



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Pigmentos pretos a base de Cobaltitas de
Lantânio**

Danniely Silva de Melo

**João Pessoa – PB – Brasil
Agosto/2007**



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Pigmentos pretos a base de Cobaltitas de Lantânio

Danniely Silva de Melo

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos
Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

***Bolsista CAPES**

João Pessoa – PB – Brasil
Agosto/2007

Dissertação de mestrado submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos - UFPB (Orientadora)

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza - UFPB (Orientador)

Prof^a. Dr^a. Érika Pinto Marinho - UFPE (Membro)

Prof. Dr. Silmar Andrade do Monte - UFPB (Membro)

Se não posso realizar
grandes coisas, posso
pelo menos fazer
pequenas coisas com
grandeza.

(Clarck)

Dedicatória

*Dedico a **DEUS**.*

*Aos meus pais: **Rosivan e Margareth**,
pelo apoio incondicional!*

*Aos meus irmãos: **Dayvson e
Dennison**;*

*Ao meu esposo **Eduardo**;*

*E ao meu amado filho **KAUÊ**, a razão
do meu viver!*

Agradecimentos

Em primeiro lugar a Deus, sem ele não somos nada;

À minha maravilhosa família e aos meus parentes, pelo apoio, amor, incentivo e companheirismo;

À minha orientadora, professora Dr^a Iêda Maria Garcia dos Santos, pela valiosa orientação e principalmente pela paciência, apoio, amizade e confiança, depositados em mim, sem os quais esse trabalho não seria realizado;

Ao professor Dr. Antonio Gouveia de Souza, pela oportunidade e apoio;

A professora Dr^a Érika Pinto Marinho, pela orientação, apoio, amizade e confiança.

Ao professor Dr. Elson Longo, pela contribuição na discussão dos resultados.

Aos amigos do LACOM, Caroline, Márcia, Mary, Renata, André, Marcelo, Glauco, Roberlúcia, Andréa, Rafael, Harley, Jailson, Gabriel, Manoel, Geuza, Marileide, Raul, Christiano, Breno, Júlio, Nataly, enfim, a todos que fazem parte da família LACOM.

Em especial aos meus amigos, Soraia, Fagner, Hebert e Sayonara, por contribuir na realização e discussão deste trabalho.

As minhas amigas, Emanuelle, Camila e Janaína, que estiveram comigo nas horas de estudo e de trabalho.

Aos técnicos do LACOM, Rogério, Lúcia e Edvaldo e ao Sr. Itânio (CT), pelo inestimável apoio e compreensão, e por aqueles que executaram as demais análises utilizadas neste trabalho;

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Química, pelos ensinamentos;

Em especial a professora Dr^a Marta Célia, pela amizade, força e companheirismo;

Aos professores: Dr. Sávio, Dr. Soledade, Dr^a Tatiana, Dr^a Conceição, Dr. Bosco, Dr. Regis, Dr^a Gardênia e a Dr^a Maria Rita (pelo carinho, força e incentivo);

Aos secretários do LACOM e da coordenação de pós-graduação em química, Adriane e Marcos Pequeno, pela ajuda e amizade;

Aos professores, Dr. Severino Jackson e a Dr^a. Dulce Maria e todos de suas equipes, pelas análises realizadas;

Aos professores que participaram da pré-banca e banca examinadoras;

Ao órgão CAPES, CNPq, FINEP, pela bolsa de estudo concedida e pela ajuda e incentivo que vem dando ao LACOM;

Enfim, a todos que contribuíram de forma direta e indireta, para a realização deste trabalho.

OBRIGADA POR TUDO!!!

Resumo

Danniely Silva de Melo; Orientadores: Iêda Maria Garcia dos Santos, Antonio Gouveia de Souza.

Os óxidos cerâmicos $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$, com estrutura do tipo perovskita, vêm despertando grande interesse tecnológico por apresentar interessantes propriedades ótica, elétrica e magnética, além de serem aplicados em catálise. A substituição de La^{3+} por Ca^{2+} leva à formação de vacâncias de oxigênio e/ou estabiliza o estado de oxidação não comum do cobalto. O método de síntese foi o dos precursores poliméricos, que apresenta vantagens em relação a outros métodos de síntese química, tais como: boa homogeneidade, bom controle estequiométrico e um bom controle na morfologia das partículas. A decomposição térmica dos pós precursores foi analisada por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). Em seguida, o precursor foi calcinado em diferentes temperaturas e os pigmentos foram analisados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho, espectroscopia UV-vis e colorimetria. No DRX, foi observada uma única fase, a perovskita, mas com uma mudança na rede de Bravais de romboédrica para cúbica, quando o cálcio é adicionado à rede, devido à mudança na organização a curto e longo alcance. Os sistemas apresentaram uma coloração preta, de acordo com os resultados de UV-vis, com uma forte absorção em toda a região do espectro visível, devido à presença de diferentes estados de oxidação do cobalto, e de diferentes coordenações. Este resultado é bastante interessante, devido a grande importância econômica do pigmento preto.

Palavras chaves: Perovskitas, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$, método dos precursores poliméricos.

Abstract

Danniely Silva de Melo; Orientadores: Iêda Maria Garcia dos Santos, Antonio Gouveia de Souza.

Ceramic oxide $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$, with perovskite structure have a high technological interest, due to its interesting optical, electric and magnetic properties, being also applied in catalysis. Substitution of Ca^{2+} for La^{3+} leads to the formation of oxygen vacancies, and/or the stabilization of the uncommon oxidation state of cobalt. The method of synthesis was the polymeric precursor ones, which presents advantages in relation to other methods of chemical synthesis, as good homogeneity, high stoichiometric control and a good control of the particle morphology. The thermal decomposition was evaluated by thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA). The precursor was calcined at different temperatures and the pigments were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM), infrared spectroscopy, UV-vis spectroscopy and colorimetry. XRD patterns showed the presence of only phase, the perovskite, with a change in the Bravais lattice, from rhombohedral to cubic, when calcium is added to the lattice, due to the change in the short and long range order. All pigments have a black color, according to the UV-vis results, with a strong absorption in the whole visible spectra, due to the different oxidation states of cobalt, besides different coordinations. This result is very interesting, due to the economical importance of the black pigment.

Key words: perovskites, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$, polymeric precursor method.

Publicações Durante o Mestrado

MELO, D.S., SANTOS, M. R. C., SANTOS, I. M. G., SOLEDADE, L.E.B., BERNARDI, M.I.B., LONGO, E., SOUZA, A.G., Thermal and structural investigation of SnO₂/Sb₂O₃ obtained by the polymeric precursor method. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 87, p. 697-701, 2007

MARINHO, E.P., SOUZA, A.G., MELO, D.S.; SANTOS, I. M. G., MELO, D.M.A., SILVA, W. J., Lanthanum chromites partially substituted by calcium, strontium and barium synthesized by urea combustion: thermogravimetric study. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 87, p. 801-804, 2007.

MELO, D. S., MARINHO, E. P., SOLEDADE, L. B., MELO, D. M. A., LONGO, E., LIMA, S. J. G., SOUZA, A. G., SANTOS, I. M. G.J. Lanthanum-based perovskites obtained by the polymeric precursor method. Journal Mater. Sci DOI 10.1007/s10853-007-1714-7.

Sumário

Capítulo 1	1
1.0 INTRODUÇÃO	2
1.1 Estrutura perovskita	6
1.2 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$	11
1.3 Métodos de síntese	17
Capítulo 2	24
2.0 OBJETIVOS	25
2.1 Objetivo Geral	25
2.2 Objetivos Específicos	25
Capítulo 3	26
3.0 METODOLOGIA	27
3.1 Síntese das cobaltitas pelo método dos precursores poliméricos	27
3.2 Técnicas de caracterização	30
3.2.1 Análise térmica (TG/DTA)	30
3.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	30
3.2.3 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível	30
3.2.4 Difração de Raios X (DRX)	31
3.2.4.1 Parâmetros de rede	31
3.2.4.2 Tamanho médio do cristalito	32
3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	32
3.2.6 Colorimetria	33
Capítulo 4	34
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1. Caracterização térmica	35
4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	39
4.3 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível	42
4.4 Caracterização Estrutural	51
4.4.1 Parâmetros de rede	55
4.4.2 FWHM	59
4.4.3 Tamanho de Cristalito	62
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	63
4.6 Parâmetros Colorimétricos.	66
Capítulo 5	69
5.0 CONCLUSÕES	70
Capítulo 6	71
6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

Figuras

Figura 1.1.1 Modelo da estrutura cúbica ideal da Perovskita [VILLEGAS, 2006].	7
Figura 1.1.2 Modelo da estrutura cristalina da perovskita romboédrica [VILLEGAS, 2006].	10
Figura 1.2.1 Esquemas dos estados do spin.	12
Figura 1.2.2 Diagrama da temperatura de transição de fase em função da concentração do substituinte [^a MASTIN et al., 2006].	14
Figura 1.3.1 Esquema de reações envolvidas no método dos precursores poliméricos.	22
Figura 3.1.1 Fluxograma da síntese pelo método dos precursores poliméricos.	29
Figura 3.2.1 Cores no sistema L*, a*, b*.	33
Figura 4.1.1 Curvas TG e DTG do sistema do precursor LaCoO ₃ .	36
Figura 4.1.2 Curvas TG e DTG do sistema do precursor La _{0,8} Ca _{0,2} CoO ₃ .	36
Figura 4.1.3 Curvas TG e DTG do sistema do precursor La _{0,6} Ca _{0,4} CoO ₃ .	37
Figura 4.1.4 (a) Curvas DTA dos sistemas La _{1-x} Ca _x CoO ₃ (x = 0; 0,2 e 0,4);	38
Figura 4.2.1 Espectros de absorção na região do infravermelho do sistema LaCoO ₃ em função da temperatura de calcinação.	40
Figura 4.2.2 Espectros de absorção na região do infravermelho do sistema La _{0,8} Ca _{0,2} CoO ₃ em função da temperatura de calcinação.	40
Figura 4.2.3 Espectros de absorção na região do infravermelho do sistema La _{0,6} Ca _{0,4} CoO ₃ em função da temperatura de calcinação.	41
Figura 4.3.1 Espectro de absorção do sistema LaCoO ₃ em função da temperatura de calcinação.	43
Figura 4.3.2 Espectro de absorção do sistema La _{0,8} Ca _{0,2} CoO ₃ em função da temperatura de calcinação.	44

Figura 4.3.3 Espectro de absorção do sistema $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ em função da temperatura de calcinação.	44
Figura 4.3.4 Deconvolução do espectro UV-vis, do sistema $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ calcinado a 700 °C.	45
Figura 4.4.1 Difrátogramas de Raios-X da perovskita LaCoO_3	52
Figura 4.4.2 Difrátogramas de Raios-X da perovskita $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$	52
Figura 4.4.3 Difrátogramas de Raios-X da perovskita $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$. * CaCO_3	53
Figura 4.4.4 Curva de deconvolução do difratograma de Raio-X do sistema $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ calcinada a 700°C.	54
Figura 4.4.5 Curva de deconvolução do difratograma de Raio-X do sistema $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ calcinada a 800 e 900°C.	54
Figura 4.4.6 Ângulo romboédrico em função da concentração de cálcio.	57
Figura 4.4.7 FWHM das perovskitas em função da temperatura de calcinação.	59
Figura 4.4.8 Variação da largura a meia altura com o ângulo romboédrico.	61
Figura 4.4.9 Tamanho de cristalito das perovskitas em função da temperatura de calcinação.	63
Figura 4.5.1 Fotomicrografia eletrônica de varredura da perovskita LaCoO_3 a 700 °C.	64
Figura 4.5.2 Fotomicrografia eletrônica de varredura da perovskita $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ a 700 °C.	65
Figura 4.5.3 Fotomicrografia eletrônica de varredura da perovskita $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ a 700 °C.	65
Figura 4.6.1 Cores dos pigmentos.	68

Tabelas

Tabela 1.2.1 Características estruturais. [ZHANG et al., 2005].....	15
Tabela 3.1.1 Reagentes utilizados nas sínteses das cobaltitas.	27
Tabela 4.1.1 Temperaturas e perdas de massa determinadas por DTG.....	37
Tabela 4.1.2 Temperaturas de pico determinada pelo DTA	39
Tabela 4.3.1 Regiões de absorção do sistema LaCoO_3	47
Tabela 4.3.2 Regiões de absorção do sistema $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$	48
Tabela 4.3.3 Regiões de absorção do sistema $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$	49
Tabela 4.4.1 Os valores experimentais dos parâmetros de rede em função da concentração do substituinte e da temperatura.....	56
Tabela 4.6.1 Os parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^*	66

Capítulo 1

Introdução

1.0 INTRODUÇÃO

Pigmentos cerâmicos são compostos insolúveis e inertes, aplicados em vidros, massas, plásticos, cosméticos e em cerâmicas. Cada pigmento tem uma estrutura cristalina bem definida, sendo que suas propriedades estão diretamente relacionadas a esta estrutura cristalina, além de sua composição química, pureza, estabilidade e algumas características físicas, como distribuição de tamanho de partícula, forma da partícula e área superficial. [BELINA e SULCOVÁ, 2007].

Um bom pigmento cerâmico deve apresentar as seguintes propriedades: estabilidade térmica, insolubilidade na cobertura, resistência ao ataque por agentes químicos (ácidos e bases) e não deve produzir gases, evitando a formação de bolhas na superfície da cerâmica [OZEL e TURAN, 2003].

Estruturalmente, um pigmento cerâmico é formado por uma rede hospedeira em que se encontra o componente pigmentante, o íon cromóforo (normalmente um cátion de transição ou de transição interna) e os possíveis componentes modificadores, que estabilizam, conferem e reafirmam as propriedades pigmentantes [CUNHA et al., 2000].

Atualmente, o grande interesse na indústria cerâmica é o desenvolvimento de pigmentos mais estáveis com intensa coloração, e que estão de acordo com as exigências tecnológicas e ambientais [MARINOVA et al., 2003].

Os pigmentos mais usados na indústria cerâmica são constituídos por elementos de transição, os quais se caracterizam por apresentar os orbitais **d** incompletos (os mais comuns são os da primeira série: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu) e alguns elementos terra rara em que o orbital **f** está incompleto (os mais usados são Ce, Pr e Nd) [KINGERY et al., 1976].

Porém a cor dos pigmentos pode variar em função do número de coordenação do metal e da sua natureza. Dessa forma, o íon, seu estado de

oxidação e o sítio de coordenação que ele ocupa influenciam no fenômeno de absorção [CADEIA, 2004].

Por sua vez, pigmentos pretos, que são objeto de investigação neste trabalho, são geralmente produzidos a partir dos óxidos puros ou pela mistura em razão estequiométrica, sendo que os óxidos mais importantes nesta classe de pigmentos são: cobalto, ferro, cromo e níquel. As temperaturas de calcinação são normalmente elevadas (até 1300°C).

O pigmento preto baseado em Fe-Cr, o qual tem sido usado na indústria cerâmica, há muito tempo, é um dos colorantes mais consumidos na indústria de porcelana, cuja produção aumentou espetacularmente na última década [ESCARDINO et al., 2003].

Óxido de ferro é um pigmento natural extensamente usado, mas tem sido um problema para a indústria cerâmica porque não pode ser usado a temperaturas mais elevadas, do que 1100 °C. Além disso, os íons Fe^{3+} são muito reativos com a composição da frita, cobertura cerâmica e com o corpo cerâmico [OZEL e TURAN, 2003].

BELINA e SULCOVÁ (2007) estudaram a influência das matérias-primas e da temperatura de calcinação nas propriedades da cor de pigmentos a base de espinélios de Cu-Mn-Cr, e concluíram que o pigmento $\text{Cu}_{2,3}\text{Mn}_{2,8}\text{Cr}_{4,9}\text{O}_x$ de coloração preta pode ser preparado à baixa temperatura de calcinação sendo monofásico e com alta saturação da cor.

Apesar de ser amplamente usado, o óxido de cromo tem seu uso limitado, devido à possibilidade da formação do cromo hexavalente em sua estrutura, o que, ambientalmente não é favorável. O cromo (VI) é altamente tóxico e cancerígeno, devido a grande facilidade de penetração nas células humanas [ELIZIÁRIO et al., 2007].

A obtenção de novos pigmentos cerâmicos pretos não tóxicos, com alta estabilidade térmica, necessita de novas estruturas hospedeiras e novos métodos de síntese, envolvendo materiais menos tóxicos.

Há muito tempo o óxido de cobalto é amplamente utilizado na área de pigmentação, oferecendo uma gama de pigmentos com a coloração azul. Mais recentemente, tem sido misturado a outros metais, como o ferro e o cromo, na busca de pigmentos de tonalidade escura, com uma maior atenção à cor preta [ELIZIÁRIO et al., 2007]. É bem conhecido que os sais de cobalto são solúveis em água, podendo ser utilizados para controlar efetivamente a intensidade e a estabilidade da cor preta [BELYI e ZAICHUK, 2005].

LLUSAR et al. (2000) reportaram que o desempenho colorimétrico dos pigmentos baseados em cobalto depende muito de sua estabilidade térmica, da sua reatividade química em relação aos componentes do vidro, bem como da coordenação do íon Co^{2+} .

De um modo geral, os pigmentos, em que o cobalto é o formador de rede, ou seja, onde ele ocupa os sítios octaédricos, possuem tonalidades muito escuras, que estão relacionadas com a sua posição e o seu estado de oxidação.

Uma estrutura, na qual o cobalto ocupa posições octaédricas e pode possuir diferentes estados de oxidação, é a perovskita (ABO_3), que vem despertando o interesse científico e tecnológico devido à capacidade em acomodar diferentes cátions em sua estrutura, permitindo diferentes dopagens ou substituição e, conseqüentemente, a obtenção de diferentes cores. Um exemplo dessa aplicação é o trabalho de MARINOVA et al. (2003), que sintetizaram o composto $\text{Nd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Al}_y\text{Cr}_{1-y}\text{O}_3$ com estrutura perovskita, para aplicar como pigmento cerâmico.

Por estes motivos, o presente estudo visa preparar pigmentos pretos baseados em cobalto e usando La^{3+} para a formação da estrutura perovskita.

Parte do La^{3+} foi substituído por Ca^{2+} , com a finalidade de baratear o custo sem alterar a coloração ou até mesmo melhorar as propriedades colorimétricas.

Por outro lado, o uso das perovskitas é geralmente limitado por sua baixa área superficial, geralmente abaixo de $5\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [MARCHETTI et al., 1998]. ARAÚJO et al. (2005) produziram perovskitas pelo método do citrato amorfo com baixa área superficiais, menores que $3\text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

A área superficial depende notoriamente do método de preparação. Os métodos mais usuais, por exemplo, a reação em estado sólido, citrato amorfo, requer altas temperaturas de calcinação, freqüentemente maiores que $1000\text{ }^\circ\text{C}$, o que conduz a uma área superficial bastante pequena, devido à sinterização das partículas. Alguns métodos estão sendo propostos para a preparação de óxidos do tipo perovskita com áreas superficiais comparadamente altas.

Neste trabalho foi utilizado o método dos precursores poliméricos, que é caracterizado por apresentar temperaturas mais baixas de calcinação e de acordo com MELO^b et al. (2006), apresentam alta área superficial. Além disso, esse método possui boa reprodutibilidade da cor obtida, alta homogeneidade das partículas, baixo custo e síntese a baixas temperaturas.

Como exemplo, CUNHA et al. (2005) sintetizaram o LaFeO_3 pelo método dos precursores poliméricos, com estrutura perovskita, e observaram que a adição de La^{3+} em Fe_2O_3 proporcionou uma mudança de coloração, e com o aumento da temperatura de calcinação o pigmento escureceu.

Sendo assim, neste trabalho, pigmentos cerâmicos a base de cobalto, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ (sendo $x = 0; 0,2$ e $0,4$), foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos. As perovskitas foram escolhidas neste trabalho, pois apresentam boa estabilidade térmica e a possibilidade de obtenção de uma coloração escura, característica bastante requisitada, atualmente, pelo setor cerâmico. Na literatura poucos trabalhos envolvendo este material têm sido

sintetizados por este método, sendo que nenhum deles com aplicação em pigmentos.

1.1 Estrutura perovskita

Óxidos com estrutura Perovskita constituem uma família de materiais cerâmicos cristalinos, cujo nome foi derivado do mineral de composição “CaTiO₃”, que possui estrutura ortorrômbica distorcida com grupo espacial Pnma. A família das perovskitas foi descoberta em 1830, nos montes Urais na Rússia pelo geólogo Gustav Rose, e foi nomeado em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Aleksevich Von Perovskite.

Importantes propriedades das perovskitas incluem a estabilidade térmica da mistura, a presença de defeitos nos sítios, o estado de valência incomum dos íons do metal de transição na estrutura, e alta mobilidade dos íons de oxigênio, que conduzem a oxigênios não estequiométricos [SPINICCI^c et al., 2001].

O interesse inicial pelo estudo das perovskitas foi motivado por suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas. Nas últimas duas décadas, materiais com essa estrutura vêm sendo intensamente investigados, devido a sua interessante variação estrutural e diferentes propriedades físicas, tais como ferroeletricidade (LaCoO₃) e piezoeletricidade (BaTiO₃, PbTiO₃ e PbZr_{1-x}Ti_xO₃), supercondutividade (Ba_{1-x}K_xBiO₃ e BaBi_{1-x}Pb_xO₃), magnetoresistência colossal (La_{1-x}Ca_xMnO₃) e condutividade iônica e eletrônica (LaMnO_{3-δ}) entre outras. Estas propriedades físicas estão estreitamente relacionadas às distorções nos octaedros na rede da estrutura cúbica ideal [BARNES et al., 2006; LUSANO et al., 2006].

As perovskitas vêm recebendo uma atenção constante desde 1970, quando VOORHOEEVE apontou seu potencial uso como catalisador de oxidação total [ALIFANTI et al., 2005]. Desde então, as perovskitas têm demonstrado uma

grande versatilidade de aplicações tais como: pigmento cerâmico [CUNHA et al., 2005], pilhas a combustível de óxido sólido [AMADO et al., 2007], catalisador para a combustão do metano [SPINICCI et al., 2002], entre outras.

