ao aumentar-se a concentração de íons Fe^{3+} . A diferença nos volumes das celas unitárias entre os dois métodos de síntese indicam que os pigmentos obtidos por RES apresentam fases secundárias dispersas na rede cristalina.

Figura 34 – Comparativo da evolução dos volumes das celas unitárias dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM e por RES



Fonte: O autor.

7.2 Refinamento das estruturas cristalinas pelo método de Rietveld

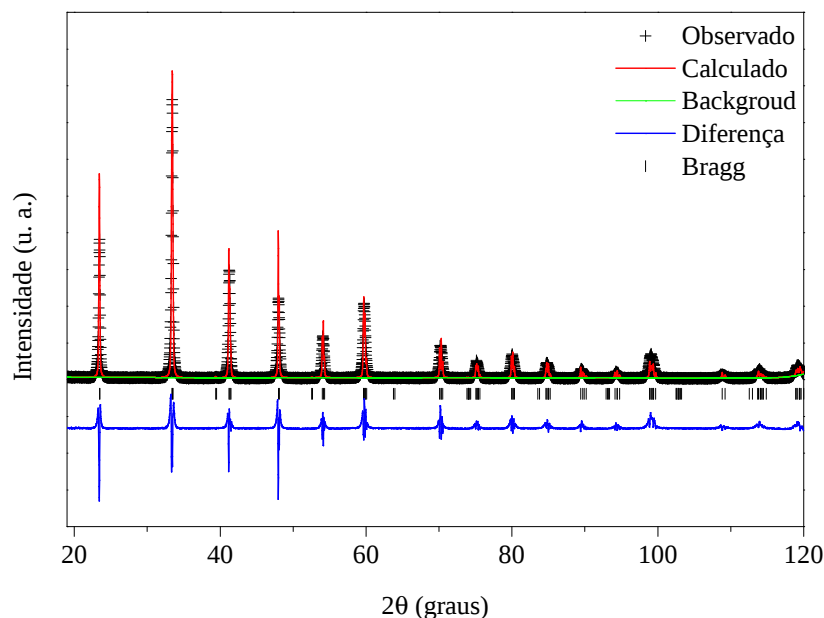
7.2.1 Estratégia de refinamento

Para um bom refinamento da estrutura cristalina pelo método de Rietveld, foi necessário seguir várias etapas para ajustar o difratograma calculado com o observado.

O refinamento da estrutura cristalina do pigmento LaAl -MPM foi realizada com o arquivo .cif de número ICSD #74494. A Figura 35 mostra o gráfico de Rietveld obtido com a função pseudo-Voigt e com os parâmetros iniciais para uma cela unitária romboédrica

(eixos hexagonais): grupo espacial, parâmetros de cela unitária, número de fórmulas unitárias por cela unitária e posições atômicas. Os valores dos indicadores obtidos são: $R_{wp} = 31,17\%$, $R_p = 25,04\%$, $R_B = 27,87\%$ e $S = 1,24$.

Figura 35 – Gráfico do refinamento de Rietveld realizado com parâmetros iniciais no pigmento LaAl-MPM



Fonte: O autor.

Notas: Refinamento realizado com os parâmetros iniciais para uma cela unitária romboédrica (eixos hexagonais): grupo espacial, parâmetros de cela unitária, número de fórmulas unitárias por cela unitária e posições atômicas;

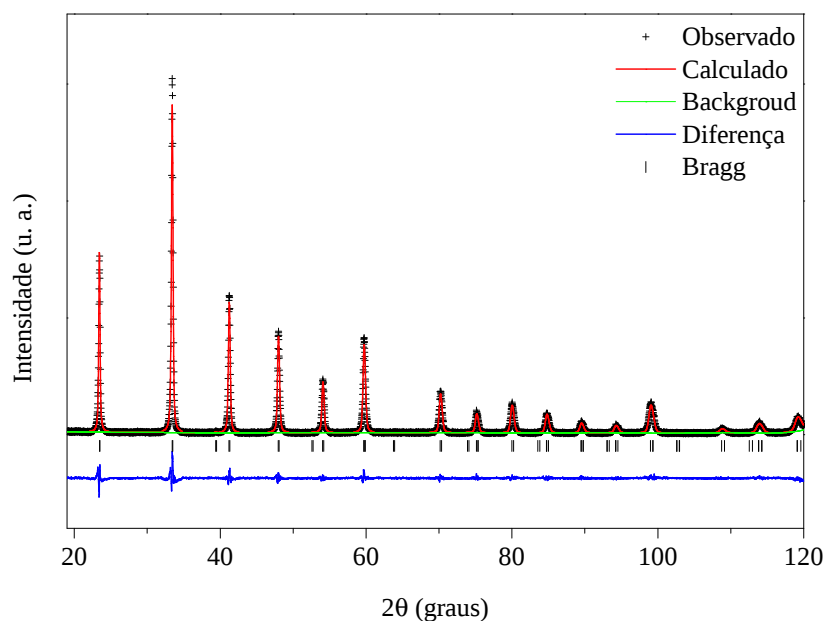
A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a ruim qualidade do refinamento.

Após esta etapa inicial, os parâmetros de tamanho de partícula, micro-deformação, deslocamento da amostra no porta amostra, assimetria, largura a meia altura e transparência da amostra. Os resultados desse refinamento são: $R_{wp} = 13,84\%$, $R_p = 9,83\%$, $R_B = 4,01\%$ e $S = 1,41$, e comparando-se com os resultados anteriores nota-se um melhor ajuste do perfil de DRX. A Figura 36 mostra o gráfico obtido a partir desse refinamento.

Os parâmetros finais refinados para a amostra LaAl-MPM foram as posições e o fator de ocupação dos oxigênio e de deformação da estrutura. O resultado final obtido pode ser observado na Figura 37, na qual os valores dos indicadores obtidos são: $R_{wp} = 10,84\%$, $R_p = 7,61\%$, $R_B = 2,94\%$ e $S = 1,42$. A partir desses valores e pela análise da curva de diferença entre o difratograma calculado com o observado foi possível concluir o final do refinamento.

Para os demais pigmentos foi adotado a mesma estratégia de refinamento. O pigmento LaFe-MPM foi realizado com a ficha de número ICSD #28255.

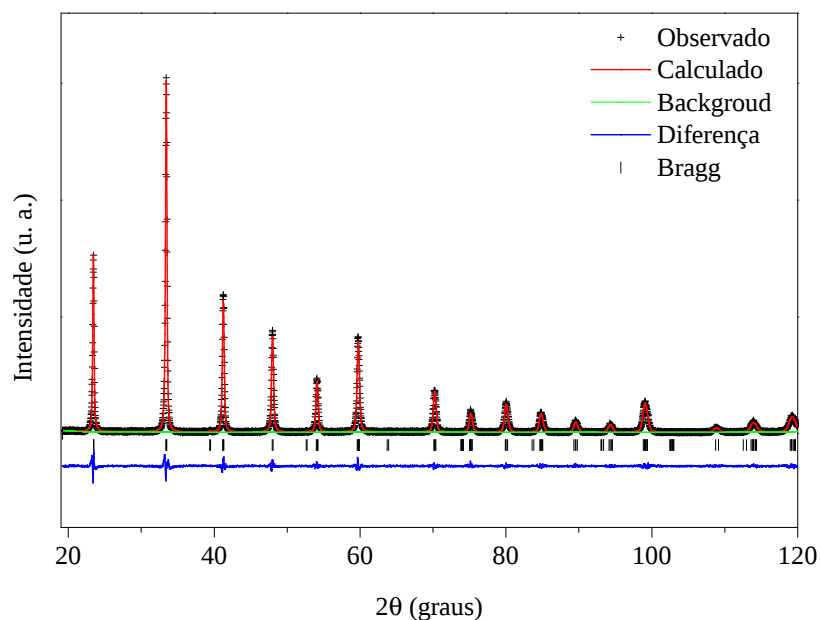
Figura 36 – Gráfico do refinamento de Rietveld realizado com os parâmetros de tamanho de partícula, micro-deformação, deslocamento da amostra, assimetria e largura a meia altura no pigmento LaAl-MPM



Fonte: O autor.

Nota: A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a intermediária qualidade do refinamento.

Figura 37 – Gráfico do refinamento de Rietveld final realizado no pigmento LaAl-MPM



Fonte: O autor.

Nota: A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento.

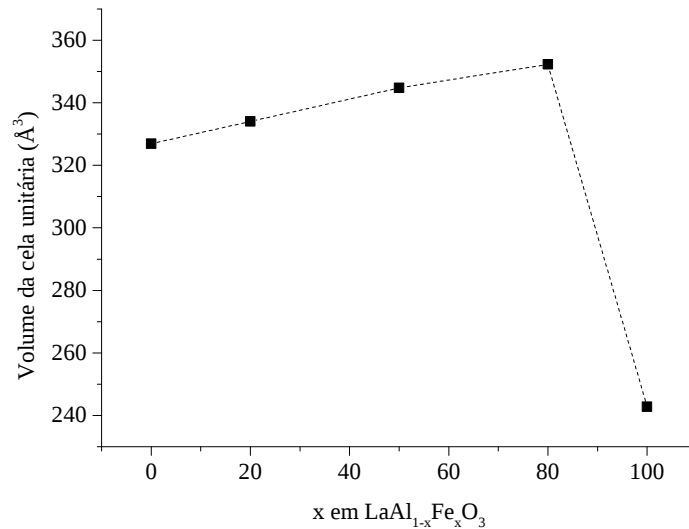
7.2.2 Refinamento das estruturas cristalinas dos pigmentos sintetizados pelo MPM

Na Seção 7.1.1 foi citado que o sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ poderia se formar nas fases cristalinas romboédricas (maior quantidade de alumínio), ortorrômbica (maior quantidade de ferro) ou cúbica. Devido a esta incerteza, foi necessário analisar estes difratogramas pelo refinamento de Rietveld nos pigmentos LaAl-MPM, LaAlFe2-MPM, LaAlFe5-MPM, LaAlFe8-MPM e LaFe-MPM para o estudo das possíveis transições de fases. Pelas observações da não formação da fase cúbica, os refinamentos foram realizados com os sistemas cristalinos romboédrico (eixos hexagonais) e ortorrômbico.

Os gráficos do refinamento de Rietveld para essas amostras estão no Apêndice B (Figuras B.1 a B.4). E, os parâmetros, volume, sistema cristalino e grupo espacial da cela unitária e os indicadores desses refinamentos de Rietveld estão relacionados no Apêndice C (Tabelas C.1 a C.5).

A partir do refinamento das estruturas cristalinas pelo método de Rietveld foi possível comprovar, como citado na Seção 7.1.1, que o sistema cristalino romboédrico é formado com a incorporação de até 80% em mol de ferro no sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, e acima dessa concentração, a estrutura prevalecida é a ortorrômbica. Ao considerar-se os volumes das celas unitárias obtidas pelo refinamento de Rietveld, observa-se que o volume aumenta linearmente com o aumento da concentração de ferro, sugerindo que o íon Fe^{3+} está substituindo o Al^{3+} . Para concentrações de $x > 0,80$ o volume diminui de forma rápida, que está relacionada com a mudança estrutural. A Figura 38 mostra a evolução dos volumes das celas unitárias obtidas após o refinamento de Rietveld.

Figura 38 – Volumes das celas unitárias obtidos pelo refinamento de Rietveld dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM. Para $x \leq 0,80$, o sistema é romboédrico (eixos hexagonais), e para $x > 0,80$, o sistema é ortorrômbico



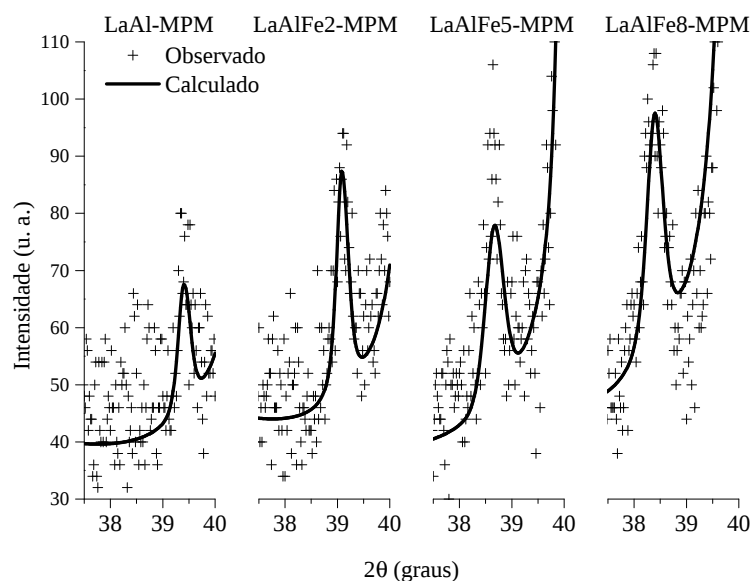
Fonte: O autor.

Nota: O coeficiente de correlação de Pearson é igual a 0,99 para valores de $0,00 \leq x \leq 0,80$.

Outra evidência da substituição dos íons Al^{3+} pelo Fe^{3+} foi observada nos refinamentos realizados. No plano (113) da estrutura cristalina romboédrica foi observado um deslocamento da posição para ângulos 2θ menores e que a intensidade dos picos de difração observado e calculado desse plano aumentaram ao aumentar-se a concentração em até 80% em mol de ferro. A Figura 39 mostra o comparativo da intensidade de reflexão do plano (113) com a curva observada e calculada pelo refinamento de Rietveld.

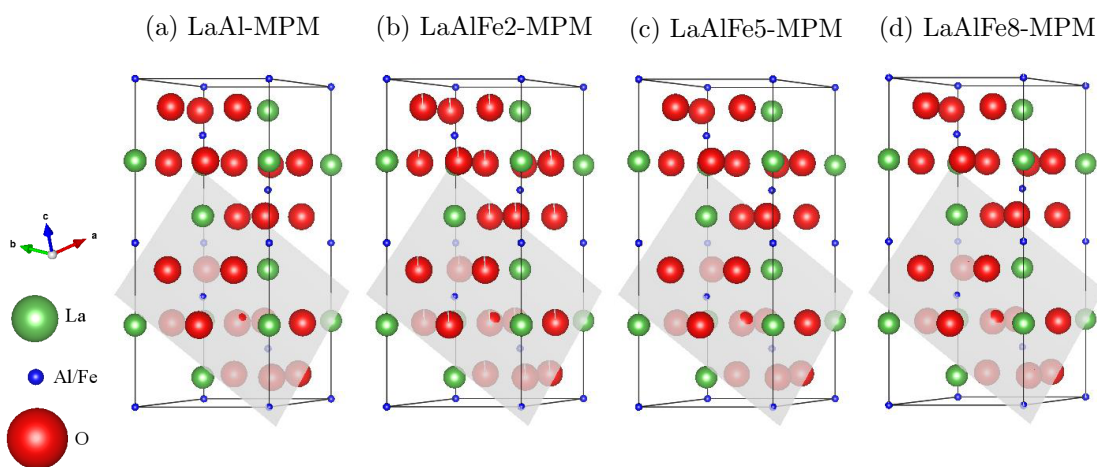
Os picos de difração para o plano (113) deslocam-se para posições 2θ menores devido à tensão gerada pela substituição do íon Al^{3+} pelo Fe^{3+} no sítio octaédrico da perovskita, refletindo num aumento do espaçamento d_{hkl} do plano. Os picos de difração aumentam na intensidade, devido ao aumento do fator de espalhamento atômico ocasionado pela troca do íon Al^{3+} pelo Fe^{3+} que distorce os sítios octaédricos. Essa distorção desloca os oxigênios de suas posições iniciais, aumentando a densidade eletrônica nesse plano como pode ser observado na Figura 40.

