UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

CAMPUS DE CATALÃO – GO

“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS E ÓXIDOS NANOMÉTRICOS DE GADOLÍNIO E SAMÁRIO, PELO SISTEMA HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO – ONDAS (HTMW)”.

MACIEL SALOMÃO DE ALMEIDA

DISSERTAÇÃO APRESENTADA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA.

ORIENTADOR: Dr. MÁRIO GODINHO JUNIOR

BOLSA FAPEG

MACIEL SALOMÃO DE ALMEIDA

Síntese e Caracterização de Hidróxidos e Óxidos Nanométricos de Gadolínio e Samário, pelo Sistema Hidrotérmico Assistido por Micro – ondas (HTMW).

Trabalho de conclusão de curso, apresentada à Universidade Federal de Goiás – CAC, como parte dos requisitos, para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Dr. Mário Godinho Júnior

Catalão

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação na (CIP)
GPT/BSCAC/UFG

A447s

Almeida, Maciel Salomão de.
Síntese e caracterização de hidróxidos e óxidos nanométricos de gadolínio e samário, pelo sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas (HTMW) [manuscrito] / Maciel Salomão de Almeida. – 2013.
viii, 90 f.: figs, tabs.

Orientador: Profº Dr. Mário Godinho Júnior.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Campus Catalão, Departamento de Química, 2013.
Bibliografia.
Inclui lista de figuras, tabelas e equações.

1.Precipitação. 2. Hidróxidos. 3. Óxidos. 4. Gadolínio. 5. Samário. 6. Nanobastões. 7. Hidrotérmico. 8. Micro-ondas. I. Título.

CDU: 549.52:621.316.1

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de Dissertação de Mestrado do candidato **Maciel Salomão de Almeida**, *realizada em 26 de julho de 2013.*

Prof. Dr. Mário Godinho Junior

Prof. Dr. Albertmeiry Teixeira de Figueiredo

Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado

“1Ouçam, meus filhos, a instrução de um Pai; estejam atentos, e obterão discernimento. 2O ensino que lhes ofereço é bom; por isso não abandonem a minha instrução. 3Quando eu era menino, ainda pequeno, em companhia de meu Pai, um filho muito especial para minha mãe, 4ele me ensinava e me dizia: “Apegue – se às minhas palavras de todo o coração; obedeça aos meus mandamentos, e você terá vida”. 5Procure obter sabedoria e entendimento; não se esqueça das minhas palavras nem delas se afaste. 6Não abandone a sabedoria, e ela o protegerá; ame – a, e ela cuidará de você. 7O conselho da sabedoria é: procure obter sabedoria; use tudo que você possuir para adquirir entendimento. 8Dedique alta estima a sabedoria, e ela o exaltará; abrace – a, e ela o honrará. 9Ela porá um belo diadema sobre a sua cabeça e lhe dará de presente uma coroa de esplendor”. 10Ouça, meu filho, e aceite o que digo, e você terá vida longa. 11Eu o conduzi pelo caminho da sabedoria e o encaminhei por veredas retas. 12Assim, quando você por elas seguir, não encontrará obstáculos; quando correr, não tropeçará. 13Apegue – se à instrução, não a abandone; guarde – a bem, pois dela depende a sua vida.”

Pr. 4 (1:13)

A minha amada Esposa, Allyne e ao meu querido e amado filho, Pedro Paulo, que me alegram a cada dia. Obrigado Senhor, por essa maravilhosa família.

Aos Meus Pais, Mário e Magda, Obrigado por, com sabedoria, declararem a presença de Deus na minha vida. A minha irmã Micheline e a minha sobrinha Beatriz pelo amor e dedicação.

AGRADECIMENTOS:

- A **“DEUS”**, **Pai**, **Filho** e **Espírito Santo**, pela vida, ensinamento e por todos os momentos. Há Ele toda honra e toda glória, pela nossa conquista.

- Especial, ao meu orientador **Dr. Mário Godinho Júnior**, pela credibilidade depositada em nossa pesquisa.

- A **UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS – CAC** pela oportunidade de realizar nossa pesquisa.

- Aos departamentos parceiros (**LIEC - UFSCar** e **LabMic – UFG**) que contribuíram para as análises e caracterizações realizadas.

- A **FAPEG**, pela bolsa de estudo concedida.