As perovskitas são óxidos cerâmicos mistos com estrutura química do tipo ABO_3 , em que os cátions com raios iônicos maiores têm número de coordenação 12 e ocupam o sítio A, e os cátions com raios menores apresentam número de coordenação 6 e localizam-se no sítio B. O oxigênio finaliza o empacotamento da estrutura cúbica, formando também um octaedro no qual um átomo do sítio B ocupa o centro. Os octaedros têm seus eixos orientados ao longo das arestas da célula unitária e estão unidos pelos vértices formando um arranjo tridimensional. No centro da cela unitária [posição $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$], ou seja, no grande interstício aniônico, localiza-se o cátion A [PEREZ, 2000; VILLEGAS, 2006]. A Figura 1.1.1 representa a célula unitária cúbica da estrutura perovskita.

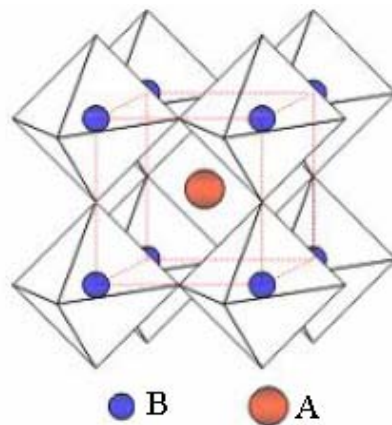


Figura 1.1.1 Modelo da estrutura cúbica ideal da Perovskita [VILLEGAS, 2006].

O sítio A pode ser ocupado por um metal terra rara, metal alcalino terroso ou alcalino e o sítio B, normalmente por um metal de transição, tais como Ti, Co, Mn e Sn.

O tamanho do íon do sítio A é bem conhecido por influenciar fortemente as propriedades magnéticas e de transportes de composto tipo perovskita [ZHANG et al., 2005].

A estrutura do tipo perovskita apresenta alguns pré-requisitos para garantir sua estabilidade: que os cátions do sítio B possuem preferência pela coordenação octaédrica e que o cátion do sítio A possui tamanho adequado. Para isto, o raio iônico do cátion A deve ser maior que 0,9 Å e o do cátion B maior que 0,51Å, para que os metais sejam estáveis neste arranjo [^aSPINNICCI et al., 2001].

Alguns compostos reportados na literatura que apresentam estrutura perovskita são $\text{PrGa}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$ [LIU et al., 2005], $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ [^aSOUZA et al., 2005], $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ [UDAWATTE et al., 2000], entre outras.

A perovskita ideal pertence ao grupo espacial cúbico Pm3m [STOKES et al., 2002]. A estrutura cúbica é altamente simétrica em altas temperaturas, a longo alcance e em baixas temperaturas apresentam distorções com perda da simetria. Comparativamente, poucas perovskitas têm esta estrutura ideal [MAGYARI-KOPE et al., 2001]. Os compostos com este tipo de estrutura, apresentam todos os ângulos iguais à 90°. Na estrutura cúbica o ângulo de ligação B – O – B é de 180°, ou seja, elas são colineares.

A perovskita aparece freqüentemente distorcida, principalmente para as simetrias mais baixas, hexagonal, tetragonal, ortorrômbica ou romboédrica [MAGYARI-KOPE et al., 2001]. Tais distorções podem ser geradas por três mecanismos básicos: a distorção dos octaedros, que é gerada pelo efeito Jahn-Teller, a inclinação ou rotação dos octaedros que é gerada pela substituição dos íons do sítio A por íons de raio iônico diferente e pelo deslocamento dos íons nos sítios B. Estes diferentes tipos de distorção podem ocorrer separadamente ou em combinação [PEREZ, 2000; HOWARD et al., 2003; ^aSILVA, 2004 ; VILLEGAS, 2006]. Dos três tipos de distorção mencionados acima, a

inclinação dos octaedros e a distorção dos octaedros são as possíveis distorções encontradas neste trabalho.

Os compostos LaMnO_3 , LaCoO_3 e LaFeO_3 têm sido bastante descritos na literatura, sendo que os três compostos apresentam estrutura perovskita do tipo: romboédrica e ortorrômbica [SPINICCI et al., 2001]. Estas distorções na estrutura da perovskita são quantificadas em termo do fator de tolerância (Goldschmidt), definido como:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_A + r_O)}{(r_B + r_O)}$$

onde r_A , r_B e r_O são os raios iônicos dos íons nos sítios A e B, e do íon oxigênio respectivamente. O fator de tolerância para as perovskitas estáveis geralmente encontra-se no intervalo $0,8 < t < 1$, porém, isto não é uma condição suficiente, porque os cátions A e B devem, eles mesmos, ser estáveis numa coordenação dodecaédrica e octaédrica. Na estrutura da perovskita ideal (simetria cúbica), o fator de tolerância é igual a 1 ($t = 1$). Quando o fator de tolerância é menor que 1, o ângulo da ligação B – O – B diminui, levando a uma mudança no grupo espacial, de $\text{Pm}3\text{m}$ (cúbica) para $\text{R}3\text{c}$ (romboédrica). Esta mudança ocorre devido à rotação ou inclinação dos octaedros. Logo, o ângulo da ligação (B – O – B) varia linearmente com o fator de tolerância t . Para valores ainda menores de t , ocorre a mudança no grupo espacial para um outro, de mais baixa simetria, de $\text{Pm}3\text{m}$ para Pnma (ortorrômbica) [ATTFIELD, 2003]. Para outros valores $t < 0,7$, estruturas diferentes das perovskitas são preferenciais.

De acordo com PANDEY et al. (2006) os parâmetros de rede da perovskita dependem do fator de tolerância, que é diretamente relacionado aos raios iônicos dos vários íons. É bem conhecido que os raios dos íons dependem do estado do spin. Então, qualquer mudança do estado do spin afetará diretamente os parâmetros de rede (volume da célula unitária e o comprimento

da ligação metal–oxigênio). No estado IS (spin intermediário), o orbital e_g possui um elétron, favorecendo o desdobramento do orbital, distorcendo a estrutura, criando o efeito Jahn–Teller. Efeito este que influencia os parâmetros de rede.

A estrutura romboédrica é uma pequena deformação da simetria cúbica. Se esta deformação não aumentar a cela unitária é possível indexá-la assumindo uma célula com duas fórmulas unitárias ($Z = 2$), sendo o correspondente ângulo romboédrico $\alpha = 60,80^\circ$, ficando os ânions geralmente deslocados. A sua notação, segundo a classificação de Glazer é $a^-a^-a^-$, e pode ser obtida por rotações do octaedro ao redor da direção $[111]$ da perovskita cúbica. O termo $a^-a^-a^-$ significa rotações iguais ao redor dos três eixos, sendo as rotações fora de fase. Na Figura 1.1.2 é ilustrada o modelo da estrutura cristalina da perovskita romboédrica. Observa-se que, neste tipo de estrutura, os cátions A e B estão em posições fixas, porém, os ânions (O^{2-}) estão deslocados nos planos (111) da cela cúbica.

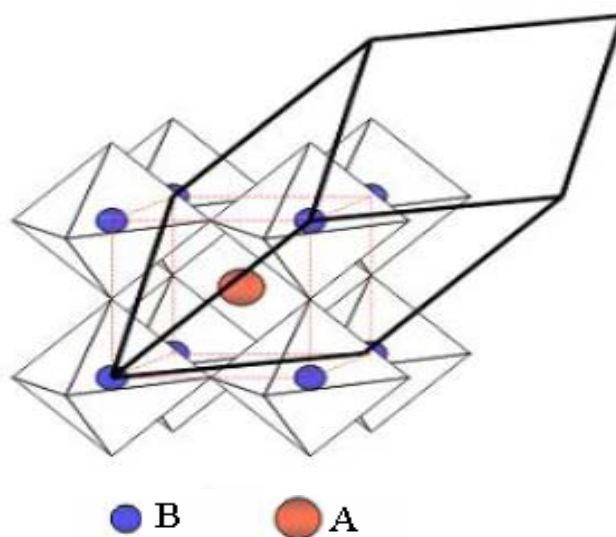


Figura 1.1.2 Modelo da estrutura cristalina da perovskita romboédrica [VILLEGAS, 2006].

Um dos aspectos interessantes da estrutura perovskita é a possibilidade da substituição dos cátions em ambos os sítios A e/ou B, sem que haja uma

mudança na estrutura perovskita, podendo apenas ocorrer uma mudança na simetria da célula unitária, ou seja, uma mudança na rede de Bravais, assumindo então a fórmula estrutural $A_x A'_{1-x} B_y B'_{1-y} O_3$ [KUCHARCZYK e TYLUS 2004; MERINO et al., 2006). Tal substituição pode modificar as propriedades dos materiais.

De acordo com ^bSILVA et al. (2007), a transição da estrutura romboédrica para a estrutura tetragonal e até mesmo cúbica pode ocorrer, dependendo das quantidades substituídas nos sítios A e da temperatura (quanto maior a concentração menor a temperatura de transição).

1.2 $La_{1-x}Ca_xCoO_3$

As classes de materiais baseadas em óxidos de cobalto com estrutura perovskita têm atraído considerável atenção há várias décadas, devido a suas espetaculares propriedades, comparadas com as manganitas e os cupratos. As cobaltitas de lantânio ($LaCoO_3$) vêm sendo pesquisadas desde 1950 [SIKOLENKO et al., 2006], e a cada ano vêm despertando mais o interesse dos pesquisadores, devido a suas propriedades, tais como: transições de fase (estrutural, metal-isolante, magnéticas), magnetoresistência colossal, ordenamentos (carga, orbital e spin) e supercondutividade a altas temperaturas [HAVERKORT et al., 2006; ^bLUO et al., 2007], além de diversas aplicações em catálise.

ROBERT et al. (2006) reportaram a influência da substituição parcial do Co por Ti e Ni no composto $LaCoO_3$, avaliando a resistividade elétrica, e informaram que, com o aumento da concentração Ti e Ni, a resistividade elétrica aumenta e diminui, respectivamente.

LIMA e ASSUF (2007) sintetizaram $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ avaliando o efeito da substituição parcial de Ni por Co na estrutura de LaNiO_3 , para a conversão do metano a gás de síntese, e observaram que a substituição dos cátions no sítio B melhora a atividade catalítica do sistema.

MERINO et al. (2006) reportaram que a atividade catalítica $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ (M = Mn, Co, Cr e Fe), para a oxidação de CO, aumenta com o aumento da concentração de Sr^{2+} .

Óxidos de metais transição contendo o íon Co^{3+} são de especial interesse, porque além do grau de liberdade do spin, da carga e do orbital, eles possuem um grau de liberdade extra, isto é, a possibilidade da mudança do estado do spin. Isto pode ocorrer devido à pequena diferença entre a energia de desdobramento do campo cristalino Δ_{CF} e a energia de troca intra atômica E_{ex} (regra do acoplamento de Hund) [SUZUKI et al., 1999; LENGSDORF et al., 2004; ZHOU et al., 2005]. Para o composto LaCoO_3 , a diferença de energia entre o t_{2g} e o e_g é da ordem de 10 meV, sendo assim, os elétrons do estado t_{2g} podem ser excitados termicamente para o estado e_g , ou seja, os elétrons do estado de baixo-spin LS ($t_{2g}^6 e_g^0, S=0, {}^1A_1$) para o estado de spin intermediário IS ($t_{2g}^5 e_g^1, S=1, {}^3T_1$) ou spin alto HS ($t_{2g}^4 e_g^2, S=2, {}^5T_2$) [ZHANG et al., 2004; KOZLENKO et al., 2007], conforme a Figura 1.2.1.

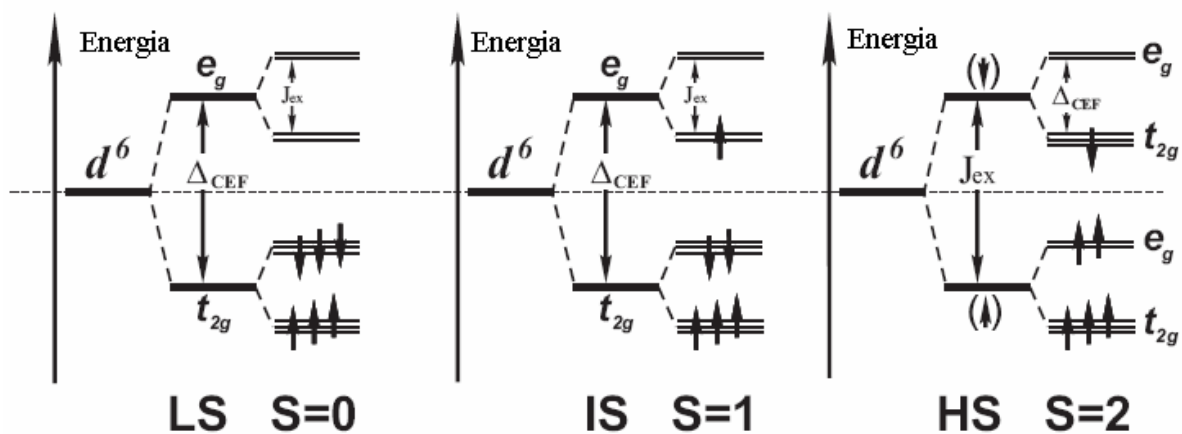


Figura 1.2.1 Esquemas dos estados do spin.

SAZANOV et al. (2006) reportaram que as transições dos íons Co^{3+} entre os diferentes estados de spin podem ocorrer devido a mudanças na temperatura, na composição química (dopante) ou na pressão externa, e que os fatores que aumentam o comprimento da ligação Co–O conduzem à estabilização dos íons Co^{3+} no estado IS, enquanto os fatores que facilitam a diminuição do comprimento da ligação conduzem à estabilização no estado LS. Isto ocorre porque, quanto maior o comprimento da ligação, menor a energia do campo cristalino, menor a repulsão O^{2-} - orbitais d, menor o desdobramento dos orbitais d , facilitando a transição eletrônica de LS para IS ou HS.

SEIKH et al. (2004) estudaram o efeito da transição de estado do spin no material LaCoO_3 , nos modos ativos no Raman. Foi observado, com o aumento da degenerescência dos orbitais e_g , que os comprimentos das ligações La–O são alteradas e as bandas ativas do Raman se tornam mais alargadas, sendo tais fatos atribuídos à distorção Jahn Teller do íon Co^{3+} no estado IS. Por outro lado, KOROTIN et al. (1996) propôs que a estabilização do estado IS é devido à grande hibridação entre os níveis Co-eg e O-2p.

Os cristais de LaCoO_3 têm uma estrutura perovskita distorcida romboedricamente, com o grupo espacial D_{3d}^6 (R3c) e duas fórmulas por célula unitária ($Z=2$), mas na literatura são reportados três grupos espaciais R3c e R3m e R3, porém POPA et al. (2002) acreditam que o R3c seja o correto. Os íons La^{+3} têm coordenação 12, enquanto os íons Co^{+3} são coordenados octaedricamente [ORLOVSKAYA et al., 2000]. Os oxigênios octaedrais são inclinados como indicado pela notação de Glazer $a^- a^- a^-$, as quais especificam as rotações dos octaedros CoO_6 sobre os eixos das cartesianas (x, y e z), que indicam que as rotações estão fora de fase (-).

A estrutura do material LaCoO_3 permanece romboédrica até temperaturas próximas ao seu ponto de fusão, ou seja, em torno de 1340 °C, onde ocorre a transição de fase, de uma fase de simetria mais baixa, a romboédrica (R3c) para

uma de alta simetria, a cúbica (Pm3m). Porém, com a substituição de La^{3+} por íons divalente tais como Sr^{2+} ou Ca^{2+} , a temperatura de transição de fase é abaixada. Logo, com a substituição de 50% em mol de Ca^{2+} e 55% em mol de Sr^{2+} , a distorção romboédrica diminui e a estrutura torna-se cúbica a temperatura ambiente [MASTIN et al., 2006], conforme a Figura 1.3.2. Segundo AGUIRRE et al. (2007), o oxigênio deficiente também é um importante fator que afeta a transição de fase e a estrutura eletrônica.

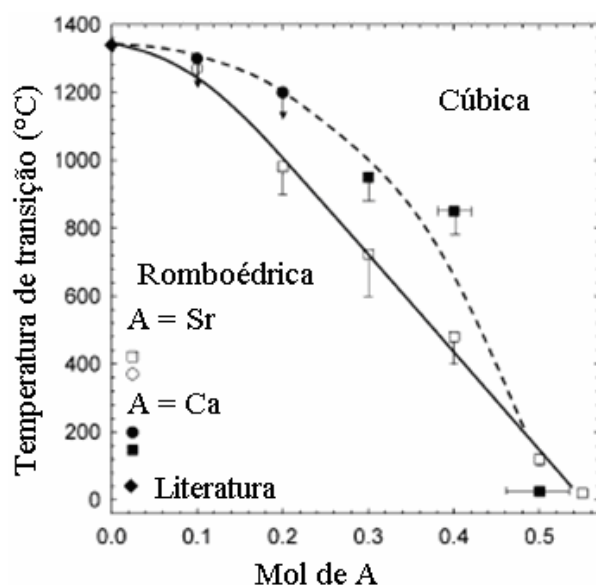


Figura 1.2.2 Diagrama da temperatura de transição de fase em função da concentração do substituinte [MASTIN et al., 2006].

A distorção da estrutura cúbica é causada, principalmente, pela rotação e compressão dos octaedros CoO_6 , ao longo de uma das quatro diagonais da célula unitária cúbica. Para o composto LaCoO_3 , a distorção da simetria cúbica para romboédrica, ocorre devido ao raio iônico do La^{+3} (1,36 Å) ser bastante pequeno para preencher os espaços intersticiais na rede tridimensional dos octaedros CoO_6 [ZHANG et al., 2005]. Quando o fator de tolerância começa a diminuir, ou seja, a mudança da estrutura cúbica para romboédrica, o comprimento da ligação Co–O não muda significativamente, porém o ângulo da ligação

Co–O–Co diminui, de 180° para aproximadamente 166° de acordo com ZHANG et al. (2005). Com a diminuição linear de t , observa-se que o comprimento da ligação Co–O e o ângulo Co–O–Co diminuem gradativamente, como pode ser verificado na Tabela 1.2.1.

Tabela 1.2.1 Características estruturais. [ZHANG et al., 2005]

Composto	Grupo espacial	Co-O (Å)	Co-O-Co (°)	t
$\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{CoO}_3$	$R\bar{3}c$	1,9544	166,83	0,961
$\text{La}_{0,57}\text{Gd}_{0,1}\text{Sr}_{0,33}\text{CoO}_3$	$R\bar{3}c$	1,9539	166,78	0,959
$\text{La}_{0,37}\text{Gd}_{0,3}\text{Sr}_{0,33}\text{CoO}_3$	Pbmn	1,9521	166,51	0,953
$\text{La}_{0,27}\text{Gd}_{0,4}\text{Sr}_{0,33}\text{CoO}_3$	Pbmn	1,9493	166,33	0,948
$\text{La}_{0,17}\text{Gd}_{0,5}\text{Sr}_{0,33}\text{CoO}_3$	Pbmn	1,9467	166,08	0,941
$\text{La}_{0,07}\text{Gd}_{0,6}\text{Sr}_{0,33}\text{CoO}_3$	Pbmn	1,9452	165,97	0,935
$\text{Gd}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{CoO}_3$	Pbmn	1,9441	165,91	0,934

PANDEY et al. (2006) reportaram a distorção da rede cristalina do composto LaCoO_3 utilizando DRX, XANES e EXAFS, e observaram, pela análise de DRX, que todos os comprimentos das ligações são iguais (6 x 1,936 Å), enquanto por EXAFS, dois diferentes comprimentos estão presentes (2 x 1,863 e 4 x 1,928 Å). Este dois tipos de comprimentos levam a uma distorção dos octaedros, ou seja, os octaedros são inclinados. Tal distorção é atribuída ao efeito Jahn Teller dos íons Co^{3+} no estado do spin intermediário, neste composto.

A substituição parcial do La^{3+} por íons divalentes A^{2+} , tais como Ca e Sr, é normalmente descrito em termos da geração de defeitos pontuais. Em particular, a introdução de tal cátion na sub-rede do lantânio gera um desequilíbrio de

carga. Logo, para garantir a eletroneutralidade do composto, são criadas vacâncias catiônicas e/ou aniônicas, e/ou uma mistura de valência do íon cobalto ($\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+4}$) [ISUPOVA et al., 2000; PETROV et al., 1995; MERINO et al., 2006]. O íon Co tetravalente pode estar no estado de spin baixo LS, intermediário IS ou alto HS.

O raio iônico do Ca^{2+} (1,34) é bastante próximo ao do La^{3+} (1,36) dando possibilidade de substituir La por Ca e obter uma mais alta deficiência de oxigênio na rede e conseqüentemente, uma mais alta mobilidade dos oxigênio. A mobilidade dos íons oxigênios está diretamente relacionada à concentração das vacâncias de oxigênios [BOROVSKIKH et al., 2003; SITTE et al., 2002]. Tais substituições aumentam a condutividade iônica e eletrônica [MARTIJN et al., 1997].

Segundo AMADO et al. (2007), a presença de uma quantidade adequada de vacâncias de oxigênio cria um aumento na mobilidade dos íons oxigênio na rede, entretanto, uma concentração muito alta de vacâncias acaba provocando uma diminuição desta mobilidade.

De acordo com SILOKENKO et al. (2006), as propriedades destes materiais ($\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$) são semelhantes, em muitos aspectos, com as manganitas de lântanio ($\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$). No sistema $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$, a substituição de La por Sr resulta na formação de íons cobalto tetravalentes e na estabilização dos íons cobalto trivalentes no estado spin intermediário (IS).

PETROV et al. (1995) reportaram que o sistema LaCoO_3 puro não apresenta íons Co^{4+} .

De acordo com LUO et al. (2006), a condutividade do sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ aumenta com o aumento da concentração de Sr^{2+} , pois a substituição do cátion induz a formação de Co^{4+} com diferentes configurações de spin.

