



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Kananda de Matos Degues

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA FERRITA DE BISMUTO (BiFeO_3) DOPADA
COM LANTÂNIO PARA A OBTENÇÃO DE PIGMENTOS INORGÂNICOS COM
ALTA REFLETÂNCIA SOLAR**

Florianópolis

2021

Kananda de Matos Degues

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA FERRITA DE BISMUTO (BiFeO_3) DOPADA
COM LANTÂNIO PARA A OBTENÇÃO DE PIGMENTOS INORGÂNICOS COM
ALTA REFLETÂNCIA SOLAR**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade
Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de
mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. -Ing Márcio Celso Fredel
Coorientadora: Prof.^a. Dr.^a. Luciana Maccarini
Schabbach

Florianópolis

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Degues, Kananda de Matos

Síntese e caracterização da ferrita de bismuto (BiFeO_3) dopada com lantânio para a obtenção de pigmentos inorgânicos com alta refletância solar / Kananda de Matos Degues ; orientador, Márcio Celso Fredel, coorientadora, Luciana Maccarini Schabbach, 2022.

115 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Pigmentos "frios". 3. Refletância solar. 4. Ferrita de bismuto. 5. Terras raras. I. Fredel, Márcio Celso. II. Schabbach, Luciana Maccarini. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Kananda de Matos Degues

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA FERRITA DE BISMUTO (BiFeO₃) DOPADA
COM LANTÂNIO PARA A OBTENÇÃO DE PIGMENTOS INORGÂNICOS COM
ALTA REFLETÂNCIA SOLAR**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Márcio Celso Fredel, Dr.-Ing
UFSC

Prof.^a Luciana Maccarini Schabbach, Dr.^a.
UFSC

Prof. Adriano Michael Bernardin, Dr.
UNESC

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.
UFSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Márcio Celso Fredel, Dr.-Ing
Orientador
UFSC

Florianópolis, 17 de dezembro de 2021.

Este trabalho é dedicado à minha avó Custódia, que sempre me apoiou durante os meus estudos, mas virou estrelinha antes de ver o sonho se realizar.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo amor e misericórdia derramada sobre a minha vida, bem como por iluminar os meus pensamentos nos momentos difíceis, dando-me força e coragem para seguir. Por colocar em meu caminho pessoas que me permitiram desenvolver acadêmica e espiritualmente.

Aos meus orientadores, só tenho a agradecer pela atenção e acolhimento dedicados a mim durante toda a trajetória até aqui. Ao Prof. Dr. Elídio Angioletto, que foi o responsável pelo início do meu caminho dentro do mundo científico. Ao meu orientador Prof. Dr. -Ing Márcio Celso Fredel e a Prof.^a. Dr.^a. Luciana Maccarini Schabbach por todo apoio, dedicação e pelos ensinamentos em momentos de dúvida durante a execução das atividades. Pela oportunidade de realizar parte deste trabalho dentro de seus laboratórios, agradeço ao prof. Dr. Adriano M. Bernardin e ao Prof. Dr. Carlos R. Rambo.

Aos amigos do CERMAT e do GMC, por estarem presentes em vários dos meus dias, que, mesmo distantes por causa da pandemia, agregaram ideias a este trabalho e tornaram a execução do mesmo mais leve e divertida. Em especial quero agradecer, ao MSc. Fábio Elyseu e a MSc. Joseane C. Bernardes, que foram imprescindíveis para o desenvolvimento das rotas de síntese descritas neste trabalho, ajudando também a elucidar ideias em momentos de desespero. Ao Dr. Thiago Vidotto pelo trabalho de não só ensinar ciência de verdade de forma fácil e prática, mas também a sermos pesquisadores melhores através de seus cursos. Aos queridos amigos que acompanharam a jornada de perto: Luiza, Andresa e Lucas, por me aguentarem nos piores momentos e por fazerem a caminhada até aqui ter sido mais leve. Agradeço também ao PGMAT, ao CNPq, a Universidade Federal de Santa Catarina e à Universidade do Extremo Sul Catarinense, pela incrível oportunidade.

Aos meus familiares: Evanete, André, Cristiane, Evandro e Isadora. Gratidão eterna por serem minha fonte de inspiração e meu porto seguro, me apoiando em todas minhas decisões, jamais teria chegado até aqui sem o amor e o incentivo deles. Obrigada por sempre acreditarem e confiarem em mim.

Agradeço a todas as pessoas que estão presentes em minha vida de alguma forma, todos vocês moram em meu coração e fizeram parte da pessoa que sou hoje, vocês têm minha eterna gratidão.

RESUMO

A urbanização é uma tendência mundial que se traduz na concentração da população nas cidades. A emissão de poluentes no ar, a escassa vegetação e o uso de materiais nas construções que absorvem a radiação solar, em particular na região do infravermelho próximo (NIR), causam o aumento da temperatura nos centros urbanos, dando origem ao fenômeno conhecido como ilha de calor urbana (UHI). Algumas alternativas são conhecidas para mitigar esse fenômeno, e o uso de pigmentos “frios” (com alta refletância NIR) é uma delas. Porém, há poucos pigmentos com essa característica, sendo estes complexos inorgânicos obtidos pela mistura de óxidos com um grau considerável de toxicidade. Desta forma, este estudo reporta a síntese e a caracterização de pigmentos não tóxicos à base de ferrita de bismuto (BiFeO_3 ou BFO) pura e dopada com lantânio usando duas distintas rotas, a reação no estado sólido (rota cerâmica) e a sol-gel. Pretende-se avaliar a potencialidade de uso dos pós obtidos como pigmentos “frios”. Na rota cerâmica inicialmente foram preparadas três composições (40/60, 50/50 e 60/40 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ mol%) para identificar os parâmetros de síntese mais adequados para obter a BFO pura, tendo em vista que para esse tipo de rota é comum a formação de fases parasitárias. Após identificação da melhor composição (50/50) e dos parâmetros térmicos mais adequados procedeu-se com a síntese da BFO dopada com lantânio, seguindo a fórmula $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ onde $x=0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ mmol de lantânio. Na rota sol-gel os pós foram sintetizados a partir de uma solução etanólica de nitrato de ferro e uma solução de nitrato de bismuto e acetona, sendo o nitrato de lantânio incorporado juntamente ao nitrato de bismuto. Foram utilizadas as mesmas concentrações molares do dopante (lantânio) nas duas rotas para fins comparativos. Todos os pós foram caracterizados termicamente, estruturalmente, morfologicamente e as propriedades ópticas (cor, *band gap* e refletância solar) avaliadas. A análise térmica mostrou que todos os pós apresentaram boa estabilidade térmica até 1000°C enquanto a análise mineralógica permitiu identificar que os pós de BFO quando obtidos por reação no estado sólido apresentam estrutura romboédrica e a presença de vestígios de fases parasitárias. Nos pós obtidos pelo método sol-gel foi constatado que à medida que a concentração de lantânio aumenta há mudança da estrutura romboédrica para a ortorrômbica. A substituição de Bi^{3+} por La^{3+} provocou mudanças no *band gap* e, conseqüentemente na coloração da BFO para ambos os métodos. A refletância NIR dos pós obtidos pela rota cerâmica teve leve aumento em função da quantidade de lantânio inserida (de $R^*=0,27$ para $R^*=0,38$). Esses resultados podem estar relacionados à presença de vestígios de fases parasitárias, ao tamanho (micrométrico) dos pós e também às adaptações realizadas para efetuar a medida. Os pós obtidos pelo métodos sol-gel apresentaram tamanho de partícula menor (nanométrico). Houve a formação da BFO juntamente com a presença de percentuais significativos de material amorfo, principalmente quando o teor de lantânio na dopagem for mais alto. Isso pode indicar que parte do lantânio não foi incorporado na estrutura da BFO, influenciando o comportamento óptico dos pós, uma vez que a refletância no NIR não aumentou proporcionalmente à quantidade de lantânio inserida, como verificado na rota cerâmica. Apesar disso, os espectros de refletância solar dos pós sintetizados via rota sol-gel foram significativamente diferentes daqueles da rota cerâmica, apresentando refletância NIR superiores (R^* entre 0,45 e 0,52), com percentuais de refletância de 85% em grande parte do espectro NIR. (intervalo entre 1200 a 2400 nm) Os resultados demonstram que os dois métodos de síntese avaliados são promissores para o desenvolvimento de pigmentos “frios” a partir da BFO dopada com lantânio.

Palavras-chave: Pigmentos “frios”, ferrita de bismuto, terras raras, refletância solar.

ABSTRACT

Urbanization is a global trend that translates into the concentration of population in cities. The emission of pollutants in the air, the scarce vegetation and the use of materials in buildings that absorb solar radiation, particularly in the near infrared (NIR) region, cause an increase in temperature in urban centers, giving rise to the phenomenon known as island of urban heat (UHI). Some alternatives are known to mitigate this phenomenon, and the use of “cool” pigments (with high NIR reflectance) is one of them. However, there are few pigments with this characteristic, and these inorganic complexes are obtained by mixing oxides with a considerable degree of toxicity. Thus, this study reports the synthesis and characterization of non-toxic pigments based on pure and lanthanum-doped bismuth ferrite (BiFeO_3 or BFO) using two different routes, the solid-state reaction (ceramic route) and the sol-gel. It is intended to evaluate the potential use of the powders obtained as “cool” pigments. In the ceramic route, initially three compositions were prepared (40/60, 50/50 and 60/40 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ mol%) in order to identify the most adequate synthesis parameters to obtain pure BFO, considering that for this type of route it is common the formation of parasitic phases. After identifying the best composition (50/50) and the most suitable thermal parameters, lanthanum-doped BFO was synthesized, following the formula $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ where $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ mmol of lanthanum. In the sol-gel route, the powders were synthesized from an ethanolic solution of iron nitrate and a solution of bismuth nitrate and acetone, with lanthanum nitrate being incorporated together with bismuth nitrate. The same molar concentrations of the dopant (lanthanum) were used in both routes for comparative purposes. All powders were thermally, structurally, morphologically characterized and their optical properties (color, *band gap* and solar reflectance) were evaluated. The thermal analysis showed that all the powders presented good thermal stability up to 1000°C while the mineralogical analysis allowed to identify that the BFO powders when obtained by solid state reaction present a rhombohedral structure and the presence of traces of parasitic phases. In the powders obtained by the sol-gel method, it was found that as the lanthanum concentration increased, there is a change from the rhombohedral to the orthorhombic structure. The substitution of Bi^{3+} by La^{3+} caused changes in the *band gap* and, consequently, in the BFO coloration for both methods. The NIR reflectance of the powders obtained by the ceramic route had a slight increase as a function of the amount of lanthanum inserted (from $R^*=0.27$ to $R^*=0.38$). These results may be related to the presence of traces of parasitic phases, to the size (micrometric) of the powders and also to the adaptations made to perform the measurement. The powders obtained by sol-gel method had a smaller particle size (nanometric). There was the formation of BFO together with the presence of significant percentages of amorphous material, especially when the lanthanum content in the doping is higher. This may indicate that part of the lanthanum was not incorporated into the BFO structure, influencing the optical behavior of the powders, since the reflectance in the NIR did not increase proportionally to the amount of lanthanum inserted, as verified in the ceramic route. Despite this, the solar reflectance spectra of the powders synthesized via the sol-gel route were significantly different from those of the ceramic route, showing higher NIR reflectances (R^* between 0.45 and 0.52), with reflectance percentages of 85% in most cases. part of the NIR spectrum (between 1200 to 2400 nm). The results demonstrate that the two synthesis methods evaluated are promising for the development of “cool” pigments from lanthanum-doped BFO.

Keywords: “Cool” pigments, bismuth ferrite, rare earth, solar reflectance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro de radiação solar padrão definido pela ASTM, composta pela radiação direta, que atinge a Terra vinda diretamente do Sol, e a radiação difusa, que sofre espalhamento pela atmosfera.....	25
Figura 2. Características gerais dos materiais "frios".	27
Figura 3. Estruturas de bandas de elétrons possíveis em sólidos	29
Figura 4. Comportamento da reflexão da luz em função das características de superfície: (a) reflexão especular em uma superfície plana e; (b) reflexão difusa em uma superfície rugosa.	30
Figura 5. Classificação dos pigmentos orgânicos e inorgânicos.	33
Figura 6. Ilustração do efeito térmico causado pela presença de pigmentos “frios” em revestimentos de cobertura, devido à alta refletância NIR.....	35
Figura 7. Etapas envolvidas na síntese sol-gel.	39
Figura 8. Reações de hidrólise e condensação que ocorrem na síntese sol-gel.....	40
Figura 9. (a) Imagem representativa da perovskita composta por uma estrutura tridimensional do octaedro BX_6 , onde para ferrita de bismuto tem-se: $A=Bi.$, $B=Fe$ e $X=O$; (b) Imagem representativa da distorção do octaedro BX_6 da perovskita e as estruturas cristalinas passíveis para a fórmula geral da perovskita ABX_3	42
Figura 10. Diagrama de fases do sistema Fe_2O_3 - Bi_2O_3	43
Figura 11. Comparação entre os índices de refração da ferrita de bismuto ($BiFeO_3$), TiO_2 e ZnO	44
Figura 12. Etapas da síntese de reação no estado sólido.....	48
Figura 13. Calorimetria experimental diferencial da composição 50/50 (Fe_2O_3/Bi_2O_3 mol%) calcinada a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	56
Figura 14. Calorimetria experimental diferencial das três composições (Fe_2O_3/Bi_2O_3 mol%) calcinadas a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera rica em oxigênio e atmosfera inerte (nitrogênio).	57
Figura 15. Termogravimetria das três composições (Fe_2O_3/Bi_2O_3 mol%) realizadas a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, nas atmosferas (a) rica em oxigênio e; (b) nitrogênio.	58
Figura 16. Difrátogramas de raios X das três composições (Fe_2O_3/Bi_2O_3 mol%) calcinadas com a taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	59
Figura 17. Comparação entre os difratogramas de raios X da composição 50/50 (Fe_2O_3/Bi_2O_3 mol%) nas duas taxas de aquecimento estudadas ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e $40\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$).	60

Figura 18. Pastilhas de ferrita de bismuto: (a) pré-calcinadas; (b) calcinadas e; (c) adesão/interação das amostras no substrato.	61
Figura 19. Microscopia eletrônica de varredura das amostras calcinadas na taxa de aquecimento de 40°C/min, (a) 40/60; (b) 50/50 e; (c) 60/40 (Fe ₂ O ₃ /Bi ₂ O ₃) mol%.....	62
Figura 20. Pastilhas dopadas e calcinadas: (a) pré calcinação; (b) calcinadas a 40°C/min e; (c) calcinadas a 10 °C/min.	63
Figura 21. Difratomogramas de raios X dos pós de ferrita de bismuto (BFO) pura e dopada com lantânio obtidos por reação no estado sólido a 850°C e taxa de aquecimento de 10°C/min. ...	66
Figura 22. Difratomogramas de raios X mostrando o principal pico da ferrita de bismuto (BFO) antes e após a dopagem com lantânio (x=0,4 mmol) para a reação no estado sólido com taxa de aquecimento de 10°C/min.	67
Figura 23. Calorimetria exploratória diferencial do pó de ferrita de bismuto pura e dopada com óxido de lantânio (x=0,1; x=0,2; x=0,3 e x=0,4) obtida pela reação no estado sólido. ...	69
Figura 24. Termogravimetria da ferrita de bismuto (BFO) com e sem dopagem com lantânio (x=0,1; x=0,2; x=0,3 e x=0,4) obtida por reação no estado sólido.	70
Figura 25. Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos por reação no estado sólido a 850°C com taxa de aquecimento de 10°C/min após a moagem: (a)x=0; (b) x=0,1; (c) x=0,2; (d) x=0,3 e; (e) x=0,4.	71
Figura 26. Espectros de EDS dos pós de ferrita de bismuto pura (x=0) e dopada com lantânio (x=0,1; x=0,2; x=0,3 e x=0,4) obtidos por reação no estado sólido (850°C e 10°C/min).	72
Figura 27. Distribuição granulométrica dos pós de ferrita de bismuto pura e dopada com lantânio (x=0,1; x=0,2; x=0,3 e x=0,4) obtidos por reação no estado sólido a 10°C/min após moagem.	73
Figura 28. Aspecto visível dos pós de BFO pura e dopada com lantânio (x=0, x=0,1, x=0,2, x=0,3 e x=0,4) obtidos pela reação no estado sólido e seus respectivos espectros de refletância na região do visível.	75
Figura 29. Espectros de absorção de Kubelka-Munk dos pós de BFO pura e dopada com lantânio (x=0, x=0,1, x=0,2, x=0,3 e x=0,4) obtidos por reação no estado sólido.	78
Figura 30. Determinação da energia de <i>band gap</i> a partir da função de Kubelka-Munk dos pós de BFO pura e dopada com lantânio (x=0, x=0,1, x=0,2, x=0,3 e x=0,4) obtidos por reação no estado sólido.	79
Figura 31. Aspecto das amostras de BFO pura e dopada com lantânio (x=0, x=0,1, x=0,2, x=0,3 e x=0,4) preparadas para a análise de espectrofotometria UV-Vis-NIR obtidas pela rota cerâmica.	80

Figura 32. Espectros de refletância solar das amostras de BFO com e sem dopagem de lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidas por reação no estado sólido.	81
Figura 33. Espectros de refletância no infravermelho próximo (NIR) das amostras de BFO com e sem dopagem de lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidas por reação no estado sólido.	82
Figura 34. Aspecto dos materiais obtidos nas etapas da síntese sol-gel: (a) géis obtidos (b) material após 4 horas de secagem e (c) material após a calcinação.	83
Figura 35. Calorimetria exploratória diferencial dos xerogéis das composições relativas à BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidos no método sol-gel.....	84
Figura 36. Difrátogramas de raios X dos pós de BFO com e sem dopagem de lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidos pela rota sol-gel.....	87
Figura 37. Detalhe do difratogramas de raios X da BFO pura e dopada com lantânio ($x=0,4$) obtidas pela rota sol-gel, evidenciando as mudanças ocorridas com os principais picos da BFO após a dopagem.....	88
Figura 38. Calorimetria exploratória diferencial dos pós de BFO pura e dopada com nitrato de lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidos pela rota sol-gel.....	89
Figura 39. Termogravimetria dos pós de BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidos pela rota sol-gel.....	90
Figura 40. Micrografias (FEG) dos pós: de ferrita de bismuto – BFO obtidos pela rota sol-gel: (a)pura ($x=0$); e dopada com diferentes teores de lantânio (b) $x=0,1$ mmol; (c) $x=0,2$ mmol; (d) $x=0,3$ mmol e; (e) $x=0,4$ mmol.	92
Figura 41. Espectros de EDS dos pós de BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidos pela rota sol-gel.....	93
Figura 42. Aspecto visível dos pós de BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidos por sol-gel e seus respectivos espectros de refletância na região do visível.	95
Figura 43. Espectros de absorção de Kubelka-Munk dos pós de BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidos na síntese sol-gel.....	97
Figura 44. Determinação da energia de <i>band gap</i> a partir da função de Kubelka-Munk dos pós de BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidos na síntese sol-gel.....	98

Figura 45. Aspecto das amostras de BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) preparadas para a análise de espectrofotometria UV-Vis-NIR obtidas pela rota sol-gel.....	99
Figura 46. Espectros de refletância solar das amostras de BFO com e sem dopagem de lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidas pelo método sol-gel.....	100
Figura 47. Espectros de refletância no infravermelho próximo (NIR) das amostras de BFO com e sem dopagem de lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidas pela rota sol-gel.	101
Figura 48. Espectros de absorção de Kubelka-Munk dos pós de BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidos pelos dois métodos de síntese: (a) reação no estado sólido e (b) sol-gel.....	103
Figura 49. Refletância solar da BFO pura ($x=0$) e dopada com lantânio ($x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtida pelos dois métodos de síntese: (a) reação no estado sólido e (b) sol-gel.....	104

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Equação de Planck.....	29
Equação 2. Índice de refração	31
Equação 3. Função de remissão de Kubelka-Munk.....	54
Equação 4. Refletância NIR	104

LISTA DE REAÇÕES

- Reação 1.** Reação para obtenção da ferrita de bismuto a partir da mistura de óxidos 47
- Reação 2.** Reação utilizada para a dopagem do óxido de lantânio 49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composições avaliadas para a síntese da BiFeO_3 via reação no estado sólido.....	47
Tabela 2. Parâmetros de rede da célula unitária da BiFeO_3 determinados a partir dos DRX dos pós obtidos por reação no estado sólido calcinados a 10 °C/min e 40 °C/min.....	64
Tabela 3. Tamanho médio de partícula dos pós de ferrita de bismuto pura e dopada com lantânio ($x=0,1$; $x=0,2$; $x=0,3$ e $x=0,4$) após a moagem.	74
Tabela 4. Parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* do sistema colorimétrico CIELab dos pós de BFO com e sem dopagem com lantânio obtidos por reação no estado sólido com taxa de aquecimento de 10°C/min.	76
Tabela 5. Valores de <i>band gap</i> da BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) sintetizados por reação no estado sólido.	77
Tabela 6. Parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* do sistema CIELab dos pós de BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) sintetizados pela rota sol-gel.....	96
Tabela 7. Valores de <i>band gap</i> da BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) sintetizados pela rota sol-gel.....	97
Tabela 8. Valores de <i>band gap</i> da BFO pura e dopada com lantânio sintetizados por reação no estado sólido e por sol-gel.	103
Tabela 9. Valores de refletância NIR dos pós da BFO pura e dopada com lantânio sintetizados por reação no estado sólido e por sol-gel.....	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

BFO – Ferrita de Bismuto

c – Velocidade da luz

CICPs – *Complex inorganic color pigments*

CIE – Comissão Internacional de Iluminação

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

DRX – Difração de raios X

EDS – Espectroscopia por energia dispersiva

E_f – Energia de Fermi

E_g – *Band gap*

eV – Elétron volt

h – Constante de Planck

ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*

IR – Infravermelho

K – Coeficiente de Absorção da luz

K-M – Kubelka Munk

LEED – *Leadership in Energy and Environmental Design*

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NIR – Infravermelho próximo

nm – Nanômetro

R – Refletância difusa

R* - Refletância NIR

S – Coeficiente de Espalhamento da luz

SRI – Índice de refletância solar

TG – Termogravimetria

UHI – Ilha de calor urbano

UV – Ultravioleta

Vis – Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

Å – Angstrom

Θ – Teta

ν – Frequência da radiação

λ – Comprimento de onda

η – Índice de refração

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS	24
2.1	OBJETIVO GERAL	24
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1	MATERIAIS COM ALTA REFLETÂNCIA SOLAR – MATERIAIS “FRIOS”	25
3.2	INTERAÇÃO DA LUZ COM OS SÓLIDOS	28
3.3	PIGMENTOS	32
3.3.1	Pigmentos inorgânicos “frios”	34
3.4	MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE PIGMENTOS.....	37
3.4.1	Síntese por reação no estado sólido	37
3.4.2	Síntese sol-gel	38
3.5	FERRITA DE BISMUTO (BFO) E OBTENÇÃO DE PIGMENTOS.....	41
3.5.1	Dopagem da Ferrita de Bismuto	45
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	46
4.1	SÍNTESE E DOPAGEM DA BFO VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO	46
4.1.1	Reagentes	46
4.1.2	Definição das composições para obtenção da Ferrita de Bismuto	46
4.1.3	Etapas envolvidas na síntese da BiFeO₃ via reação no estado sólido	47
4.1.4	Dopagem com lantânio	49
4.2	SÍNTESE E DOPAGEM DA BFO VIA SOL-GEL.....	49
4.2.1	Reagentes	50
4.2.2	Etapas envolvidas na síntese da BiFeO₃ via rota sol-gel.....	50
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS	51
4.3.1	Análise térmica	51
4.3.2	Análise mineralógica.....	52

4.3.3	Análise granulométrica.....	52
4.3.4	Análise morfológica	52
4.3.5	Avaliação das propriedades ópticas	53
4.3.5.1	<i>Espectrofotometria UV-Vis</i>	<i>53</i>
4.3.5.2	<i>Espectrofotometria UV-Vis-NIR.....</i>	<i>54</i>
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1	COMPORTAMENTO TÉRMICO E ANÁLISE ESTRUTURAL DAS TRÊS COMPOSIÇÕES DOS PRECURSORES DA FERRITA DE BISMUTO	55
5.1.1	Comportamento térmico	55
5.1.2	Análise mineralógica.....	58
5.1.3	Análise morfológica	61
5.2	PÓS DE BFO COM E SEM DOPAGEM COM LANTÂNIO OBTIDOS POR REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO.....	62
5.2.1	Análise mineralógica.....	63
5.2.2	Análise térmica	67
5.2.3	Análise morfológica	70
5.2.4	Análise granulométrica.....	72
5.2.5	Propriedades ópticas.....	74
5.2.5.1	<i>Espectrofotometria UV-Vis</i>	<i>74</i>
5.2.5.2	<i>Espectrofotometria UV-Vis-NIR.....</i>	<i>80</i>
5.3	PÓS DE BFO COM E SEM DOPAGEM COM LANTÂNIO OBTIDOS PELA ROTA SOL-GEL.....	82
5.3.1	Análise mineralógica.....	85
5.3.2	Análise térmica	88
5.3.3	Análise morfológica	90
5.3.4	Propriedades ópticas.....	94
5.3.4.1	<i>Espectrofotometria UV-Vis</i>	<i>94</i>
5.3.4.2	<i>Espectrofotometria UV-Vis-NIR.....</i>	<i>99</i>

5.4	COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA BFO PURA E DOPADAS COM LANTÂNIO OBTIDAS NOS MÉTODOS DE SÍNTESE AVALIADOS.....	101
6	CONCLUSÃO.....	106
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	108
	REFERÊNCIAS.....	109

1 INTRODUÇÃO

Estima-se que a produção e o consumo global de pigmentos seja cerca de 10 milhões de toneladas ao ano, sendo o setor de tintas e revestimentos responsável por 45% desse valor (PFAFF, 2017). Sabe-se também que o tipo de material utilizado nas construções das cidades é um dos principais motivos para o aumento da temperatura das mesmas, fenômeno esse que é conhecido como ilha de calor urbano (UHI) (SANTAMOURIS, 2019a). Por esse motivo, os materiais “frios” que têm como característica a alta refletância na região do infravermelho próximo (NIR) são considerados uma alternativa promissora para a mitigação desse fenômeno (AKBARI et al., 2016; SANTAMOURIS; SYNNEFA; KARLESSI, 2011). Devido à importância dos pigmentos para o setor de construção, estuda-se o desenvolvimento de pigmentos que sejam refletivos no infravermelho e que possuam uma gama de cores atrativas para o consumidor final (HUANG et al., 2017; RAJ et al., 2015). A diminuição da temperatura nos centros urbanos é de extrema importância, pois tem impacto direto na quantidade de energia consumida para fins de resfriamento, no conforto térmico interno e externo dos edifícios e nas taxas de mortalidade relacionadas ao calor (SANTAMOURIS, 2019b). A relevância do uso de pigmentos “frios” consiste na possibilidade da aplicação não só em novas construções, mas também em construções já existentes, sem haver a necessidade de modificar a estrutura arquitetônica das mesmas (AKBARI et al., 2016; SANTAMOURIS; SYNNEFA; KARLESSI, 2011).

Os pigmentos inorgânicos que possuem propriedades refletivas já são estudados desde 2007, contando com os mais diversos métodos para a sua produção. As vantagens para a utilização desses pigmentos são inúmeras, principalmente devido à sua alta estabilidade térmica e por serem quimicamente inertes, fazendo com que os mesmos tenham uma vida útil de até 30 anos em paredes externas (MALSHE; BENDIGANAVALE, 2008; SANTAMOURIS, 2019a). Pigmentos inorgânicos com alta refletância na região do infravermelho próximo já são produzidos por coloríficos cerâmicos, mas a produção destes é realizada e concentrada em suas unidades produtivas em outros países e, quando estão disponíveis no Brasil têm suas propriedades ópticas solares desconhecidas e não adequadamente exploradas para a produção de produtos que venham a contribuir para a mitigação da absorção solar (SCHABBACH, 2018). Embora já existentes no mercado, um aspecto importante é o fato de que esses pigmentos inorgânicos “frios” existentes possuem em sua composição elementos cromóforos tóxicos ao ser humano, como por exemplo cádmio,

cobalto, chumbo, cromo etc., fazendo com que a utilização dos mesmos seja restringida em diversos países. Os pigmentos inorgânicos com propriedades “frias” que contêm esses elementos são: pigmento preto de ferrita de níquel-cromo (pigmento preto complexo inorgânico 30), pigmento azul 28 (espinélio de cobalto e alumínio), pigmento azul 36 (espinélio de cobalto, cromo e alumínio), pigmento verde 26 (espinélio de cobalto e cromo), entre outros. Como consequência, surge a necessidade do desenvolvimento de pigmentos “frios” não tóxicos (HUANG et al., 2017; MALSHE; BENDIGANAVALE, 2008; PFAFF, 2017).

Nos últimos anos nota-se que há uma tendência de pesquisas voltadas à síntese de pigmentos inorgânicos refletivos NIR que apresentam elementos cromóforos com baixos níveis de toxicidade (HUANG et al., 2017; JOVANÍ et al., 2016; JOVANÍ et al., 2018; SAMEERA et al., 2017; SCHILDHAMMER et al., 2017; YUAN et al., 2018). O desenvolvimento desses novos sólidos com propriedades pigmentantes vem atraindo pesquisadores e a indústria. Os novos pigmentos inorgânicos “frios” apostam na utilização de elementos cromóforos advindos das terras raras, como por exemplo o lantânio, cério, praseodímio etc., principalmente por suas características de estabilidade química e térmica, baixa toxicidade e propriedades ópticas únicas. Pigmentos inorgânicos que são produzidos com materiais de estrutura do tipo perovskita (ABX_3) como, por exemplo, a ferrita de bismuto ($BiFeO_3$), dopada com elementos de terras raras apresentam uma melhora nas suas propriedades ópticas e refletivas, fazendo com que exista a possibilidade da produção de pigmentos com diferentes cores. Tal comportamento é observado em diversos estudos recentes que visam obter pigmentos “frios” através da dopagem de elementos terras raras (CHEN et al., 2018; JOSE et al., 2018; JOVANÍ et al., 2018). Dohnalová et al. (2017) propuseram a síntese de um pigmento inorgânico baseado na dopagem de $BiFeO_3$ com estrôncio (Sr) pela reação no estado sólido, resultando em um pigmento com boa estabilidade térmica. Yuan et al. (2018) também propuseram a síntese de um pigmento inorgânico baseado em ferrita de bismuto dopada com o elemento lantânio (La), utilizando a rota sol-gel. Este estudo obteve um pigmento com uma alta refletância no infravermelho próximo (NIR), de coloração marrom avermelhada.

Nota-se uma preferência pelo uso de métodos como a síntese sol-gel, Pechini e por combustão, para a produção dos pigmentos inorgânicos “frios”, devido ao melhor controle de parâmetros durante a produção, originando um produto final com elevado grau de pureza e excelentes propriedades ópticas (YUAN et al., 2018). Apesar disso, a reação no estado sólido,

conhecida também como rota cerâmica, ainda é o método para a obtenção de pigmentos mais utilizado pela indústria. Portanto, é interessante que se desenvolvam pigmentos não tóxicos utilizando esta rota para uma melhor replicabilidade em larga escala industrial (CASQUEIRA; SANTOS, 2008; RAHAMAN, 2003). Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de pigmentos inorgânicos refletivos no infravermelho baseados na estrutura da ferrita de bismuto (BiFeO_3 ou BFO) dopada com óxido de lantânio, sintetizados pelos métodos: reação no estado sólido e sol-gel. Por se tratar de um material que já possui boas características ópticas, sendo utilizado como fotocatalisador no UV e no visível, identifica-se na ferrita de bismuto um grande potencial para desenvolver um pigmento com alta refletância solar mediante a manipulação das suas características ópticas através da dopagem com terras raras.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este estudo tem como objetivo sintetizar a ferrita de bismuto (BiFeO_3 ou BFO) e dopá-la com lantânio usando duas rotas distintas (rota cerâmica e sol-gel), assim como avaliar as propriedades ópticas dos pós obtidos para verificar a potencialidade de aplicação como pigmentos “frios” (pigmentos com alta refletância solar).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

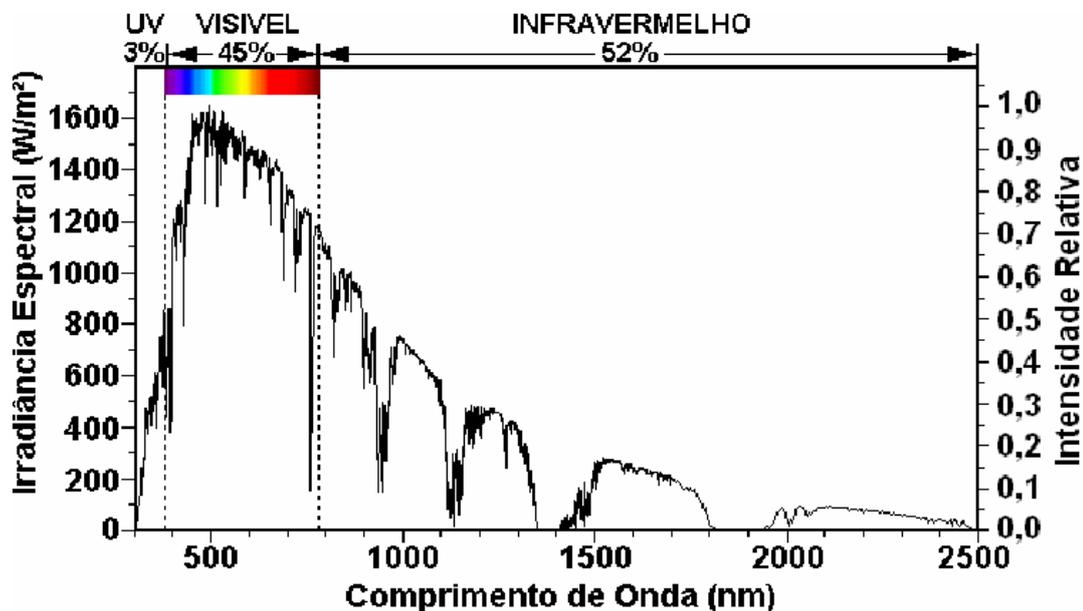
- Determinar mediante análise térmica as melhores condições para a síntese da ferrita de bismuto (BFO) por reação no estado sólido, avaliando os parâmetros: taxa de aquecimento, temperatura e atmosfera;
- Efetuar por reação no estado sólido a síntese e a dopagem da BFO com óxido de lantânio em diferentes concentrações molares e avaliar as mudanças nas propriedades estruturais, ópticas e térmicas dos pós obtidos;
- Sintetizar pela rota sol-gel a BFO pura e dopada com lantânio (com as mesmas concentrações molares da reação no estado sólido) e avaliar as propriedades estruturais, ópticas e térmicas dos materiais obtidos;
- Comparar as propriedades ópticas dos pós obtidos pelas duas rotas, correlacionando as eventuais diferenças com o método de síntese utilizado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATERIAIS COM ALTA REFLETÂNCIA SOLAR – MATERIAIS “FRIOS”

A luz solar que atinge a superfície da Terra varia de 295-2500 nm em comprimento de onda e é dividida em três regiões principais no espectro, como demonstrado na figura 1. A região ultravioleta - UV (295-400 nm) corresponde a 3% da radiação solar. A região do visível – Vis (400-700 nm) compreende 45%, sendo as ondas com comprimentos situados nesse intervalo responsáveis por estimular a retina do olho humano, fazendo com que enxerguemos as cores. E por último, a região do infravermelho próximo - NIR (700-2500 nm) com maior percentual, cerca de 52%. O aquecimento das superfícies é uma consequência direta da incidência da radiação NIR quando esta interage com os materiais utilizados nas construções (AKBARI et al., 2006).

Figura 1. Espectro de radiação solar padrão definido pela ASTM, composta pela radiação direta, que atinge a Terra vinda diretamente do Sol, e a radiação difusa, que sofre espalhamento pela atmosfera.



Fonte: Adaptado de ASTM G173-03, 2003.