Figura 39 – Gráfico comparativo da intensidade de reflexão do plano (113) com a curva observada e calculada pelo refinamento de Rietveld nos pigmentos LaAl-MPM, LaAlFe2-MPM, LaAlFe5-MPM e LaAlFe8-MPM com sistemas cristalinos romboédrico



Fonte: O autor.

Figura 40 – Plano cristalino (113) para as células unitárias romboédricas (eixos hexagonais) dos pigmentos LaAl-MPM, LaAlFe2-MPM, LaAlFe5-MPM e LaAlFe8-MPM



Fonte: O autor.

Nota: Imagens geradas no programa gratuito VESTA.⁸⁵

Na Tabela 14 está representado as distâncias do plano (113) da célula unitária romboédrica (eixos hexagonais), obtidos com a Equação 3.1. É importante ressaltar que, para os demais planos cristalinos, ocorre a mesma tendência. O plano (113) foi referido, pois, no refinamento de Rietveld, o pico de difração referente ao mesmo estava de difícil ajuste entre a intensidade observada e a calculada.

Tabela 14 – Distância do plano (113) no sistema cristalino romboédrico (eixos hexagonais) para os pigmentos LaAl-MPM, LaAlFe2-MPM, LaAlFe5-MPM e LaAlFe8-MPM

Pigmento	2θ (graus)	d_{113} (Å)
LaAl-MPM	39,38	1,214
LaAlFe2-MPM	39,07	1,222
LaAlFe5-MPM	38,65	1,233
LaAlFe8-MPM	38,45	1,239

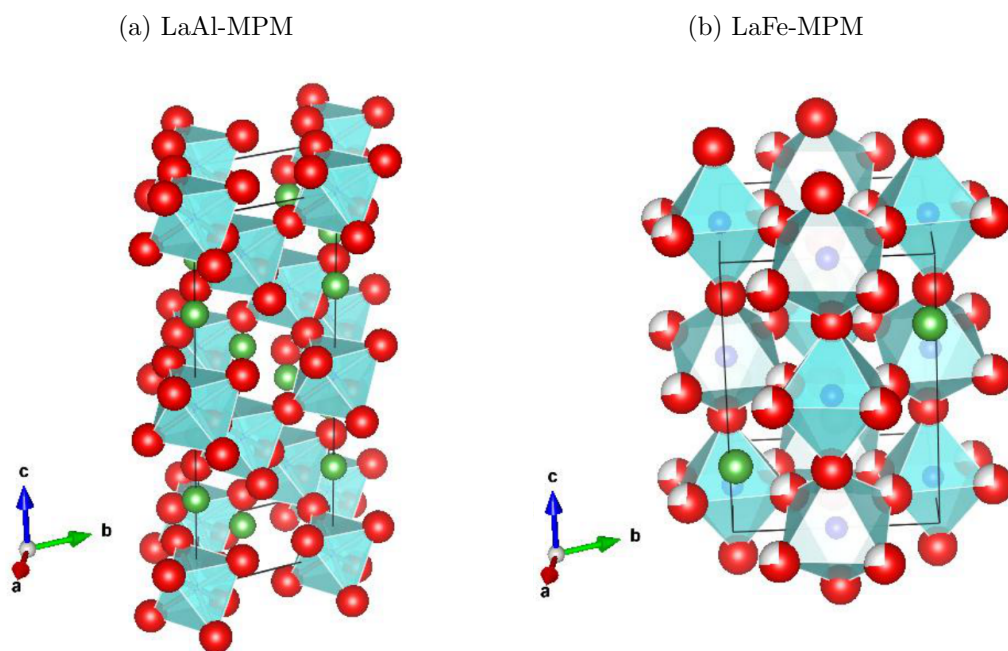
Fonte: O autor.

Notas: $\lambda_{Cu} = 1,5406$ Å;

d_{113} - distância do plano (113) no sistema cristalino romboédrico (eixos hexagonais).

As células unitárias do LaAl-MPM e LaFe-MPM, obtidas pelo refinamento de Rietveld, com sistema romboédrico (eixos hexagonais) e ortorrômbico, respectivamente, e com seus sítios octaédricos ocupados pelos íons Al^{3+} e Fe^{3+} são mostrados na Figura 41. Para os pigmentos LaAlFe2-MPM, LaAlFe5-MPM e LaAlFe8-MPM, foi observado as mesmas estruturas da Figura 41a porém, com octaedros distorcidos.

Figura 41 – Representação da cela unitária romboédrica (eixos hexagonais) e ortorrômbica para o LaAl-MPM (a) e LaFe-MPM (b), respectivamente.



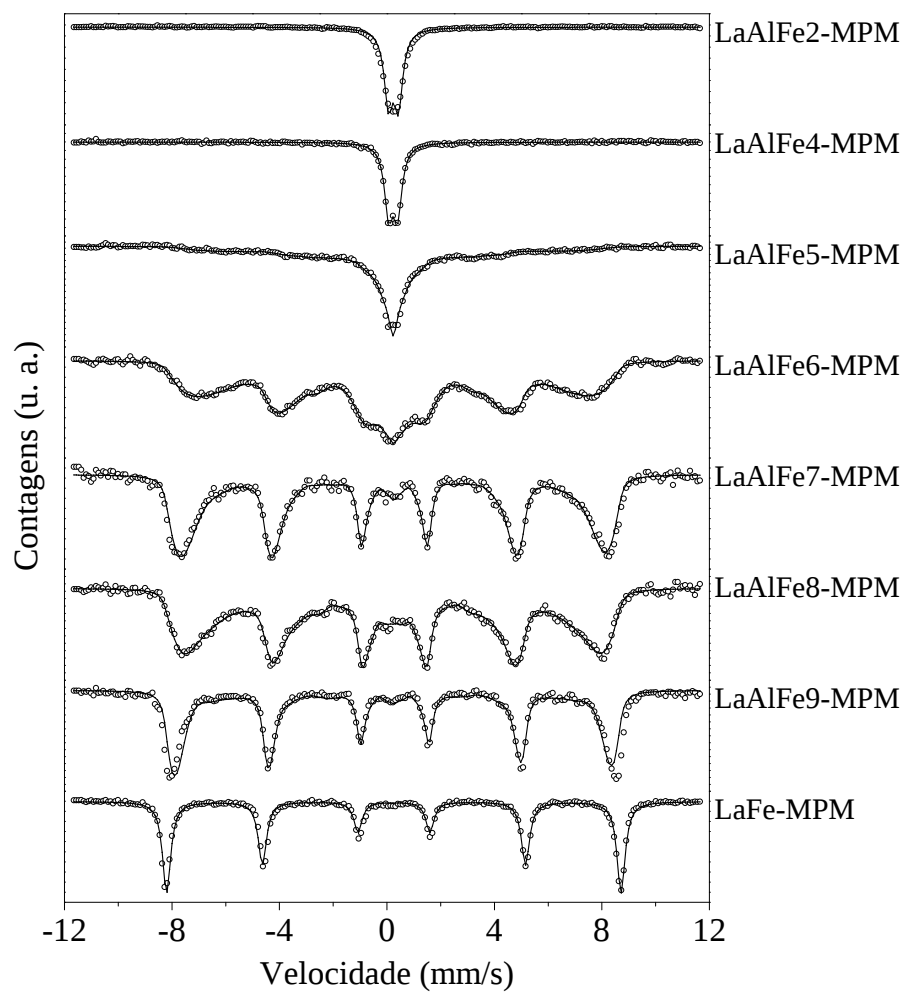
Fonte: O autor.

Notas: A figura mostra os íons Fe^{3+} e Al^{3+} nos sítios octaédricos (azul) da perovskita. Os íons La^{3+} e O^{2-} são representados pelas cores verde e vermelha, respectivamente; Imagens geradas no programa gratuito VESTA.⁸⁵

7.3 Caracterização por espectroscopia Mössbauer

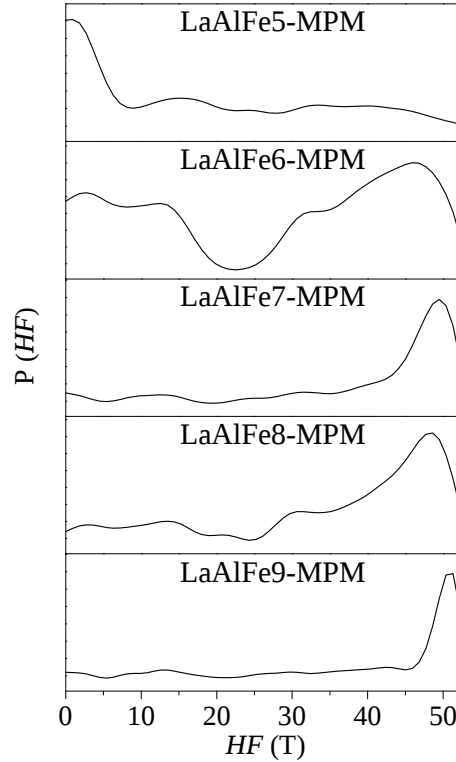
A Figura 42 mostra a evolução dos espectros Mössbauer com o aumento da concentração de ferro no sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Os espectros dos pigmentos $\text{LaAlFe}_2\text{-MPM}$, $\text{LaAlFe}_4\text{-MPM}$ e LaFe-MPM foram ajustados usando um sítio discreto enquanto que para os pigmentos $\text{LaAlFe}_5\text{-MPM}$ a $\text{LaAlFe}_9\text{-MPM}$ foram obtidos espectros utilizando o método de distribuição de campos hiperfinos. É possível observar as distribuições de campo na Figura 43.

Figura 42 – Espectros Mössbauer ^{57}Fe para os pigmentos no sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$



Fonte: O autor.

Figura 43 – Distribuição de campo magnético hiperfino para os pigmentos no sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com $0,50 \leq x \leq 0,90$



Fonte: O autor.

Para os pigmentos LaAlFe2-MPM e LaAlFe4-MPM não foi observado diferença entre ambos, sendo os espectros de Mössbauer compostos de um dubleto referente a uma fase contendo ferro paramagnético obtendo-se os seguintes parâmetros para o ajuste com campo discreto: campo hiperfino (B_{HF}) igual a $0 \pm 0,5$ T, desdobramento quadrupolar (ΔE_q) igual a $0,37 \pm 0,05$ mm/s, deslocamento isomérico (IS) igual a $0,24 \pm 0,05$ mm/s e largura de linha (Γ) igual a $0,39 \pm 0,05$ mm/s para o pigmento LaAlFe2-MPM e com $B_{HF} = 0 \pm 0,5$ T, $\Delta E_q = 0,34 \pm 0,05$ mm/s, $IS = 0,23 \pm 0,05$ mm/s, $\Gamma = 0,38 \pm 0,05$ mm/s no pigmento LaAlFe4-MPM. Resultados semelhantes foram obtidos por Becker *et al*⁸⁶ com a perovskita $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_3$ ($B_{HF} = 0$ T, $\Delta E_q = 0,31$ mm/s, $IS = 0,29$ mm/s, $\Gamma = 0,16$ mm/s) e por Hashimoto *et al*⁸⁷ com as perovskitas $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($B_{HF} = 0$ T, $\Delta E_q = 0,27$ a $0,32$ mm/s) em que $x < 0,7$. Por essa comparação e pelos resultados de DRX, pode-se prever que os pigmentos LaAlFe1-MPM e LaAlFe3-MPM apresentem, também, dubletos como espectros.

No pigmento LaFe-MPM, foi obtido um espectro típico da hematita Fe_2O_3 caracterizado pelo único sexteto referente à ferro magnético, com parâmetros de ajuste com campo discreto: $B_{HF} = 52,23 \pm 0,5$ T com $\Delta E_q = 0,00 \pm 0,05$ mm/s, $IS = 0,26 \pm 0,05$ mm/s, $\Gamma = 0,37 \pm 0,05$ mm/s similares aos obtidos por Hashimoto *et al*,⁸⁷ Mathieu *et al*,⁷¹ Mazza *et al*,⁸⁸ Marquina *et al*,⁸⁹ Russo *et al*.⁹⁰

Para os pigmentos de concentração intermediária (LaAlFe5-MPM ao LaAlFe9-MPM) os espectros apresentaram dubleto e sextetos de diferentes valores de campos hiperfinos e desdobramentos quadrupolar (Figura 42). A distribuição de campos hiperfinos para esses pigmentos (Figura 43) pode ser atribuída a distribuição randômica do ferro na estrutura cristalina da perovskita que resulta em diferentes interações magnéticas. Os máximos das distribuições (valor médio para o campo magnético hiperfino) é deslocado de 0 T (dubleto paramagnético) no pigmento LaAlFe5-MPM para um valor em torno de 52.17 T (sexteto magnético) no pigmento LaAlFe9-MPM.

Todos os valores obtidos indicam que o ferro presente no sistema $\text{LaAl}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{O}_3$ é característico de Fe^{3+} em ambiente octaédrico.

