

Caracterização óptica e estrutural de ortoferritas de lantânio dopadas com cromo e alumínio

(Optical and structural characterization of lanthanum orthoferrites doped with chromium and aluminum)

J. L. S. Dutra¹, G. C. B. Dantas^{1*}, P. M. Pimentel¹, F. M. Aquino², A. F. Costa³,
A. C. Lima³, R. M. P. B. Oliveira⁴

¹Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Campus Angicos, 59515-000, Angicos, RN, Brasil

²Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brasil

³Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil

⁴Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, Brasil

Resumo

Esse trabalho teve como objetivo sintetizar óxidos com a estrutura tipo perovskita de composição LaFeO_3 , $\text{LaFe}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$ e $\text{LaFe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_3$ pelo método sol-gel proteico, visando sua aplicação como pigmento cerâmico. Os pós resultantes do processo de síntese foram calcinados a 600 e 800 °C e em seguida caracterizados por difração de raios X com refinamento Rietveld, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia na região do UV-visível e colorimetria CIE-L*a*b*. De acordo com os difratogramas de raios X, todos os pós calcinados foram monofásicos com estrutura tipo perovskita ortorrômbica. As imagens de MEV e MET revelaram que os pós foram porosos e nanométricos. As ferritas de lantânio sem dopagem apresentaram cores em tons pastel, sendo mais claras nos pós dopados com alumínio. Já a ferrita dopada com cromo apresentou coloração marrom claro. As colorações foram mais intensas com o aumento da temperatura de calcinação.

Palavras-chave: pigmento, gelatina, perovskita, ferrita.

Abstract

This work aimed to synthesize oxides with the perovskite structure of LaFeO_3 , $\text{LaFe}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$ and $\text{LaFe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_3$ by proteic sol-gel, in order to use as a ceramic pigment. The resulting powders from the synthesis process were calcined at 600 and 800 °C and then characterized by X-ray diffraction (XRD) with Rietveld refinement, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), UV-visible diffuse reflectance spectroscopy, and CIE-L*a*b* colorimetry. According to the XRD patterns, all calcined powders were single-phase with orthorhombic perovskite structure. The SEM and TEM images revealed that the powders were porous and nanometric. The pure lanthanum ferrites presented pastel colors, being lighter in aluminum-doped powders. The chromium-doped ferrite presented a light brown color. The colors were more intense with increasing calcination temperature.

Keywords: pigment, gelatin, perovskite, ferrite.

INTRODUÇÃO

A perovskita de formulação ABO_3 apresenta estrutura em que os cátions de maior raio iônico, como os metais alcalinos ou lantanídeos, ocupam os sítios A com número de coordenação 12 e os cátion menores, geralmente metais de transição d com número de coordenação 6, ocupam o sítio B [1]. Os óxidos com estrutura tipo perovskita têm sido objetos de interesse da comunidade de pesquisa devido às suas propriedades físicas e químicas. Mais especificamente, as ortoferritas de lantânio possuem um campo de aplicabilidade vasto, tais como óxidos de células a combustível [2, 3], catalisadores [4], separadores de gás [5], magnetorresistência gigante negativa [6] e sensores de

gás [7, 8], e propriedades magnéticas interessantes, como antiferromagnetismo. Atualmente, esse material devido à sua alta superfície de contato e aliado à forte propriedade óptica do ferro está se tornando objeto de estudo da indústria cerâmica por possuir potencial de pigmento cerâmico. Somando-se a isso, as ortoferritas quando dopadas podem modificar ou potencializar suas propriedades em função das substituições parciais do íon central Fe^{3+} por outros elementos químicos com propriedades diversas. Além das dopagens, as propriedades podem ser afetadas em função da rota de síntese utilizada para obtenção da mesma.