A construção civil é um dos setores econômicos mais dinâmicos. Em geral, eles têm um enorme potencial de geração de renda, riqueza e oportunidades de emprego, mas também têm enorme potencial para consumir energia, recursos, gerar poluição e resíduos, afetando o clima local e global. A alta densidade de edifícios, a existência de estruturas

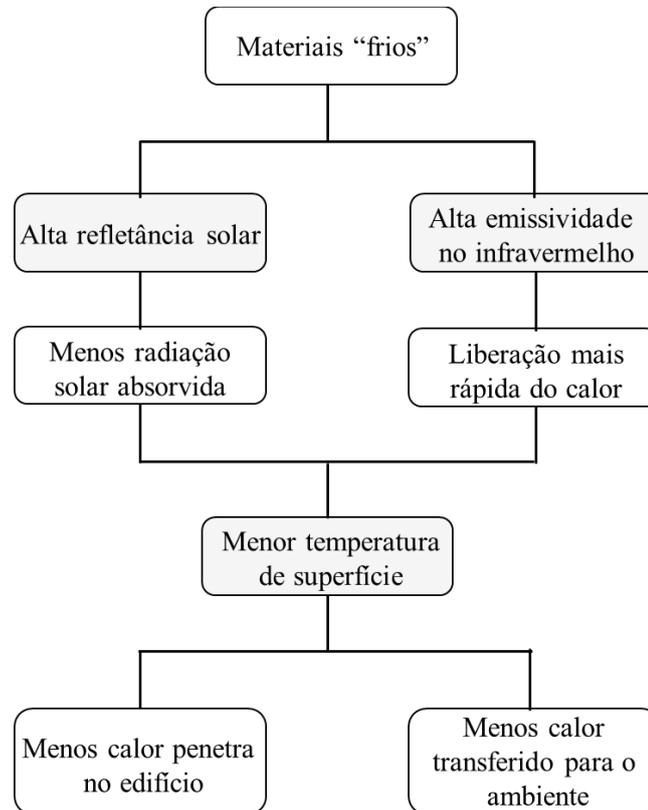
urbanas que absorvem a radiação solar e a falta de espaços verdes são fatores que colaboram para o desenvolvimento do fenômeno da ilha de calor urbano, caracterizada pela maior temperatura nas cidades quando comparadas com regiões rurais. As ilhas de calor têm um impacto significativo na quantidade de energia consumida para fins de resfriamento, aumentam a concentração de poluentes prejudiciais ao ser humano, pioram o conforto térmico interno e externo e aumentam a mortalidade e morbidade relacionadas ao calor. Embora esse fenômeno seja conhecido há mais de 100 anos, a combinação da rápida urbanização e o aumento contínuo na produção e liberação de calor antropogênico nas cidades intensifica a magnitude do fenômeno. O impacto das mudanças climáticas locais e do superaquecimento urbano é visível, dado que a magnitude da ilha de calor urbana frequentemente excede 7-10°C (SANTAMOURIS, 2019a).

As previsões mostram que até 2050 o consumo de energia para resfriamento de edifícios residenciais e comerciais pode aumentar em 750 e 275%, respectivamente (SANTAMOURIS, 2016). Visando a mitigação desse problema, foram desenvolvidas tecnologias para a atenuação do aumento da temperatura nos centros urbanos, dentre elas estão os materiais “frios” ou com alta refletividade à radiação solar, que quando utilizados no ambiente urbano contribuem para aumentar o albedo, reduzir o calor sensível liberado na atmosfera e mitigar o efeito de ilha de calor. Eles podem ser considerados uma técnica econômica, ecologicamente correta e passiva que pode ajudar a alcançar a eficiência energética em edifícios, reduzindo a demanda de energia para resfriamento e melhorando o microclima urbano ao diminuir as temperaturas da superfície e do ar (AKBARI et al., 2016; KYRIAKODIS; SANTAMOURIS, 2018).

Os materiais “frios” são uma categoria específica de materiais e componentes capazes de permanecer frios sob a incidência de radiação solar. Eles são caracterizados pelas propriedades que são mostradas na figura 2, ou seja, por altos valores de refletância solar e alta emissividade térmica, que faz com que haja a redução da radiação solar absorvida, limitando o aumento da temperatura da superfície do material na presença de altas cargas solares, tornando-os capazes de emitir e dissipar o calor armazenado (CARNIELO; ZINZI, 2013; ROMEO; ZINZI, 2013; SANTAMOURIS; SYNNEFA; KARLESSI, 2011). Eles podem ser divididos em duas categorias principais: materiais para edificações (telhados e fachadas externas) e materiais para estradas e pavimentos (concretos e asfaltos). As superfícies de telhados em áreas urbanas podem corresponder a cerca de 20 a 40% da área total exposta à radiação solar, enquanto a área pavimentada corresponde a 29 a 44% do total

(AKBARI; MATTHEWS, 2012; XU et al., 2012), o que significa que a implementação de revestimentos frios pode ser tratada como uma alternativa promissora para a mitigação das ilhas de calor (PISELLO, 2017).

Figura 2. Características gerais dos materiais "frios".



Fonte: Adaptado de Santamouris (2011).

O desempenho térmico dos materiais é determinado principalmente por suas características ópticas e térmicas, onde a refletância solar e a emissividade térmica são as propriedades mais importantes (DOULOS; SANTAMOURIS; LIVADA, 2004). Tais propriedades são enfatizadas na certificação LEED (*Leadership in Energy and Environmental Design*), usada para atestar a sustentabilidade ambiental de novas construções. Ela atribui uma pontuação para edifícios com base em alguns requisitos associados ao seu projeto e construção. Os materiais cerâmicos utilizados nas edificações podem contribuir para a pontuação com base nos seguintes fatores: o conteúdo de material reciclado em sua composição; o uso de matérias-primas regionais para sua fabricação, inovação, design e o efeito de ilha de calor. Em relação ao efeito ilha de calor, a determinação do índice de refletância solar (SRI) para materiais cerâmicos opacos (parede, telhado e piso) auxilia na certificação LEED (SCHABBACH, et al., 2018). A determinação desse índice fornece uma

forma de quantificar o comportamento da superfície do material quando exposta à incidência de luz solar. Revela a capacidade de uma superfície em refletir a radiação solar e em emitir radiação térmica, reduzindo o aumento da temperatura causado pela incidência da radiação solar na superfície. Portanto, a determinação do SRI para materiais de cobertura é o critério mais importante para determinar quais classes de material podem contribuir para a mitigação do efeito de ilha de calor (ASTM E1980, 2011; GBC Brasil, 2020; SCHABBACH et al., 2018).

Os principais materiais “frios” para coberturas são disponibilizados como telhas, revestimentos cerâmicos coberturas metálicas, revestimentos elastoméricos e membranas de camada única. Muitos destes podem ser coloridos. Materiais coloridos “frios” estão sendo desenvolvidos e testados, eles são baseados no uso de pigmentos inorgânicos, espectralmente seletivos, caracterizados por apresentarem alta refletância na região NIR do espectro solar, mas mantendo o perfil de refletância de materiais coloridos convencionais na região do visível. Esses pigmentos são dispersos nas camadas superficiais dos materiais ou em todo volume do material, proporcionando refletância solar superior à dos materiais coloridos convencionais (JOSE et al., 2019; ROMEO; ZINZI, 2013). Para compreender esse comportamento óptico diferenciado dos pigmentos “frios” é fundamental a compreensão dos fenômenos ópticos envolvidos quando a luz solar interage com os mesmos, bem como a estrutura, microestrutura e demais propriedades (físicas, térmicas e químicas) desses materiais.

3.2 INTERAÇÃO DA LUZ COM OS SÓLIDOS

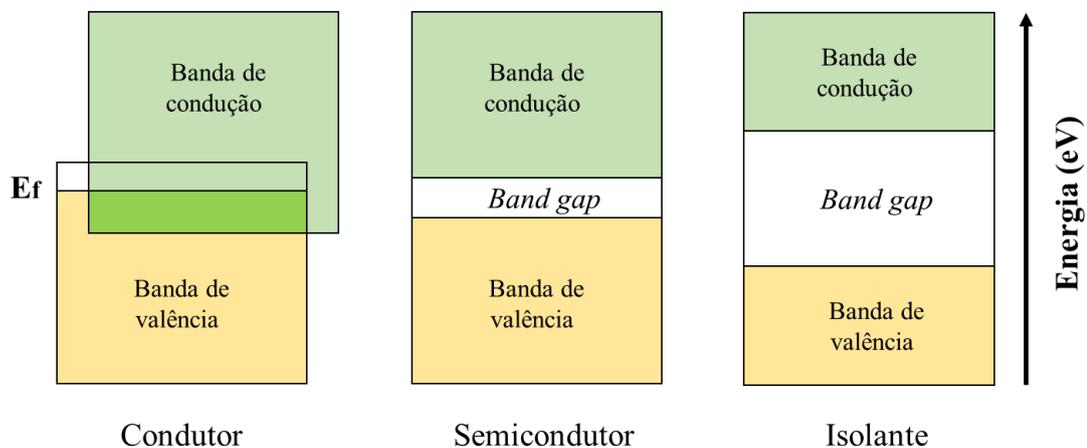
Quando a luz (natural ou artificial) propaga-se de um meio para o outro, por exemplo, do ar para uma substância sólida, podem ocorrer uma ou mais interações físicas ou fenômenos ópticos, parte da radiação pode ser *transmitida (T)*, *absorvida(A)* e/ou *refletida(R)* através do meio (BERNS, 2019; FANG et al., 2013). Para facilitar a descrição desses fenômenos ópticos que envolvem interações entre radiação eletromagnética e a matéria, considera-se a luz como fótons. No caso da transmissão, a luz consegue atravessar o objeto e quando não sofre grandes desvios, o objeto é visto como transparente. Essa transmitância também pode sofrer desvios, nesse caso vê-se o objeto como translúcido. No caso do material incolor, a luz é transmitida igualmente em todo espectro visível, podendo ter uma pequena fração refletida na superfície do objeto. Outro fenômeno óptico que pode ocorrer é a absorção

da luz. Esse fenômeno é responsável pela percepção das cores de um material. A nível atômico, a absorção do fóton pode ocorrer devido a estruturas de bandas presentes no material (figura 3). A absorção da radiação ocorre devido às transições de elétrons da banda de valência, para um estado vazio dentro da banda de condução quando a energia do fóton for maior do que a energia do *band gap* do material (BERNS, 2019; CALLISTER JR; RETHWISCH, 2018). Esse valor de energia pode ser calculado através da equação de Planck (equação 1):

$$Eg = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1)$$

onde Eg é a energia associada ao *band gap*, h é a constante de Planck ($4,135 \times 10^{-15}$ eV.s), c é a velocidade da luz (3×10^8 m.s⁻¹) e λ é o comprimento de onda (ISMAIL et al., 2011; SCHNEIDER et al., 2014).

Figura 3. Estruturas de bandas de elétrons possíveis em sólidos



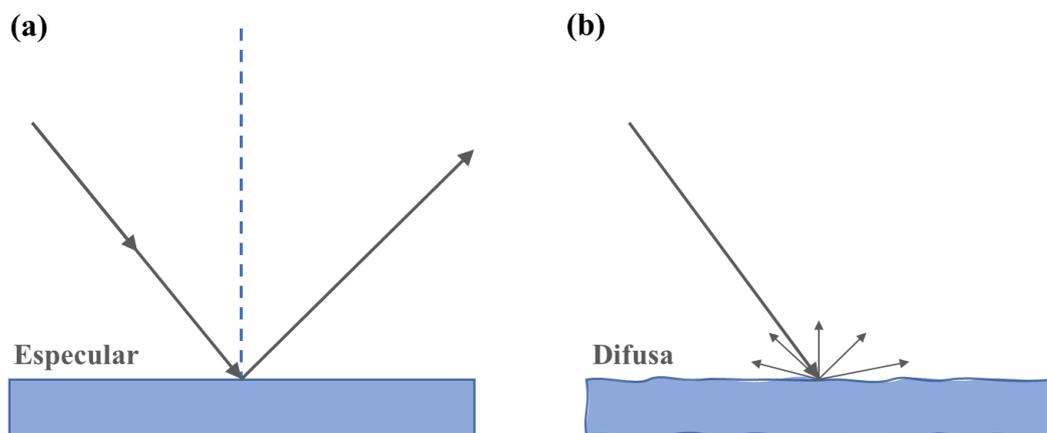
Fonte: Adaptado de Callister Jr; Rethwisch (2018).

Uma substância irá absorver luz na região do visível somente se houver transições eletrônicas com diferença de energia igual à energia de um fóton de luz visível, compreendida no intervalo de 1,8 a 3,1 eV. Nos materiais condutores, todas as frequências de luz visível são absorvidas. Isso é possível porque eles apresentam as bandas de valência e de condução sobrepostas, permitindo a movimentação dos elétrons a níveis eletrônicos incompletos. Materiais semicondutores podem ser opacos, transparentes ou coloridos. Quando a abertura de banda do material semicondutor estiver dentro do intervalo da região visível (1,8-3,1 eV), ele

apresentará uma cor, pois haverá absorção seletiva na região do visível; para o valor de *band gap* abaixo ou acima da região do visível o material poderá ser opaco ou transparente, respectivamente, mas outras características do material podem alterar essa percepção (estrutura cristalina, presença de poros, contornos de grãos). Já os materiais isolantes, quando com alto índice de pureza, não absorvem a luz no visível e, portanto, são percebidos como transparentes. No caso dos semicondutores com *band gap* entre 1,8-3,1 eV os comprimentos de onda do visível que não são absorvidos pelo material são refletidos ou transmitidos por este e, quando chegam ao olho humano estimulam as células fotossensíveis presentes na retina, proporcionando a percepção da cor. A cor percebida dependerá da combinação dos comprimentos de onda que fazem parte dessa interação: luz – material – observador (olho humano) (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2018; SCHABBACH, 2004).

A superfície de uma amostra atingida por um raio luminoso pode proporcionar dois tipos de reflexão que podem ocorrer ao mesmo tempo: a reflexão especular e a reflexão difusa, como mostrado na figura 4. A reflexão especular pode ser definida como a fração da luz que é refletida no mesmo ângulo de incidência da radiação. A quantidade de reflexão especular é dependente da topografia ou rugosidade da superfície. O brilho apresentado por alguns materiais é proporcionado pela reflexão especular, por isso, muitas vezes os procedimentos de medida de cor eliminam a componente especular. A reflexão difusa é dependente também da qualidade da superfície (rugosidade) e dos índices de refração e poder de absorção do material (SCHABBACH, 2004; SHACKELFORD, 2008).

Figura 4. Comportamento da reflexão da luz em função das características de superfície: (a) reflexão especular em uma superfície plana e; (b) reflexão difusa em uma superfície rugosa.



Fonte: Adaptado de Shackelford (2008).

Outro fenômeno que pode ocorrer quando a luz faz passagem de um meio para o outro é a refração, que é um desvio na trajetória da luz. A razão da velocidade da luz no vácuo pela velocidade da luz em um material (meio) é denominada índice de refração (η), e é definida pela equação (2)

$$\eta = \frac{c_0}{v} = \frac{c_0}{\lambda f} = \frac{1}{\lambda} \quad (2)$$

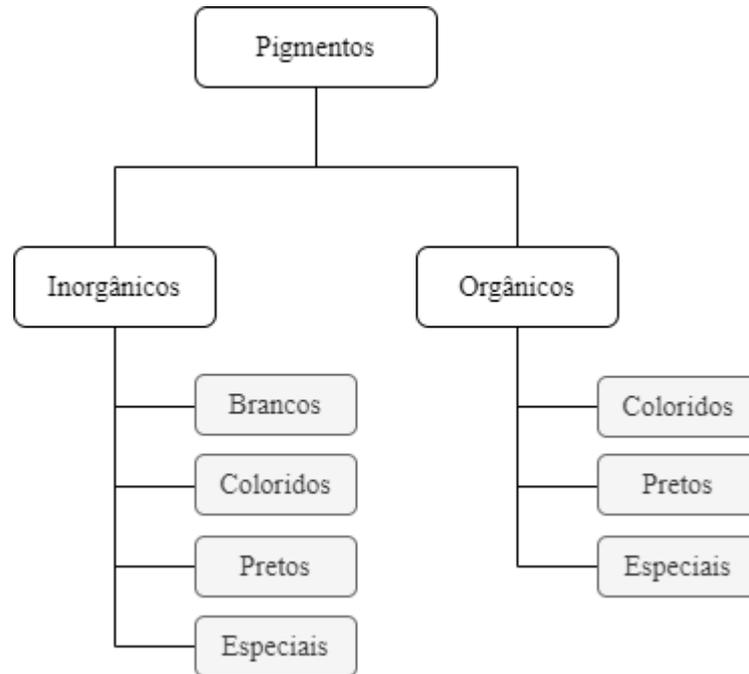
Onde c_0 é a velocidade da luz no vácuo e v é a velocidade da luz em um meio material, demonstrando que para um material existe uma relação direta do índice de refração com a frequência ou comprimento de onda da radiação (WALKER; HALLIDAY; RESNICK, 2014; YOUNG; FREEDMAN, 2016). O índice de refração não afeta somente a trajetória óptica que a luz realiza ao passar pelo material, mas também influencia a fração da luz incidente que é refletida na superfície. Quando se deseja o aumento da refletância difusa (refletância em que os raios não percorrem um só caminho, mas várias direções), materiais com índices de refração mais elevados podem ajudar, pois maiores índices provocam maior difusão ou espalhamento da luz e podem levar a maiores índices de refletância da radiação incidente. Tal efeito é observado nos pigmentos, como por exemplo, aqueles que apresentam maior índice de refração na região do infravermelho podem apresentar maior refletância nessa região (BOHREN; HUFFMAN 1983; KAUR, 2012). O índice de refração também tem relação direta com a capacidade de opacificação. Materiais com altos índices de refração são usados como agentes opacificantes, ou seja, devido ao espalhamento da luz reduzem o nível de transparência do meio no qual são dispersos (ASSIS; ALMEIDA, 2005). Os opacificantes são considerados pigmentos brancos, com alto poder de cobertura e, portanto, são materiais que apresentam índices de refração maiores do que o meio que serão dispersos, podendo também proporcionar alta refletância NIR.

O mesmo material pode ter aparência diferente dependendo da sua estrutura e microestrutura, em razão da reflexão interna e da refração da luz do feixe transmitido por ele. Tal efeito ocorre devido a diversos eventos de espalhamento no momento da interação da luz com o material, causados pela presença de contornos de grãos, pois tanto a reflexão quando a refração ocorrem nos contornos dos grãos, levando a um desvio do feixe incidente, devido à mudança do índice de refração nos grãos adjacentes que não apresentam a mesma orientação cristalográfica (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2018).

3.3 PIGMENTOS

Um pigmento é definido como um particulado sólido capaz de conferir cor ao meio ou substrato no qual é incorporado, de modo que seja insolúvel no meio e que não reaja química ou fisicamente com o mesmo (LEWIS, 1988). Eles diferem dos corantes pelo fato de que os corantes são solúveis no meio de aplicação perdendo as próprias características estruturais e cristalinas. A classificação dos pigmentos pode ser baseada em vários aspectos, mas a que é comumente utilizada refere-se à classificação entre pigmentos orgânicos e inorgânicos, com suas subdivisões como pode ser visualizado na figura 5 (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998; PFAFF, 2017). Os pigmentos inorgânicos são formados por estruturas cristalinas conhecidas, nas quais possuem a presença de elementos cromóforos em sua constituição (metais de transição e terras raras) e são mais estáveis à luz, clima, temperatura e a ataques químicos, o que possibilita o uso em materiais e produtos com etapas de processamento diversas. Pigmentos inorgânicos, em geral, têm preço inferior quando comparado aos pigmentos orgânicos, pois normalmente os pigmentos orgânicos precisam de matérias-primas mais caras e sínteses com vários estágios, o que eleva o preço dos mesmos no mercado. Pigmentos orgânicos são disponíveis em muitas cores e com tons muito brilhantes, com elevado poder de coloração, no entanto sua aplicação é mais limitada, pois em produtos que são processados a altas temperaturas e cuja constituição pode interagir quimicamente e fisicamente com o mesmo não podem ser usados (PFAFF, 2017).

Figura 5. Classificação dos pigmentos orgânicos e inorgânicos.



Fonte: Adaptado de Pfaff (2017).

Os espectros de absorção dos pigmentos coloridos podem ser muito diferentes, e dependem da absorção causada pela interação específica da luz visível com os elétrons de valência do material. O tipo de elemento, estado de oxidação, configuração eletrônica e rede cristalina determinam certas estruturas eletrônicas em um sólido, que podem causar transições de elétrons entre estados energéticos. Quando o *band gap* do pigmento estiver no intervalo espectral do visível, entre a fronteira do ultravioleta (UV) e o infravermelho (IR), essas transições causarão uma absorção seletiva de luz em diferentes intensidades produzindo a cor dos pigmentos coloridos (BUXBAUM; PFAFF, 2005).

As propriedades dos pigmentos que influenciam diretamente as características ópticas dos sistemas pigmentados são: o tamanho de partícula, a distribuição do tamanho de partícula, a forma da partícula, o índice de refração, o coeficiente de espalhamento e o coeficiente de absorção, tornando o processo de seleção das matérias-primas um dos mais importantes para a obtenção de pigmentos inorgânicos de alta qualidade (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998; BUXBAUM; PFAFF, 2005; CASQUEIRA; SANTOS, 2008). Ao escolher pigmentos para uma finalidade específica, numerosos fatores devem ser levados em consideração, como por exemplo, a estabilidade química imposta pelo processo industrial. Os pigmentos usados para coloração em larga escala de suporte cerâmico ou engobe, por exemplo, devem ser estáveis a uma temperatura de queima de 1200 a 1300 °C, já

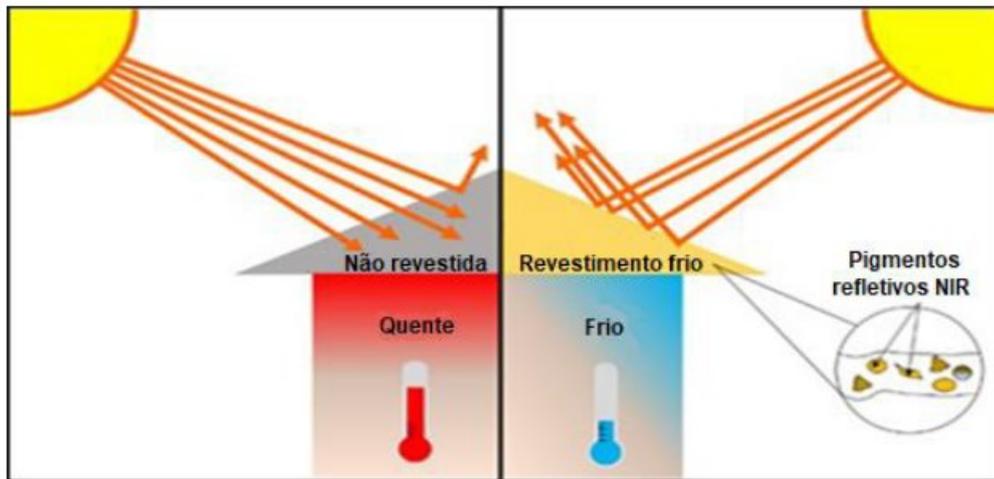
o pigmento utilizado em esmaltes deve ser estável na temperatura de queima do mesmo (1000 a 1200°C), bem como ser resistente à corrosão promovida pelos fundentes presentes na composição (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998)

Atualmente os pigmentos contam com uma ampla variedade de aplicações, sendo as mais importantes: revestimentos, tintas, plásticos, tintas de impressão, formulações cosméticas e materiais de construção. A maior disponibilidade de pigmentos sintéticos se deu pelo desenvolvimento de sistemas de aplicação adequados, os quais passam por melhorias e adaptações constantes. Por exemplo, o desenvolvimento de materiais poliméricos no século XX, abriu um leque de aplicações para pigmentos inorgânicos e orgânicos. A produção e o consumo mundial de pigmentos no ano de 2015 podem ser estimados em cerca de 10 milhões de toneladas e o segmento mais importante, com mais de 45% desse valor, é o de tintas e revestimento. (PFAFF, 2017)

3.3.1 Pigmentos inorgânicos “frios”

Como já mencionado anteriormente, pouco mais da metade do espectro solar advém de radiações no infravermelho próximo (NIR), desta forma, os pigmentos refletivos no infravermelho próximo, conhecidos também como pigmentos “frios”, apresentam propriedades refletivas da radiação incidente e podem permanecer frios mesmo mediante calor externo. Já há no mercado pigmentos refletivos no infravermelho próximo, são os pigmentos inorgânicos complexos coloridos (Complex Inorganic Color Pigments (CICPs)), ou seja, misturas de óxidos que tem a capacidade de refletir a radiação dos comprimentos de onda da região NIR, além de refletir ou absorver seletivamente a luz no espectro visível (FANG et al., 2013; MALSHE; BENDIGANAVALE, 2008). Desta forma, quando uma camada ou superfície que contém pigmentos refletivos no infravermelho interage com a radiação solar, ela absorve na parte visível do espectro solar, possuindo uma cor específica, mas reflete grande parte do infravermelho próximo, tendo uma refletância solar global maior em comparação a uma superfície colorida tradicionalmente (SANTAMOURIS; SYNNEFA; KARLESSI, 2011). O comportamento de uma superfície ou revestimento que contém pigmentos “frios” é apresentado na figura 6.

Figura 6. Ilustração do efeito térmico causado pela presença de pigmentos “frios” em revestimentos de cobertura, devido à alta refletância NIR.



Fonte: Adaptado de Rosati; Fedel; Rossi (2020).

Estes pigmentos inorgânicos “frios” são altamente estáveis e quimicamente inertes. Eles podem suportar os ambientes quimicamente agressivos e ainda reter sua cor. Não desaparecem na presença de ozônio, chuva ácida ou outros poluentes atmosféricos em áreas industriais. Além de possuir cores esteticamente agradáveis, apresentam facilidade de manuseio por serem mais frios ao toque, apresentam maior durabilidade e menor degradação térmica. Por causa dessas propriedades, esses pigmentos duram até 30 anos em paredes externas (MALSHE; BENDIGANAVALLE, 2008). Um benefício térmico significativo pode ser alcançado substituindo materiais de cor escura por materiais da mesma cor, incluindo pigmentos refletivos NIR. Synnefa, Santamouris, Apostolakis (2007) mediram as diferenças de temperatura entre 10 protótipos de revestimentos coloridos produzidos usando pigmentos inorgânicos reflexivos no infravermelho próximo e um aglutinante à base de acrílico e 10 revestimentos pigmentados com pigmentos convencionais da mesma cor, no período de agosto a dezembro na cidade de Atenas na Grécia. A diferença máxima de temperatura observada foi de 10,2°C para as condições de verão (correspondendo a uma diferença na refletância solar de 0,22). Durante o inverno, essa diferença de temperatura entre os revestimentos coloridos frios e tradicionais diminuiu para menos de 1°C, o que é desejável para evitar qualquer penalidade de aquecimento.

Os pigmentos “frios” têm sido utilizados em revestimentos de telhados, cimento, concreto, pavimentações, aplicação automotiva, além de serem usados em madeira, polímeros, tecidos e papel para reduzir riscos de incêndio (FANG et al., 2013). No entanto, nos tradicionais pigmentos inorgânicos refletivos no infravermelho próximo (NIR) é comum a

presença de metais tóxicos, como por exemplo, chumbo, cobalto, cromo, cádmio, antimônio etc. Quando o teor de metais pesados ultrapassa um determinado nível, isso representa uma séria ameaça ao meio ambiente e à saúde humana, levando muitos países a restringir ou mesmo proibir o uso desses pigmentos (DE LA LUZ et al., 2013; HUANG et al., 2017; JOSE et al., 2018).

Existem poucas alternativas aos pigmentos inorgânicos tradicionais para a coloração em massa de materiais como vidros, esmaltes e corpos cerâmicos. Há uma grande demanda por pigmentos inorgânicos isentos de elementos tóxicos para aplicações em revestimentos decorativos e protetores (JOSE et al., 2019). Os elementos de terras raras são considerados uma opção ambientalmente segura para o desenvolvimento dos pigmentos inorgânicos refletivos NIR devido à excelente estabilidade química e térmica, baixa toxicidade, além de propiciar o surgimento de propriedades ópticas e magnéticas únicas (CHEN et al., 2018; JOVANIĆ et al., 2018).

Huang et al. (2017) obtiveram pigmentos não tóxicos através da dopagem de praseodímio (Pr^{4+}) e térbio (Tb^{4+}) em $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ pelo método de sol-gel. Os resultados mostraram uma diminuição no *band gap* de 3,34 eV para 2,37 eV na dopagem com praseodímio e 2,24 eV quando efetuada a dopagem com térbio. Esses pigmentos apresentam boa estabilidade química em testes ácidos e bons resultados para refletância solar NIR (>72,47%) no intervalo de 700 e 2500 nm. Já no estudo de Raj et al. (2019) pigmentos refletivos no infravermelho próximo com cores variando de amarelo a vermelho foram produzidos utilizando Bi_2CeO_7 , substituindo as posições A e B por íons de terras raras (Térbio e Ítrio) através da reação no estado sólido. Foram obtidas as refletâncias solares de infravermelho próximo de 93% e 88% para os pigmentos amarelos $\text{Bi}_{0.5}\text{Y}_{1.5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ e vermelhos $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1.5}\text{Tb}_{0.5}\text{O}_7$, respectivamente. Muitos estudos nessa área estão demonstrando que as terras raras são, de fato, uma alternativa para a substituição dos elementos cromóforos com alto grau de toxicidade nos pigmentos com refletância solar no infravermelho próximo (CHEN et al., 2018; HUANG et al., 2017; RAJ et al., 2019; YUAN et al., 2018).

Os óxidos do tipo perovskita são tradicionalmente preparados através da reação em estado sólido de óxidos únicos à alta temperatura ou por ativação mecânica a temperaturas mais baixas, entretanto, os métodos químicos úmidos estão recebendo maior atenção (SILVA, 2011). Em Yuan et al. (2018), um novo pigmento não tóxico de refletância no infravermelho próximo baseado em BiFeO_3 dopado com La^{3+} foi obtido pela rota sol-gel. A dopagem de La^{3+} na ferrita de bismuto (BFO) provocou uma diminuição no *band gap* de 2.24 eV para 2.03

eV. Os pigmentos na forma de pó exibiram maior refletância solar ($R^* > 53,1\%$), no infravermelho próximo (NIR) do que o pigmento convencional, além de possuírem boa estabilidade térmica e química, tornando possível sua aplicação em telhas ou materiais de cobertura.

3.4 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE PIGMENTOS

Vários métodos químicos foram desenvolvidos para possibilitar a obtenção de pigmentos cujas propriedades (cor, tamanho, morfologia das partículas, resistência a ácidos, aos álcalis, a abrasivos etc.) variam de acordo com a rota de síntese selecionada. As principais abordagens discutidas na literatura são relacionadas aos métodos de reação no estado sólido, precipitação, sol-gel, combustão e método Pechini (CASQUEIA; SANTOS, 2008). As rotas de reação no estado sólido e sol-gel utilizadas nesse trabalho serão detalhadas nos tópicos subsequentes.

3.4.1 Síntese por reação no estado sólido

A síntese dos pós por reação no estado sólido, conhecida também como método cerâmico convencional, baseia-se na mistura de óxidos e/ou carbonatos seguida de um tratamento térmico, geralmente em temperaturas elevadas. É um processo simples, relativamente barato e é o método mais utilizado industrialmente (CASQUEIRA; SANTOS, 2008; SEGAL, 1997).

Os materiais precursores são inicialmente misturados e homogeneizados, essa mistura pode ser realizada a seco ou a úmido em um moinho de bolas (RIBEIRO et al., 2001). Ainda nesse processo, a mistura pode ou não ser consolidada em um corpo verde através da prensagem a seco ou a semisseco do pó em uma matriz ou da mistura do pó com água ou polímeros orgânicos (CALLISTER JR; RETWISCH, 2018; RAHAMAN, 2003; SOUSA 2018).

A calcinação é realizada após a etapa de mistura e consiste no processo em que ocorrem as reações no estado sólido que originarão os pigmentos. Cada pigmento tem um ciclo de calcinação específico. O produto é introduzido no forno dentro de cadinhos refratários, sendo o mais hermético possível para evitar a entrada de gases nocivos à reação. Os fornos normalmente utilizados são intermitentes ou contínuos, com temperaturas máximas entre 700-1400°C (MILANEZ, 2003). As condições ideais utilizadas na calcinação devem ser

determinadas para cada processo. Impurezas ou dopagem podem diminuir ou aumentar a temperatura e o tempo de calcinação. Eles podem ter um efeito específico em cada pigmento e sua influência deve ser determinada experimentalmente, podendo ser decisivos para a formação de uma fase específica. A atmosfera do forno é outro parâmetro que, além da temperatura e do tempo, influencia as reações em altas temperaturas (PFAFF, 2017).

Os pigmentos obtidos por reação no estado sólido, após a calcinação, podem ser produtos sinterizados, aglomerados ou semifundidos. Para a sua aplicação é necessário reduzir o tamanho dos agregados e aglomerados a partículas com tamanho médio entre 1-10 μm (MILANEZ, 2003; ZASSO, 1997). Caso o produto calcinado tenha sido prensado, deve-se proceder com a etapa de cominuição, que consiste na redução do tamanho das partículas fazendo o uso de forças mecânicas, normalmente envolvendo operações como britagem e moagem. A caracterização do material obtido é feita após todos esses processos, as análises que são utilizadas dependem da aplicação do produto final (CALLISTER JR; RETWISCH, 2018; RAHAMAN, 2003). A reação no estado sólido é um método tradicional de interdifusão das partículas sólidas, gerando o produto por um mecanismo de difusão-nucleação nas interfaces, sua simplicidade e baixo custo são as principais vantagens relacionadas a esse método (MILANEZ, 2003).

Embora a rota por reação no estado sólido ainda seja o método mais utilizado industrialmente para a obtenção de pigmentos inorgânicos, ela apresenta algumas desvantagens como: dificuldade de alcançar velocidades adequadas, devido à cinética das etapas envolvidas serem lentas, os processos que se completam são composicional e micro estruturalmente heterogêneos, a necessidade de moagem dos produtos devido ao elevado tamanho de partículas quando comparado a outros métodos, elevadas temperaturas de calcinação e a necessidade de lavagem dos produtos em alguns casos (para a eliminação de íons que não reagiram) (CASQUEIRA; SANTOS, 2008; MILANEZ 2003).

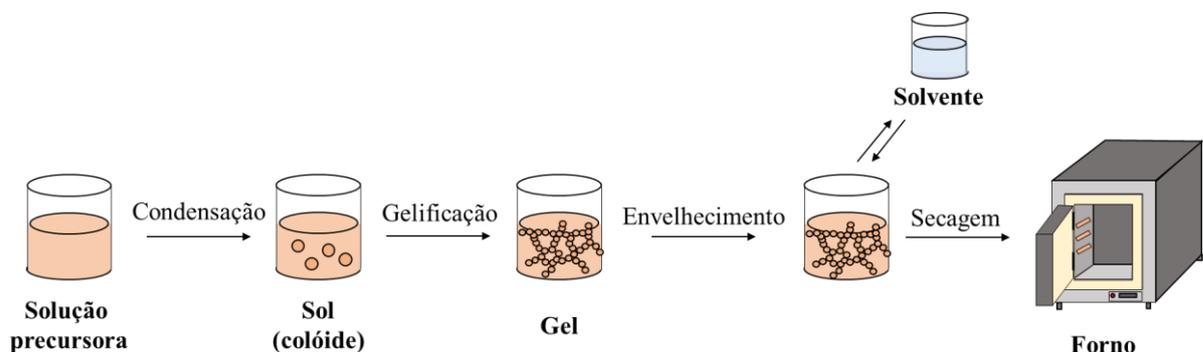
3.4.2 Síntese sol-gel

A obtenção de novos materiais através da formação de um gel é conhecida desde o século XIX devido aos trabalhos como o de Ebelmen (1846), que sintetizou o primeiro alcóxido metálico a partir de SiCl_4 e álcool (tetraetil ortosilicato), o estudo de Graham (1864), que mostrou que a água presente nos géis de sílica poderia ser trocada por solventes orgânicos e o estudo de Kistler (1932) que inventou a etapa de secagem supercrítica para a produção de

aerogéis com o objetivo de demonstrar e estudar a existência do esqueleto sólido do gel (BRINKER; SCHERER, 1990; KISTLER, 1932). Este método envolve a transição do sol, que é uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, para o gel, que consiste na aglomeração das partículas formando uma estrutura rígida e interconectada, que abrange o volume do meio líquido. Essas partículas coloidais, das quais o sistema é composto, tendem a se ligar formando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais, também conhecidas como microgel. Essa rede sólida cresce e ocupa cerca da metade do volume total, com a viscosidade tendendo ao infinito, o sistema atinge o ponto de gel. Durante esta transição, dois fatores são fundamentais: o movimento browniano, definido como a colisão das partículas suspensas dentro de um líquido devido à movimentação aleatória das mesmas, ou por forças de curto alcance, como interações de van der Waals e a presença de cargas superficiais (BRINKER; SCHERER, 1990).

