

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

GUSTAVO GIURIATTI

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS CERÂMICOS LaFeO_3 e $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ ($X= 0,005$ e $0,01$), OBTIDOS PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Pato Branco – PR
2018

GUSTAVO GIURIATTI

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS CERÂMICOS LaFeO_3 e $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ ($X= 0,005$ e $0,01$), OBTIDOS PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Elidia Aparecida Vetter Ferri

Coorientador: Rodrigo Brackmann

Pato Branco – PR
2018

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS CERÂMICOS LaFeO_3 e $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ ($X= 0,005$ e $0,01$), OBTIDOS PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS** foi considerado **APROVADO** de acordo com a ata da banca examinadora **Nº 16.2.2018** de **2018**.

Fizeram parte da banca os professores.

Prof.^a. Dr.^a. Elidia Aparecida Veter Ferri

Orientador

Prof. Dr. Rodrigo Brackman

Coorientador

Prof.^a Dr.^a Cristiane Regina Budziak Parabocz

Membro da Banca

Prof.^a Dr.^a Raquel Dalla Costa da Rocha

Membro da Banca

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Hugo Giuriatti e Ortenila cruz de Barros, que desde o início sonharam junto comigo a realização desse momento, onde nunca mediram esforços para que tudo saísse da melhor forma possível, onde encontrei total apoio e carinho sempre que precisei.

A minha irmã, Larissa Priscila Giuriatti, que soube transmitir toda confiança e afeto necessário que um irmão mais novo precisa quando se depara com suas primeiras dificuldades.

A minha querida, Pâmela Savi Mondo, por ter caminhando comigo em dias bons e ruins sem jamais ter negado apoio, carinho e incentivo. Tu és responsável por uma parte dessa minha conquista.

Sou grato a todos bons e maus professores que fizeram parte da minha vida acadêmica, os quais agregaram a mim tanto como pesquisador como ser humano.

Minha gratidão aos meus mestres Elidia aparecida Ferri e Rodrigo Brackmann, por exigir de mim mais do que eu imaginava ser capaz de fazer. Manifesto aqui minha gratidão eterna por compartilhar suas sabedorias, o seu tempo e sua experiência.

Aos amigos, Daimon J. Jung de Oliveira, Fabio Ricardo Rizzi, Jonatham Macedo, Luiz Felipe Pompermaier e Vitor Hiro Nomura que fizeram parte desde o início, com o primeiro copo de cerveja, até os últimos dias, com o mesmo copo de cerveja. Sempre dispostos a me ajudar a vencer as dificuldades.

Aos colegas que viveram e sofreram comigo nos laboratórios da universidade. Dividimos angústias e receios com pesquisas e estudos que nem sempre terminavam da maneira que esperávamos.

Por fim, ao todo corpo universitário que proporcionaram um ambiente agradável e relevante para meu crescimento acadêmico e pessoal.

I Survived.

Resumo

Giuriatti, Gustavo. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS CERÂMICOS LaFeO_3 e $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ ($X= 0,005$ e $0,01$), OBTIDOS PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS. 2018. 63 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2018.

O presente trabalho foi desenvolvido com intuito de sintetizar óxidos de Perovskita LaFeO_3 e $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ ($X= 0,005$ e $0,01$) sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ e $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e caracterizados pelos métodos difração de raios X, Refinamento estrutural pelo método de Rietveld, espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura. Observou-se que as amostras calcinadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram um crescimento de cristalito desordenado assim como o volume da célula unitária e densidade, caracterizando assim a dificuldade de inserção do Ti^{+4} na estrutura. Entretanto a amostra $X=0,005$ calcinada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ apresentou parâmetros comparáveis a literatura que provam a inserção do íon Ti^{+4} na estrutura da Perovskita. Todas as amostras apresentaram fase majoritária a Perovskita LaFeO_3 provando a eficiência do método de síntese utilizado para produção da mesma.

Palavras-chaves: perovskita; dopagem; titânio.

Abstract

Giuriatti, Gustavo. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CERAMICS LaFeO₃ and La [Fe_{1-x}Ti_x] O₃ (X = 0.005 and 0.01), OBTAINED BY THE METHOD OF POLYMER PRECURSORS. 2018. 63 f. Course Completion Work - Bachelor's Degree in Chemistry, Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2018.

The present work was developed to synthesize oxides of Perovskita LaFeO₃ and La[Fe_{1-x}Ti_x] O₃ (X = 0.005 and 0.01) synthesized by the method of the polymer precursors, calcined at 800 °C and 1000 °C and characterized by the diffraction X-ray, Structural refinement by Rietveld method, infrared absorption spectroscopy with Fourier transform, scanning electron microscopy. It was observed that the calcined samples at 800 ° C presented a disordered crystallite growth as well as unit cell volume and density, thus characterizing the difficulty of insertion of Ti⁺⁴ in the structure. However the sample X = 0.005 calcined at 1000 °C presented parameters comparable to the literature that prove the insertion of the Ti⁺⁴ ion in the Perovskita structure. All samples showed the Perovskita LaFeO₃ majority phase proving the efficiency of the synthesis method used to produce the same.

Keywords: perovskite; doping; titanium.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	OBJETIVOS	12
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
3	REFERENCIAL TEÓRICO	13
3.1	ORIGEM E DESCOBERTA DA PEROVSKITA.....	13
3.2	ESTRUTURA DOS ÓXIDOS DE PEROVSKITA.....	13
3.3	PEROVSKITAS DE LÂNTANIO E FERRO/TITÂNIO.....	18
3.3.1	LaFeO ₃	18
3.3.2	LaTiO ₃	19
3.3.3	La[Fe _{1-x} Ti _x]O ₃	21
3.4	MÉTODOS DE SÍNTESE DE PÓS CERAMICOS	22
3.4.1	Método sol-gel	22
3.4.2	Citratos amorfos.....	23
3.4.3	Co-precipitação	23
3.4.4	Método de Pechini	24
3.4.5	Método dos precursores poliméricos	24
4	MATERIAIS E METODOS.....	27
4.1	REAGENTES UTILIZADOS.....	27
4.2	MÉTODO DE SÍNTESE.....	27
4.2.1	Preparação da resina polimérica	27
4.2.2	Pré-calcinação	28
4.2.3	Calcinação	28
4.3	TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO DO PÓ CERAMICO.....	28
4.3.1	Difratometria de raios X (DRX)	29
4.3.2	Refinamento estrutural pelo método de Rietveld (MR)	30
4.3.3	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	35
4.3.4	Microscopia eletrônica de varredura	36
5	RESULTADOS E DICUSSÕES.....	37
5.1	CÁLCULO DO FATOR DE TOLERANCIA DAS PEROVSKITAS	37

5.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	37
5.3	REFINAMENTO DE RIETVELD	41
5.4	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	50
5.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	51
6	CONCLUSÃO	56
7	REFERENCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos têm sido objeto de intensa pesquisa por cientistas de diversas áreas nos últimos anos, devido a sua ampla aplicação e em busca de compreender e modificar suas propriedades intrínsecas (XIMENA DELGADO J., JENNY MERA C., 2013).

As cerâmicas são compostos inorgânicos, formados entre elementos metálicos e não metálicos, nas quais as interações interatômicas possuem caráter totalmente iônicas ou predominantemente iônicas tendo, porém, alguma natureza covalente. A etimologia do termo “cerâmica” vem da palavra “keramicos” de origem grega, que significa “matéria queimada”, indicando assim que suas propriedades só podem ser atingidas com tratamento térmico de alta temperatura, o que designa-se como cozimento (PADILHA, 1997).

Nos últimos 60 anos, as cerâmicas mais importantes eram denominadas de “Cerâmicas Tradicionais”, cuja matéria-prima era basicamente a argila; os produtos que pertencem a essa categoria são: porcelanas, porcelana de louça, tijolos, telhas, azulejos e afins. Entretanto, com o desenvolvimento científico na área de ciência dos materiais, o termo “cerâmica” tomou significado mais abrangente. Atualmente engloba diversos objetos e está presente em praticamente todas as indústrias, desde indústrias de base até indústrias de ponta (CALLISTER, 2008).

Entre a vasta gama de tipos de cerâmicas, as perovskitas vêm se tornando alvo central de pesquisas nos últimos anos, por conta de suas propriedades ferroelétricas, ferromagnéticas, piezomagnéticas, supercondutividade, magnetorresistência e um tipo de empacotamento compacto (PARSEKIAN, 2008).

Por apresentarem várias propriedades físicas e químicas interessantes, os compostos com estruturas cristalinas de perovskita são largamente investigados ao longo dos anos desde sua descoberta, por conta do seu alto potencial para aplicação tecnológica e científica, como por exemplo: células solares à base de perovskita em que a eficiência aumentou até 21% em comparação com tecnologias anteriores (SILVA, 2016), catalisadores com estrutura de perovskita à base de cobalto para oxidação do gás propano (SILVA, 2004), perovskitas usadas como catalisadores para degradação de corantes têxtil QR-19 (GIURIATTI et al., 2015), sensores para detecção de gás através de perovskita (MANGHOOTAE, 2013),

dispositivos eletrônicos como memórias para computadores (DAWBER; RABE; SCOTT, 2005).

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral a síntese e caracterização morfológica e microestrutural dos pós cerâmicos à base dos metais de Lantânio, Titânio e Ferro.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os pós cerâmicos $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$, com $x=0,0; 0,005$ e $0,01$, pelo método dos precursores poliméricos utilizando precursores inorgânicos dos metais Lantânio, Titânio e Ferro.
 - Realizar tratamento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}$ e a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, a fim de se eliminar possíveis resíduos provindos da síntese e avaliar em qual temperatura de síntese o composto tem sua estrutura melhor ordenada.
 - Caracterização dos pós cerâmicos pelas técnicas: Difractometria de Raios X (DRX) e Refinamento estrutural pelo Método de Rietveld (MR), Espectroscopia vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 ORIGEM E DESCOBERTA DA PEROVSKITA

O mineral conhecido como “perovskita”, denominação originalmente reservada exclusivamente para o minério CaTiO_3 , foi descoberto e nominado pelo químico alemão e mineralogista Gustav Rose em 1839, que homenageou o mineralogista russo Conta Lev-von de Aleksevich Perovski. As primeiras amostras do mineral que foram analisadas por Gustav foram retiradas dos montes Urais na Rússia. E somente 87 anos depois Goldschmidt, na Universidade de Oslo, obteve as primeiras perovskitas sintéticas (BHALLA; GUO; ROY, 2000).

Portanto, desde então denomina-se o termo “perovskita” para designar a maior parte dos compostos sintéticos e naturais que apresentam semelhança estequiométrica e estrutural ao CaTiO_3 . Na natureza, as perovskitas estão presentes em grande quantidade no manto terrestre, cerca de 50% a 90%, na forma de MgSiO_3 , sendo que o empacotamento denso da estrutura o torna ideal para ambientes de elevada pressão (KNAPP, 2006).

3.2 ESTRUTURA DOS ÓXIDOS DE PEROVSKITA

A perovskita tem estrutura característica por apresentar a forma ABX_3 . Na estrutura típica, o sítio A geralmente é um metal de terra rara, da família dos alcalinos e/ou alcalinos terrosos, e é denominado como modificador de rede, sendo geralmente o cátion maior e mais iônico da estrutura. O sítio B, geralmente um íon de metais de transição 3d, 4d e 5d, é denominado como formador de rede, sendo o cátion menor e mais covalente da estrutura. Enquanto o átomo X, por sua vez, pode ser um membro dos halogêneos, como Flúor, Cloro, Bromo ou até Oxigênio pertencente aos calcogênios. Quando o composto tem presença de oxigênio, são chamados de Óxidos de Perovskitas, com fórmula ABO_3 (MOURE; PEÑA, 2015).

Com isso, pode-se formar óxidos com estruturas perovskitas com uma grande variedade de metais. Tais combinações podem distorcer a estrutura cúbica teórica ideal do óxido, levando a compostos tetragonais, ortorrômbicos e romboédricos, na

maioria das vezes, que auxiliam na propriedade final do óxido (WANDERLEY et al., 2013).

A estrutura considerada ideal para os pós cerâmicos descoberto por Gustav Rose é encontrada de maneira mais próxima do ideal no SrTiO_3 , que consiste em um empacotamento cúbico compacto dos íons oxigênio e o íon A, em proporção de 3:1 (camada AO_3), com os íons B ocupando a quarta parte dos interstícios octaédricos adjacente ao cátion A. A Figura 1 mostra a estrutura ideal, com os cátions B no centro do octaedro e os cátions A no centro do cubo. Pode-se observar na estrutura que o íon B está hexacoordenado (BO_6), sendo conectado pela ligação B-O-B e o íon A está dodecacoordenado pelos íons oxigênio. O esqueleto desta estrutura está formado por octaedros (BO_6), que compartilham os vértices numa disposição cúbica, com os íons A nos espaços dodecaédricos (GRABOWSKA, 2015).

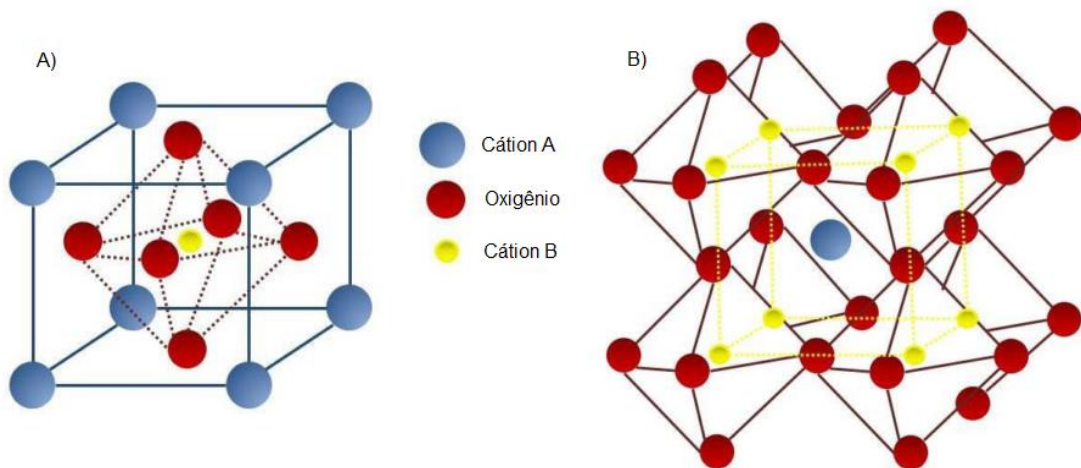


FIGURA 1 - Representação esquemática de uma estrutura perovskita cúbica ideal:

A) Cátion B no centro da célula unitária; B) Cátion A no centro da célula unitária

Fonte: (PEREIRA, 2010).

Por muitos anos, as perovskitas foram objeto de curiosidade mineralógica e química de Goldschmidt, que passou a sintetizar e estudar uma grande variedade de perovskitas, dentre seus estudos o material que mais se destacou foi o BaTiO_3 , estruturas cristalinas de cada fase foram determinadas por Goldschmidt com uma incrível precisão para a época. Isso lhe permitiu formular princípios que até hoje são fundamentais para a síntese de qualquer matéria (BHALLA; GUO; ROY, 2000):

- O raio do íon é fundamental para estrutura;
- A razão entre os raios do cátion e do ânion determina a coordenação do cátion;
- O empacotamento do poliedro de coordenação obedece a regras simples, que foram posteriormente explicitadas por Pauling.

Com essas ideias, Goldschmidt conseguiu definir o fator de tolerância das perovskitas, que auxilia na avaliação da distorção de perovskitas não ideais em relação à perovskita ideal. Em outras palavras, tornou-se possível estimar quanto os raios envolvidos na estrutura podem diferir do ideal sem destruir a estrutura perovskita ideal (BHALLA; GUO; ROY, 2000). Este parâmetro pode ser determinado matematicamente pela Equação 1.

$$t = \frac{R_a + R_O}{\sqrt{2} \cdot (R_b + R_O)}$$

Equação 1 – Fator de tolerância para estabilidade de óxidos de perovskita segundo Goldschmidt.