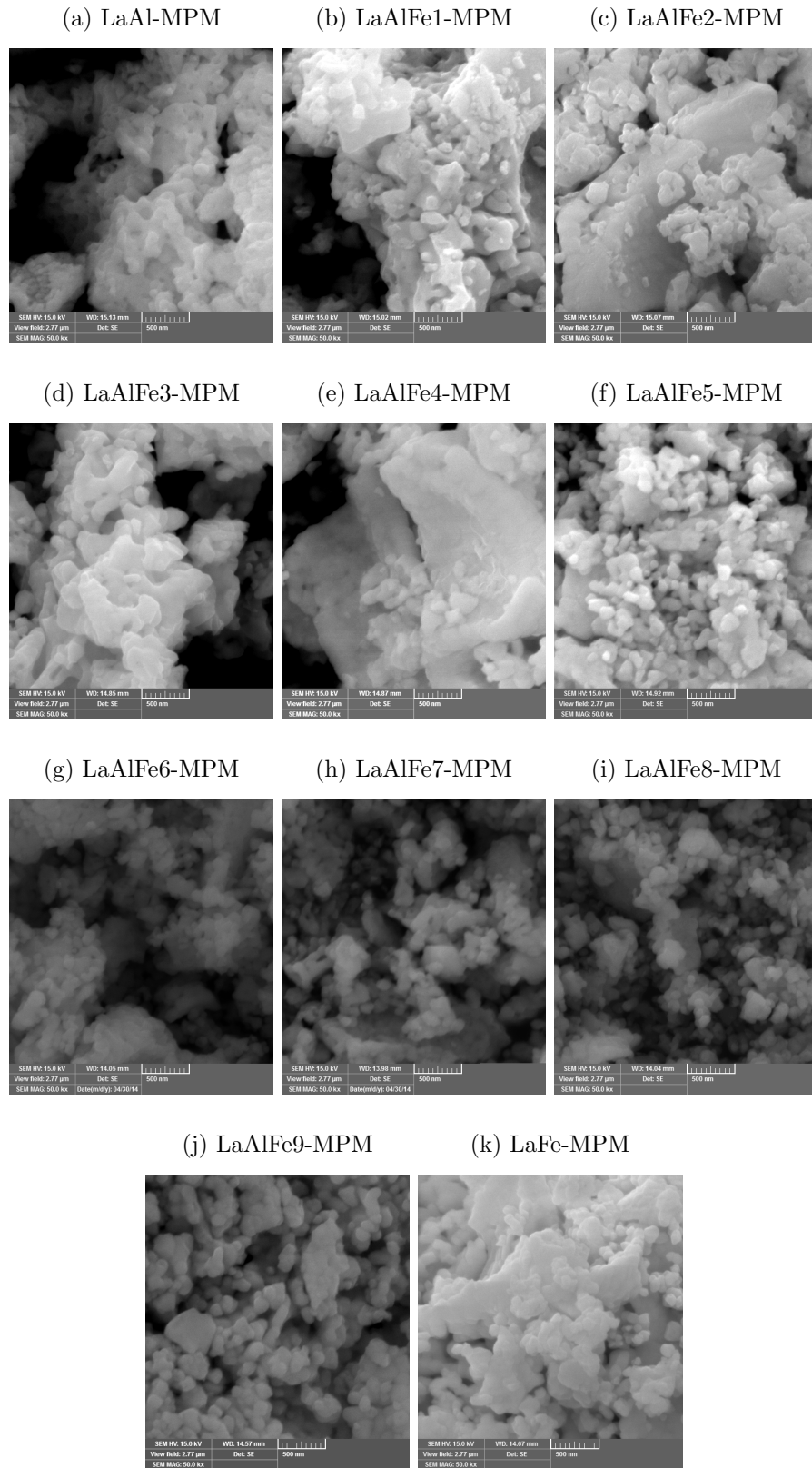
7.4 Caracterização morfológica por MEV

7.4.1 $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizado pelo MPM

As propriedades físicas dos pigmentos inorgânicos como os dados morfológicos das partículas (tamanho médio e forma) foram obtidos com o auxílio do FEG-MEV. Estes dados são de suma importância para avaliar a uniformidade na absorção e espalhamento de luz e na tendência de um pigmento em solubilizar-se na matriz pigmentante (esmalte). E, para uma melhor aplicação do pigmento, considera-se o tamanho médio das partículas entre 0,01 a 10 μm .¹

A Figura 44 mostra as fotomicrografias com aumento de 50 kx dos pigmentos sintetizados pelo MPM. É possível observar que as amostras apresentam partículas com formatos arredondados e com uma distribuição de partículas muito ampla, heterogênea e com formatos arredondados e que, em algumas regiões, ocorreu a formação de agregados e aglomerados (Seção 2.1.3.3). Partículas agregadas e aglomeradas é de comum característica para a obtenção de óxidos a partir de métodos químicos,⁹¹ como é o caso da síntese pelo MPM. A partir da inspeção visual não foi observado diferença significativa na morfologia do sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com diferentes concentrações de ferro.

Figura 44 – Fotomicrografias com aumento de 50 kx dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por MPM



Fonte: O autor.

O tamanho médio das partículas dos pigmentos do sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM pode ser observado na Tabela 15 que foi obtido pelo programa Mira^{TC} do FEG-MEV. As partículas obtidas apresentaram pequenos tamanhos na ordem de nm.

Tabela 15 – Tamanho médio das partículas obtidos pelo FEG-MEV e pelo método de Mendelson para os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM

Amostra	Tamanho médio das partículas (nm)
LaAl-MPM	114,0
LaAlFe1-MPM	127,7
LaAlFe2-MPM	149,7
LaAlFe3-MPM	144,6
LaAlFe4-MPM	122,3
LaAlFe5-MPM	108,2
LaAlFe6-MPM	97,9
LaAlFe7-MPM	124,2
LaAlFe8-MPM	109,3
LaAlFe9-MPM	107,0
LaFe-MPM	128,0

Fonte: O autor.

Pela análise composicional das amostras foi possível observar que as regiões analisadas apresentaram a proporção de elementos de 1:1:3 (La:Al+Fe:O) que representa a proporção característica da estrutura perovskita ABO_3 . A Tabela 16 apresenta a composição elementar obtida pela microanálise por EDS nos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM.

Tabela 16 – Composição elementar média obtida pela técnica de microanálise por EDS para os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM

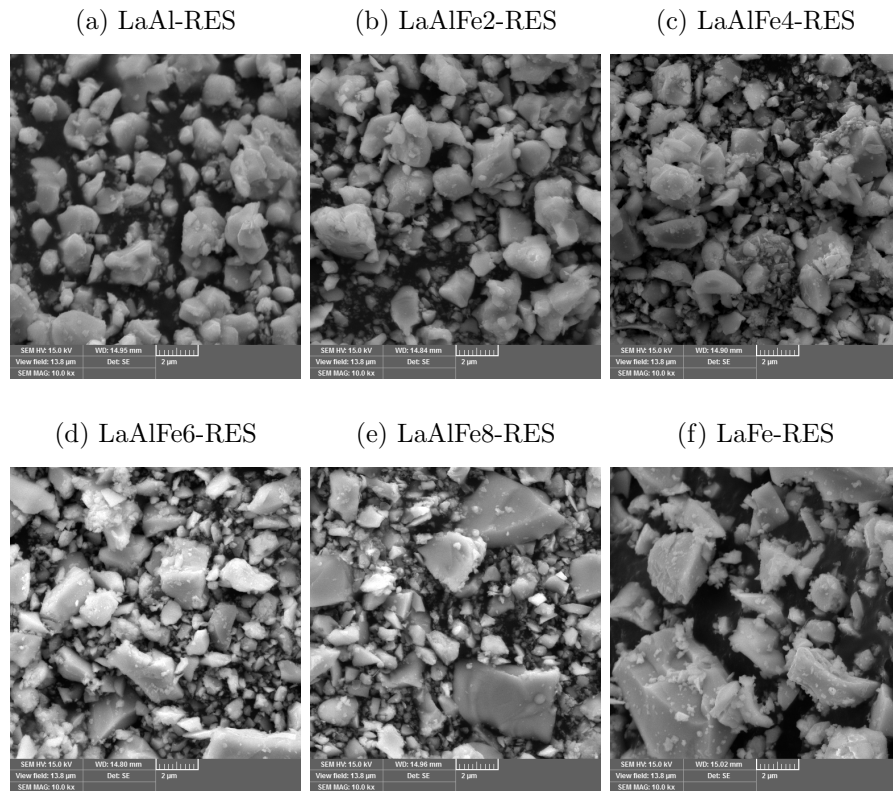
Amostra	% atômica			
	La	Al	Fe	O
LaAl-MPM	17,8	19,1	-	63,1
LaAlFe1-MPM	22,4	15,3	1,93	60,3
LaAlFe2-MPM	22,2	14,2	4,17	59,4
LaAlFe3-MPM	19,9	12,6	5,44	62,2
LaAlFe4-MPM	17,7	10,9	6,45	64,9
LaAlFe5-MPM	16,6	9,55	8,12	65,7
LaAlFe6-MPM	18,9	7,30	10,5	63,3
LaAlFe7-MPM	15,9	4,34	12,3	67,4
LaAlFe8-MPM	15,8	6,36	11,3	66,6
LaAlFe9-MPM	23,9	1,98	19,7	54,4
LaFe-MPM	18,5	-	17,3	64,1

Fonte: O autor.

7.4.2 $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizado por RES

Na Figura 45 são mostradas as fotomicrografias com aumento de 10 kx dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES, na qual é possível observar uma mudança nítida da morfologia das partículas (cantos retos) e de tamanho em relação ao MPM para as mesmas composições. O tamanho médio das partículas pode ser observado na Tabela 17 e, em comparação com o MPM, foi notado um grande aumento (10x) no tamanho das partículas. A redução dos tamanhos das partículas poderia ter sido obtida com maior tempo ou várias etapas de moagem. A composição elementar dos pigmentos obtidos por RES estão representados na Tabela 18, na qual foi possível obter a proporção de elementos de 1:1:3 que representa a proporção característica da estrutura perovskita.

Figura 45 – Fotomicrografias com aumento de 10 kx dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES



Fonte: O autor.

Tabela 17 – Tamanho médio das partículas obtidos pelo FEG-MEV e pelo método de Mendelson para os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES

Amostra	Tamanho médio das partículas (μm)
LaAl-RES	1,30
LaAlFe2-RES	1,59
LaAlFe4-RES	1,42
LaAlFe6-RES	1,46
LaAlFe8-RES	1,32
LaFe-RES	1,37

Fonte: O autor.

Tabela 18 – Composição elementar média obtida pela técnica de microanálise por EDS para os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES

Amostra	% atômica			
	La	Al	Fe	O
LaAl-RES	18,6	18,5	-	62,9
LaAlFe2-RES	18,6	13,1	4,30	63,9
LaAlFe4-RES	23,1	9,65	8,89	58,3
LaAlFe6-RES	17,1	7,64	10,1	65,0
LaAlFe8-RES	17,7	3,91	14,2	64,1
LaFe-RES	23,2	-	21,1	55,6

Fonte: O autor.

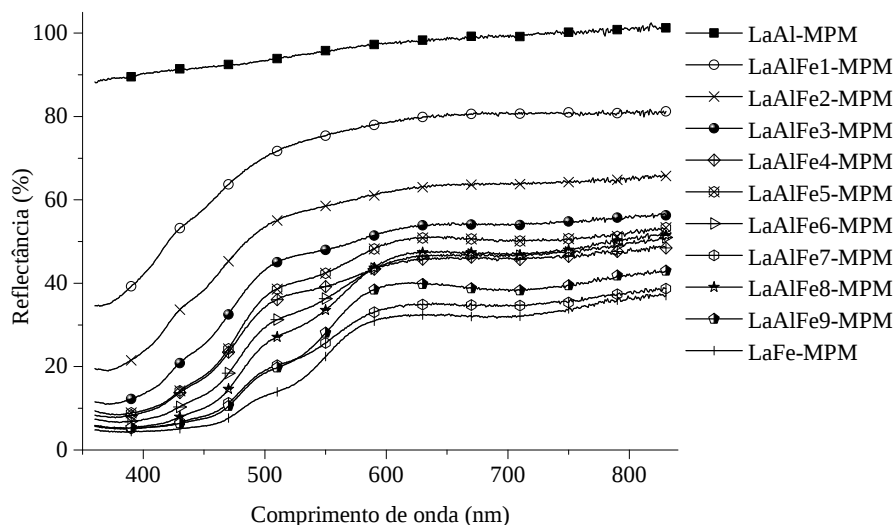
7.5 Caracterização por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Visível

7.5.1 $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizado pelo MPM

Pigmentos contendo Fe tem sido extensivamente estudados devido a gama de colorações obtidas em diferentes matrizes.^{5-7,92} Todos os pigmentos sintetizados pelo MPM apresentaram cores interessantes para o uso na indústria cerâmica. Na Figura 46 é possível observar os espectros de reflectância difusa para tais pigmentos. Para o LaAl-MPM foi observado que ocorre reflectância dos fótons em toda região do visível e, portanto, apresenta coloração branca. Ao aumentar-se a quantidade de ferro no sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ocorrem picos de reflectância em torno de 430 a 600 nm, que é a região do verde ao alaranjado.

Os resultados, aqui obtidos, foram comparados com os do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ devido a todos os óxidos de ferro apresentarem bandas de reflectância abaixo de 600 nm. A $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresenta bandas de reflectância na região do visível em 430 e 480-550, e os demais óxidos com ferro apresentam as mesmas bandas porém, em comprimentos de onda mais curtos e com mudança da borda de absorção dos espectros.⁹³

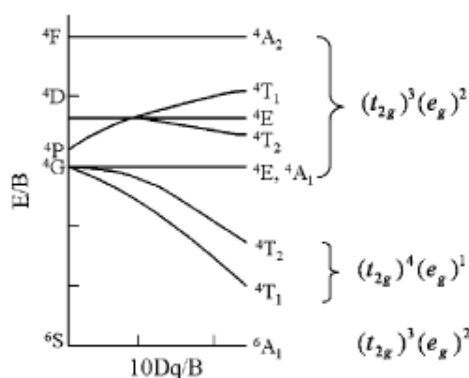
Figura 46 – Espectros de reflectância difusa dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM



Fonte: O autor.

Assim como na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, os pigmentos sintetizados pelo MPM apresentaram Fe^{3+} com coordenação octaédrica. Em geral, os íons Fe^{3+} não apresentam transições permitidas de spin decorrente da simetria do estado fundamental e, portanto, não se desdobram em nenhum campo cristalino. Entretanto, na presença de um ambiente cristalino octaédrico, ocorre a degenerescência do estado fundamental em dois outros subníveis t_{2g} e e_g sendo, este último, de maior energia. Estes subníveis, por sua vez, também podem sofrer degenerescência devido a troca de energia em um campo cristalino. Estes microestados energéticos podem ser observados na Figura 47.

Figura 47 – Diagrama de Tanabe-Sugano para Fe^{3+} com ligantes de campo fraco em coordenação octaédrica ou tetraédrica



Fonte: Sherman, D. M.; Waite, T. D. Electronic spectra of Fe^{3+} oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. **American Mineralogist**, v. 70, n. 11-12, 1985, p. 1263.

Há dois tipos de transições eletrônicas que podem ocorrer no Fe^{3+} com coordenação octaédrica na região do visível: (i) as transições $d-d$ ocasionadas pelo campo cristalino (${}^6A_1 \rightarrow {}^4E, {}^4A_1$; 430 nm) e (ii) as transições pelo processo de “excitação du-

pla” a partir da excitação simultânea de dois Fe^{3+} vizinhos e magneticamente acoplados ($Fe_a(^6A_1)Fe_b(^6A_1) \rightarrow Fe_a(^4T_1)Fe_b(^4T_1)$; 480-550 nm).^{93,94}

Essas transições foram observadas nos pigmentos sintetizados pelo MPM. Em concentrações com até 40% em mol de ferro, transições $d-d$ podem ser atribuídas às colorações verdes observadas. Ao aumentar-se a concentração acima desse valor, os pigmentos tenderam à colorações amarelas/laranja pelo aumento da interação entre os íons Fe^{3+} , mais próximos, na estrutura cristalina com bandas de reflectância em 480 e 530 nm. As transições de transferência de carga do ligante para o metal (360 nm, UV) não foram observadas. Portanto, a partir desses dados, há uma corroboração com os dados observados pela EM, na qual indicou que os átomos de ferro (até 40% em mol) estão distribuídos randomicamente nos sítios octaédricos e, portanto, não interagem entre si o que, caso contrário, apresentariam bandas de reflectância em 480-550 nm.

As variações das transições eletrônicas refletem nos valores de E_g dos pigmentos, como pode ser observado na Tabela 19. Os valores de E_g são característicos para cada transição e, portanto, para cada cor. O aumento da concentração de ferro no sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ reduz os valores de E_g de 3,36 para 2,69, ou seja, uma transição da coloração branca para uma coloração alaranjada.