Os materiais que podem ser obtidos através desse processo podem ser amorfos ou cristalinos, dependendo dos precursores utilizados, das etapas de fabricação e do tratamento térmico ao qual o material é submetido (KLEIN, 2017). A química por trás desse processo é muito complexa devido ao imenso número de variáveis existentes, como por exemplo, o número de precursores possíveis, a quantidade de composições existentes e o número de parâmetros de reação dentro das diferentes etapas da síntese (SCHMIDT, 1988). Entretanto, é possível simplificar o método sol-gel em algumas principais etapas: reações químicas de hidrólise e policondensação, gelificação, envelhecimento, secagem e calcinação, como pode ser visto na figura 7.

Figura 7. Etapas envolvidas na síntese sol-gel.

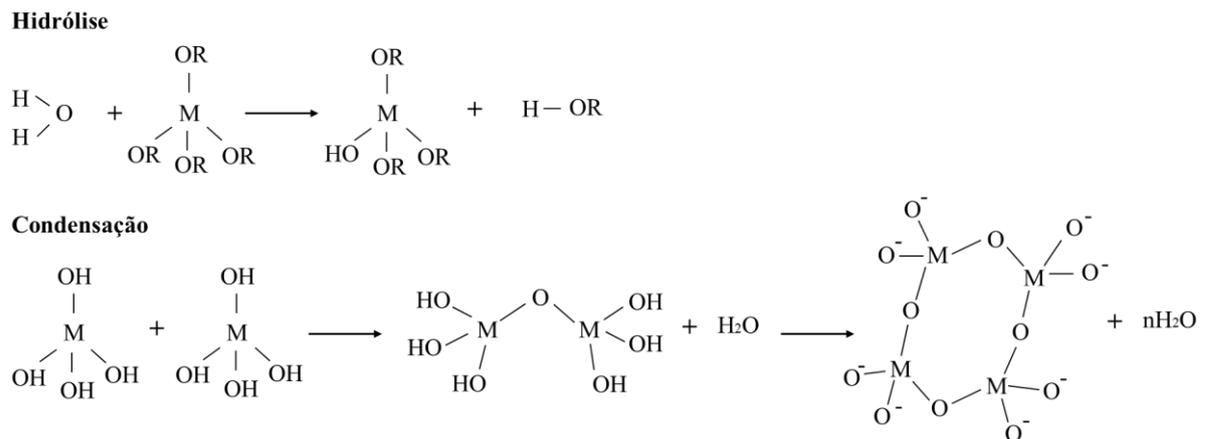


Fonte: Autora (2021).

Os precursores comumente usados no processo sol-gel são os alcóxidos metálicos, porém não são os únicos, os sais inorgânicos como nitratos, cloretos, acetilacetatos e

acetatos também podem ser utilizados (GUGLELMI; CARTURAN, 1988). A primeira etapa do processo consiste na hidrólise e condensação, que ocorrem simultaneamente no sistema, e iniciam-se a partir da reação do precursor (M-OR), com o solvente no qual está solubilizado, originando uma nova molécula (M-OH). Posteriormente, as duas moléculas (M-OH e M-OR) reagem entre si formando uma única molécula (M-O-M), liberando moléculas menores durante o processo, como por exemplo a de água (H₂O). A reação de condensação ocorre até sobraarem apenas ligações M-O-M, formando uma rede tridimensional de um óxido metálico. A representação dessas reações pode ser vista na figura 8. Existem diversos fatores que podem influenciar a cinética das reações de hidrólise e condensação, dentre as variáveis que mais importam estão: a temperatura, natureza do precursor e solvente, e a concentração de catalisadores (ácido, base) usados (BRINKER; SCHERER, 1990; HENCH; WEST, 1990).

Figura 8. Reações de hidrólise e condensação que ocorrem na síntese sol-gel.



Fonte: Adaptado de Bernardes (2019).

A gelificação se estabelece conforme as reações de hidrólise e condensação ocorrem; devido às das forças capilares exercidas pelo líquido e ao aumento da viscosidade o solvente se une ao gel, formando uma rede tridimensional. Mesmo após a formação do gel, ainda há a presença do solvente e de partículas sol, as quais continuam a reagir entre si por meio das reações citadas anteriormente (hidrólise e condensação). Esse fato torna a etapa de envelhecimento importante, pois a estrutura do gel ainda pode mudar consideravelmente com o tempo, temperatura e solvente utilizado. Essa etapa consiste na purificação do gel através da total imersão do mesmo em um solvente puro, o qual é trocado algumas vezes por um período que pode durar de horas a dias. Essa troca é diretamente responsável pela difusão das

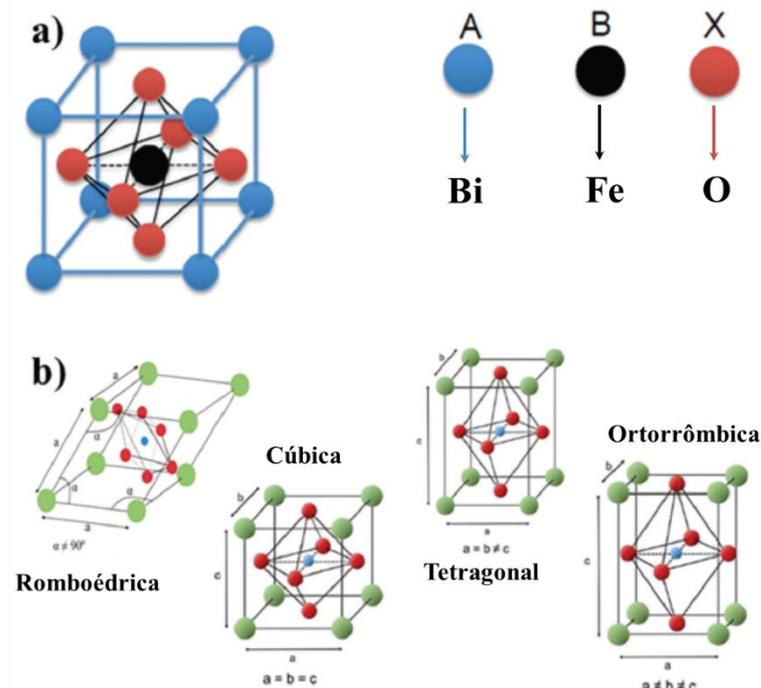
impurezas que permaneceram das reações anteriores. A remoção do líquido que ainda está presente nos poros do gel se dá durante a etapa de secagem, que pode ser realizada pela evaporação à temperatura ambiente ou pela secagem supercrítica. Quando o solvente evapora a temperatura e pressão ambientes, as forças capilares fazem com que o tamanho dos poros diminua, levando a um colapso da estrutura, dando origem a um xerogel. Quando o gel é submetido à secagem supercrítica e sua temperatura e pressão são elevadas acima do ponto crítico do solvente, a tensão superficial do líquido é removida e a estrutura do gel preservada, formando um aerogel (BRINKER; SCHERER, 1990; HENCH; WEST, 1990).

Existem inúmeras vantagens e motivações para a utilização do método sol-gel, como por exemplo, obter materiais homogêneos e com elevada pureza, exigência de baixa temperatura de preparação em comparação com os métodos tradicionais, controle efetivo do tamanho das partículas, da morfologia, do diâmetro de poros e da cristalinidade do produto formado (HENCH; WEST, 1990; SCHMIDT, 1988). O alto custo dos precursores, o encolhimento associado ao processo de gelificação e secagem dos géis, a eventual presença residual de hidroxilas e grupos orgânicos e a dificuldade de reprodutibilidade são consideradas as principais desvantagens associadas a esse método de síntese (MACKENZIE, 1988).

3.5 FERRITA DE BISMUTO (BFO) E OBTENÇÃO DE PIGMENTOS

A ferrita de bismuto (BiFeO_3), também denominada BFO, é um dos materiais cerâmicos mais investigados devido as suas características multiferróicas presentes em temperaturas acima da temperatura ambiente, que proporcionam comportamento ferroelétrico e antiferromagnético. Possui uma estrutura perovskita (ABO_3) distorcida na direção [111] romboédrica com grupo espacial $R3c$, onde o sítio A é ocupado por Bi^{+3} e o sítio B por Fe^{+3} (CATALAN; SCOTT, 2009), figura 9. A distorção na rede é o que concede ao material a natureza multiferróica, no entanto a BFO também apresenta propriedades ópticas interessantes, devido ao seu *band gap* mais estreito (2,0 - 2,8 eV) ela pode ser utilizada em fotocatalisadores de radiação UV e luz visível (VANGA; MANGALARAJA; ASHOK, 2015).

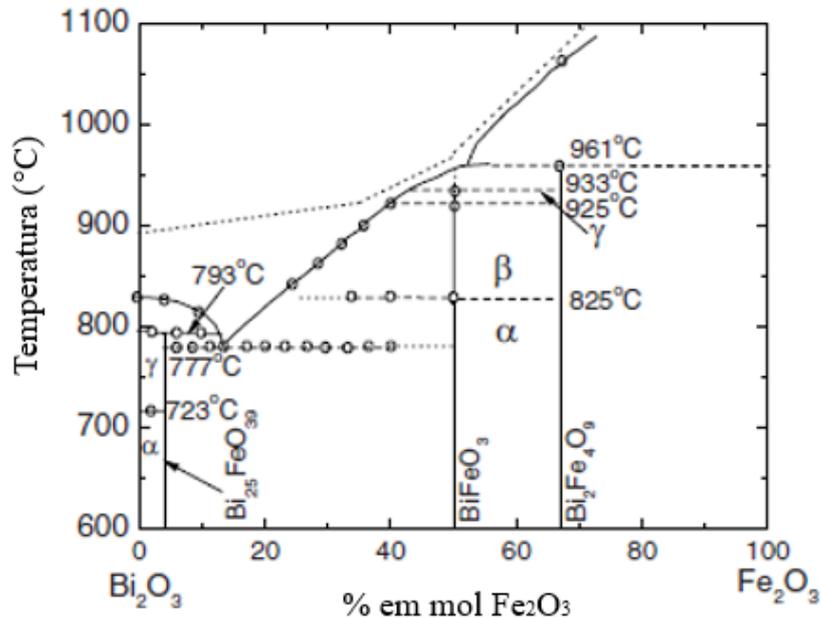
Figura 9. (a) Imagem representativa da perovskita composta por uma estrutura tridimensional do octaedro BX_6 , onde para ferrita de bismuto tem-se: $A=Bi$, $B=Fe$ e $X=O$; (b) Imagem representativa da distorção do octaedro BX_6 da perovskita e as estruturas cristalinas passíveis para a fórmula geral da perovskita ABX_3 .



Fonte: Adaptado de Mayrincka; Fonseca; Schiavona (2020).

O sistema de formação da ferrita de bismuto é complexo, devido a este fato, os materiais baseados em BFO podem apresentar fases parasitárias, que tendem a se nuclear nos contornos de grão. O diagrama de fases do sistema Fe_2O_3 - Bi_2O_3 foi inicialmente descrito por Speranskaya et al. (1965) e posteriormente aprofundado por Palai et al. (2008), figura 10, este último responsável por identificar as fases secundárias, comumente conhecidas na literatura como $Bi_2Fe_4O_9$ e $Bi_{25}FeO_{39}$. Não há um consenso sobre uma única causa para a formação das fases parasitárias, porém são normalmente associadas à existência de impurezas (VALANT; AXELSSON; ALFORD, 2007), a metaestabilidade da ferrita de bismuto (MOROZOV; LOMANOVA GUSAROV, 2003), e a evaporação do óxido de bismuto (Bi_2O_3) (CATALAN; SCOTT, 2009).

Figura 10. Diagrama de fases do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$.



Fonte: Adaptado de Palai (2008).

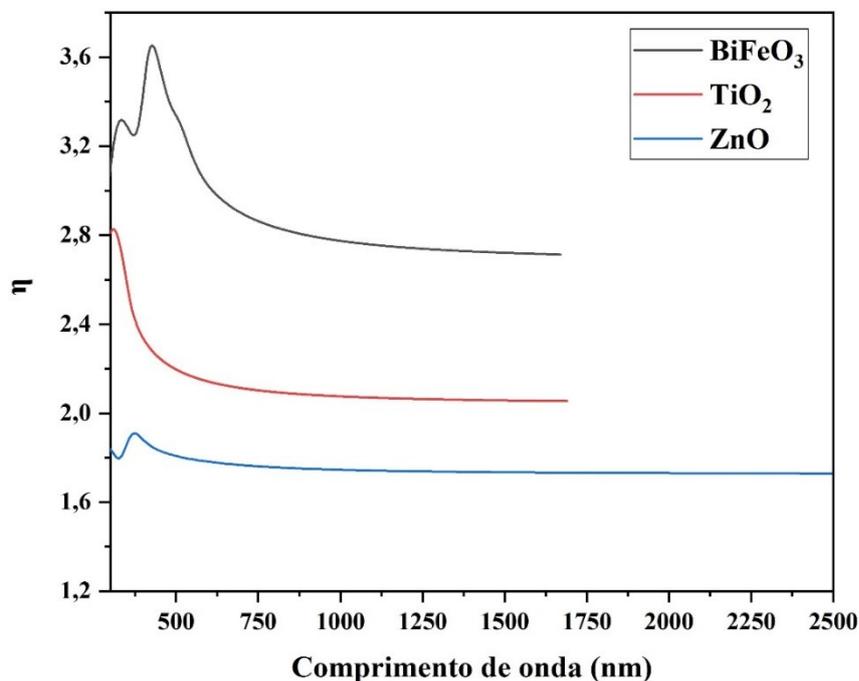
A influência das impurezas foi descrita por Valant; Axelsson; Alford (2007), indica que o íon de impureza pode atuar no sistema de quatro maneiras: interagindo, com a BFO, com a fase rica em bismuto ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$), com a fase pobre em bismuto ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) ou não ter nenhuma interação com o sistema. De acordo com a regra de fases de Gibbs, o acréscimo de uma fase iria de forma efetiva aumentar o número de variáveis independentes do sistema, demonstrando que impurezas adicionadas em quantidades muito pequenas (<1% em peso), podem resultar em uma expressiva quantidade de fases secundárias. Isso foi confirmado experimentalmente através da adição de 0,1 e 0,5% em peso de sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e titânia (TiO_2) a uma mistura estequiométrica de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que após o recozimento detectou-se facilmente grandes quantidades das fases secundárias $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

A dopagem é um tópico importante a ser considerado para a relação entre impurezas e BiFeO_3 . Por exemplo, a utilização de óxidos como SiO_2 , ZnO , PbO , MnO que podem reagir com o Bi_2O_3 ou até mesmo ser incorporados às fases parasitárias ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ e/ou $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) estabilizando as mesmas e fazendo com que haja uma degradação da fase pura de BFO, diminuindo as propriedades esperadas com a dopagem (ROJAC et al., 2014). Outro aspecto a ser levado em consideração é a incompatibilidade química entre a ferrita de bismuto e os substratos (comumente feitos de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3)), que ficam em contato direto durante a calcinação/sinterização. A reação que ocorre na região de interface foi

demonstrada por Rojac et al. (2014), coincidindo com a formação de grandes quantidades de fases secundárias. Neste caso a decomposição da BFO foi desencadeada no contato com o Al_2O_3 e não pode ser explicada considerando a instabilidade termodinâmica intrínseca da BFO.

Ainda em relação às propriedades inerentes investigadas da ferrita de bismuto, é imprescindível fazer considerações sobre o seu índice de refração. Um fator importante a se considerar é que o bismuto em seu estado puro já possui valores significativos de índice de refração na região do infravermelho. Mesmo inserido à estrutura da ferrita de bismuto, essa característica permanece e tem elevada importância para o desenvolvimento de um pigmento com alta refletância no infravermelho. Kumar et al. (2008) verificaram que a BFO apresenta valores de índice de refração elevados na região do infravermelho próximo (700-2500 nm) quando comparados a outros materiais utilizados como opacificantes (figura 11) como, por exemplo, o dióxido de titânio e o óxido de zinco que proporcionam alta refletância solar quando utilizados (AGUILAR et al., 2019; SARKAR et al., 2019).

Figura 11. Comparação entre os índices de refração da ferrita de bismuto (BiFeO_3), TiO_2 e ZnO .



Fonte: Adaptado de Kumar et al. (2008); Aguilar et al. (2019) e Sarkar et al. (2019).

A literatura explora uma série de rotas para obtenção da ferrita de bismuto monofásica, como: reação no estado sólido (SHARMA et al., 2014), sol-gel (YUAN et al.,

2018), precipitação/coprecipitação (CATALAN; SCOTT, 2009), moagem em alta energia (SZAFRANIAK et al., 2007), entre outras, mas mesmo com métodos diferentes é possível constatar o aparecimento das fases parasitárias. O controle do processo de obtenção da BFO é muito importante, porque pode influenciar diretamente nas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas. Há indícios que processos que contam com uma baixa temperatura de sinterização, como sol-gel e o método Pechini, produzem uma ferrita de bismuto mais pura e homogênea (FERRI et al., 2008).

3.5.1 Dopagem da Ferrita de Bismuto

A maneira mais utilizada para melhorar as propriedades da ferrita de bismuto (BiFeO_3) é através da sua dopagem, pois ocorre a substituição de íons diferentes na sua estrutura perovskita (ABO_3) tanto nos sítios A como nos sítios B, onde estão os íons de Bi^{+3} e Fe^{+3} respectivamente. Em uma estrutura perovskita normal os sítios A são preenchidos com íons de terras raras trivalentes ou íons alcalinos-terrosos divalentes, mas isso não acontece com a BiFeO_3 , cujo íon de bismuto (Bi^{+3}) encontra-se preenchendo este espaço, já o sítio B é ocupado por íons de metais de transição. A introdução de átomos nos sítios A, B ou em ambos os locais como dopantes, tem efeito positivo nas propriedades multiferróicas e ópticas da ferrita de bismuto (YANG et al., 2012).

Os elementos de terras raras contam com propriedades magnéticas, luminescentes e eletroquímicas únicas, se tornando importantes opções de elementos para dopagem (PONRAJ; VINITHA; DANIEL, 2017). Estudos mostram que a dopagem com terras raras desempenha um importante papel na eliminação das fases secundárias, influenciando as propriedades ferroelétricas, ferromagnéticas e ópticas da ferrita de bismuto (JIANG; NAN; SHEN, 2006; JOSE et al., 2018; REDDY et al., 2018; SHARMA et al., 2014). A eliminação das fases parasitárias fazendo a dopagem com lantânio da BFO foi observada por Le Bras et al. (2009) e Reddy et al. (2018) que constataram, também a mudança da simetria da rede de romboédrica ($R3c$) da perovskita para ortorrômbica ($C222$) e ortorrômbica ($Pnma$), respectivamente. Esse comportamento também foi observado para dopantes diferentes como neodímio (Nd), gadolínio (Gd) e disprósio (Dy) (CHEN et al., 2015; GUO et al., 2010; SAKAR et al., 2015). Além disso, a dopagem com 15% em mol de lantânio resultou em um fotocatalisador 3,4 vezes mais eficiente para degradação de fenol sob irradiação de luz visível (MENG et al., 2016). Isso também foi relatado por Kaur; Yadav; Uniyal (2015), cuja dopagem com lantânio influenciou o comportamento dielétrico e fotocatalítico da BFO.

Os efeitos da co-dopagem também são expressivos para melhora das propriedades da BFO. Por exemplo, amostras de BiFeO_3 co-dopadas com lantânio (La^{3+}) e selênio (Se^{4+}) exibiram um potencial de absorção melhorado na região da luz visível, com seu *band gap* podendo ser ajustado de 2,06 eV a 1,94 eV, o que proporciona alta atividade fotocatalítica sob iluminação de diferentes comprimentos de onda de luz (IRFAN et al., 2017). Os metais de transição se mostram potencialmente úteis como agentes dopantes quando substituem o ferro (Fe^{3+}). Há relatos de bons resultados nas propriedades dielétricas e principalmente magnéticas com a dopagem com níquel (BETANCOURT-CANTERA et al., 2018; SHARMA et al., 2016).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesse trabalho duas diferentes rotas de síntese foram efetuadas para a obtenção da ferrita de bismuto (BiFeO_3). Portanto o procedimento experimental será apresentado de forma a detalhar essas duas etapas específicas.

4.1 SÍNTESE E DOPAGEM DA BFO VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

4.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para síntese da ferrita de bismuto pura e dopada com lantânio via reação no estado sólido foram: óxido de bismuto III (Bi_2O_3) (98%) do produtor Dinâmica, óxido de ferro III (Fe_2O_3) (97%) e óxido de lantânio III (La_2O_3) (99,9%) ambos do produtor Êxodo. Todos os reagentes foram utilizados conforme recebidos, sem purificação ou tratamento prévio.

4.1.2 Definição das composições para obtenção da Ferrita de Bismuto

A síntese da ferrita de bismuto (BiFeO_3) pela reação no estado sólido (rota cerâmica), foi realizada em parceria com o Laboratório de Valorização de Resíduos (LabValora) do Instituto de Engenharia e Tecnologia (IDT) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC). Os pós de BiFeO_3 foram sintetizados de acordo com a mistura dos óxidos precursores apresentados pela reação 1.



Baseando-se no diagrama de fase da ferrita de bismuto, apresentado anteriormente (figura 10), optou-se pela formulação de três misturas com as seguintes razões estequiométricas de óxido de bismuto e óxido de ferro: (60/40), (50/50) e (40/60) % mol. Foram estudadas essas três composições para avaliar qual delas minimizaria a formação das fases parasitárias ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$). Primeiramente, foi efetuado um estudo preliminar mediante uso de um equipamento de calorimetria exploratória diferencial (DSC/TG) (Netzsch, STS 449 F3 Júpiter) para determinar as melhores condições para a calcinação das misturas (temperatura, taxa de aquecimento e atmosfera do forno). Os ensaios foram realizados até 900 °C variando a taxa de aquecimento (10°C/min e 40 °C/min) com atmosferas de ar sintético e nitrogênio e com um fluxo de ar de 100 ml.min.

4.1.3 Etapas envolvidas na síntese da BiFeO_3 via reação no estado sólido

Após esse estudo preliminar, prosseguiu-se então, com a preparação de pastilhas das três misturas dos óxidos precursores propostos. As proporções em massa (g) dos óxidos para a obtenção de 10 gramas de BiFeO_3 estão demonstradas na tabela 1.

Tabela 1. Composições avaliadas para a síntese da BiFeO_3 via reação no estado sólido.

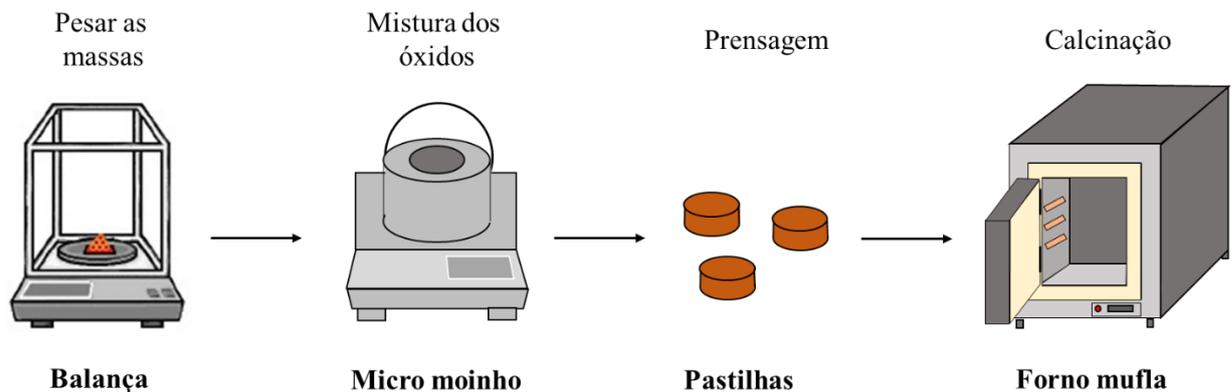
Composição (% mol)	Massa (gramas)	
	Óxido de bismuto (Bi_2O_3)	Óxido de Ferro (Fe_2O_3)
60/40	8,14	1,85
50/50	7,44	2,55
40/60	6,60	3,39

Fonte: Autora (2021).

Para a preparação das pastilhas das três composições propostas para a obtenção da ferrita de bismuto pura, os óxidos precursores foram pesados, conforme a tabela 1, e reunidos em um micro moinho com bolas de ágata (Fritsch, Analysette 3 Spartan), onde a mistura foi homogeneizada por aproximadamente 15 minutos. Este procedimento é de suma importância para minimizar possíveis zonas de concentração de somente um composto. A mistura final, que possui uma cor terrosa, foi prensada na forma de pastilhas usando uma prensa hidráulica

de laboratório (Nannetti, Press EA), a força utilizada na compressão para a produção das mesmas foi de 45MPa. As pastilhas com formato cilíndrico de diâmetro de 20 mm e altura média de 5 mm foram encaminhadas para um forno mufla inicialmente à temperatura ambiente, que foi aquecido até 850°C, usando duas taxas de aquecimento diferentes: 10°C/min e 40 °C/min, com a atmosfera de oxigênio, sem patamar de queima e resfriando até a temperatura ambiente dentro do forno. A temperatura de calcinação foi definida baseada em estudos que obtiveram a ferrita de bismuto a partir da mistura dos óxidos precursores, estudos estes que mantiveram a temperatura de calcinação entre 700-900°C, mas também, a partir dos resultados apresentados na calorimetria exploratória diferencial, que corroboraram os estudos supracitados (GARCÍA et al., 2017; MOROZOV; LOMANOVA; GUSAROV, 2003; VALANT; AXELSSON; ALFORD, 2007). Na figura 12 são apresentadas as etapas executadas na síntese da ferrita de bismuto por reação no estado sólido.

Figura 12. Etapas da síntese de reação no estado sólido.



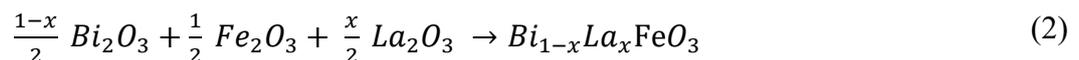
Fonte: Adaptado de Sousa (2018).

De forma geral as três composições apresentaram uma sinterização uniforme nas duas taxas de aquecimento que foram submetidas. Depois de calcinadas as amostras apresentavam dureza suficiente para o seu manuseio e foram moídas por aproximadamente 30 minutos para a obtenção dos pós e sua caracterização.

4.1.4 Dopagem com lantânio

Após definida a composição mais adequada para a obtenção da ferrita de bismuto pura, seguiu-se para a etapa de dopagem com lantânio, a fim de avaliar a variação das propriedades ópticas dos pós obtidos com essa dopagem. Baseado nos estudos de Cheng et al., 2008; Le Bras et al., 2009 e Yuan et al., 2018 foram definidas as concentrações molares de óxido de lantânio. As concentrações molares de lantânio utilizadas na dopagem foram, 0,1; 0,2; 0,3 e 0,4 mmol.

A síntese dos pós de BFO dopados com óxido de lantânio (La_2O_3) foi realizada no Laboratório de Valorização de Resíduos (LabValora) do Instituto de Engenharia e Tecnologia (IDT) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC). A dopagem do óxido de lantânio na ferrita de bismuto foi baseada na reação 2, onde o $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$ e $0,4$ mmol.



A partir do melhor conjunto de resultados das composições de BFO previamente estudadas, decidiu-se que a dopagem com óxido de lantânio (La_2O_3) prosseguiria com a mistura estequiométrica de 50/50 % mol ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$), com a taxa de aquecimento de 40 °C/min. Para a síntese seguiu-se as mesmas etapas já demonstradas na figura 12. As amostras que inicialmente foram calcinadas até 850°C a uma taxa de aquecimento de 40 °C/min, apresentaram trincas e uma expansão de tamanho com o aumento da quantidade de óxido de lantânio dopado, por esse motivo, foram feitas novas amostras, as quais foram calcinadas até 850°C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, essas amostras não apresentaram as mesmas trincas das obtidas a uma taxa de aquecimento mais rápida. A calcinação em duas taxas de aquecimento foi realizada para que se pudesse averiguar se houve a dopagem adequada do óxido de lantânio na estrutura da BFO. Para as pastilhas calcinadas nas duas taxas de aquecimento foi possível fazer o manuseio das peças, entretanto as amostras que foram queimadas em uma taxa mais rápida (40 °C/min) esfarelavam durante a sua manipulação.

4.2 SÍNTESE E DOPAGEM DA BFO VIA SOL-GEL

A síntese do mesmo pigmento por duas rotas foi efetuada para avaliar algumas características da obtenção da ferrita de bismuto por reação no estado sólido, que são a

volatilidade do óxido de bismuto (Bi_2O_3) e a sensibilidade a impurezas durante a queima, levando à formação de fases secundárias como $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. A rota sol-gel foi utilizada como uma alternativa devido ao melhor controle dos parâmetros durante a síntese, visando a não formação das fases parasitárias mencionadas anteriormente.

4.2.1 Reagentes

Para a preparação dos pigmentos via sol-gel utilizou-se nitrato de bismuto III penta hidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (98%) da Êxodo, nitrato de ferro III nona hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (98%) e nitrato de lantânio III hexa hidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (99%) da Dinâmica, etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) (99,8%) e acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)(PA) da Neon, ácido poliacrílico ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$)(PA) e óxido de propileno ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) (99%) da Sigma Aldrich.

4.2.2 Etapas envolvidas na síntese da BiFeO_3 via rota sol-gel

A síntese da ferrita de bismuto pura e dopada com nitrato de lantânio foi realizada no Laboratório de Materiais Elétricos (LAMATE) do Departamento de Engenharia Elétrica e Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Inicialmente, adicionou-se a uma solução etanólica de nitrato de ferro (0,25 M), sob agitação em temperatura ambiente, uma solução de nitrato de bismuto em acetona (0,6 M). A esta mistura, adicionou-se 0,5 g de ácido poliacrílico (PAA) dissolvidos em água, e por fim, para iniciar a formação do gel, adicionou-se 0,07 mol de óxido de propileno. Para a incorporação de lantânio na síntese sol-gel de ferrita de bismuto, o mesmo procedimento descrito acima foi realizado, adicionando diferentes concentrações de nitrato de lantânio (0,1, 0,2, 0,3 e 0,4 mmol), e alterando também a concentração da solução de nitrato de bismuto (0,55, 0,50, 0,43 e 0,37 M, respectivamente). Os géis obtidos foram secos em estufa a $120^\circ\text{C}/4\text{h}$, e após esta secagem, foram submetidos a tratamento térmico a $600^\circ\text{C}/1\text{h}$ para formação de fase cristalina. A temperatura de calcinação foi definida com base em outros estudos que efetuaram a síntese sol-gel da BiFeO_3 pura e dopada com lantânio (GARCÍA-ZALETA et al., 2014; IRFAN et al., 2017; XIAN et al., 2009; YUAN et al., 2018).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS

Os pós de BFO com e sem a dopagem com lantânio obtidos pelas duas rotas de síntese avaliadas foram caracterizados por análise térmica, análise mineralógica, microscopia eletrônica de varredura (morfologia), análise granulométrica, espectrofotometria UV-Vis e espectrofotometria UV-Vis-NIR, técnicas estas descritas nos tópicos subsequentes. As pastilhas produzidas na reação no estado sólido foram moídas a fim de obter um pó micronizado, que caracteriza o tamanho de partícula de um pigmento usado no setor industrial.

4.3.1 Análise térmica

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância em análise e a um material de referência (termicamente inerte), em função da temperatura, quando estes são submetidos a um aquecimento controlado. Alterações na amostra tanto de caráter exotérmico ou endotérmico são detectadas, fornecendo dados sobre as transformações que ocorrem durante o aquecimento, por exemplo, transição vítrea, cristalização, fusão etc.

A determinação das melhores condições para a calcinação das misturas de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ por reação no estado sólido (temperatura, taxa de aquecimento e atmosfera), foi realizada no Laboratório de Valorização de Resíduos (LabValora), do Instituto de Engenharia e Tecnologia (IDT) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) utilizando um equipamento de calorimetria exploratória diferencial (DSC/TG) (Netzsch, STS 449 F3 Júpiter). Como já mencionado, os parâmetros utilizados nos ensaios foram, aquecimento da temperatura ambiente até 900°C , taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e $40^\circ\text{C}/\text{min}$, e atmosferas rica em oxigênio e nitrogênio. A análise dos pós obtidos após a dopagem com lantânio foi realizada com aquecimento até 1000°C , a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em uma atmosfera rica em oxigênio.

Para a síntese sol-gel a análise térmica DSC/TG dos xerogéis obtidos foi efetuada a fim de identificar a temperatura de calcinação adequada. Os parâmetros utilizados nesse caso foram aquecimento da temperatura ambiente até 1000°C , taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em um atmosfera rica em oxigênio. A análise térmica e termogravimétrica (DSC/TG) também foi usada para avaliar a estabilidade térmica dos pós de BFO dopados

obtidos após a calcinação. Nesse caso os pós foram submetidos a análise até 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera rica em oxigênio.

4.3.2 Análise mineralógica

A caracterização por difração de raios X (DRX) permite a identificação de fases, estrutura cristalina, de forma que o volume da célula unitária, os parâmetros de rede, a forma e o tamanho dos cristalitos possam ser determinados. Por meio dessas informações e de dados de referência da ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), é possível conhecer as fases presentes no material analisado. A análise de DRX dos pós sintetizados foi realizada no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Foi utilizado o equipamento DRX Rigaku, MiniFlex600, com radiação Cu K α ($k = 1,5418 \text{ \AA}$) e escaneamento de 2θ com intervalo de 5° a 90° em passo de 10°/min.

4.3.3 Análise granulométrica

A distribuição e o tamanho médio das partículas dos pós obtidos na síntese por reação no estado sólido após sua moagem foram analisados em um analisador a laser (CILAS, 1064) disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais (CECAM) do Instituto de Engenharia e Tecnologia (IDT) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC). As amostras após a moagem foram passadas em uma peneira de malha 400 mesh e dispersas em água destilada sem a adição de nenhum dispersante. Todas as amostras foram sonicadas no início da análise.

4.3.4 Análise morfológica

A caracterização morfológica dos pós sintetizados foi feita por análises de microscopias realizadas com: microscópio eletrônico de varredura (MEV) e microscópio eletrônico de varredura com fonte por emissão de campo (FEG). Os pós obtidos por reação no estado sólido (passante em malha 200 mesh) foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura de bancada (MEV HITACHI TM3030) com uma voltagem de aceleração máxima de 15kV e aumento de 15x a 30000x, técnica realizada no Núcleo de Pesquisa em

Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT), do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Já a morfologia e o tamanho de partícula dos pós sintetizados pelo método sol-gel foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura (FEG JEOL JSM-6701F), voltagem de aceleração 0.5 a 30kV e aumento de 25x a 650000x, disponível no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O tamanho médio das partículas foi determinado usando o programa ImageJ.

Para os pós obtidos pelos dois métodos de síntese, utilizou-se também a análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) acoplados aos microscópios supracitados (HITACHI e JEOL), para avaliar qualitativamente a composição química dos pós. Para a análise, as amostras (pós) foram depositadas sobre uma fita de carbono recobertas com uma camada de ouro via *sputtering*.