A expressão é válida apenas à temperatura ambiente, sendo R_a , R_b e R_O os raios iônicos (em Å) dos cátions A e B e do ânion oxigênio, respectivamente. A estrutura perovskita se forma no intervalo de t de 0,85 a 1,0 pois de acordo com a equação, quando $t < 1$ indica que o cátion A é pequeno demais e $t > 1$, indica que A é grande demais para caber nas cavidades entre as unidades octaédricas (BO_6). Os limites dos raios catiônicos nas perovskitas são $R_a > 0,9 \text{ Å}$ e $R_b > 0,51 \text{ Å}$. Se o raio do cátion B for menor, não alcança uma distância adequada de separação em relação ao átomo de oxigênio, pois os octaedros não são estáveis e a estrutura, no caso do óxido simples, se estabiliza em uma coordenação menor. No caso do sítio A, quando o íon que irá ocupa-lo é grande demais, atrapalha a ligação entre o íon do sítio B e o oxigênio, resultando em uma fase hexagonal que irá competir com a fase octaédrico. Entretanto, se o íon A for consideravelmente menor do que o ideal a ligação do íon com oxigênio estabiliza com coordenação aniônica menor ao seu redor (SANTOS; SILVA; PASSOS, 2015).

O químico e mineralogista Goldschmidt determinou uma equação que auxilia na previsão da estabilidade dos óxidos de perovskita por meio do raio iônico dos seus constituintes. Portanto, um dos primeiros passos para o desenvolvimento desse trabalho, foi a realização do cálculo para avaliar a estabilidade do material $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ ($x=0,005; 0,01$), segundo Goldschmidt, utilizando a equação 1.

Porém, para síntese de uma perovskita que irá conter mais de uma espécie iônica ocupando os mesmos sítios, o fator de tolerância deverá ser redefinido. Como se tem mais de um íon ocupando os sítios B, toma-se um raio médio entre os raios dos íons B' e B'' , conforme a equação 2.

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{R_a + R_o}{\left[\left(\frac{R_b \cdot x_b + R_{b'} \cdot x_{b'}}{x_t} \right) + R_o \right]}$$

Equação 2 - Fator de Tolerância para estabilidade de perovskitas dopadas em sítio B.

Sendo:

- R_o - raio iônico do oxigênio (Å);
- R_a - raio iônico do íon do sítio A (Å);
- R_b - raio iônico do íon do sítio B (Å);
- $R_{b'}$ - raio iônico do íon que será dopado no sítio B (Å);
- x_b - proporção do íon do sítio B (Å);
- $x_{b'}$ - proporção do íon que será dopado no sítio B (Å).

Portanto, para fins de cálculo, aplica-se uma média ponderada dos raios dos íons que estarão presentes no sítio de interesse (no caso do presente trabalho, no sítio B).

Os raios iônicos dos íons que irão compor a estrutura do material sintetizado nesse trabalho estão dispostos na Tabela 1 a seguir.

Íon	Numero de Coordenação	Raio Iônico (Å)
La ⁺³	8	1,27
Fe ⁺³	6	0,65
Ti ⁺⁴	6	0,61
O ⁻²	6	1,40

Tabela 1 - Raio iônico dos íons presentes nos materiais La[Fe_{1-x}Ti_x]O₃ (X= 0,0; 0,005; 0,01)

Fonte: (KLEIN; DUTROW, 2012)

Outra condição para a formação da estrutura é que a soma das cargas dos cátions A e B seja igual à carga total dos ânions oxigênio, de forma que a eletroneutralidade seja mantida, o que pode ser alcançado pela distribuição de cargas, como por exemplo: A¹⁺B⁵⁺O₃, A²⁺B⁴⁺O₃ ou A³⁺B³⁺O₃ (PEÑA; FIERRO, 2001).

A grande variedade de propriedades dos compostos com estrutura do tipo perovskita se dá devido ao fato de que cerca de 90% dos elementos da tabela periódica formam estruturas estáveis de perovskita, além da possibilidade de modificação na rede cristalina, de forma geral, é realizada pela dopagem nos sítios da estrutura assumindo então a fórmula estrutural, do tipo: A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O₃, que x e y são as frações de variações dos elementos (SILVA et al., 2007).

Para configurações em que a dopagem está presente, ocorre o efeito de aumento ou diminuição do raio iônico médio dos elementos que ocupam o sítio proporcionalmente à fração de substituição do elemento dopante, podendo assim ocorrer uma alteração significativa do valor do fator de tolerância. Com isto, além das distorções esperadas, podem ocorrer transições de fase. Um exemplo disso é o que ocorre com o sistema LaCrO₃ dopado com a concentração x de estrôncio no sítio A, [La_{1-x}Sr_x]CrO₃, em que o raio iônico do Sr²⁺ é maior que o raio do íon de La. Inicialmente, o sistema LaCrO₃ não dopado tem uma estrutura ortorrômbica. Entretanto, ao adicionar concentrações de Sr ao sistema, o raio médio dos íons no sítio A se torna maior, provocando um aumento proporcional significativo no valor do fator de tolerância, o que faz surgir uma transição para a fase romboédrica a baixas temperaturas à medida que se aumenta a concentração de Sr²⁺ (TEZUKA; HINATSU, 1998).

3.3 PEROVSKITAS DE LÂNTANIO E FERRO/TITÂNIO

3.3.1 LaFeO₃

O pó cerâmico LaFeO₃ (LFO) é uma perovskita com estrutura ortorrômbica que apresenta ordem antiferromagnética. Muitas observações interessantes sobre o LFO e o LFO dopado têm sido relatadas nos últimos anos, o que pode melhorar a qualidade de suas aplicações. O LaFeO₃ possui propriedades físicas e químicas significativas e tem sido aplicado em tecnologias avançadas (MUKHOPADHYAY; MAHAPATRA; CHAKRABARTI, 2013). A aplicação dos óxidos de LaFeO₃ vai desde células a combustível de óxido sólido (LIU et al., 2012), sensor de gás (SONG et al., 2010) até catalisadores (WEI et al., 2011). Alguns estudos mostram que LaFeO₃, quando dopado com metais de transição apresenta algumas propriedades como alta condutividade elétrica, excelente estabilidade térmica, alta constante dielétrica, baixa perda dielétrica, permissividade moderada, susceptibilidade, polarizabilidade, ferroeletricidade e piezoeletricidade (KHETRE et al., 2011).

As propriedades dos pós de LaFeO₃ dependem da estrutura, morfologia e tamanho, que são fortemente influenciadas pelo processo de síntese, sendo que muitos métodos de sínteses do LFO estão disponíveis na literatura.

Chu et al (2009) sintetizaram nano-pó de LFO por meio de reação no estado sólido na presença de PEG400 (polietilenoglicol de massa molar 400g.mol⁻¹). Neste estudo, os autores revelam que foi possível obter o pó cerâmico por aquecimento a 400-900 °C. Foi observado que o tamanho médio das partículas aumentou com o aumento da temperatura, o tamanho de partícula chegou a 50-80 nm quando a temperatura de aquecimento chegou a 800 °C. Além disso, nesse trabalho foi investigada a influência da duração da etapa de aquecimento e da temperatura sobre as propriedades de detecção de gás dos sensores baseados em nano-materiais LaFeO₃. Descobriu-se que o sensor baseado no nano-material LFO (800 °C, 2h) exibiu o melhor desempenho em comparação com os outros sensores investigados neste trabalho (CHU et al., 2009).

Song et al. (2014) utilizaram uma via de síntese diferente para obtenção de LFO poroso biomórfico. Em sua pesquisa, foi utilizado o método de bioplacas de palha de sorgo no processo de síntese. Como precursores para síntese, os autores utilizaram

nitratos de Lantânio e Ferro, que foram solubilizadas em ácido cítrico. A palha de sorgo foi seca a vácuo a 60 °C durante 12h. Em seguida, descascou-se-a e cortou-se-a em secções de 5 mm. Estas secções foram embebecidas com a solução dos nitratos metálicos em ácido cítrico durante 24h. Posteriormente, foram secas a 60 °C durante 12h e colocaram-se-as então em cadinho e aqueceu-se-as com ar quente a 700 ° C durante 3 h. A estrutura obtida pelos autores é montada por uma grande quantidade de nanocristalitos interligadas com os tamanhos de cerca de 20-30 nm, e observou uma grande quantidade de espaço vazio entre os nanocristalitos na estrutura (SONG et al., 2014).

O pó cerâmico LFO obtido pelo método de síntese assistida por micro-ondas foi estudado por Tang et al. (2013). As nanopartículas de perovskita de fase única LaFeO_3 foram sintetizadas diretamente por uma via assistida por micro-ondas sem a necessidade de processo adicional de calcinação a alta temperatura. Em seu estudo, foi obtido o LFO em fase única e observou-se que o material tem forte absorção de luz visível e um início de absorção óptica de 525 nm, correspondendo a um intervalo de banda óptica de 2,36 eV. Foram feitos testes fotocatalíticos com o azul de metileno, e o LFO demonstrou uma grande eficiência sendo fotocatalítico ativo visível para a degradação do azul de metileno. Sugere-se que o seu band-gap e a forte absorção de luz visível são responsáveis pela elevada atividade fotocatalítica de luz visível do LFO preparado por síntese assistida por micro-ondas (TANG et al., 2013).

3.3.2 LaTiO_3

O óxido titanato de lantânio, de acordo com sua estrutura cristalina, pertence ao grupo das perovskitas, com uma leve distorção na sua estrutura. O íon titânio possui $\text{Nox } 3+$ (estado trivalente), sendo que um de seus elétrons está presente nos orbitais T_{2g} da camada 3d permanecendo fortemente degenerado. Portanto, pode-se supor que o composto LaTiO_3 é caracterizado por um forte acoplamento entre elétron e retículo (RARE-EARTH et al., 2008).

O óxido misto de titânio e lantânio apresenta características e propriedades interessantes, que tiveram muito enfoque de estudo no início do século XXI, como por exemplo, ser um protótipo de Mott-Hubbard de transição metal-isolante em que a

transição do elétron pode ser induzida pela variação de pressão, potencial químico e temperatura (PAVARINI et al., 2004), momento magnético do seu elétron na camada 3d ser muito pequeno na ordem de 0,45 a 0,46 μ_B (para o qual esperava-se 1 μ_B), efeito Jahn-Teller que é causado pela torção das ligações titânio e oxigênio em relação umas às outras, ou seja, o que influencia são as diferenças entre os comprimentos das ligações entre oxigênios, e não as diferenças entre os comprimentos das ligações titânio e oxigênio além de apresentar antiferromagnetismo (SCHMITZ et al., 2005).

Na literatura, os óxidos de perovskitas de titanato de lantânio, puros ou dopados, apresentam uma vasta gama de métodos de sínteses, tão iguais quanto à boa parte de óxidos mistos já citados nesse trabalho.

Fernandes et al. (2011) compararam a densidade do composto $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ utilizando micro-ondas e forno mufla. Para tanto foram utilizados óxidos simples dos metais nas devidas proporções e calcinados em forno mufla a 1250 °C por 3 h e micro-ondas adaptado a 1000 °C por 20 minutos. Os resultados mostraram que ambos os métodos de síntese resultaram em pós cerâmicos com densidades aproximadamente iguais. As caracterizações por difratometria de raios X a existência não pronunciada da fase secundária de LaTiO_3 na sinterização por micro-ondas, o que não foi registrado na síntese em forno mufla (FERNANDES, S. L. ; ZAGHETE, M. A. ; GASPAROTTO, G. ; VARELA, 2011).

Zhang et al. (2012) sintetizam o composto $\text{La}[\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x]\text{O}_3$ (X= 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8, 1,0) dopado com Cu^{2+} , pelo método sol gel, em que obtiveram todas as fases desejadas com pouca ou quase nenhuma presença de fase secundária. A introdução de Cu na estrutura (LaTiO_3), em que o titânio existia na forma Ti^{3+} , induziu a formação e coexistência de $\text{Ti}^{3+/4+}$ e $\text{Cu}^{+1/2+}$ na estrutura de perovskita. Os autores empregaram os compostos sintetizados na degradação fotocatalítica da Rodamina B, em que o composto $\text{La}[\text{Ti}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}]\text{O}_3$ apresentou o melhor desempenho em comparação aos outros óxidos mistos de perovskita (ZHANG et al., 2012).

Mkhalid (2015) produziu LaTiO_3 por método ultrassônico, em que misturou 0,3 mol de acetato de lantânio com 16 mol de ácido acético glacial sob atmosfera de N_2 , e o sistema foi agitado durante 2 h à temperatura ambiente. Posteriormente, adicionaram-se 5 mols de isoperóxido de titânio e agitou-se por 6h; por fim, adicionaram 20 mL de acetona e a mistura resultante foi colocada em uma aparelho

de ultra-som de baixa frequência (42kHz) por 1 h. Por fim, o material resultante foi seco por 24 h a 100 °C e calcinado a 550 °C por 5 h. Mkhaliid depositou ouro metálico (0,1; 0,2; 0,3; 0,4% em peso) sobre os pós cerâmicos, utilizando radiação UV com uma solução aquosa de H₂AuCl₄. As amostras foram secas por 24h a 60 °C. A atividade fotocatalítica das amostras LaTiO₃ e Au/LaTiO₃ foi testada sob irradiação de luz visível para redução de nitrobenzeno em anilina; as amostras, que foram obtidas em fase única, apresentaram eficiência de 100% na redução de nitrobenzeno na amostra com 0,3% em peso de Au (MKHALID, 2015).

Bradha et al. (2015) sintetizaram nano perovskitas dopadas, La_{0,8}A_{0,2}TiO_{3,5-δ} (A= Ba, Sr, Ca), preparadas pelo método sol gel e calcinadas a 800 °C. Os materiais apresentaram uma única fase com estrutura ortorrômbica, com cristais de 20 nm. Os nanos materiais foram avaliados na decomposição fotocatalítica de um corante azo, vermelho do congo. O desempenho das perovskitas dopadas foi comparado para decomposição do corante em meio aquoso, sendo que o pó cerâmico La_{0,8}A_{0,2}TiO_{3,5-δ} com A= Ba, alcançou o melhor resultado na degradação (BRADHA et al., 2015).

3.3.3 La[Fe_{1-x}Ti_x]O₃

Os materiais cerâmicos com estrutura perovskita apenas à base de lantânio dopados com ferro/titânio são pouco frequentes na literatura. No entanto, alguns autores como Sasikala et al. (2017) sintetizaram pós cerâmicos La[Fe_{1-x}Ti_x]O₃ (onde x= 0,2; 0,4; 0,6; 0,8) pela técnica de co-precipitação. As amostras foram calcinadas a 800 °C por 3 h. As amostras apresentaram planos ortorrômbicos, em que se observou que o tamanho dos cristalitos diminuía com o aumento da concentração de titânio na estrutura cristalina, de 25 a 9 nm. No estudo, também se relatou um aumento no valor de band-gap da amostra com o aumento do dopante (titânio), passando de 2,05 para 2,61 eV (SASIKALA et al., 2017).

Phokha et al. (2015) produziram óxidos de perovskitas La[Fe_{1-x}Ti_x]O₃ (x= 0; 0,1; 0,2) por meio do método de pirólise de polímero. A temperatura de calcinação foi de 1200 °C para LaFeO₃ e 1500 °C para La[Fe_{1-x}Ti_x]O₃. As amostras apresentaram uma fase estrutural ortorrômbica, com tamanho de cristalito de 25 a 47 nm. Observou-se

também a presença de $\text{Fe}^{3+/4+}$ na estrutura, juntamente com uma pequena porção de fase secundária de FeO_2 (PHOKHA et al., 2015).

3.4 MÉTODOS DE SÍNTESE DE PÓS CERAMICOS

Existem diversos métodos de síntese de pós cerâmicos e óxidos encontrados na literatura, porém sua escolha deve ser tomada com cautela devido às possíveis características que o pó cerâmico pode adquirir em consequência do método de síntese empregado. Os métodos de síntese podem ser classificados conforme o estado físico dos reagentes: reação em estado sólido para reagentes em estado sólido; síntese por método químico para reagentes em estado líquido (COLOMBAN, 1989).