A ortoferrita de lantânio, segundo a literatura, tem sido obtida por vários métodos, como mecânico-químico [9, 10], reação no estado sólido [11], tratamento hidrotérmico [12], sol-gel [13, 14], coprecipitação [15, 16], método complexo polimerizável [17], método de sais fundidos [18] e síntese de

*gerbeson_dantas@hotmail.com

combustão [19]. Recentemente, um método vem chamando atenção dos pesquisadores por sintetizar pós nanométricos em relativamente baixas temperaturas, de maneira rápida e simplificada, cujo princípio consiste em utilizar a gelatina como direcionador orgânico, em substituição ao ácido cítrico e etilenoglicol do método Pechini [20, 21]. Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar óxidos com estrutura tipo perovskita de composição LaFeO_3 (LF), $\text{LaFe}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$ (LFA) e $\text{LaFe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_3$ (LFC) pelo método sol-gel proteico, visando sua aplicação como pigmento cerâmico, estudando a sua microestrutura, as propriedades ópticas e a rota de síntese.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados para síntese dos pós foram: nitrato de alumínio nona-hidratado $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Isifar, 99,7%), nitrato de lantânio hexa-hidratado $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99,9%), nitrato de ferro (III) nona-hidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98,9%) e nitrato de cromo nona-hidratado $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, 99,9%). A gelatina foi cedida pela empresa Gelita.

Os pós foram preparados pelo método sol-gel proteico [20, 21]. Esse método consistiu em adicionar água, gelatina e nitratos metálicos em um béquer, sob agitação a 70 °C. O resultado desta reação foi um gel polimérico (resina) que foi calcinado a 400 °C para eliminação da matéria orgânica inserida no processo de síntese. Em seguida, os pós precursores foram calcinados por 4 h a 600 e 800 °C para obtenção da fase perovskita.

Os pós sintetizados nas duas temperaturas foram caracterizados por meio das técnicas de difração de raios X (DRX) usando um difratômetro (Shimadzu, XRD-6000), seguido de refinamento Rietveld, microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um microscópio (Jeol, SEM LV), microscopia eletrônica de transmissão (MET, Jeol, JEM 3010 URP), colorimetria (Gretag Macbeth, Color-Eye 2180) e espectrometria na região do UV-visível com um espectrofotômetro (Shimadzu, UV-Visible) com reflectância acessória (UV-2550) com comprimento de onda na região de 200-900 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X das amostras LaFeO_3 (LF), $\text{LaFe}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$ (LFA) e $\text{LaFe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_3$ (LFC) tratadas a 600 e 800 °C por 4 h estão ilustrados na Fig. 1. A identificação das fases deu-se por meio do refinamento Rietveld [22] e o ajuste do padrão foi feito com a ajuda do software MAUD [23]. O refinamento Rietveld revelou que os pós sintetizados apresentaram estrutura tipo perovskita, com simetria ortorrômbica, grupo espacial Pnma, conforme constatada pelo arquivo ICSD 84941. A proximidade entre os difratogramas das amostras LF, LFA e LFC revelou que a substituição parcial do íon Fe^{3+} pelos íons Cr^{3+} e Al^{3+} foi bem-sucedida, incorporando completamente no sítio B da estrutura perovskita. Os pós sintetizados pelo método sol-