Tabela 19 – Valores das coordenadas cromáticas e E_g dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM

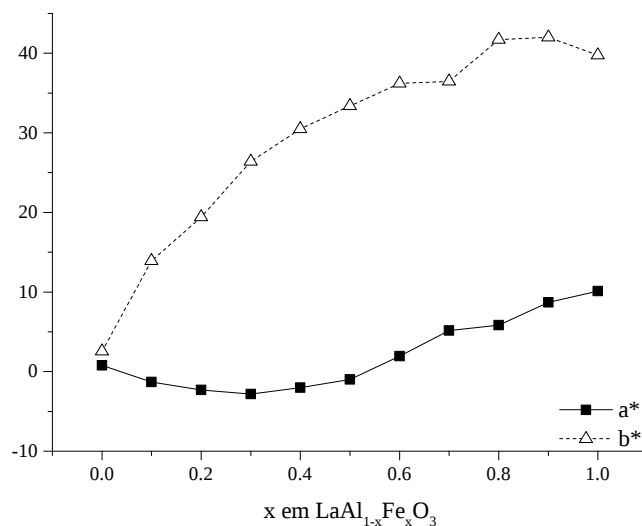
Amostra	L*	a*	b*	E_g (eV)
LaAl-MPM	97,458	0,7851	2,5536	3,36
LaAlFe1-MPM	88,901	-1,3243	13,919	2,86
LaAlFe2-MPM	80,466	-2,2927	19,419	2,95
LaAlFe3-MPM	74,122	-2,8131	26,410	2,69
LaAlFe4-MPM	68,308	-2,0119	30,492	2,71
LaAlFe5-MPM	70,955	-1,0047	33,370	2,66
LaAlFe6-MPM	66,229	1,9499	36,227	2,46
LaAlFe7-MPM	57,764	5,1420	36,472	2,45
LaAlFe8-MPM	65,015	5,8182	41,714	2,48
LaAlFe9-MPM	59,986	8,7079	42,003	2,41
LaFe-MPM	53,950	10,099	39,760	2,69

Fonte: O autor.

Os dados colorimétricos, relacionados na Tabela 19, dos pigmentos sintetizados pelo MPM foram obtidos pelo método CIEL*a*b* para representar de modo objetivo e numérico a cor dos pigmentos e para facilitar a avaliação e variações de cores. Foi possível observar que concentrações de ferro até 40% em mol apresentaram coloração esverdeada com uma mistura das tonalidades de cor verde (valores -a*) e amarelo (valores +b*). E, ao aumentar-se essa concentração, as colorações tenderam ao laranja/vermelho, com uma mistura das tonalidade de cor vermelho (valores +a*) e amarelo (valores +b*). A Figura

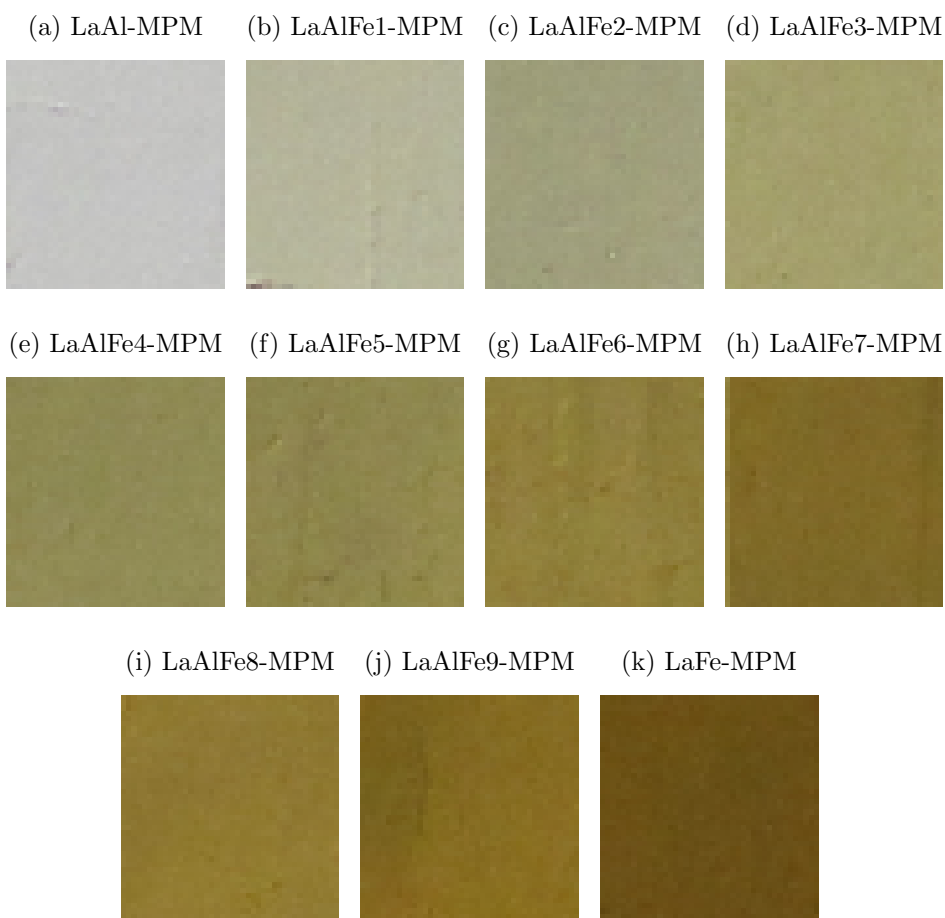
48 mostra essa evolução dos parâmetros de cor a^* e b^* . Os valores de luminosidade diminuem devido ao escurecimento das amostras com o aumento da concentração de ferro. Na figura 49 é possível observar as colorações dos pigmentos obtidos pelo MPM.

Figura 48 – Evolução dos parâmetros de cor a^* e b^* dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM



Fonte: O autor.

Figura 49 – Fotografias mostrando as cores dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM



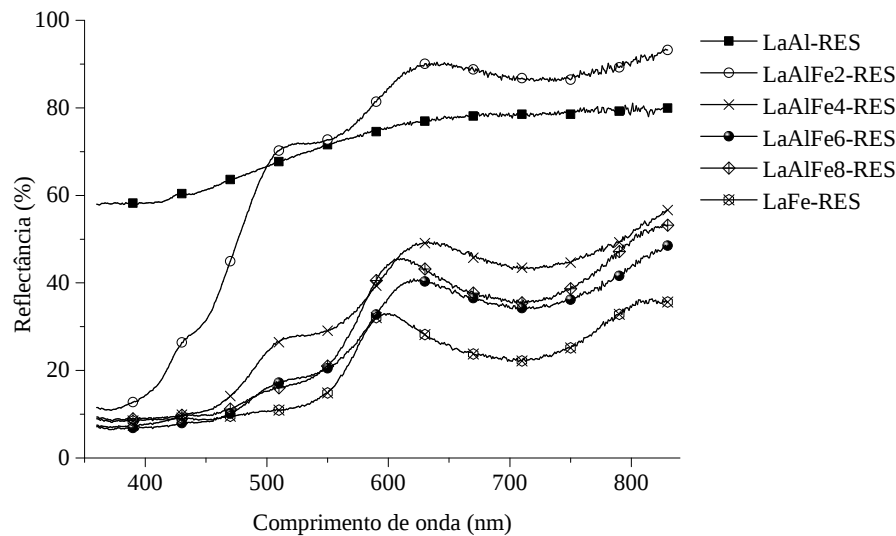
Fonte: O autor.

7.5.2 $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizado por RES

Os espectros de reflectância difusa para os pigmentos sintetizados por RES podem ser observados na Figura 50). Foi possível observar as mesmas transições eletrônicas relatadas nos pigmentos sintetizados pelo MPM porém, com bandas de reflectância mais pronunciadas.

A partir da Figura 50, dos dados colorimétricos e de E_g relacionados na Tabela 20 foi possível atribuir coloração verde para o sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com $x = 0,20$ e colorações do laranja claro ao escuro para valores $x = 0,40; 0,60; 0,80$ e $1,00$. A evolução dos parâmetros de cor a^* e b^* são mostrados na Figura 51, na qual é possível verificar que para valores de $x > 0,20$ há predominância do parâmetro $+a^*$ (vermelho). Nesse método de síntese, as transições eletrônicas do ferro apresentaram picos de reflectância mais evidentes próximos a 580 nm, na qual é relacionada à coloração do amarelo ao laranja. Na figura 52 é possível observar as colorações dos pigmentos obtidos por RES.

Figura 50 – Espectros de reflectância difusa dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES



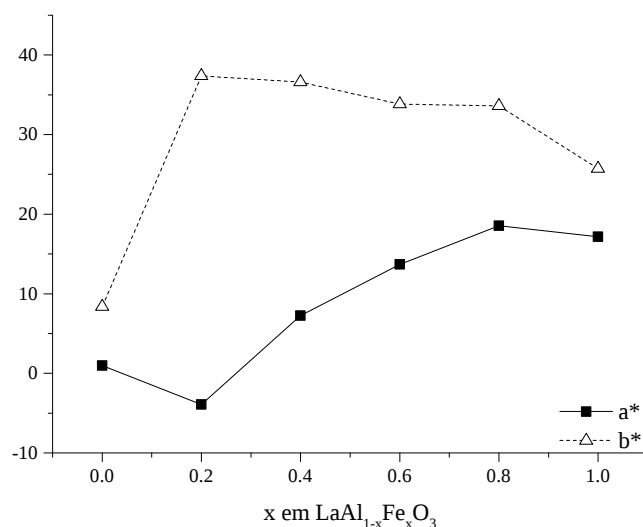
Fonte: O autor.

Tabela 20 – Valores das coordenadas cromáticas e E_g dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES

Amostra	L^*	a^*	b^*	E_g (eV)
LaAl-RES	87,842	0,97721	8,3767	3,41
LaAlFe2-RES	89,263	-3,9047	37,368	2,69
LaAlFe4-RES	63,744	7,2552	36,611	2,48
LaAlFe6-RES	56,472	13,701	33,840	2,39
LaAlFe8-RES	58,666	18,551	33,620	2,27
LaFe-RES	50,983	17,146	25,738	2,14

Fonte: O autor.

Figura 51 – Evolução dos parâmetros de cor a^* e b^* dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES



Fonte: O autor.

Figura 52 – Fotografias mostrando as cores dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES



Fonte: O autor.

7.5.3 Diferença de cor dos pigmentos entre a síntese pelo MPM e por RES

A coloração da maioria dos óxidos contendo ferro é altamente sensível à impurezas e defeitos na rede cristalina.⁹⁵ De acordo com os dados de DRX, observou-se diferenças estruturais entre os dois métodos de síntese sendo que, os pigmentos sintetizados pelo MPM foram obtidos com a estrutura perovskita e de elevado grau de pureza, e os pigmentos sintetizados por RES também foram obtidos com a estrutura perovskita porém, com a possibilidade de fases secundárias dos óxidos precursores de alumínio e de ferro

distribuídos na rede cristalina. Deste modo, a presença de fases secundárias podem estar correlacionadas com a diferença de cor entre os pigmentos sintetizados pelo MPM e por RES. Assim, fases secundárias contendo ferro que interagem com os íons ferro posicionados nos sítios octaédricos da perovskita tendem a aumentar as transições atribuídas ao processo de “excitação dupla” (480-550 nm) prevalecendo a maior participação da coloração vermelha nos pigmentos sintetizados por RES, como foi observado nos maiores valores dos parâmetros $+a^*$.

Os pigmentos sintetizados pelo MPM e por RES mostraram predominância na coloração vermelha, com maiores valores de $+a^*$ ao aumentar-se a concentração de ferro. Em contrapartida, observou-se valores de L^* menores para os pigmentos sintetizados por RES devido ao escurecimento das cores que pode ter sido ocasionado pelas mudanças na morfologia das partículas sendo que, esse efeito é decorrente da menor área superficial (maior tamanho de partícula), ocasionando um menor espalhamento das ondas eletromagnéticas.

Os valores da diferença de cor entre os dois métodos de síntese foram obtidos com o auxílio da Equação 2.1. Os resultados podem ser observados na Tabela 21. De acordo com os altos valores de ΔE_{00} , foi possível classificar essa diferença de tonalidade como muito grande para todas as composições, segundo notação desenvolvida por Silva, R. A. *et al*, 2007.

Tabela 21 – Valores das diferenças de cores e classificação de percepção de cores entre os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM e por RES

Amostras	ΔE_{00}	Classificação*
LaAl-MPM e LaAl-RES	7,5209	Muito grande
LaAlFe2-MPM e LaAlFe2-RES	9,7886	
LaAlFe4-MPM e LaAlFe4-RES	8,3115	
LaAlFe6-MPM e LaAlFe6-RES	12,516	
LaAlFe8-MPM e LaAlFe8-RES	12,245	
LaFe-MPM e LaFe-RES	10,388	

Fonte: O autor.

Nota: *Silva, R. A., Petter, C. O., Schneider, I. A. H. Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas. **Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 3, jul/set 2007, p. 480.

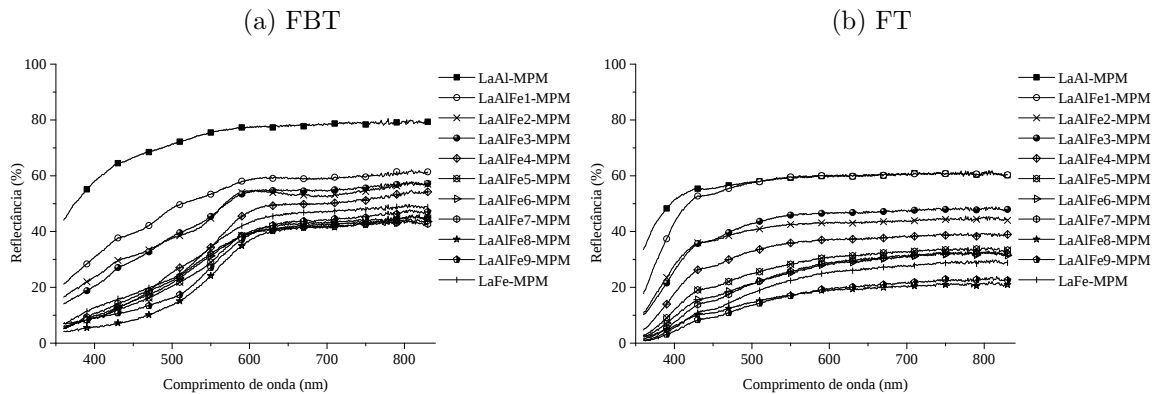
7.5.4 Esmaltação dos pigmentos sintetizados pelo MPM e por RES

A tendência de um pigmento em solubilizar-se na matriz durante a aplicação depende de sua área superficial específica e, portanto do tamanho, da forma e da distribuição granulométrica do pigmento. Assim, quanto menor o tamanho das partículas do pigmento, maior a possibilidade de solubilização na matriz. Os tamanhos médios das partículas dos

pigmentos inorgânicos encontram-se nos valores entre $0,01 - 10 \mu\text{m}$.¹ De acordo com os dados obtidos pela técnica de MEV (Seção 7.4), foi possível definir o tamanho médio das partículas dos pigmentos sintetizados pelo MPM e por RES em ± 0.1 e $\pm 1.2 \mu\text{m}$, respectivamente. Juntamente com essas características, os pigmentos devem apresentar boa estabilidade química e térmica nos processos de esmaltação.