4.3.5 Avaliação das propriedades ópticas

4.3.5.1 Espectrofotometria UV-Vis

A análise feita pelo espectrofotômetro UV-Vis se baseia na medição do espectro de luz refletida pelo material. Para materiais opacos é esse espectro de refletância no intervalo do visível (400-700 nm) que determina a cor do material. Curvas espectrais diferentes indicam cores diferentes.

Para que a comunicação da cor de um material/objeto fosse mais fácil, a CIE (Comissão Internacional de Iluminação) desenvolveu métodos para expressar essas curvas (cor) numericamente. Os dois métodos mais conhecidos são o espaço de cor Yxy, criado em 1931, e o espaço de cor CIELab (L^* a^* b^*), criado em 1976. Espaço de cor é o método quantitativo usado para expressar a cor de um objeto através de números. A partir do espectro de luz refletido pelo material, realiza-se o cálculo para os valores triestímulos (XYZ) que se baseiam nas equações do observador padrão do sistema CIE. No sistema colorimétrico CIELab, cada cor tem uma posição única definida por coordenadas cartesianas em relação aos eixos L^* , a^* , b^* , que define as coordenadas colorimétricas ou parâmetros colorimétricos. Os parâmetros a^* e b^* representam as coordenadas cromáticas, já o parâmetro L^* representa a luminosidade (claro ou escuro) da cor ($L^*=0$ para preto e $L^*=100$ para branco). O valor de a^* positivo é relacionado à cor vermelha e o valor negativo indica a cor verde. O valor de b^* positivo é relacionado à cor amarela e o valor negativo indica a cor azul.

Nesse trabalho, as propriedades ópticas dos pós foram avaliadas a partir das medidas de refletância obtidas no comprimento de onda na região do visível (400-700 nm), e dos parâmetros colorimétricos do sistema CIELab. Esses dados foram obtidos utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (BYK Gardner, com esfera integradora) disponível no Grupo de Materiais Cerâmicos (GMC), do Instituto de Engenharia e Tecnologia (IDT) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC). A cor dos pós sintetizados foi determinada utilizando a geometria óptica d/8, iluminante D65 e ângulo do observador padrão de 10°. Para a realização das medidas os pós foram aderidos na superfície de uma base acrílica. Ainda, a partir dos espectros de refletância difusa (R) dos pós obtidos com o espectrofotômetro, pôde-se determinar as propriedades ópticas como o coeficiente de absorção da luz (K) e o coeficiente de espalhamento da luz (S) mediante a utilização da função de remissão de Kubelka-Munk (KUBELKA; MUNK, 1931):

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3)$$

onde R representa a refletância difusa da amostra com espessura infinita. A função de Kubelka-Munk (K-M) pode indicar o comportamento óptico do material em análise: quando o coeficiente de absorção molar (K) tende a zero (sem absorção), e a refletância (R) tende a 1, têm-se um material com propriedades de espalhamento da luz. Já quando o coeficiente de espalhamento (S) tende a zero (sem espalhamento da luz), e a refletância (R) tende a 0, têm-se um material com propriedades de alta absorção da luz. Ainda é possível calcular o *band gap* através de manipulações da equação de K-M, para isso, são necessárias duas funções, a primeira é a de energia ($h\nu$ – constante de Planck e a frequência da radiação) e a outra é a função quadrática de K-M multiplicada pela energia, $(F(R)h\nu)^2$. Ao plotar o gráfico com a função $(F(R)h\nu)^2$ no eixo Y e a de energia no eixo X, o trecho linear do gráfico fornecerá o valor do *band gap*. Nesse trabalho o *band gap* dos pós sintetizados de ferrita de bismuto (com e sem dopagem) foram determinados a partir da função de remissão de Kubelka-Munk.

4.3.5.2 Espectrofotometria UV-Vis-NIR

As propriedades de refletância solar dos pós sintetizados foram medidas no intervalo compreendido entre 200 a 2500 nm, com o uso de um espectrofotômetro de UV-vis-NIR (Lambda 1050, Perkin Elmer) equipado com uma esfera integradora que faz a coleta da

refletância especular e difusa de modo integrado em 360°, seguindo a norma ASTM E903 (método de teste padrão para absorção, refletância e transmitância de materiais usando esferas integradoras). Para essa medida os pós foram aderidos em forma de camada em uma base de acrílico de tamanho 5,5x7,5 cm, que foi envolvida com um filme plástico (PVC) para evitar que vestígios de pó contaminassem o equipamento. Ressalta-se que com esse equipamento não é possível usar uma cubeta de quartzo, pois as medidas são efetuadas no modo de refletância. A análise foi realizada no Centro Brasileiro de Eficiência Energética em Edificações (CB3E) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são apresentados em quatro seções: a primeira referentes à análise dos resultados do estudo envolvendo o comportamento térmico das três misturas avaliadas para a obtenção da BFO (60/40, 50/50 e 40/60 % mol de óxido de ferro e óxido de bismuto), a segunda mostrando os resultados obtidos com a síntese da BFO pura e dopada via reação no estado sólido, a terceira envolvendo os resultados obtidos na síntese sol-gel e a última comparando os resultados obtidos nas duas rotas de síntese.

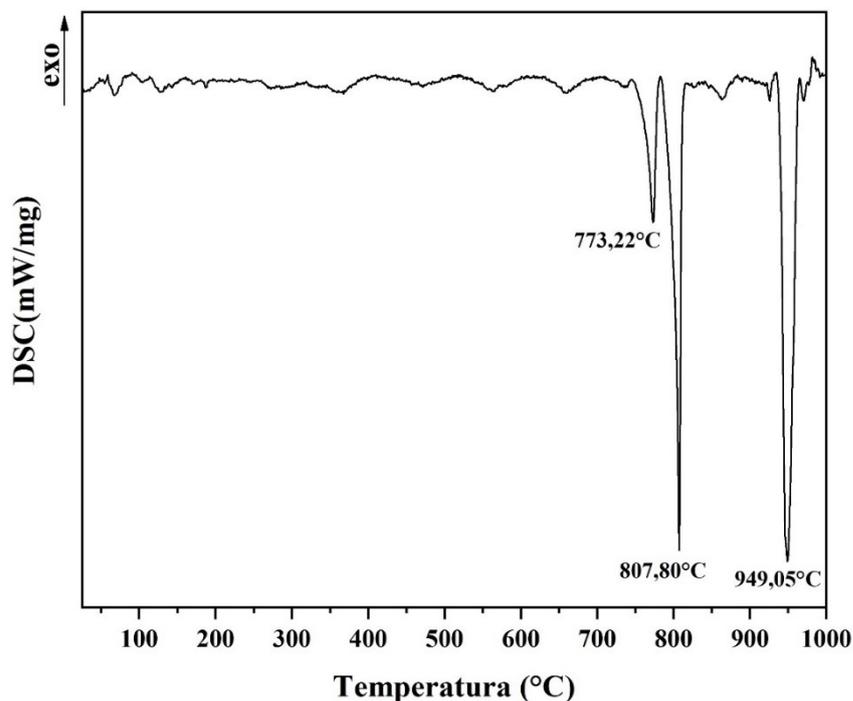
5.1 COMPORTAMENTO TÉRMICO E ANÁLISE ESTRUTURAL DAS TRÊS COMPOSIÇÕES DOS PRECURSORES DA FERRITA DE BISMUTO

5.1.1 Comportamento térmico

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada nas misturas dos óxidos nas estequiometrias propostas: (60/40), (50/50) e (40/60) % mol de óxido de ferro e óxido de bismuto, sem calcinação prévia, para avaliar os eventos térmicos envolvidos na formação da BiFeO_3 . Utilizou-se duas taxas de aquecimento, 10°C/min e 40 °C/min, e duas atmosferas diferentes (rica em oxigênio e nitrogênio), buscando avaliar a formação dos picos correspondentes a BiFeO_3 e a variação de massa (TG) para as diferentes condições. Por meio da análise de DSC é possível observar a presença dos picos correspondentes à formação da fase estável da ferrita de bismuto. A figura 13 mostra a curva de DSC da composição 50/50 ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ mol%) calcinada a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Observa-se a presença de três picos endotérmicos em torno de 773,22 °C, 807,80 °C e 949,05 °C. Outros

trabalhos mostraram resultados similares, sendo interpretados como (a) pico a 773,22°C uma anomalia relacionada à existência de uma fase intermediária, sugerindo a coexistência dos domínios romboédricos e ortorrômbicos, (b) pico a 807,80 °C uma transição α - β de primeira ordem e (c) pico a 949,05°C ponto de fusão incongruente, no qual a ferrita de bismuto se decompõe em $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (CATALAN; SCOTT, 2009; FERRI et al., 2008; PALAI et al., 2008; SPERANSKAYA et al., 1965).

Figura 13. Calorimetria experimental diferencial da composição 50/50 ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ mol%) calcinada a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

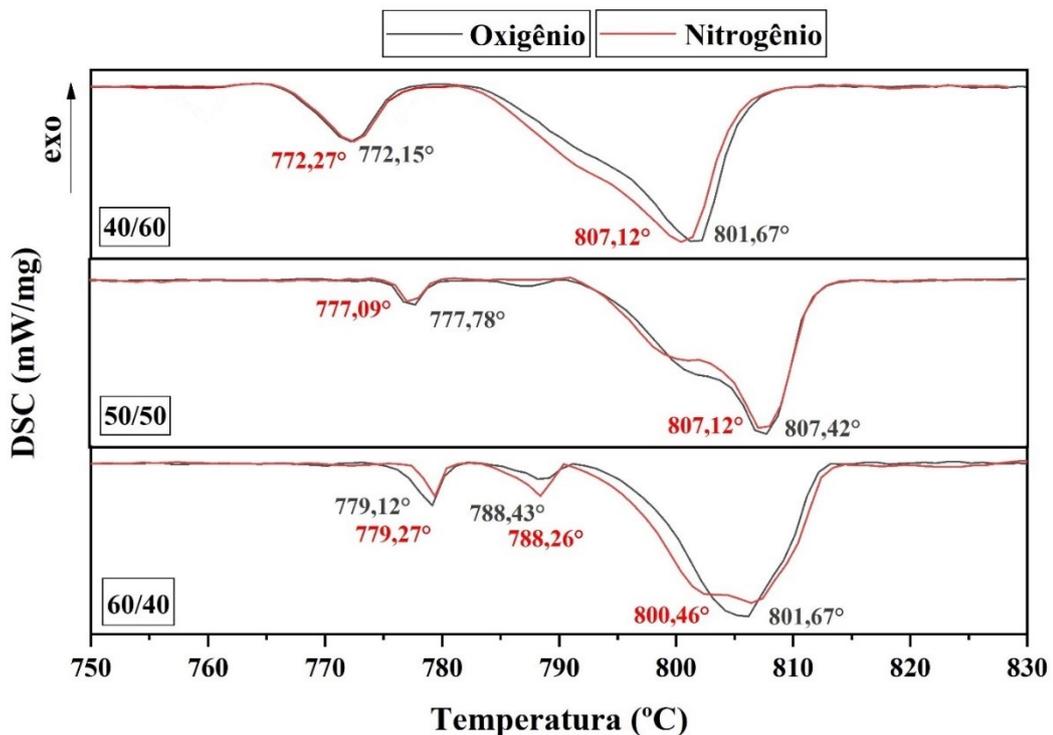


Fonte: Autora (2021).

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) realizada para as três composições: (60/40), (50/50) e (40/60) % mol de óxido de ferro e óxido de bismuto, em diferentes atmosferas (rica em oxigênio e nitrogênio) e com a taxa de aquecimento de 10°C/min é apresentada na figura 14. É possível notar a formação dos picos anteriormente citados para todas as composições independente da atmosfera utilizada, sendo esses picos atribuídos a uma característica intrínseca da formação da BFO a partir da mistura de óxidos. A análise feita a uma taxa de aquecimento mais rápida (40°C/min) também apresentou o mesmo comportamento. O pico endotérmico que ocorre entre 800-810 °C é atribuído à transição de fase ferroelétrica para paraelétrica (α - β). Na literatura não existe um acordo sobre a

temperatura exata em que ocorre essa transição, porém ela pode variar ligeiramente dependendo das condições de processamento da amostra e dos métodos de síntese (FERRI et al., 2008; SELBACH; EINARSRUD; GRANDE, 2009; VALANT; AXELSSON; ALFORD, 2007).

Figura 14. Calorimetria experimental diferencial das três composições ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ mol%) calcinadas a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera rica em oxigênio e atmosfera inerte (nitrogênio).

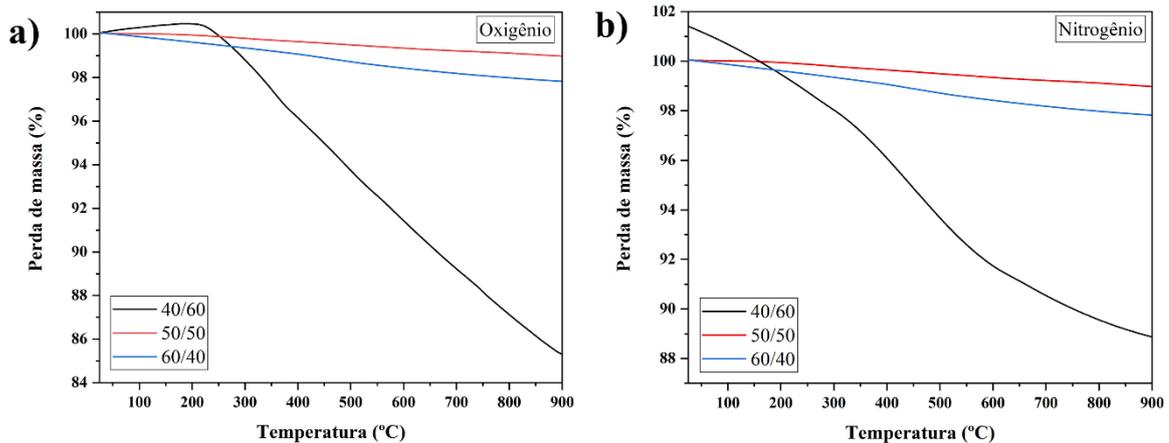


Fonte: Autora (2021).

A análise termogravimétrica (TG) também foi realizada para todas as amostras juntamente à análise DSC e está demonstrada na figura 15. Pode-se observar que há perda de massa independente da atmosfera utilizada para a realização do ensaio, resultado já observado por outros autores (SHARMA; DIWAN; PANDEY, 2019; VALANT; AXELSSON; ALFORD, 2007). Ainda é possível visualizar que para a amostra rica em bismuto (40/60), ocorre um ganho de massa logo no início do ensaio, e isso pode ser associado à oscilação da balança do equipamento. As composições 50/50 e 60/40 mol % ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$) têm perdas de massa desprezíveis, cerca de 1% e 2% respectivamente, indicando estabilidade dos óxidos reagentes durante a formação da BFO. Já a composição (40/60) rica em bismuto é a que mais perde massa (~13%). Alguns autores relacionaram a perda de massa, que ocorre a partir de

400°C à evaporação do elemento bismuto (Bi) (MARYA et al., 2009; SHARMA; DIWAN; PANDEY, 2019). As amostras que foram analisadas a uma taxa de aquecimento de 40°C/min possuíam o mesmo comportamento em relação à perda de massa.

Figura 15. Termogravimetria das três composições ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ mol%) realizadas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, nas atmosferas (a) rica em oxigênio e; (b) nitrogênio.



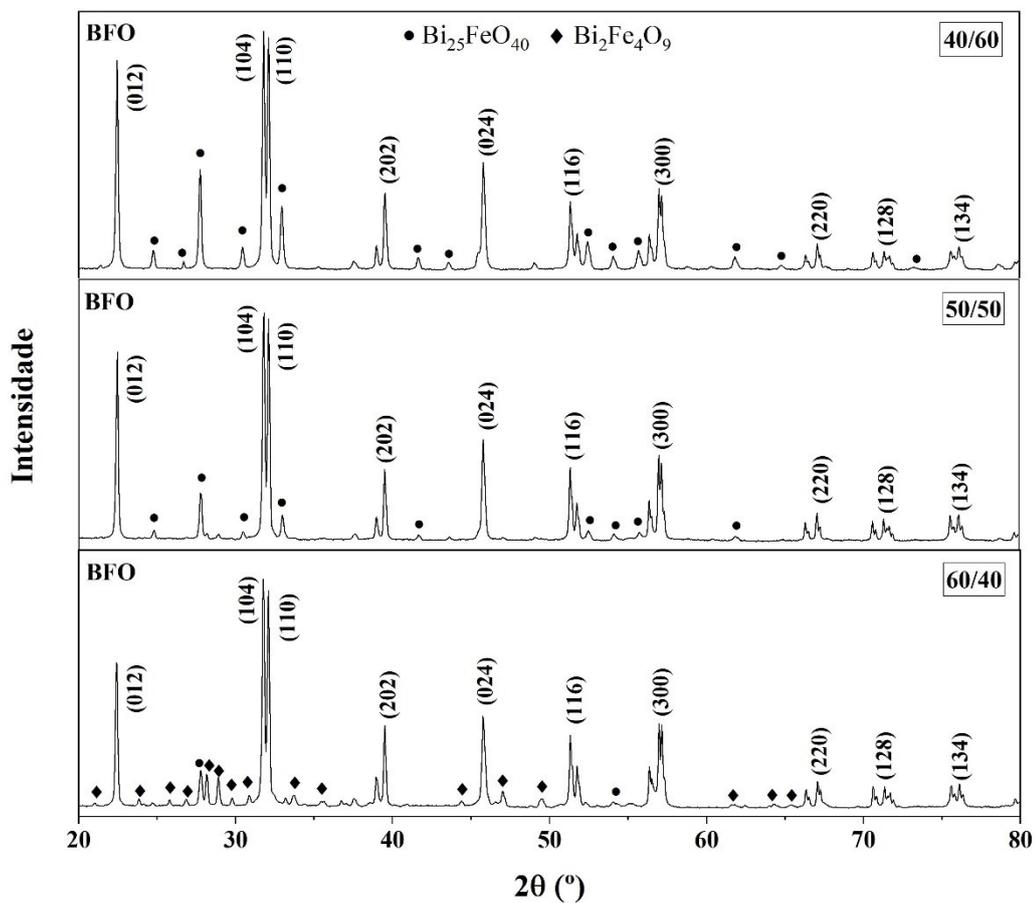
Fonte: Autora (2021).

5.1.2 Análise mineralógica

Após o estudo do comportamento térmico das misturas por DSC, foram preparadas pastilhas das três composições e as mesmas foram calcinadas a 850°C usando duas taxas de aquecimento diferentes: 10°C/min e 40°C/min, com a atmosfera de oxigênio, sem patamar de queima e resfriando até a temperatura ambiente dentro do forno. Após a calcinação, todas as pastilhas passaram por um processo de maceração e peneiramento (200 mesh) para serem encaminhadas para caracterização por difração de raios X. Os difratogramas de raios X, apresentados na figura 16, são as amostras que foram calcinadas a 850°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Em todas as amostras foi possível observar os picos de difração indexados à estrutura romboédrica da perovskita, grupo espacial R3c, da BiFeO_3 . A identificação foi feita utilizando o padrão de difração retirado da base de dados de cristalografia DATACAPES, correspondendo à ficha técnica ICSD 15299 (MOREAU et al., 1971). Os picos de difração que correspondem à BFO em 2θ são 22.43°, 31.78°, 32.09°, 39.50°, 45.80°, 51.36°, 57.15°, 67.09°, 75.59° e 76.15°. As fases parasitárias foram encontradas em todas as composições, porém nas composições 40/60 e 50/50 mol% a fase parasitária encontrada corresponde à fase cúbica $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, grupo espacial I23, ficha técnica ICSD

41937, e na composição (60/40) foram encontradas duas fases parasitárias: a fase cúbica $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, descrita anteriormente, e a fase ortorrômbica $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, grupo espacial Pbam, ficha técnica ICSD 26808. Outros trabalhos mostraram o aparecimento das fases indesejadas quando se trata da reação no estado sólido, resultados similares aos encontrados aqui (MOROZOV; LOMANOVA; GUSAROV, 2003; PALAI et al., 2008; VALANT; AXELSSON; ALFORD, 2007).

Figura 16. Difratogramas de raios X das três composições ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ mol%) calcinadas com a taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

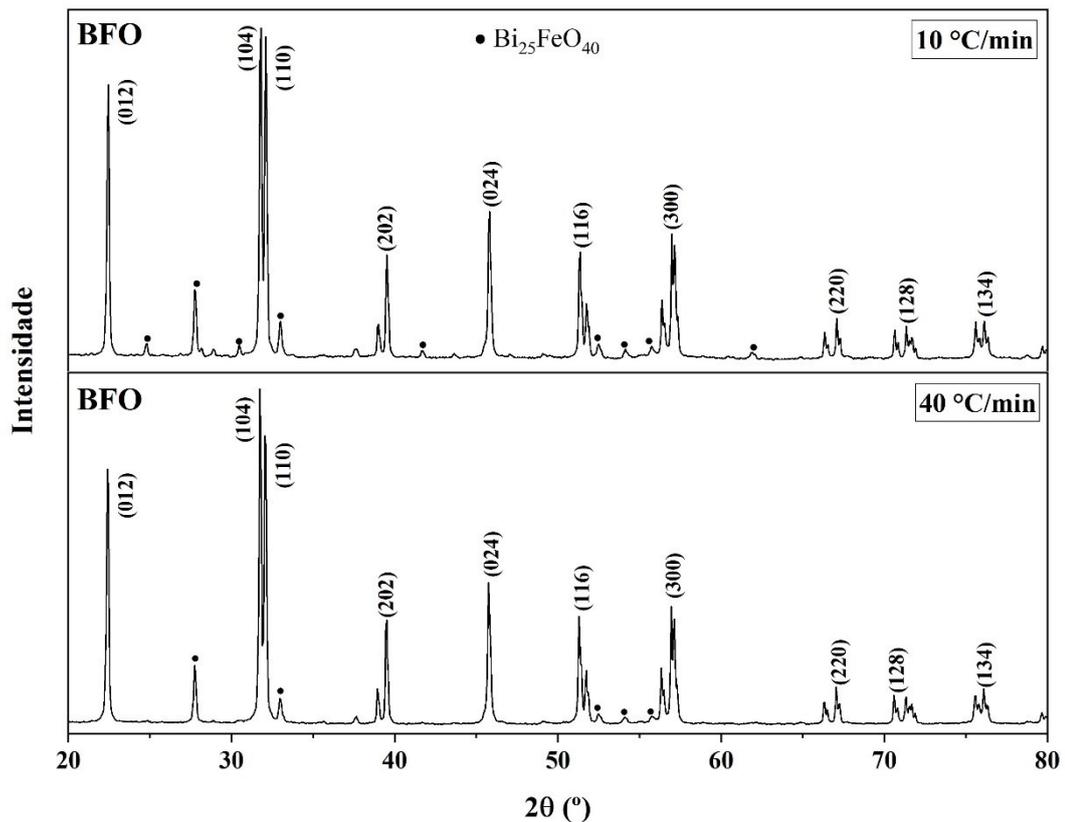


Fonte: Autora (2021).

Todas as três composições foram calcinadas utilizando duas taxas de aquecimento ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e $40\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Na figura 17 são comparados os difratogramas de raios X da composição 50/50 nas duas taxas de aquecimento. Entre as composições estudadas a composição 50/50 mol% teve uma menor incidência de picos correspondentes à fase parasitária $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (grupo espacial I23, ICSD 41937), conforme apresentado na figura 16. Quando a mesma composição é calcinada a uma taxa de aquecimento mais alta ($40\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), é

possível visualizar que os picos referentes à fase parasitária rica em bismuto aparecem em menor quantidade, os que ainda se mantiveram são aqueles a 27.74°, 32.97°, 52.47°, 54.11° e 55.71°. Isso indica que a calcinação a uma taxa de aquecimento mais rápida pode minimizar a presença de fases indesejáveis, além de ser atrativa para uma produção industrial.

Figura 17. Comparação entre os difratogramas de raios X da composição 50/50 ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ mol%) nas duas taxas de aquecimento estudadas (10°C/min e 40°C/min).

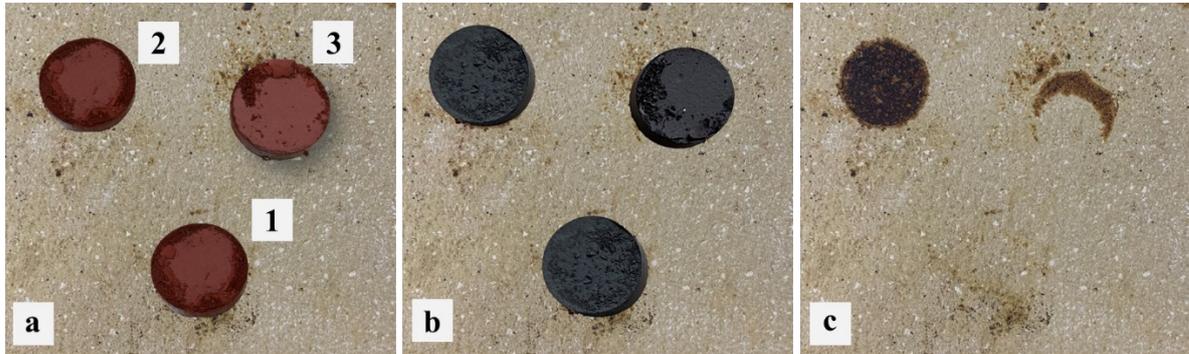


Fonte: Autora (2021).

Foi observado também que para as três formulações estudadas houve interação das pastilhas com o substrato no qual foram apoiadas para realizar a calcinação. A pastilha cuja composição continha excesso de óxido de bismuto (40/60) foi a mais afetada, aderindo de forma significativa no substrato, como pode ser visto na figura 18. A partir disso, pode-se também associar a formação dos picos correspondentes às fases parasitárias a uma possível reação de interface que pode ter ocorrido entre as pastilhas e o substrato utilizado. Rojac et al., (2014) demonstrou que a decomposição da BiFeO_3 nas fases parasitárias pode ser ativada pelo contato com Al_2O_3 e Si_2O_3 que são materiais comumente utilizados na indústria cerâmica e, não pela instabilidade termodinâmica intrínseca da ferrita de bismuto; isso também é relatado

por outros autores (CATALAN; SCOTT, 2009; MOROZOV; LOMANOVA; GUSAROV, 2003; VALANT; AXELSSON; ALFORD, 2007).

Figura 18. Pastilhas de ferrita de bismuto: (a) pré-calcinadas; (b) calcinadas e; (c) adesão/interação das amostras no substrato.



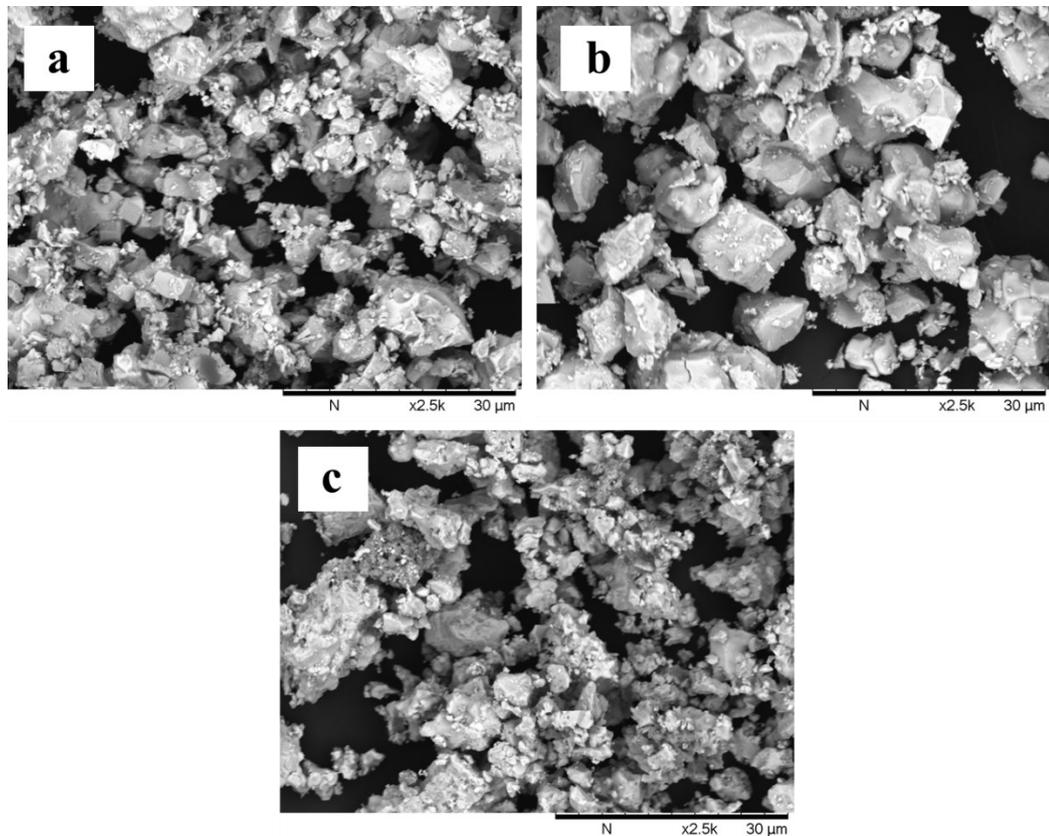
1 (50/50) 2 (40/60) 3 (60/40) - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ mol%

Fonte: Autora (2021).

5.1.3 Análise morfológica

As pastilhas produzidas, depois de calcinadas, passaram por um processo de moagem e a figura 19 apresenta a micrografia por MEV dos pós obtidos na taxa de aquecimento de $40^\circ\text{C}/\text{min}$. Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com aumento de 2.5k (2500x), observam-se aglomerados de partículas de formato irregular e tamanho médio inferior a $7\mu\text{m}$ para todas as composições. É possível observar na figura 19a e 19c, composições 40/60 e 60/40 ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$) mol%, respectivamente, que as partículas estão mais aglomeradas e possuem forma mais irregular do que a composição 50/50 ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$) mol%.

Figura 19. Microscopia eletrônica de varredura das amostras calcinadas na taxa de aquecimento de 40°C/min, (a) 40/60; (b) 50/50 e; (c) 60/40 (Fe₂O₃/Bi₂O₃) mol%.



Fonte: Autora (2021).

5.2 PÓS DE BFO COM E SEM DOPAGEM COM LANTÂNIO OBTIDOS POR REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

Os pós produzidos por reação no estado sólido seguiram os parâmetros de síntese determinados no estudo inicial (seção 5.1), ou seja, mistura 50/50 (Fe₂O₃/Bi₂O₃ mol%), taxa de aquecimento 40°C/min até a temperatura de 850°C. A composição 50/50, teve um melhor desempenho em relação à baixa formação das fases parasitárias e, portanto, essas foram as condições estabelecidas para a calcinação das amostras dopadas com lantânio. A amostra 50/50 supracitada foi considerada a amostra com o teor de lantânio zero (x=0), ou seja, a ferrita de bismuto pura.

5.2.1 Análise mineralógica

Os pós produzidos por reação no estado sólido, como já dito anteriormente, seguiram os parâmetros de síntese determinados inicialmente para BFO pura, mas conforme a quantidade de óxido de lantânio inserido ao sistema aumentou, observa-se que provavelmente houve alguma reação adversa durante a calcinação (taxa aquecimento 40°C/min), que provocou a saída brusca de gases, trincas e a expansão das amostras, conforme pode ser visto na figura 20. A partir disso, foi realizada uma nova mistura e uma nova calcinação com taxa de aquecimento mais lenta (10°C/min), onde pode-se perceber que as amostras têm aparência mais uniforme independentemente da quantidade de óxido de lantânio inserida. Conforme a quantidade de óxido de lantânio dopado aumentou, a cor aparente das pastilhas mudou, de marrom acinzentado para marrom avermelhado (figura 20).

Figura 20. Pastilhas dopadas e calcinadas: (a) pré calcinação; (b) calcinadas a 40°C/min e; (c) calcinadas a 10 °C/min.



Fonte: Autora (2021).

Para verificar se o lantânio foi incorporado na estrutura da BFO calculou-se o volume da célula unitária a partir dos dados dos difratogramas de raios X. A tabela 2 mostra o resultado obtido para as duas taxas de aquecimento estudadas. É possível observar que para a taxa mais lenta (10°C/min) todos os valores obtidos para os volumes após a inserção de lantânio no sistema foram inferiores ao volume da célula unitária da BFO pura. Isso ocorre pois há tendência a uma diminuição de volume ao aumentar a concentração de lantânio (La^{3+}), uma vez que o raio iônico do lantânio (1,032 Å) é menor do que o raio iônico do elemento bismuto (Bi^{3+}) (1,17 Å) (CABRAL, 2017; IRFAN et al., 2017; MARIANO, 2020; REDDY et al., 2018; YUAN et al., 2018). Esse comportamento não é observado para a taxa de aquecimento de 40°C/min, onde há uma variação não uniforme do volume da célula unitária da BFO nas amostras. O aumento no volume da estrutura, observado nas amostras dopadas

com 0,1 e 0,2 mmol de lantânio pode sugerir que o lantânio está entrando no sítio ocupado pelo íon de ferro (Fe^{+3}), com raio iônico inferior ao lantânio (0,69Å) (CAGIGAS, 2009).

Tabela 2. Parâmetros de rede da célula unitária da BiFeO_3 determinados a partir dos DRX dos pós obtidos por reação no estado sólido calcinados a 10 °C/min e 40 °C/min.

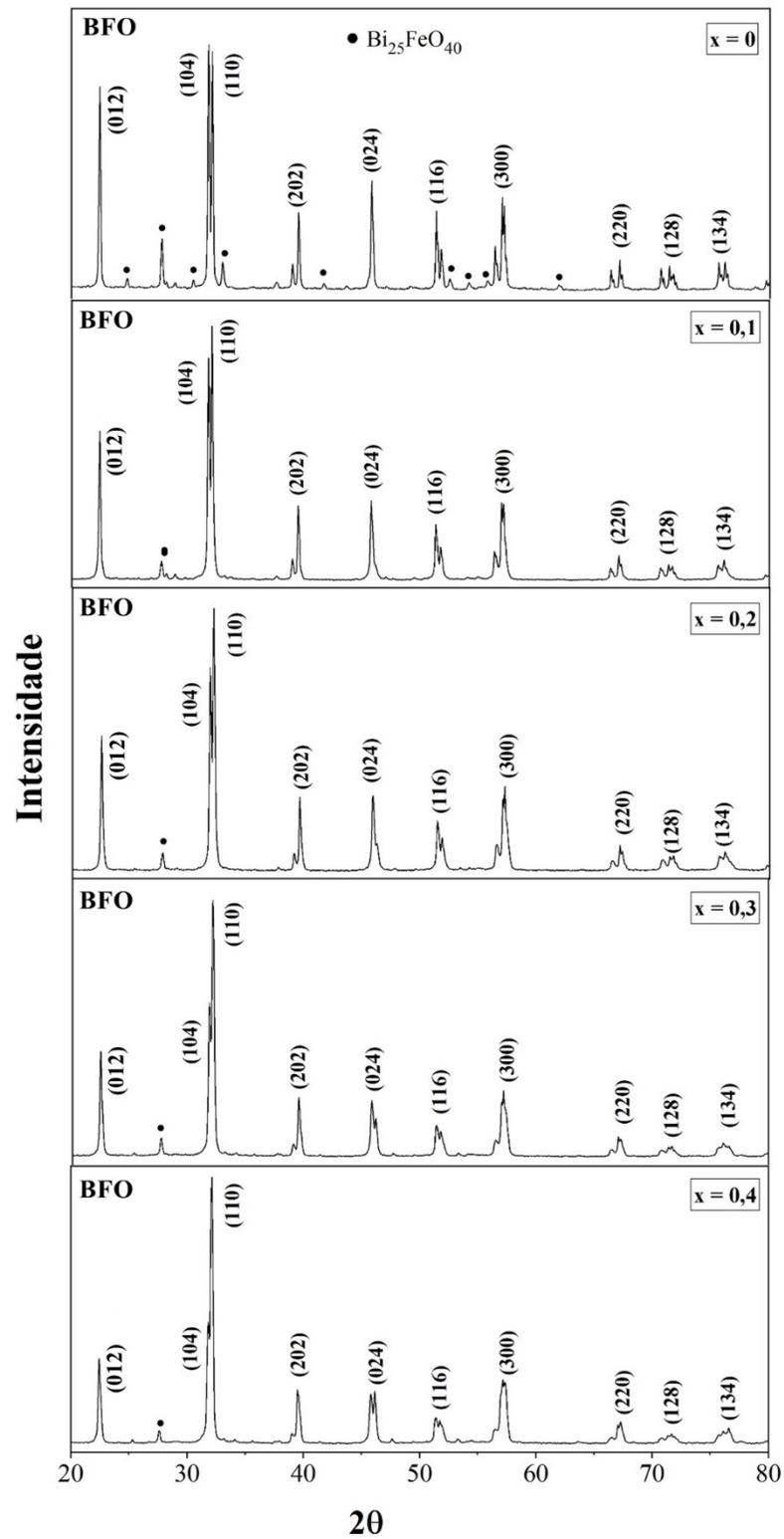
Taxa de aquecimento – 10 °C/min						
La (x)	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
0	Romboédrico	R3c	5,5715	5,5715	11,3751	353,283
0,1	Romboédrico	R3c	5,5530	5,5530	11,3403	349,692
0,2	Romboédrico	R3c	5,5360	5,5360	11,3286	347,202
0,3	Romboédrico	R3c	5,5132	5,5132	11,3166	343,977
0,4	Romboédrico	R3c	5,4875	5,4875	11,3141	340,711
Taxa de aquecimento – 40 °C/min						
La (x)	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
0	Romboédrico	R3c	5,5749	5,5749	11,3887	353,965
0,1	Romboédrico	R3c	5,5808	5,5808	11,3935	354,862
0,2	Romboédrico	R3c	5,5811	5,5811	11,3907	354,819
0,3	Romboédrico	R3c	5,5721	5,5721	11,3766	353,299
0,4	Romboédrico	R3c	5,5681	5,5681	11,3750	352,676

Fonte: Autora (2021).