- A **CAPES** e **CNPQ** pelo incentivo e investimentos concedidos à Universidade federal de Goiás - CAC.

- Aos colegas de trabalho:

  Ma. Aparecida Bezerra dos Santos, Lidiane Santos, Sara Bambirra, Lidiane Alvarenga, Sandra de Cássia Pereira e Kelen Borges, e ainda, aos demais colegas que contribuíram diretamente pelo sucesso da nossa pesquisa.

- Aos professores colaboradores:

  Dra. Ma. Rita de Cássia Santos.
  Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo.
  E demais professores do Departamento de Química do CAC.

- As técnicas (Márcia e Glenda) e funcionária (Cássia) do Departamento de Pós – Graduação em Química do CAC.

- A professora e escritora Valéria Victorino Valle, Pela presteza em realizar a correção ortográfica e gramatical da dissertação.

- A todos os amigos que contribuíram e estiveram presentes em todos os momentos de prazer e que tornaram possíveis os meus sonhos.

- Ao meu grande e fiel escudeiro amigo, Carlos Rodolfo (**CHILENO**), que contribuiu infinitamente com seus conhecimentos. **Obrigado, Irmão**.

RESUMO.

O método de obtenção dos nanobastões foi realizado por precipitação dos hidróxidos de samário e gadolínio, com a base fraca de hidróxido de amônio, à temperatura ambiente e posterior calcinação dos hidróxidos a óxidos. Para obter os pós nanométricos de hidróxidos, com morfologia em nanobastões foi utilizado o sistema hidrotérmico assistido por micro – ondas (HTMW). Os produtos obtidos foram caracterizados por difração de raio X, microscopia eletrônica de varredura, (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A aplicação da difração de raios X identificou as fases cristalinas, a quantificação de fases, a determinação dos parâmetros da cela unitária, a orientação e o tamanho do cristalito. As microscopias eletrônicas de varredura e transmissão contribuíram para as observações morfológicas em nanobastões dos pós de hidróxidos. A obtenção dos óxidos ocorreu após as análises térmicas: análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA). A samária e a gadolínia, como são conhecidos os óxidos destes elementos, foram obtidas pela desidratação dos seus respectivos hidróxidos. Durante a calcinação dos hidróxidos, a porosidade dos nanobastões se tornou cada vez menor, devido à redução da energia livre superficial dos nanobastões, mantendo sua morfologia.

Palavras – chave: precipitação, hidróxidos, óxidos, gadolínio, samário, nanobastões, hidrotérmico, micro – ondas.

ABSTRACT.

The method of obtaining nanorods was conducted by precipitation of hydroxides of samarium and gadolinium weak base with ammonium hydroxide at room temperature and subsequent calcination of hydroxides to oxides. For the nanosized powders hydroxide with nanorods morphology was used hydrothermal system assisted by microwave (HTMW). The products obtained were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The application of X-ray diffraction identified crystalline phases, quantitation of phases, determining the parameters of the unit cell, the crystallite size and orientation. The scanning electron microscopy and transmission contributed to the morphological observations in the post hydroxide nanorods. Obtaining oxides occurred after the thermal analysis: Thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA). The gadolinia and samaria, are known as oxides of these elements were obtained by dehydration of the respective hydroxides. During calcination of the hydroxides, the porosity of the nanorods became increasingly smaller due to reduction of surface free energy of the nanorods, maintaining the morphology.

Keywords: precipitation, hydroxides, oxides, gadolinium, samarium, nanorods, hydrothermal, microwave.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: As disposições estáveis (a) e não – estáveis (b e c) entre os cátions e ânions [2] _____ 2

FIGURA 1.2: Exemplos de estruturas cristalinas, baseadas nos seus números de coordenação [3]._____ 3

FIGURA 1.3: Classificação de materiais cerâmicos em classes e subclasses com base na sua aplicação [2]. _____ 5

FIGURA 1.4: Abundância em ppm dos elementos metais terras raras na crosta terrestre [9]. _____ 7

FIGURA 1.5: Raio iônico dos íons trivalentes (TR^{3+}) em relação ao seu número atômico [7]. _____ 10