AGUIRRE et al. (2007) reportaram a distorção Jahn-Teller dos octaedros CoO_6 , detectados no sistema LaCoO_3 através da análise de difração de raios-X síncroton e por espectroscopia de infravermelho. A presença da distorção JT em LaCoO_3 não é incompatível com a simetria romboédrica, e essa distorção explica, dentro da estrutura, o estado intermediário do spin no íon Co^{3+} .

As cobaltitas de lantânio, em especial, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ apresentam alta condutividade iônica (O^{2-}) e eletrônica, em temperaturas elevadas e, portanto, têm despertado o interesse como materiais potenciais para o uso como sensores de gás em automóveis, sensores químicos, células combustíveis de óxido sólido (SOFC), materiais de eletrodos, pilhas termelétricas, e como catalisador [FAALAND et al., 2005; ORLOVSKAYA et al., 2005].

De acordo com POPA e KAKIRANA (2002), o material LaCoO_3 apresenta um melhor desempenho para materiais de eletrodos quando comparado com LaMnO_3 .

BOROVSKIKH et al. (2003) reportaram que o composto LaCoO_3 tem sido apontado como um dos catalisadores mais ativos em processo de oxidação. E informaram que a atividade catalítica na oxidação de CO depende da configuração eletrônica do íon metal de transição, e que a atividade máxima é observada quando nível t_{2g} é ocupado totalmente ou pela metade.

1.3 Métodos de síntese

As perovskitas baseadas em $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ têm sido sintetizadas com bastante êxito, sendo que as propriedades desses materiais dependem fortemente do método de preparação. Para a maioria das aplicações, a síntese controlada de alta pureza é necessária, para obter propriedades reprodutíveis. A escolha do

método é de fundamental importância para um melhor controle da área superficial, tamanho de partículas e baixo grau de aglomeração.

Diversas técnicas de preparação têm sido utilizadas na síntese destes materiais, tais como: reação em estado sólido [MASTIN et al., 2006], combustão [^aBERGER et al., 2007], co-precipitação [^aSILVA, 2004], sol-gel [PREDONA et al., 2007], citratos amorfos [^aSPINICCI et al., 2001] e o método dos precursores poliméricos [^aPOPA et al., 2002], etc. Todas estas técnicas tem sua vantagens e desvantagens, devido à diferença do princípio químico envolvido em cada tecnologia.

O método mais comum para a preparação de pigmentos é a reação dos óxidos em estado sólido, porém esta apresenta algumas desvantagens, tais como: alta temperatura de calcinação por longo período de tempo, geralmente apresenta fase secundária, e um limitado grau de homogeneidade do material final [^aPOPA et al., 2002; BELINA e SULCOVÁ, 2007].

MARINOVA et al. (2003) sintetizaram pigmentos $Nd_{1-x}Y_xAl_{1-y}Cr_yO_3$ com estrutura perovskita, pelo método da reação do estado sólido e co-precipitação, sendo necessárias altas temperaturas para a obtenção de materiais monofásicos, 1400 e 1300°C respectivamente.

KAHOUL et al. (2000) investigaram e compararam algumas propriedades físicas e químicas para o sistema $La_{1-x}Ca_xCoO_3$, onde x variou de 0,0 a 0,6, com síntese pelo método sol-gel, usando água ou propanol como solventes. A partir deste estudo, os autores concluíram que o sistema usando propanol levou à formação homogênea de óxidos com estrutura perovskita, área superficial maior e alta condutividade, quando comparado com o sistema usando água.

MARINHO et al. (2007) produziram $La_{1-x}M_xCrO_3$ (M= Ca, Sr e Ba) pelo método da combustão, e obtiveram pós com fases secundárias, tais como $CaCrO_4$, $SrCrO_4$ e $BaCrO_4$, mesmos depois de calcinados a 900°C. Estas fases podem afetar as propriedades desejadas.

Para alcançar um bom desempenho e a funcionalidade das propriedades, são exigidos materiais de alta qualidade, com estrutura e estequiometria controladas. Na maioria dos casos, a presença de fases secundárias compromete o desempenho das propriedades, de forma que materiais monofásicos são preferidos [°POPA et al., 2002].

°POPA e KAKIHANA (2002) reportaram que, no método do citrato amorfo (não polimerizado), a formação do complexo metal-ácido cítrico provavelmente não acontecerá em uma rede polimérica rígida, pois no método não ocorre a etapa de polimerização. Logo, os cátions facilmente segregam, comprometendo a homogeneidade final do material. Este fato também foi reportado por KAKIRANA e YOSHIMURA (1999).

FERNANDES et al. (2002) sintetizaram LaNiO_3 pelo método dos precursores poliméricos, e obtiveram a formação da estrutura perovskita monofásica a 600°C , e com partículas altamente cristalinas quando calcinado a 800°C .

O método dos precursores poliméricos vem sendo bastante reportado na literatura, por apresentar alta qualidade das propriedades. Logo, vários materiais têm sido preparados por este método e com uma variedade de aplicações, tais como: fotoluminescência (SrSnO_3) [UDAWATTE et al., 2000], pigmento cerâmico (ZnTiO_4) [SOUZA et al., 2005], catalisador (LaNiO_3) [FERNANDES et al., 2002], entre outras.

O método dos precursores poliméricos, comparado com outros métodos tradicionais, oferece a possibilidade de materiais com uma boa homogeneidade química, reprodutibilidade e um bom controle estequiométrico [°MELO et al., 2006].

Este método foi desenvolvido originalmente por Pechini, em 1967 (Pechini, 1967) e se tornou popular por H. Anderson, que originalmente aplicou

o método para fabricar pós de perovskita [LESSING, 1989]. Atualmente, é utilizado na síntese de diversos óxidos policatiônicos.

O método Pechini consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos (dissolvidos como sais numa solução aquosa) com um ácido carboxílico (preferencialmente o ácido cítrico) e, em seguida, uma reação de poliesterificação utilizando uma poliálcool (preferencialmente etileno glicol), promovendo, dessa forma, a polimerização. Vários sais de cátions podem ser usados, tais como, carbonatos, cloretos, hidróxidos, isopropóxido e nitratos [LESSING, 1989]. O aquecimento da resina, a aproximadamente 300 °C, provoca a ruptura do polímero (combustão de parte da matéria orgânica), resultando na formação do pó precursor, um material semi-carbonizado, de cor escura. Em seguida, um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação do material orgânico e a obtenção da fase desejada.

O etileno glicol proporciona uma imobilização do complexo metal-ácido cítrico (quelato) em uma rígida rede polimérica altamente ramificada, reduzindo a segregação dos metais durante o processo de pirólise a altas temperaturas, garantindo uma composição final estequiométrica [UDAWATTE et al., 2000; ^bPOPA et al., 2002]. Isto é de vital importância para a síntese de óxidos multicomponentes com composição complexa [KAKIRANA e YOSHIMURA, 1999].

A idéia principal do método é manter a estequiometria dos íons metálicos na resina polimérica, ou seja, que os íons metálicos estejam distribuídos atomisticamente por toda a estrutura polimérica, de forma que a ruptura da rede do polímero não comprometa a distribuição homogênea destes íons metálicos, uma vez que essa distribuição determina a homogeneidade do óxido final [KAKIHANA, 1996]. Este método recebeu atenção considerável por sua simplicidade.

Há três reações básicas envolvidas no processo de síntese dos pós precursores [^bPOPA et al., 2002] (Figura 1.3.1):

- (a) A complexação (quelação) entre os cátions metálicos e o ácido cítrico
- (b) A polimerização, em que os quelatos formados sofrem a poliesterificação quando tratado com poliálcool (etileno glicol), com a formação de uma rede polimérica estável.
- (c) A decomposição da rede orgânica formada para a obtenção do pó precursor.

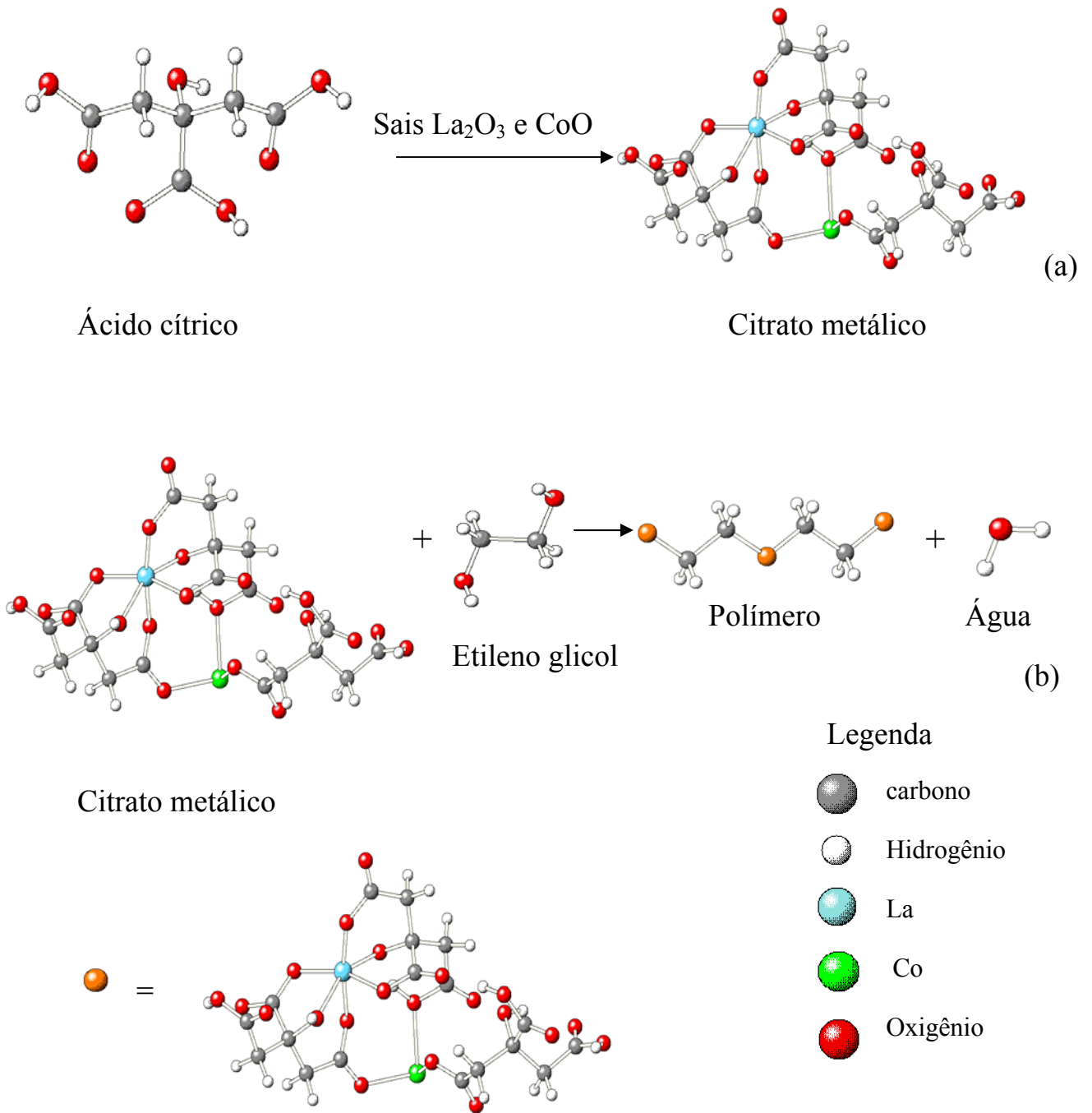


Figura 1.3.1 Esquema de reações envolvidas no método dos precursores poliméricos.

O ácido cítrico é muito utilizado como agente quelante, pela sua facilidade de formar complexos estáveis com muitos íons metálicos (exceto os monovalentes), enquanto, o etileno glicol é bastante utilizado como agente polimerizante, pois possui grande afinidade de complexação metal-ácido cítrico. O ácido cítrico contém três grupos carboxílicos (-COOH), o etileno glicol dois grupos hidroxílicos (-OH) em cada molécula, logo reações sucessivas de esterificação podem ocorrer para a formação da resina polimérica [KAKIHANA, 1996].

O método dos precursores poliméricos, em relação a outras técnicas, apresenta vantagens e desvantagens [KAKIRANA e YOSHIMURA, 1999]:

Vantagens:

- Homogeneidade química dos multicomponentes em escala atômica;
- Temperaturas de calcinações relativamente baixas;
- Controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos;
- Pós-cerâmicos com partículas muito finas;
- Simplicidade de processamento;
- Maior reprodutibilidade
- Flexibilidade,

Desvantagem:

Grande quantidade de matéria orgânica, que pode levar à formação de carbonato como fase secundária e de fortes aglomerados.

Apesar de o método já oferecer a vantagem de obter partículas finas, a síntese pode ser aprimorada com o processo de moagem.

Capítulo 2

Objetivos

2.0 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O principal objetivo deste trabalho foi sintetizar pigmentos pretos termicamente estáveis, com estrutura do tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ com $x = 0; 0,2$ e $0,4$, pelo método dos precursores poliméricos.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar cobaltitas de lantânio, pelo método dos precursores poliméricos, com substituição de 0 a 40% em mol de Ca^{2+} ;
- Verificar a influência do cálcio na transição de fase;
- Caracterizar o sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$, estruturalmente por difração de Raio-X (DRX) e morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em função da substituição de cálcio e da temperatura de tratamento térmico;
- Caracterizá-los, ainda, por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e UV-Visível, a fim de verificar as vibrações dos poliedros de coordenação e as possíveis transições eletrônicas referentes ao composto;
- Avaliar efeito do Ca^{2+} nas propriedades ópticas dos pigmentos e a sua influência na cor obtida.

Capítulo 3
Metodología

3.0 METODOLOGIA

3.1 Síntese das cobaltitas pelo método dos precursores poliméricos

Os pós-precursores sintetizados neste trabalho foram obtidos pelo método dos precursores poliméricos, derivado do método Pechini. Foram sintetizadas cobaltitas de lantânio pura e substituída com 20 e 40 % em mol de cálcio ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$, $x = 0, 0,2$ e $0,4$).

Em um meio aquoso, sob agitação constante, a uma temperatura de aproximadamente $70\text{ }^\circ\text{C}$, foram adicionadas quantidades equimolares de ácido cítrico (AC) e dos sais metálicos, na proporção de 3 mols de AC para 1 mol do metal, para garantir que todo o metal seja quelado. Após a completa dissolução do ácido, foi adicionado o nitrato de cobalto (formador da rede), nitrato de lantânio (modificador) e o nitrato de cálcio (substituinte), respectivamente. Em seguida, foi adicionado o etileno glicol (EG), com uma proporção em massa de 60% AC para 40% EG. Os reagentes utilizados nas sínteses das cobaltitas de lantânio estão listados na Tabela 3.1.1, com suas respectivas características.

Tabela 3.1.1 Reagentes utilizados nas sínteses das cobaltitas.

Reagentes	Fórmula química	MM ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Pureza%	Fornecedor
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$	192,13	99,5	Cargill
Nitrato de lantânio	$\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	432,92	99,9	Sigma
Nitrato de cálcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	236,15	99,0	Vetec
Nitrato de cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,97	98,0	Vetec
Etileno glicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62,07	99,5	Vetec

Após a adição de todos os reagentes, a solução foi aquecida a uma temperatura de aproximadamente 90 °C, com o objetivo de promover a reação de esterificação, formando um gel polimérico, límpido e transparente, chamado de resina. Cada resina foi levada a um forno tipo mufla para uma calcinação primária, a 300 °C por 2 h, para obtenção de uma resina expandida (pó precursor). Em seguida, o precursor foi desaglomerado com o auxílio de um almofariz, e peneirado em peneira de 100 mesh.

O pó precursor foi moído em meio alcoólico, em moinho tipo atritor, por 4 h. O pó resultante foi caracterizado por análise térmica (TG e DTA), em seguida, submetido a uma segunda calcinação de 700 a 900 °C/4 h, em forno tipo mufla. Após a segunda calcinação, foram realizadas as caracterizações por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho (IR) espectroscopia UV-visível, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e colorimetria. A Figura 3.1.1 ilustra o fluxograma de obtenção dos pós $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$, sendo $x = 0; 0,2$ e $0,4$.

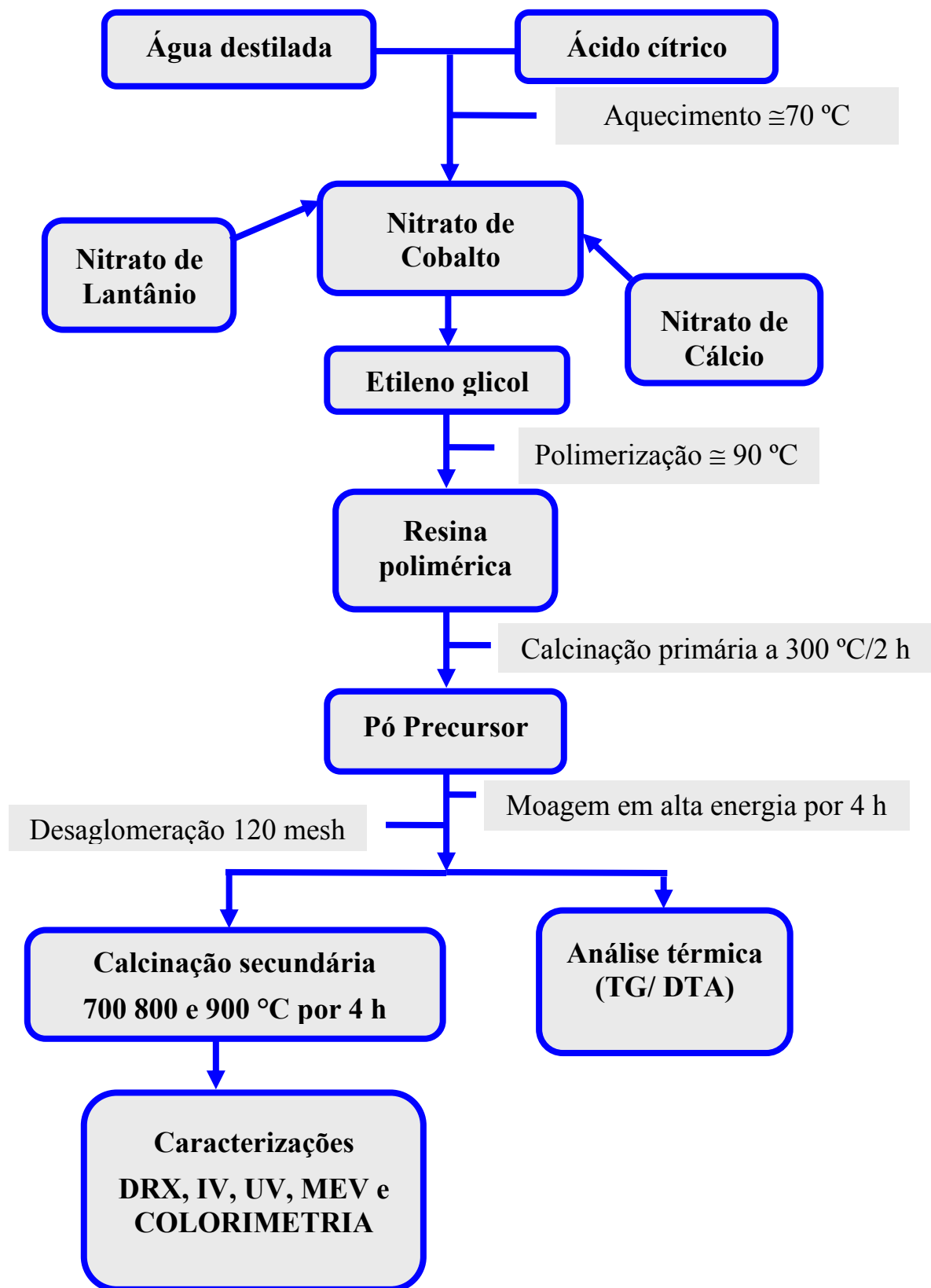


Figura 3.1.1 Fluxograma da síntese pelo método dos precursores poliméricos

3.2 Técnicas de caracterização

3.2.1 Análise térmica (TG/DTA)

A decomposição térmica de cada resina foi estudada a partir da análise termogravimétrica/termo diferencial (TG/DTA) em equipamento do tipo SDT, modelo DTA-50, em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 100 ml/min^{-1} . Foi utilizado um cadinho de alumina, contendo 20 mg das amostras, que foram analisadas em um intervalo de temperatura de 25 a $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, com razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$.

3.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Neste trabalho, as bandas de infravermelho das matrizes sintetizadas foram obtidas em um espectrofotômetro, marca Bomem, modelo MB – 102, na região de $2000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$. As amostras foram dispersas em KBr e prensadas na forma de pastilhas.

3.2.3 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível

As análises de espectroscopia UV-visível foram realizadas em um espectrofotômetro, marca SHIMADZU, modelo UV-2550, com comprimento de onda na região entre 190-900 nm. As amostras foram colocadas em uma cubeta circular e prensadas.

3.2.4 Difração de Raios X (DRX)

A caracterização da estrutura foi estudada a partir dos difratogramas de raios X, utilizando um difratômetro de marca Siemens (modelo D-5000, Siemens), com passo de 0,03 e tempo de 1s, e radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda=1,5406$) com θ de 20 a 80°. Os resultados foram analisados e comparados com as fichas cristalográficas JCPDS.

3.2.4.1 Parâmetros de rede

Os parâmetros de rede da célula unitária da perovskita foram calculados a partir da ficha JCPDS 36-1388 da simetria hexagonal [OHNO et al., 1985]. Os parâmetros de rede da simetria romboédrica foram obtidos a partir da simetria hexagonal, de acordo com as Equações (1) e (2). [Cullity, 1967]. Foi utilizado o programa Rede 93, desenvolvido na Unesp – Araraquara, que se baseia no método dos mínimos quadrados (PAIVA-SANTOS, 1989).

$$a_R = \frac{1}{3} (3(a_H)^2 + (c_H)^2)^{1/2}$$

(1)

$$\frac{\text{sen } \alpha_R}{2} = \frac{3}{2(3 + (a_H/c_H)^2)^{1/2}}$$

(2)

Onde: a_R e α_R são os parâmetros de rede da simetria romboédrica e a_H e c_H , da simetria hexagonal.