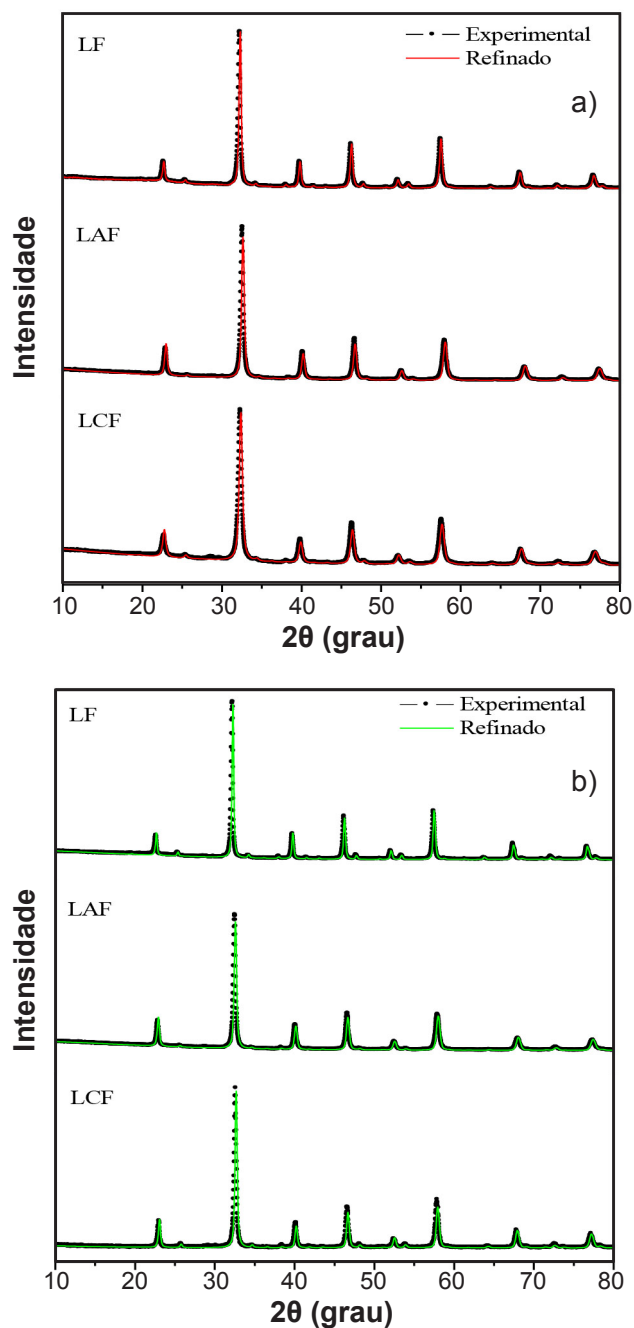


Figura 1: Difratogramas de raios X das perovskitas LF, LFA e LFC calcinadas a: (a) 600 °C; e (b) 800 °C.

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of LF, LFA and LFC perovskites calcined at: (a) 600 °C; and (b) 800 °C.]

gel proteico foram monofásicos em ambas as temperaturas de calcinação, mostrando-se vantajoso na obtenção de ferritas de lantânio e, portanto, alternativo aos métodos convencionais de síntese. A reflexão característica do pico principal da estrutura perovskita aparece no intervalo entre $30^\circ < 2\theta < 35^\circ$ nos difratogramas de todas as amostras, com estreitamento da reflexão conforme aumento da temperatura, o que é um indicativo do aumento da cristalinidade. Resultados similares foram encontrados em outro trabalho [24]. Na literatura, vários autores sintetizaram LF por vários

métodos: em um dos trabalhos, foi sintetizada a perovskita pelo método sol-gel, mas somente a 1200 °C foi obtida a fase sem vestígios de fase secundária [25]; enquanto em outro [26], foi obtida LF monofásica pelo método Pechini, porém somente em 900 °C. Tais resultados enfatizam o caráter vantajoso do método sol-gel proteico em relação às outras rotas tradicionais para obtenção de perovskitas monofásicas. O interesse por pós monofásicos se dá pela necessidade dos pigmentos em apresentar homogeneidade de suas propriedades, agregando maior valor tecnológico e econômico ao esmalte produzido.

Os parâmetros microestruturais são mostrados na Tabela I. Observou-se que o tamanho médio do cristalito aumentou conforme a temperatura de calcinação foi elevada, variando entre 58 a 80 nm para o LF, 43 a 55 nm para LFA e 30 a 54 nm para LFC. O aumento do tamanho do cristalito deve-se ao aumento da temperatura, uma vez que a mesma atua como força motriz de coalescência e crescimento das partículas [20]. O valor de otimização do refinamento (SIG) foi aceitável, denotando precisão do refinamento Rietveld, dado que é considerado um bom refinamento quando o valor do SIG é inferior a 2 [20, 21].

Imagens de MEV e MET da ferrita de lantânio calcinada a 800 °C podem ser vistas nas Figs. 2a e 2b, respectivamente. A morfologia porosa, observada na imagem de MEV,

deve-se à evolução dos gases decorrente do processo de decomposição da gelatina. Aglomerados de partículas (<200 nm) podem ser claramente vistos nessa imagem, os quais consistem em um grande número de partículas esféricas mantidas juntas por forças interfaciais. Na imagem de MET observa-se que as partículas têm a forma arredondada com dimensões inferiores a 200 nm.