A reação em estado sólido para sínteses de materiais cerâmicos consiste basicamente de uma mistura estequiométrica dos reagentes de partida em estado sólido e posteriormente homogeneização em um moinho. No entanto, esse método é pouco utilizado atualmente por apresentar materiais com baixa homogeneização a nível molecular, fases não desejáveis, crescimento anormal de grão, baixa reprodutividade, controle impreciso de cátions e elevada demanda de temperatura, não sendo satisfatório cientificamente (KINGERY; BOWEN, 1976).

A segunda classificação de métodos: síntese por método químico é mais usual cientificamente e abrange métodos como: método sol-gel, co-precipitação, processo de citrato amorfo, método de Pechini, método dos precursores poliméricos entre outros (YAMAMOTO et al., 1986).

3.4.1 Método sol-gel

O método sol-gel consiste em uma rota de síntese em que um determinado momento ocorre uma transição do sistema *Sol* para um sistema *Gel*, sendo que o termo *Sol* é utilizado para definir a dispersão de partículas em um determinado fluido, enquanto o sistema *Gel* pode ser definido como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou uma cadeia polimérica (gel polimérico), imobilizando a fase líquida nos seus interstícios. Pode-se classificar o método em três diferentes processos: sol-gel coloidal, sol-gel polimérico inorgânico

a partir de organometálicos e sol-gel polimérico orgânico (BENVENUTTI; MORO; GALLAS, 2009). Existem trabalhos como o de KATO et al.(1998), que utilizam o processo sol-gel para sintetizar filmes finos de perovskita. No trabalho de KATO et al.(1998), foram obtidos filmes de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) e $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN), em que o método de síntese se mostrou-se satisfatório principalmente para o material SBT, que cristalizou por recozimento térmico rápido em atmosfera de oxigênio abaixo de 550°C e, no caso do filmes finos de SBN, a cristalinidade melhorou e o tamanho de cristais aumentou em comparações a outras técnicas (KATO et al., 1998). Maciel et al.(2005) utilizaram o método sol-gel para sintetizar α -alumina nanoencapsulada com óxido de lantânio. Nesse trabalho, os autores utilizaram um precursor (polímero de lantânio) para encapsular a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, dispersa em água. Os autores mostraram que os compostos de lantânio precipitam no contorno de grão da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, principalmente na forma de La_2O_3 . Verificou-se que a camada amorfa de La_2O_3 reage com a alumina, resultando em LaAlO_3 , aumentando a temperatura de sinterização. A fase $\text{La}_2\text{Al}_{24,4}\text{O}_{39,6}$ foi observada no material sintetizado. (MACIEL et al., 2005).

3.4.2 Citratos amorfos

O processo de citratos amorfos consiste no mesmo procedimento descrito no processo sol-gel, porém sem a adição de um reagente polimerizante (PINHEIRO et al., 2012). Crochemore e Souza (2005) estudaram pós cerâmicos de MgAl_2O_4 como sensores de umidade. Os autores compararam os pós sintetizados pelos métodos de mistura de óxidos, eletrofusão e citratos amorfos, e relatam que os pós sintetizados pelo método dos citratos amorfo apresenta melhor sensibilidade à umidade em relação aos demais métodos (CROCHEMORE; SOUZA, 2005).

3.4.3 Co-precipitação

O método de co-precipitação consiste na precipitação simultânea na forma de hidróxido ou sal dos cátions em solução. Nesta técnica é necessário que todos os compostos sejam solúveis em água e que não ocorra interferência na solubilidade das espécies presentes quando as soluções são misturadas. A co-precipitação pode ocorrer pela mudança de pH do meio solvente ou pela adição de um ânion formador

de sal insolúvel. No caso de soluções com múltiplos componentes, a precipitação dos cátions depende das condições desta rota e da concentração da solução. Portanto, o precursor de óxidos complexos obtido por co-precipitação pode ter a estequiometria e a homogeneidade comprometidas. Para uma precipitação completa, é necessário que a concentração de ânions em solução exceda o produto de solubilidade de todos os sais formados, garantindo a supersaturação para todos os cátions do meio (VIEIRA et al., 2013). Os pós cerâmicos de 3Y-TZP/ Al_2O_3 apresentam certa dureza, módulo de elasticidade e resistência à flexão em temperaturas elevadas e, para otimizar essas propriedades, Garcia et al.(2006) sintetizaram o pó 3Y-TZO pelo método de co-precipitação contendo 20% em massa de alumina. Observou-se que a presença de Al^{3+} inibe a cristalização da zircônia, exigindo elevada temperatura de sinterização para a densificação e homogeneização da microestrutura (GARCIA et al., 2006).

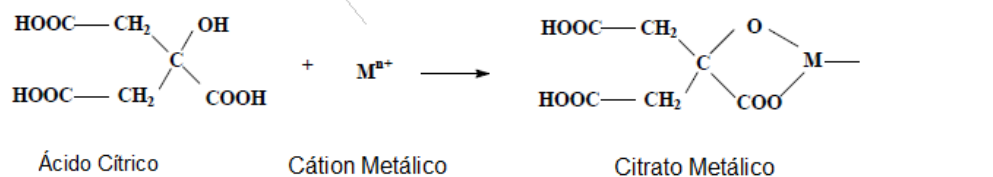
3.4.4 Método de Pechini

O método de Pechini foi inicialmente proposto e patenteado por Magio Pechini em 1967, com o intuito de obter óxidos mistos de metais. O método proposto por Pechini é a síntese de um poliéster a partir da condensação de um poliálcool com um ácido α -hidroxicarboxílico. Os cátions metálicos desejados são solubilizados com a estequiometria adequada nessa matriz (HUSSEIN; FAROU, 2011).

3.4.5 Método dos precursores poliméricos

A metodologia do método dos precursores poliméricos tem com base a capacidade que certos ácidos possuem para formar quelatos com uma grande quantidade de cátions, como por exemplo, o ácido cítrico. Os cátions podem estar na forma de nitratos, oxalatos, acetatos, hidróxidos, que são adicionados à solução aquosa concentrada do ácido, conforme a reação da Figura 2.A. Após a quelatação, é adicionado um poliálcool, como por exemplo, o etileno glicol para que ocorra a poliesterificação, conforme a reação ilustrada na Figura 2.B. Desta forma obtém-se uma resina de poliéster com os íons dos metais distribuídos homogeneamente no polímero (HUSSEIN; FAROU, 2011).

Primeira etapa: Quelatação



Segunda etapa: Polisterificação

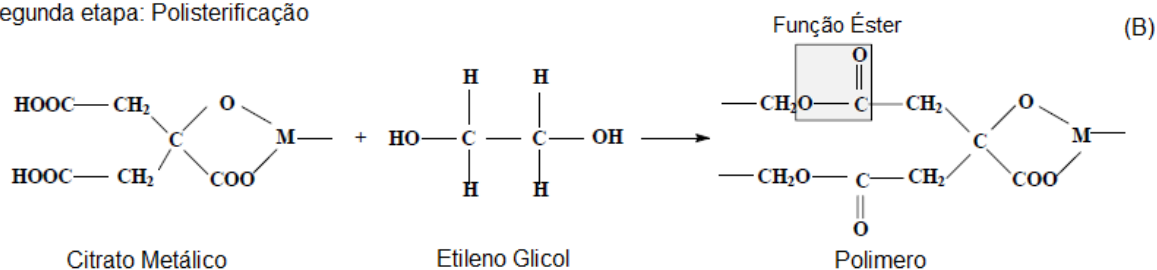


Figura 2- Reações envolvidas na síntese de óxidos pelo método dos precursores poliméricos.

Fonte: (CARREÑO et al., 2002).

Posteriormente, a temperatura da solução é elevada para em torno de 90 a 100 °C quando a solução se transforma em uma resina viscosa, com o intuito de impedir a segregação dos cátions durante a decomposição térmica. A combustão ocorre quando é realizada a queima da matéria orgânica da matriz (pirólise), na faixa de 300 °C a 400 °C, denominado de pré-calcinação, liberando compostos orgânicos e água. Por fim, para a obtenção da fase cristalina inorgânica estequiométrica, submete-se o composto obtido após a pirólise a tratamentos térmicos com temperaturas mais elevada, denominado de calcinação, eliminando-se completamente a matéria orgânica residual e, como consequência, os óxidos são formados (HUSSEIN; FAROU, 2011). Diversos trabalhos são reportados na literatura para a síntese de perovskitas por este método como é o caso de Brito e Gouvêa (2010), em que os autores reportam a síntese de materiais cerâmicos como o BaTiO₃, por meio do método dos precursores poliméricos. O método de síntese foi empregado pelos autores devido a sua alta uniformidade química e baixo custo (BRITO; GOUVÊA, 2010).

Tal método foi escolhido, pois apresenta diversas vantagens, tais como a homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular, fácil controle da estequiometria de sistemas complexos, tamanho uniforme das partículas, simplicidade e versatilidade de processamento, baixo custo e teor de impurezas. Por tais motivos, esse método vem sendo empregado constantemente em estudos com elevada aceitação e êxito na preparação de pós nanométricos, monofásicos e ultrafinos de variados óxidos (ZOCCAL, 2010).

4 MATERIAIS E METODOS

4.1 REAGENTES UTILIZADOS

Para síntese dos materiais cerâmicos LaFeO_3 , $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ ($x = 0,005; 0,01$) foram utilizados os reagentes dispostos na Tabela 2.

Reagente	Procedência (pureza)
Nitrato de Lantânio III hidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Sigma-Aldrich (99,9%)
Butóxido de Titânio IV ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{Ti}$)	Sigma-Aldrich (97%)
Nitrato Férrico Nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	Sigma-Aldrich (98%)
Ácido Cítrico Monohidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	Dinâmica (99%)
Etileno Glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)	Sigma-Aldrich (99%)

Tabela 2 - Reagentes utilizados para síntese dos materiais cerâmicos $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,005; 0,01$).

Fonte: (PRÓPRIA).

4.2 MÉTODO DE SÍNTESE

Neste trabalho, utilizou-se o método dos precursores poliméricos para a síntese das amostras de óxidos de perovskita.

4.2.1 Preparação da resina polimérica

Inicialmente, o ácido cítrico foi dissolvido em água destilada aquecida a $75\text{ }^\circ\text{C}$ sob constante agitação. Em seguida, foi adicionado rapidamente o Nitrato de

Lantânio hidratado na solução com o ácido cítrico. A relação estequiométrica utilizada foi de 1 mol de titânio para 3 mols de ácido cítrico para garantir a completa quelatação dos cátions pelo ácido. Este sistema foi mantido a uma temperatura de 90 °C sob agitação constante até que a solução se tornasse transparente, garantindo a completa solubilização do butóxido de titânio.

Na sequência, foram realizadas análises gravimétricas do citrato de lantânio sintetizado com o intuito de se corrigir e determinar o valor estequiométrico correspondente à massa de óxido de lantânio contido no respectivo citrato. Os mesmos procedimentos descritos acima foram realizados com o nitrato férrico nonahidratado, formando o citrato de ferro III.

Na sequência, quantidades estequiométricas de butóxido de titânio IV e citrato de ferro III foram dissolvidas na solução de citrato de lantânio. Após a completa homogeneização, adicionou-se o etilenoglicol na razão mássica de 60/40 e a temperatura foi elevada para 120 °C com o intuito de se promover a reação de polimerização dos citratos por intermédio de reações de poliesterificação.

4.2.2 Pré-calcinação

A resina polimérica formada foi tratada termicamente em forno mufla convencional a uma temperatura de 350 °C por 4 h com o objetivo de se promover a pirólise da resina polimérica; o polímero pirolisado corresponde a um produto ainda rico em matéria orgânica, denominado “puff”. Após a obtenção do “puff”, o mesmo foi desaglomerado manualmente. Por fim, estes pós foram calcinados em diferentes temperaturas.

4.2.3 Calcinação

Após a formação dos “puffs” os mesmos foram submetidos a tratamento térmico a 800 e 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

4.3 TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO DO PÓ CERAMICO

4.3.1 Difractometria de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X é provavelmente uma das técnicas mais utilizadas para caracterização de materiais cerâmicos, pois auxilia na determinação da estrutura atômica e molecular, determinando os parâmetros de rede, tamanho de cristalito, identificação de fases cristalinas do material, bem como suas ligações químicas, suas ordens e desordens além de várias outras informações (ALBARICI, 2004).

Os raios X pertencem ao espectro eletromagnético, com comprimento de onda curto $0,5 - 2,5 \text{ \AA}$, portanto são comprimentos de ondas de alta energia (SURYANARAYANA; NORTON, 1999).

Dessa forma, o fenômeno de difração de raios X ocorre a partir da radiação de um feixe de raios X, que é incidido, segundo um determinado ângulo, em uma amostra cristalina ou amorfa (em pó), encontrando uma série de diferentes planos (ou camadas de átomos regularmente espaçadas) que agem como uma rede de difração óptica em que ocorrem interferências construtivas e destrutivas de raios X difratados, resultantes da interação dos fótons emitidos com os elétrons da amostra (MARANHA, 2014).

As interferências destrutivas são eliminadas, porém as interferências construtivas resultam em um conjunto de linhas ou picos de difração, de acordo com o ilustrado na Figura 2.

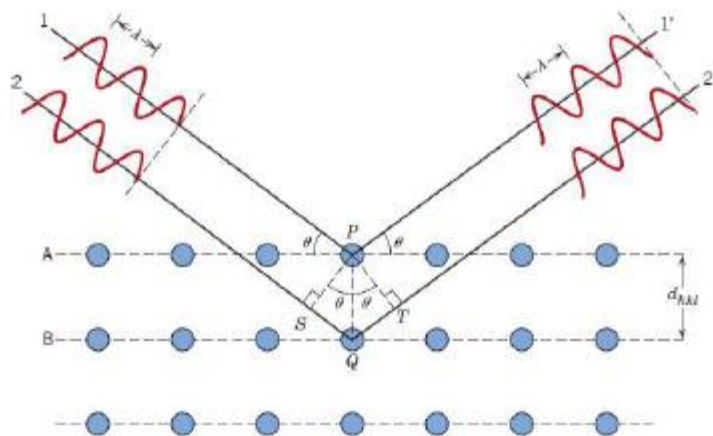


Figura 2 - Representação de interferência construtiva entre plano cristalino e raio-X

Fonte: (CALLISTER, 2008).

Em uma amostra onde os átomos estão arranjados pontualmente na célula unitária, o fenômeno de difração ocorre na direção de espalhamento obedecendo à lei de Bragg. Para uma interferência construtiva, as diferenças entre os caminhos dos feixes incidentes 1 e 2 e difratados 1' e 2', com igual ângulo, θ , com a rede cristalina (representados na figura 2) devem ser iguais a um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação (LOPES, 2013).

A lei de Bragg pode ser descrita de acordo com a seguinte equação:

$$\eta\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

Equação 3 - Lei de Bragg para difração de raios X

Em que:

- η - número inteiro;
- λ - comprimento de onda incidente;
- d - diâmetro médio entre os planos dos átomos (Å);
- θ - ângulo de incidência de Bragg.

A medida simplificada de difração de raios X é realizada de modo θ - 2θ . Assim, os movimentos do detector se dão em um ângulo 2θ , enquanto a amostra gira em um ângulo θ , sendo que os movimentos do detector são acoplados ao movimento da amostra. Como todos os planos de difração da amostra devem ser observados, a utilização desta técnica torna-se útil para materiais de orientação aleatória, permitindo, assim, a identificação de padrões de difração de raios X de materiais policristalinos (ZOCCAL, 2010)

Para a análise de difratometria de raios X neste trabalho, foi utilizado difratômetro de raios X MiniFlex 600 (40 kV e 15 mA), com velocidade de escaneamento de 2,00s e largura de passo de 0,02°. Intervalo de varredura escolhido será de $2\theta = 3 - 90^\circ$.

4.3.2 Refinamento estrutural pelo método de Rietveld (MR)

Ao passo que a ciência dos materiais foi se desenvolvendo ao longo dos anos, houve a necessidade de uma técnica/metodologia que permitisse extrair informações mais detalhadas acerca de estruturas de materiais cristalinos e policristalinos a partir de seus difratogramas. Dessa forma, foi desenvolvida uma metodologia que serviu como uma alternativa para refinar estruturas cristalinas com certo grau de complexidade. O método foi desenvolvido pelo cristalógrafo e físico holandês Hugo Rietveld (ALBARICI, 2004).