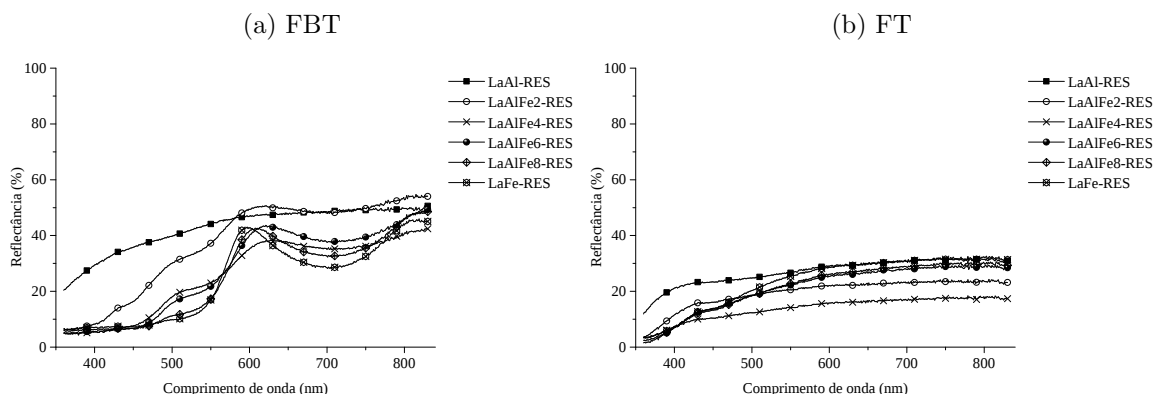
Os espectros de reflectância dos esmaltes preparados a partir da frita de baixa temperatura e da frita transparente com os pigmentos sintetizados pelo MPM e por RES estão indicados nas Figuras 53 e 54, respectivamente. Foi possível observar que os esmaltes com FBT e FT apresentaram espectros de reflectância, em comparação aos espectros dos pigmentos em pó, semelhantes e discrepantes, respectivamente.

Figura 53 – Espectros de reflectância difusa dos esmaltes de FBT e FT dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM



Fonte: O autor.

Figura 54 – Espectros de reflectância difusa dos esmaltes de FBT e FT dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES



Fonte: O autor.

Em concordância com as diferenças dos espectros de reflectância, a análise colorimétrica também apresentou grande diferença nos valores $L^*a^*b^*$. Os valores colorimétricos

dos esmaltes preparados a partir de FBT e FT com os pigmentos sintetizados pelo MPM e por RES estão indicados na Tabela 22. Esses valores apresentaram mudanças significativas em relação aos pigmentos em pó, indicando uma possível reação entre os esmaltes e os pigmentos.

Tabela 22 – Valores das coordenadas cromáticas dos esmaltes de FBT e FT dos pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM e por RES

Pigmento	FBT			FT		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
LaAl-MPM	89,244	0,10287	6,8492	81,227	-0,12507	3,0325
LaAlFe1-MPM	77,966	1,0741	14,625	81,255	-0,80653	5,1230
LaAlFe2-MPM	73,168	5,7465	17,570	70,861	-0,85983	6,2404
LaAlFe3-MPM	73,371	4,2036	20,142	72,881	-1,3156	9,1710
LaAlFe4-MPM	66,065	8,5914	32,878	65,898	-0,95327	10,528
LaAlFe5-MPM	61,473	9,4989	28,749	59,751	0,77653	12,997
LaAlFe6-MPM	62,408	6,7682	27,811	56,996	1,9106	15,215
LaAlFe7-MPM	62,871	6,1111	25,816	57,264	1,2522	18,676
LaAlFe8-MPM	57,075	14,297	36,975	48,125	0,60837	14,196
LaAlFe9-MPM	59,508	13,490	30,968	47,859	1,5963	18,568
LaFe-MPM	64,819	8,4001	26,481	53,900	1,3075	20,232
LaAl-RES	72,004	1,2369	9,6155	58,899	2,1733	5,7434
LaAlFe2-RES	68,290	5,4131	32,342	49,692	0,6332	7,8536
LaAlFe4-RES	56,940	8,9917	36,424	43,119	1,6280	9,3830
LaAlFe6-RES	56,985	15,697	40,387	54,073	1,8660	17,074
LaAlFe8-RES	54,368	23,108	37,941	54,402	2,1849	18,711
LaFe-RES	54,453	24,242	36,577	56,823	1,3368	20,765

Fonte: O autor.

Para auxiliar na análise das possíveis causas das diferenças de cores, a partir da Equação 2.1, foi obtido os valores das diferenças de cores entre os esmaltes e os pigmentos. Essas diferenças de cores são mostradas nas Tabelas 23 e 24.

Tabela 23 – Valores das diferenças de cores e classificação de percepção de cores entre os esmaltes de FBT e FT com os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM

Pigmento	Esmalte			
	FBT	Classificação*	FT	Classificação*
LaAl-MPM	6,2303		10,328	
LaAlFe1-MPM	7,9180		7,9570	
LaAlFe2-MPM	10,583		10,920	
LaAlFe3-MPM	7,6574		9,6430	
LaAlFe4-MPM	8,6288		10,568	
LaAlFe5-MPM	11,883	Muito grande	13,666	Muito grande
LaAlFe6-MPM	6,5294		12,614	
LaAlFe7-MPM	6,5912		8,2564	
LaAlFe8-MPM	9,8406		20,001	
LaAlFe9-MPM	6,8188		15,748	
LaFe-MPM	11,061		9,8020	

Fonte: O autor.

Nota: *Silva, R. A., Petter, C. O., Schneider, I. A. H. Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas. **Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 3, jul/set 2007, p. 480.

Tabela 24 – Valores das diferenças de cores e classificação de percepção de cores entre os esmaltes de FBT e FT com os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES

Pigmento	Esmalte			
	FBT	Classificação*	FT	Classificação*
LaAl-RES	11,007		21,709	
LaAlFe2-RES	16,522	Muito grande	34,276	
LaAlFe4-RES	6,1026		24,186	
LaAlFe6-RES	2,5191	Distinguível	11,075	Muito grande
LaAlFe8-RES	4,6824		13,064	
LaFe-RES	5,9102	Facilmente distinguível	14,079	

Fonte: O autor.

Nota: *Silva, R. A., Petter, C. O., Schneider, I. A. H. Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas. **Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 3, jul/set 2007, p. 480.

Observou-se que os pigmentos não apresentaram boa estabilidade de cor frente às fritas utilizadas nesse trabalho. Os esmaltes preparados com FBT apresentaram menores diferenças de cores em comparação aos pigmentos sintetizados pelo MPM e por RES e os esmaltes preparados com FT transparente apresentaram maiores diferenças de cores.

Estes resultados indicam que a FBT pode apresentar substâncias quimicamente incompatíveis com os pigmentos sintetizados pelo MPM e no caso dos pigmentos sintetizados por RES não é possível prever se a frita reage com as estruturas perovskitas ou com as possíveis fases secundárias presentes na composição.

Para os esmaltes preparados com FT é possível atribuir, além das substâncias quimicamente incompatíveis, a temperatura de esmaltação como fator de diferença de cor entre os pigmentos sintetizados pelo MPM. Como foi utilizado uma temperatura de tra-

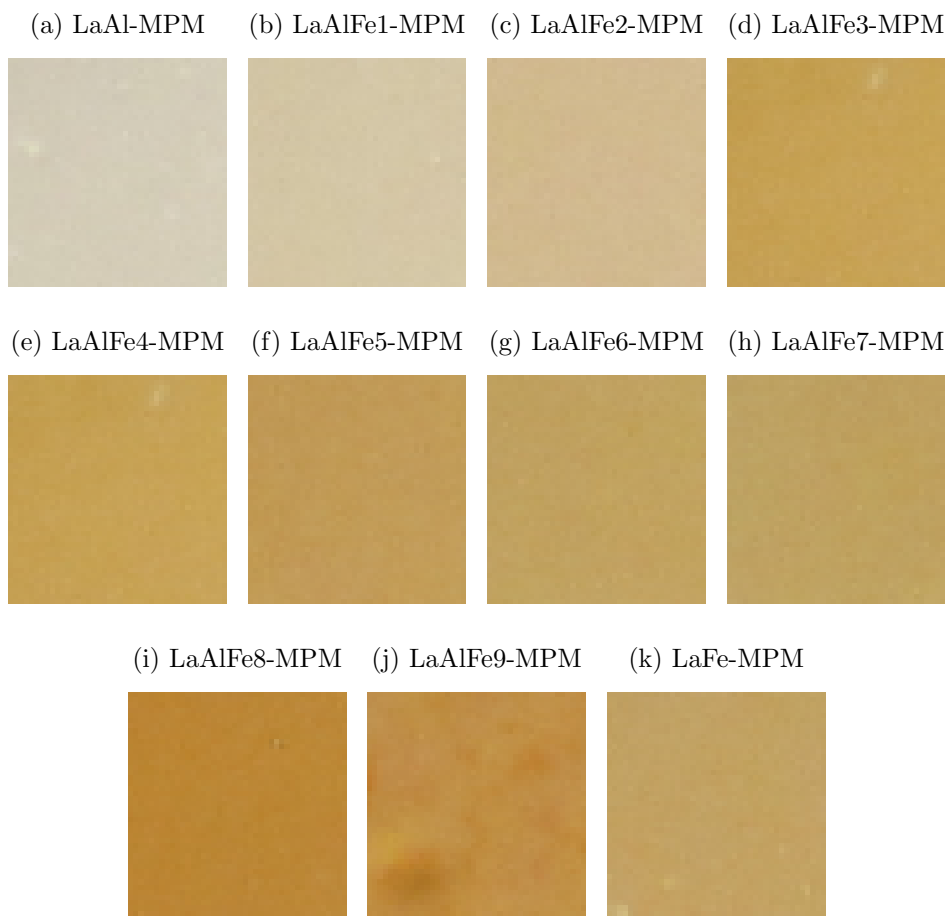
tamento térmico de 910 °C para obter-se os pigmentos e uma temperatura de esmaltação de 1050 °C é provável que as estruturas perovskitas dos pigmentos se desestabilizem para acomodar melhor os átomos em suas estruturas ocasionando uma mudança na coloração dos esmaltes. E, os pigmentos sintetizados por RES e esmaltados com FT não é possível prever mais causas na mudança de coloração devido não ter atribuído a sua composição estrutural.

Análises das composições químicas das fritas, temperaturas superiores a 910 °C para tratamento térmico dos pigmentos sintetizados pelo MPM, análise estrutural quantitativa dos pigmentos sintetizados por RES e utilização de outras fritas são fatores que podem ser pesquisados para que obtenha-se as melhores respostas para estas variações de cores nos pigmentos e fritas utilizados neste trabalho.

Apesar dos esmaltes de FBT apresentarem diferenças de cores classificadas como muito grande, as tonalidades obtidas apresentaram-se com colorações homogêneas e muito interessantes para a indústria cerâmica. A boa homogeneidade foi obtida devido aos pequenos tamanhos das partículas dos pigmentos sintetizados pelos dois métodos.

As colorações dos esmaltes de FBT e FT com os pigmentos sintetizados pelo MPM e por RES são mostradas nas Figuras 55 a 58.

Figura 55 – Fotografias mostrando as cores dos esmaltes de FBT com os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM



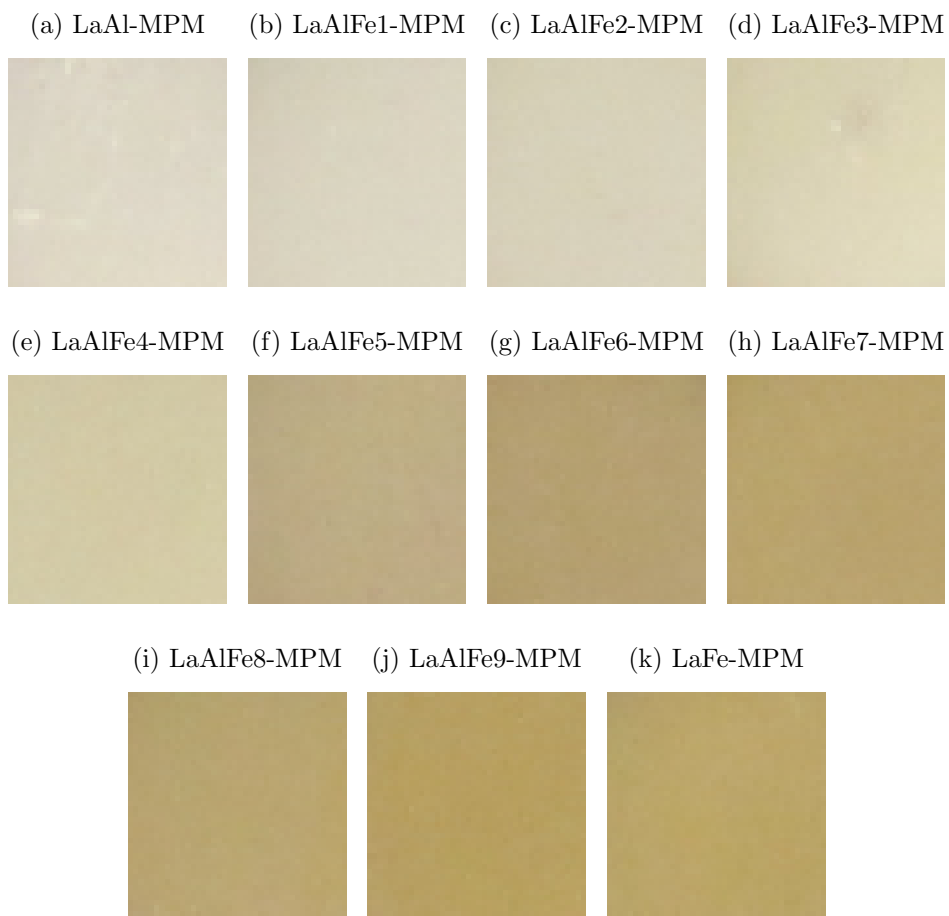
Fonte: O autor.

Figura 56 – Fotografias mostrando as cores dos esmaltes de FBT com os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES



Fonte: O autor.

Figura 57 – Fotografias mostrando as cores dos esmaltes de FT com os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM



Fonte: O autor.

Figura 58 – Fotografias mostrando as cores dos esmaltes de FT com os pigmentos $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados por RES



Fonte: O autor.

8 Conclusões

Os pigmentos do sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM e por RES apresentaram colorações promissoras, do verde ao laranja/avermelhado, para o uso na indústria cerâmica.

As estruturas do tipo perovskita foram formadas nos pigmentos do sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo MPM. Em concentrações até 80% em mol de ferro, observou-se a sua cristalização no sistema romboédrico (eixos hexagonais) com grupo espacial $R\bar{3}c$, e a incorporação dos íons ferro na rede cristalina ocorreu com a solução sólida entre os íons Al^{3+} e Fe^{3+} de forma efetiva nos sítios octaédricos. Concentrações de ferro acima de 80% em mol indicaram uma desestabilização da estrutura, na qual os elementos presentes para a formação da estrutura perovskita se rearranjaram para uma cristalização no sistema ortorrômbico com grupo espacial $Pbnm$.