Os espectros de reflectância difusa das perovskitas LF, LFA e LFC calcinadas a 600 e 800 °C são apresentados na Fig. 3. Os espectros das amostras LF e LFA são bastante semelhantes, uma vez que o íon cromóforo é o Fe^{3+} e a banda na região em torno de 700 nm é atribuída à transição ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ desse íon em sítio octaédrico [27-29]. Já no óxido LFC, com a incorporação do Cr^{3+} na estrutura, ocorreu uma sobreposição das bandas dos íons cromóforos Cr^{3+} e Fe^{3+} , de modo que ambos contribuíram para a cor final, resultando em marrom claro. A banda em torno de 570 nm foi atribuída à transição ${}^4\text{A}_{2g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{F})$ do íon Cr^{3+} em sítio octaédrico [30]. As coordenadas colorimétricas no sistema CIE-L*a*b* são mostradas na Tabela II. As coordenadas corroboram com o que pode ser visto no espectro de reflectância (Fig. 3). À medida que a temperatura de calcinação aumentou, a luminosidade L foi reduzida e, conseqüentemente, a cor foi um pouco mais escura nos pós calcinados em temperaturas mais altas. Este comportamento ocorreu em função de

Tabela I - Parâmetros microestruturais das perovskitas LF, LFA e LFC.

[Table I - Microstructural parameters of LF, LFA and LFC perovskites.]

Amostra	Temperatura (°C)	Parâmetro de rede			Volume da célula unitária (Å ³)	Tamanho do cristalito (nm)	SIG
		a (Å)	b (Å)	c (Å)			
LF	600	5,563	7,852	5,556	242,690	58	1,39
	800	5,564	7,855	5,555	242,782	80	1,37
LFA	600	5,519	7,804	5,533	238,281	43	1,61
	800	5,524	7,810	5,523	238,276	51	1,64
LFC	600	5,554	5,549	7,843	241,715	30	1,62
	800	5,551	5,551	7,849	241,856	54	1,65

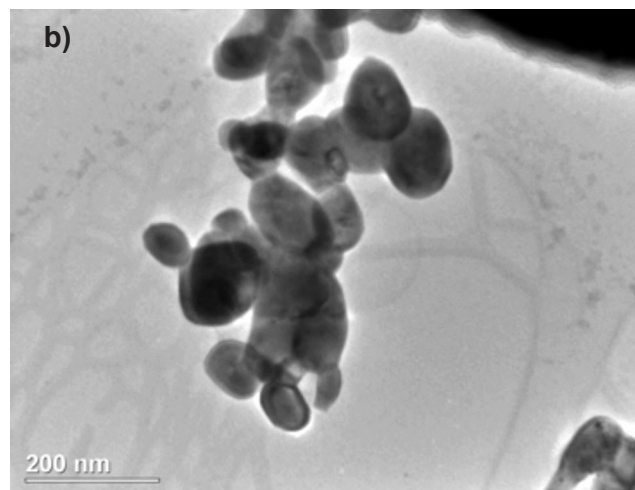
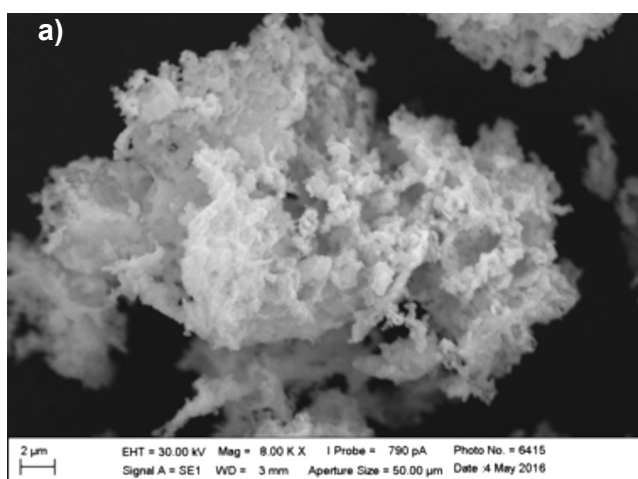


Figura 2: Micrografias de MEV (a) e de MET (b) da LF calcinada a 800 °C.
[Figure 2: SEM (a) and TEM (b) micrographs of LF calcined at 800 °C.]