O método de Rietveld é reconhecido e usado amplamente como uma ferramenta matemática e fenomenológica importantíssima na análise estrutural e no refinamento de dados de materiais que apresentam estruturas cristalinas, fazendo o uso de dados de difração de raios X ou nêutrons. De forma comparativa, o método refina a estrutura cristalina do difratograma experimental a partir de um difratograma teórico calculado, variando-se os parâmetros ajustáveis. A função a ser minimizada nesse procedimento emprega o método dos mínimos quadrados, fazendo com que o difratograma teórico, calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime, da melhor forma possível, do difratograma experimental (MOTA, 2008).

Os fatores variáveis utilizados no método são (CARVALHO, 1996):

- I. Fator de escala: Fator de proporcionalidade entre os difratogramas teórico calculado e experimental;
- II. Background: Fator resultante da interpolação entre os pontos selecionados no difratograma. O conhecimento sobre o background é fundamental já que o mesmo fornece informações sobre a presença ou não de fase amorfa.
- III. Perfil de pico: grupo de funções analíticas que modelam os perfis dos picos tais como a função Gaussiana, Lorentziana, Lorentziana modificada I, Lorentziana modificada II, Voigt, Pseudo-Voigt, Person II, Pearson VII, entre outras, bem como a equação que corrige a assimetria do pico.
- IV. Parâmetros de Rede: Utilizando a equação de Bragg, os parâmetros de rede podem ser corrigidos.
- V. Fator de Estrutura: parâmetros variáveis são posição atômica (nas coordenadas x,y,z), fatores de temperatura isotrópicos ou anisotrópicos e o número de ocupação;

- VI. Deslocamento: Fator de correção dos deslocamentos devido à fuga do ponto focal da óptica do difratômetro;
- VII. Orientação preferencial: Fator de correção de problemas na preparação de amostra.

O método dos mínimos quadrados visa a minimização do erro residual s_y , dado pela equação 4.

$$s_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2$$

Equação 4 - Cálculo do erro residual por meio do método dos mínimos quadrados

Em que:

- s_y - Erro residual;
- w_i - Fator de peso da distribuição dado por $w_i = \frac{1}{y_{oi}}$;
- y_i - Corresponde à intensidade teórica;
- y_{oi} - Corresponde à intensidade experimental observada.

Sendo y_i e y_{ci} , para o i -ésimo passo (na escala 2θ).

O programa FullProf Suit, empregado neste trabalho, utiliza o algoritmo de Gauss-Newton para a minimização do resíduo s_y (ARAÚJO et al., 2007).

O refinamento tem fim quando função residual s_y atinge o valor mínimo e seus parâmetros não variam mais. No entanto, devem-se acompanhar os índices que são calculados ao final de cada etapa de refinamento, pois auxiliam na decisão sobre dar prosseguimento, parar ou finalizar o refinamento (MOTA, 2008).

Os indicadores variáveis de qualidade de ajuste servem para avaliação do refinamento realizado. De modo geral, cada indicador estabelece os resíduos ou desvios entre os pontos dos difratogramas experimental e o teórico calculado (KINAST, 2000). Os indicadores estáticos mais utilizados são:

Indicadores	Equações	Comentário
R-esperado	$R_{exp} = \sqrt{\frac{n-p}{\sum w_i (y_{oi})^2}}$	É uma análise estatísticas dos dados que prevê o parâmetro R_{wp} .
R-perfil	$R_p = \frac{\sum y_{oi} - y_{ci} }{\sum y_{oi}}$	
R-perfil ponderado	$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_{oi})^2}}$	A convergência do refinamento é verificada pela análise deste índice. Um refinamento bem sucedido se dá quando R_{wp} diminui ao final de cada etapa de ajuste. Deve apresentar um valor de 2 a 10% para ser considerado adequado.
Goodness of fit	$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$	Deve estar próximo de 1; valor <1 significa número excessivo de parâmetros de refinamento, ajuste da radiação de fundo não está adequado. Valores acima de 1,5 podem indicar que o modelo de refinamento não é adequado.
Qui quadrado reduzido	$\chi^2_v = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right] = S^2$	Devem estar no intervalo de 1 a 1,3.
R-Bragg	$R_B = \frac{\sum y_{oi} - y_{ci} }{\sum y_{oi}}$	Avalia a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina.
R-fator estrutura	$R_F = \frac{\sum \sqrt{y_{oi}} - \sqrt{y_{ci}} }{\sum \sqrt{y_{oi}}}$	

Tabela 3 – Indicadores de variáveis do Método de Retiveld

Fonte: (KINAST, 2000)(MOTA, 2008).

O método de Rietveld utilizado no trabalho para o refinamento fez uso de função polinomial de terceiro grau para o refinamento do background e função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (pV-TCHZ) modificada para o ajuste dos picos de difração do DRX. Uma função pV (pseudo-Voigt) é uma convolução de mais de uma função de Voigt, que, por sua vez, é uma convolução de uma função de Gauss com uma função de Lorentz. A função pV-TCHZ é definida abaixo:

$$pV - TCHZA = \eta \cdot L + (1 - \eta) \cdot G$$

Equação 5 – função pseudo-Voigt

Em que:

- G - função de Gauss;
- L - função de Lorentz;
- η - fração Lorentziana.

A função de onda de Gauss possui uma função para a largura total à meia altura, H_G , do mesmo modo que a função de Lorentz possui uma função H_L . Estas variáveis estão relacionadas pelas equações a seguir:

$$\eta = 1,36603 \cdot q - 0,47719 \cdot q^3$$

Equação 6 – fração Lorentziana.

$$q = \frac{H_L}{H}$$

Equação 7 – constante da fração Lorentziana.

$$H = (H_G^5 + A \cdot H_G^4 \cdot H_L + B \cdot H_G^3 \cdot H_L^2 + C \cdot H_G^2 \cdot H_L^3 + D \cdot H_G \cdot H_L^4 + H_L^5)^{1/5}$$

Equação 8 – denominador H.

Em que:

- $A = 2,69269$;
- $B = 2,42843$;
- $C = 4,47163$;

- $D = 0,07842$.

Sendo assim, a função pV-TCHZ é descrita em termos de H_G e H_L , que são calculados, respectivamente, pelas equações a seguir:

$$H_G = (U \cdot \text{tg}^2\theta + V \cdot \text{tg}\theta + W + \frac{Z}{\cos^2\theta})^{1/2}$$

Equação 9 – componente de Gauss da largura total à meia altura dos picos.

$$H_L = X \cdot \text{tg}\theta + \frac{Y}{\cos\theta}$$

Equação 10 – componente Lorentz da largura total à meia altura dos picos.

Os parâmetros Z e Y, que variam com o inverso de $\cos \theta$, estão relacionados ao tamanho de cristalito, à medida que os parâmetros U e X são associados às microdeformações da rede cristalina (PUTVINKIS, 2008).

Os parâmetros refinados neste trabalho pelo método de Rietveld foram os seguintes:

- Fator de escala;
- Parâmetros de rede;
- Coeficientes numéricos da função polinomial de ajuste do background;
- Parâmetros de largura à meia altura da função pV-TCHZ (U, W e Y).

Utilizou-se o software FullProf Suite para o refinamento dos difratogramas das perovskitas sintetizadas.

4.3.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A espectrometria no infravermelho se baseia na medida da radiação eletromagnética absorvida por moléculas quando a radiação eletromagnética é incidida no material, sendo os resultados da análise expressos na forma de um gráfico denominado de espectro de absorção no infravermelho. No espectro eletromagnético, o infravermelho encontra-se no intervalo de comprimento de onda

de 0,78 a 1000 μm . Essa região é dividida em infravermelho próximo (0,78 a 2,5 μm), médio (2,5 a 25 μm) e distante (25 a 1000 μm) (SOARES, 2002)

A técnica se mostra importante na caracterização de compostos sólidos e cristalinos, pois pode ser aplicada para a identificação química e caracterização de estruturas moleculares. A interação entre a radiação, na região de frequência do espectro do infravermelho, com a matéria é considerada muito intensa devido ao fato de as frequências de vibração da rede cristalina estarem situadas na mesma região do espectro. Quando um campo eletromagnético proveniente da radiação no infravermelho incide em uma determinada molécula, os átomos da mesma são forçados a se deslocarem de suas posições de equilíbrio, induzindo, portanto, momentos de dipolo proporcionais à força elétrica e à polarizabilidade da molécula em questão. As bandas são registradas em função da absorção da radiação, resultante dos movimentos de torção, deformação, rotação e vibração dos átomos constituintes de uma molécula (SILVA, 2015).

Para realização da caracterização da amostra na região do infravermelho, foi necessário desaglomerar o pó em um almofariz para torná-lo mais fino e homogêneo. Imediatamente, o mesmo foi misturado ao brometo de potássio (KBr), em uma proporção de 99 mg de KBr para 1 mg da amostra, previamente seco que foi utilizado como padrão.

Para a análise, utilizou-se um equipamento FTIR Spectrometer Frontier, de marca Perkin Elmer® na faixa de número de onde de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 1 cm^{-1} e 32 acumulações.

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

As características morfológicas dos sistemas foram analisadas por intermédio de um microscópio eletrônico de varredura com um equipamento TM 3000 de marca Hitachi®, sem recobrimento. A técnica permite que as características morfológicas dos materiais sejam estudadas, como por exemplo, homogeneidade superficial, existências de defeitos macroscópicos, porosidade e etc.

5 RESULTADOS E DICUSSÕES

5.1 CÁLCULO DO FATOR DE TOLERANCIA DAS PEROVSKITAS

Calcularam-se os fatores de tolerância segundo a equação 2 utilizando-se dos dados dos raios iônicos da Tabela 1, obtendo-se os seguintes valores, tabela 4.

La[Fe _{1-x} Ti _x] O ₃	Fator de Tolerância
X=0,0	0,8303
X=0,005	0,8306
X=0,01	0,8310

Tabela 4 – Valores dos Fatores de Tolerância.

Fonte: (PRÓPRIA).

É possível observar que a adição do dopante titânio na estrutura não alterou bruscamente o fator de tolerância, devido ao fato do mesmo ser inserido em baixas concentrações. O sutil aumento no fator de tolerância à medida que se aumenta a concentração do íon titânio se dá pelo fato de o mesmo ter raio iônico menor do que o íon ferro, diminuindo assim o valor do denominador e aumentando o produto da razão da equação 2. Portanto se espera a perovskita com estrutura ortorrômbica (ZHANG et al., 2012).

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A presença de picos de difração de raios X pode ser usada para verificar a ordem estrutural do material à longa distância ou a sua periodicidade. A Figura 3 ilustra os padrões de DRX dos pós cerâmicos de todos os sistemas de dopagem (x= 0,0; 0,01; 0,005) calcinados a 800 °C por 2 h.

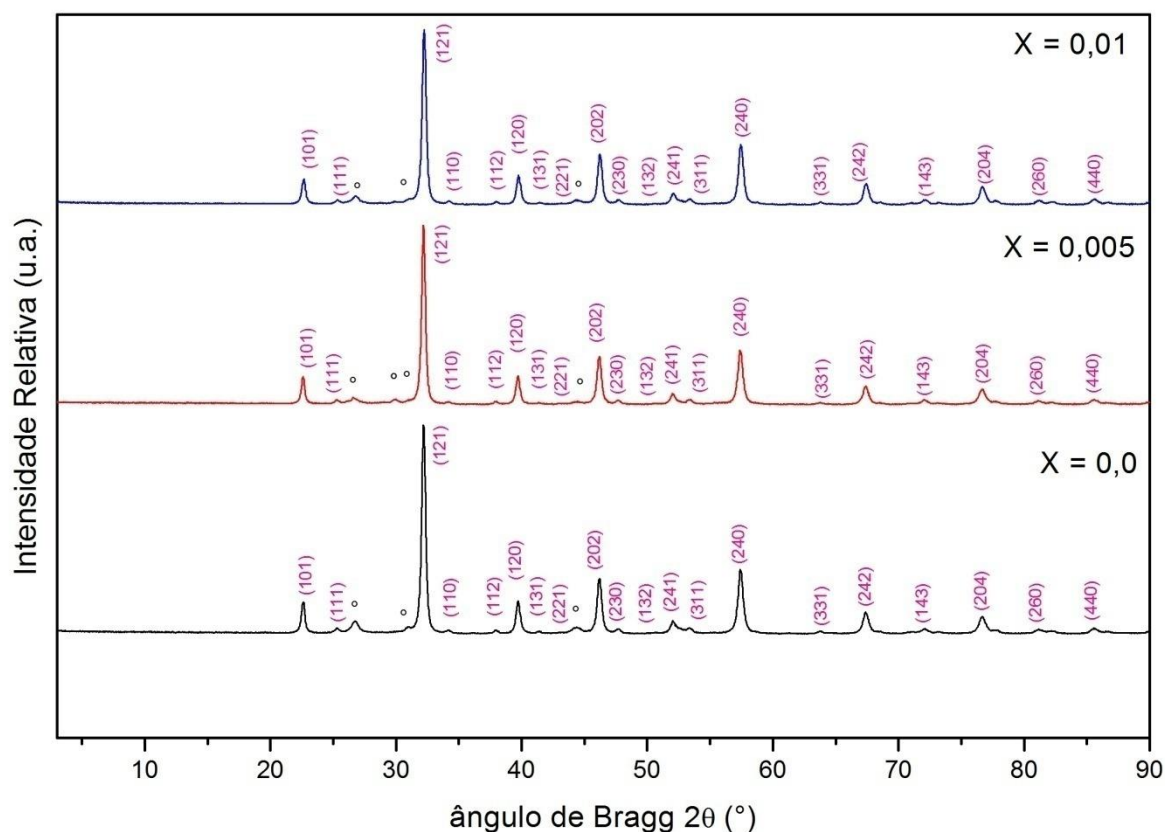


Figura 3 – Difratoformas de raios X obtidos para as amostras $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$, com $x=0,0; 0,005; 0,01$ calcinadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ (sendo o = Segunda fase).

Fonte: (PRÓPRIA).

Pode-se observar, pelos difratogramas obtidos, que os pós de $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$, com $x=0,0; 0,005; 0,01$, apresentaram picos muito intensos em intervalos específicos; isso é um indicativo de que os materiais apresentaram certa periodicidade à longa distância e, dessa forma, elevada cristalinidade. Todos os padrões de difração das amostras apresentaram a formação de uma fase primária da estrutura cristalina da perovskita de LaFeO_3 (JCPDS37-1493). Entretanto, obtiveram-se picos de difração referentes a fases secundárias, picos 1, 2, 3 e 4 enumerados na Figura 3, que não foram encontrados por meio de comparação com o banco de dados JCPDS. Não se observou a presença de nenhum pico característico de materiais contendo titânio nos difratogramas das amostras, portanto pode-se supor que todo titânio adicionado durante o processo de síntese se encontra na estrutura LaFeO_3 (JCPDS37-1493), formando uma solução sólida.

O diâmetro médio de cristalito FWHM (*Full Width at Half Maximum*) e 2θ calcinado a 800 °C referentes ao plano LaFeO₃ (121), estão dispostos na Tabela 5.

La[Fe _{1-x} Ti _x]O ₃	LaFeO ₃ (121)		Tamanho de cristalito (nm)
	$2\theta(^{\circ})$	FWHM($^{\circ}$)	
X=0,0	32,182(0,001)	0,325(0,001)	26,7(0,2)
X=0,005	32,1749(0,001)	0,312(0,001)	28,0(0,2)
X=0,01	32,220(0,001)	0,336(0,001)	25,8(0,2)

Tabela 5 – Tamanho de cristalito do óxido de perovskita La[Fe_{1-x}Ti_x]O₃ calcinado a 800 °C calculado com base no plano (121) do LaFeO₃.

Fonte: (PRÓPRIA).