FIGURA 1.6: Visão mundial das aplicações das TR [6]. _____ 12

FIGURA 1.7: Equipamentos do HTMW: (a) – recipiente de teflon, (b) – reator de com revestimento de teflon e (c) – sistema de micro – ondas, com controlador de temperatura. _____ 17

FIGURA 3.1: Procedimento experimental e caracterizações realizadas durante o projeto. _____ 24

FIGURA 4.1: Difratograma do Óxido de gadolínio precursor da síntese Gd_2O_3. _____ 27

FIGURA 4.2: Difratograma do Óxido de samário precursor da síntese: Sm_2O_3. _____ 27

FIGURA 4.3: Difratograma do pó de $Gd(OH)_3$ obtido pela rota de síntese de precipitação com o hidróxido de amônio antes e após o sistema HTMW. ___ 29

FIGURA 4.4: Difratograma do pó de $Sm(OH)_3$ obtido pela rota de síntese de precipitação com o hidróxido de amônio antes e após o sistema HTMW. ___ 29

FIGURA 4.5: Difratograma do $Gd(OH)_3$ 130ºC - 30min (ICDD / 083-2037). _ 31

FIGURA 4.6: Curva deTGA/DTA do $Gd(OH)_3$ após o HTMW. _____ 32

FIGURA 4.7:Difratograma das fases obtidas de $Gd(OH)_3$ (ICDD: 083-2037), GdOOH (ICDD: 075-3267) e Gd_2O_3 (ICDD: 011-0604). _____ 33

FIGURA 4.8: Difratograma do Gd_2O_3 após a desidratação a 600ºC por 1 hora (ICDD / 011-0604). _____ 34

FIGURA 4.9: Difratograma das fases antes do HTMW e após a desidratação a ≈350ºC por 1hora, na obtenção do GdOOH. _____ 35

FIGURA 4.10: Tamanho do cristalito dos pós de gadolínio. _____ 36

FIGURA 4.11: Micrografia eletrônica de varredura do precipitado de gadolínio antes do sistema HTMW _____ 37

FIGURA 4.12: Micrografia eletrônica de varredura do precipitado de gadolínio antes do sistema HTMW _____ 37

FIGURA 4.13: Micrografia eletrônica de varredura do precipitado de gadolínio antes do sistema HTMW _____ 38

FIGURA 4.14: Micrografia eletrônica de varredura do $Gd(OH)_3$, com HTMW 38

FIGURA 4.15: Micrografia eletrônica de varredura do $Gd(OH)_3$, com HTMW 39

FIGURA 4.16: Micrografia eletrônica de varredura do $Gd(OH)_3$, com HTMW 39

FIGURA 4.17: Micrografia eletrônica de varredura do $Gd(OH)_3$, com HTMW 40

FIGURA 4.18. Histograma do comprimento dos nanobastões de $Gd(OH)_3$ HTMW. _____ 41

FIGURA 4.19: Histograma da largura dos nanobastões de $Gd(OH)_3$ HTMW 41

FIGURA 4.20: Micrografia eletrônica de varredura de Gd_2O_3 após a calcinação _____ 42

FIGURA 4.21: Micrografia eletrônica de varredura de Gd_2O_3 após a calcinação _____ 43

FIGURA 4.22: Micrografia eletrônica de varredura de Gd_2O_3 após a calcinação _____ 43

FIGURA 4.23: Micrografia eletrônica de varredura de Gd_2O_3 após a calcinação _____ 44

FIGURA 4.24: Histograma do comprimento dos nanobastões de Gd_2O_3____ 45

FIGURA 4.25: Histograma da largura dos nanobastões de Gd_2O_3 _____ 45

FIGURA 4.26: Micrografia eletrônica de transmissão do $Gd(OH)_3$, após o tratamento hidrotérmico HTMW. _____ 46

FIGURA 4.27: Micrografia eletrônica de transmissão do $Gd(OH)_3$, após o tratamento hidrotérmico HTMW. _____ 47

FIGURA 4.28: Micrografia eletrônica de transmissão do $Gd(OH)_3$, após o tratamento hidrotérmico HTMW. _____ 47

FIGURA 4.29: Micrografia eletrônica de transmissão ampliada (figura 4.28), mostrando a distância interplanar da estrutura de $Gd(OH)_3$ HTMW. _____ 48