3.2.4.2 Tamanho médio do cristalito

O tamanho médio do cristalito foi calculado a partir do pico de maior intensidade, referente ao plano de difração (110), usando a equação de Scherrer (3):

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

(3)

Onde:

D = tamanho médio do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética, $\text{CuK}\alpha$;

θ = ângulo de difração;

β = largura da meia altura (FWHM) do pico de difração, em que se considera a

Equação 4:

$$\beta^2 = (B^2 - b^2)$$

(4)

Onde:

B = largura da meia altura (FWHM) relacionada à amostra;

b = largura da meia altura de um padrão.

Para o referente estudo, utilizou-se o padrão externo de quartzo (SiO_2).

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização morfológica das partículas dos materiais calcinados foi realizada por um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca ZEISS,

modelo DSM – 940A. As amostras foram dispersas em álcool isopropílico e colocadas no suporte e sobre elas foi feita deposição de carbono.

3.2.6 Colorimetria

Os parâmetros colorimétricos no sistema $CieL^*a^*b^*$, foram medidos em um espectrofotômetro Gretac Macbeth Color-eye 2180 na faixa de 190 a 900 nm. A coordenada a^* varia do eixo vermelho (a^* positivo) ao verde (a^* negativo), a coordenada b^* varia do eixo amarelo (b^* positivo) ao azul (b^* negativo) e L^* varia de 0 (cores escuras) a 100 (cores claras) em uma escala de cinza (Figura 3.2.6.1).

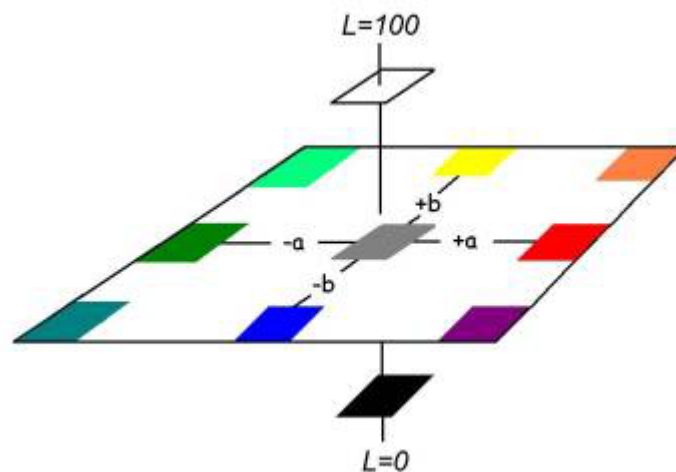


Figura 3.2.1 Cores no sistema L^*, a^*, b^* .

Capítulo 4

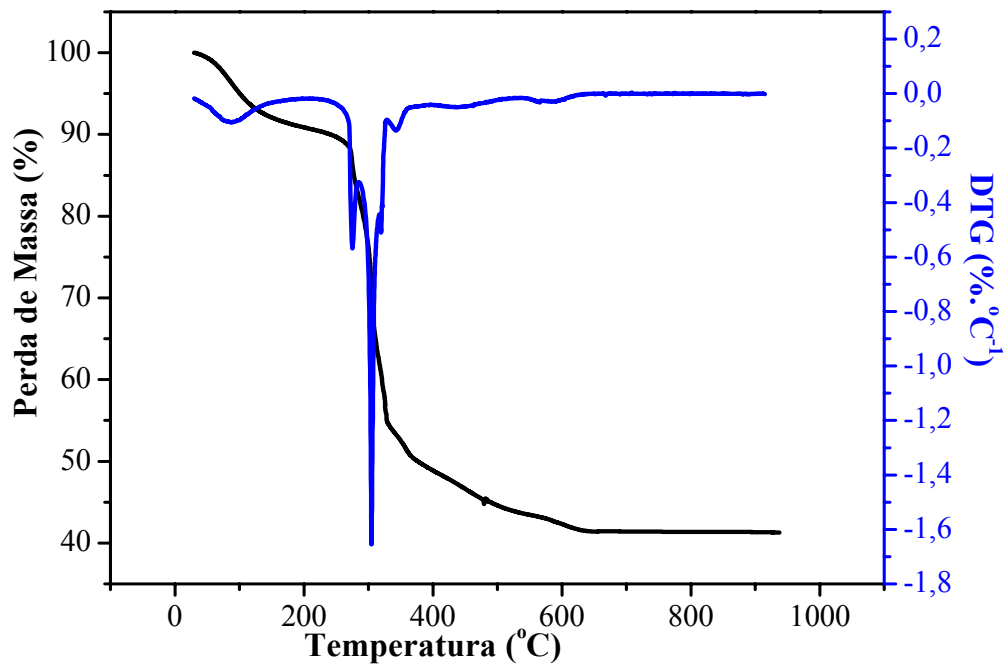
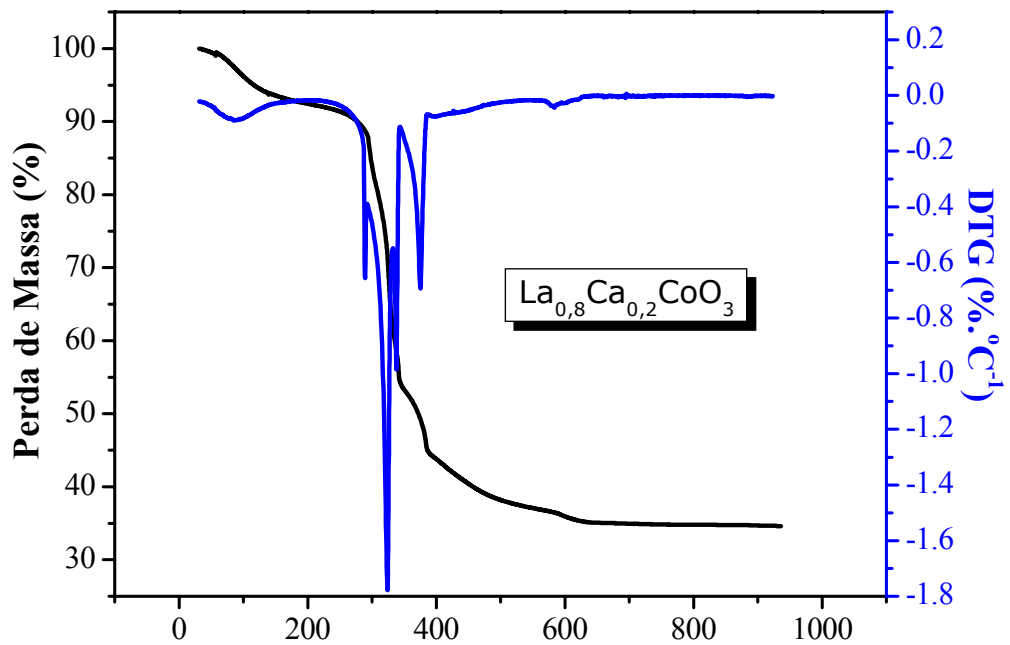
Resultados e Discussão

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização térmica

As curvas de TG/DTG dos pós precursores das perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0; 0,2$ e $0,4$), obtidos pelo método dos precursores poliméricos, são apresentadas nas Figuras 4.1.1 a 4.1.3, respectivamente. A descrição dos eventos observados está na Tabela 4.1.1. As amostras apresentaram diferentes quantidades de etapas de decomposição térmica, porém com atribuições semelhantes. A primeira etapa acontece a temperaturas abaixo de 200°C , (representa uma pequena perda de massa), estando relacionada à perda de água e alguns gases adsorvidos na superfície do material. As outras etapas, que acontecem na faixa de 200 a 656°C estão relacionadas à combustão da matéria orgânica [Popa et al., 2002].

A curva de TG relacionada à amostra $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ apresenta mais uma etapa de decomposição térmica, e está relacionada à presença de carbonato. Aproximadamente 710°C é observada uma pequena perda de massa, provavelmente relacionada à decomposição do carbonato. As perdas de massa totais envolvidas na completa termodecomposição dos sistemas foram de 57,9; 64,6 e 60,7 % para as amostra pura e com 20 e 40 % de cálcio, respectivamente.

Figura 4.1.1 Curvas TG e DTG do sistema do precursor LaCoO_3 .Figura 4.1.2 Curvas TG e DTG do sistema do precursor $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$

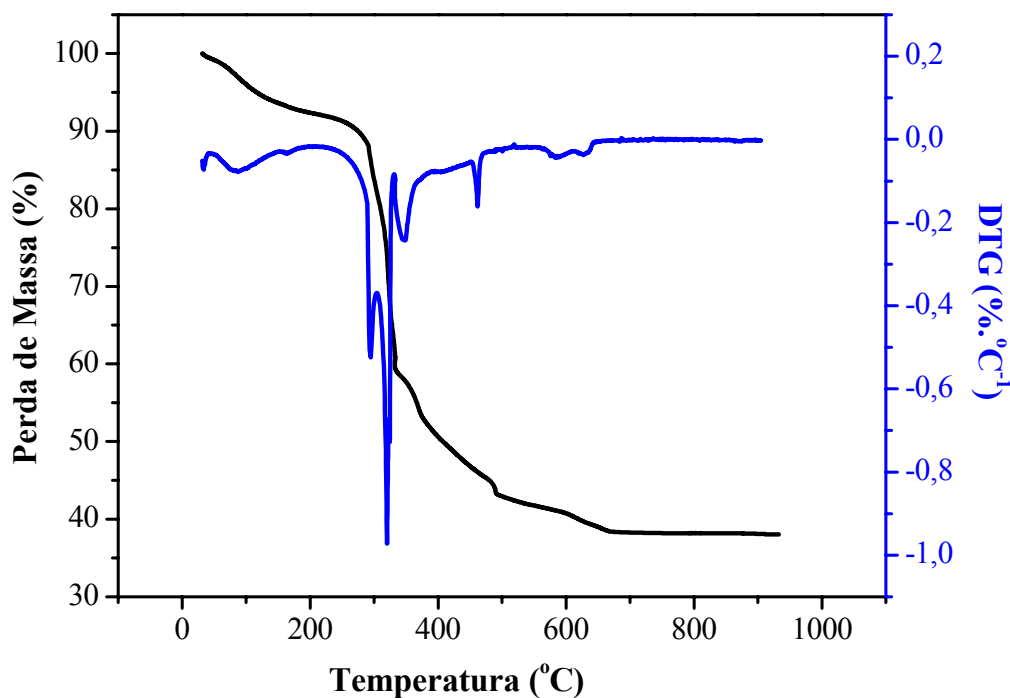


Figura 4.1.3 Curvas TG e DTG do sistema do precursor $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$

Tabela 4.1.1 Temperaturas e perdas de massa determinadas por DTG.

	Processo envolvido	Intervalo de temperatura (°C)	Δm (%)
LaCoO_3	Perda de água e gases adsorvidos	25-200	8,8
	Combustão da matéria orgânica	230-660	49,1
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$	Perda de água e gases adsorvidos	42-200	7,2
	Combustão da matéria orgânica	215-665	57,4
$\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$	Perda de água e gases adsorvidos	35-200	6,6
	Combustão da matéria orgânica	220-690	54,1

As curvas DTA apresentaram picos exotérmicos, de acordo com a Figura 4.1.4. O pico principal, em torno de 330 °C está relacionado à grande quantidade

de energia liberada, devido à combustão das cadeias carbônicas no processo, característico do método dos precursores poliméricos. Para a amostra livre de cálcio, um pequeno ombro é observado próximo a 352 °C, provavelmente relacionado ao carbono residual ou devido à cristalização direta de LaCoO_3 do componente amorfo [°POPA et al., 2002]. Um comportamento semelhante foi observado para as amostras com a substituição de La por Ca, mas nestes casos, picos bem definidos são observados: em torno de 382 °C para $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ e dois picos a 367 e 489 °C para $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ (Tabela 4.1.2). Este segundo pico pode estar associado à decomposição de material orgânico refratário.

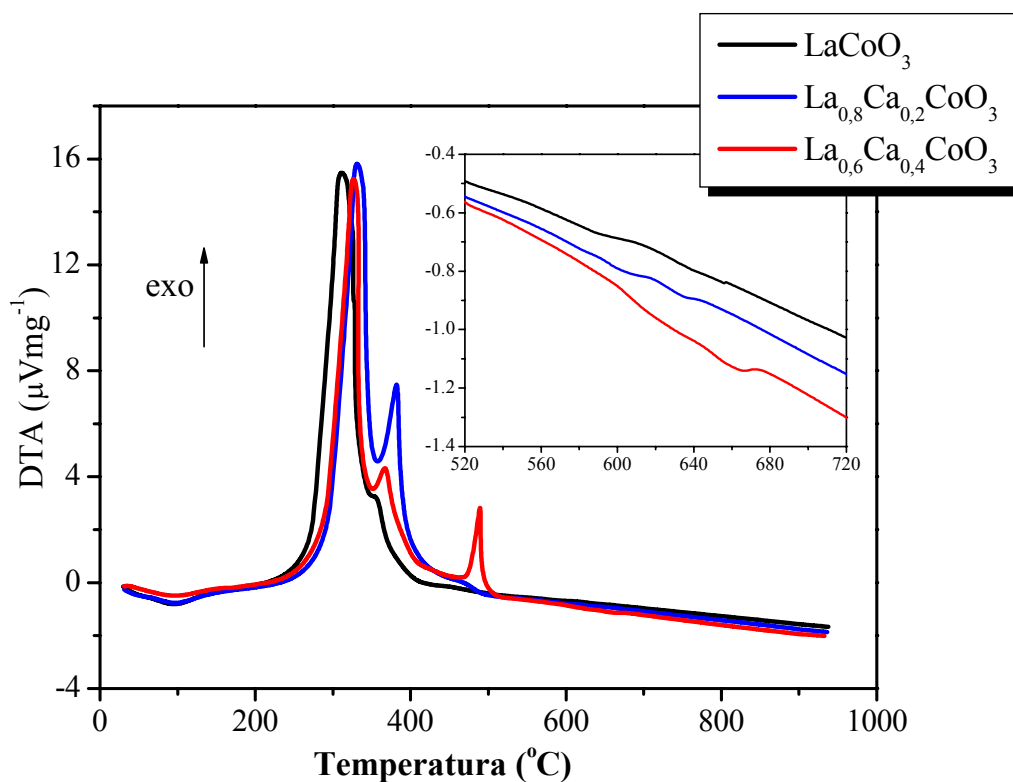


Figura 4.1.4 (a) Curvas DTA dos sistemas $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0; 0,2$ e $0,4$);

Com a ampliação da Figura 4.1.4, foi possível observar no sistema $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ um pico endotérmico em torno de $670\text{ }^\circ\text{C}$, referente à decomposição de carbonatos.

Tabela 4.1.2 Temperaturas de pico determinada pelo DTA

	1° $T_{\text{DTA}}\text{ (}^\circ\text{C)}$	2° $T_{\text{DTA}}\text{ (}^\circ\text{C)}$	3° $T_{\text{DTA}}\text{ (}^\circ\text{C)}$
LaCoO_3	311	-	-
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$	329	382	-
$\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$	325	367	489

Após a análise da decomposição térmica, foi possível determinar a temperatura de calcinação para a obtenção dos materiais. Os materiais foram calcinados a 700 , 800 e $900\text{ }^\circ\text{C}$, com uma razão de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ durante 4 h , de modo a facilitar a eliminação do carbonato e garantir a cristalização do material.

4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$, tratadas termicamente a 700 , 800 e $900\text{ }^\circ\text{C}$, são apresentados nas Figuras 4.2.1 a 4.2.3.

Foram observadas bandas a aproximadamente 1630 e 1100 cm^{-1} , indicando a presença de água e grupos hidroxila complexados ao metal, respectivamente. De acordo com NAKAMOTO (1986) o grupo da hidroxila pode ser distinguido do grupo aquoso, que apresenta modos vibracionais de deformação do grupo H-O-H próximo a 1600 cm^{-1} , enquanto o complexo hidroxila-metal M-OH exibe um modo vibracional em torno de 1200 cm^{-1} . Segundo PREDONIA et al. (2007), o modo vibracional hidroxila-cobalto (Co-OH) é observado na região em torno de 1050 cm^{-1} .

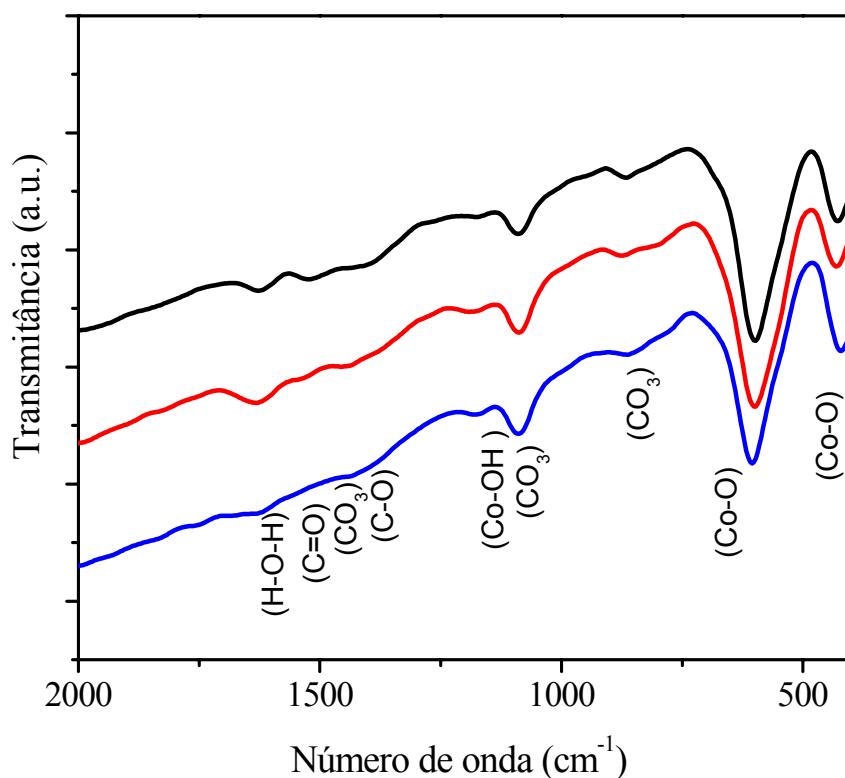


Figura 4.2.1 Espectros de absorção na região do infravermelho do sistema LaCoO₃ em função da temperatura de calcinação.

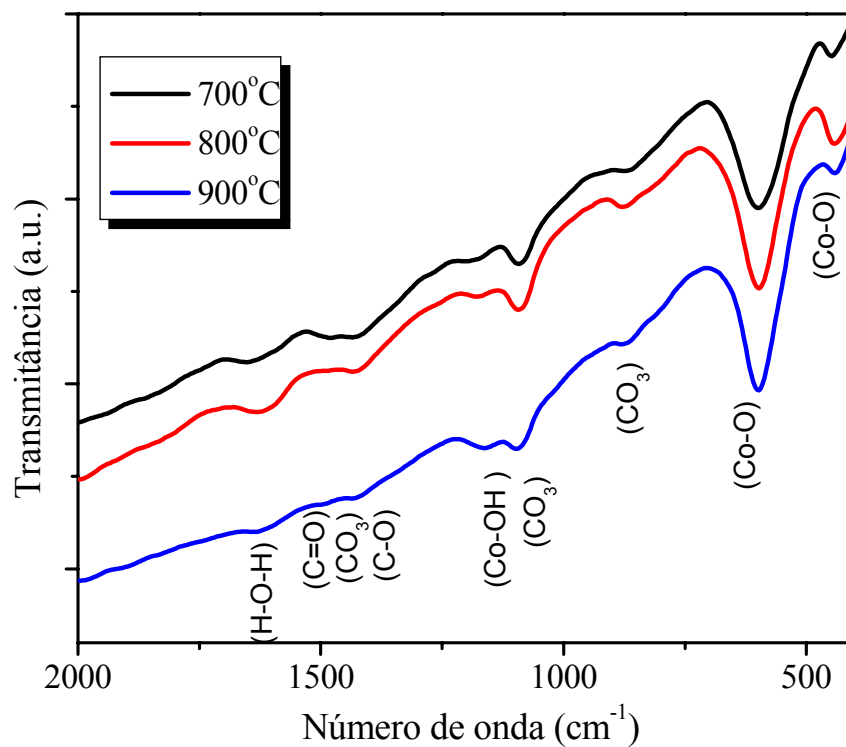


Figura 4.2.2 Espectros de absorção na região do infravermelho do sistema La_{0,8}Ca_{0,2}CoO₃ em função da temperatura de calcinação.

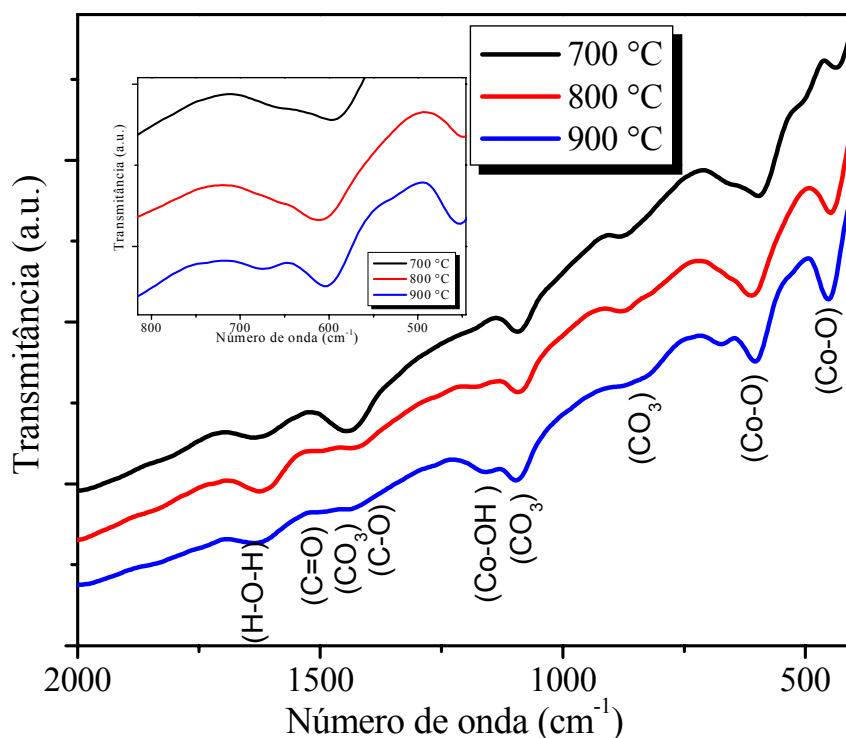


Figura 4.2.3 Espectros de absorção na região do infravermelho do sistema $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ em função da temperatura de calcinação.