Observa-se que o comportamento do tamanho dos cristalitos não obedece a nenhum padrão de crescimento ou diminuição, divergindo do comportamento esperado e relatado na literatura. Sasikkala et al. (2017) observaram que, ao passo que incorporavam o cátion Ti⁴⁺ na rede cristalina do LaFeO₃, induzia-se um menor tamanho de grão. Tal redução de tamanho justifica-se de modo que o raio iônico do titânio hexacoordenado é 6,15% menor que o raio iônico do ferro hexacoordenado, ocasionando assim uma diminuição gradativa do tamanho de cristalito. A ausência de tal comportamento sugere a não inserção do titânio na estrutura de forma efetiva desejada.

A Figura 4 ilustra os padrões de DRX dos pós cerâmicos de todos os sistemas de dopagem (x= 0,0; 0,01; 0,005) calcinados a 1000 °C por 2 h.

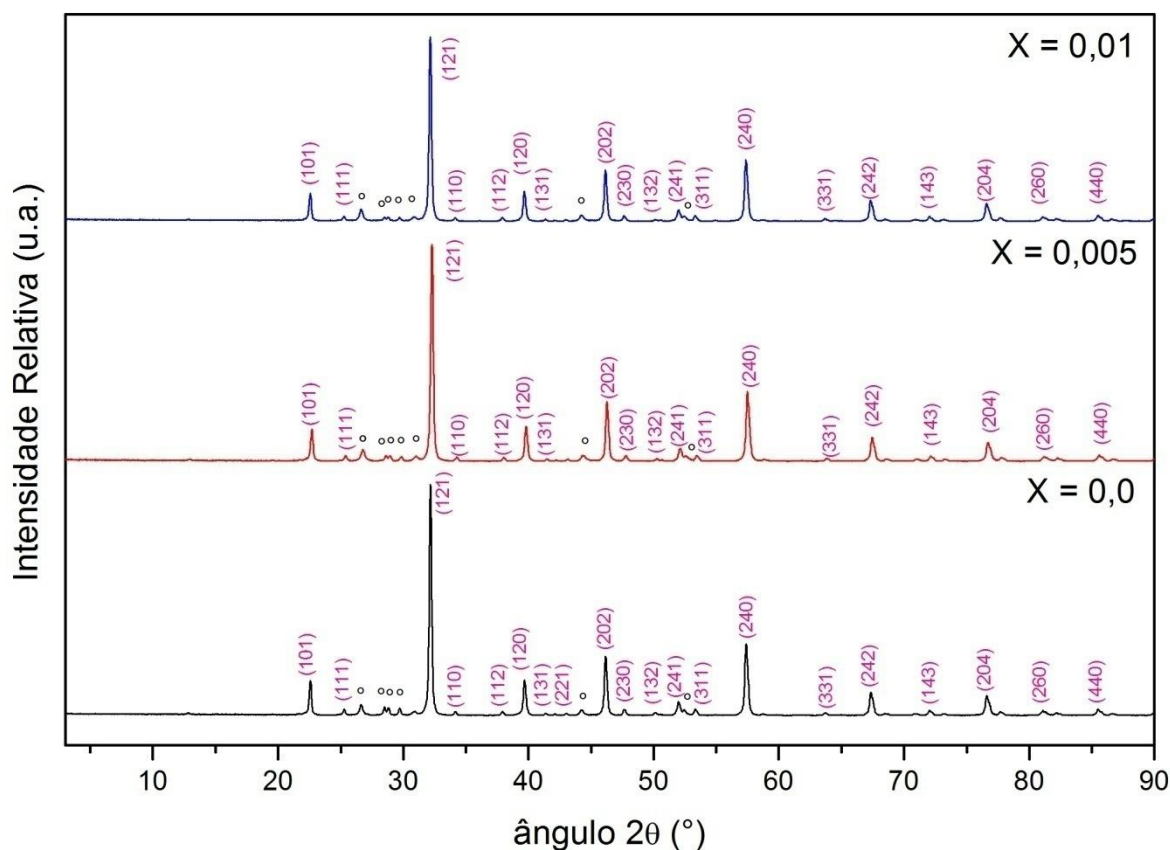


Figura 4 – Difratomogramas de raios X obtidos para as amostras $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$, com $x = 0,0; 0,005; 0,01$. Calcinadas a 1000°C (sendo o = Segunda fase não identificada).

Fonte: (PRÓPRIA).

Pode-se observar, pelos difratogramas obtidos ilustrados na Figura 4, que os pós de $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ calcinado a 1000°C por 2h apresentaram todos os picos característicos na estrutura de LaFeO_3 . Isso demonstra que a estrutura é estável mesmo em temperaturas elevadas.

Os picos de segunda fase presentes na Figura 3 em que a amostra foi calcinada a 800°C sofreram distorções originando novos picos quando calcinado a 1000°C . Isso é um indicativo que tal composto não identificado se reestruturou formando um ou mais compostos novos que também não foram identificados.

Apesar da elevada temperatura de calcinação em nenhum DRX das amostras apresentou picos claros e definidos de óxidos ou carbonatos de lantânio, ferro ou titânio. Possibilitando assim afirmar que boa parte dos metais estão presentes na estrutura.

O diâmetro médio de cristalito FWHM (*Full Width at Half Maximum*) e 2θ calcinado a 1000 °C referentes ao plano LaFeO_3 (121). Estão dispostos na Tabela 6.

$\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$	LaFeO_3 (121)		Tamanho de cristalito (nm)
	$2\theta(^{\circ})$	FWHM($^{\circ}$)	
X=0,0	32,166(0,001)	0,164(0,001)	63,6(0,5)
X=0,005	32,286(0,001)	0,183(0,001)	54,1(0,7)
X=0,01	32,152(0,001)	0,174(0,001)	58,2(0,8)

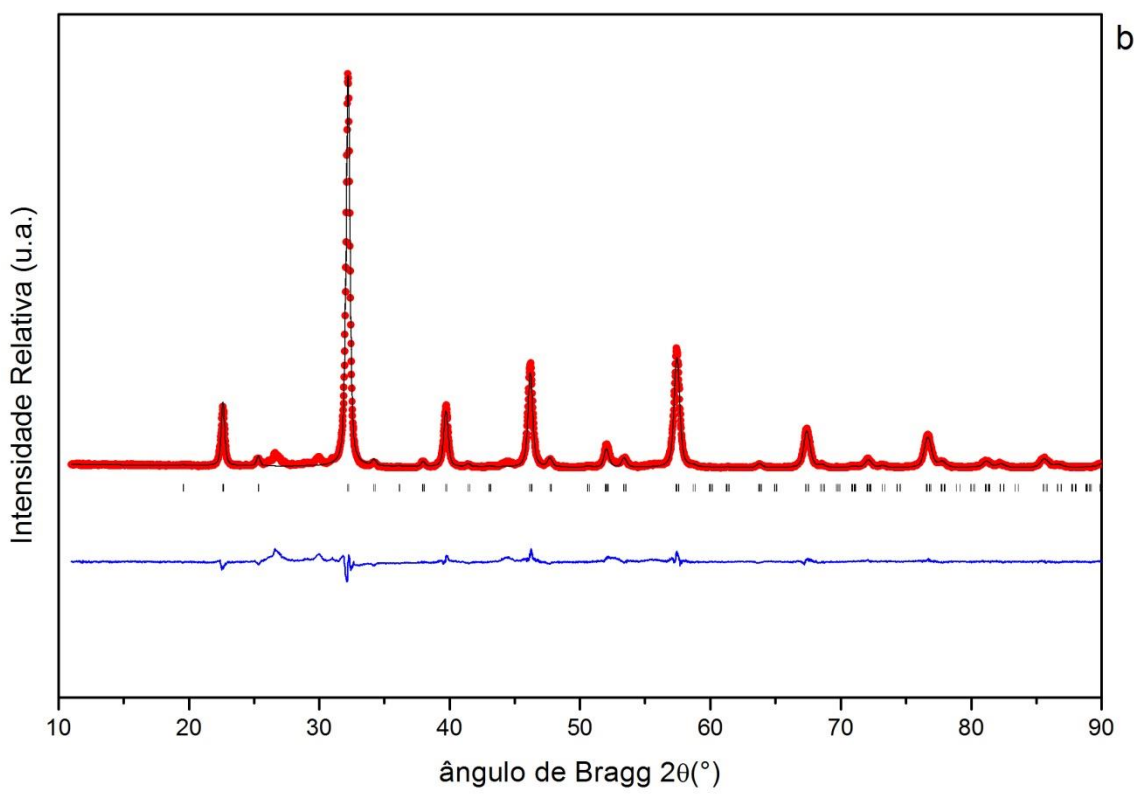
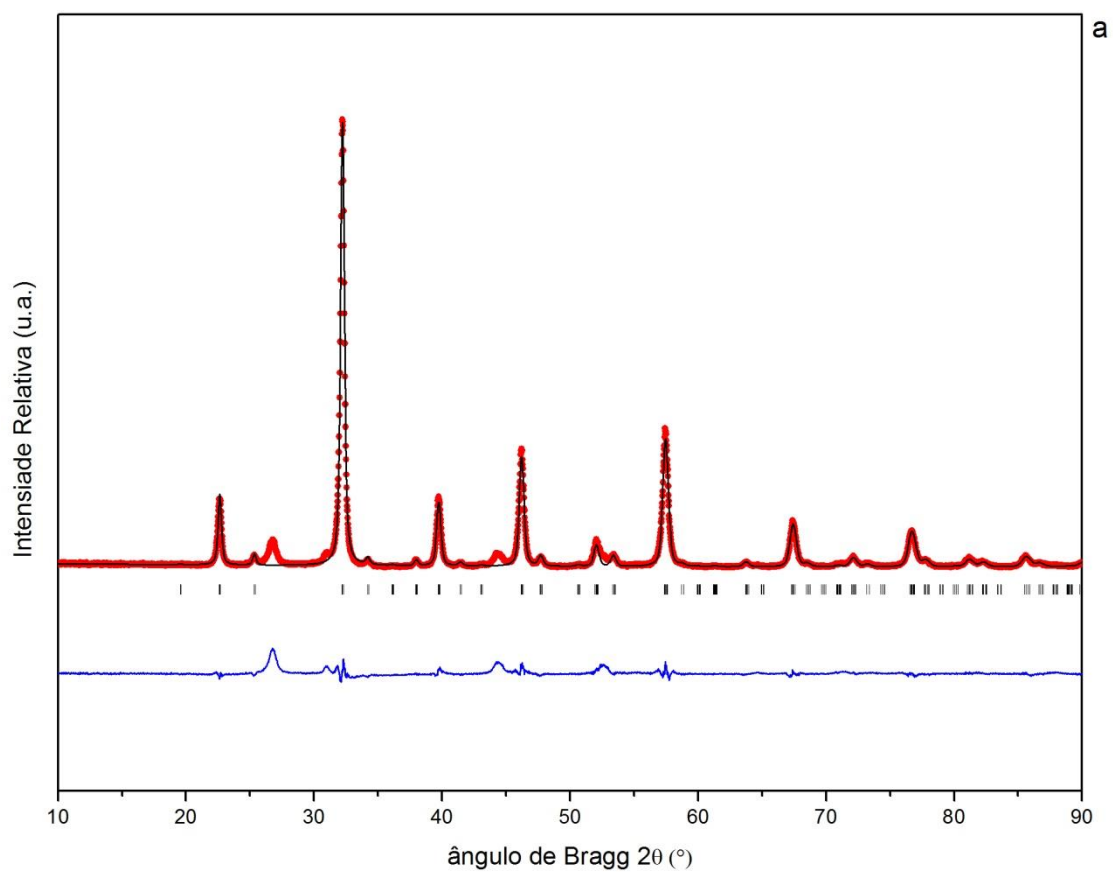
Tabela 6 – Tamanho de cristalito do óxido de perovskita $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ calcinado a 1000 °C calculado com base no plano (121) do LaFeO_3 .

Fonte: (PRÓPRIA).

Na Tabela 6, observa-se que os cristalitos das amostras contendo titânio diminuíram em comparação a amostra sem titânio, isso pode revelar a presença do titânio na estrutura da amostra de forma constituinte da mesma.

5.3 REFINAMENTO DE RIETVELD

Com o intuito de se obter maiores informações em relação às mudanças estruturais causadas pela incorporação de Ti^{+4} na rede cristalina do LaTiO_3 , os difratogramas dos óxidos mistos $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ foram refinados pelo método de Rietveld. Os difratogramas dos óxidos calcinado a 800 °C refinados são apresentados na Figura 5.



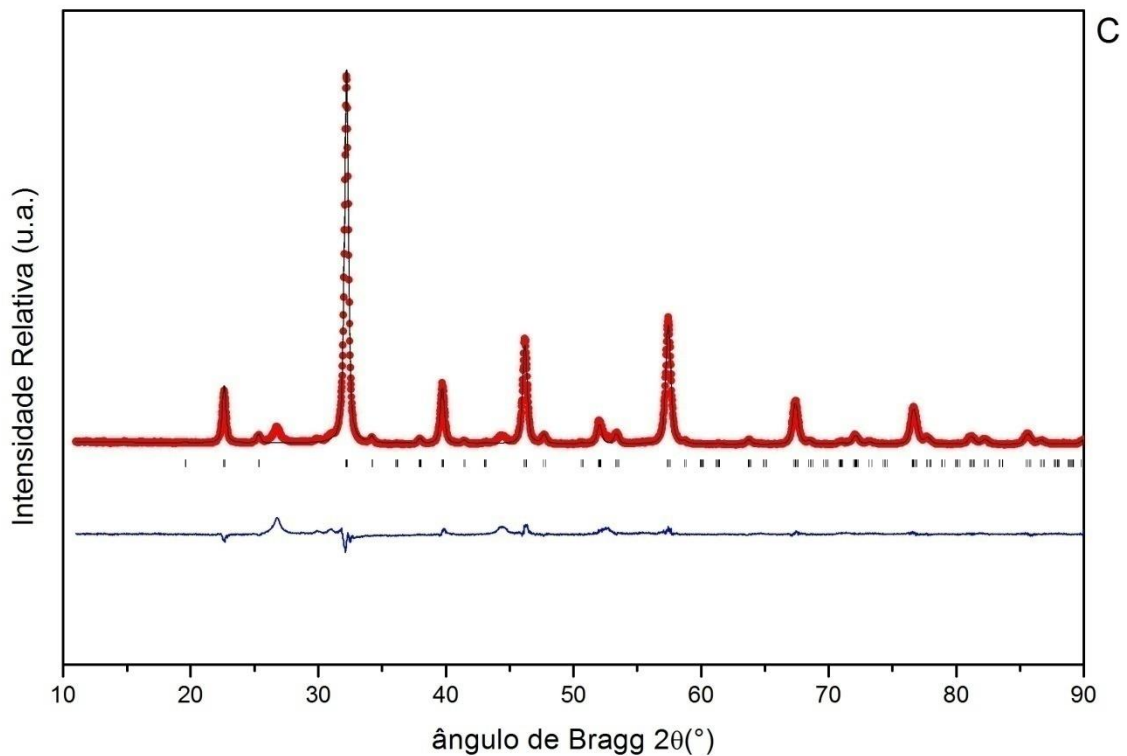


Figura 5 – Difratogramas de $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ calcinando a $800\text{ }^\circ\text{C}$ e refinados pelo método de Rietveld. a) $x=0,0$; b) $x=0,01$; c) $x=0,005$. Legenda: círculos vermelhos: valores observados, linhas pretas: valores calculados, linhas azuis: diferença entre os valores observados e os calculados (erro), traços verticais pretos: posições de Bragg do LaFeO_3 (JCPDS37-1493).

Fonte: (PRÓPRIA).

Como pode ser visto na Figura 5, o modelo empregado para a simulação dos difratogramas se ajustou relativamente bem aos dados experimentais, apesar da presença de fase secundária. Os valores dos principais parâmetros refinados dos difratogramas dos óxidos de perovskitas $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$, são mostrados na Tabela 6 juntamente com os indicadores de qualidade dos ajustes, na Tabela 7.