FIGURA 4.30: Difratograma do $Sm(OH)_3$ 130ºC - 30min (ICDD / 083-2036). 49

FIGURA 4.31: Curvas de TGA/DTA do $Sm(OH)_3$ formado. _____ 50

FIGURA 4.32: Difratograma das fases obtidas de $Sm(OH)_3$ (ICDD: 083-2036) e Sm_2O_3 (ICDD: 015-0813). _____ 51

FIGURA 4.33: Difratograma do Sm_2O_3 após a desidratação. _____ 52

FIGURA 4.34: Difratograma do precipitado antes do HTMW, em comparação com as fichas do ICDD para: $Sm(OH)_3$ (083-2036) e SmOOH (013-0168) __ 53

FIGURA 4.35: Tamanho do cristalito do $Sm(OH)_3$ HTMW e Sm_2O_3 _____ 54

FIGURA 4.36: Micrografia eletrônica de varredura do $Sm(OH)_3$, sem o processamento (HTMW). _____ 55

FIGURA 4.37: Micrografia eletrônica de varredura do $Sm(OH)_3$, sem o processamento (HTMW). _____ 55

FIGURA 4.38: Micrografia eletrônica de varredura do $Sm(OH)_3$, sem o processamento (HTMW). _____ 56

FIGURA 4.39: Micrografia eletrônica de varredura do $Sm(OH)_3$, após o tratamento hidrotérmico HTMW. _____ 57

FIGURA 4.40: Micrografia eletrônica de varredura do $Sm(OH)_3$, após o tratamento hidrotérmico HTMW. _____ 57

FIGURA 4.41: Micrografia eletrônica de varredura do $Sm(OH)_3$, após o tratamento hidrotérmico HTMW. _____ 58

FIGURA 4.42: Micrografia eletrônica de varredura do $Sm(OH)_3$, após o tratamento hidrotérmico HTMW. _____ 58

FIGURA 4.43: Histograma do comprimento dos nanobastões de $Sm(OH)_3$ HTMW. _____ 59

FIGURA 4.44: Histograma da largura dos nanobastões de $Sm(OH)_3$ HTMW. 60

FIGURA 4.45: Micrografia eletrônica de varredura de Sm_2O_3 após a calcinação. _____ 61

FIGURA 4.46: Micrografia eletrônica de varredura de Sm_2O_3 após a calcinação. _____ 61

FIGURA 4.47: Micrografia eletrônica de varredura de Sm_2O_3 após a calcinação. _____ 62

FIGURA 4.48: Micrografia eletrônica de varredura de Sm_2O_3 após a calcinação. _____ 62

FIGURA 4.49: Histograma do comprimento dos nanobastões de Sm_2O_3 após desidratação. _____ 63

FIGURA 4.50: Histograma da largura dos nanobastões de Sm_2O_3 após desidratação. _____ 64

FIGURA 4.51: Micrografia eletrônica de transmissão do $Sm(OH)_3$, após o tratamento hidrotérmico HTMW. _____ 65

FIGURA 4.52: Micrografia eletrônica de transmissão do $Sm(OH)_3$, após o tratamento hidrotérmico HTMW. _____ 65

FIGURA 4.53: Micrografia eletrônica de transmissão do $Sm(OH)_3$, após o tratamento hidrotérmico HTMW. _____ 66

FIGURA 4.54: imagem de MET ampliada (figura 4.53), mostrando a distância interplanar da estrutura de $Sm(OH)_3$ HTMW._____ 67

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1: Número de coordenação, razão dos raios do cátion e ânion e suas geometrias [2]. _____ 3

TABELA 1.2: Algumas propriedades e características dos materiais cerâmicos [6]. _____ 4

TABELA 1.3: Relação dos elementos de TR, seus números atômicos e massas atômicas e suas classificações em subgrupos [10]._____ 8

TABELA 1.4: Solubilidade dos subgrupos das TR [10]. _____ 9

TABELA 1.5: Algumas propriedades dos óxidos de samário e gadolínio____ 13

TABELA 1.6: Taxa de conversão de energia micro-ondas_____ 16

TABELA 4.1: Parâmetros de rede do $Gd(OH)_3$ HTMW. _____ 31

TABELA 4.2: Parâmetros de rede do Gd_2O_3 após a desidratação. _____ 34

TABELA 4.3: Parâmetros de rede do Sm(OH)3 HTMW _____ 49

TABELA 4.4: Parâmetros de rede do Sm_2O_3 obtido após desidratação. ____ 52

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1.1: Síntese do óxido de cério _____ 14