Também foram observadas bandas referentes ao estiramento da carboxila complexada em metal na forma bidentada, em torno de ~ 1520 e $\sim 1420 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta = 100 \text{ cm}^{-1}$), a primeira banda refere-se ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$, enquanto a segunda é referente ao estiramento $\nu(\text{CO})$ (NAKAMOTO, 1986). As intensidades dessas bandas diminuem com o aumento de temperatura.

Segundo NAKAYAMA et al. (2003), bandas referentes ao estiramento do grupo carbonato são observadas em torno de 1440 , 1550 e 900 cm^{-1} . De acordo com NYQUIST AND KOGEL, (1971) as bandas referentes ao grupo carbonato aparecem a $\sim 1530\text{-}1320$ (forte), $1100\text{-}1040$ (fraca) e $890\text{-}800$ (média). No presente trabalho, essas bandas são observadas em ~ 1420 , 1100 e $\sim 860 \text{ cm}^{-1}$, sendo mais intensas nas amostras contendo cálcio. Foi observado que estas bandas diminuem de intensidade com o aumento da temperatura, o que está de acordo com as curvas de TG/DTA.

As absorções que aparecem próximas às regiões de 600 e 480 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento das ligações cobalto oxigênio (Co-O) em coordenação octaédrica, de acordo com NAKAYAMA et al. (2003). De acordo com PREDOANA et al. (2007) a região em torno de 570 cm^{-1} é atribuída ao modo vibracional (La-O) em coordenação 12. Neste trabalho, essas bandas foram observadas em 430 e 600 cm^{-1} , respectivamente.

Segundo KHALIL (2003), a intensidade das bandas referentes ao estiramento da ligação metal-oxigênio diminuem com o aumento da concentração do metal substituinte. Esse mesmo comportamento foi observado neste trabalho. Além disso, pode ser observado que essas bandas se tornam menos definidas, indicando uma maior desordem a curto alcance.

Foi observado que, para as amostras com adição de cálcio, estas bandas, metal-oxigênio, foram tornando-se mais estreitas com o aumento temperatura, indicando uma maior organização a curto alcance, à medida que a energia é fornecida ao sistema. As amostras puras apresentam bandas bem definidas já a 700 °C.

Ampliando o gráfico do sistema $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$, foi possível observar uma banda de baixa intensidade em torno de 670 cm^{-1} , que segundo BERGER et al. (2004), refere-se à formação do íon Co^{4+} .

4.3 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível

O estado de oxidação e a localização dos íons cobalto nos sítios da rede foram determinados pelos espectros de absorção na região do visível, conforme Figuras 4.3.1 a 4.3.3.

Foram observadas bandas em toda a região do espectro de absorção do visível, indicando que a cor refletida será de tonalidade escura, provavelmente a cor preta. Todas as bandas apresentaram praticamente a mesma intensidade.

Uma banda larga foi observada entre 200 e 350 nm, estando relacionada à transferência de carga ligante-metal, e provavelmente não influenciará na cor, pois ocorre fora da região do visível.

Outras bandas foram observadas, em torno de 400, 500, 600 e 700 nm. A primeira indica que o material está absorvendo na região do azul; a segunda na região violeta; a terceira na região do amarelo e por fim a quarta na região do vermelho.

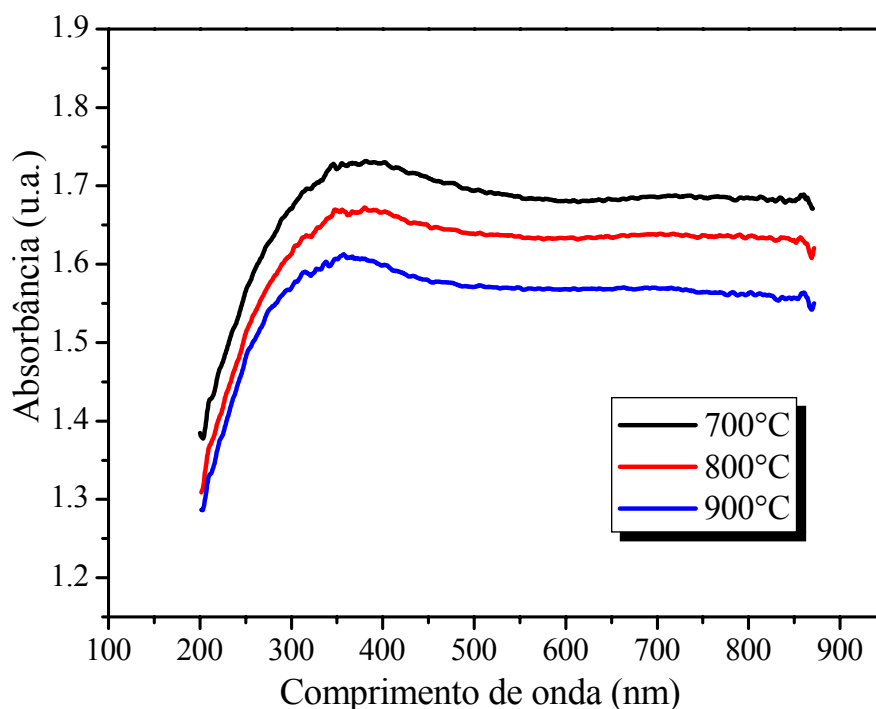


Figura 4.3.1 Espectro de absorção do sistema LaCoO₃ em função da temperatura de calcinação.

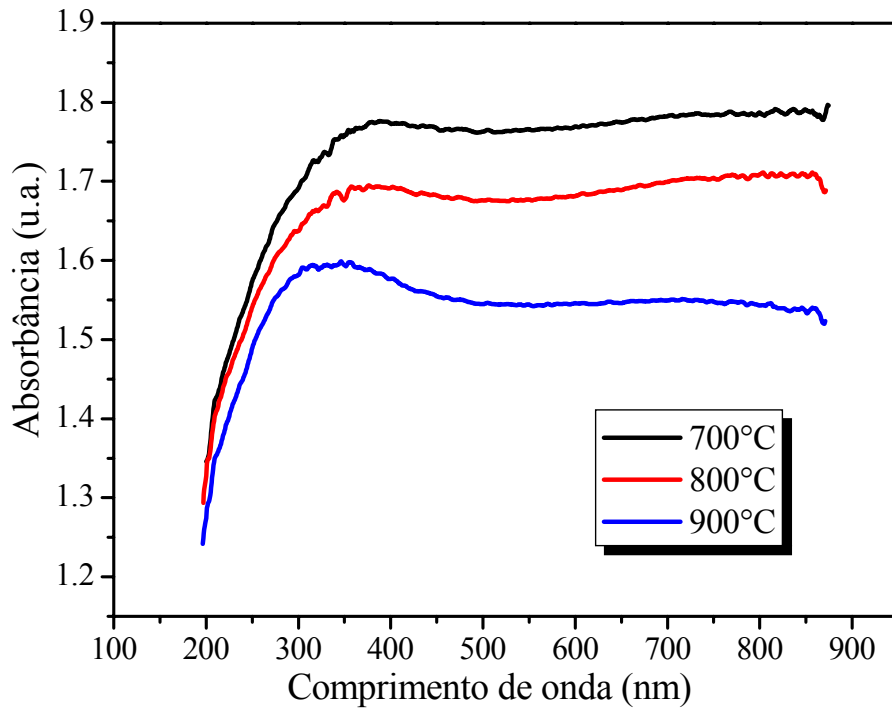


Figura 4.3.2 Espectro de absorção do sistema $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ em função da temperatura de calcinação.

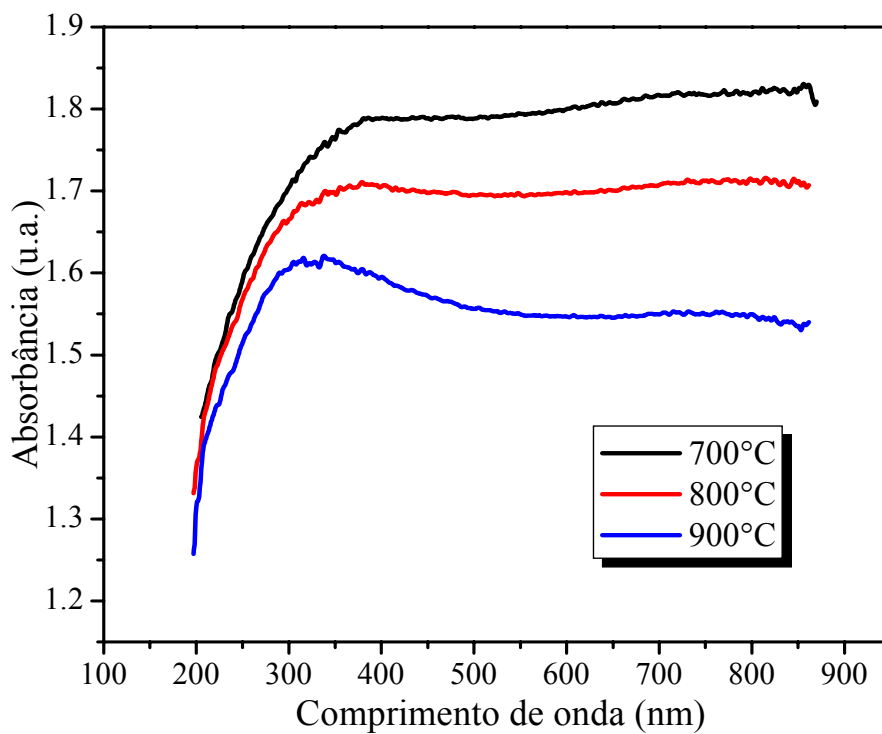


Figura 4.3.3 Espectro de absorção do sistema $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ em função da temperatura de calcinação.

A partir dos dados obtidos da deconvolução dos espectros de absorção de todas as amostras, foi possível observar as transições eletrônicas dos cátions, conforme o exemplo da Figura 4.3.4.

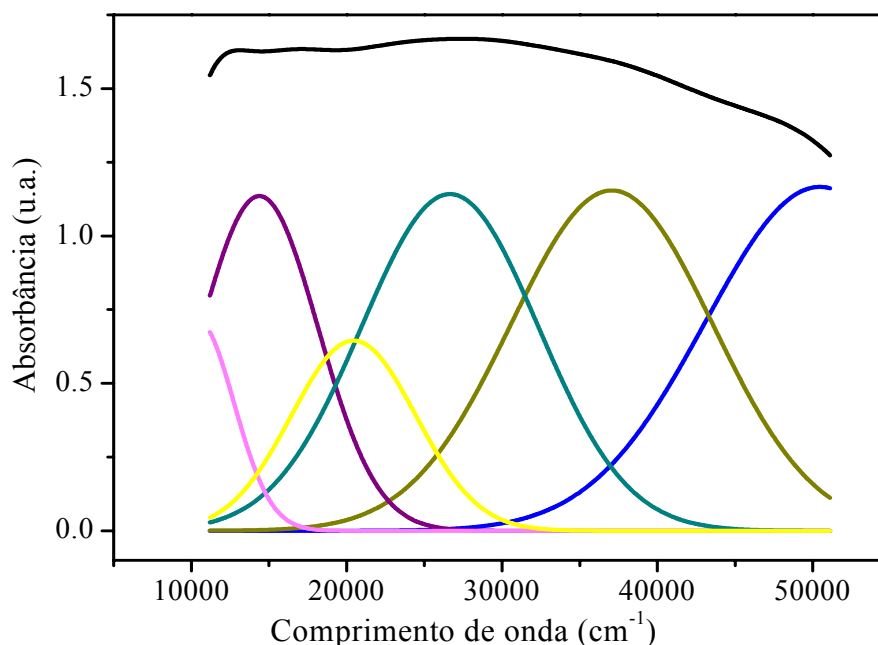


Figura 4.3.4 Deconvolução do espectro UV-vis, do sistema $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ calcinado a 700 °C.

De acordo com LLUSAR, et al. (2001) o íon Co^{2+} em ambiente octaédrico apresenta três transições d-d permitidas por spin, $\nu_1 [{}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})]$, $\nu_2 [{}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}(\text{F})]$, $\nu_3 [{}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})]$, sendo que a primeira ocorre na região do infravermelho ($\sim 7.4000 \text{ cm}^{-1}$) e as outras duas absorvem na região do visível (17.500 e 20.500 cm^{-1}), respectivamente. MESEGUER et al. (2007) também observaram as bandas ν_1 e ν_3 para o íon cobalto (II) em sítios octaédricos, em torno de 9.000 e 20.000 cm^{-1} , respectivamente. VELU et al. (2001) confirmam a transição ν_3 em torno de 20.000 cm^{-1} . A transição ν_1 ocorre na região do infravermelho, e não pode ser observada neste trabalho, pois a região analisada é na faixa de 10.000 a 50.000 cm^{-1} .

Segundo VELU et al. (2001), são observadas duas bandas em relação Co (III) em torno de 14.700 e 26.000 referentes à transição [$^1A_{1g}(I) \rightarrow ^1T_{1g}(I)$] e [$^1A_{1g}(I) \rightarrow ^1T_{2g}(I)$], respectivamente.

De acordo com LEVER, (1984) o íon Co^{4+} em ambiente octaédrico apresenta duas transições proibidas por spin [$^2T_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$] e [$^2T_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$], em torno de 6.400 e 10.300 cm^{-1} e três transições permitidas [$^2T_{2g} \rightarrow ^2T_{1g}$], [$^2T_{2g} \rightarrow ^2A_{2g}$], em torno de 17.300 cm^{-1} e [$^2T_{2g} \rightarrow ^2E_g$] em 21.400 cm^{-1} .

Segundo KIM et al. (2006), fortes bandas de transições de transferência de carga L-M são observadas em sistemas contendo cobalto em sítio octaédrico. Uma banda de absorção ocorre na região próxima a 20.000 cm^{-1} referente à transferência de carga entre o orbital $p(O^{2-})$ e o $t_{2g}(Co^{2+})$ e outra na região em torno de 22.500 cm^{-1} referente à transição $p(O^{2-})$ e o $e_g(Co^{3+})$.

VELU et al. (2001) informaram que a banda mais alargada acima de 33.000 cm^{-1} é atribuída à transferência de carga ligante-metal.

Com bases nestas informações, foi possível atribuir às bandas suas transições, conforme Tabelas 4.3.1 a 4.3.3.

Tabela 4.3.1 Regiões de absorção do sistema LaCoO_3

LaCoO_3	Bandas de absorção			
	Centro (cm^{-1})	FWHM	Amplitude (u.a.)	Atribuição
700 °C	10318 14903 20927 32116 48437	7272 8516 13269 18636 19100	0.99 0.68 0.95 1.35 1.40	Co^{4+}O_6 Co^{3+}O_6 $\text{Co}^{2+}\text{O}_6, \text{Co}^{3+}\text{O}_6, \text{Co}^{4+}\text{O}_6$ TCLM ($\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}$)
800 °C	10091 14469 21437 31959 47539	8215 9944 13771 175587 20.348	0.90 0.81 0.98 1.20 1.21	Co^{4+}O_6 Co^{3+}O_6 $\text{Co}^{2+}\text{O}_6, \text{Co}^{3+}\text{O}_6, \text{Co}^{4+}\text{O}_6$ TCLM ($\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}$)
900 °C	10500 14472 21617 33149 48412	7646 9770 14103 17951 18484	0.81 0.82 1.03 1.31 1.64	Co^{4+}O_6 Co^{3+}O_6 $\text{Co}^{2+}\text{O}_6, \text{Co}^{3+}\text{O}_6, \text{Co}^{4+}\text{O}_6$ TCLM ($\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}$)

Tabela 4.3.2 Regiões de absorção do sistema $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$

$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$	Bandas de absorção			
	Centro (cm^{-1})	FWHM	Amplitude (u.a.)	Atribuição
700 °C	10318 15099 20086 26435 36159 48401	7473 7490 8707 11280 14275 13722	1,34 0,99 0,94 1,17 1,37 1,19	Co^{4+}O_6 Co^{3+}O_6 $\text{Co}^{3+}\text{O}_6, \text{Co}^{4+}\text{O}_6$ Co^{3+}O_6 TCLM ($\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$)
800 °C	10358 15090 20153 26721 37162 49257	7497 7699 8990 11987 14776 13134	1,25 0,99 0,85 1,16 1,35 1,12	Co^{4+}O_6 Co^{3+}O_6 $\text{Co}^{3+}\text{O}_6, \text{Co}^{4+}\text{O}_6$ Co^{3+}O_6 TCLM ($\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$)
900 °C	10511 14497 20243 27491 38852 50147	7645 8670 10301 12582 17570 10615	0,89 0,87 0,84 0,94 1,38 0,77	Co^{4+}O_6 Co^{3+}O_6 $\text{Co}^{3+}\text{O}_6, \text{Co}^{4+}\text{O}_6$ Co^{3+}O_6 TCLM ($\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$)

Tabela 4.3.3 Regiões de absorção do sistema $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$

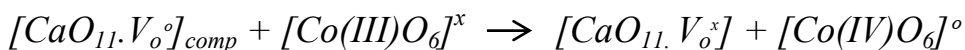
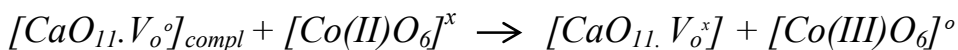
$\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$	Bandas de absorção			
	Centro (cm^{-1})	FWHM	Amplitude (u.a.)	Atribuição
700 °C	10225 14715 20486 27977 39716 48661	9142 8862 10391 13099 15901 8869	1,22 0,95 0,96 1,23 1,42 0,72	Co^{4+}O_6 Co^{3+}O_6 $\text{Co}^{3+}\text{O}_6, \text{Co}^{4+}\text{O}_6$ Co^{3+}O_6 TCLM ($\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$)
800 °C	10204 15378 20349 25919 36472 50062	7612 7295 7668 10419 19652 12305	1,36 1,04 0,79 0,82 1,56 0,89	Co^{4+}O_6 Co^{3+}O_6 $\text{Co}^{3+}\text{O}_6, \text{Co}^{4+}\text{O}_6$ Co^{3+}O_6 TCLM ($\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$)
900 °C	10460 15947 20797 26718 37882 49870	7997 7777 8901 12249 18152 11378	1,21 0,80 0,69 0,89 1,42 0,85	Co^{4+}O_6 Co^{3+}O_6 $\text{Co}^{3+}\text{O}_6, \text{Co}^{4+}\text{O}_6$ Co^{3+}O_6 TCLM ($\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$)

Os resultados da deconvolução indicam a presença de Co^{3+} . A banda em 20.000 cm^{-1} também pode ser atribuída tanto ao Co^{2+} quanto ao Co^{3+} . Como as outras bandas atribuídas ao Co^{2+} não estão presentes, não é possível afirmar, com certeza, se há Co^{2+} nos sistemas com cálcio.

Os resultados da deconvolução indicam a presença de Co^{2+} , Co^{3+} , Co^{4+} . A banda em 20.000 cm^{-1} também pode ser atribuída ao cobalto nos três estados de oxidação. Entretanto, a banda em 10.000 cm^{-1} refere-se apenas ao Co(IV) , enquanto as bandas em ~ 16.000 e $\sim 26.000 \text{ cm}^{-1}$ referem-se apenas ao Co(III) . Observa-se ainda, bandas de transferência de carga entre 33.000 e 38.000 cm^{-1} .

Foi observado o aumento da intensidade na banda em torno de 10.000 cm^{-1} , com o aumento da concentração de cálcio, indicando a formação de Co^{4+} , que também foi observado no estudo do infravermelho. Foi observado também, que a banda referente à transição de transferência de carga ligante-metal [$\text{p}(\text{O}^{2-}) \text{t}_{2g}(\text{Co}^{2+})$], desloca-se para valores maiores, o que indica a diminuição da quantidade de Co(II) e o aumento de Co(III) . Além disso, observa-se o aparecimento da banda em 26.000 cm^{-1} , referente a Co^{3+} .

Essa mudança ocorre porque a adição do cálcio ao sistema leva a uma mistura de Co(III) e Co(IV) , devido a formação de defeitos, de acordo com as Equações (6) e (7):



4.4 Caracterização Estrutural

As Figuras 4.4.1 a 4.4.3 apresentam as curvas de difração de raios X para as perovskitas estudadas neste trabalho, calcinadas nas temperaturas de 700 a 900 °C por 4 h.

A maioria das amostras apresentam a perovskita, como única fase, com a simetria romboédrica ou cúbica. A única exceção é a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$, tratada termicamente a 700 °C, que apresentou um pico referente a calcita (CaCO_3), o cálcio forma facilmente carbonato, devido ao seu caráter iônico. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o pico do carbonato de cálcio desaparece, devido à decomposição do carbonato, conforme observado pelos dados termogravimétricos.

Assim, o uso do método dos precursores polímeros foi satisfatório na síntese das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ como única fase. De acordo com ORLOVSKAYA et al. (2000), a formação de fases secundárias é comum, e pode alterar as propriedades dos materiais [°POPA et al., 2002].

NAKAYAMA et al. (2003) sintetizaram LaCoO_3 , pelos métodos da reação no estado sólido, coprecipitação, e decomposição térmica do complexo heteronuclear, e obtiveram a fase perovskita a 1000, 1200 e 600 °C, respectivamente.