La[Fe _{1-x} Ti _x]O ₃	A = B = C (Å)	Parâmetros da Função pV-TCHZ		
		U	W	Y
X=0,0	5,55359 (0,00097)	0,090372	0,042826	0,107115
X=0,005	5,55576 (0,00101)	0,138115	0,035648	0,115324
X=0,01	5,55439 (0,00080)	0,082642	0,039635	0,195948

Tabela 6 - Informações cristalográficas dos óxido de perovskita La[Fe_{1-x}Ti_x]O₃ calcinado a 800 °C, obtidas através do refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld.

Fonte: (PRÓPRIA).

La[Fe _{1-x} Ti _x]O ₃	Parâmetros da Função pV-TCHZ				
	R _p (%)	R _{wp} (%)	S	X _v ²	R _B (%)
X=0,0	11,7	20,8	3,22	10,4	14,0
X=0,005	11,2	17,9	2,71	6,48	7,10
X=0,01	11,1	18,4	2,70	7,32	6,82

Tabela 7 - Parâmetros de qualidade dos ajustes dos modelos aos dados de DRX dos óxidos de perovskita La[Fe_{1-x}Ti_x]O₃ calcinado a 800 °C.

Fonte: (PRÓPRIA).

O parâmetro da rede cristalina, relatada na Tabela 6, não apresentou variação considerável e ordenada. Phokha et al (2015), relatam diferença considerável dos parâmetros de rede na estrutura La[Fe_{1-x}Ti_x]O₃ a partir de em x=0,01.

Pode-se observar, na Tabela 7, que os valores de S estão todos próximos a 1, o que é satisfatório, enquanto os valores de R_{wp} se encontram abaixo de 20,8%, sendo valores relativamente satisfatórios. Portanto, pode-se afirmar que, apesar da

presença de uma segunda fase, não identificada, o modelo teórico se ajusta adequadamente aos difratogramas experimentais.

Além dos parâmetros refinados mostrados anteriormente, outros parâmetros também foram calculados a partir dos resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld e são apresentados na Tabela 8.

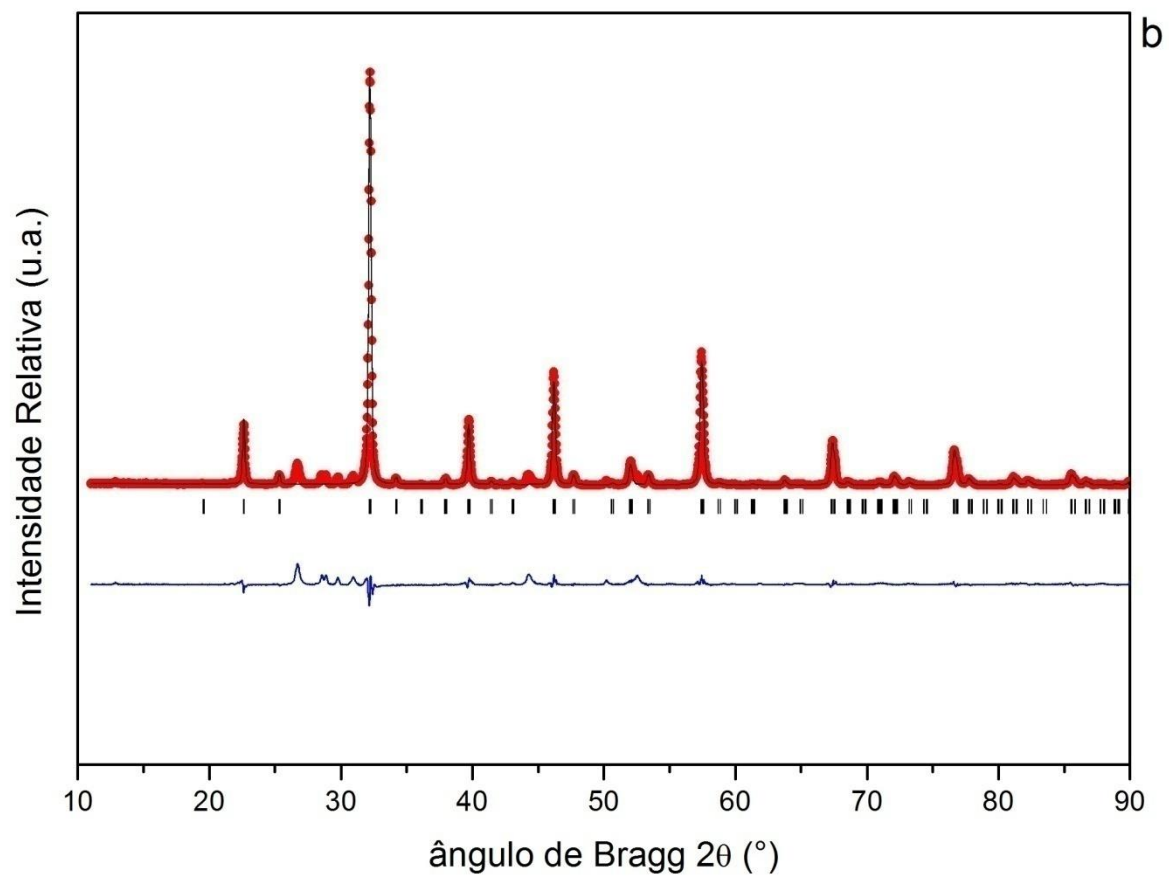
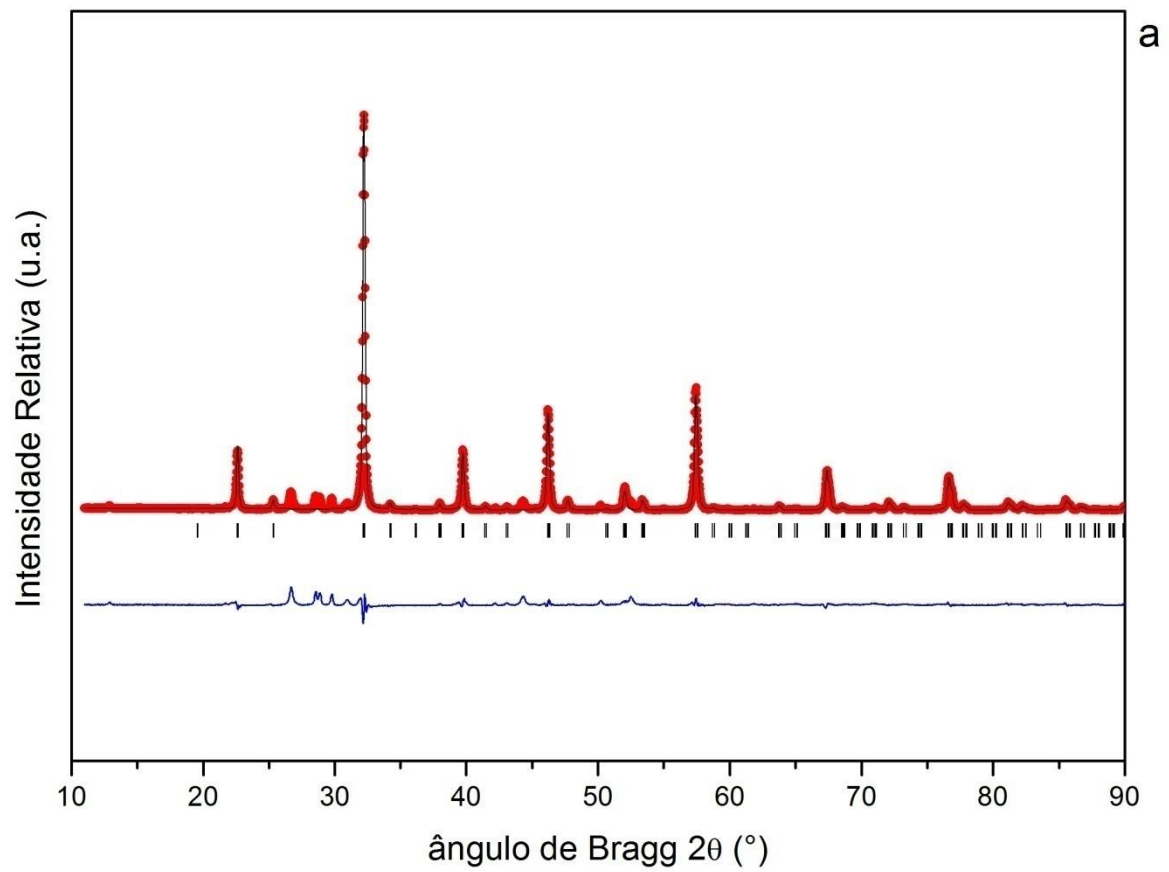
La[Fe _{1-x} Ti _x]O ₃	Parâmetros da célula unitária	
	Volume (Å ³)	Densidade (gcm ⁻³)
X=0,0	242,539 (0,066)	6,648
X=0,005	242.650 (0,066)	6,644
X=0,01	242,689 (0,054)	6,642

Tabela 8 – Informações sobre a célula unitária do óxido de perovskita La[Fe_{1-x}Ti_x]O₃ calcinado a 800 °C.

Fonte: (PRÓPRIA).

Como pode ser observado na tabela 8, o volume da célula unitária aumentou com o incremento do íon de titânio, isto é um indicativo da presença do titânio na estrutura da célula unitária da perovskita. Enquanto ao mesmo passo a densidade diminuiu.

Os difratogramas dos óxidos calcinado a 1000 °C refinados são apresentados na Figura 6.



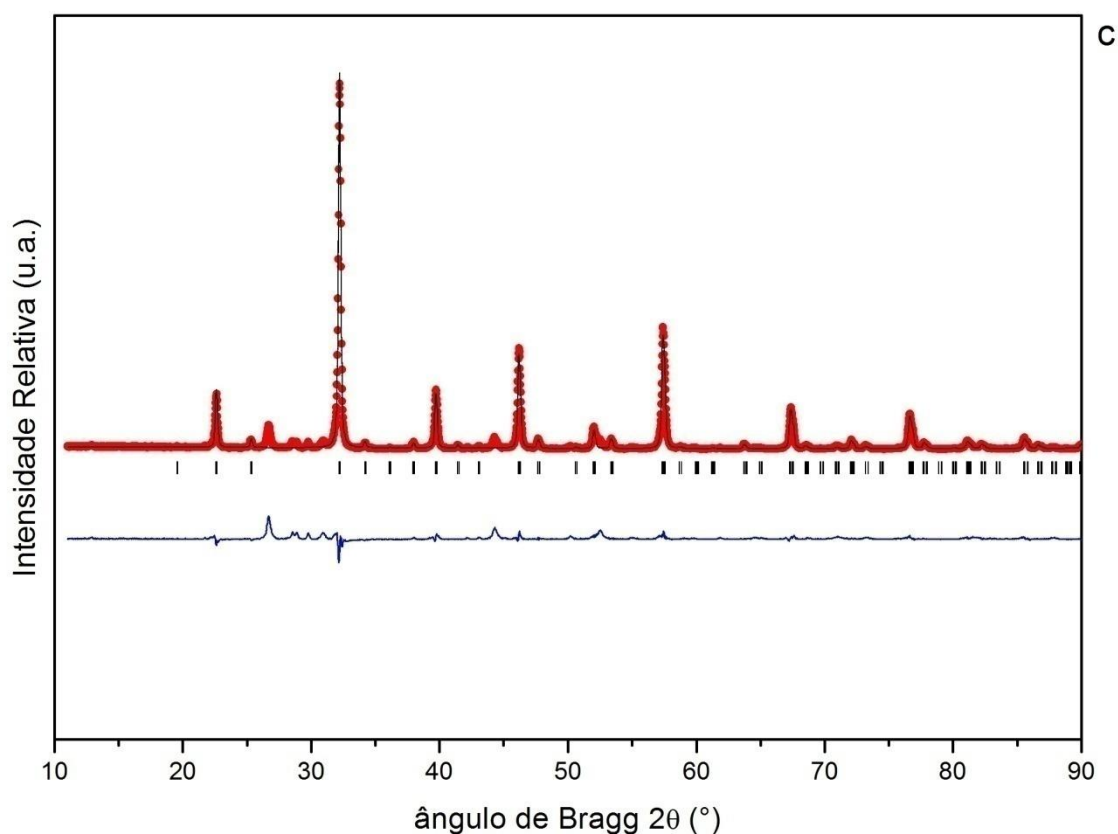


Figura 6 – Difratogramas de La[Fe_{1-x}Ti_x]O₃ calcinado a 1000 °C e refinados pelo método de Rietveld. a) x=0,0; b) x=0,01; c) x=0,005. Legenda: círculos vermelhos: valores observados, linhas pretas: valores calculados, linhas azuis: diferença entre os valores observados e os calculados (erro), traços verticais pretos: posições de Bragg do LaFeO₃ (JCPDS37-1493).

Fonte: (PRÓPRIA).

Como pode ser visto na Figura 6, o modelo empregado para a simulação dos difratogramas se ajustou bem aos dados experimentais, mesmo com presença de novos picos de fase secundária.

Os valores dos principais parâmetros refinados dos difratogramas dos óxidos de perovskitas La[Fe_{1-x}Ti_x]O₃ calcinado a 1000 °C, são mostrados na Tabela 9 juntamente com os indicadores de qualidade dos ajustes, na Tabela 10.

La[Fe _{1-x} Ti _x]O ₃	A = B = C (Å)	Parâmetros da Função pV-TCHZ		
		U	W	Y
X=0,0	5,55425 (0,00048)	0,014229	0,016507	0,071347
X=0,005	5,55452 (0,00053)	0,023665	0,018897	0,084528
X=0,01	5,55530 (0,00044)	0,019577	0,015403	0,100014

Tabela 9 - Informações cristalográficas dos óxido de perovskita La[Fe_{1-x}Ti_x]O₃ calcinado a 1000 °C, obtidas através do refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld.

Fonte: (PRÓPRIA).

Assim como os dados da Tabela 6 os dados de parâmetro de rede da Tabela 9 referentes a calcinação das amostras a 1000 °C, não apresentaram variações consideráveis e ordenada. O oposto encontrado na literatura já citadas aqui.

Os parâmetros da função pV-TCHZ para os pós calcinados a 1000 °C estão representados na tabela 10. O parâmetro S e X_v^2 apresentam melhores valores na tabela 7, provando que os dados teóricos se adequaram melhor nas estruturas a calcinada 1000 °C, do que a 800 °C.

La[Fe _{1-x} Ti _x]O ₃	Parâmetros da Função pV-TCHZ				
	$R_p(\%)$	$R_{wp}(\%)$	S	X_v^2	$R_B(\%)$
X=0,0	13,2	22,8	2,45	6,02	8,75
X=0,005	13,5	23,1	2,49	6,19	9,05
X=0,01	13,9	23,5	2,36	5,60	10,4

Tabela 10 - Parâmetros de qualidade dos ajustes dos modelos aos dados de DRX dos óxidos de perovskita La[Fe_{1-x}Ti_x]O₃ calcinado a 1000 °C.

Fonte: (PRÓPRIA).

La[Fe _{1-x} Ti _x]O ₃	Parâmetros da célula unitária	
	Volume (Å ³)	Densidade (gcm ⁻³)
X=0,0	242,470 (0,033)	6,650
X=0,005	242,449 (0,036)	6,650
X=0,01	242,571 (0,030)	6,645

Tabela 11 – Informações sobre a célula unitária do óxido de perovskita La[Fe_{1-x}Ti_x]O₃ calcinado a 1000 °C.

Fonte: (PRÓPRIA).

Curiosamente a densidade e o volume da célula unitária das amostras mantiveram-se próximas entre si, apesar de aparentar no DRX que o titânio está inserido de alguma forma na estrutura.

5.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

É reconhecido que a análise de infravermelho com transformada de Fourier de amostras sintetizadas é importante tanto para o controle do processo de reação quanto para as propriedades dos materiais obtidos. Portanto, atenção especial foi dada aos espectros de infravermelho para caracterizar a estrutura dos $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$, $X=0,0$; $0,005$; $0,01$, sintetizados a $800\text{ }^\circ\text{C}$. A figura 4 representa os espectros de FT-IR das amostras, na faixa do espectro do comprimento de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , com estrutura de perovskita ortorrômbica.