A partir dos cálculos dos volumes das células unitárias das amostras, decidiu-se que as análises adicionais seriam realizadas no pós calcinados a 10°C/min devido à melhor inserção de lantânio ao sistema. Os difratogramas de raios X apresentados na figura 21 são relativos aos pós obtidos por reação no estado sólido, calcinados a 850°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Para todas as amostras foi possível identificar os picos referentes à estrutura romboédrica da perovskita, grupo espacial R3c, da BiFeO_3 , correspondente à ficha técnica ICSD 15299. Para o material não dopado, visualiza-se também em 2θ os picos referentes à fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ em 24,77°, 27,75°, 30,46°, 32,97°, 41,68°, 52,48°, 54,15°, 55,74° e 61,88°. Nota-se que a dopagem com lantânio diminui a quantidade de picos referentes à fase parasitária $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. A partir da literatura, era esperado que com a dopagem todos os picos

referentes a fases parasitária desaparecessem, porém o pico a $27,75^\circ$ somente diminui a sua intensidade com o aumento da quantidade de lantânio inserido ao sistema, indicando que a rota pode ser melhorada para que a dopagem ocorra de forma adequada e os picos referentes à essa segunda fase desapareçam totalmente (CHENG et al., 2008; DAS et al., 2007; IRFAN et al., 2017; JIANG; NAN; SHEN, 2006; YUAN et al., 2018).

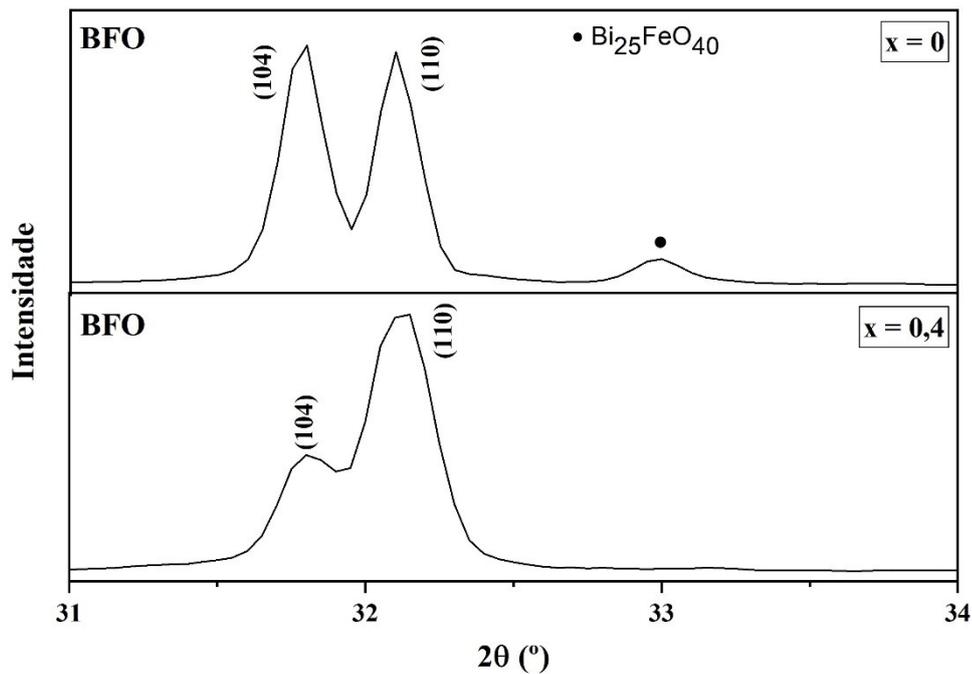
Figura 21. Difratomogramas de raios X dos pós de ferrita de bismuto (BFO) pura e dopada com lantânio obtidos por reação no estado sólido a 850°C e taxa de aquecimento de 10°C/min.



Fonte: Autora (2021).

Conforme a quantidade de lantânio inserida no sistema aumentou, os picos de difração, que ocorrem entre 31-33° sofreram modificação (figura 22). Nota-se o desaparecimento do pico correlacionado à fase parasitária $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, e a diminuição da intensidade do pico a 31,78° (104) após a dopagem. Era esperado que o pico (104) desaparecesse totalmente, resultando no deslocamento do pico (110) para ângulos mais altos. Esses resultados indicam que o lantânio provocou transições estruturais, mas também que a sua dopagem pode ser melhorada nessa rota, para ter-se a modificação do sistema cristalino relatado na literatura, de romboédrico para ortorrômbico (KAUR; YADAV; UNİYAL, 2015; REDDY et al., 2018; YUAN et al., 2018).

Figura 22. Difratoogramas de raios X mostrando o principal pico da ferrita de bismuto (BFO) antes e após a dopagem com lantânio ($x=0,4$ mmol) para a reação no estado sólido com taxa de aquecimento de 10°C/min.



Fonte: Autora, 2021.

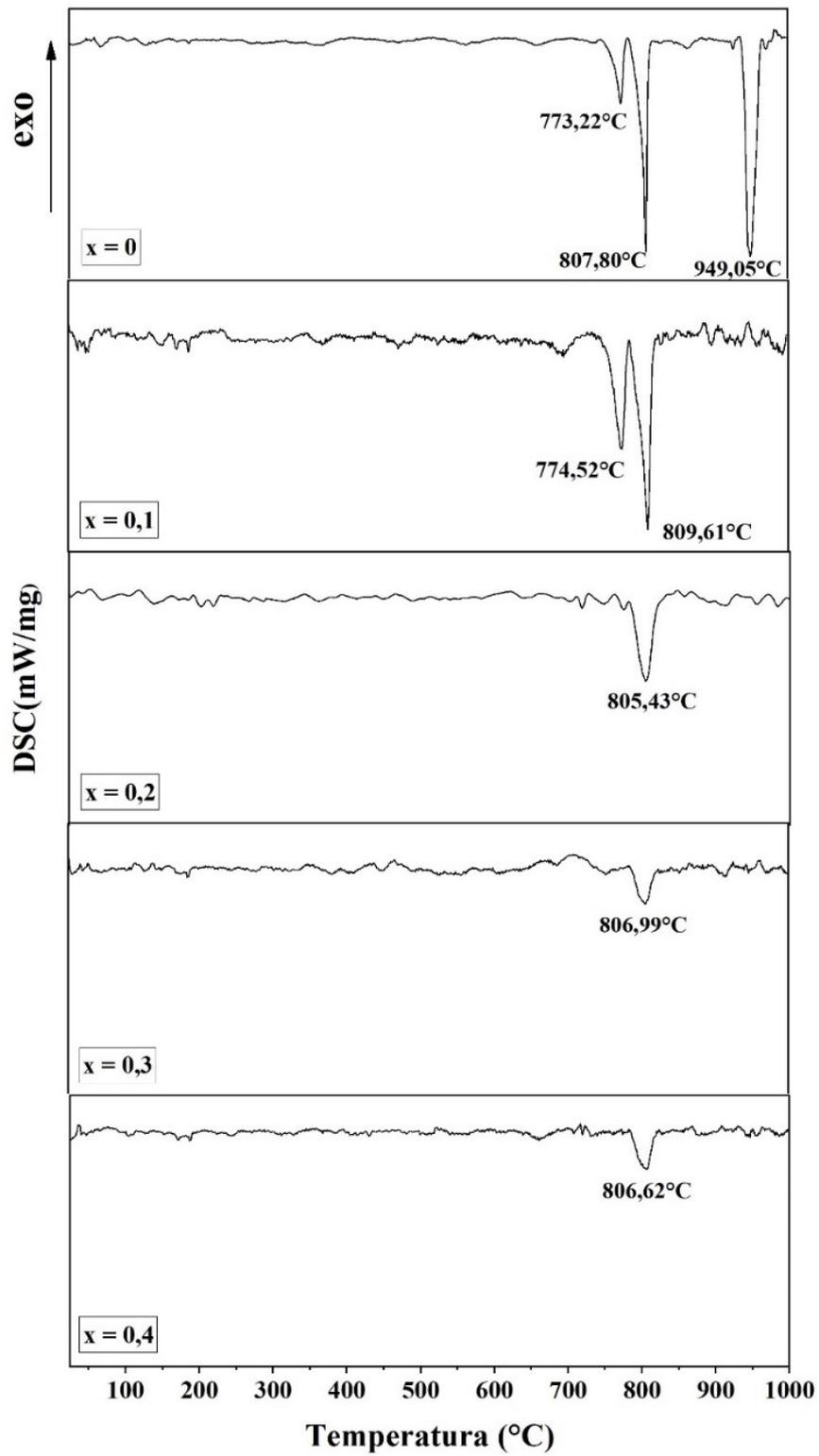
5.2.2 Análise térmica

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada nos pós com e sem a dopagem após a calcinação e moagem. As análises de DSC foram realizadas com atmosfera rica em oxigênio, da temperatura ambiente até 1000°C (temperatura superior à de fusão da ferrita de bismuto). Na figura 23 são mostradas as análises de DSC da BFO pura e dopada

com óxido de lantânio ($x=0,1$; $x=0,2$; $x=0,3$ e $x=0,4$) obtida pela reação no estado sólido. Nota-se que, para dopagens com concentrações de óxido de lantânio maiores do que 0,1 mmol há desaparecimento do pico a 949,05°C que corresponde à fusão da BFO, pois a inserção do lantânio na estrutura eleva a temperatura de fusão do mesmo para mais de 1000°C (JIANG; NAN; SHEN, 2006; YUAN et al., 2018). Conforme a quantidade de lantânio na dopagem aumenta percebe-se o desaparecimento do pico relacionado à anomalia de coexistência de fase (773,22°C) relatado por Catalan e Scott (2009), bem como a diminuição na intensidade do pico que ocorre em torno de 800-810°C, correspondente à transição α - β de primeira ordem na estrutura da ferrita de bismuto.

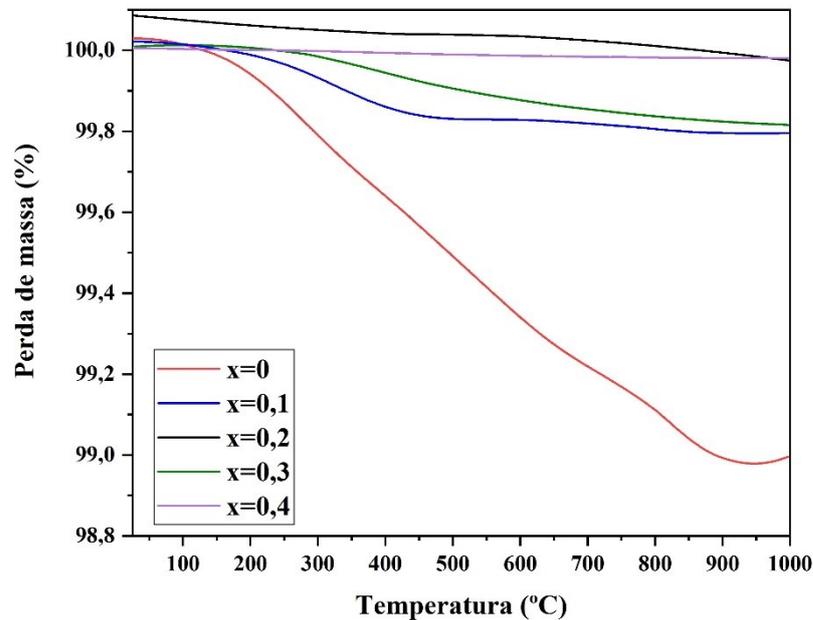
A análise termogravimétrica (TG) realizada juntamente a análise de DSC está demonstrada na figura 24. Observa-se que para a BFO (sem dopagem) há uma perda de massa de aproximadamente 1%, como já demonstrado anteriormente. Com a inserção do lantânio no sistema a perda de massa nas amostras é inferior a 0,3%. Isso se deve à estabilidade estrutural que o lantânio proporciona ao ser inserido na estrutura da ferrita de bismuto (KAUR; YADAV; UNİYAL, 2015; REDDY et al., 2018).

Figura 23. Calorimetria exploratória diferencial do pó de ferrita de bismuto pura e dopada com óxido de lantânio ($x=0,1$; $x=0,2$; $x=0,3$ e $x=0,4$) obtida pela reação no estado sólido.



Fonte: Autora (2021).

Figura 24. Termogravimetria da ferrita de bismuto (BFO) com e sem dopagem com lantânio ($x=0,1$; $x=0,2$; $x=0,3$ e $x=0,4$) obtida por reação no estado sólido.

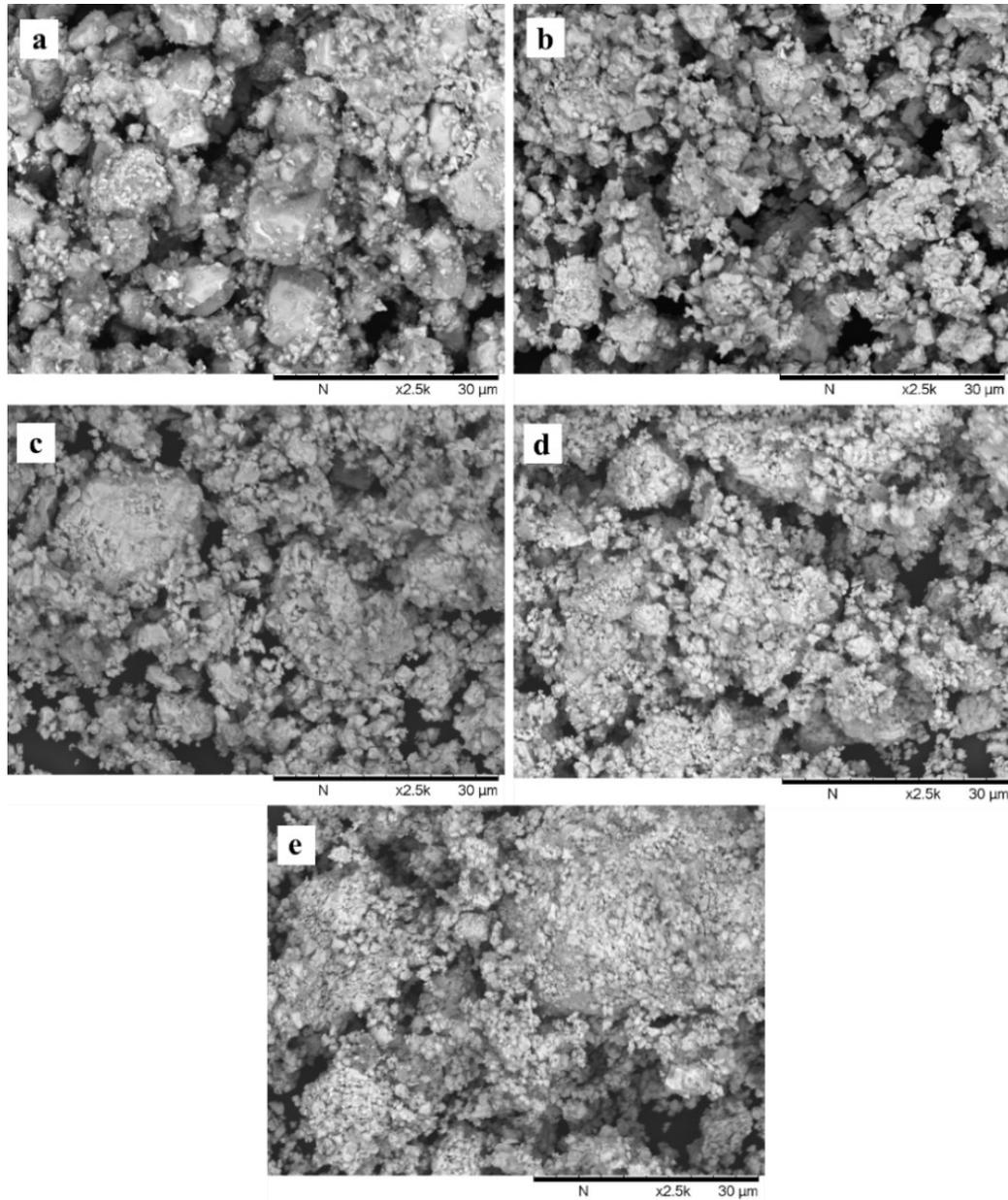


Fonte: Autora (2021).

5.2.3 Análise morfológica

As amostras obtidas por reação no estado sólido passaram por um processo de moagem e a figura 25 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura (MEV) dos pós. Nas imagens de MEV, (aumento de $\times 2500$), observa-se um formato irregular de partícula para todos os pós sintetizados, com aglomerados constituídos de partículas maiores. Com o aumento do teor de lantânio no sistema o que se pode perceber é o aumento da presença de aglomerados constituídos de pequenas partículas ($\sim 1\mu\text{m}$).

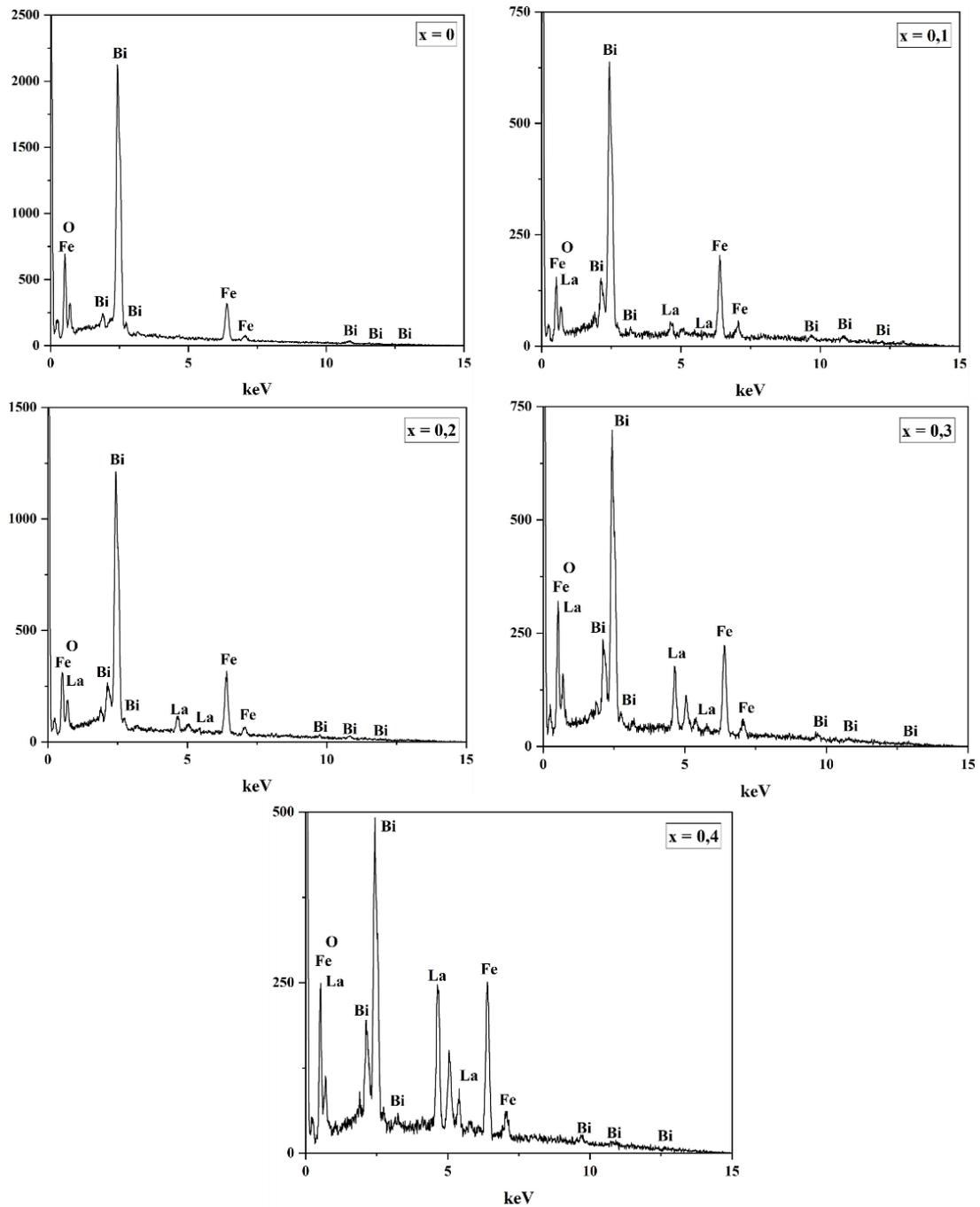
Figura 25. Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos por reação no estado sólido a 850°C com taxa de aquecimento de 10°C/min após a moagem: (a) $x=0$; (b) $x=0,1$; (c) $x=0,2$; (d) $x=0,3$ e; (e) $x=0,4$.



Fonte: Autora (2021).

Os espectros EDS também foram obtidos durante a análise de MEV em determinada região da amostra e estão apresentados na figura 26. É possível notar a presença do elemento bismuto, ferro e oxigênio para a composição sem dopagem e bismuto, ferro, oxigênio e lantânio para as composições dopadas, comprovando a incorporação do lantânio da estrutura perovskita da BFO.

Figura 26. Espectros de EDS dos pós de ferrita de bismuto pura ($x=0$) e dopada com lantânio ($x=0,1$; $x=0,2$; $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidos por reação no estado sólido (850°C e $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).



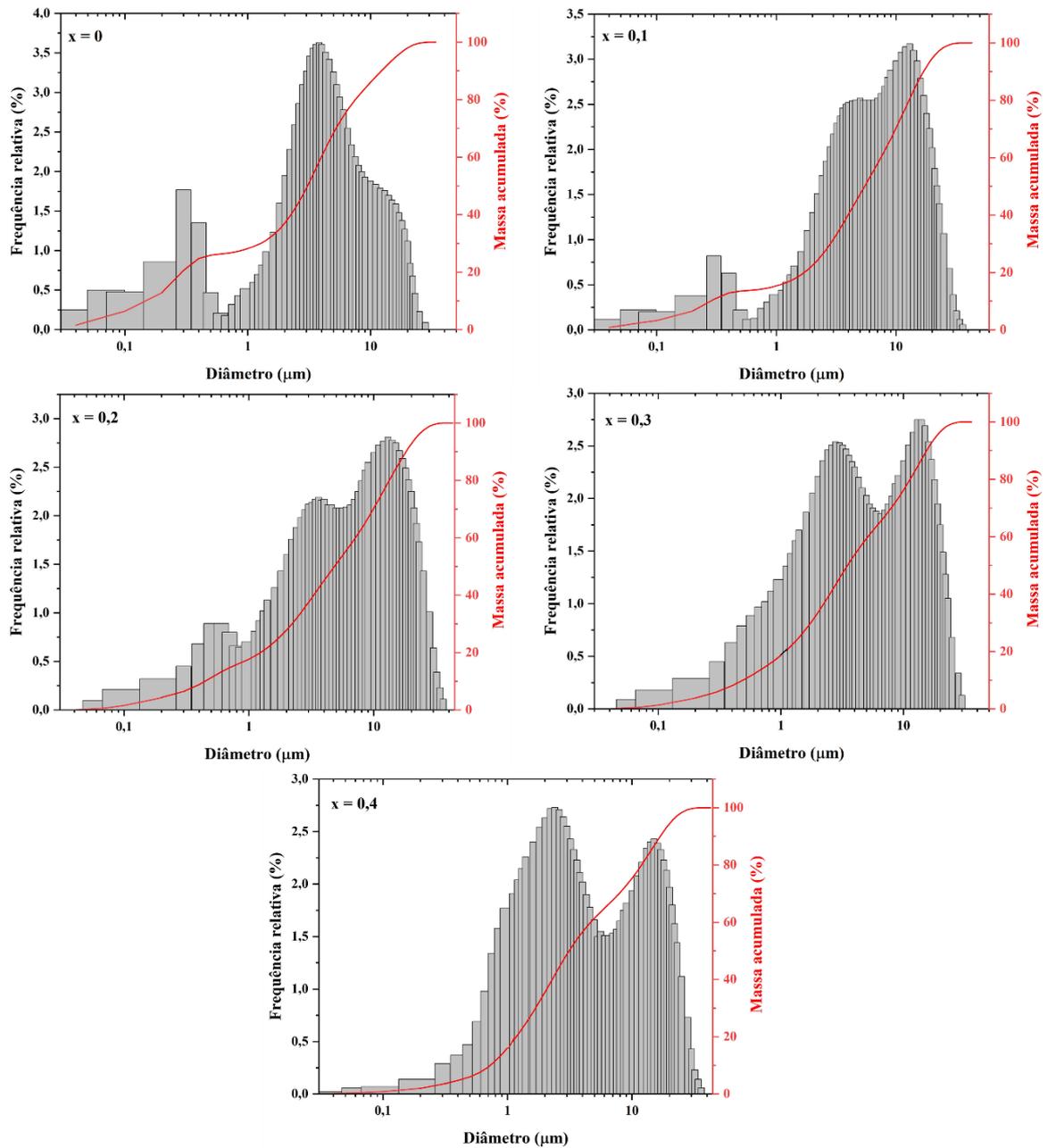
Fonte: Autora, 2021.

5.2.4 Análise granulométrica

As pastilhas produzidas pela reação no estado sólido foram submetidas a um processo de moagem para que ficassem com o tamanho de partícula no intervalo de tamanho

comumente utilizado na indústria (1-10 μm). A figura 27 mostra a distribuição do tamanho de partículas dos pós após o processo de moagem.

Figura 27. Distribuição granulométrica dos pós de ferrita de bismuto pura e dopada com lantânio ($x=0,1$; $x=0,2$; $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidos por reação no estado sólido a 10°C/min após moagem.



Fonte: Autora (2021).

Tabela 3. Tamanho médio de partícula dos pós de ferrita de bismuto pura e dopada com lantânio ($x=0,1$; $x=0,2$; $x=0,3$ e $x=0,4$) após a moagem.

La (x)	Tamanho médio de partículas (μm)
0	5,63
0,1	7,39
0,2	7,30
0,3	6,04
0,4	6,30

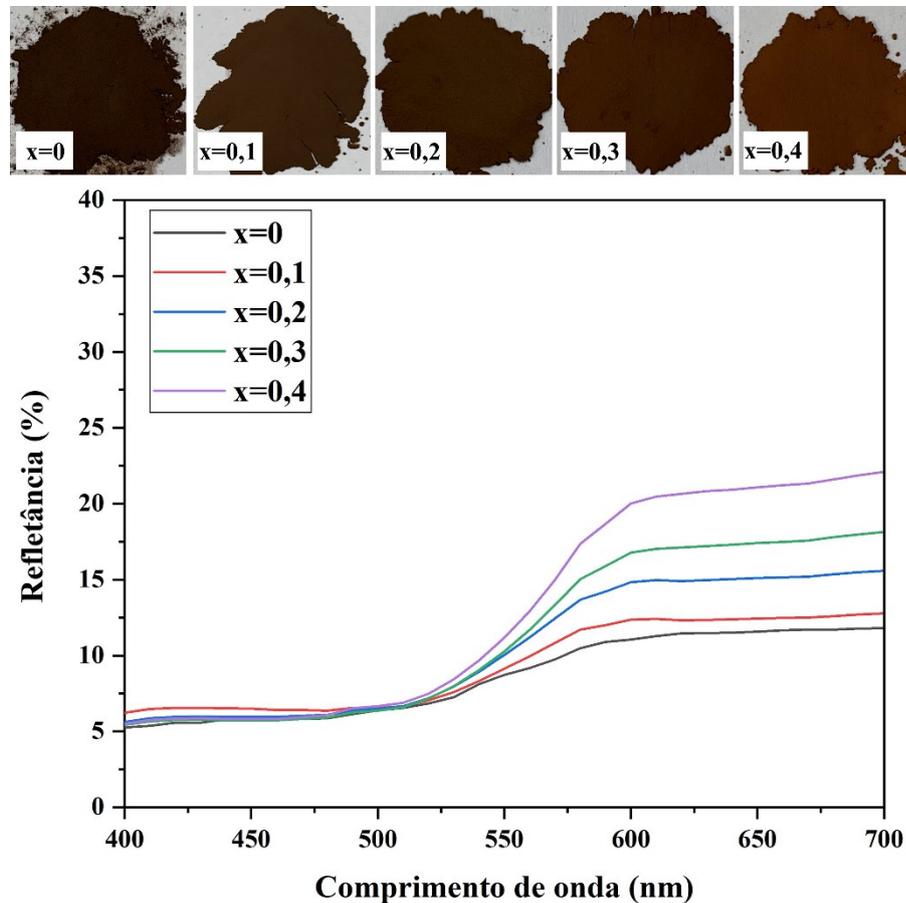
Fonte: Autora (2021).

5.2.5 Propriedades ópticas

5.2.5.1 Espectrofotometria UV-Vis

O aspecto visível e os respectivos espectros de refletância difusa UV-Vis dos pós de BFO com e sem dopagem com lantânio obtidos pela reação no estado sólido com a taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ são mostrados na figura 28. A ferrita de bismuto pura tem coloração marrom escuro e a refletância na região do espectro visível é baixa (abaixo de 11%). Com a inserção do lantânio na estrutura nota-se que a refletância na região do amarelo-vermelho aumenta e a cor dos pós se torna um marrom avermelhado, mais intenso e mais claro à medida que o teor de lantânio aumenta. Em particular a amostra com maior teor de lantânio ($x=0,4$) apresenta uma refletância significativamente maior na região do amarelo-vermelho ($\sim 22\%$) e uma coloração marrom avermelhada intensa e luminosa que pode ser atrativa para o uso como pigmento.

Figura 28. Aspecto visível dos pós de BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidos pela reação no estado sólido e seus respectivos espectros de refletância na região do visível.



Fonte: Autora (2021).

Os parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* do sistema CIELab dos pós de ferrita de bismuto sintetizados: $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$) são apresentados na tabela 4. As coordenadas cromáticas a^* e b^* apresentam valores positivos indicando coloração com mistura de amarelo e vermelho, consistente com a cor marrom percebida. À medida que o teor de lantânio da estrutura aumenta, ou seja, tem-se a substituição de Bi^{3+} por La^{3+} na estrutura perovskita da BFO, nota-se um aumento significativo tanto do parâmetro $+a^*$ (de 8,04 para 15,96), quanto do parâmetro $+b^*$ (10,44 para 22,03), tendo a amostra dopada com $x=0,4$ mmol de lantânio uma coloração marrom mais vermelho-amarelada. Com relação ao parâmetro L^* , luminosidade, verifica-se que o aumento do teor de lantânio resulta em maiores valores de L^* passando de $L^*=36,67$ para $L^*=42,02$ para $x=0,4$, indicando que os pós se tornam mais claros. A presença de fases parasitárias pode interferir na coloração dos pós e, conseqüentemente, nos valores dos parâmetros L^*, a^*, b^* . Avaliando os parâmetros

colorimétricos dos pós sintetizados, constata-se que a formulação com $x=0,4$ mmol de lantânio pode ser usada como um potencial pigmento, pois apresenta valores de com coordenadas cromáticas e luminosidade características de um pigmento, podendo indicar que esse pó tem um bom poder de tingimento/coloração.

Tabela 4. Parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* do sistema colorimétrico CIELab dos pós de BFO com e sem dopagem com lantânio obtidos por reação no estado sólido com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Teor de La (x) (mmol)	L^*	a^*	b^*
0	36,67	8,04	10,44
0,1	37,59	9,07	14,84
0,2	38,63	10,44	15,79
0,3	39,78	13,05	18,65
0,4	42,02	15,96	22,03

Fonte: Autora (2021).

Os espectros de refletância difusa podem ser convertidos em espectros de absorção usando o modelo de Kubelka-Munk (figura 29). Nota-se o que todos os pós sintetizados (puro e dopados) apresentam espectros de absorção com comportamento semelhante, ou seja, apresentam maior absorção na região violeta-azul (400-500 nm) e menor absorção na região do amarelo-vermelho (600-700 nm), o que caracteriza a coloração marrom avermelhada percebida. Conforme a dopagem de lantânio aumenta observa-se que uma diminuição do poder de absorção na região entre 600-700 nm (amarelo-vermelho), sendo a composição $x=0,4$ aquela que menos absorve nessa região e por consequência a que mais reflete essa radiação. Isso mostra que o diferente teor de lantânio usado na dopagem afeta o comportamento de absorção da luz dos pós e altera sua coloração, demonstrando que a dopagem pode potencializar a produção de pigmentos com a estrutura perovskita da ferrita de bismuto. Ainda de acordo com a função Kubelka-Munk estimou-se a energia de *band gap* correspondentes aos pós, apresentada na figura 30. Os valores de *band gap* obtidos são apresentados na tabela 5:

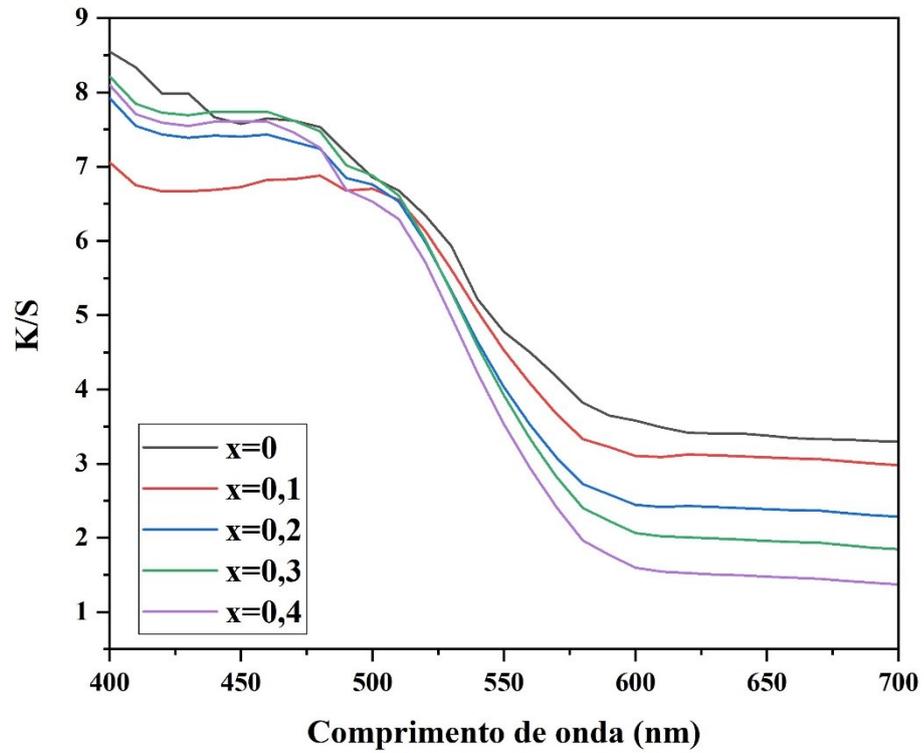
Tabela 5. Valores de *band gap* da BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) sintetizados por reação no estado sólido.