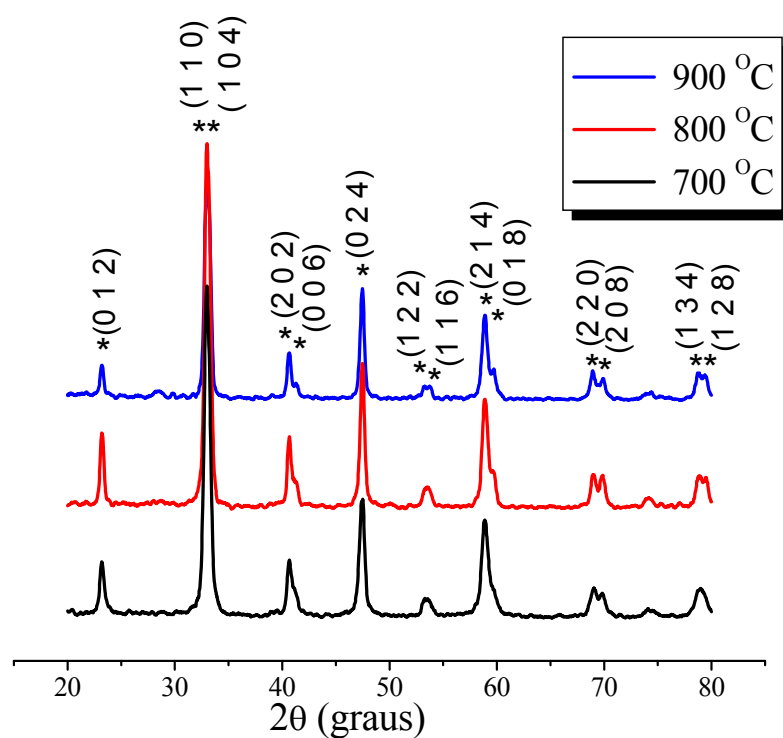


Figura 4.4.1 Difratoogramas de Raios-X da perovskita LaCoO_3 .

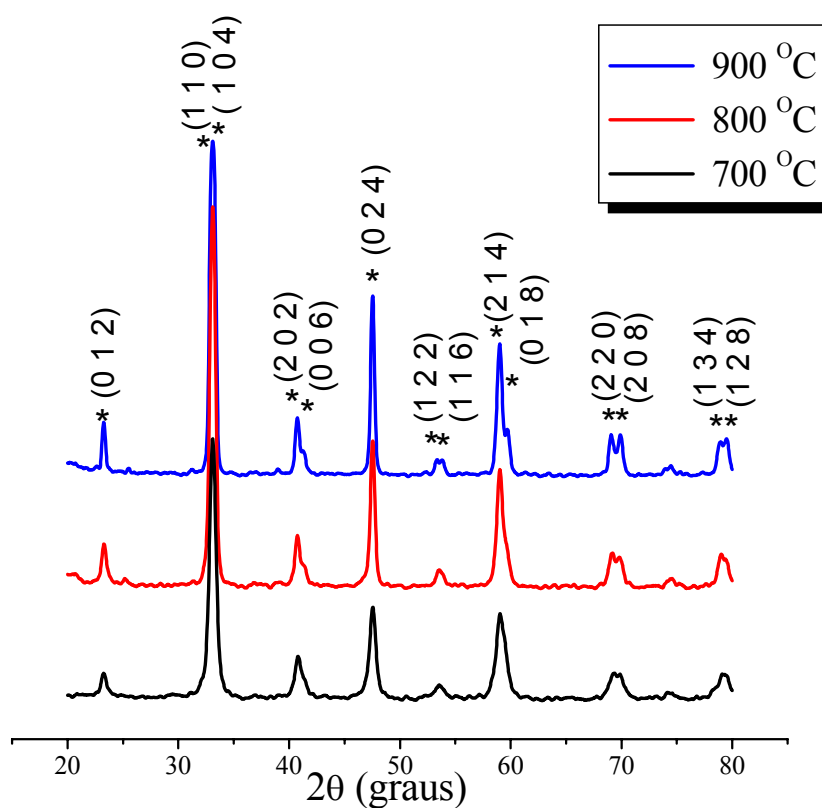


Figura 4.4.2 Difratoogramas de Raios-X da perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$.

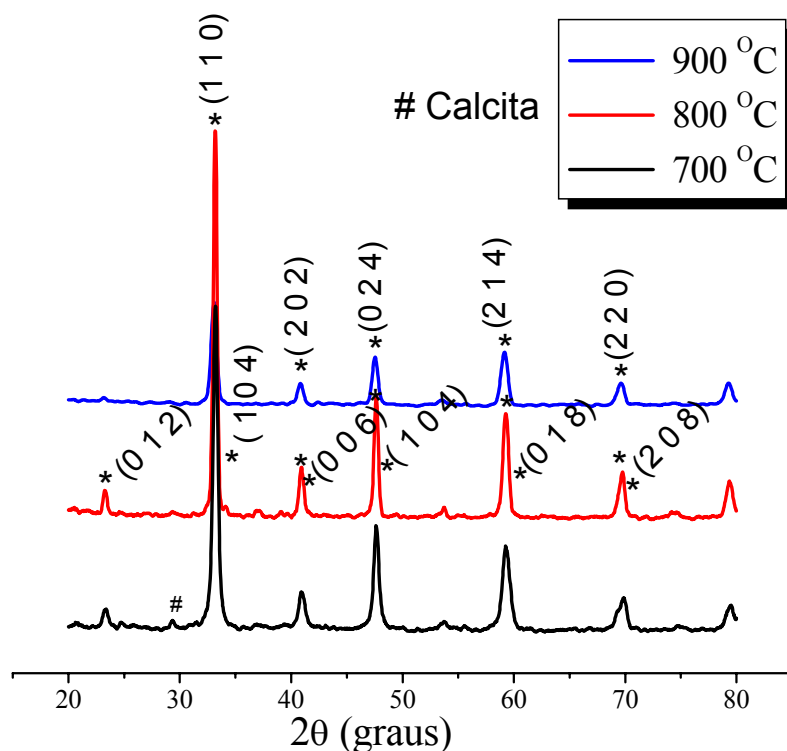


Figura 4.4.3 Difractogramas de Raios-X da perovskita $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$.
* CaCO_3

As amostras dos sistemas LaCoO_3 e $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ apresentaram estrutura romboédrica em todas as temperaturas de tratamento térmico. O aumento da temperatura de tratamento associada ao aumento da concentração de cálcio conduz à estabilização da estrutura cúbica, como observado nas curvas de DRX, estando de acordo com ORLOVSKAYA et al. (2002). Este resultado é confirmado pelas deconvoluções realizadas a partir das curvas de DRX na região em torno de 70° , após calcinação a 700°C (Figura 4.4.4). A deconvolução é a separação das curvas em gaussianas, utilizando um programa matemático (no presente caso, o Peak Fit – versão 4). Pode-se observar mais de um pico, o que é característico da fase romboédrica. Por outro lado, apenas um pico foi observado na Figura 4.4.5 referente ao sistema $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ calcinado a 800 e 900°C , indicando que a fase formada é cúbica. O segundo pico possui baixa intensidade, estando associado ao “background”.

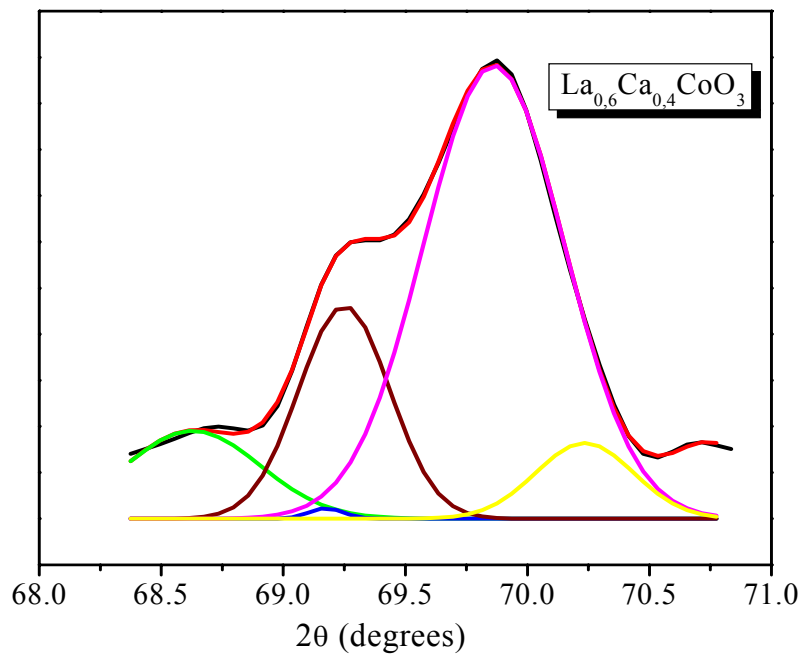


Figura 4.4.4 Curva de deconvolução do difratograma de Raio-X do sistema $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ calcinada a 700°C .

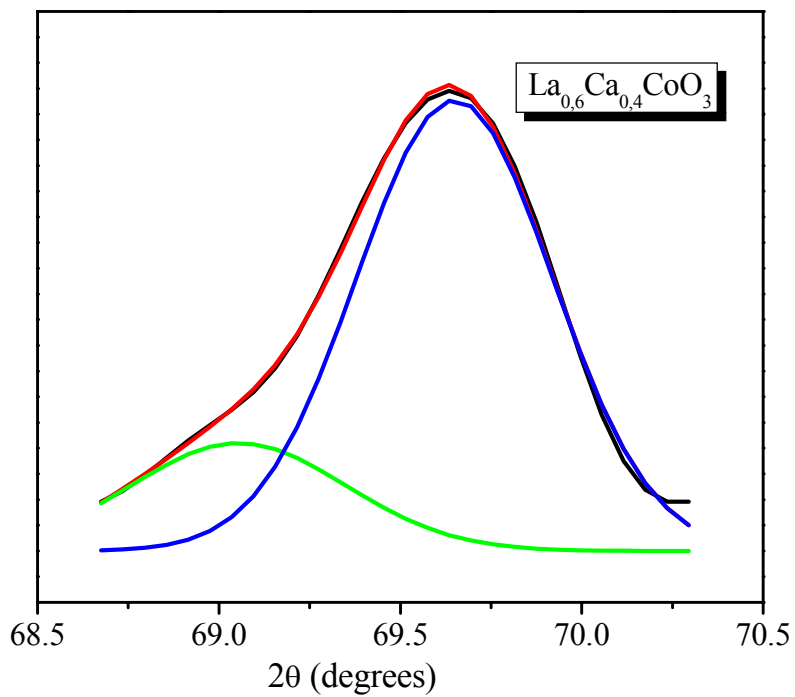


Figura 4.4.5 Curva de deconvolução do difratograma de Raio-X do sistema $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ calcinada a 800 e 900°C .

^bMASTIN et al. (2006) estudaram a estrutura cristalina do sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,4$), sintetizado pelo método da reação no estado sólido com enfoque na temperatura de transição de fase, obtida por dados de difração de raios-X a altas temperaturas. Os autores reportaram que a temperatura de transição de fase foi fortemente diminuída com o aumento da concentração de Ca^{2+} . Para o sistema LaCoO_3 , a temperatura de transição de fase (romboédrica para cúbica) foi aproximadamente a $1600\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto para $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ foi em torno de $850\text{ }^\circ\text{C}$.

4.4.1 Parâmetros de rede

A partir dos dados da difração de raios-X, foram calculados os parâmetros de rede das perovskitas, em função da concentração do substituinte e da temperatura de calcinação.

Os parâmetros de rede da simetria romboédrica e cúbica foram obtidos a partir dos parâmetros de rede da simetria hexagonal, calculados a partir da ficha JCPDS e das Equações (1) e (2). A simetria romboédrica pode estar indexada na simetria hexagonal, uma vez que o mesmo ponto da rede pode ser referente às duas diferentes simetrias [CULLITY, 1967]. Os valores experimentais dos parâmetros de rede da simetria hexagonal (a_H e c_H) e romboédrica (a_R e α_R) estão listados na Tabela 4.4.1. Pode-se observar que o parâmetro de rede a_R aumenta com o aumento da quantidade de cálcio e com a temperatura, enquanto α_R diminui. Os valores estão de acordo com ^aMASTIN et al. (2006).

Tabela 4.4.1 Os valores experimentais dos parâmetros de rede em função da concentração do substituinte e da temperatura.

		a_H (Å)	c_H (Å)	a_R (Å)	α_R (°)	V (Å ³)
LaCoO ₃	700 °C	5,44	13,12	5,38	60,7	336,0
	800 °C	5,42	13,11	5,37	60,6	335,5
	900 °C	5,40	13,13	5,38	60,3	331,6
La _{0,8} Ca _{0,2} CoO ₃	700 °C	5,43	13,10	5,38	60,7	334,5
	800 °C	5,42	13,11	5,38	60,5	333,5
	900 °C	5,41	13,13	5,38	60,4	332,7
La _{0,6} Ca _{0,4} CoO ₃	700 °C	5,40	13,16	5,39	60,2	332,3
	800 °C	5,40	13,19	5,40	60,1	333,1
	900 °C	5,41	13,22	5,40	60,0	335,1

Para os sistemas LaCoO₃ e La_{0,8}Ca_{0,2}CoO₃, foi observada uma diminuição do volume da célula unitária com o aumento da temperatura, já para o sistema La_{0,6}Ca_{0,4}CoO₃, foi observado um aumento do volume. De acordo com a literatura, a diminuição do volume com o aumento da quantidade de Ca²⁺ é devido à estabilização do Co³⁺ no estado de IS [MASTIN et al., 2006].

A transição da simetria romboédrica para cúbica pode ser definida em função do ângulo romboédrico, sendo que na simetria cúbica, o ângulo é aproximadamente 60°. Na Figura 4.4.6, é possível observar claramente o efeito da concentração do substituinte e da temperatura de calcinação na transição de fase. Observa-se que a distorção romboédrica diminui gradativamente com o aumento da concentração de cálcio e com o aumento da temperatura. Com a adição de 40% de cálcio, o ângulo torna-se próximo de 60°, indicando a transição de fase da simetria romboédrica para cúbica, confirmando os dados da deconvolução. O comportamento observado foi de acordo com os dados de MASTIN et al. (2006).

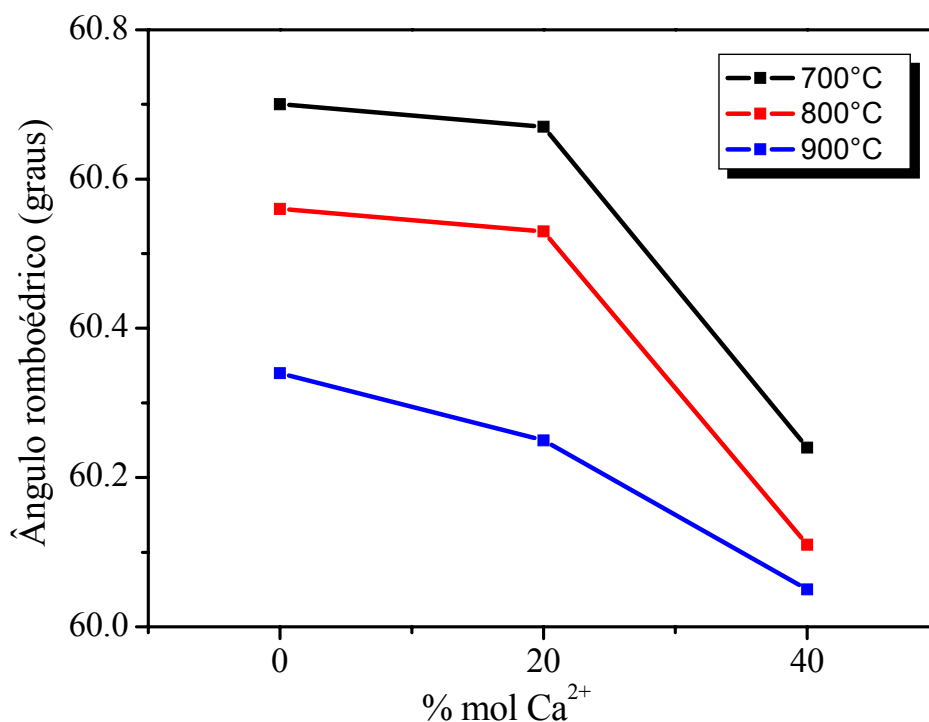


Figura 4.4.6 Ângulo romboédrico em função da concentração de cálcio.

Sabe-se que, na simetria cúbica, todas as distâncias das ligações La-O e Co-O são iguais e os ângulos Co-O-Co são iguais a 180°. Para a simetria romboédrica há controvérsias na literatura. Segundo MINESHIGE et al. (1996) todas as distâncias Co-O são iguais, enquanto as distâncias La-O são diferentes e os ângulos Co-O-Co são diferentes de 180°, devido à inclinação dos octaedros adjacentes; de acordo com PANDEY et al. (2006) dois diferentes comprimentos Co-O estão presentes (2 x 1,863 e 4 x 1,928 Å). Este dois tipos de comprimentos levam a uma distorção dos octaedros, que é atribuída ao efeito Jahn Teller dos íons Co³⁺ no estado do spin intermediário, nestes composto.

A distorção da simetria cúbica pode ser analisada em função do fator de tolerância. Quando o fator de tolerância aumenta, há uma diminuição na distorção romboédrica. De acordo com MASTIN et al. (2006), isto acontece quando o lantânio é parcialmente substituído pelo cálcio, devido à formação de

uma mistura de valências do íon cobalto, que leva a uma maior diferença entre os raios iônicos do Co^{4+} (0,53 Å) e Co^{3+} (0,57 Å) comparado com a pequena diferença entre La^{3+} (1,36 Å) e Ca^{2+} (1,34 Å). Este mesmo resultado é apresentado por ^aTAGUCHI et al. (2006), que reportam que o aumento da concentração de cálcio e da temperatura, aumenta a quantidade de Co^{4+} . Logo, uma diminuição da distorção romboédrica ocorrerá.

Além da possibilidade de mudança do estado de oxidação do cobalto, a diminuição da distorção romboédrica também pode estar relacionada a uma mudança do estado de spin-baixo (0,55 Å) para spin-intermediário (0,57 Å) ou até mesmo spin-alto (0,61 Å), que também leva a uma diferença entre os raios iônicos [^aMASTIN et al., 2006]. No estado de spin-alto, os elétrons ocupam os orbitais e_g , que estão diretamente direcionados aos ligantes, causando uma maior repulsão entre esses elétrons e o ânion. Logo, para diminuir a repulsão, o raio iônico aumenta [HUHEEY, 1975]

No presente caso, acreditamos que o processo de estabilização da simetria cúbica ocorre da seguinte forma. Inicialmente, a estabilização de Co^{4+} e a formação de vacâncias de oxigênio levam a uma diminuição do volume da célula unitária. Porém, com o aumento da concentração de Ca^{2+} , há a formação de um excesso de vacâncias de oxigênios, que provoca um aumento da repulsão entre os cátions e uma distorção da célula unitária a curto alcance, conforme observado nos espectros de infravermelho. Como consequência, há um aumento do volume da célula unitária e do comprimento da ligação Co-O. Deste modo, a repulsão entre o ânion e os orbitais d diminui, portanto, o desdobramento do campo cristalino diminui, conduzindo a mudança de LS para IS ou HS. De acordo com a literatura, esses estados levam à estabilização da estrutura cúbica [^aMASTIN et al., 2006].

4.4.2 FWHM

Outra possível causa da transição de fase é a mudança na desordem a curto e longo alcance. Com a finalidade de avaliar a organização do material a longo alcance, foram calculadas as larguras a meia altura (FWHM) do pico principal da perovskita (1 1 0), em função da temperatura de calcinação, conforme a Figura 4.4.7.

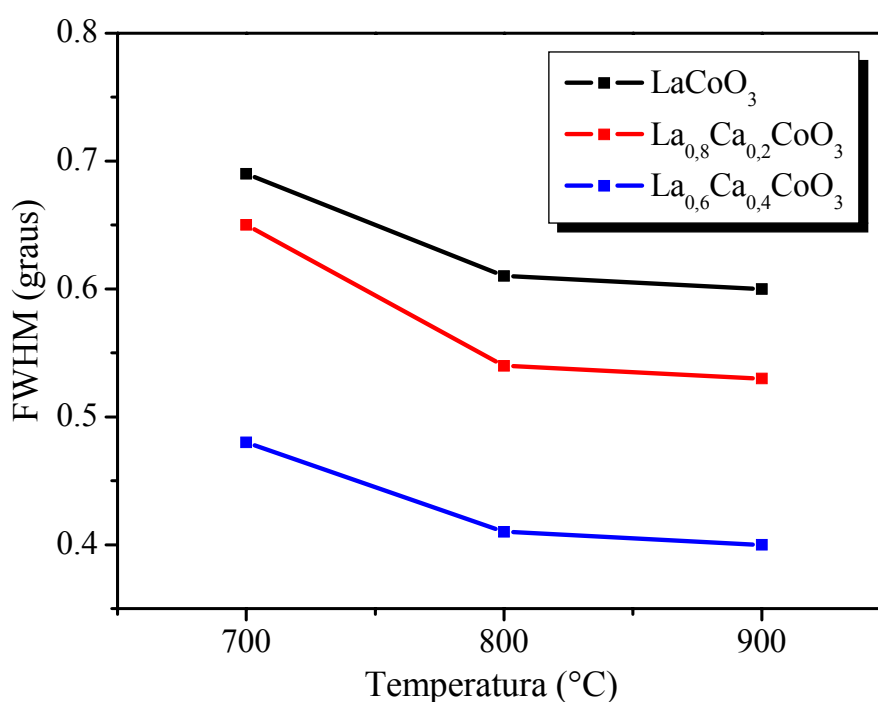
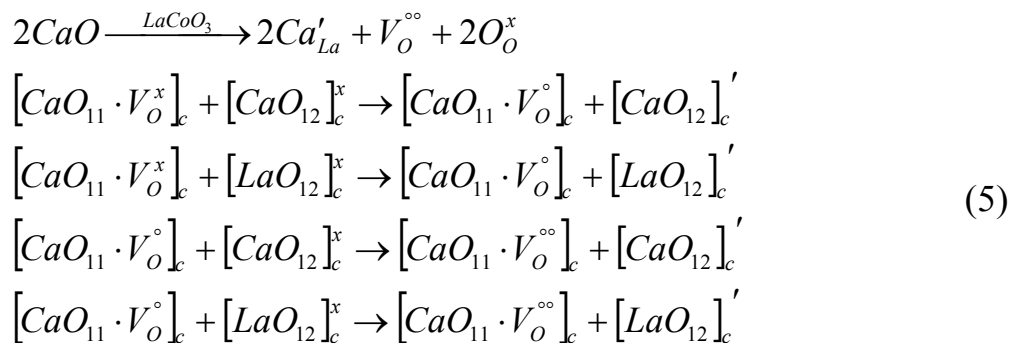


Figura 4.4.7 FWHM das perovskitas em função da temperatura de calcinação.