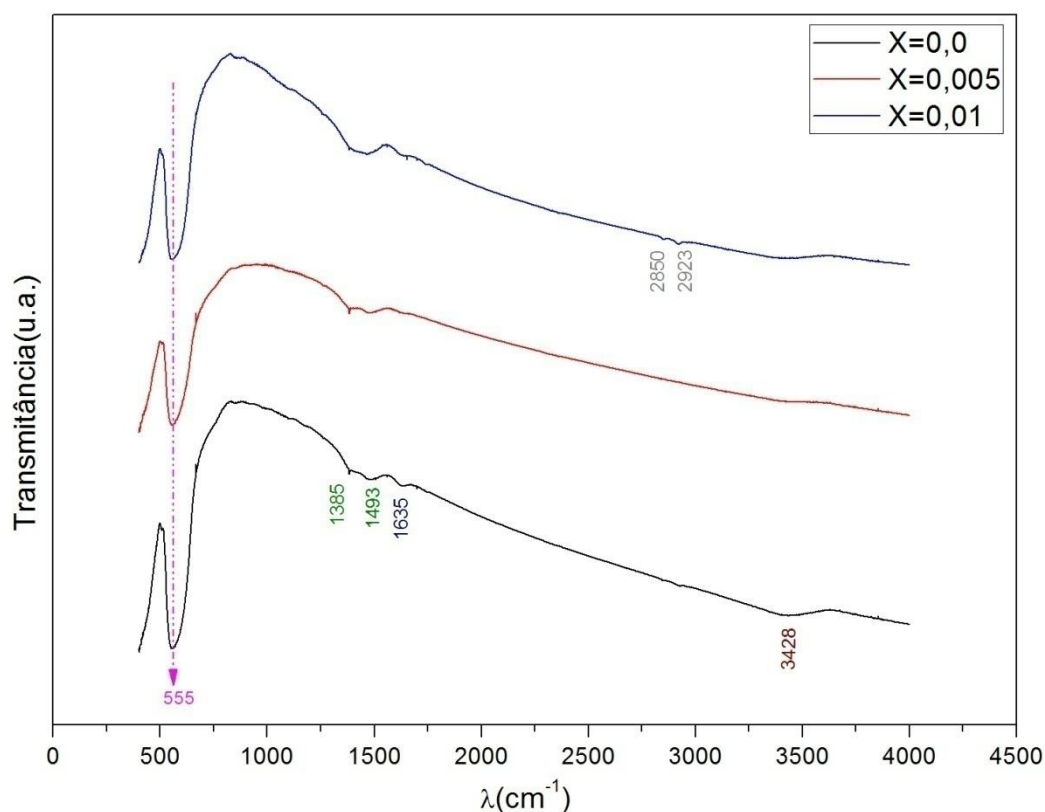


Figura 4 – Espectroscopia do infravermelho com transformada em Fourier $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$.

Fonte: (PRÓPRIA).

Os espectros revelam bandas de absorção bem estabelecidas em 555 cm^{-1} , representando a formação da estrutura ferrita de lantânio. A banda em 555 cm^{-1} , oriunda da vibração de alongamento de Fe-O, é característica de grupos de FeO_6

octaédricos nos compostos de óxido de perovskita (ABAZARI; SANATI, 2013). A faixa de absorção em cerca de 1493 e 1385 cm^{-1} pode ser atribuído à divisão do estiramento ν_3 assimétrico de carbonato de metal (LIU; XU, 2011). Os carbonatos detectados por FTIR podem ser formados principalmente na superfície das amostras devido à exposição ao ar ambiente. A superfície das partículas de LaFeO_3 é ativa para a quimissorção de gases como o CO_2 (proveniente principalmente do início da calcinação), levando à formação de íons carbonato (FENG et al., 2011). Além disso, a absorção em 1635 cm^{-1} corresponde possivelmente às espécies de oxigênio e 3428 cm^{-1} representa o alongamento de H-O, adsorvidos na superfície dos materiais (WEI et al., 2009). As bandas relatadas anteriormente estão presentes nos espectros de todas as amostras, em maior ou menor intensidade.

As bandas de baixas intensidades em 2850 e 2923 cm^{-1} na amostra $x=0,01$, representam um indicativo da presença ligação C-H na superfície da amostra.

5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura permite verificar diretamente características como homogeneidade superficial, porosidade nas amostras. As amostras foram analisadas utilizando-se o MEV com auxílio de fita de cobre para realizar a fixação das mesmas dentro do equipamento. As Figuras a seguir se referem a amostras calcinadas a 800 °C.

As Figuras 5.a e 5.b representam as microscopias da amostra LFO_3 (puro) com zoom ótico de 300 e 1500x, respectivamente.

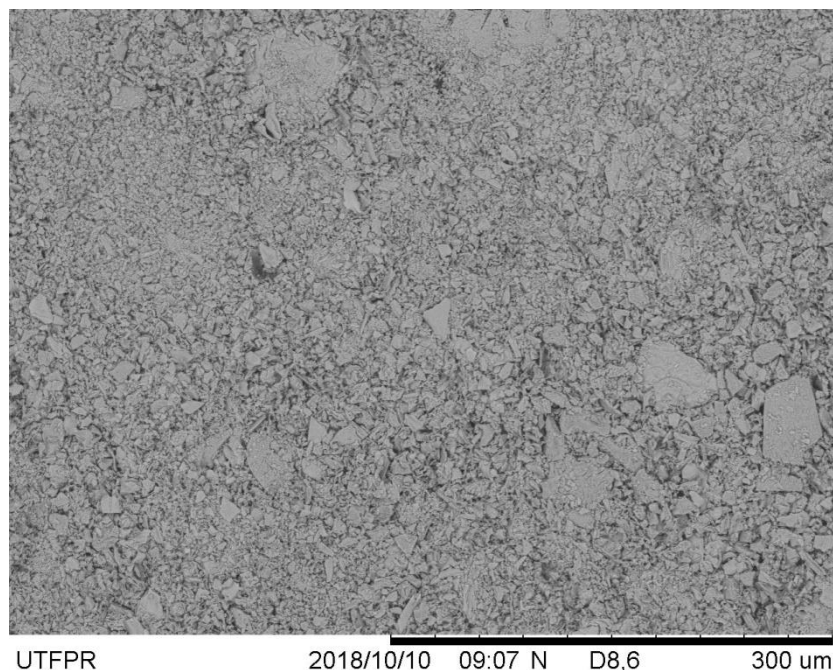


Figura 5.a – MEV da amostra LFO₃ (puro) com zoom ótico de 300x.
Fonte: (PRÓPRIA).

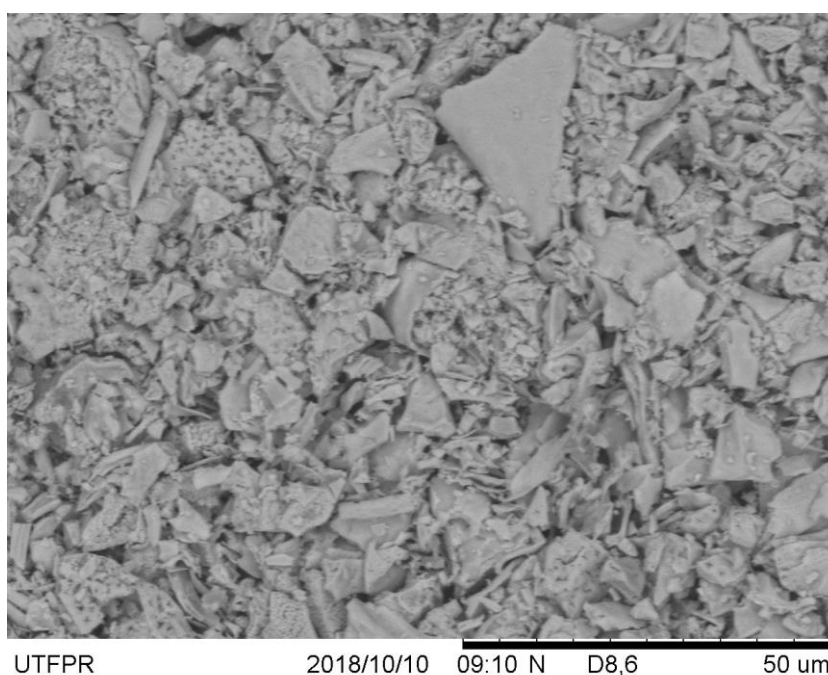


Figura 5.b – MEV da amostra LFO₃ (puro) com zoom ótico de 1500x.
Fonte: (PRÓPRIA).

As Figuras 5.c e 5.d representam as microscopias da amostra La[Fe_{0,995}Ti_{0,005}]O₃ com zoom ótico de 300 e 1500x respectivamente.

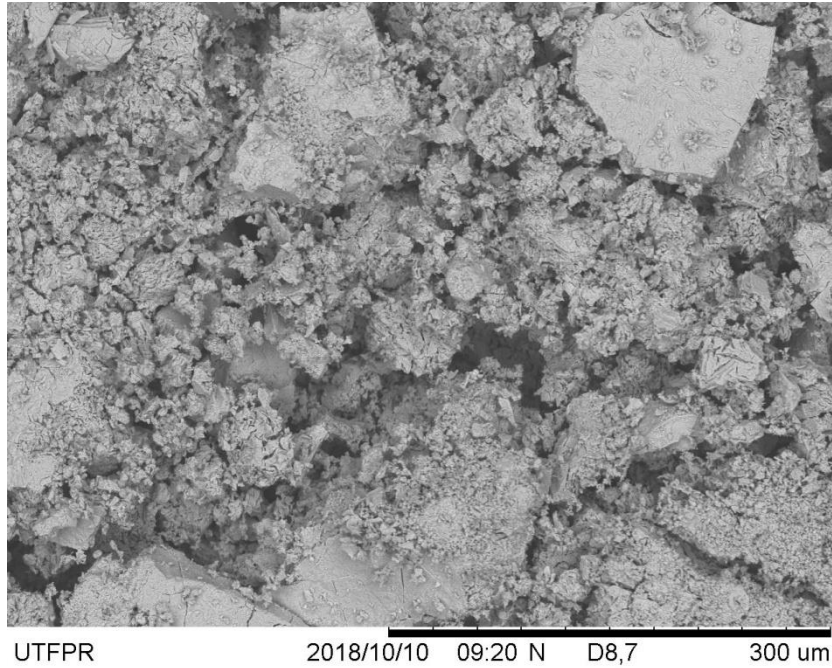


Figura 5.c – MEV da amostra La[Fe_{0,995}Ti_{0,005}]O₃ com zoom ótico de 300x. Fonte: (PRÓPRIA).

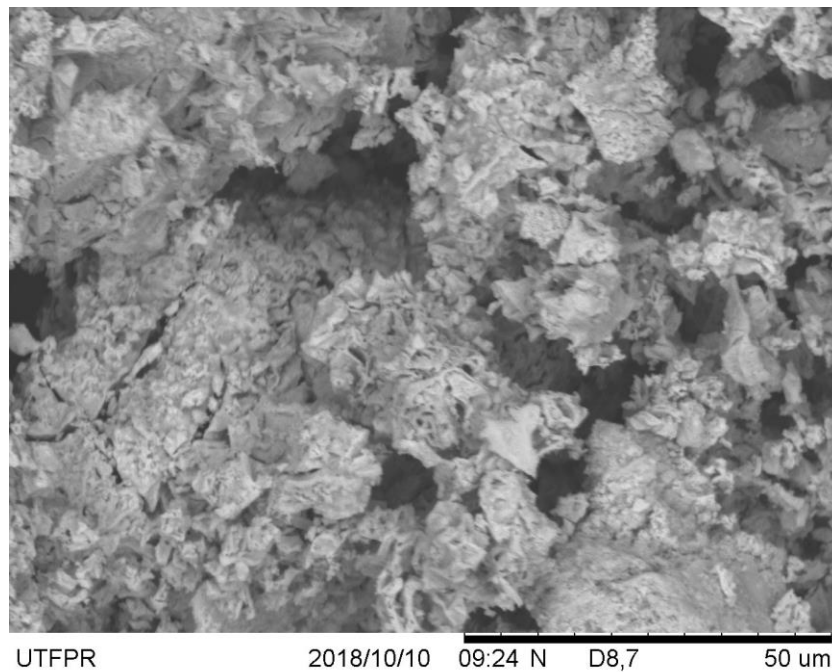


Figura 5.d – MEV da amostra La[Fe_{0,995}Ti_{0,005}]O₃ com zoom ótico de 1500x. Fonte: (PRÓPRIA).

As figuras 5.e e 5.f representam as microscopias da amostra $\text{La}[\text{Fe}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}]\text{O}_3$ com zoom ótico de 300 e 1500x respectivamente.

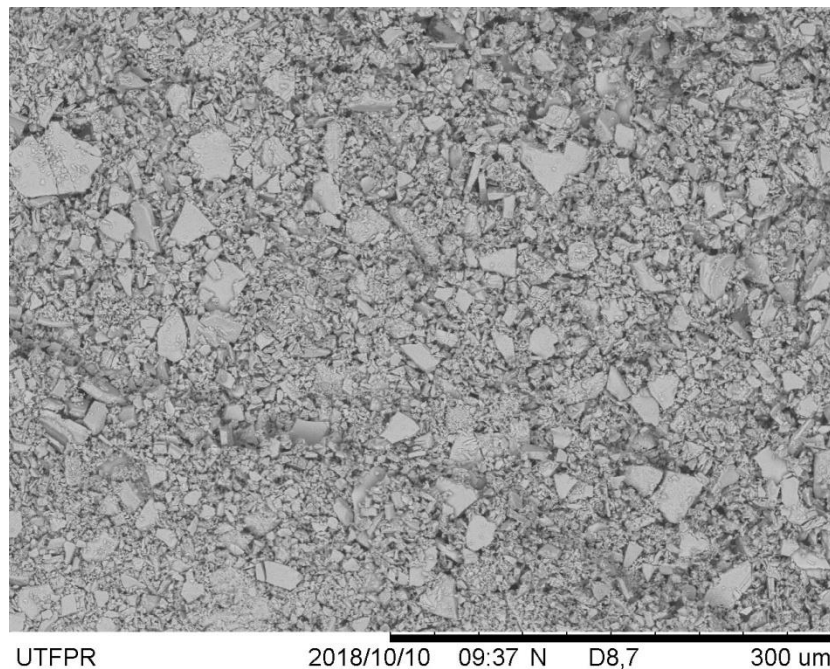


Figura 5.e – MEV da amostra $\text{La}[\text{Fe}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}]\text{O}_3$ com zoom ótico de 300.

Fonte: (PRÓPRIA).

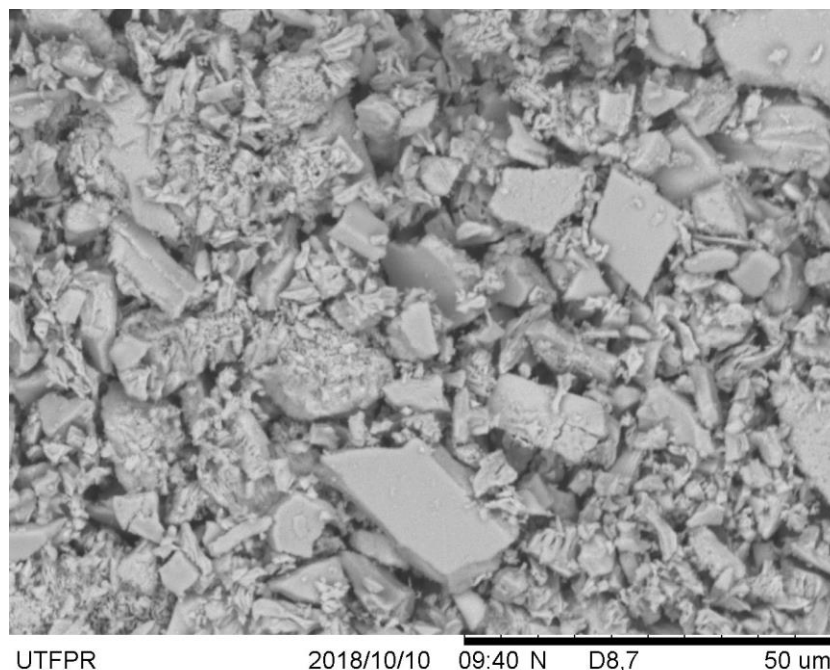


Figura 5.f – MEV da amostra La[Fe_{0,99}Ti_{0,01}]O₃ com zoom ótico de 1500x.