Teor de La (x) (mmol)	Band gap (eV)
0	2,10
0,1	2,13
0,2	2,17
0,3	2,19
0,4	2,21

Fonte: Autora (2021).

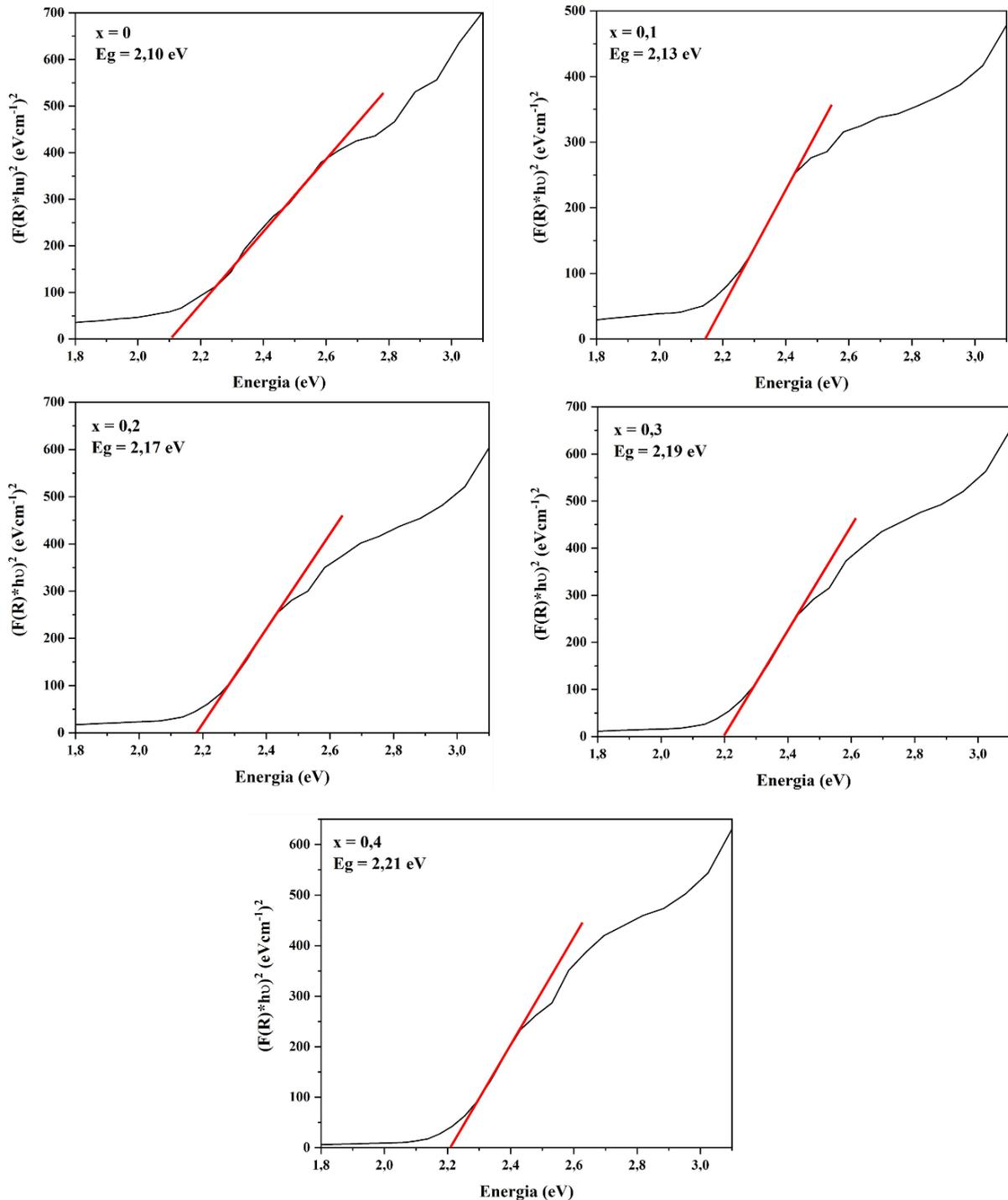
O *band gap* obtido para BFO sem dopagem (2,10 eV) faz com que esse pó tenha o poder de absorver comprimentos de onda menores do que 591 nm no visível, ou seja, absorve na região do azul-verde (K/S ~8-7), mas analisando a sua curva espectral de absorção, este ainda tem um poder de absorção da luz na região do amarelo-vermelho do visível relativamente alto (K/S ~3,5), portanto a cor marrom escuro complementar é observada. Com a dopagem com lantânio o *band gap* dos pós se desloca para comprimentos de onda menores no visível, situando-se entre 560-580 nm, o que faz com que esses pós tenham capacidade de absorver comprimentos de onda menores da radiação visível, refletindo de forma mais seletiva os demais comprimentos de onda que não absorvem, e, portanto, provocando mudança na sua coloração. Além disso, a dopagem faz com que o poder de absorção da luz na região do amarelo-vermelho (600-700 nm) seja diminuído, ou seja, para o pó com teor de lantânio de $x=0,4$ a absorção (K/S) está em torno de 1,5, enquanto para a BFO pura ($x=0$) tem-se absorção em torno de 3,5 nessa região do espectro. Esse comportamento leva à produção de um pó com coloração marrom clara vermelho alaranjada.

Figura 29. Espectros de absorção de Kubelka-Munk dos pós de BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidos por reação no estado sólido.



Fonte: Autora (2021).

Figura 30. Determinação da energia de *band gap* a partir da função de Kubelka-Munk dos pós de BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidos por reação no estado sólido.

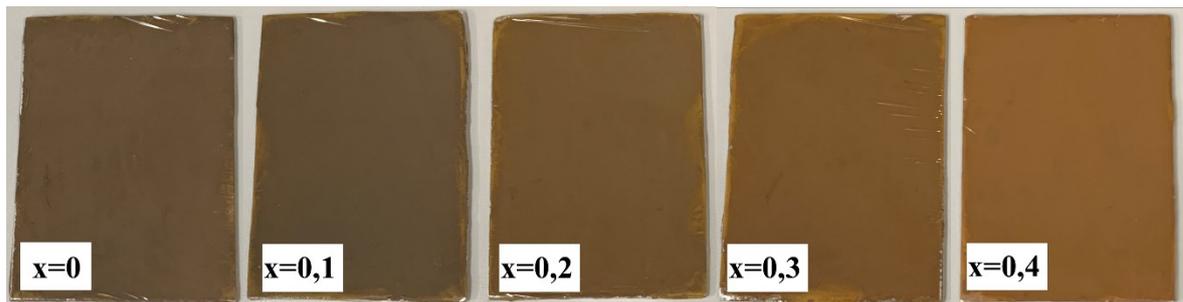


Fonte: Autora (2021).

5.2.5.2 Espectrofotometria UV-Vis-NIR

A análise de espectrofotometria de UV-Vis-NIR foi realizada para avaliar o comportamento de refletância solar dos pós sintetizados, principalmente a refletância apresentada na região do infravermelho próximo (NIR). Para essa análise os pós foram aderidos em um substrato a fim de obter-se uma superfície para realização da medida. Cada amostra foi disposta em um base de acrílico de tamanho 5,5x7,5 cm e, envolvida por um filme plástico transparente de PVC para que o pó não desprendesse da base durante o ensaio e danificasse o equipamento. O aspecto das amostras preparadas para essa análise podem ser vistas na figura 31.

Figura 31. Aspecto das amostras de BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) preparadas para a análise de espectrofotometria UV-Vis-NIR obtidas pela rota cerâmica.



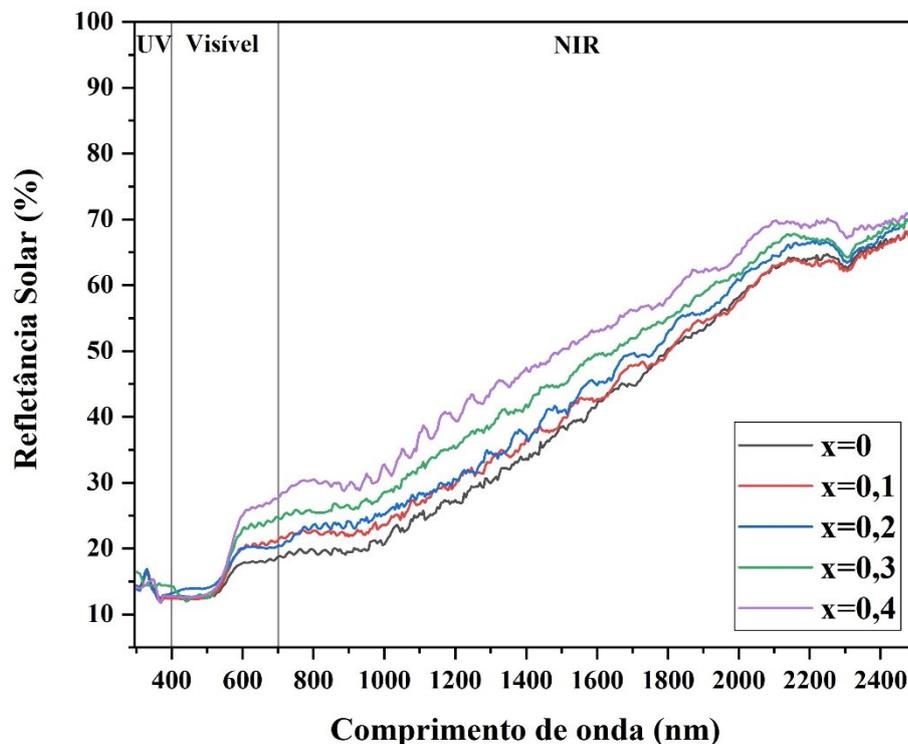
Fonte: Autora (2021).

Os espectros de refletância solar e a refletância NIR de todos os pós obtidos pela reação no estado sólido estão na figura 32 e 33 respectivamente. Nota-se que todas as amostras apresentaram refletância na região do infravermelho próximo (700-2500 nm) superior à refletância no visível e esta tende a aumentar à medida que o comprimento de onda aumenta, chegando a percentuais superiores a 60% no intervalo de 1900-2500 nm. A amostra de BFO não dopada exibe uma refletância no infravermelho próximo (NIR) inferior àquelas dopadas com lantânio. Todas as amostras dopadas com lantânio apresentaram refletância NIR superior à BFO pura ($x=0$). Dentre eles a composição com maior teor de lantânio ($x=0,4$) foi a que apresentou maior refletância nessa região do espectro solar, atingindo 70% de refletância entre os comprimentos de onda de 2000 e 2500 nm. Observa-se que no intervalo entre 1000 e

1900 nm todos os pós apresentam um aumento progressivo da refletância à medida que o comprimento de onda aumenta.

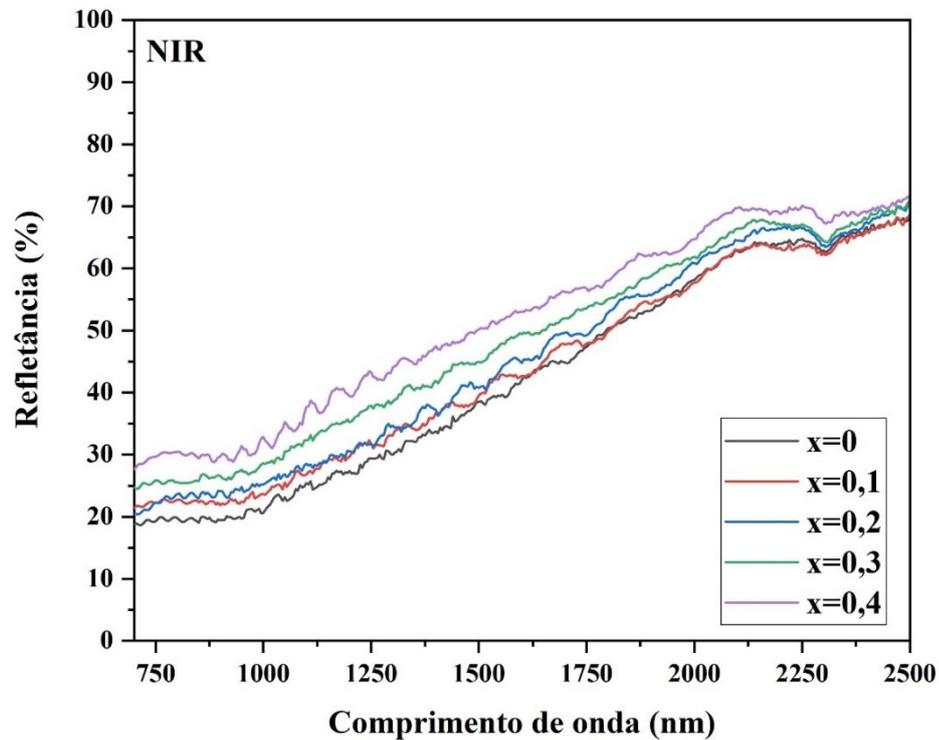
Esses resultados indicam a potencialidade de uso desses pós como pigmentos refletivos NIR, em especial o pó obtido com a dopagem de $x=0,4$ mmol de lantânio, pois apresentou a maior refletância. Esses resultados ainda podem ser melhorados com a diminuição da incidência das fases parasitárias presentes nas amostras, mediante otimização da rota de síntese. Também cabe ressaltar que o procedimento de preparação das amostras para a análise aqui apresentada foi adaptado, mas serve para indicar e comprovar a potencialidade do uso desses materiais sintetizados como materiais que contribuem para aumentar a refletância solar. Para a avaliação do poder refletivo NIR desses pós o ideal seria dispersá-los em um substrato que não absorva à radiação NIR para, então verificar se a refletância solar ou NIR é aumentada com a adição destes, de modo que não haja influência da película protetora na medida. Camadas de materiais de revestimentos (cerâmicos ou poliméricos) seriam propícias para essa análise, também para avaliar a estabilidade química dos pós.

Figura 32. Espectros de refletância solar das amostras de BFO com e sem dopagem de lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidas por reação no estado sólido.



Fonte: Autora (2021).

Figura 33. Espectros de refletância no infravermelho próximo (NIR) das amostras de BFO com e sem dopagem de lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidas por reação no estado sólido.



Fonte: Autora (2021).

5.3 PÓS DE BFO COM E SEM DOPAGEM COM LANTÂNIO OBTIDOS PELA ROTA SOL-GEL

A síntese sol-gel, como já mencionado na seção 3.4.2 envolve as etapas de obtenção do gel, xerogel e calcinação para a obtenção dos pós. A dopagem com lantânio nessa rota de síntese foi efetuada com os mesmos percentuais molares para fins de comparação com os pós obtidos pela rota cerâmica. Na figura 34 é possível observar o aspecto visível dos materiais obtidos nas diferentes etapas de síntese.

Figura 34. Aspecto dos materiais obtidos nas etapas da síntese sol-gel: (a) géis obtidos (b) material após 4 horas de secagem e (c) material após a calcinação.



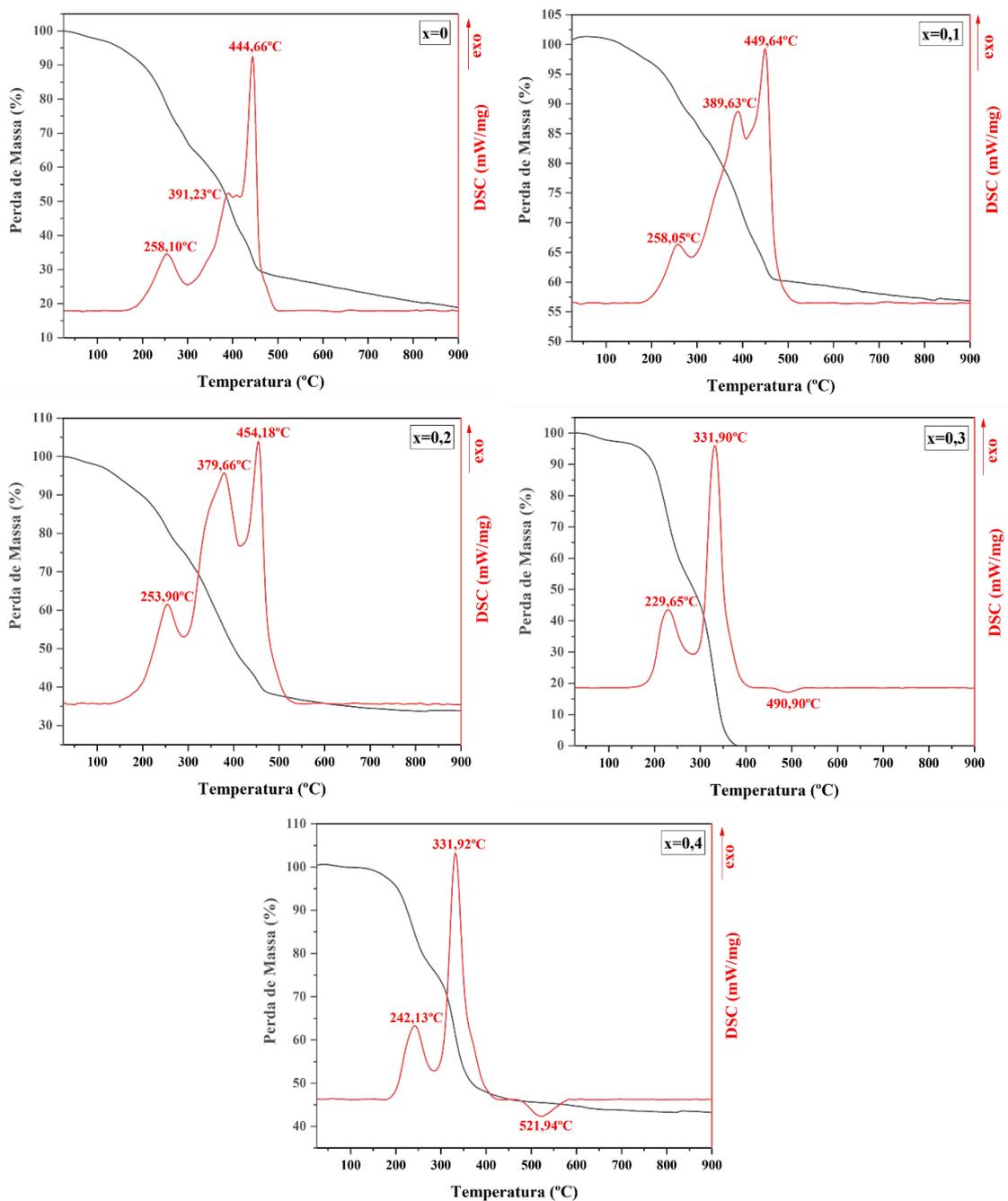
Fonte: Autora (2021).

A análise térmica do xerogel (material obtido após a secagem do gel) foi efetuada a fim de compreender melhor a decomposição deste quando submetido ao processo de calcinação e, também para identificar a temperatura de calcinação mais adequada. Essa foi a única análise efetuada no material antes da calcinação.

É possível visualizar a partir da análise térmica do xerogel (figura 35) que as amostras que correspondem à BFO pura ($x=0$) e dopada com teores de lantânio de $x=0,1$ e $x=0,2$ mmol apresentam três picos exotérmicos em torno de $256,68\text{ }^{\circ}\text{C}$, $386,84\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $449,5^{\circ}\text{C}$. Esses picos estão correlacionados com a queima do ácido poliacrílico (PAA) usado na síntese. Já as amostras dopadas com $x=0,3$ e $x=0,4$ mmol de lantânio apresentam dois picos exotérmicos situados em torno de $235,89^{\circ}\text{C}$ e $331,90^{\circ}\text{C}$ e um pico endotérmico em torno de $506,42\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os dois picos exotérmicos correspondem à queima do ácido poliacrílico, como já mencionado anteriormente e o pico endotérmico corresponde à decomposição do nitrato de lantânio. A primeira etapa da perda de massa (temperatura ambiente até 250°C) pode estar correlacionada à perda de água residual provenientes das reações de hidrólise e condensação. E a perda de massa registrada acima de 250°C está relacionada à queima do PAA e a decomposição dos hidróxidos mistos em seus óxidos. A partir da análise termogravimétrica é possível observar que as amostras de BFO ($x=0$) e com teores de lantânio $x=0,1$ e $x=0,3$ mmol continuam a perder massa após a temperatura de 600°C , que foi a temperatura utilizada para a calcinação, podendo indicar que a fase orgânica não foi completamente degradada nessas amostras, sendo adequada uma temperatura mais alta para eliminá-las totalmente. Pode-se observar que na amostra $x=0,3$ mmol a massa é totalmente consumida até o pico correspondente à queima do PAA. Isso pode indicar que a amostra colocada dentro do cadinho para o ensaio tenha compreendido a parte do xerogel que majoritariamente

correspondia ao ácido poliacrílico, portanto, seria adequado replicar a análise em outro momento. A presença residual de material orgânico nessas amostras pode vir a contribuir para a presença de material amorfo nas amostras calcinadas (CHEN; CHEN, 2002; MENTUS; JELIC; GRUDIC, 2007).

Figura 35. Calorimetria exploratória diferencial dos xerogéis das composições relativas à BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidos no método sol-gel.



Fonte: Autora (2021).

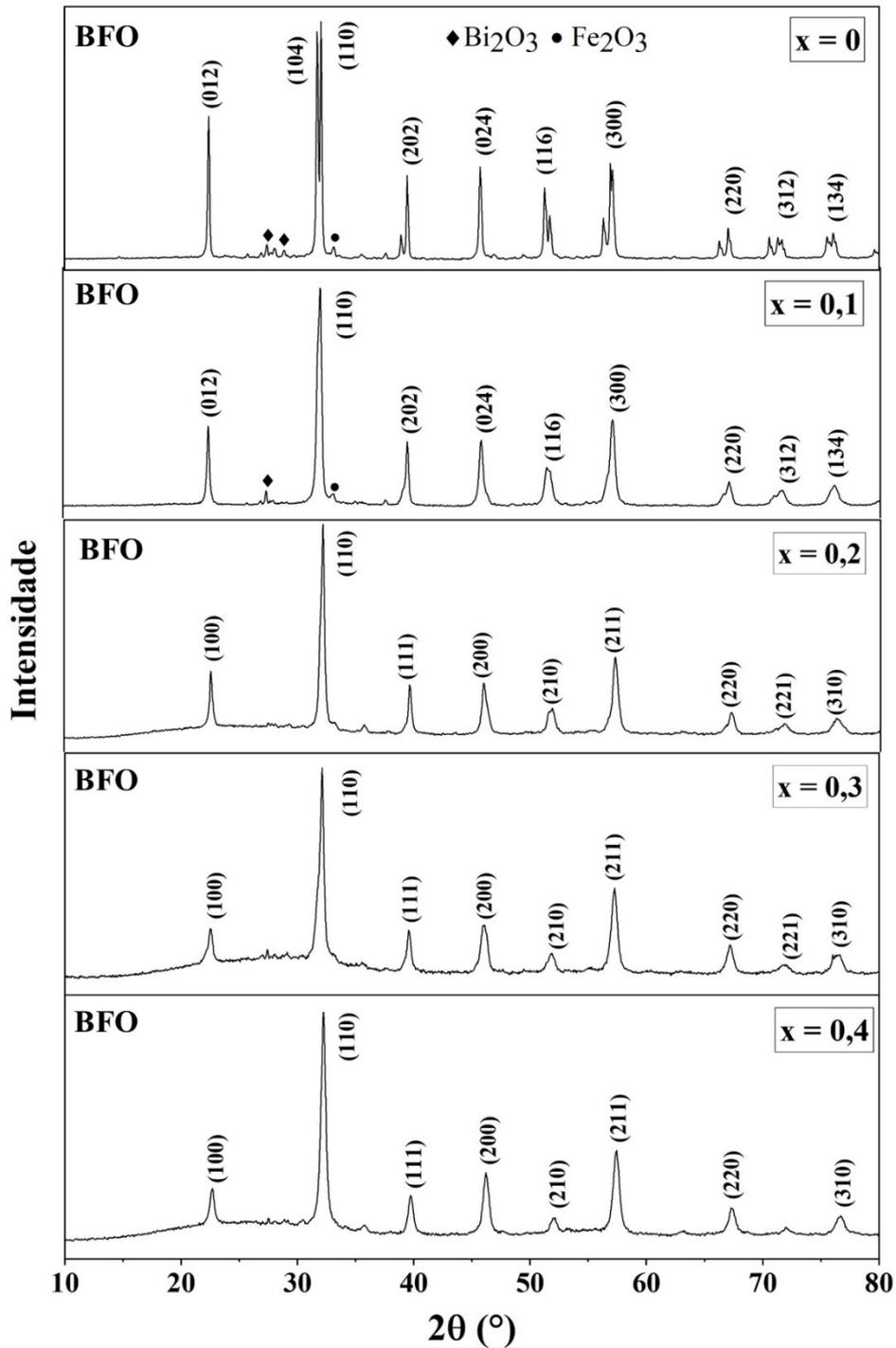
O material obtido após a etapa final de calcinação da rota sol-gel tanto da BFO pura como dopada com os diferentes teores de lantânio ($x=0,1$; $x=0,2$; $x=0,3$ e $x=0,4$) foram facilmente desagregados em um almofariz de ágata, indicando a obtenção de partículas mais finas por essa rota e não necessitando da etapa de moagem para desaglomeração.

5.3.1 Análise mineralógica

Na figura 36 são apresentados os difratogramas de raios X dos pós obtidos pela rota sol-gel. Nota-se que para as amostras de BFO pura ($x = 0$) e dopada com $x=0,1$ de lantânio são identificados os picos indexados à estrutura romboédrica, grupo espacial $R3c$, correspondente a BiFeO_3 . Além disso, é possível detectar a presença de duas fases de impurezas nessas amostras: picos localizados em $2\Theta = 26,89^\circ$ e $28,92^\circ$ referentes ao óxido de bismuto (Bi_2O_3) e em $2\Theta = 33,13^\circ$ referente ao óxido de ferro (Fe_2O_3). Para os pós dopados com $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$ mmol foram identificados os picos da estrutura ortorrômbica, grupo espacial $Pnma$, para a ferrita de bismuto, mas que são semelhantes aos da fase LaFeO_3 , como também evidenciados por Cheng et al. 2008; Le Bras et al. 2009; Reddy et al. 2018 e Yuan et al. 2018. Os picos de difração que correspondem à fase LaFeO_3 em 2Θ são $22,54^\circ$, $32,18^\circ$, $39,61^\circ$, $45,98^\circ$, $51,84^\circ$, $57,27^\circ$, $67,14^\circ$, $71,89^\circ$ e $76,45^\circ$ e, nesse caso, não é mais possível identificar os picos referentes ao Bi_2O_3 e ao Fe_2O_3 . Para todas as amostras nota-se a existência de material amorfo, cujo percentual foi calculado a partir da diminuição dos valores encontrados para: a área total do difratograma (picos cristalinos + área amorfa) e da área dos picos cristalinos. A quantificação de fases foi efetuada e constatou-se que a porcentagem de fase cristalina identificada é de 92,47%, 87,30%, 70,45%, 61,38% e 66,20% para as amostras $x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$ respectivamente. Nota-se que há certa tendência do aumento da fração amorfa presente com o aumento do teor de lantânio adicionado. Podendo indicar que parte do lantânio não está presente dentro da estrutura BFO formada, ou seja, esteja também presente na interface das partículas, provocando um certo grau de “desordem” na estrutura. Isso geralmente é observado em materiais nanoestruturados, cujo pequeno tamanho de partículas leva a uma componente interfacial desordenada (GLEITER, 1989; GLEITER 1995). O pó dopado com $x=0,1$ mmol de lantânio é aquele que apresenta menor fração de material amorfo, podendo indicar que para essa rota de síntese menores teores de lantânio já são suficientes para provocar saturação e mudanças estruturais e ópticas na BFO. Desta forma, o excesso de lantânio na dopagem também pode ter contribuído para as maiores frações de material amorfo observado.

A presença de material amorfo também pode estar relacionada à utilização de um método template através de um polímero, onde as cadeias lineares geralmente tendem a ter uma maior probabilidade de se arranjar periodicamente, formando regiões ordenadas, e as cadeias que possuem grupos laterais ou ramificações tendem a serem menos cristalinas devido à dificuldade de conformar os grupos de maneira periódica, formando assim regiões desordenadas. Além disso, a temperatura e o tempo de permanência na calcinação podem não ter sido suficientes para eliminar totalmente a fração orgânica oriunda da síntese para algumas das composições, como mostrado previamente na análise térmica dos xerogéis. Como se observa nas análises de DSC/TG dos xerogéis (figura 35) principalmente para as amostras com $x=0$, $x=0,1$ e $x=0,3$ as curvas de TG ainda não apresentam estabilidade na temperatura de 600°C (temperatura usada na calcinação) o que sugere que para essas amostras a temperatura de calcinação apropriada deveria ser um pouco maior.

Figura 36. Difratogramas de raios X dos pós de BFO com e sem dopagem de lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidos pela rota sol-gel.

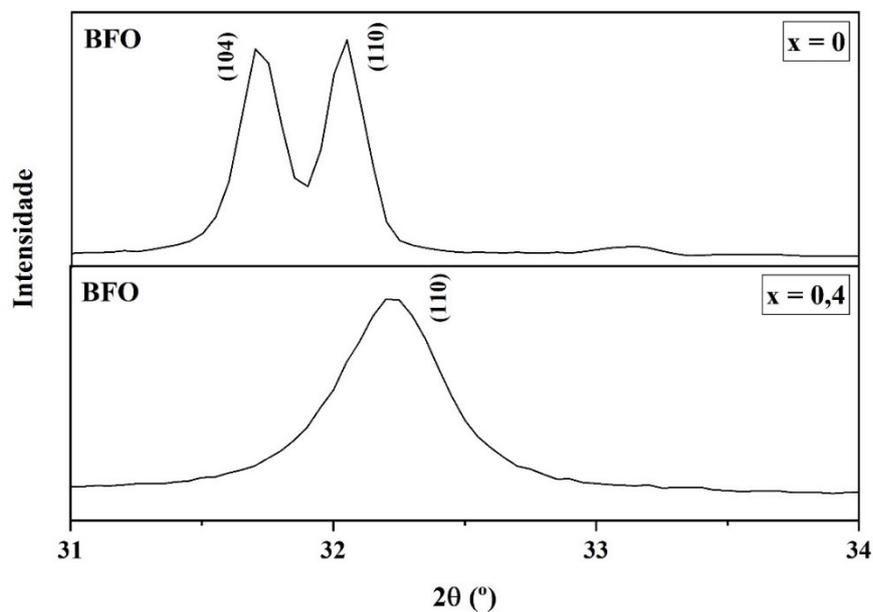


Fonte: Autora, 2021.

Com o aumento da quantidade de lantânio inserida no sistema, verifica-se que os picos de difração que ocorrem entre $31-33^\circ$ sofrem modificação (figura 37) e há o desaparecimento total do pico localizado a $31,78^\circ$ (104), como mostrado na figura 36. Esses

resultados indicam a ocorrência de transições estruturais após a dopagem com lantânio. Como mencionado anteriormente, a adição de lantânio, que tem um raio iônico menor (1,032 Å) quando comparado ao bismuto (1,17 Å), provoca uma retração do volume da célula unitária, resultando no deslocamento dos picos de difração para ângulos mais altos quando a concentração de La^{3+} aumenta (CABRAL, 2017; IRFAN et al., 2017; REDDY et al., 2018; YUAN et al., 2018).

Figura 37. Detalhe do difratogramas de raios X da BFO pura e dopada com lantânio ($x=0,4$) obtidas pela rota sol-gel, evidenciando as mudanças ocorridas com os principais picos da BFO após a dopagem.



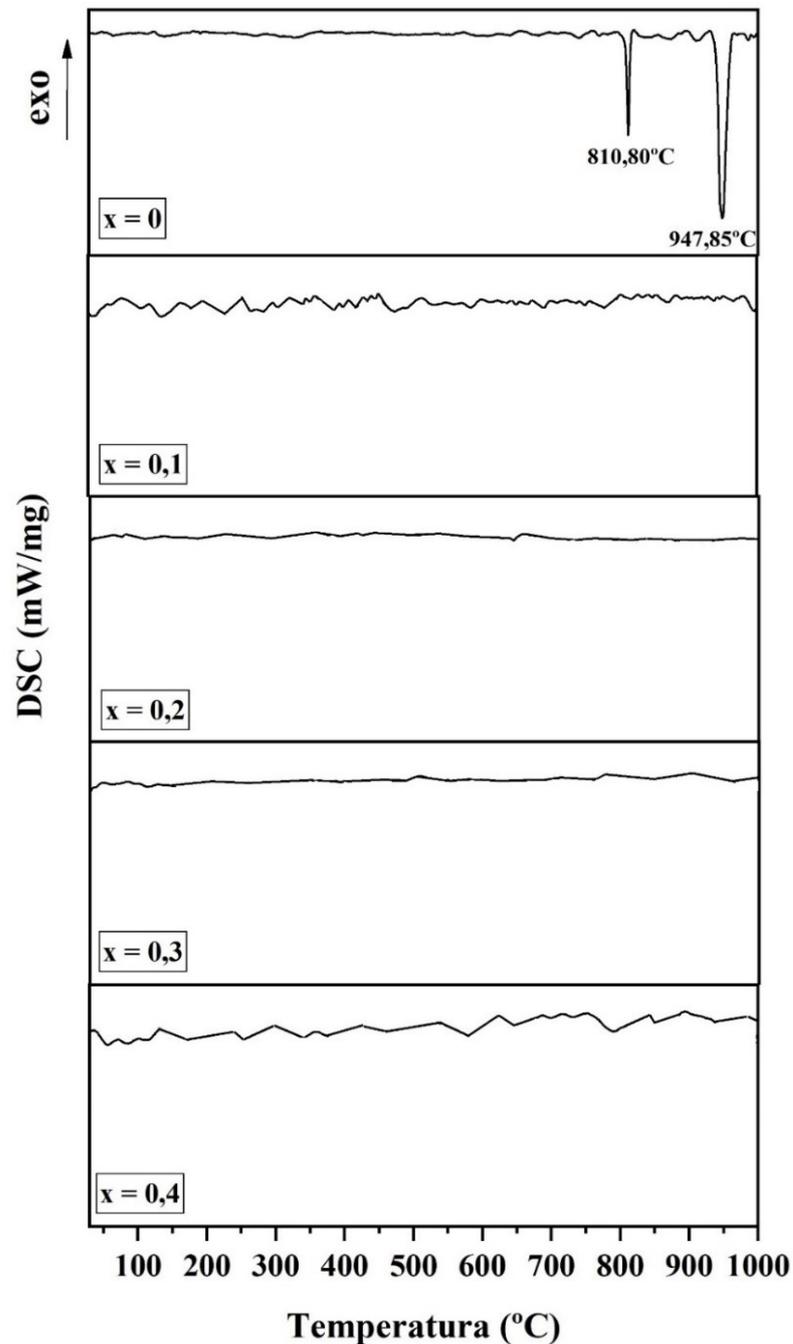
Fonte: Autora, 2021.

5.3.2 Análise térmica

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) também foi realizada em todos os pigmentos após a calcinação. As análises térmicas dos pigmentos obtidos pela rota sol-gel, figura 38, não mostraram os mesmos picos endotérmicos da reação no estado sólido, por exemplo, não é possível visualizar o pico que sugere a existência de uma fase intermediária, que ocorre em torno de 773-775°C. Os eventos que podem ser observados são correspondentes à transição α - β (810,80°C) e o ponto de fusão da BFO (947,85°C) apenas na amostra pura (sem dopagem). A partir da inserção de lantânio no sistema os picos correspondentes à BFO em torno de 774°C e 806°C observados nos pós obtidos pela reação

no estado sólido desaparecem e o ponto de fusão passa para uma temperatura acima dos 1000°C. Isso pode indicar que o lantânio foi melhor inserido ao sistema na rota sol-gel do que para a reação no estado sólido, pois a incorporação de lantânio provoca mudanças estruturais na BFO, como já mencionado anteriormente na seção 5.3.1. (JIANG; NAN; SHEN, 2006; REDDY et al., 2018; YUAN et al., 2018).