Todos os sistemas apresentaram comportamento semelhante em relação à temperatura. Para a amostra LaCoO₃ foi observado que os valores da largura a meia altura (FWHM) foram maiores, indicando uma menor organização a longo alcance. Com a adição de cálcio, ocorre uma maior desordem a curto alcance, devido ao fato de dois diferentes cátions ocuparem um mesmo sítio coordenado por 12 oxigênios. Os defeitos formados são apresentados na Equação 5. Pode ser observado que o Ca²⁺ forma poliedros coordenados por 11 oxigênios, além do

poliedro usual coordenado por 12 oxigênios. Como consequência, são formadas regiões de ordem-desordem, com dois tipos de coordenação para os íons cálcio, com a formação de clusters. Além disso, as vacâncias de oxigênio podem acontecer com três cargas diferentes: o estado $[CaO_{11} \cdot V_O^x]_{complex}$, o qual doa elétrons e é relativamente neutro na rede (estado doador), o estado $[CaO_{11} \cdot V_O^{\circ\circ}]_{complex}$, o qual captura elétron e é duplamente positivo com respeito à rede (estado receptor) e o estado $[CaO_{11} \cdot V_O^\circ]_{complex}$, simplesmente ionizado (estado receptor e doador). Portanto, as vacâncias de oxigênio não podem ser vistas isoladamente, determinando a formação de diferentes complexos catiônicos, que geram regiões ordem-desordem [MELO et al., 2007]. Como consequência dessa estrutura, o sistema tende a uma mais alta organização a longo alcance (mais baixos valores de FWHM), e a transição de fase da simetria romboédrica para cúbica acontece.



onde: c é o complexo

Calculado o fator de tolerância dos sistemas $LaCoO_3$ ($t=1,000$) e $CaCoO_3$ ($t=0,9936$), foi observado que a substituição do La^{3+} por Ca^{2+} levaria a um aumento da distorção na rede cristalina, ou seja, o ângulo Co – O – Co tornar-se-ia menor que 180° , ocorrendo a mudança para a simetria ortorrômbica. Entretanto, neste trabalho, o aumento da concentração de cálcio diminuiu a distorção dos octaedros, levando a um aumento do ângulo Co – O – Co. Isto é possível, devido ao menor caráter covalente do cálcio. O La^{3+} possui um maior

caráter covalente comparado com o do Ca^{2+} , logo, a adição do cálcio na estrutura diminui a força da ligação modificador-oxigênio. Com isto a estrutura torna-se menos distorcida.

Comparando os dados de largura a meia altura com a transição de fase (Figura 4.4.8), observa-se, claramente, que o sistema cúbico apresenta maior organização a longo alcance. Para o sistema $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ foi observada uma transição de fase com o aumento da temperatura, a 700°C o sistema apresenta a estrutura romboédrico e a partir de 800°C a estrutura cúbica, que possui maior organização a longo alcance.

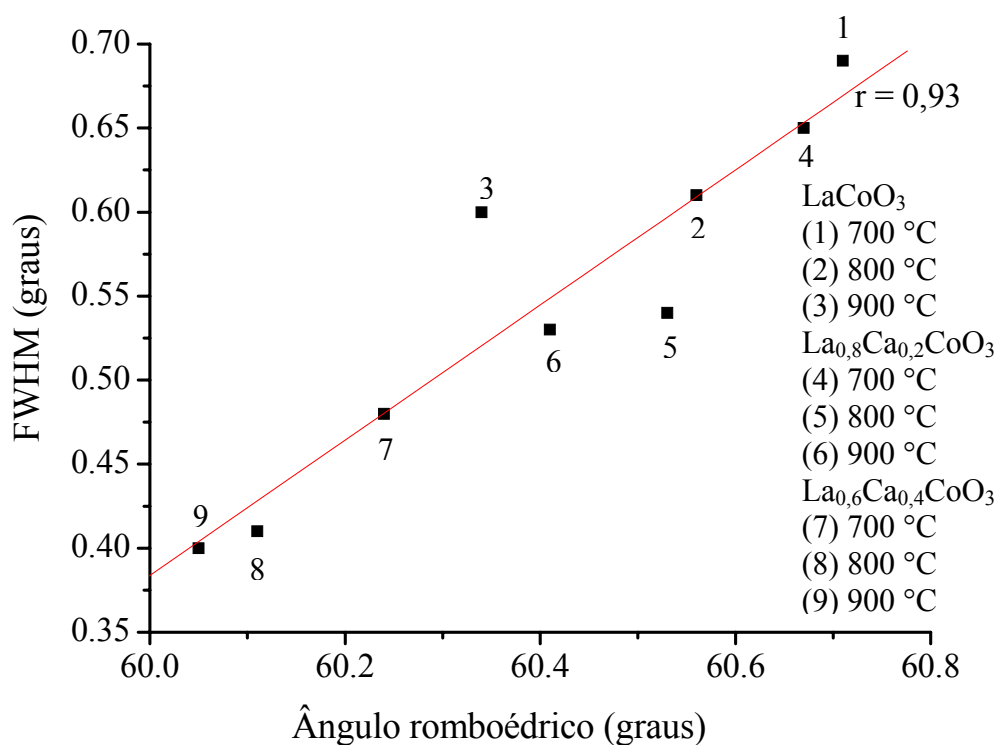


Figura 4.4.8 Variação da largura a meia altura com o ângulo romboédrico

As amostras do sistema $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ exibiram um comportamento bastante semelhante ao sistema LaCoO_3 . Assim, para estas amostras, observa-se um pequeno aumento da organização a longo alcance, com o aumento da temperatura. Como consequência da formação de defeito, os sistemas LaCoO_3 e

$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ permaneceram romboedricamente distorcidos em todas as temperaturas de calcinação. Em relação à temperatura, a mais alta organização a longo alcance foi observada para os materiais calcinados a 900°C , e com baixa quantidade de defeitos. A 700 e 800°C os sistemas não estão completamente organizados.

4.4.3 Tamanho de Cristalito

Os resultados do tamanho médio dos cristalitos são apresentados na Figura 4.4.9. Todos os materiais apresentam comportamento semelhante. Foi possível observar o crescimento do cristalito com o aumento da temperatura. O surgimento dos cristalitos é termicamente ativado, ocorrendo primeiramente a sua nucleação, e em seguida, o seu crescimento com a temperatura.

Pode-se observar que o tamanho médio dos cristalitos e a largura a meia altura de todos os materiais estão diretamente relacionados, enquanto um aumenta o outro diminui, quase que linearmente. Os maiores tamanhos de cristalito foram observados para as amostras do sistema $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$, como já esperado, pois eles possuem uma menor distorção da célula unitária, facilitando o processo de difusão e a nucleação dos cristais.

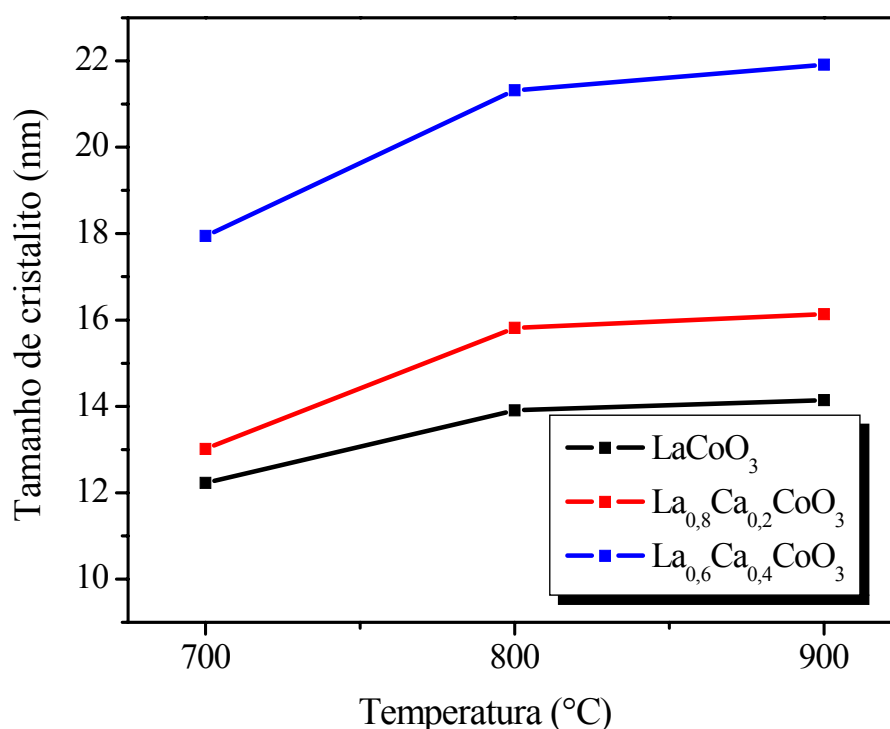


Figura 4.4.9 Tamanho de cristalito das perovskitas em função da temperatura de calcinação.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias dos pós estão apresentadas nas Figuras 4.5.1, 4.5.2 e 4.5.3, para as amostras calcinadas a 700 °C. Optou-se por avaliar essas amostras, devido à sua alta cristalinidade, associada à fase romboédrica, que devido à distorção, tem maior tendência de apresentar cores escuras, além de uma menor sinterização.

Apesar da baixa temperatura, observa-se, para todas as amostras, um forte processo de sinterização. A moagem tem a finalidade de diminuir o tamanho das partículas e conseqüentemente, facilitar a saída de grande quantidade da matéria orgânica a baixas temperaturas. Entretanto, essa eliminação ocorre com uma reação de combustão, que gera uma grande quantidade de calor, aumentando à

temperatura local, que se torna maior que a temperatura nominal do forno. Como consequência, há um forte processo de sinterização. Logo, podemos observar que somente a moagem não é suficiente para evitar que as partículas sintetizem, sendo necessária a eliminação do carbono em baixas temperaturas, de modo que não haja o aquecimento local da amostra. °POPA et al. (2002) sintetizaram LaCoO_3 pelo método dos precursores poliméricos, e não foi observado esse processo de sinterização. Acredita-se que a moagem facilitou o processo de sinterização neste trabalho, porque partículas mais finas levam a uma combustão mais rápida do carbono, além de se agregarem mais facilmente.

Na amostra com maior quantidade de cálcio, a sinterização é menor, sendo possível observar partículas isoladas, com tamanho aproximado de 140 nm. Observa-se ainda, agregados porosos, provavelmente devido à eliminação do carbonato em temperaturas mais elevadas.

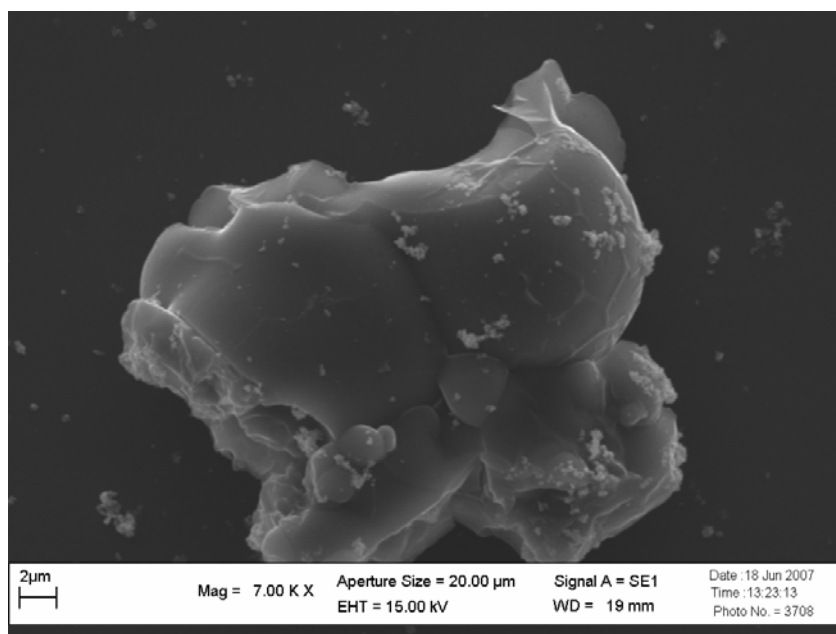


Figura 4.5.1 Fotomicrografia eletrônica de varredura da perovskita LaCoO_3 a 700 °C.

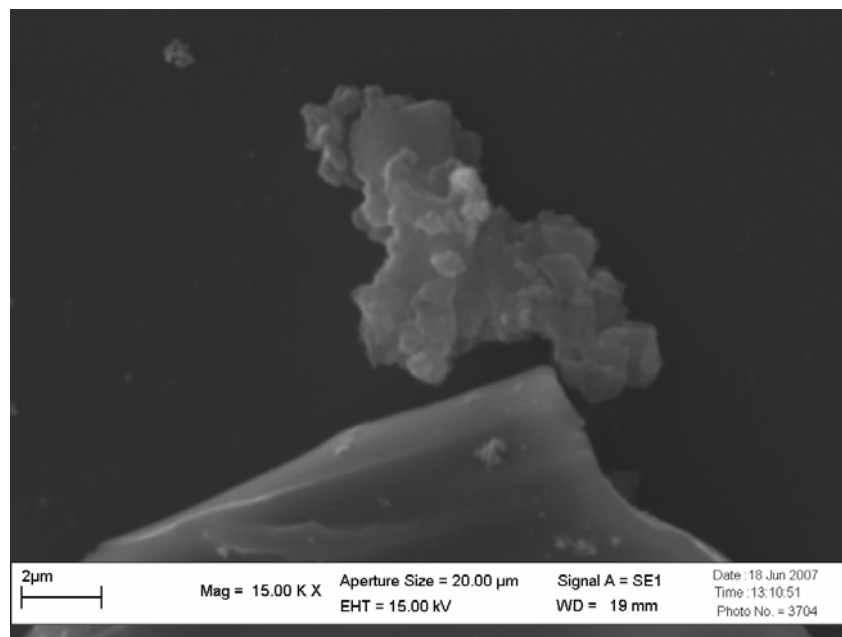


Figura 4.5.2 Fotomicrografia eletrônica de varredura da perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ a 700 °C.

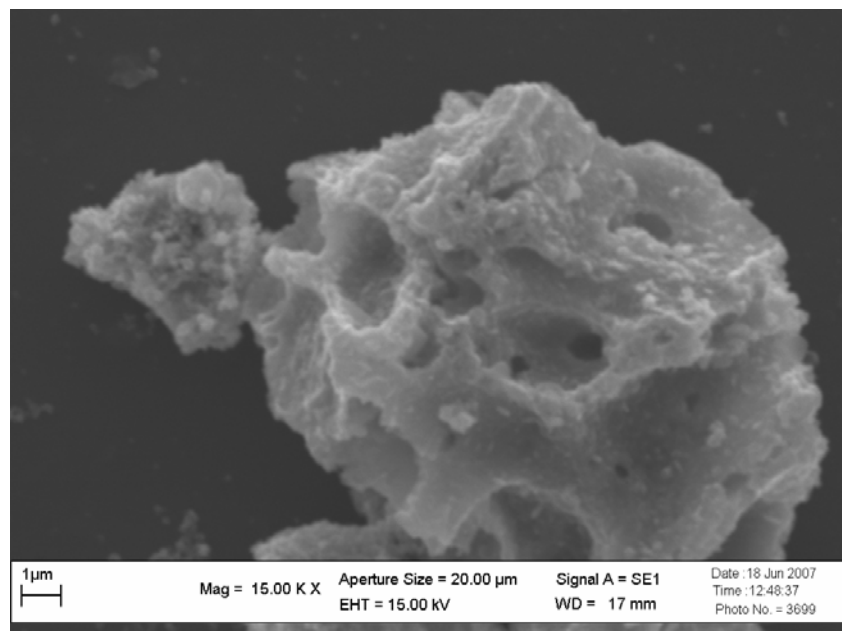


Figura 4.5.3 Fotomicrografia eletrônica de varredura da perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ a 700 °C.

4.6 Parâmetros Colorimétricos.

Os parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* dos pigmentos, em função da composição e da temperatura de calcinação, estão ilustrados na Tabela 4.6.1.

Foi possível observar que os valores da coordenada L^* diminuem com o aumento da temperatura de calcinação. Os valores das coordenadas a^* e b^* aumentam com a temperatura. Porém pode-se observar que as mudanças nos parâmetros são muito pequenas, logo, não se observa mudança de coloração e a tonalidade praticamente não muda.

Também foi possível observar, que no sistema $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ com o aumento da temperatura, o parâmetro b^* deixa de ter contribuição amarela (0,44) e passa a ter azul (-0,07). Acredita-se que esse comportamento seja devido à oxidação do Co(II) a Co(III), uma vez que o Co(II) em sítio octaédrico leva a uma cor amarela.

Tabela 4.6.1 Os parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^*

Amostras	Temperaturas (°C)	L^*	a^*	b^*
LaCoO₃	700	36,36	0,17	0,20
	800	34,56	0,29	0,58
	900	33,48	0,32	1,19
La_{0,8}Ca_{0,2}CoO₃	700	37,33	0,17	0,32
	800	36,16	0,17	0,12
	900	32,60	0,35	0,63
La_{0,6}Ca_{0,4}CoO₃	700	35,73	0,29	0,44
	800	36,19	0,11	0,05
	900	35,68	0,20	-0,07

De acordo com ELIZIÁRIO (2007) os pigmentos onde o cobalto é o formador de rede (ocupação dos sítios octaédricos), possuem tonalidades muito

escuras, mesmo quando o valor de L^* aumenta o que está relacionado com a posição e os diferentes estados de oxidação do cobalto.

Além dos diferentes estados de oxidação, acredita-se que a presença de vacâncias, que levam à mudança na coordenação dos cátions, influenciou nas cores apresentadas pelos compostos bem como nas intensidades das mesmas. Deste modo, o cobalto, que geralmente apresenta coloração azul ou verde, no presente trabalho apresenta a cor preta, conforme apresentada na Figura 4.6.1.

Este resultado já era esperado, pois a análise de UV-visível mostrou que as amostras absorvem em toda a região do espectro, logo a cor esperada seria a preta.

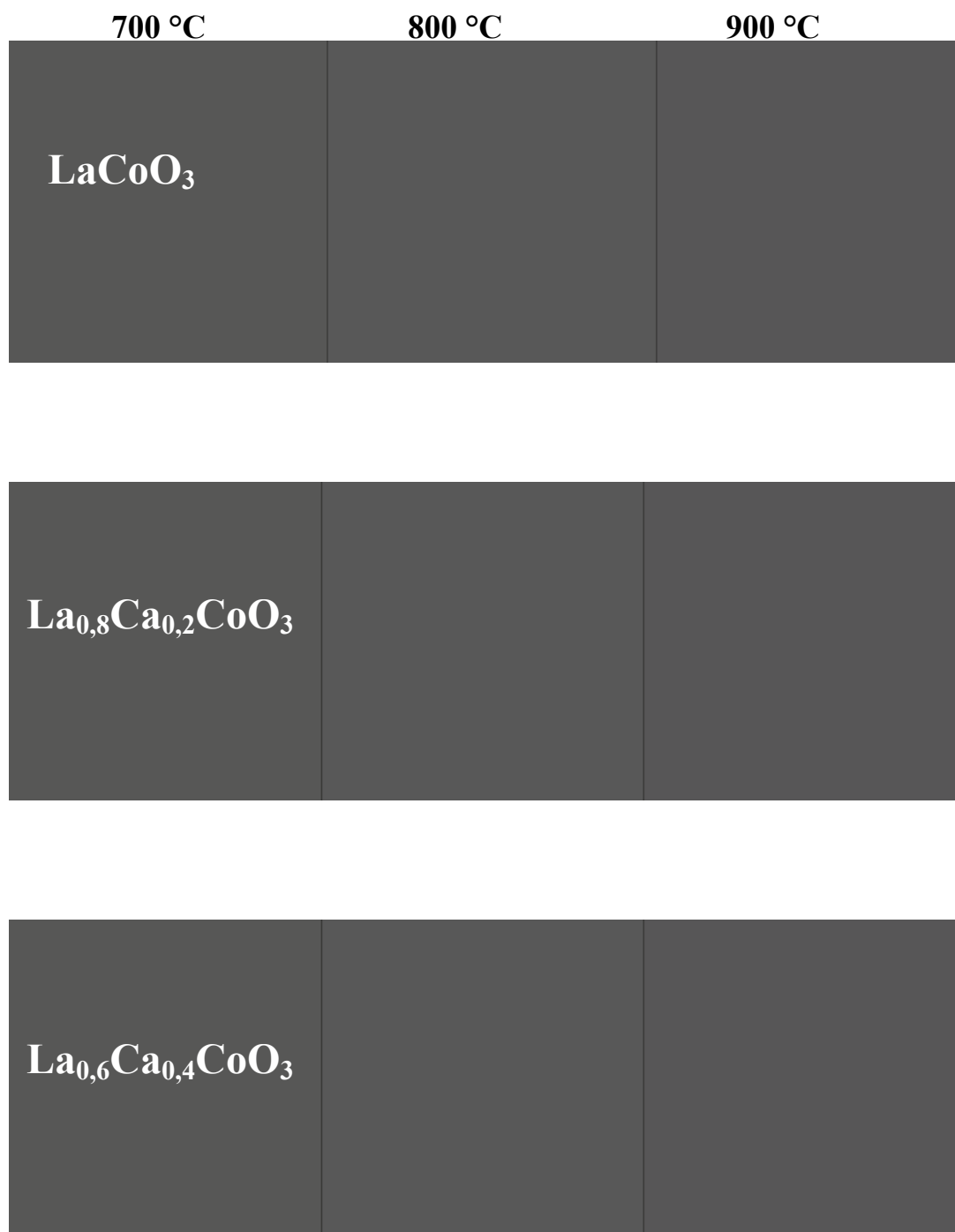


Figura 4.6.1 Cores dos pigmentos.