Fonte: (PRÓPRIA).

Os MEV aparentaram grande semelhança entre si no que diz respeito em morfologia irregular e certa variedade de tamanho de grão. Todas amostras ficaram muito aglomerada impossibilitando uma melhor discussão.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, utilizou-se do método dos Precursores Poliméricos para a síntese dos óxidos de perovskita $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ ($x=0,0; 0,005; 0,01$) calcinadas a 800 e 1000 °C. A inserção do dopante Ti na estrutura, foi avaliado por meio das técnicas de Difração de raios X e Refinamento de Rietveld, complementadas com a técnica de Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier e Microscopia eletrônica de varredura.

A técnica de Difração de raios X aplicada nas amostras calcinadas a 800 °C, revelou a presença majoritária de picos que caracterizam a estrutura de LaFeO_3 e a presença de poucos picos de fase secundária, não foi observada em nenhuma amostra a presença de fases de óxidos e carbonatos dos metais constituinte a estrutura proposta, provando que o método de síntese aplicado foi eficaz na produção de perovskita. O tamanho do cristalito foi aferido com o auxílio do software de caracterização, não foi observado um padrão de diminuição do tamanho do cristalito, o qual é relatada na literatura quando é realizado a dopagem de Ti na estrutura de LaFeO_3 . A falta de tal comportamento é um indicativo que o titânio não esteja na estrutura de forma efetiva participando da mesma, mas sim no interstício da estrutura.

As amostras calcinadas a 1000 °C também apresentaram picos característicos de LaFeO_3 na análise de DRX, assim como presença de fases secundárias. Observou se uma diminuição do cristalito ao passo da adição de titânio na estrutura, reportando a idéia de inserção do titânio de forma participativa na estrutura do material.

Os parâmetros do Refinamento de Rietveld mostraram que o refinamento do difratograma teórico, calculado com base na estrutura cristalina, se aproximou, de maneira efetiva, do difratograma experimental. Provando assim, que a estrutura obtida experimentalmente ficou muito próxima da teórica, apesar da presença de fases secundárias. Por meio do refinamento obtiveram-se os valores de densidade e volume que diminuíram e aumentaram respectivamente para a mostra calcinada a 800 °C. Sinal que supostamente ao introduzir o titânio no interstício da estrutura ocorria uma pequena perda de oxigênio a fim de estabilizar a eletroneutralidade da estrutura. Porém nas amostras calcinadas a 1000 °C a densidade se manteve a

mesma ao longo do experimento e a pequena variação no volume de forma a desordenada, vale salientar que a amostra $x=0,005$ diminuiu seu volume assim como seu tamanho de cristalito, supostamente nessa amostra o titânio foi inserido com sucesso na estrutura.

A análises de Espectroscopia de Infravermelho mostra a presença da ligação Fe-O, além de presença de água e compostos orgânicos na superfície de todas as amostras, presença essas relatadas comumente na literatura, já que a superfície da perovskita de LaFeO_3 é ativa para a quimissorção como relatado na literatura.

A microscopia eletrônica de varredura apresentou morfologia irregular e certa variedade de tamanho de grão para todas as amostras. A aglomeração dos cristais impossibilitou uma melhor discussão do resultado.

Portanto, pode-se concluir que os materiais calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ mantiveram a inserção desejada de titânio na estrutura, indicando que o mesmo está presente nos interstícios da estrutura. Nas amostras calcinadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a única amostra que apresentou um comportamento semelhante ao da literatura para a inserção do titânio de maneira efetiva foi a amostra $X=0,005$, por apresentar parâmetros como volume, tamanho de cristalito e parâmetros de rede levemente menores que da estrutura da Perovskita de lantânio e ferro puro.

7 REFERENCIAS

- ABAZARI, R.; SANATI, S. Perovskite LaFeO₃ nanoparticles synthesized by the reverse microemulsion nanoreactors in the presence of aerosol – OT : morphology , crystal structure ,. **SUPERLATTICES AND MICROSTRUCTURES**, 2013.
- ALBARICI, V. C. **Síntese e Caracterização de Pós de Li₂TiSiO₅ e Na₂TiSiO₅**. [s.l: s.n.].
- ARAÚJO, J. C. et al. **ANÁLISE MICROESTRUTURAL COM O REFINAMENTO DE RIETVELD DE AMOSTRAS DE BaTiO₃ PRODUZIDAS PELA SÍNTESE DE REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO**. X Encontro de Modelagem Computacional. **Anais...2007**
- BENVENUTTI, E. V; MORO, C. C.; GALLAS, M. R. Materiais Híbridos à Base de Sílica Obtidos pelo Método Sol-Gel. **Quimica Nova**, v. 32, n. 7, p. 1926–1933, 2009.
- BHALLA, A. S.; GUO, R.; ROY, R. The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology. **Materials Research Innovations**, v. 4, n. 1, p. 3–26, 2000.
- BRADHA, M. et al. and their application for photocatalytic oxidation of congo red dye in aqueous solution. **Journal of Rare Earths**, v. 33, n. 2, p. 160–167, 2015.
- BRITO, S. L.; GOUVÊA, D. Caracterização superficial de nanopartículas de BaTiO₃ preparado pelo método dos precursores poliméricos. **Cerâmica**, v. 56, p. 228–236, 2010.
- CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. [s.l: s.n.].
- CARREÑO, N. L. V. et al. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS E MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE Ni DISPERSAS EM MATRIZ MESOPOROSA DE SiO₂. **Quimica Nova**, v. 25, n. 6, p. 935–942, 2002.
- CARVALHO, F. M. DE S. **Refinamento da Estrutura Cristalina de Quartzo, Coríndon e Criptomelana Utilizando o Método de Rietveld**. [s.l: s.n.].
- CHU, X. et al. Trimethylamine sensing properties of nano-LaFeO₃ prepared using solid-state reaction in the presence of PEG400. **Materials Science and Engineering B**, v. 164, n. 2, p. 65–69, 2009.
- COLOMBAN, P. Gel technology in ceramics, glass-ceramics and ceramic-ceramic composites. **Ceramics International**, v. 15, n. 1, p. 23–50, 1989.

CROCHEMORE, G. B.; SOUZA, D. M. P. F. Sensores de Umidade de MgZl2O4. **49º Congresso Brasileiro de cerâmica**, v. 1, n. 1, 2005.

DAWBER, M.; RABE, K. M.; SCOTT, J. F. Physics of thin- lm ferroelectric oxides. **REVIEWS OF MODERN PHYSICS**, v. 77, n. 4, p. 1083–1130, 2005.

FENG, J. et al. Effects of PVA content on the synthesis of LaFeO 3 via sol – gel route. **Ceramics International**, v. 37, p. 1203–1207, 2011.

FERNANDES, S. L. ; ZAGHETE, M. A. ; GASPAROTTO, G. ; VARELA, J. A. Estudo comparativo do efeito da sinterização por micro-ondas e forno mufla na estrutura e morfologia da cerâmica La0,50Li0,50TiO3. **55º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p. 2011, 2011.

GARCIA, R. H. L. et al. SÍNTESE POR CO-PRECIPITAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO COMPÓSITO CERÂMICO 3Y- TZP / Al2O3 1. **Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2006.

GIURIATTI, G. et al. ESTUDO DOS PÓS CERÂMICOS MgTiO 3 NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CORANTES TÊXTEIS. **Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 11, n. 8, p. 151–160, 2015.

GRABOWSKA, E. Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties—a review. **Elsevier B.V.**, 2015.

HUSSEIN, M.; FAROU, E. L. Método pechini para preparação de nanopartículas. **IX SEMANA DE ESTUDOS DE FÍSICA UNICENTRO**, 2011.

KATO, K. et al. Sol–Gel Route to Ferroelectric Layer-Structured Perovskite SrBi2Ta2O9 and SrBi2Nb2O9 Thin Films. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, p. 1869–1875, 1998.

KHETRE, S. M. et al. Studies on electrical and dielectric properties of LaFeO 3. **Pelagia Research Library**, v. 2, n. 4, p. 503–511, 2011.

KINAST, É. J. **REFINAMENTO ESTRUTURAL COM O MÉTODO RIETVELD : IMPLEMENTAÇÃO E ENSAIOS COM O PROGRAMA FULLPROF**. [s.l: s.n.].

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K. Introduction to ceramics. v. 2, p. 1032, 1976.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de ciência dos Minerais**. Bookman ed. [s.l: s.n.].

KNAPP, M. C. INVESTIGATIONS INTO THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ORDERED PEROVSKITES, LAYERED PEROVSKITES, AND DEFECT PYROCHLORES. **School of The Ohio State University**, v. 1, 2006.

LIU, L. et al. A novel doped CeO2 – LaFeO3 composite oxide as both anode and

cathode for solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 17, p. 12574–12579, 2012.

LIU, T.; XU, Y. Synthesis of nanocrystalline LaFeO₃ powders via glucose sol – gel route. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, p. 1047–1050, 2011.

LOPES, R. D. D. S. **NANOPARTÍCULAS DE Ni_{1-x}CoxFe₂O₄ SINTETIZADAS PELO MÉTODO SOL- GEL/COMBUSTÃO**. [s.l: s.n.].

MACIEL, A. P. et al. Método sol-gel modificado para obtenção de alumina nanoencapsulada com terras raras. **Cerâmicas**, v. 51, p. 52–57, 2005.

MANGHOOTAE, M. G. PEROVSKITE GAS SENSOR Prepared by High Energy Ball Milling. 2013.

MARANHA, F. G. **Estudo do Sistema LaAl_{1-x}Fe_xO₃ Para Aplicação como Pigmento Cerâmico**. [s.l: s.n.].

MKHALID, I. A. Visible light photocatalytic synthesis of aniline with an Au / LaTiO₃ nanocomposites. **JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS**, v. 631, p. 298–302, 2015.

MOTA, E. V. **ANÁLISE QUANTITATIVA E REFINAMENTO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS PELO MÉTODO DE RIETVELD PARA MINERAIS PRESENTES EM SOLO ARGILOSO E SUAS FRAÇÕES**. [s.l: s.n.].

MOURE, C.; PEÑA, O. Recent Advances in Perovskites: Processing and Properties. **Progress in Solid State Chemistry**, 2015.

MUKHOPADHYAY, K.; MAHAPATRA, A. S.; CHAKRABARTI, P. K. Journal of Magnetism and Magnetic Materials Multiferroic behavior , enhanced magnetization and exchange bias effect of Zn substituted nanocrystalline LaFeO₃ (La (1 Å x) Zn x FeO₃ , x ¼ 0 . 10 , and 0 . 30). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 329, p. 133–141, 2013.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia - Microestrutura e Propriedades**. [s.l: s.n.]. v. 1

PARSEKIAN, V. L. **ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DA PROPRIEDADE FOTOLUMINESCENTE DAS PEROVSKITAS SrTiO₃ E SrZrO₃ COM ORDEM E DESORDEM ESTRUTURAL**. [s.l: s.n.].

PAVARINI, E. et al. Mott Transition and Suppression of Orbital Fluctuations in Orthorhombic 3 d 1 Perovskites. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, v. 92, n. April, p. 4–7, 2004.

- PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981–2017, 2001.
- PEREIRA, A. H. A. Cerâmicas piezoelétricas : funcionamento e propriedades. **ATCP Engenharia Física**, p. 1–7, 2010.
- PHOKHA, S. et al. Structure , magnetic , and dielectric properties of Ti-doped LaFeO₃ ceramics synthesized by polymer pyrolysis method. **Materials Research Bulletin**, v. 67, p. 118–125, 2015.
- PINHEIRO, M. D. B. et al. Síntese e Caracterização de Óxidos Simples e Mistos de Níquel e Zinco. **Revista UFPA**, v. 1, p. 5–10, 2012.
- RARE-EARTH, B. Y. et al. Structure and the Electronic and Magnetic Properties of LaTiO₃. **Physics of the Solid State**, v. 50, n. 9, p. 1795–1798, 2008.
- SANTOS, H.; SILVA, L. P. C.; PASSOS, F. B. Aplicação de óxidos Mistos do Tipo Perovskita para Obtenção de Gás de Síntese a Partir da Conversão do Metano. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1441–1468, 2015.
- SASIKALA, C. et al. Transition metal titanium (Ti) doped LaFeO₃ nanoparticles for enhanced optical structural and magnetic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 712, p. 870–877, 2017.
- SCHMITZ, R. et al. Magnetic structure of the Jahn-Teller system LaTiO₃. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 71, 2005.
- SILVA, M. N. **Células Solares de Perovskita : Uma nova tecnologia emergente.** [s.l: s.n.].
- SILVA, P. R. N. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidação do propano e CO. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 35–41, 2004.
- SILVA, R. XAVIER. **Síntese e caracterização de perovskitas complexas multiferróicas com estrutura dupla ordenada.** [s.l: s.n.].
- SILVA, W. J. DA et al. Síntese de manganita de lantânio com substituição parcial do La por Sr pelo método citrato. **Revista Matéria**, v. 1, p. 65–71, 2007.
- SOARES, E. P. **Caracterização de componentes inorgânicos e tipos de polímeros em materiais plásticos metalizados eufemia paez soares.** [s.l: s.n.].
- SONG, P. et al. Sensors and Actuators B: Chemical Synthesis and gas sensing properties of biomorphic LaFeO₃ hollow fibers templated from cotton. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 147, n. 1, p. 248–254, 2010.
- SONG, P. et al. Sensors and Actuators B: Chemical Preparation of biomorphic

porous LaFeO₃ by sorghum straw biotemplate method and its acetone sensing properties. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 196, p. 140–146, 2014.

SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. X-ray Diffraction: A Practical Approach. **Microscopy and microanalysis**, p. 13–15, 1999.

TANG, P. et al. Microwave-assisted synthesis of nanoparticulate perovskite LaFeO₃ as a high active visible-light photocatalyst. **Current Applied Physics**, v. 13, n. 2, p. 340–343, 2013.

TEZUKA, K.; HINATSU, Y. Magnetic and Neutron Diffraction Study on Perovskites [La_{1-x}Sr_x]CrO₃. **JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY**, v. 410, n. 141, p. 404–410, 1998.

VIEIRA, E. G. et al. Síntese pelo método da coprecipitação e caracterização estrutural do tungstato de cálcio com estrutura tipo scheelita. **Cerâmica**, v. 59, p. 417–425, 2013.

WANDERLEY, J. B. M. et al. Síntese e estudo microestrutural de perovskita do tipo LaCaMnO com gelatina como precursor orgânico para aplicação em catalise automotiva - Cerâmica 2013. **Cerâmica**, v. 59, p. 156–159, 2013.

WEI, Y. et al. Highly Active Catalysts of Gold Nanoparticles Supported on Three-Dimensionally Ordered Macroporous LaFeO₃ for Soot Oxidation **. **Angewandte Chemie**, v. 50, n. 10, p. 2326–2329, 2011.

WEI, Z. et al. Preparation and catalytic activities of LaFeO₃ and Fe₂O₃ for HMX thermal decomposition. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 1056–1061, 2009.

XIMENA DELGADO J., JENNY MERA C., J. B. P. Preparación De Perovskitas Pzt Dopadas Con Bario / Lantano Y Preparation of Barium / Lanthanum Doped Pzt Perovskites and Assessment. **Revista de Investigaciones - Universidad del Quindío PREPARACIÓN**, v. 3, n. 1, p. 112–117, 2013.

YAMAMOTO, O. et al. Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high temperature oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 22, p. 241–246, 1986.

ZHANG, L. et al. Environmental Enhanced Fenton degradation of Rhodamine B over nanoscaled Cu-doped LaTiO₃ perovskite. **“Applied Catalysis B, Environmental”**, v. 125, p. 418–424, 2012.

ZOCCAL, J. V. M. Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles by the method Pechini. **Zoccal, João Victor Marques**, v. 660–661, p. 385–390, 2010.