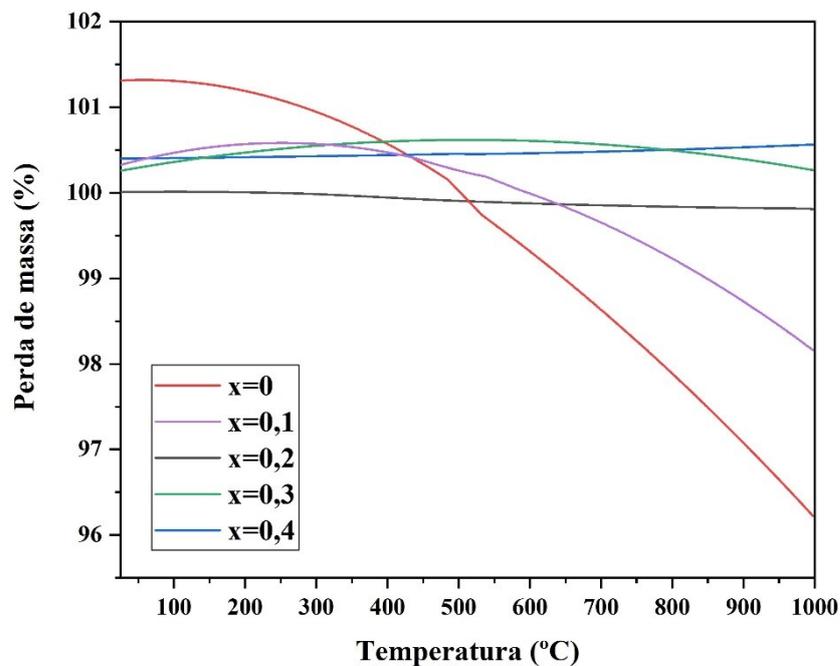
Figura 38. Calorimetria exploratória diferencial dos pós de BFO pura e dopada com nitrato de lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidos pela rota sol-gel.



Fonte: Autora (2021).

A termogravimetria (TG) dos pós obtidos pela síntese sol-gel é mostrada na figura 39. Observa-se que, mesmo a 1000°C há ainda perda de massa para as amostras de BFO pura e dopada com $x=0,1$ mmol de lantânio, pois as curvas de TG não atingem a estabilidade, sendo a perda de massa para essas duas amostras de 4% e 1,5% respectivamente. Já as amostras com maiores teores de lantânio ($x=0,2$; $x=0,3$ e $x=0,4$) apresentam uma melhor estabilidade térmica, pois a perda de massa no ensaio é insignificante. Os pós com teor de lantânio $x=0,3$ e $x=0,4$ mmol têm uma variação de massa acima de 100%, podendo esse comportamento estar associado com a oscilação da balança do equipamento.

Figura 39. Termogravimetria dos pós de BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidos pela rota sol-gel.



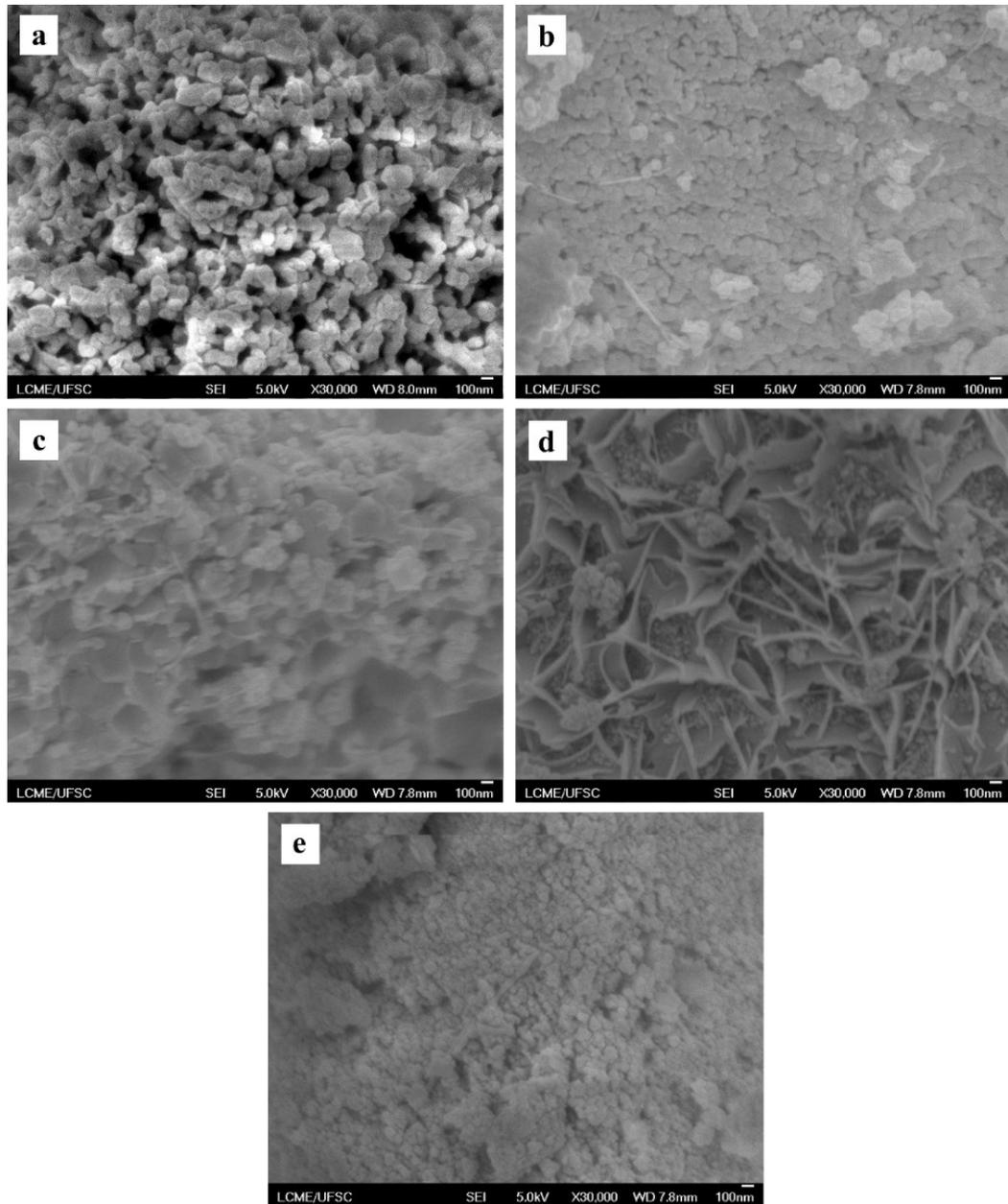
Fonte: Autora (2021).

5.3.3 Análise morfológica

A análise microscópica por FEG foi usada para avaliar a forma e dimensão dos aglomerados de partículas. As micrografias dos pós obtidos pela rota sol-gel são apresentadas na figura 40. As imagens referentes ao pó de BFO pura ($x = 0$) e a dopada com $x=0,1$ mmol de lantânio figura 40 (a-b) revelam a presença de aglomerados de partículas, com tendência de morfologia esférica. Na amostra com teor de $x=0,1$ mmol de lantânio é possível identificar algumas partículas esféricas com tamanho inferior a 100 nm. Para as amostras com teores de

lantânio $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$ mmol, nota-se uma tendência de mudança na morfologia que pode estar diretamente ligada à maior presença de material amorfo. Na figura 40(d), que corresponde à amostra com maior fração de material amorfo, é possível constatar uma mudança significativa na morfologia que se parece mais com o template utilizado (bastonetes ou filamentos), indicando que o mesmo não se decompôs durante o tratamento térmico. Com base nas micrografias apresentadas na figura 40, tem-se que o tamanho de partícula para a BFO pura sintetizada está em torno de 208 nm e para as amostras dopadas com lantânio está em torno de 95 nm, indicando que a dopagem com La^{+3} induz a uma diminuição no tamanho de partícula. As propriedades ópticas dos pós sintetizados foram determinadas usando os pós como tal, ou seja, sem nenhuma moagem adicional, pois já se encontravam com um tamanho médio nanométrico.

Figura 40. Micrografias (FEG) dos pós: de ferrita de bismuto – BFO obtidos pela rota sol-gel: (a) pura ($x=0$); e dopada com diferentes teores de lantânio (b) $x=0,1$ mmol; (c) $x=0,2$ mmol; (d) $x=0,3$ mmol e; (e) $x=0,4$ mmol.

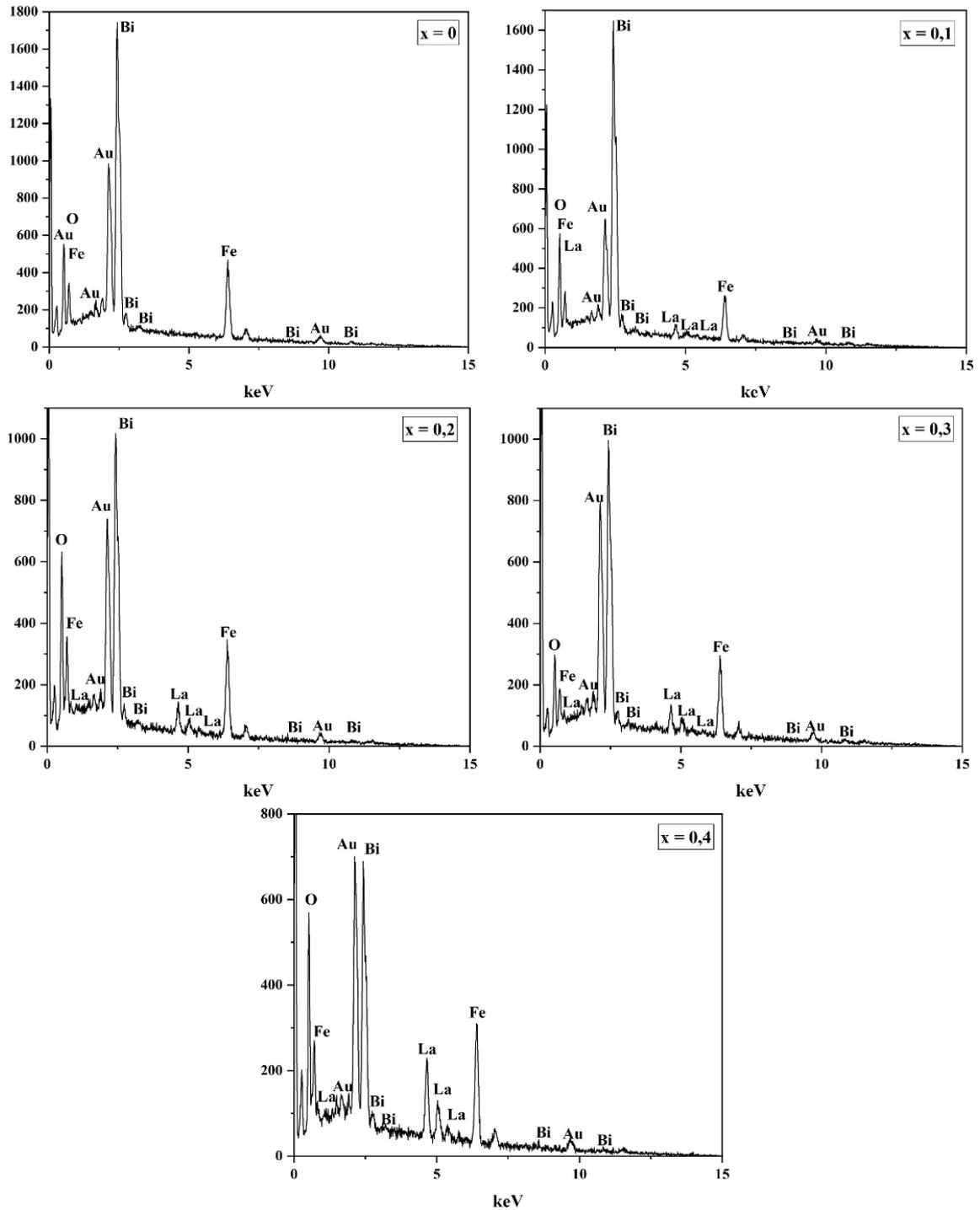


Fonte: Autora (2021).

A presença do lantânio na estrutura dos pós de BFO dopados usando a rota sol-gel foi avaliada com a análise de EDS. Na figura 41 são apresentados os espectros EDS das amostras, observa-se a presença dos elementos bismuto, ferro e oxigênio na amostra de BFO pura ($x=0$) e os elementos bismuto, ferro, lantânio e oxigênio para as amostras dopadas. Em

todos os espectros é possível visualizar os picos referentes ao elemento ouro (Au) provenientes da preparação das amostras.

Figura 41. Espectros de EDS dos pós de BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidos pela rota sol-gel.



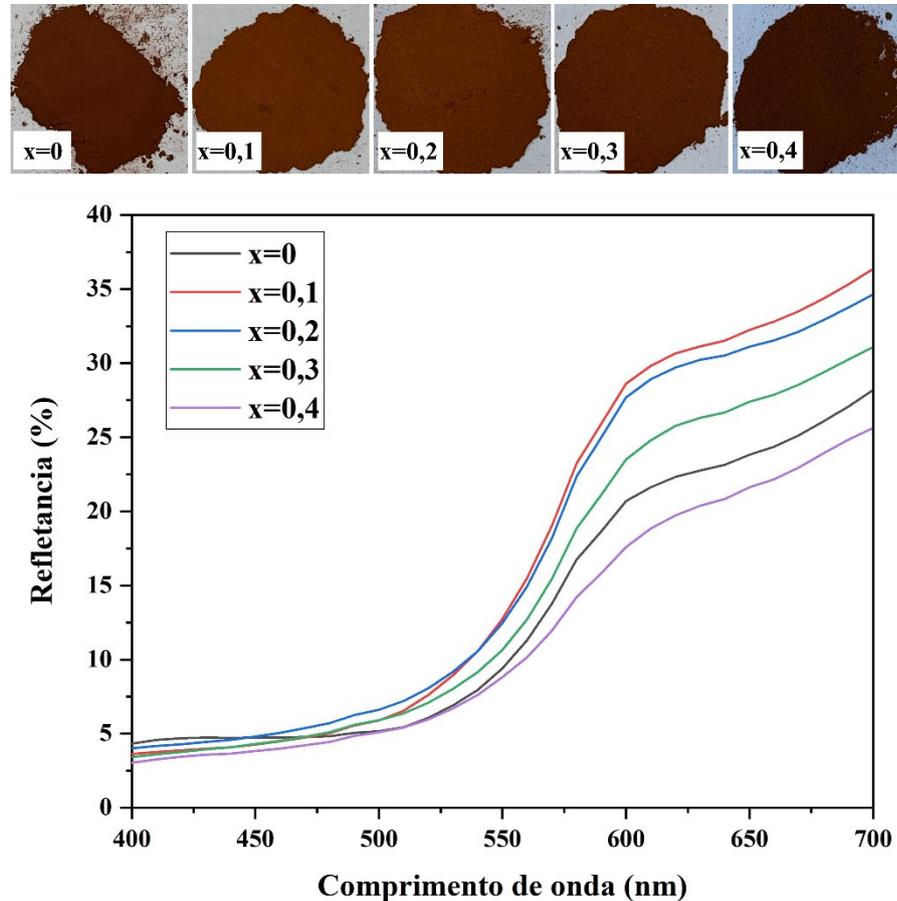
Fonte: Autora, 2021.

5.3.4 Propriedades ópticas

5.3.4.1 Espectrofotometria UV-Vis

O aspecto visível dos pós obtidos pela rota sol-gel e suas respectivas curvas de refletância difusa UV-Vis são mostrados na figura 42. Nota-se visivelmente que a coloração da BFO pura é similar à da ferrita de bismuto dopada com $x=0,4$ mmol de lantânio (marrom escuro) e os espectros de refletância apresentam o mesmo comportamento, tendo os percentuais de refletância menores e relativamente próximos. Já as amostras dopadas com $x=0,1$, $x=0,2$ e $x=0,3$ apresentam uma coloração marrom mais clara e amarelada, com as amostras dopadas com $x=0,1$ e $x=0,2$ mmol de lantânio apresentando os maiores percentuais de refletância (30 – 35 %) na região do amarelo-vermelho (600-700 nm). Esse comportamento anômalo com o aumento do teor de lantânio na estrutura pode estar relacionado à presença dos altos teores de fase amorfa nas amostras $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$, aproximadamente 30%, 38% e 34%, respectivamente. A coloração marrom avermelhada da amostra dopada com $x=0,1$ mmol de lantânio é intensa e mais luminosa (maior refletância) e pode estar associada à presença de menor percentual de fase amorfa residual (~13%).

Figura 42. Aspecto visível dos pós de BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidos por sol-gel e seus respectivos espectros de refletância na região do visível.



Fonte: Autora (2021).

Os parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* do sistema CIELab dos pós de BFO pura e dopada com lantânio: $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) sintetizados pela rota sol-gel são apresentadas na tabela 5. Na amostra dopada com $x=0,1$ mmol de lantânio, a substituição de Bi^{+3} por La^{+3} na estrutura da BFO provocou um aumento significativo dos parâmetros colorimétricos L^* e b^* (L^* de 40,70 para 46,50 e b^* de 25,19 para 36,89). O valor de a^* teve um leve aumento (de 21,10 para 23,64). Isso corrobora com o aspecto marrom mais luminoso e mais amarelado dessa amostra. Entre todas as amostras, a BFO dopada com a $x=0,1$ mmol de lantânio foi a que apresentou os maiores valores das coordenadas cromáticas a^* e b^* e o maior valor de L^* , indicando a potencialidade do seu uso como pigmento com alto poder de tingimento/coloração. A amostra com teor de lantânio de $x=0,2$ mmol apresentou coloração e valores de L^* , a^* , b^* levemente inferiores aos da amostra com $x=0,1$ mmol. Quando se compara o valor do parâmetro L^* da amostra com $x=0,1$ aos das amostras dopadas

com os teores de $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$ mmol de lantânio, observa-se uma tendência de diminuição do parâmetro L^* com o aumento do teor de lantânio, indicando que as amostras tendem a ficarem mais escuras. Em particular, a amostra dopada com $x=0,4$ mmol apresenta-se mais escura e menos vermelha do que a amostra sem dopagem. A modificação da cor das amostras com o aumento do teor de lantânio pode estar diretamente correlacionada com o aumento da presença de fase amorfa residual do xerogel e formada durante a combustão da mistura ocorrida na calcinação.

Tabela 6. Parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* do sistema CIELab dos pós de BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) sintetizados pela rota sol-gel.

Teor de La (x) (mmol)	L^*	a^*	b^*
0	40,70	21,10	25,19
0,1	46,50	23,64	36,89
0,2	46,18	22,47	33,57
0,3	43,13	21,31	31,14
0,4	38,65	18,24	26,15

Fonte: Autora (2021).

A partir dos espectros de refletância difusa foi possível obter os espectros de absorção de Kubelka-Munk (K-M) apresentados na figura 43, é possível notar que a BFO pura ($x=0$ apresenta maior poder de absorção (K/S) na região violeta-azul, K/S em torno de 10), enquanto as BFO dopadas com lantânio apresentaram absorção maior nessa região do espectro (K/S entre 11,5 e 15,5). Já na região do amarelo-vermelho do espectro (600-700 nm) verifica-se que as amostras com $x=0,1$ e $x=0,2$ mmol de lantânio apresentam menor absorção (K/S menor que 1), enquanto a BFO pura e dopada com $x=0,4$ mmol de lantânio apresentam K/S em torno de 2 (o dobro). Ainda se observa que o espectro de absorção da amostra com $x=0,1$ mmol de lantânio apresenta um comportamento distinto das demais amostras entre 510 e 530 nm, apresentando uma mudança de inclinação da curva, podendo estar relacionado a uma alteração do *band gap*. Ainda a partir dos dados de K-M estimou-se a energia de *band gap* correspondente aos pós sintetizados pela rota sol-gel (mostrada na figura 44). Os valores dos *band gap* obtidos são apresentados na tabela 7:

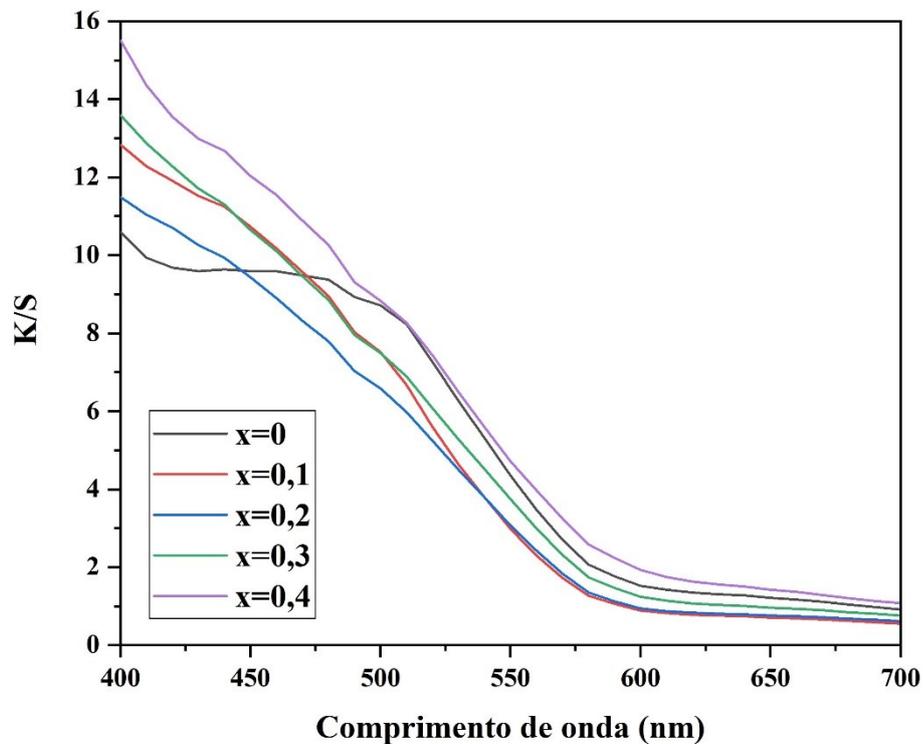
Tabela 7. Valores de *band gap* da BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) sintetizados pela rota sol-gel.

Teor de La (x) (mmol)	Band gap (eV)
0	2,22
0,1	2,28
0,2	2,23
0,3	2,22
0,4	2,20

Fonte: Autora (2021).

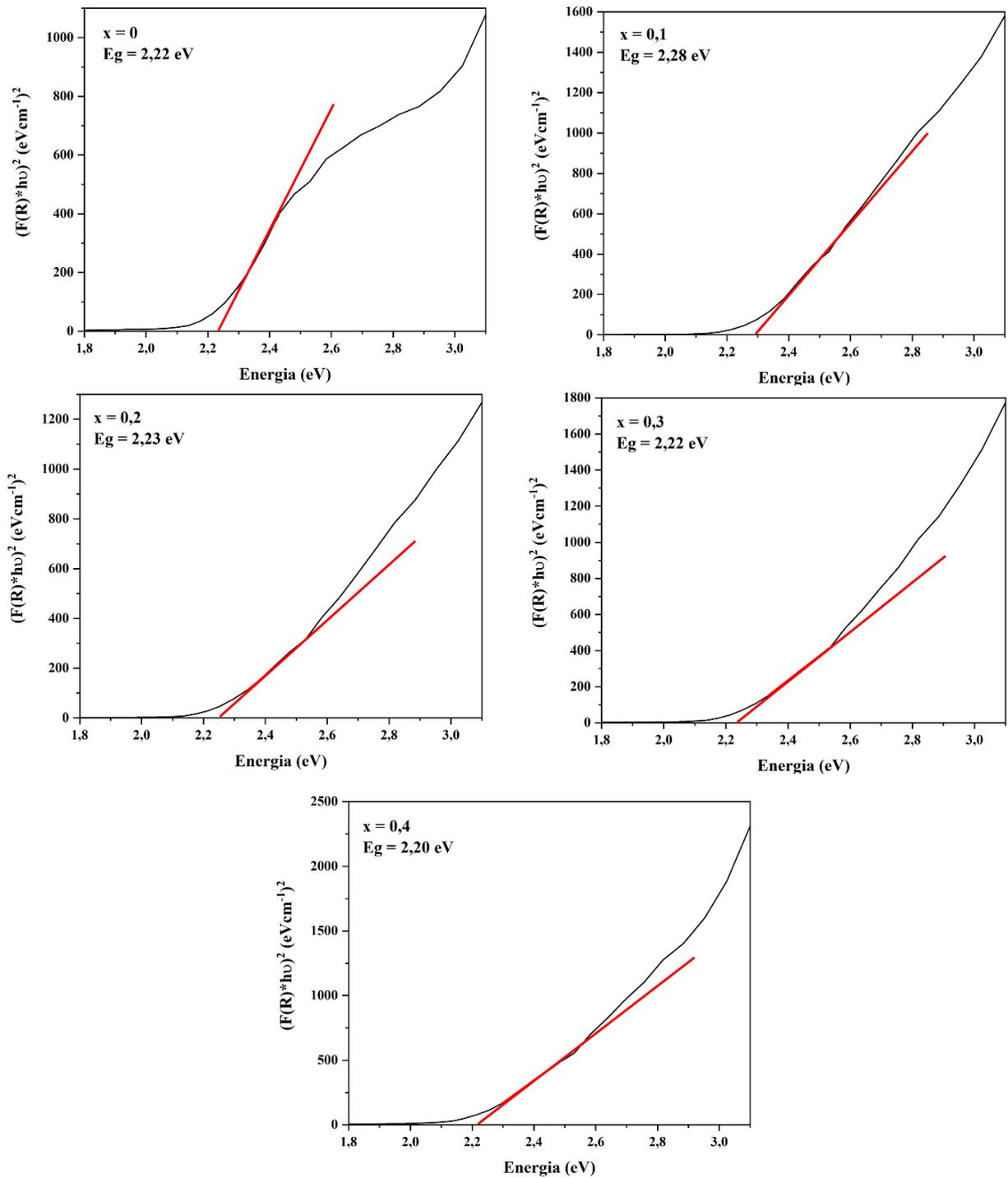
Nota-se que a amostra com $x=0,1$ mmol de lantânio foi a que apresentou a variação mais significativa no *band gap*. O que indica que essa amostra consegue absorver mais na região do verde e, conseqüentemente refletir de forma mais “pura” na região do amarelo e vermelho, como constatado pelos valores dos parâmetros colorimétricos L^* , a^* , b^* .

Figura 43. Espectros de absorção de Kubelka-Munk dos pós de BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidos na síntese sol-gel.



Fonte: Autora (2021).

Figura 44. Determinação da energia de *band gap* a partir da função de Kubelka-Munk dos pós de BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidos na síntese sol-gel.

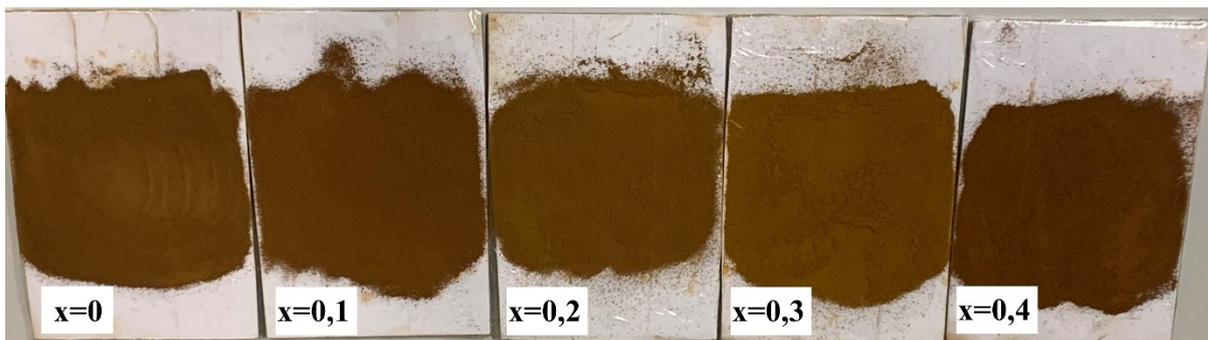


Fonte: Autora (2021).

5.3.4.2 Espectrofotometria UV-Vis-NIR

A análise de espectrofotometria UV-Vis-NIR foi realizada em amostras preparadas com a deposição de uma camada de pós em um substrato de acrílico de tamanho 5,5x7,5 cm, que foi posteriormente envolvida com um filme plástico transparente de PVC para que o pó não desprendesse durante o ensaio e danificasse o equipamento. Como a quantidade de pó obtida pelo método sol-gel disponível foi menor que a produzida pela síntese por reação no estado sólido, os pós não foram espalhados em todo o substrato, somente numa região suficiente para cobrir a abertura do equipamento e realizar a medida, como pode ser visto na figura 45.

Figura 45. Aspecto das amostras de BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) preparadas para a análise de espectrofotometria UV-Vis-NIR obtidas pela rota sol-gel.

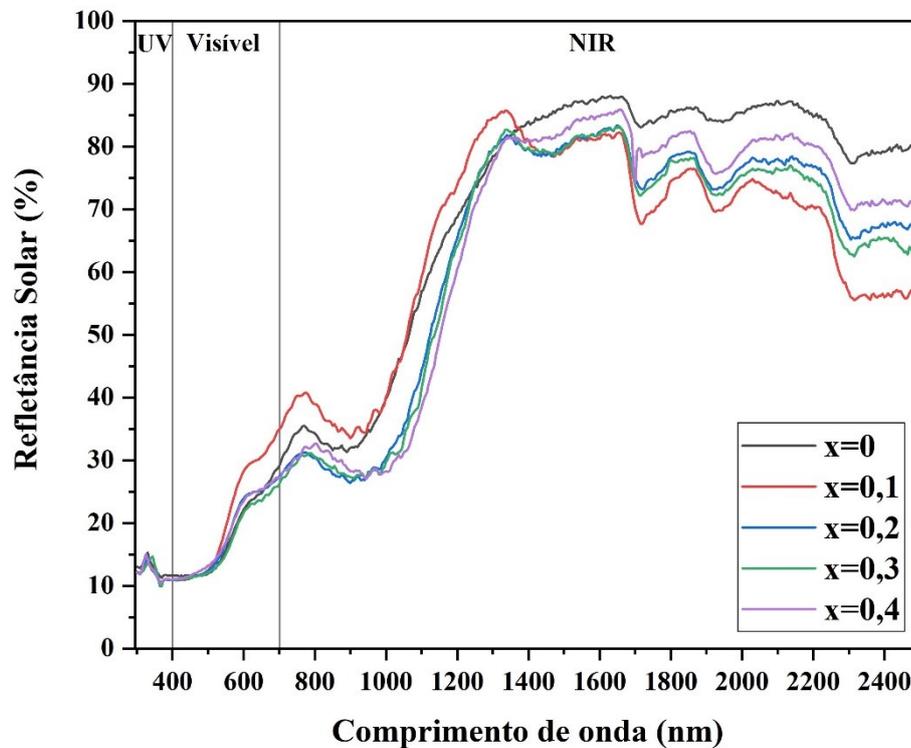


Fonte: Autora (2021).

Os espectros de refletância solar e na região do infravermelho próximo para os pós de BFO obtidos pela rota sol-gel estão apresentados nas figuras 46 e 47, respectivamente. É possível observar que em grande parte do espectro NIR (de 1200 a 2500 nm) todos os pós apresentam refletância superior a 60%. A amostra de BFO dopada com $x=0,1$ mmol de lantânio apresenta maior refletância na parte inicial do espectro (750-1250 nm), mas nos comprimentos de onda superiores a 1250 nm é superada pelas demais amostras dopadas e até mesmo pela amostra sem dopagem. Para os pós dopados com lantânio percebe-se um comportamento anômalo ao visto na literatura, pois apresentaram refletância menor do que a amostra não dopada em determinados comprimentos de onda do NIR. Também é observado que na região entre 800 e 1000 nm há uma queda do percentual de refletância que pode estar associado às adaptações realizadas para a medida. O ideal seria dispersar os pós em um

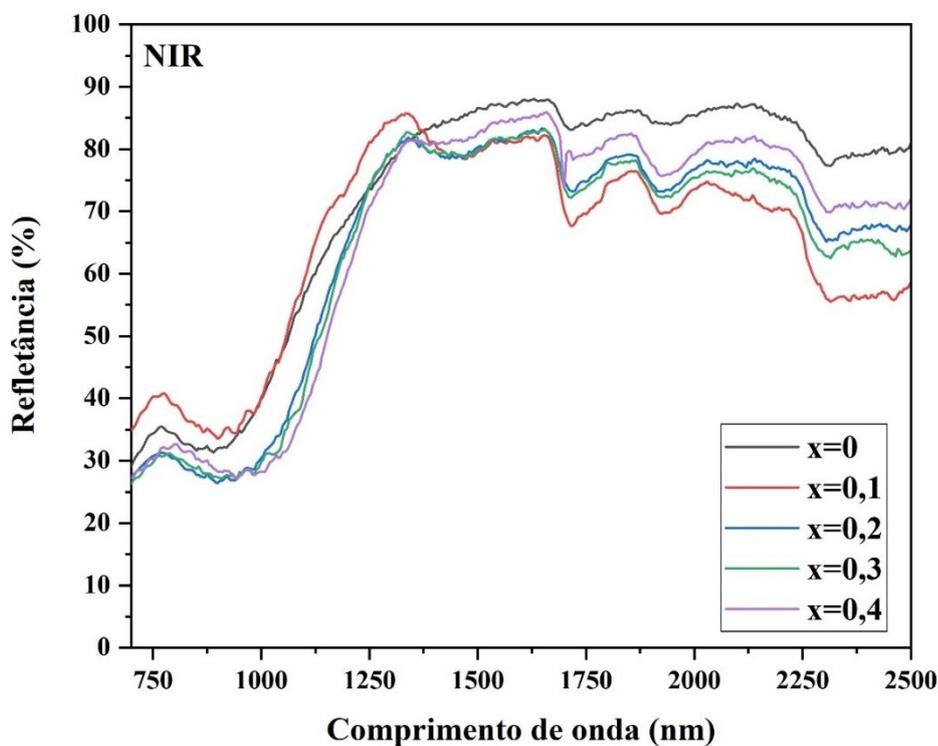
substrato inerte à radiação NIR, para não ser necessário o uso de uma película na superfície. Esses pós podem ser dispersos em camadas de materiais de revestimento (cerâmicos ou poliméricos) para avaliar de forma mais adequada a refletância NIR e também a estabilidade química dos mesmos. Mas importante ressaltar que, apesar das adaptações feitas para a medida, todos os pós de BFO obtidos pela rota sol-gel atingiram valores significativamente altos (~85%) em grande parte do NIR (1250 a 2200 nm) como mostra em mais detalhes na figura 47.

Figura 46. Espectros de refletância solar das amostras de BFO com e sem dopagem de lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidas pelo método sol-gel.



Fonte: Autora (2021).

Figura 47. Espectros de refletância no infravermelho próximo (NIR) das amostras de BFO com e sem dopagem de lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidas pela rota sol-gel.



Fonte: Autora (2021).