Capítulo 5
Conclusões

5.0 CONCLUSÕES

Os materiais sintetizados com estrutura perovskita apresentaram uma única fase, sendo que o sistema com 40% de cálcio calcinado a 700 °C, possui carbonato. Logo, o método dos precursores polímeros mostrou-se satisfatório para a obtenção do sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$, com uma considerável redução na temperatura.

Todos os sistemas apresentaram um forte processo de sinterização, porém, no sistema LaCoO_3 , esse processo foi mais evidenciado, logo, podemos concluir que o processo de moagem não evita a sinterização entre as partículas.

A distorção romboédrica diminui gradativamente com o aumento da concentração de cálcio e com o aumento da temperatura. Isso ocorre devido ao maior caráter iônico do cálcio, diminuindo a distorção da rede. Além disso, a adição do cálcio promove uma maior desordem a curto alcance e uma organização a longo alcance.

Todos os resultados de UV-visível mostraram uma forte absorção em toda a região do espectro visível, indicando que a cor refletida é de tonalidade escura, próxima da cor preta, como observado pelos baixos valores dos parâmetros L^* , a^* e b^* . Essa cor escura é devido aos vários estados de oxidação do cobalto, como também às vacâncias de oxigênio, que alteram a coordenação dos cátions.

A substituição do lantânio por cálcio não influenciou significativamente os parâmetros L^* , a^* e b^* , logo, a coloração dos pigmentos não foi alterada, sendo uma alternativa para baratear o custo deste pigmento. Este resultado é bastante interessante, devido à grande importância dos pigmentos pretos.

Acreditamos que a amostra com 20% de cálcio, calcinada a 700 °C, seja a mais adequada para a aplicação como pigmento, pois esta apresenta-se monofásica, com uma menor sinterização entre as partículas e com baixos valores de L^* , a^* e b^* .

Capítulo 6

Referências Bibliográficas

6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIRRE, M. H., ROBERT, R., LOGVINOVICH, D., AND WEIDENKAFF, A., Synthesis, crystal structure, and microstructure analysis of perovskite -type compounds $\text{LnCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, and Dy). *Inorganic Chemistry*, **46**: 2744-2750, 2007.

ALIFANTI, M., FLOREA, M., SOMACESCU, S., PARVULESCU, V. I., Supported perovskites for total oxidation of toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, **60**: 33-39, 2005.

AMADO, R. S., MALTA, L. F. B., GARRIDO, F. M. S., MEDEIROS, M. E., Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. *Química Nova*, **30**: 189-197, 2007

ARAUJO, G. C., LIMA, S., RANGEL, M.C., PAROLA, V. L., PENÃ, M. A., FIERRO J. L. G., Characterization of precursors and reactivity of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ for the partial oxidation of methane. *Catalysis Today*, **107–108**: 906-912, 2005.

ATTFIELD, J.P., A' cation control of perovskite properties. *Crystal Engineering*, **5**: 427-438, 2002.

BARNES, P. W., LUFASO, M. W. AND WOODWARD P. M., Structure determination of $\text{A}_2\text{M}^{3+}\text{TaO}_6$ and $\text{A}_2\text{M}^{3+}\text{NbO}_6$ ordered perovskites: octahedral tilting and pseudosymmetry. *Acta Crystallographica B*, **62**: 384-396, 2006.

BELINA, P. AND SULCOVÁ, P., Utilization of DTA For Two-Step Synthesis Of Cu–Mn–Cr Spinel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **88**: 107-110, 2007.

^aBERGER, D., MATEI, C., PAPA, F., VOICU, G., FRUTH, V., Pure and doped lanthanum cobaltites obtained by combustion method. *Progress in Solid State Chemistry*, **35**: 183-191, 2007.

^bBERGER, D., FRUTH, V., JITARU, I., SCHOONMAN, J., Synthesis and characterisation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ with large surface area. *Materials Letters*, **58**: 2418-2422, 2004.

BELIYI, Y. I. AND ZAICHUK, A. V., Ceramic Pigments For Producing Black Glazes. *Glass and Ceramics*, **62**: 9-10, 2005.

BOROVSKIKH, L., MAZO, G., KEMNITZ, E., Reactivity of oxygen of complex cobaltates $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ and LaSrCoO_4 . *Solid State Sciences*, **5**: 409-417, 2003.

CADEIA, R. A., Síntese e Caracterização de Pigmentos Cerâmicos à Base de Ferrita. João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química, 2004, Dissertação de Mestrado em Química.

CULLITY, B. D., *Elements of X ray diffraction*, 3^a Ed., New York, AW Publish, 1967.

CUNHA, J. D., MELO, D. M. A., MARTINELLI, A. E., MELO, M. A. F., MAIA, I., CUNHA, S. D., Ceramic pigment obtained by polymeric precursors. *Dyes and Pigments*, **65**: 11-14, 2005.

ESCARDINO, A., MESTRE, S., BARBA, A. AND BELTRAN, V., Kinetic Study of Black $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ Pigment Synthesis: I, Influence of Synthesis Time and Temperature. *Journal American Ceramic Society*, **86: 945–950, 2003.**

ELIZIÁRIO, S. A., Pigmentos de estrutura espinélio à base de cromo trivalente. João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química, 2007, Dissertação de Mestrado em Química.

FAALAND, S., GRANDE, T., AND EINARSRUD, M., Stress–strain behavior during compression of polycrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ceramics. *Journal American Ceramic Society*, **88: 726-730, 2005.**

FERNANDES, J.D.G., MELO, D. M. A., ZINNER, L.B., SALUSTIANO, C.M., SILVA, Z.R. MARTINELLI, A.E., CERQUEIRA, M., JÚNIOR, C.A., LONGO, E., BERNARD, M.I.B., Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO_3 perovskite via Pechini method. *Materials Letters*, **53: 122–125, 2002.**

HAVERKORT, M.W., HU, Z., CEZAR, J. C., BURNUS, T., HARTMANN, H., REUTHER, M., ZOBEL, C., LORENZ, T., TANAKA, A., BROOKES, N. B., HSIEH, H. H., LIN, H.-J., CHEN, C. T., AND TJENG, L. H., Spin state transition in LaCoO_3 studied using soft X-ray absorption spectroscopy and magnetic Circular Dichroism. *Physical review letters*, **97: 176405, 2006.**

HOWARD C. J., KENNEDY B. J. AND WOODWAR P. M., Ordered double perovskites - a group-theoretical analysis. *Acta Crystallographica B*, **59: 463-471, 2003.**

HUHEEY, J. E., Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity. Edition S. I. Units, Harper & Row, **1975.**

ISUPOVA et al., Nature of the perovskites surface centers as studied by the Infrared spectroscopy of adsorbed NO test molecule. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **158: 275, 2000.**

KAHOUL, A., HAMMOUCHE, A., NÂAMOUNE, F., CHARTIER, P., POILLERAT, G., KOENIG, J.F., Solvent effect on synthesis of perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ and their electrochemical properties for oxygen reactions. *Materials Research Bulletin*, **35: 1955–1966, 2000.**

KHALIL, M. S., Synthesis, X-ray, infrared spectra and electrical conductivity of La/Ba- CoO_3 systems. *Materials Science and Engineering A*, **352: 64-70, 2003.**

KAKIRANA, M., YOSHIMURA, M., Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymerized Complex Method. *Journal Bulletin Chemical Society Japan*, **72: 1427-1443, 1999.**

KAKIHANA, M., Sol–Gel Preparations of high Temperature Superconducting Oxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **6: 7-55, 1996.**

KIM, K. J., KIM, H. K., PARK, Y. R., AHN, G. Y., KIM C.S., PARK J. Y., Mössbauer and optical investigation of $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ thin films grown by sol–gel process. *Hyperfine Interact*, **169: 1363–1369, 2006.**

KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., UHLMANN, D. R. Introduction to Ceramics, *John Wiley & Sons, New York, 1976.*

KOROTIN, M.A. et al., *Physical Review B*, **54: 5309, 1996.**

KOZLENKO, D. P., GOLOSOVA, N. O., JIRÁK, Z., DUBROVINSKY, L. S., SAVENKO, B. N., TUCKER, M. G., GODEC, Y. L., AND GLAZKOV, V. P.,

Temperature- and pressure-driven spin-state transitions in LaCoO_3 . *Physical Review b*, **75: 064422, 2007.**

KUCHARCZYK, B. AND TYLUS W., Effect of Pd or Ag additive on the activity and stability of monolithic LaCoO_3 perovskites for catalytic combustion of methane. *Catalysis Today*, **90: 121-126, 2004.**

LENGSDORF, R., AIT-TAHAR, M., SAXENA S. S., ELLERBY, M., KHOMSKII, D. I., MICKLITZ, H., LORENZ, T., AND ABD-ELMEGUID, M. M., Pressure-induced insulating state in $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$. *Physical Review b*, **69: 140403, 2004.**

LESSING, P. A., Mixed-Cation Oxide Powder via polymeric Precursors. *Ceramic Bulletin*, **68:1002-1007, 1989.**

LEVER, A.B.P., Inorganic electronic spectroscopy, Elsevier, 1984.

LIMA, S. M. E ASSAF, J. M., Síntese e caracterização de perovskitas $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ como precursores de catalisadores para a conversão do metano a gás de síntese pela reforma com CO_2 . *Química Nova*, 2007.

LIU, Z., LU, Z., HUANG, X., XU, D., SUI, Y., MIAO, J., HE, T., DONG, D., ZHU, R., LIU, Y., SU, W., Formation and Characterization of $\text{PrGa}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ Synthesized by a Citric Acid Method. *Journal of Alloys and Compounds*, **393: 274-278, 2005.**

LLUSAR, M., FLORÉS, M. A., A., BADENES, J. A., CALBO, J., TENA, MONRÓS, G., Colour analysis of some cobalt-based blue pigments. *Journal of the European Ceramic Society*. **21: 1121-1130, 2000.**

LÓPEZ, P. E, CASTELLO, J. B. C., CORDONCILLO, E. C., Esmaltes y Pigmentos Cerámicos. *Castellón: Faeza Edictre Ibérica*, **2001**.

LUFASO, M. W., BARNES, P. W. AND WOODWARD P. M., Structure prediction of ordered and disordered multiple octahedral cation perovskites using SPuDS. *Acta Crystallographica B*, **62: 397-410, 2006**.

^aLUO W., SHI, F., WANG, F., Ionic size effect on magnetic and electronic properties of $\text{La}_{0.70}\text{A}_{0.05}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ (A=La, Nd, Gd, Ho e Y). *Journal of Magnetism and magnetic materials*, **305: 509-513, 2006**.

^bLUO, X., XING, W., LI, Z., WU, G., AND CHEN, X., Impact of the Fe doping on magnetism in perovskite cobaltites. *Physical Review b*, **75: 054413, 2007**.

MAGYARI-KOPE, B., VITOS, L., JOHANSSON, B. AND KOLLAR, J., Parametrization of perovskite structures: an ab initio study. *Acta Crystallographica B*, **57: 491-496, 2001**.

MARINOVA, Y., HOHEMBERGER, J.M., CORDONCILLO, E., ESCRIBANO, P., CARDA J.B., Study of solid solutions, with perovskite structure, for application in the field of the ceramic pigments. *Journal of the European Ceramic Society*, **23: 213-220, 2003**.

MARCHETTI, L., AND FORNI, L., Catalytic combustion of methane over perovskites. *Applied Catalysis B: Environmental*, **15: 179-187, 1998**.

MARINHO E. P., SOUZA, A. G. , MELO, D. S., SANTOS, I, M. G., MELO, D. M. A. AND SILVA, W. J., Use of the thermogravimetry to study lanthanum chromites partially substituted by calcium, strontium and barium synthesized by

urea combustion. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **87: 801-804, 2007.**

MARTIJN, H. R. L., BOUWMEESTER, H. J. M., AND VERWEIJ, H., High-temperature coulometric titration of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$: evidence for the effect of electronic band structure on nonstoichiometry behavior. *Journal of solid state chemistry*, **133: 555-567, 1997.**

^aMASTIN, J., EINARSRUD, M., AND GRANDE, T., Crystal Structure and Thermal Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$). *Chemistry Material.*, **18: 1680-1687, 2006.**

^bMASTIN, J., EINARSRUD, M., AND GRANDE, T., Structural and Thermal Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. *Chemistry Materials*, **18: 6047-6053, 2006.**

^aMELO, D. M. A., OLIVEIRA, V. G., PEDROSA, A. M. G., PIMENTEL, P. M., GOMES, D. K. S., FERNANDES J. D. G., Síntese, caracterização e propriedades de sistemas contendo óxidos de lantânio, cério e níquel obtidos pelo método dos precursores poliméricos. *Cerâmica*, **52: 245-248, 2006.**

^bMELO, D. M. A., BORGES, F. M. M., AMBROSIO, R. C., PIMENTEL, P. M., JUNIOR, C. N. S., MELO, M. A. F., XAFS characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ catalysts prepared by Pechinis method. *Chemical Physics*, **322: 477-484, 2006.**

MELO, D. S., MARINHO, E. P., SOLEDADE, L. B., MELO, D. M. A., LONGO, E., LIMA, S. J. G., SOUZA, A. G., SANTOS, I. M. G.J. Lanthanum-based perovskites obtained by the polymeric precursor method. *Journal of Materials. Science*, DOI 10.1007/s10853-007-1714-7.

MESEGUER, S., TENA, M.A., GARGORI, C., BADENES, J.A., LLUSAR, M., MONRO G., Structure and colour of cobalt ceramic pigments from phosphates. *Ceramics International*, **33: 843-849, 2007.**

MERINO, N. A., BARBERO, B. P., ELOY, P., and CADÚS, L. E., $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ perovskite-type oxides: Identification of the surface oxygen species by XPS. *Applied Surface Science*, **253: 1489-1493, 2006.**

MINESHIGE, A., INABA, M., YAO, T. AND OGUMI, Z., KIKUCHI, K. KAWASE, M., Crystal Structure and Metal–Insulator Transition of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. *Journal Of Solid State Chemistry*, **121:423–429, 1996.**

NAKAMOTO, K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, *John Wiley and Sons, New York* , **1980.**

NAKAYAMA, S., OKAZAKI, M., AUNG, Y. L., SAKAMOTO, M., Preparations of perovskite-type oxides LaCoO_3 from three different methods and their evaluation by homogeneity, sinterability and conductivity. *Solid State Ionics*, **158: 133-139, 2003.**

NYQUIST, R. A. e KAGEL, R. O., **Infrared Spectra Inorganic Compounds**, Academic Press, *New York*, Inc. **1971.**

OHNO, Y., UMEZONO, SAKURA-MURA, NIIHARI-GUN, IBARAKI. Eletrotechnical Lab., *Privati Communication*, **Japan, 1985.**

^aORLOVSKAYA, N., KLEVELAND, K., GRANDE, T., EINARSRUD, M., Mechanical properties of LaCoO_3 based ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **20: 51-56, 2000.**

^bORLOVSKAYA, N., STEINMETZ, D., YARMOLENKO, S., PAI, D., SANKAR, J., AND GOODENOUGH, J., Detection of temperature- and stress-induced modifications of LaCoO_3 by micro-Raman spectroscopy. *Physical Review b*, **72**: 014122, 2005.

OZEL, E., TURAN, S., Production and characterisation of iron-chromium pigments and their interactions with transparent glazes. *Journal of the European Ceramic Society*, **23**: 2097–2104, 2003.

PANDEY, S. K., KHALID, S., LALLA, N. P. AND PIMPALÉ, A. V., Local distortion in LaCoO_3 and PrCoO_3 : extended x-ray absorption fine structure, x-ray diffraction and x-ray absorption near edge structure studies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **18**: 10617–10630, 2006.

PEREZ, O. A. G., Estudos Estruturais a Baixas Temperaturas em Compostos com Estrutura Perovskita. Programa de Pós-graduação em Física. UNICAMP/SP, 2000. Tese de Doutorado.

PETROV, A.N., KONONCHUK, O.F., ANDREEV, A.V., CHEREPANOV, V.A., KOFSTAD, P., Crystal structure, electrical and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, **80**: 189-199, 1995.

^aPOPA M., FRANTTI, J., KAKIHANA, M., Characterization of LaMeO_3 (Me: Mn, Co, Fe) perovskite powders obtained by polymerizable complex method. *Solid State Ionics*, **154-155**: 135- 141, 2002.

^bPOPA M., FRANTTI, J., KAKIHANA, M., Lanthanum ferrite LaFeO_{3+d} nanopowders obtained by the polymerizable complex method. *Solid State Ionics*, **154- 155**: 437-445, 2002.

POPA M., KAKIHANA, M., Synthesis of lanthanum cobaltite (LaCoO_3) by the polymerizable complex route. *Solid State Ionics*, **151: 251-257, 2002.**

POPLAWSKI, K., LICHTENBERGER, J., KEIL, F. J., SCHNITZLEIN, K., AMIRIDIS, M. D., Catalytic oxidation of 1,2-dichloro benzene over ABO_3 -type perovskites. *Catalysis Today*, **62: 329-336, 2000.**

PREDOANA, L., MALIC, B., KOSEC, M., CARATA, M., CALDARARU, M., ZAHARESCU M., Characterization of LaCoO_3 powders obtained by water-based sol-gel method with citric acid. *Journal of the European Ceramic Society*, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.

ROBERT, R., BOCHER, L., TROTTMANN, M., RELLER, A., WEIDENKAFF, A., Synthesis and high-temperature thermoelectric properties of Ni and Ti substituted LaCoO_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, **179: 3893-3899, 2006.**

SAZANOV, A. P., TROYANCHUK, I. O., AND SIKOLENKO, V. V., Spin state of cobalt ions in NdCoO_3 . *Crystallography reports*, **51: 17-22, 2006.**

SEIKH M. M., SUDHEENDRA, L., NARAYANA, C., RAO, C.N.R., A Raman study of the temperature-induced low-to-intermediate-spin state transition in LaCoO_3 . *Journal of Molecular Structure*, **706: 121-126, 2004.**

SIKOLENKO V. V., SAZONOV, A. P., EFIMOV, V. V., EFIMOVA, E. A., KRIVENTSOV, V. V., KOCHUBEI, D. I., AND ZIMMERMANN, U., Phase separation in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ solid solutions with a perovskite structure. *Crystallography reports*, **51: 67-75, 2006.**

^aSILVA, P. R. N., Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. *Química Nova*, **27**., **2004**.

^bSILVA, W. J., MELO, D.M.A., SOARES, S.F.C.X., PIMENTEL, P. M., NASCIMENTO R.M., MARTINELLI, A.E., RABELO, A.A., Síntese de Manganita de Lantânio com Substituição Parcial do La por Sr pelo Método Citrato. *Revista Matéria*, **12**: **65-71**, **2007**.

SITTE W., BUCHER, E., and PREIS, W., Nonstoichiometry and transport properties of strontium-substituted lanthanum cobaltites. *Solid State Ionics*, **154-155**: **517-522**, **2002**.

^aSOUZA, M.A.F., CANDEIA, R.A., LIMA, S.J.G., SANTOS, M.R.C., SANTOS, I.M.G., LONGO, E. AND SOUZA, A.G., Thermal And Structural Characterization Of $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ Obtained By Polymeric Precursor Method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **79**: **407-410**, **2005**.

^bSOUZA, S. C., SOUZA M. A. F., LIMA, S. J. G., SANTOS, M. R. C., FERNANDES, V. J. SOLEDADE, L. E. B., LONGO, E., SOUZA, A. G., AND SANTOS, I. M. G., The Effects Of Co, Ni And Mn On The Thermal Processing Of Zn_2tio_4 Pigments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **79**: **455-459**, **2005**.

^aSPINICCI, R., TOFANARI, A, FATICANTI, M., PETTITI, I., and PORTA, P., Hexane total oxidation on LaMO_3 (M = Mn, Co, Fe) perovskite-type oxides. *Journal of Molecular Catalysis A*, **176**: **247-252**, **2001**.

^bSPINICCI, R., DELMASTRO, A., RONCHETTI, S., and TOFANARI, A., Catalytic behaviour of stoichiometric and non-stoichiometric LaMnO_3

perovskite towards methane combustion. *Materials Chemistry and Physics*, **78: 393-399, 2002.**

STOKES, H. T., KISI, E. H., HATCH, D. M. AND HOWARD, C. J., Group-theoretical analysis of octahedral tilting in ferroelectric perovskites. *Acta Crystallographica B*, **58: 934-938, 2002.**

SUZUKI C., KAWAI, J., TANIZAWA, J.-Y., ADACHI, H., KAWASAKI, S., TAKANO, M., MUKOYAMA, T., Local spin moment of LaCoO₃ probed by a core hole. *Chemical Physics*, **241: 17-27, 1999.**

UDAWATTE, C.P., KAKIHANA, M., YOSHIMURA, M., Low temperature synthesis of pure SrSnO₃ and the (Ba_xSr_{1-x})SnO₃ solid solution by the polymerized complex method. *Solid State Ionics*, **128: 217-226, 2000.**

VELU, S., SUZUKI, K., HASHIMOTO, S., SATOH, N., OHASHI F. AND TOMURA, S., The effect of cobalt on the structural properties and reducibility of CuCoZnAl layered double hydroxides and their thermally derived mixed oxides. *Journal Materials Chemistry*, **11: 2049-2060, 2001.**

VILLEGAS, A. E. C., Ordenamento Magnético e de carga nos compostos NdNiO₃ e EuNiO₃. Programa de Pós-graduação em Física. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/RJ, 2006. Tese de Mestrado.

ZHANG, C., KIM, B.H., KIM, J.S., and PARK, Y.W., Lattice effects on magnetic and transport properties in La site doping La_{0.67}Sr_{0.33}CoO₃. *Physics Letters A*, **348: 58-65, 2005.**

ZHOU, J.S., YAN, J.Q., AND GOODENOUGH, J.B., Bulk modulus anomaly in RCoO₃ (R=La, Pr, and Nd). *Physical review b*, **71: 220103(R), 2005.**