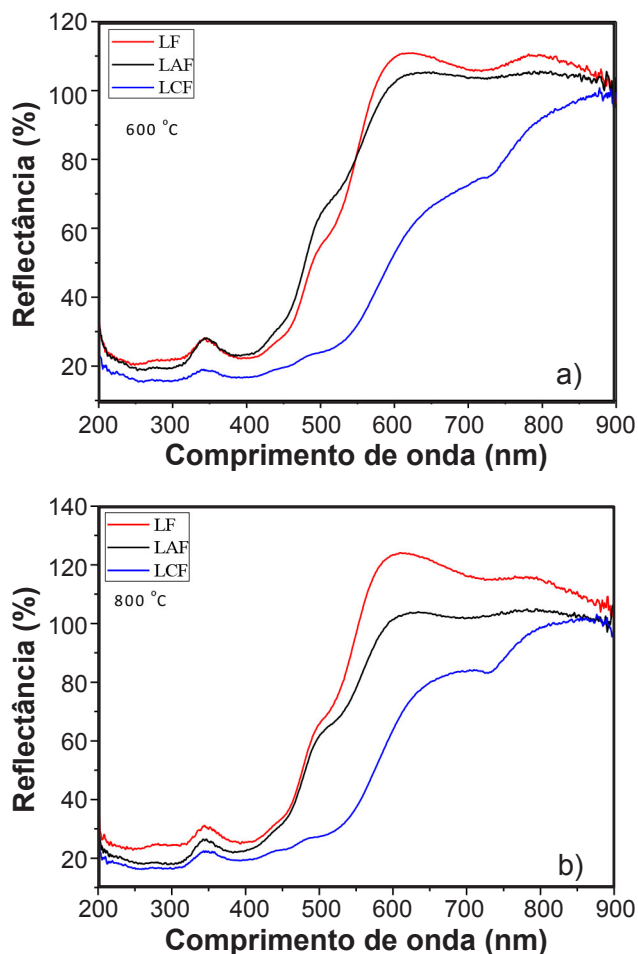


Figura 3: Espectros de reflectância das perovskitas LF, LFA e LFC calcinadas a: (a) 600 °C; e (b) 800 °C.

[Figure 3: Reflectance spectra of LF, LFA and LFC perovskites calcined at: (a) 600 °C; and (b) 800 °C.]

Tabela II - Parâmetros colorimétricos das perovskitas LF, LFA e LFC calcinadas a 600 e 800 °C.

[Table II - Colorimetric parameters of LF, LFA and LFC perovskites calcined at 600 and 800 °C.]

Amostra	Temperatura	L*	a*	b*
LF	600 °C	59,22	7,03	24,79
	800 °C	58,63	6,21	26,39
LFA	600 °C	64,02	4,09	21,56
	800 °C	58,96	3,61	25,17
LFC	600 °C	54,01	7,43	11,46
	800 °C	53,65	14,38	13,01

sua microestrutura, uma vez que com o aumento da temperatura de calcinação houve o crescimento do tamanho do cristalito (Tabela I), então a área superficial de contato entre a partícula de pó com o iluminante do colorímetro foi reduzida e, portanto, a superfície de reflexão foi diminuída, resultando em um deslocamento do L para o preto [21]. Observou-se que no pó LFA, a introdução do Al^{3+} reduziu a quantidade de cromóforo Fe^{3+} , aumentando a luminosidade

L e reduzindo os valores de a e b, tornando a cor menos intensa. A substituição do íon Fe^{3+} por Cr^{3+} na amostra LFC diminuiu o valor da coordenada L e aumentou a coordenada a^* em relação a LF, tornando o pigmento ligeiramente mais escuro e aumentando a contribuição do componente vermelho para cor.

CONCLUSÕES

Este trabalho apontou que o método sol-gel proteico foi eficiente em sintetizar pós de LaFeO_3 (LF), $\text{LaFe}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$ (LFC) e $\text{LaFe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_3$ (LFA) nanométricos e monofásicos e eficaz em função do método ser simples, rápido e econômico em comparação aos outros métodos. Em razão disto, apresenta-se capaz de ser replicado na indústria. Quanto à substituição parcial de Fe^{3+} por Al^{3+} e Cr^{3+} , não foi identificada nenhuma alteração significativa na estrutura cristalina da perovskita, conforme corroborado pelos difratogramas de raios X. Quanto à cor, as amostras LF e LFA apresentaram tonalidade pastel, sendo mais clara com a substituição parcial do Fe^{3+} por Al^{3+} . Já o pó LFC apresentou coloração marrom claro devido à superposição das bandas dos íons cromóforos Fe^{3+} e Cr^{3+} contribuindo ambos para a cor final do pigmento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro e aos laboratórios da UFPB e LNLS pelas análises.