As técnicas de DRX e refinamento estrutural pelo método de Rietveld auxiliaram no estudo dessa transição de fase, nas quais foram possíveis prever o aumento linear do volume ao inserir maiores quantidades de ferro na formulação do sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com valores de $0,00 \leq x \leq 0,80$ e a grande diminuição do volume com valores de $x > 0,80$. A espectroscopia Mössbauer corroborou para confirmar que os pigmentos sintetizados pelo MPM são compostos do tipo perovskita com a presença de uma única estrutura cristalina, na qual foi possível observar que todo ferro adicionado foi posicionado nos sítios octaédricos da perovskita.

Os pigmentos sintetizados por RES apresentaram resultados estruturais semelhantes aos sintetizados pelo MPM. Porém, pela falta das análises do refinamento de Rietveld e da espectroscopia Mössbauer não foi possível concluir essa hipótese. A técnica de DRX indicou a presença fases secundárias nos pigmentos obtidos por RES, e que a estrutura perovskita tende a se formar com sistema cristalino romboédrico em concentrações de até 60% em mol de ferro e acima desse valor, tendem a se formar no sistema cristalino ortorrômbico.

O tamanho médio dos grãos dos pigmentos obtidos pelo MPM ($\pm 0,1\mu\text{m}$) e por RES ($\pm 1,2\mu\text{m}$) encontram-se dentro do tamanho esperado para o uso na indústria cerâmica, que é entre $0,01 - 10\mu\text{m}$.

Pela técnica de reflectância difusa na região do UV-visível foi possível obter os valores de E_g e caracterizar as possíveis transições características das colorações dos pigmentos. No sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizado pelo MPM foi observado transições $d - d$ e de “excitação dupla” que são características de íons Fe^{3+} em sítios octaédricos. Nos pigmentos sintetizados por RES, pela hipótese de uma menor distribuição dos íons Fe^{3+} na rede cristalina, ocorreu uma maior transição de “excitação dupla”, formando pigmentos com tonalidades laranja/avermelhada mais evidentes.

A diferença de cor entre os pigmentos sintetizados pelo MPM e por RES foi evidente. Essa diferença ocorreu devido ao diferentes tamanhos médio dos grãos e pela possibilidade da presença de fases secundárias nos pigmentos sintetizados por RES. Esses fatores alteram a interação do material com as ondas eletromagnéticas e, portanto, resulta em diferentes tonalidades.

Todos os pigmentos apresentaram uma estabilidade apreciável e boa homogeneização em esmaltes preparados com FBT. Os mesmos pigmentos não apresentaram uma estabilidade química nos esmaltes preparados com FT devido a possíveis interações dos constituintes da FT com os pigmentos, desestabilizando suas estruturas cristalinas e alterando pronunciadamente suas colorações.

9 Sugestões para continuidade da pesquisa

- Continuidade nas caracterizações dos pigmentos sintetizados por RES como, por exemplo, a espectroscopia Mössbauer e refinamento estrutural pelo método de Rietveld;
- Adicionar outros cromóforos ao sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ como, por exemplo, íons manganês (II) ou íons manganês (III);
- Realizar esmaltações com fritas de diferentes composições.

Referências

- 1 BUXBAUM, G.; PFAFF, G. **Industrial inorganic pigments**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 300 p.
- 2 HERBST, W.; HUNGER, K. **Industrial organic pigments: production, properties, applications**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. 660 p.
- 3 OLIVEIRA, A. N. de; BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T. Pigmentos inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 1–2, p. 4–6, july/dec 1998.
- 4 MONRÓS, G.; BADENES, J. A.; GARCÍA, A.; TENA, M. A. **El color the la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica**. Castellón: Publicación de la Universitat Jaume I, 2003. 188 p.
- 5 JIANG, P.; LI, J.; SLEIGHT, A.; SUBRAMANIAN, M. New oxides showing an intense orange color based on Fe^{3+} in trigonal-bipyramidal coordination. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 13, p. 5858–5860, 2011.
- 6 OLEGÁRIO, R. C.; SOUZA, E. C. F. de; BORGES, J. F. M.; CUNHA, J. B. M. da; ANDRADE, A. V. C. de; ANTUNES, S. R. M.; ANTUNES, A. C. Synthesis and characterization of Fe^{3+} doped cerium-praseodymium oxide pigments. **Dyes and Pigments**, v. 97, n. 1, p. 113–117, apr 2013.
- 7 SOUZA, E. C. F.; OLEGÁRIO, R. C.; BORGES, J. F. M.; CUNHA, J. B. M. da; ANDRADE, A. V. C. de; ANTUNES, S. R. M.; ANTUNES, A. C. Synthesis and characterization of CeO_2 - α - Fe_2O_3 and CeO_2 - Pr_6O_{11} ceramic pigments through the solid state reaction and modified sol-gel method. **Dyes and Pigments**, v. 106, p. 14–19, 2014.
- 8 TAMILARASAN, S.; SARMA, D.; REDDY, M. L. P.; NATARAJAN, S.; GOPALA-KRISHNAN, J. $\text{YGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$: A novel purple inorganic pigment. **The Royal Society of Chemistry Advances**, v. 3, p. 3199–3202, 2013.
- 9 SMITH, A. E.; MIZOGUCHI, H.; DELANEY, K.; SPALDIN, N. A.; SLEIGHT, A. W.; SUBRAMANIAN, M. A. Mn^{3+} in trigonal bipyramidal coordination: A new blue chromophore. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 47, p. 17084–17086, 2009.
- 10 SMITH, A. E.; SLEIGHT, A. W.; SUBRAMANIAN, M. Synthesis and properties of solid solutions of hexagonal $\text{YCu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ with YMO_3 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{and In}$). **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 1, p. 1–5, 2011.
- 11 CUNHA, J.; MELO, D.; MARTINELLI, A.; MELO, M.; MAIA, I.; CUNHA, S. Ceramic pigment obtained by polymeric precursors. **Dyes and Pigments**, v. 65, n. 1, p. 11–14, 2005.

- 12 VOLZ, H. **Industrial color testing: fundamentals and techniques**. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. 373 p.
- 13 MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Cores e tonalidades em revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 4, n. 1–6, p. 11–18, jan/dez 1999.
- 14 SKOOG, D.; WEST, D.; HOLLER, F.; STANLEY, R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª edição norte-americana. São Paulo: Thomson, 2006. 1124 p.
- 15 NASSAU, K. **The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color**. Ann Arbor: John Wiley & Sons, 1983. 454 p.
- 16 TLACZALA, T.; BARTECKI, A. Electronic spectroscopy and trichromaticity colorimetry of some inorganic pigments and their mixtures. **Dyes and Pigments**, v. 28, n. 1, p. 47–56, 1995.
- 17 CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Tradução da 7ª edição norte-americana. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705 p.
- 18 WEST, A. R. **Basic solid state chemistry**. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1999. 480 p.
- 19 FURUKAWA, S.; MASUI, T.; IMANAKA, N. Synthesis of new environment-friendly yellow pigments. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 418, n. 1–2, p. 255–258, 2006.
- 20 RICHERSON, D. R. **Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design**. 3. ed. New York: CRC Press, 2005. 728 p.
- 21 SHARMA, G.; DALAL, W. W. E. N. The CIEDE2000 color-difference formula: implementation notes, supplementary test data, and mathematical observations. **Color Research & Application**, v. 30, n. 1, p. 21–30, feb 2005.
- 22 SILVA, R. A.; PETTER, C. O.; SCHNEIDER, I. A. H. Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas. **Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 3, p. 477–482, jul/set 2007.
- 23 ARDIT, M.; DONDI, M.; CRUCIANI, G.; MATTEUCCI, F. Ti-Ca-Al-doped YCrO_3 pigments: XRD and UV-vis investigation. **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 3, p. 666–673, 2009.
- 24 BASAVALINGU, B.; KUMAR, M. V.; GIRISH, H.; YODA, S. Hydrothermal synthesis and characterization of rare earth doped yttrium aluminium perovskite - R:YAlO_3 (R = Nd, Eu & Er). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 552, p. 382–386, 2013.
- 25 LUŇÁKOVÁ, P.; TROJAN, M.; LUXOVÁ, J.; TROJAN, J. $\text{BaSn}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$: A new yellow pigment based on a perovskite structure. **Dyes and Pigments**, v. 96, n. 1, p. 264–268, jan 2013.
- 26 MARINOVA, Y.; HOHEMBERGER, J.; CORDONCILLO, E.; ESCRIBANO, P.; CARDA, J. Study of solid solutions, with perovskite structure, for application in the field of the ceramic pigments. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 2, p. 213–220, 2003.

- 27 MATTEUCCI, F.; NETO, C.; DONDI, M.; CRUCIANI, G.; BALDI, G.; BOSCHI, A. Colour development of red perovskite pigment $\text{Y}(\text{Al}, \text{Cr})\text{O}_3$ in various ceramic applications. **Advances in Applied Ceramics**, v. 105, n. 2, p. 99–106, 2006.
- 28 MIZOGUCHI, H.; SLEIGHT, A.; SUBRAMANIAN, M. New oxides showing an intense blue color based on Mn^{3+} in trigonal-bipyramidal coordination. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 1, p. 10–12, 2011.
- 29 OCAÑA, M.; ESPINÓS, J.; CARDA, J. Synthesis, through pyrolysis of aerosols, of $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ blue pigments and their efficiency for colouring glazes. **Dyes and Pigments**, v. 91, n. 3, p. 501–507, dec 2011.
- 30 SANTOS, I.; MELO, D.; VIEIRA, F.; COSTA, T.; SOLEDADE, L.; PASKOCIMAS, C.; MELO, D.; LONGO, E.; MARINHO, E.; SOUZA, A. Lanthanum cobaltite black pigments with perovskite structure. **Dyes and Pigments**, v. 98, n. 3, p. 459–463, 2013.
- 31 WANG, J.-L.; LI, Y.-Q. b.; BYON, Y.-J.; MEI, S.-G.; ZHANG, G.-L. Synthesis and characterization of NiTiO_3 yellow nano pigment with high solar radiation reflection efficiency. **Powder Technology**, v. 235, p. 303–306, feb 2013.
- 32 ISHIHARA, T. **Perovskite oxide for solid oxide fuel cells**. 1. ed. New York: Springer, 2009. 302 p. (Fuel cells and hydrogen energy).
- 33 AMORÓS, J. L.; BARBA, A.; BELTRÁN, V. **Estructuras cristalinas de los silicatos y óxidos de las materias primas cerámicas**. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 1994. 192 p.
- 34 CAGIGAS, J. A. M. **Síntese e caracterização do sistema BiFeO_3 dopado com terras raras (La, Gd)**. 2009, 116 p. Dissertação (Mestrado em Física) — Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2009.
- 35 GELLER, S.; JEFFRIES, J. B.; CURLANDER, P. J. The crystal structure of a new high-temperature modification of YGaO_3 . **Acta Crystallographica Section B**, International Union of Crystallography, v. 31, n. 12, p. 2770–2774, 1975.
- 36 PISTORIUS, C.; KRUGER, G. Stability and structure of noncentrosymmetric hexagonal LnInO_3 ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$). **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 38, n. 8, p. 1471–1475, 1976.
- 37 JIANG, P. **Structure-property relationships of oxides with hexagonal AMO_3 and brownmillerite related structures**. 2012, 181 p. Tese (Doutorado de Filosofia em Química) — Oregon State University, Oregon, 2012.
- 38 KAKIHANA M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 72, n. 7, p. 1427–1443, 1999.
- 39 KAR, J.; STEVENS, R.; BOWEN, C. Processing and characterisation of various mixed oxide and perovskite-based pigments for high temperature ceramic colouring application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 461, n. 1–2, p. 77–84, july 2007.

- 40 ESCRIBANO, P.; RÍO, F. del; CARDA, J.; LLUSAR, M.; CORDONCILLO, E. Influence of some mineralizers in the synthesis of sphene-pink pigments. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 8, p. 1115–1120, 1998.
- 41 LLUSAR, M.; BADENES, J. A.; CALBO, J.; TENA, M. A.; MONRÓS, G. Estudio del efecto de la adición de distintos mineralizadores en la síntesis cerámica del pigmento rosa coral de hierro-circón. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 38, n. 3, p. 201–208, 1999.
- 42 M. P. PECHINI. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US 3330697, July 11, 1967.
- 43 MACIEL, A. P.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 855–862, nov/dec 2003.
- 44 VINOTHINI, V.; SINGH, P.; BALASUBRAMANIAN, M. Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method. **Ceramics International**, v. 32, n. 2, p. 99–103, 2006.
- 45 CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1978. 514 p.
- 46 GUINIER, A. **X-ray diffraction: in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies**. Translated from the second french edition, copyright 1956 by Paul Lorrain and Dorothee Sainte-Marie Lorrain. San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1963. 378 p.
- 47 MARÍN, C. P.; GARCÍA, M. L. L.; BLANCO, M. L. V. **Cristaloquímica de materiales: de la estructura a las propiedades de los sólidos inorgánicos**. Madrid: Editorial Síntesis, 2007. 248 p.
- 48 HAMMOND, C. **The Basics of Crystallography and Diffraction**. 3. ed. New York: Oxford University Press Inc., 2009. 432 p. (International Union of Crystallography Texts in Crystallography - 12).
- 49 KLUG, H.; ALEXANDER, L. **X-Ray Diffraction Procedures: for polycrystalline and amorphous materials**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1974. 992 p.
- 50 YOUNG, R. A. **The Rietveld method**. 1. ed. New York: Oxford University Press Inc., 1993. 298 p. (International Union of Crystallography Monographs on Crystallography - 5).
- 51 ANDRADE, A. V. C. **Aplicação do método de Rietveld na análise da influência de aditivos na estrutura, microestrutura e formação de fases cerâmicas PZN preparadas por solução orgânica de citratos**. 2002, 85 p. Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, 1997.
- 52 DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras - materiais poliméricos, metálicos e semicondutores (recurso eletrônico)**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p.