5.4 COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA BFO PURA E DOPADAS COM LANTÂNIO OBTIDAS NOS MÉTODOS DE SÍNTESE AVALIADOS

De forma geral, os dois métodos apresentaram resultados promissores para o desenvolvimento de pigmentos “frios” a partir da BFO dopada com lantânio. Cada metodologia teve suas particularidades, originando materiais com diferentes características mesmo utilizando a mesma concentração molar de lantânio. A análise de difração de raios X mostrou que foi possível obter a BFO em ambas as rotas de síntese. Em particular, foi possível identificar os picos referentes à BFO, romboédrica, grupo espacial $R3c$ nos pós obtidos pela rota cerâmica, enquanto que para os pós obtidos pela rota sol-gel com os maiores percentuais de lantânio a estrutura da BFO mudou para ortorrômbica, grupo espacial $Pnma$, (semelhantes ao $LaFeO_3$), podendo indicar que o lantânio foi mais bem inserido ao sistema na rota sol-gel. Nos pós obtidos por reação no estado sólido a inserção de lantânio ao sistema provocou uma diminuição da fase parasitária, $Bi_{25}FeO_{40}$, presente na amostra de BFO pura ($x=0$). Já nas amostras obtidas pelo método sol-gel, foi constatada a presença de fase amorfa, em maior quantidade quando o teor de lantânio aumentou, podendo esta estar associada ao

template polimérico utilizado na síntese dos géis e também à temperatura de calcinação usada (600°C), que na análise TG indicava ainda uma perda de massa acontecendo devido à fração orgânica do xerogel.

A partir dos resultados da análise térmica foi possível observar o aparecimento do pico endotérmico situado em torno de 810°C (transição α - β de primeira ordem) para ambos os métodos. Com a inserção de lantânio na estrutura percebe-se que o pico correspondente à decomposição/fusão da BFO foi deslocado para temperaturas superiores a 1000°C independentemente do método utilizado. Para a reação no estado sólido a inserção de lantânio fez que com os picos endotérmicos correspondentes à BFO diminuíssem sua intensidade, enquanto para a rota sol-gel esses picos desapareceram totalmente. Isso sugere que o lantânio foi mais bem inserido ao sistema na rota sol-gel do que para a reação no estado sólido. A análise termogravimétrica mostrou que os pós obtidos nas duas metodologias apresentam boa estabilidade térmica.

As micrografias dos pós sintetizados por reação no estado sólido mostram aglomerados de partículas com tamanho micrométrico e formatos irregulares. Com a inserção de lantânio no sistema houve o aumento da presença de aglomerados constituídos de pequenas partículas. Já os pós obtidos pela metodologia sol-gel apresentaram um tamanho nanométrico, sem a necessidade de moagem depois da calcinação. Nas micrografias FEG dos pós obtidos pela rota sol-gel é possível constatar mudanças na morfologia dos aglomerados de partículas provocados pela presença da fase amorfa identificada nos difratogramas de raios X. Observa-se ainda a diminuição no tamanho de partículas/aglomerados com o aumento da quantidade de lantânio dopado.

As propriedades ópticas dos pós obtidos mudaram significativamente em função do método de síntese usado. A cor dos pós mudou em função da rota de síntese usada, como pode ser constatado pelos parâmetros colorimétricos (L^* , a^* , b^*) apresentados nas tabelas 4 e 6 e pelas curvas de absorção de K-M, como mostra a figura 48. Nota-se que o poder de absorção K/S dos pós de BFO sintetizados pela rota sol-gel é maior na região violeta-azul e significativamente menor na região do amarelo-vermelho, proporcionando uma coloração não só diferente, mas mais intensa. O comportamento das curvas K/S dos pós obtidos por sol-gel dopados com lantânio foi diferente, ou seja, não há um platô entre 400 e 500 nm como nos pós obtidos pela reação no estado sólido, mas uma tendência quase linear de diminuição da absorção nesse intervalo de comprimento de onda do espectro, indicando uma mudança significativa do *band gap*. De fato, os valores de *band gap* calculados para os pós da rota

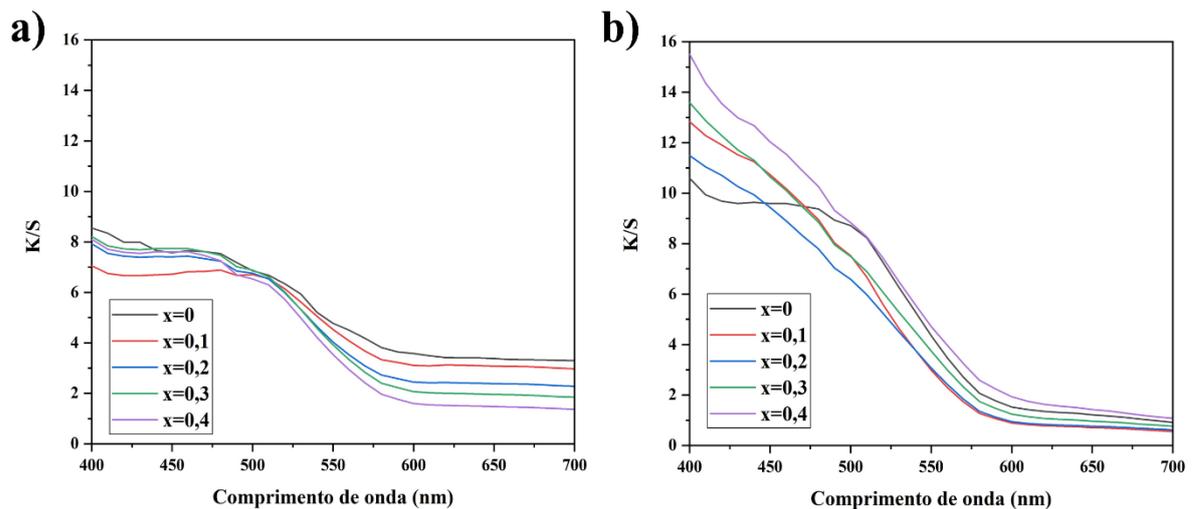
cerâmica e para a síntese sol-gel, apresentados na tabela 8, foram diferentes mesmo utilizando as mesmas concentrações molares de lantânio, mostrando que a rota de síntese usada pode afetar as propriedades ópticas dos materiais obtidos

Tabela 8. Valores de *band gap* da BFO pura e dopada com lantânio sintetizados por reação no estado sólido e por sol-gel.

Teor de La (x) (mmol)	Valores de <i>band gap</i> para a reação no estado sólido	Valores de <i>band gap</i> para a síntese sol-gel
0	2,10	2,22
0,1	2,13	2,28
0,2	2,17	2,23
0,3	2,19	2,22
0,4	2,21	2,20

Fonte: Autora (2021).

Figura 48. Espectros de absorção de Kubelka-Munk dos pós de BFO pura e dopada com lantânio ($x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$) obtidos pelos dois métodos de síntese: (a) reação no estado sólido e (b) sol-gel.



Fonte: Autora (2021).

Com relação à refletância solar, como pode ser observado na figura 49, o uso de ambas as rotas proporciona a produção de pós de BFO com potencialidade para aplicação como pigmentos “frios”, mas foi a síntese sol-gel aquela que proporcionou a obtenção de pós

com refletância NIR significativamente maior. Os valores de refletância NIR, tabela 9, foram calculados a partir dos espectros de refletância apresentados na figura 49 e baseados na equação 4 que está presente na norma ASTM G159, comumente utilizada em artigos.

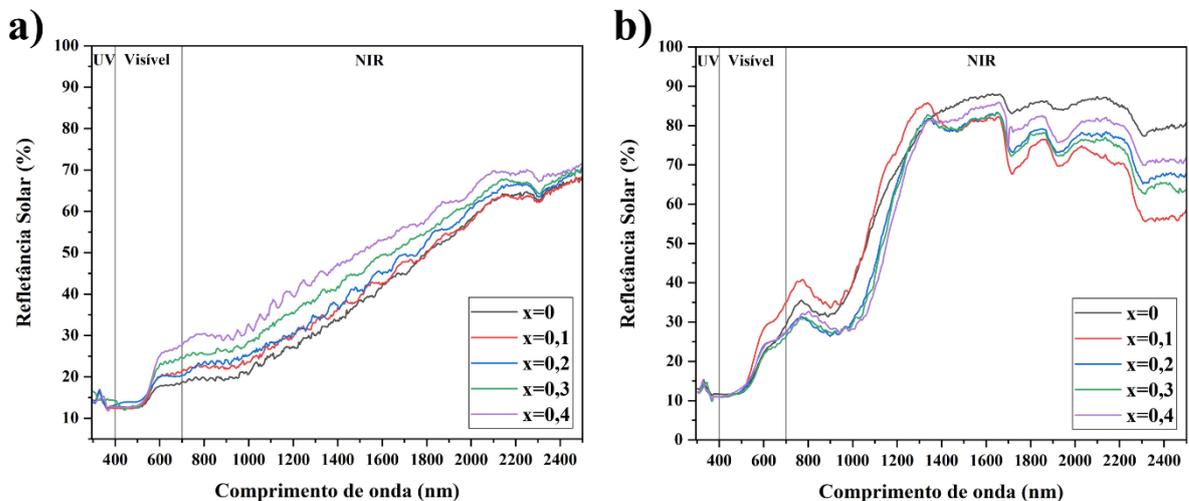
$$R^* = \frac{\int_{700}^{2500} r(\lambda)i(\lambda)d(\lambda)}{\int_{700}^{2500} i(\lambda)d(\lambda)} \quad (4)$$

Tabela 9. Valores de refletância NIR dos pós da BFO pura e dopada com lantânio sintetizados por reação no estado sólido e por sol-gel

Teor de La (x) (mmol)	Refletância NIR para a reação no estado sólido	Refletância NIR para a síntese sol-gel
0	0,27	0,51
0,1	0,30	0,52
0,2	0,30	0,46
0,3	0,34	0,45
0,4	0,38	0,46

Fonte: Autora (2021).

Figura 49. Refletância solar da BFO pura (x=0) e dopada com lantânio (x=0,1, x=0,2, x=0,3 e x=0,4) obtida pelos dois métodos de síntese: (a) reação no estado sólido e (b) sol-gel.



Fonte: Autora (2021).

Os resultados de refletância no infravermelho próximo mostram que para as amostras obtidas por reação no estado sólido houve um aumento no valor de refletância NIR conforme a quantidade de lantânio dopada aumentava. A composição com maior teor de lantânio ($x=0,4$) foi a que apresentou maior refletância nessa região do espectro solar ($R^* = 0,38$), atingindo percentuais de 70% de refletância entre os comprimentos de onda de 2000 e 2500 nm. Observa-se que no intervalo compreendido entre 1000 e 1900 nm todos os pós apresentam um aumento progressivo da refletância à medida que o comprimento de onda aumenta. Para os pós obtidos pelo método sol-gel dopados com lantânio percebe-se um comportamento anômalo ao visto na literatura, pois em geral apresentaram refletância NIR menor do que a amostra não dopada o que pode estar relacionado à presença de fase amorfa nas amostras. Apenas a amostra com $x=0,1$ mmol de lantânio obtida pela rota sol-gel apresentou maior refletância NIR ($R^* = 0,52$) e melhor poder colorante, sendo que esta foi a amostra dopada com lantânio que apresentou o menor percentual de fase amorfa (~12%).

Ressalta-se que as medidas de refletância solar apresentadas nesse trabalho reportam as propriedades solares dos pós puros, aderidos num suporte acrílico e cobertos por um filme de PVC. Desta forma, os valores obtidos de refletância NIR para os pós obtidos por ambas as rotas são promissores para a obtenção de materiais coloridos frios, pois estes devem ser dispersos em outros meios, cujas propriedades solares devem ser consideradas e, portanto, podem melhorar a refletância solar do meio no qual são inseridos.

Embora os valores de refletância solar para os pós sintetizados pela reação no estado sólido tenham melhorado com a dopagem, constatou-se que a rota sol-gel se mostrou mais efetiva para a obtenção de pigmentos “frios”, pois a refletância NIR dos pós obtidos por essa rota foi significativamente maior (tabela 9).

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho reportou a possibilidade de obtenção de pós de ferrita de bismuto (BFO) puros e dopados com lantânio usando duas metodologias de síntese (reação no estado sólido e sol-gel). Três diferentes composições (40/60, 50/50 e 60/40) de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ mol% foram avaliadas mediante análise de DSC usando diferentes parâmetros para o tratamento térmico (taxa de aquecimento, temperatura e atmosfera) para a obtenção de BFO pela reação no estado sólido e permitiram identificar que para minimizar a presença de fases parasitárias as melhores condições para a síntese são: razão de 50/50 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ mol%, taxa de aquecimento de $40^\circ\text{C}/\text{min}$ e atmosfera de ar sintético.

Cada metodologia de síntese teve suas particularidades, originando materiais com diferentes propriedades (estruturais e ópticas), mesmo utilizando as mesmas concentrações molares de lantânio, o que comprova que o método de síntese impacta de maneira significativa as propriedades dos materiais obtidos. A síntese via reação no estado sólido produziu pós de estrutura cristalina da perovskita romboédrica, grupo espacial R3c, característica da BFO, mas mesmo após a dopagem ainda era possível observar os picos referentes à fase parasitária rica em bismuto ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$). A rota sol-gel forneceu pós com uma estrutura cristalina romboédrica, R3c que sofreu modificações com o aumento da inserção de lantânio no sistema, tonando-se uma estrutura ortorrômbica. Juntamente com a mudança de estrutura, observou-se a presença de uma fração de material amorfo em percentuais que variaram conforme o teor de lantânio aumentava, impactando as propriedades ópticas do pós de BFO produzidos.

As análises térmicas realizadas nos pós produzidos mostraram que a inserção de lantânio na estrutura provocou deslocamentos do pico de decomposição/fusão da BFO para temperaturas superiores a 1000°C independentemente do método de síntese utilizado, indicando boa estabilidade térmica dos pós dopados, o que possibilita a dispersão em diferentes materiais (polímeros e cerâmicos). Em particular, para a reação no estado sólido a inserção de lantânio fez com que o pico endotérmico (correspondente à transição α - β de primeira ordem) da BFO diminuísse sua intensidade, enquanto para a rota sol-gel o pico desapareceu totalmente. Isso sugere que lantânio foi melhor inserido ao sistema na rota sol-gel do que para a reação no estado sólido.

Com relação às propriedades ópticas dos pós foi observado que a inserção de lantânio na estrutura provoca modificações no *band gap* e, conseqüentemente na coloração

dos pós obtidos em ambas as rotas analisadas. O poder de absorção K/S dos pós de BFO sintetizados pela rota sol-gel foi maior na região violeta-azul e significativamente menor na região do amarelo-vermelho, proporcionando uma coloração diferente e mais intensa. Isso demonstra que mesmo utilizando as mesmas concentrações molares do dopante lantânio a rota de síntese usada pode afetar significativamente as propriedades ópticas dos materiais obtidos.

As propriedades solares avaliadas indicaram que ambas as rotas de síntese proporcionaram a obtenção de pós coloridos de BFO com potencialidade para a aplicação como pigmentos “frios”, mas foi a síntese sol-gel aquela que forneceu pós com refletância NIR maior (R^* entre 0,45 e 0,52). A capacidade de absorver ou refletir a radiação de determinada região do espectro solar foi diretamente influenciada pelo método de síntese usado e por características intrínsecas dos pós obtidos como: estrutura cristalina, tamanho e formato das partículas, presença de material amorfo e/ou parasitárias.

Os dois métodos de síntese avaliados se mostraram promissores para o desenvolvimento de pigmentos “frios” a partir da BFO dopada com lantânio.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Para ambas as rotas de síntese propostas nesse trabalho é possível identificar pontos de melhoria a serem explorados em trabalhos futuros como, por exemplo, um estudo relacionado às taxas de aquecimento e a inclusão de um patamar de queima para as amostras obtidas pela reação no estado sólido, para melhor incorporação do lantânio na estrutura da BFO, de modo que as fases parasitárias desapareçam totalmente, como já abordados em alguns trabalhos (CHENG et al., 2008; DAS et al., 2007; IRFAN et al., 2017; JIANG; NAN; SHEN, 2006; YUAN et al., 2018).

Para as amostras obtidas pela rota sol-gel é necessário que se entenda melhor a formação da fase amorfa. Avaliar, se a presença desta está relacionada somente ao método de template polimérico utilizado durante a obtenção do gel ou se a temperatura utilizada na calcinação e o tempo de permanência dentro do forno pode ter relação direta com o percentual da fase amorfa presente nas amostras. Por isso seria necessário avaliar outras temperaturas de calcinação, como também a variação do tempo de permanência das amostras no patamar de temperatura dentro do forno.

Para a avaliação das propriedades solares, realizar as medidas de refletância UV-Vis dos pós obtidos em ambas as rotas usando uma cubeta de quartzo para a análise por meio do modo de transmissão, tendo em vista que possibilita uma medição mais precisa e evita eventual influência do substrato ou modo de dispersão da amostra. Dispersar os pós sintetizados em ambas as rotas em percentuais adequados em um substrato inerte à radiação NIR ou produzir camadas de revestimentos (cerâmicos ou poliméricos) para dispersá-los adequadamente e, então avaliar se a propriedade de refletância solar são melhoradas com a inserção dos pós nessas camadas.

REFERÊNCIAS

- AGUILAR, O. et al. Optoelectronic characterization of $Zn_{1-x}Cd_xO$ thin films as an alternative to photonic crystals in organic solar cells. **Optical Materials Express**, [S.L.], v. 9, n. 9, p. 3638-3648, 2019.
- AKBARI, H. et al. Cool Color Roofing Materials Draft Final Report Prepared for: California Energy Commission PIER Program. N. February, 2006.
- AKBARI, H. et al. Local climate change and urban heat island. mitigation techniques – The state of the art. **Journal of Civil Engineering and Management**, v. 22, n. 1, p. 1-16, 2016.
- AKBARI, H.; MATTHEWS, H. D. Global cooling updates: Reflective roofs and pavements. **Energy and Buildings**, v. 55, p. 2-6, 2012
- ASSIS, W. A. de; ALMEIDA, G. de. **Pigmentos Inorgânicos**. In: FAZENDA, Jorge M. R. (Coord). *Tintas & Vernizes Ciência e Tecnologia*. 3ª Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2005, p. 339-364.
- ASTM E1980, 2011. Standard Practice for Calculating Solar Reflectance Index of Horizontal and Low-Sloped Opaque Surfaces. www.astm.org/
- ASTM G159, 1998. Standard tables for reference solar spectral irradiance at air mass 1.5: direct normal and hemispherical for a 37 degree tilted surface.
- ASTM G173-03, 2003. Standard tables for reference solar spectral irradiances – direct normal and hemispherical on 37° tilted surface.
- BERNARDES, Josiane Caroline. **Aerogéis de Pd/TiO₂ para aplicação em catálise mista de amplo espectro UV-Vis**. 2019. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- BOHREN, C.F.; HUFFMAN, D. R. **Absorption and Scattering of Light by Small Particles**; Wiley: New York, 1983.
- BERNS, R. S. **Principles of Color Technology**. 4th ed. Nova Jersey, USA: John Wiley & Sons Inc., 2019.
- BETANCOURT-CANTERA, L. G. et al. Structural transitions and multiferroic properties of high Ni-doped BiFeO₃. **Journal of Magnetismo and Magnetic Materials**, v. 456, p.381-389, 2018.
- BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. N., 1998. Pigmentos inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação industrial. *Cerâmica Industrial*, v. 3, julho/dezembro, p. 4-6.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Boston: Academic Press, c 1990. 908 p. ISBN 0121349705.
- BUXBAUM, G.; PFAFF, G. **Industrial Inorganic Pigments**. 3rd ed, [s.l.:s.n.].
- CABRAL, Alciney Miranda. **Síntese por reação de combustão modificada e caracterização das ferroperovskitas de LBFO aplicados a multiferróicos**, 2017, 197 f. Tese (doutorado) – Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

CAGIGAS, J.A. M. Síntese e **Caracterização do sistema BiFeO₃ dopado com terras raras (La, Gd)**. [s.1] CBPF/MCT, 2009.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering – Na Introduction**. 10th edition, [s.1:s.n.].

CARNIELO, E.; ZINZI, M. Optical and thermal characterization of cool asphalts to mitigate urban temperatures and building cooling demand. **Building And Environment**, v. 60, p. 56 - 65, 2013.

CASQUEIRA, R. G.; SANTOS, S. F. Pigmentos Inorgânicos: Propriedades, métodos de síntese e aplicações. Rio de Janeiro: CETEM, 2008. (**Séries Rochas e Minerais Industriais, 12**).

CATALAN, G.; SCOTT, J. F. Physics and application of bismuth ferrite. **Advanced Materials**, v. 21, n. 24, p. 2463-2485, 2009.

CHEN, D. H.; CHEN, Y. Y. Synthesis of strontium ferrite nanoparticles by coprecipitation in the presence of polyacrylic acid. **Materials Research Bulletin**, v. 37, p. 801-810, 2002.

CHEN, J. et al. Sustainable cool pigments based on iron and tungsten co-doped lanthanum cerium oxide with high NIR reflectance for energy saving. **Dyes And Pigments**, v. 154, p. 1 - 7, jul. 2018.

CHEN, Z. et al. Ferromagnetismo and enhanced photocatalytic activity in Nd doped BiFeO₃ nanopowders. **Journal of Materials Science: Materials in Eletronics**, v. 26, n. 13, p. 9929-9940, 2015.

CHENG, Z. X. et al. Structure, ferroelectric properties, and magnetic properties of the La-doped bismuth ferrite. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 7, p. 2006-2009, 2008.

DAS, S. R. et al. Structural and multiferroic properties of La-modified BiFeO₃ ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 3, 2007.

DE LA LUZ, V. et al. Environmental-friendly yellow pigment based on Tb and M (M=Ca or Ba) co-doped Y₂O₃. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 15-16, p. 3359-3368, 2013.

DOHNALOVÁ, Ž.; FULCOVÁ, P.; BELINA, P.; VLCEK, M.; GORODYLOVA, N. Brown pigments based on perovskite structure of BiFeO₃-δ. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [S.L.], v. 133, n. 1, p. 421-428, 2017.

DOULOS, L.; SANTAMOURIS, M.; LIVADA, I. Passive cooling of outdoor urban spaces. The role of materials. **Solar Energy**, v. 77, n. 2, p. 231 -249, 2004.

EBELMEN, I. Untersuchungen über die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether. **Ann Chem Pharm**, v. 57, n. 3, p. 319-355, 1846

FANG, V. et al. A review of near infrared reflectance properties of metal oxide nanostructures. **GNS Science Report**, v. 39, n. July, p.23, 2013.

FERRI, E. A. V. et al. Chemical characterization of BiFeO₃ obtained by pechini method. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 6, p. 1153-1157, 2008.

GARCÍA, P. et al. Mechanically assisted synthesis of multiferroic BiFeO₃: Effect of synthesis parameters. **Journal Alloys and Compounds**, 2017.

GARCÍA-ZALETA, D. S. Solid solutions of La-doped BiFeO₃ obtained by the Pechini method with improvement in their properties. **Ceramics Internacional**, v. 40, p. 9225-9233, 2014.

GBC Brasil, 2016. **Green Building Council – Brasil**. Certificações. Disponível em: <https://www.gbcbrasil.org.br/certificações/>. Acesso em: 20 abr. 2021.

GLEITER, H. Nanostructured materials: State of the art and perspectives, **Journal Nanostructured Materials**, vol. 6, p. 03-14, 1995.

GLEITER, H. Nanocrystalline Materials. **Progress in Materials Science**, v. 33. p. 223- 315, 1989.

GRAHAM, T. U.- On the properties of silic acid and other analogous colloidal substances. **Journal of the Chemical Society**, v. 17, p.318-327, 1964.

GUGLIELMI, M.; CARTURAN, G. Precursors for sol-gel preparations. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, n. 1-3, p. 16-30, 1988.

GUO, R. et al. Enhance photocatalytic activity and ferromagnetism in Gd doped BiFeO₃ nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry**, v. 114, n. 49, p. 21390-21396, 2010.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The Sol-Gel Process. **Chemical Review**, v. 90, p. 33-72, 1990.

HUANG, B. et al. Environment-friendly pigments based on praseodymium and terbium doped La₂Ce₂O₇ with high near-infrared reflectance: Synthesis and characterization. **Dyes And Pigments**, v. 147, p. 225 - 233, dez. 2017.

IRFAN, S. et al. Enhanced photocatalytic activity of La³⁺ and Se⁴⁺ co-doped bismuth ferrite nanostructures. **Journal of Materials Chemistry**, v. 5, n. 22, p. 11143-11151, 2017.

ISMAIL, A. A.; BAHNEMANN, D. W. Mesoporous titania photocatalysts: Preparation, characterization and reaction mechanisms. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 32, p. 11686-11707, 2011.

JIANG, Q. H.; NAN, C. W.; SHEN, Z. J. Synthesis and properties of multiferroic La-modified BiFeO₃ ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 7, p. 2123-2127, 2006.

JOSE, S. et al. Low temperatures synthesis of NIR reflecting bismuth doped cerium oxide yellow nano-pigments. **Materials Letters**, v. 233, p. 82 - 85, dez. 2018.

JOSE, S. et al. Recent advances in infrared reflective inorganic pigments. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 194, p. 7 - 27, jun. 2019.

JOVANIĆ, M. et al. Environmental-friendly red-orange ceramic pigment based on Pr and Fe co-doped Y₂Zr₂O₇. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 4, p. 2210-2217, 2018.

JOVANIĆ, M. et al. New red-shade environmental-friendly multifunctional pigment based on Tb and Fe doped Y₂Zr₂O₇ for ceramic applications and cool roof coatings. **Dyes and Pigments**, v. 133, p. 33-40, 2016.

- KAUR, M.; YADAV, K. L.; UNİYAL, P. Investigations on multiferroic, optical and photocatalytic properties of lanthanum doped bismuth ferrite nanoparticles. **Advanced Materials Letters**, v. 6, n. 10, p. 895-901, 2015.
- KAUR, B. **Development of IR-reflective pigments for coating and Polymer**. 2012. Tese – School of Civil Environmental & Chemical Engineering, RMIT University, Melbourne.
- KISTLER, S. S. Coherent Expanded Aerogels. **Physical Chemistry**, v. 36, p. 52-64, 1932.
- KLEIN, L. **Handbook of Sol-Gel Science and technology**. [s.l:s.n.].
- KUBELKA, P.; MUNK, F. A contribution to the optics of pigments. **Z. Tech Physics**, v. 12, p. 593-601, 1931.
- KUMAR, A. et al. Linear and nonlinear optical properties of BiFeO₃. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 12, 2008.
- KYRIAKODIS, G. E.; SANTAMOURIS, M. Using reflective pavements to mitigate urban heat island. in warm climates - Results from a large scale urban mitigation project. **Urban Climate**, v. 24, p. 326-339, 2018.
- LE BRAS, G. et al. Magnetization and magnetoelectric effect in Bi_{1-x}La_xFeO₃ (0<x<0.15). **Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics**, v. 80, n. 13, p. 1-6, 2009.
- LEWIS, A., P., **Pigment Handbook: Properties and Economics**, 1^a Ed., New York, 1988.
- MACKENZIED, J. D. Applications of the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 100, n. 1-3, p. 162-168, 1988.
- MALSHE, V.; BENDIGANAVALA, A. Infrared Reflective Inorganic Pigments. **Recent Patents on Chemical Engineering**, v. 1, n. 1, p. 67 – 79, 2008.
- MARIANO, M. A. dos S. **Síntese e Caracterização de filmes finos de Bi_{1-x}La_xFeO₃ para aplicações biomédicas**. Universidade Federal de Uberlândia, 2020.
- MAURYA, D. et al. BiFeO₃ ceramics synthesized by mechanical activation assisted versus conventional solid-state reaction process: A comparative study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 477, n. 1-2, p. 780-784, 2009.
- MAYRINCKA, C. de; FONSECA, A. F. V. da; SCHIAVONA, M. S. Nanocristais de perovskita coloidais: histórico, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 43, n. 9, p. 1264-1276, 2020.
- MENG, W. et al. Influence of lanthanum-doping on photocatalytic properties of BiFeO₃ for phenol degradation. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 8, p. 1283-1292, 2016.
- MENTUS, S.; JELIC, D. GRUDIC, V. Lanthanum nitrate decomposition by both temperature programmed heating and citrate gel combustion. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 90, p. 393-397, 2007.
- MILANEZ, Kênia Warmling. **Incorporação de resíduos de galvanoplastia na produção de pigmentos inorgânicos**, 75p, Dissertação (Mestrado), Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

- MOREAU, J. M. et al. Ferroelectric BiFeO₃ X-Ray and Neutron Diffraction Study. **Journal Physics Chemical Solids**, v. 32, p. 1315-1320, 1971.
- MOROZOV, M. I.; LOMANOVA, N. A.; GUSAROV, V. V. Specific Features of BiFeO₃ Formation in a Mixture of Bismuth (III) and Iron (III) Oxides. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 73, n. 11, p. 1676 – 1680, Nov. 2003.
- PALAI, R. et al. β phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO₃. **Physical Review B**, v. 77, n. 1, 28 jan. 2008.
- PFFAF, G. **Inorganic Pigments**. De Gruyter, Berlin: [s.n.], 2017.
- PISELLO, Anna Laura. State of the art on the development of cool coatings for buildings and cities. **Solar Energy**, v. 144, p. 660 - 680, mar. 2017.
- PONRAJ, C.; VINITHA, G.; DANIEL, J. A review on the visible light active BiFeO₃ nanostructures as suitable photocatalyst in the degradation of diferente textile dyes. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 7, p. 110-120, 2017.
- RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**, 2nd edition. [s.1: s.n.].
- RAJ, A. K.V. et al. Pigments based on terbium-doped yttrium cerate with high NIR reflectance for cool roof and surface coating applications. **Dyes And Pigments**, v. 122, p.116 - 125, Nov. 2015.
- RAJ, A. K.V. et. al. Pigmentary colors from yellow to red in Bi₂Ce₂O₇ by rare Earth ion substitutions as possible high NIR reflecting pigments. **Dyes And Pigments**, v. 160, p. 177 - 187, Jan. 2019.
- REDDY, B. P. et al. Photocatalytic, magnetic, and eletrochemical properties of La doped BiFeO₃ nanoparticles. **Ceramics Inernational**, v. 44, n. 16, p. 19512-19521, 2018.
- RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C. Moagem em moinho de bolas: estudo de algumas variações e otimização energética do processo, **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 7-11, 2001.
- ROJAC, T. et al. BiFeO₃ ceramics: Processing, electrical anda electromechanical properties. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 7, p. 1993-211, 2014.
- ROMEO, C.; ZINZI, M. Impact of a cool roof application on the energy and comfort performance in an existing non-residential building. A Sicilian case study. **Energy And Buildings**, v. 67, p. 647 - 657, Dez. 2013.
- ROSATI, A.; FEDEL, M.; ROSSI, S. NIR reflective pigments to mitigate the urban heat islands effect (UHIE). **E3S Web of Conferences**, v. 172, p. 03006, 2020.
- SAMEERA, S. et al. Brilliant IR reflecting yellow colorants in rare earth double molybdate substituted BiVO₄ solid solutions for energy saving applications. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, n. 6, p. 1227-1233, 2015.
- SAKAR, M. et al. Compliments of confinements: Substitution and dimension induced magnetic origin and band-bendinf mediated photocatalytic enhancements in Bi_{1-x}Dy_xFeO₃ particulate and fiber nanostructures. **Nanoscale**, v. 7, n. 24, p. 10667-10679, 2015.
- SANTAMOURIS, M. Innovating to zero the Building sector in Europe: Minimising the

energy consumption, eradication of the energy poverty and mitigatin the local climate change. **Solar Energy**, v. 128, 2016.

SANTAMOURIS, M. Urban Heat Island and Local Climate Change. [s.1: s.n.].

SANTAMOURIS, M. Energy Consumption and Environmental Quality of the Building Sector. [s.1: s.n.].

SARKAR, S. et al. Hybridized Guided-Mode Resonances via Colloidal Plasmonic Self-Assembled Grating. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 14, p. 13752-13760, 2019.

SANTAMOURIS, M; SYNNEFA, A; KARLESSI, T. Using advanced cool materials in the urban built environment to mitigate heat islands and improve thermal comfort conditions. **Solar Energy**, v. 85, n. 12, p. 3085 - 3102, Dez. 2011.

SCHABBACH, L. M. **Utilização da espectrofotometria na caracterização e predição de cores de esmaltes cerâmicos monocromáticos opacos**. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

SCHABBACH, L. M. et al. Pigmented glazes ceramic roof tiles in Brazil: Thermal and optical properties related to solar reflectance index. **Solar Energy**, v. 159, p. 113-124, 2018.

SCHILDHAMMER, D. et al. Synthesis and optical properties of new highly NIR reflective inorganic pigments $RE_6Mo_2O_{15}$ (RE= Tb, Dy, Ho, Er). **Dyes and Pigments**, v. 140, p. 22-28, 2017.

SCHMIDT, H. Chemistry of material preparation by the sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, n. 1-3, p. 51-64, 1988.

SCHNEIDER, J. et al. Understanding TiO_2 photocatalysis: Mechanisms and materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9919-9986, 2014.

SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. *Journal of Materials Chemistry*, v. 7, n. 8, p. 1297-1305, 1997.

SELBACH, S. M. EINARSRUD, M. A.; GRANDE, T. On the thermodynamic stability of $BiFeO_3$. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 1, p. 169-173, 2009.

SHAKELFORD, J. F. **Introdução à ciência dos materiais para engenheiros**, 6^a ed, São Paulo: Pearson Hall, 2008.

SHARMA, G. N. et al. Effect of Ni substitution on the optical properties of $BiFeO_3$ thin films. **Materials Research Express**, v. 3, n. 10, p. 1-9, 2016.

SHARMA, P. et al. Effect of Pr substitution on structural and electrical properties of $BiFeO_3$ ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 143, n. 2, p. 629 - 636, Jan. 2014.

SHARMA, P.; DIWAN, P. K.; PANDEY, O. P. Impact of environment on the kinetics involved in the solid-state synthesis of bismuth ferrite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 233, p 171-179, 2019.

SILVERSMITH, A. J. et al. $5D_3 \rightarrow 7FJ$ emission in terbium-doped sol-gel glasses. *Journal of Luminescence*, v. 121, n. 1, p.14-20, 2006.

SOUSA, L. L. de L. **Estudo da dupla perovskita La₂MnFeO₆ preparada por reação no estado sólido**. Tese de Doutorado, Universidade do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

SPERANSKAYA et al. The phase diagram of the system bismuth oxide - ferric oxide, v. 5, p. 905-906, 1965.

SYNNEFA, A.; SANTAMOURIS, M.; APOSTOLAKIS, K. On the development, optical properties and thermal performance of cool colored coatings of the urban environment. **Solar Energy**, v. 81, n.4, p. 488 - 497, abr. 2007.

SZAFRANIAK, I. et al. Characterization of BiFeO₃ nanopowder obtained by mechanochemical synthesis. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 19, n. 22, p. 5431-5436, 2007.

VALANT, M.; AXELSSON, A. K.; ALFORD, N. Peculiarities of a Solid-State Synthesis of Multiferroic Polycrystalline BiFeO₃. **Chemistry Of Materials**, v. 19, p. 5431 - 5436, 2007.

VANGA, P. R.; MANGALARAJA, R. V.; ASHOK, M. Effect of (Nd, Ni) co-doped on the multiferroic and photocatalytic properties of BiFeO₃. **Materials Research Bulletin**. V. 72, p. 299 - 305, 2015.

WALKER, J.; RESNICK, R.; HALLIDAY, D. **Halliday & Resnick fundamentals of physics**. 10th edition ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2014.

XIAN, T. et al. Preparation of high-quality BiFeO₃ nanopowders via a polyacrylamide gel route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 480, p. 889-892, 2009.

XU, T. et al. Quantifying the direct benefits of cool roofs in an urban setting: Reduced cooling energy use and lower greenhouse gas emissions. **Building and Environment**, v. 48, p. 1 - 6, 2012.

YANG, C. H. et al. Doping BiFeO₃: Approaches and enhanced functionality. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n.16, p. 15953-1592, 2012.

YOUNG, Hugh D.; FREEDMAN, Roger A., **University Physics with Modern Physics**, 14th ed. Pearson, 2016.

YUAN, L. et al. Synthesis and characterization of environmentally benign inorganic pigments with high NIR reflectance: Lanthanum-doped BiFeO₃. **Dyes And Pigments**, v. 148, p. 137 - 146, 2018.

ZASSO, C. F. A influência da granulometria de corantes e esmaltes no desenvolvimento das cores, **Cerâmica Industrial**, n. 2, 1997.