REFERÊNCIAS

- [1] H. Tanaka, M. Misono, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **5**, 5 (2001) 381.
- [2] C.S. Cheng, L. Zhang, Y.J. Zhang, S.P. Jiang, Solid State Ionics **179** (2008) 282.
- [3] S. Pathak, J. Kuebler, A. Payzant, N. Orlovskaya, J. Power Sources **195** (2010) 3612.
- [4] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, Catal. Today **137** (2008) 306.
- [5] M.B. Bellakki, C. Madhu, T. Greindl, S. Kohli, P. McCurdy, V. Manivannan, Rare Metals **29** (2010) 491.
- [6] D. Hammer, J. Wu, C. Leighton, Phys. Rev. B **69** (2004) 134407.
- [7] E. Traversa, S. Matsushima, G. Okada, Y. Sadaoka, Y. Sakai, K. Watanabe, Sens. Actuators, B **25** (1995) 661.
- [8] D. Wang, X.F. Chu, M.L. Gong, Nanotechnology **17** (2006) 5501.
- [9] Q.W. Zhang, F. Saito, J. Mater. Sci. **36** (2001) 2287.
- [10] A.A. Cristóbal, P.M. Botta, P.G. Bercoff, J.M. Porto López, Mater. Res. Bull. **44** (2009) 1036.
- [11] S. Acharya, J. Mondal, S. Ghosh, S.K. Roy, P.K. Chakrabarti, Mater. Lett. **64** (2010) 415.
- [12] W.J. Zheng, R.H. Liu, D.K. Peng, G.Y. Meng, Mater. Lett. **43** (2000) 19.
- [13] X.W. Qi, J. Zhou, Z.X. Yue, Z.L. Gui, L.T. Li, Ceram. Int. **29** (2003) 347.

- [14] G. Shabbira, A.H. Qureshib, K. Saeed, *Mater. Lett.* **60** (2006) 3706.
- [15] P.V. Gosavi, R.B. Biniwale, *Mater. Chem. Phys.* **119** (2010) 324.
- [16] S. Nakayama, *J. Mater. Sci.* **36** (2001) 5643.
- [17] M. Popa, J. Frantti, M. Kakihana, *Solid State Ionics* **154-155** (2002) 135.
- [18] J. Yang, R.S. Li, J.Y. Zhou, X.C. Li, Y.M. Zhang, Y.L. Long, Y.W. Li, *J. Alloys Compd.* **508** (2010) 301.
- [19] H. Shen, G.F. Cheng, A.H. Wu, J.Y. Xu, J.T. Zhao, *Phys. Status Solidi A* **206** (2009) 1420.
- [20] F.S. Oliveira, P.M. Pimentel, R.M.P.B. Oliveira, D.M.A. Melo, M.A.F. Melo, *Mater. Lett.* **64** (2010) 2700.
- [21] P.M. Pimentel, S.V.M. Lima, A.F. Costa, M.S.C. Câmara, J.D.C. Carregosa, R.M.P.B. Oliveira, *Ceram. Int.* **43** (2017) 6592.
- [22] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2** (1969) 65.
- [23] L. Lutterotti, MAUD, v.2.046 (2006), www.ing.unitn.it/wmaud/.
- [24] H. Xu, X. Hu, L. Zhang, *Cryst. Growth Des.* **8**, 7 (2008) 2061.
- [25] E. Cao, Y. Qin, T. Cui, L. Sun, W. Hao, Y. Zhang, *Ceram. Int.* **43** (2017) 7922.
- [26] J.D. Cunha, D.M.A. Melo, A.E. Martinelli, M.A.F. Melo, I. Maia, S.D. Cunha, *Dyes Pigments* **65** (2005) 11.
- [27] L.S. Kumari, P.P. Rao, M.L. Reddy, *J. Alloy Compd.* **461** (2008) 509.
- [28] N. Pailhe, A. Wattiaux, M. Gaudon, A. Demourgues, *J. Solid State Chem.* **181** (2008) 1040.
- [29] X.H. Wang, J.G. Li, H. Kamiyama, M. Katada, N. Ohashi, Y. Moriyoshi, T. Ishigak, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 10982.
- [30] P.M. Pimentel, K.M.B. Ferreira, D.K.S. Gomes, A.F. Costa, D.M.A. Mello, R.M.P.B. Oliveira, *Mater. Sci. Forum* **881** (2016) 7.
- (*Rec. 11/12/2017, Rev. 31/01/2018, Ac. 14/02/2018*)