- 53 GOODHEW, P. J.; HUMPHREYS, J.; BEANLAND, R. **Electron microscopy and analysis**. 3. ed. London: Taylor & Francis, 2001. 251 p.
- 54 FLEGER, S. L.; HECKMAN JÚNIOR, J. W.; KLOMPARENS, K. L. **Scanning and transmission electron microscopy: an introduction**. New York: Oxford University Press Inc., 1993. 225 p.
- 55 KESTENBACH, H. J.; BOTTA FILHO, W. J. **Microscopia eletrônica: transmissão e varredura**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1994. 104 p.
- 56 COSTA, M. G. C. da. **Valorização de resíduos industriais na formulação de produtos e pigmentos cerâmicos**. 2009, 193 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) — Universidade de Aveiro, Aveiro, 2009.
- 57 FLEWITT, P. J.; WILD, R. K. **Physical method for materials characterisation**. Philadelphia: Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 1994. 517 p.
- 58 GREENWOOD, N. N.; GIBB, T. C. **Mössbauer spectroscopy**. London: Chapman and Hall Lt, 1971. 659 p.
- 59 MELISSINOS, A. C.; NAPOLITANO, J. **Experiments in modern physics**. 3. ed. California: Academic Press, 2003. 527 p.
- 60 TIPLER, P. A.; LLEWELLYN, R. A. **Física moderna**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 515 p.
- 61 RIBEIRO, T. M. H. **Caracterização de um minério de cobre do Rio Grande do Sul por espectroscopia Mössbauer e análise química**. 1980, 67 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) — Escola de Engenharia - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 1980.
- 62 MÖSSBAUER, R. L. Kernresonanzfluoreszenz von gammastrahlung in ir^{191} . **Zeitschrift für Physik**, v. 151, n. 2, p. 124–143, 1958.
- 63 FRAUENFELDER, H. **The Mössbauer effect**. New York: W. A. Benjamin, Inc., 1962. 336 p.
- 64 TAFT, C. A. **Estudo por espectroscopia Mössbauer dos efeitos da estrutura e covalência nas interações hiperfinas dos compostos AFeO_2 e BFeS_2 ($\text{A} = \text{Na}, \text{Cu}, \text{Ag}$, $\text{B} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Na}$)**. 1975, 160 p. Tese (Doutorado em Física) — Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 1975.
- 65 BLAND, J. **Mössbauer spectroscopy and magnetometry study of magnetic multilayers and oxides**. 2012, 128 p. Tese (Doutorado de Filosofia em Física) — University of Liverpool, Liverpool, 2002.
- 66 DERENĆ, P.; WEGLAROWICZ, M.; MAZUR, P.; STREK, W. Spectroscopic properties of LaAlO_3 nanocrystals doped with Tb^{3+} ions. **Journal of Luminescence**, v. 122-123, p. 780–783, jan/apr 2007.
- 67 POPA, M.; FRANTTI, J.; KAKIHANA, M. Lanthanum ferrite $\text{LaFeO}_{3+\delta}$ nanopowders obtained by the polymerizable complex method. **Solid State Ionics**, v. 154-155, p. 437–445, dec 2002.

- 68 HOU, Y.; ZHENG, M.; SI, M.; CUI, L.; ZHU, M.; YAN, H. Comparative study of phase structure and dielectric properties for $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BiAlO}_3$ and $\text{LaAlO}_3\text{-BiAlO}_3$. **Physica Status Solidi (a)**, v. 210, n. 10, p. 2166–2173, oct 2013.
- 69 IDREES, M.; NADEEM, M.; MEHMOOD, M.; ATIF, M.; CHAE, K. H.; HASSAN, M. M. Impedance spectroscopic investigation of delocalization effects of disorder induced by Ni doping in LaFeO_3 . **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, n. 10, p. 105401, 2011.
- 70 JACOB, K.; RANJANI, R. Thermodynamic properties of $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ and $\text{LaFe}_{12}\text{O}_{19}$. **Materials Science and Engineering: B**, v. 176, n. 7, p. 559–566, apr 2011.
- 71 MATHIEU, R.; IVANOV, S.; TELLGREN, R.; PORCHER, F.; ERICSSON, T.; MOSUNOV, A.; BERAN, P.; KORCHAGINA, S.; KUMAR, P. A.; NORDBLAD, P. Preparation, structural, dielectric and magnetic properties of $\text{LaFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solutions. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 11, p. 3253–3268, nov 2012.
- 72 SCHABBACH, L. M. **Utilização da espectrofotometria na caracterização e predição de cores de esmaltes cerâmicos monocromáticos opacos**. 2004, 200 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) — Universidade Federal de Santa Catarina, Aveiro, 2004.
- 73 SHARMA, T.; KUMAR, V.; SHARMA, S. K.; SINGH, V. Band gap determination in thick films from reflectance measurements. **Optical Materials**, v. 12, n. 1, p. 115–119, may 1999.
- 74 LARSON, A.; DREELE, R. V. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 1994.
- 75 TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210–213, apr 2001.
- 76 YUAN, C.; XU, B.; LEI, W. Strain-induced direct band gap LaAlO_3 nanocrystals. **Materials Letters**, v. 68, n. 1, p. 392–394, feb 2012.
- 77 WU, G.; DENG, H.; WANG, W.; ZHANG, K.; CAO, H.; YANG, P.; CHU, J. Effect of co doping on the structure, optical and magnetic properties of LaAlO_3 thin films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, n. 7, p. 3137–3140, 2014.
- 78 DEREN, P.; LEMAŃSKI, K. On tuning the spectroscopic properties of $\text{LaAlO}_3\text{:Pr}^{3+}$ nanocrystallites. **Journal of Luminescence**, v. 131, n. 3, p. 445–448, mar 2011.
- 79 SHANNON, R.; PREWITT, C. Effective ionic radii in oxides and fluorides. **Acta Crystallographica Section B**, v. 25, p. 925–945, may 1969.
- 80 MAREZIO, M.; DERNIER, P. The bond lengths in LaFeO_3 . **Materials Research Bulletin**, v. 6, n. 1, p. 23–29, jan 1971.
- 81 WANG, Y.; ZHU, J.; ZHANG, L.; YANG, X.; LU, L.; WANG, X. Preparation and characterization of perovskite LaFeO_3 nanocrystals. **Materials Letters**, v. 60, n. 13–14, p. 1767–1770, june 2006.

- 82 LEE, W.-Y.; YUN, H. J.; YOON, J.-W. Characterization and magnetic properties of LaFeO₃ nanofibers synthesized by electrospinning. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 583, p. 320–324, jan 2014.
- 83 HOLLAND, T. J. B.; REDFERN, S. A. T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. **Mineralogical Magazine**, v. 61, n. 1, p. 65–77, 1997.
- 84 KRÖGER, F.; VINK, H. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. **Solid State Physics**, Academic Press, v. 3, p. 307–435, 1956.
- 85 MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, dec 2011.
- 86 SILVA, K. da; BÖRGER, A.; BECKER, K.-D.; TIETZ, F.; STÖVER, D. Mössbauer spectroscopy in the system La_{0.8}Sr_{0.2}(Mn,Fe,Co)O₃. **Solid State Ionics**, v. 192, n. 1, p. 552–556, 2011.
- 87 HASHIMOTO, T.; OHZEKI, T.; SHOZUGAWAB, K.; MATSUO, M. Preparation of LaNi_{1-x}Fe_xO₃ single phase and characterization of their phase transition behaviors. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 39–40, p. 1771–1782, dec 2010.
- 88 DELMASTRO, A.; MAZZA, D.; RONCHETTI, S.; VALLINO, M.; SPINICCI, R.; BROVETTO, P.; SALIS, M. Synthesis and characterization of non-stoichiometric LaFeO₃ perovskite. **Materials Science and Engineering: B**, v. 79, n. 2, p. 140–145, 2001.
- 89 ROMERO, M.; GÓMEZ, R.; MARQUINA, V.; PÉREZ-MAZARIEGO, J.; ESCAMILLA, R. Synthesis by molten salt method of the AFeO₃ system (A = La, Gd) and its structural, vibrational and internal hyperfine magnetic field characterization. **Physica B: Condensed Matter**, v. 443, p. 90–94, june 2014.
- 90 RUSSO, U.; NODARI, L.; FATICANTI, M.; KUNCSEK, V.; FILOTI, G. Local interactions and electronic phenomena in substituted LaFeO₃ perovskites. **Solid State Ionics**, v. 176, n. 1–2, p. 97–102, jan 2005.
- 91 LEITE, E. R.; NOBRE, M. A. L.; CERQUEIRA, M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Particle growth during calcination of polycation oxides synthesized by the polymeric precursors method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 10, p. 2649–2657, 1997.
- 92 GRAJCZYK, R.; BERTHELOT, R.; MUIR, S.; SLEIGHT, A.; SUBRAMANIAN, M. Structural and magnetic investigation of Fe³⁺ and Mg²⁺ substitution into the trigonal bipyramidal site of InGaCuO₄. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 199, p. 102–108, 2013.
- 93 SHERMAN, D. M.; WAITE, T. D. Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. **American Mineralogist**, v. 70, n. 11–12, p. 1262–1269, 1985.
- 94 HE, Y. P.; MIAO, Y. M.; LI, C. R.; WANG, S. Q.; CAO, L.; XIE, S. S.; YANG, G. Z.; ZOU, B. S.; BURDA, C. Size and structure effect on optical transitions of iron oxide nanocrystals. **Physical Review B**, v. 71, p. 125411, mar 2005.

95 SOMASUNDARAM, P. Encyclopedia of surface and colloid science. In: _____. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006. v. 3, cap. Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides, p. 1438–1446. Disponível em: <<http://www.uco.es/organiza/departamentos/decrf/pdf-edaf/enciclopedia.pdf>>.

APÊNDICE A – Cálculo do E_g do LaAl-P

A partir dos dados (Tabela A.1) obtidos pela análise de reflectância difusa no visível para a amostra LaAl-P (Figura A.1) foi possível obter o valor de E_g .

Tabela A.1 – Valores (parciais) obtidos pela análise de reflectância difusa, os valores de E e de A para o cálculo de E_g do LaAl-P

λ	R (%)	R_{max}	R_{min}	E^a	A^b
830	101,24972			1,493790	0,00704
829	101,17431			1,49559	0,00804
828	101,67290			1,49739	0,00273
827	101,18790			1,49920	0,00786
826	101,06204			1,50102	0,00966
825	101,37854			1,50284	0,00550
$\vdots$	$\vdots$	102,40052	88,10516	$\vdots$	$\vdots$
365	88,78595			3,39683	11,51548
364	88,50881			3,40616	9,26859
363	88,58732			3,41554	12,72450
362	88,15585			3,42498	11,48813
361	88,10516			3,43447	31,83173
360	88,30810			3,44401	10,30925

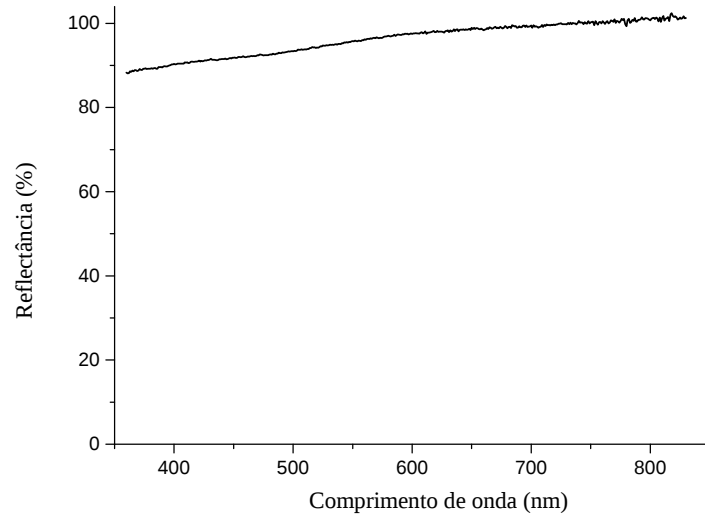
Fonte: O autor.

Notas: $a = \frac{(4,13563935 \cdot 10^{-15} eV \cdot s)(2,997925 \cdot 10^8 m \cdot s^{-1})}{\lambda \cdot 10^{-9} m}$;

$$b = \left(\ln \left(\frac{102,40052 - 88,10516}{(valores\ de\ R) - 88,10516} \right) \right)^2.$$

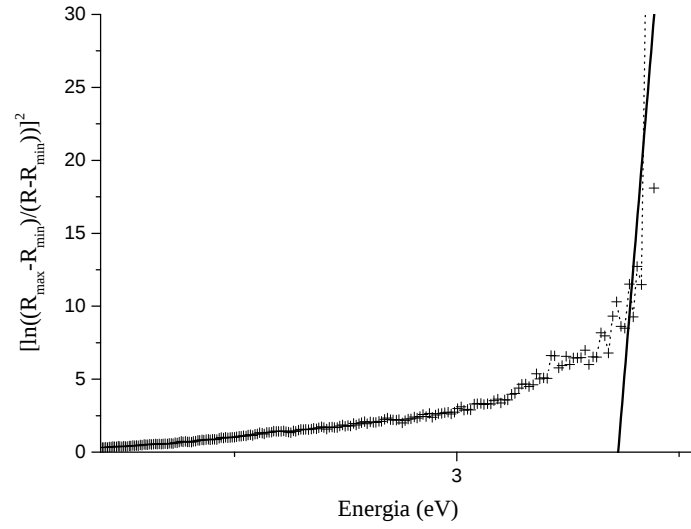
Com os valores obtidos pelas Equações 6.6 e 6.7, plotou-se um gráfico (Figura A.2) com os valores de A (como ordenada) e de E (como abscissa) no qual foi possível obter-se uma equação linear que, com valor de $A = 0$ (ponto no qual a reta intercepta o eixo x) obteve-se o valor de E_g .

Figura A.1 – Espectro de reflectância do LaAl-P



Fonte: O autor.

Figura A.2 – E_g do LaAl-P



Fonte: O autor.

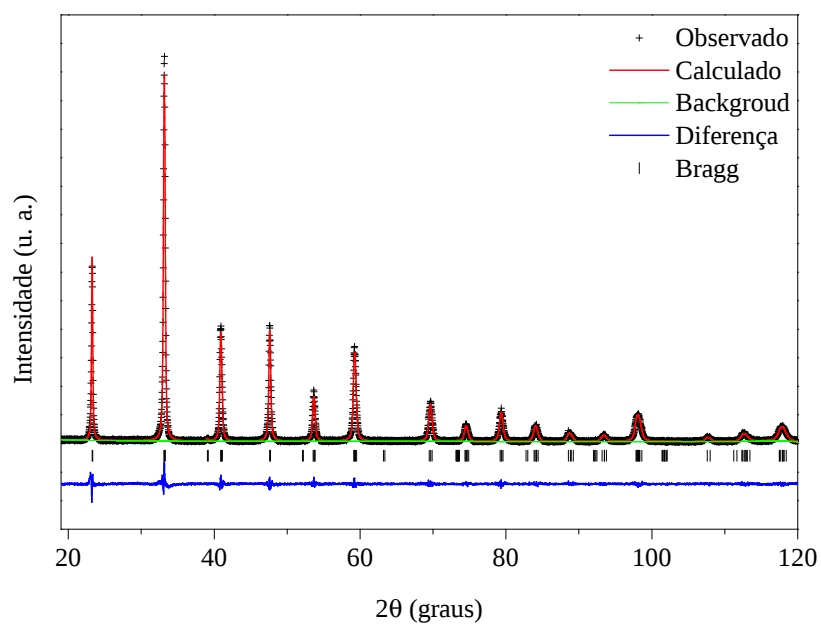
$$Y = -1244,2326 + 369,9661 * X$$

$$0 = -1244,2326 + 369,9661 * E_g \quad (\text{A.1})$$

$$E_g = 3,36 \text{ eV}$$

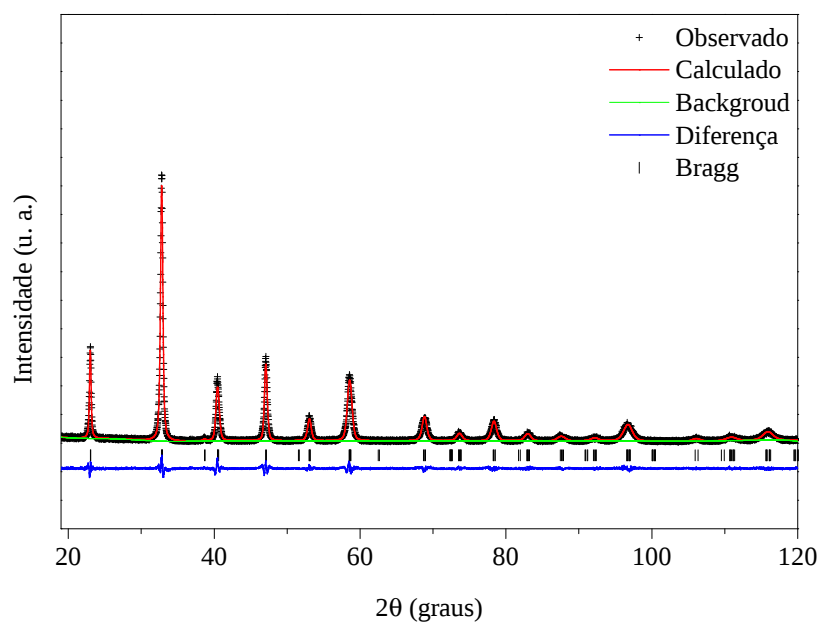
APÊNDICE B – Gráficos do refinamento de Rietveld

Figura B.1 – Refinamento de Rietveld final realizado no pigmento LaAlFe2-MPM



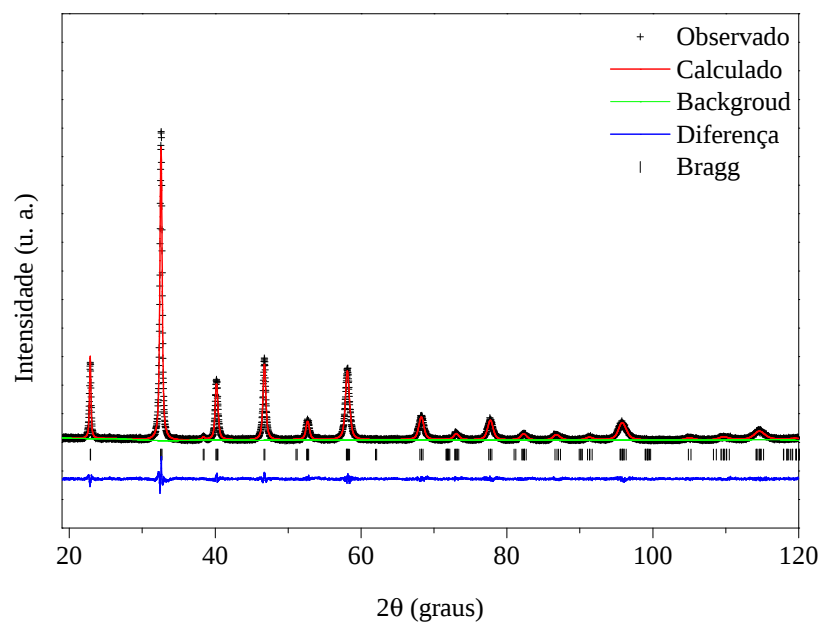
Fonte: O autor.

Figura B.2 – Refinamento de Rietveld final realizado no pigmento LaAlFe5-MPM



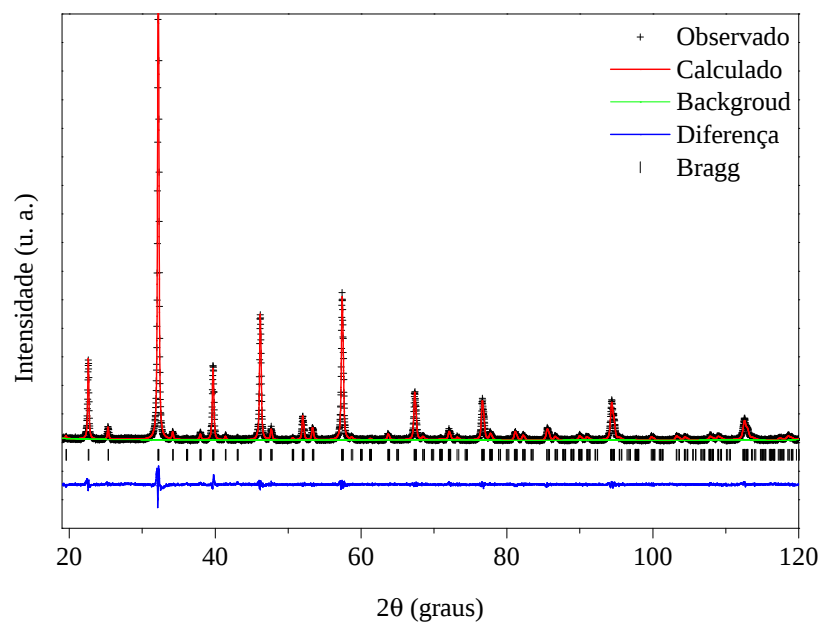
Fonte: O autor.

Figura B.3 – Refinamento de Rietveld final realizado no pigmento LaAlFe8-MPM



Fonte: O autor.

Figura B.4 – Refinamento de Rietveld final realizado no pigmento LaFe-MPM



Fonte: O autor.

APÊNDICE C – Parâmetros, volume, sistema cristalino e grupo espacial da cela unitária e os indicadores do refinamento de Rietveld

Tabela C.1 – Parâmetros, volume, sistema cristalino e grupo espacial da cela unitária e os indicadores do refinamento de Rietveld do LaAl-MPM

Átomos	Posições			Multiplicidade	Fração	Uiso
	a/x	b/y	c/z			
La ³⁺	0,000	0,000	0,250	6	1,00	0,445
Al ³⁺	0,000	0,000	0,000	6	1,00	0,373
O ²⁻	0,475	0,000	0,250	18	0,997	0,914
a	b	c	Índice de textura:		1,002	
5,357	5,357	13,15	Densidade (g/cm³):		6,515	
			Volume (Å³):		326,9	
α	β	γ	Sistema Cristalino:		Romboédrico	
90,00	90,00	120,0	Grupo espacial:		R -3 c H	
Indicadores						
<i>R_{wp}</i> (%)	<i>R_p</i> (%)	<i>S</i>	<i>R_e</i> (%)			
10,8	7,60	1,42	2,93			

Fonte: O autor.

Tabela C.2 – Parâmetros, volume, sistema cristalino e grupo espacial da cela unitária e os indicadores do refinamento de Rietveld do LaAlFe2-MPM

Átomos	Posições			Multiplicidade	Fração	Uiso
	a/x	b/y	c/z			
La ³⁺	0,000	0,000	0,250	6	1,00	0,537
Al ³⁺	0,000	0,000	0,000	6	0,80	0,883
Fe ³⁺	0,000	0,000	0,000	6	0,20	0,133
O ²⁻	0,465	0,000	0,250	18	0,98	1,04
a	b	c	Índice de textura:		1,022	
5,407	5,407	13,19	Densidade (g/cm³):		6,553	
			Volume (Å³):		334,0	
α	β	γ	Sistema Cristalino:		Romboédrico	
90,00	90,00	120,0	Grupo espacial:		R -3 c H	
Indicadores						
R_{wp} (%)	R_p (%)	S	R_e (%)			
11,1	7,60	1,46	3,18			

Fonte: O autor.

Tabela C.3 – Parâmetros, volume, sistema cristalino e grupo espacial da cela unitária e os indicadores do refinamento de Rietveld do LaAlFe5-MPM

Átomos	Posições			Multiplicidade	Fração	Uiso
	a/x	b/y	c/z			
La ³⁺	0,000	0,000	0,250	6	1,00	0,982
Al ³⁺	0,000	0,000	0,000	6	0,50	0,964
Fe ³⁺	0,000	0,000	0,000	6	0,50	0,964
O ²⁻	0,459	0,000	0,250	18	1,00	1,512
a	b	c	Índice de textura:		1.315	
5,460	5,460	13,35	Densidade (g/cm³):		6,630	
			Volume (Å³):		344,8	
α	β	γ	Sistema Cristalino:		Romboédrico	
90,00	90,00	120,0	Grupo espacial:		R -3 c H	
Indicadores						
R_{wp} (%)	R_p (%)	S	R_e (%)			
11,5	8,52	1,35	3,57			

Fonte: O autor.

Tabela C.4 – Parâmetros, volume, sistema cristalino e grupo espacial da cela unitária e os indicadores do refinamento de Rietveld do LaAlFe8-MPM

Átomos	Posições			Multiplicidade	Fração	Uiso
	a/x	b/y	c/z			
La ³⁺	0,000	0,000	0,250	6	1,00	0,739
Al ³⁺	0,000	0,000	0,000	6	0,20	0,949
Fe ³⁺	0,000	0,000	0,000	6	0,80	0,949
O ²⁻	0,460	0,000	0,250	18	1,00	1,728
a	b	c	Índice de textura:		1,179	
5,506	5,506	13,42	Densidade (g/cm³):		6,693	
			Volume (Å³):		352,3	
α	β	γ	Sistema Cristalino:		Romboédrico	
90,00	90,00	120,0	Grupo espacial:		R -3 c H	
Indicadores						
R_{wp} (%)	R_p (%)	S	R_e (%)			
10,9	7,85	1,39	2,71			

Fonte: O autor.

Tabela C.5 – Parâmetros, volume, sistema cristalino e grupo espacial da cela unitária e os indicadores do refinamento de Rietveld do LaFe-MPM

Átomos	Posições			Multiplicidade	Fração	Uiso
	a/x	b/y	c/z			
La ³⁺	0,000	0,028	0,250	4	1,00	0,605
Al ³⁺	0,000	0,500	0,000	4	1,00	0,363
Fe ³⁺	0,042	0,495	0,250	4	2,51	0,642
O ²⁻	0,155	0,332	0,029	8	0,042	0,609
a	b	c	Índice de textura:		1,111	
5,554	5,564	7,856	Densidade (g/cm³):		6,501	
			Volume (Å³):		242,8	
α	β	γ	Sistema Cristalino:		Ortorrômico	
90,00	90,00	90,0	Grupo espacial:		P b n m	
Indicadores						
R_{wp} (%)	R_p (%)	S	R_e (%)			
10,7	8,29	1,41	3,33			

Fonte: O autor.

ANEXO A – A equação de diferença de cor CIEDE2000

A equação de diferença de cor pelo método CIEDE2000 é baseada no espaço colorimétrico CIEL*a*b*. Dado um par de valores colorimétricos no espaço CIEL*a*b*, $L_1^*a_1^*b_1^*$ e $L_2^*a_2^*b_2^*$, denota-se a diferença de cor CIEDE2000 entre eles como dado a seguir:²¹

$$\Delta E(L_1^*a_1^*b_1^*; L_2^*a_2^*b_2^*) = \Delta E_{00}^{12} = \Delta E_{00} \quad (\text{A.1})$$

Dado dois valores colorimétricos CIEL*a*b* $\{L_i^*a_i^*b_i^*\}_{i=1}^2$ e os fatores de ponderação paramétricos k_L , k_C e k_H iguais a 1, o processo de cálculo da diferença de cor é resumido nas seguintes equações, agrupadas em três etapas principais:

1. Calcular C'_1 e h'_1 :

$$C_{i,ab}^* = \sqrt{(a_i^*)^2 + (b_i^*)^2} \quad i = 1, 2 \quad (\text{A.2})$$

$$\bar{C}_{ab}^* = \frac{C_{1,ab}^* + C_{2,ab}^*}{2} \quad (\text{A.3})$$

$$G = 0,5 \left(1 - \sqrt{\frac{\bar{C}_{ab}^{*7}}{\bar{C}_{ab}^{*7} + 25^7}} \right) \quad (\text{A.4})$$

$$a'_1 = (1 + G)a_i^* \quad i = 1, 2 \quad (\text{A.5})$$

$$C'_1 = \sqrt{(a'_1)^2 + (b_1^*)^2} \quad i = 1, 2 \quad (\text{A.6})$$

$$h'_i = \begin{cases} 0 & b_i^* = a'_i = 0 \\ \tan^{-1}(b_i^*, a'_i) & \text{caso contrário} \end{cases} \quad i = 1, 2 \quad (\text{A.7})$$

2. Calcular $\Delta L'$, $\Delta C'$ e $\Delta H'$

$$\Delta L' = L_2^* - L_1^* \quad (\text{A.8})$$

$$\Delta C' = C_2' - C_1' \quad (\text{A.9})$$

$$\Delta h' = \begin{cases} 0 & C_1' C_2' = 0 \\ h_2' - h_1' & C_1' C_2' \neq 0; |h_2' - h_1'| \leq 180^\circ \\ (h_2' - h_1') - 360 & C_1' C_2' \neq 0; (h_2' - h_1') > 180^\circ \\ (h_2' - h_1') + 360 & C_1' C_2' \neq 0; (h_2' - h_1') < -180^\circ \end{cases} \quad (\text{A.10})$$

$$\Delta H' = 2\sqrt{C_1' C_2'} \sin\left(\frac{\Delta h'}{2}\right) \quad (\text{A.11})$$

3. Calcular ΔE_{00} :

$$\bar{L}' = \frac{(L_1^* + L_2^*)}{2} \quad (\text{A.12})$$

$$\bar{C}' = \frac{(C_1' + C_2')}{2} \quad (\text{A.13})$$

$$\bar{h}' = \begin{cases} \frac{h_1' + h_2'}{2} & |h_1' - h_2'| \leq 180^\circ; C_1' C_2' \neq 0 \\ \frac{h_1' + h_2' + 360^\circ}{2} & |h_1' - h_2'| > 180^\circ; (h_1' + h_2') < 360^\circ; C_1' C_2' \neq 0 \\ \frac{h_1' + h_2' - 360^\circ}{2} & |h_1' - h_2'| > 180^\circ; (h_1' + h_2') \geq 360^\circ; C_1' C_2' \neq 0 \\ (h_1' + h_2') & C_1' C_2' = 0 \end{cases} \quad (\text{A.14})$$

$$T = 1 - 0,17 \cos(\bar{h}' - 30^\circ) + 0,24 \cos(2\bar{h}') + 0,32 \cos(3\bar{h}' + 6^\circ) - 0,20 \cos(4\bar{h}' - 63^\circ) \quad (\text{A.15})$$

$$\Delta\theta = 30 \exp\left\{-\left[\frac{\bar{h}' - 275}{25}\right]^2\right\} \quad (\text{A.16})$$

$$R_C = 2\sqrt{\frac{\bar{C}'^7}{\bar{C}'^7 + 25^7}} \quad (\text{A.17})$$

$$S_L = 1 + \frac{0,015(\bar{L}' - 50)^2}{\sqrt{20 + (\bar{L}' - 50)^2}} \quad (\text{A.18})$$

$$S_C = 1 + 0,045\bar{C}' \quad (\text{A.19})$$

$$S_H = 1 + 0,015\bar{C}'T \quad (\text{A.20})$$

$$R_T = -\sin(2\Delta\theta)R_C \quad (\text{A.21})$$

$$\Delta_{00} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{k_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)^2 + R_T \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right) \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)} \quad (\text{A.22})$$