EQUAÇÃO 3.1: Formação da solução de Gd^{3+} _____ 21

EQUAÇÃO 3.2: Formação da solução de Sm^{3+} _____ 21

EQUAÇÃO 3.3: Precipitação do hidróxido de gadolínio _____ 22

EQUAÇÃO 3.4: Precipitação do hidróxido de samário _____ 22

EQUAÇÃO 3.5: Formação do óxido hidróxido de gadolínio _____ 23

EQUAÇÃO 3.6: Formação do óxido hidróxido de samário _____ 23

EQUAÇÃO 3.7: Formação do óxido de gadolínio _____ 23

EQUAÇÃO 3.8: Formação do óxido de samário _____ 23

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1

1.1 Considerações sobre a química dos elementos de terras raras (TR) 6

1.2 Uso e Aplicações das terras raras (TR) 11

1.3 Processo Hidrotérmico Assistido por micro - ondas 14

1.4 Síntese e Processamento dos pós cerâmicos 18

2. OBJETIVO 20

3. PARTE EXPERIMENTAL 21

3.1 Reagentes Utilizados 21

3.2 Procedimento Experimental 21

3.3 Métodos e Caracterizações 24

3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA) 25

3.3.2 Análise Térmica Diferencial (DTA) 25

3.3.3 Difração de Raio X (DRX) 25

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 26

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) 26

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES: 26

4.1 Estudos dos Pós a Base de Gadolínio 30

4.2 Estudos dos Pós a Base de Samário 48

5. CONCLUSÃO 68

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA 70

1. INTRODUÇÃO

A fabricação de potes pelo oleiro é uma das indústrias humanas mais antigas, datando de 15000 a.C e sua fabricação ou manipulação ficou bem desenvolvida ao longo de 10 séculos posteriores pela civilização egípcia [(1)].

As necessidades de materiais de qualidade superior levaram a uma grande e ampla visão de novos sistemas; os maiores destaques foram atribuídos ao desenvolvimento processual que demonstram grande valor em vários sistemas que passaram a ser controlados por meios eletrônicos e otimizados em ordem crescente, para definir a metodologia e caracterização de modernas fabricações dos novos materiais cerâmicos [(2)].

Os materiais cerâmicos apresentam sistemas que são formados por compostos de elementos não metálicos e metálicos. Os átomos não metálicos ou grupos de átomos não metálicos, cujas suas camadas de valências estão quase completas de elétrons, podem remover elétrons de valência com extrema facilidade dos elementos metálicos. Estas combinações entre estes átomos podem ter diversos arranjos estruturais. Frequentemente, as fases cerâmicas apresentam diferentes tipos de propriedades que podem ser estudadas separadamente [(3)].

Duas características dos íons que compõem os materiais cerâmicos cristalinos influenciam a estrutura do cristal: magnitude da carga elétrica em cada um dos íons componentes, bem como os tamanhos relativos dos cátions e ânions presentes na estrutura. Quanto à carga elétrica do material, este deve apresentar uma neutralidade entre os seus íons, que é sempre indicada pela composição ou razão dada pela fórmula química, agora quanto ao tamanho ou raio dos íons, uma vez que os elementos metálicos formam cátions e os elementos não metálicos, formam ânions, geralmente o raio do cátion (r_c) passa a ser menor que o raio do ânion (r_a), assim a razão

entre r_c/r_a é menor que a unidade. Então em uma estrutura que contém um aglomerado iônico, cada cátion prefere ter tantos ânions possível como seus vizinhos em contato direto, e cada ânion apresenta a mesma tendência em atração eletrostática, como visto na figura 1.1:

A figura 1.1 indica as disposições não estável “a” e estáveis “b e c”, os círculos maiores representam os ânions e os menores os cátions. As estruturas cristalinas estáveis são definidas pelo número de coordenação, ou seja, o número de ânions que estão ao redor dos cátions e a razão entre o r_c / r_a. Para um número de coordenação específico, existe uma razão crítica ou mínima para o qual define o contato específico entre o cátion e o ânion [2].

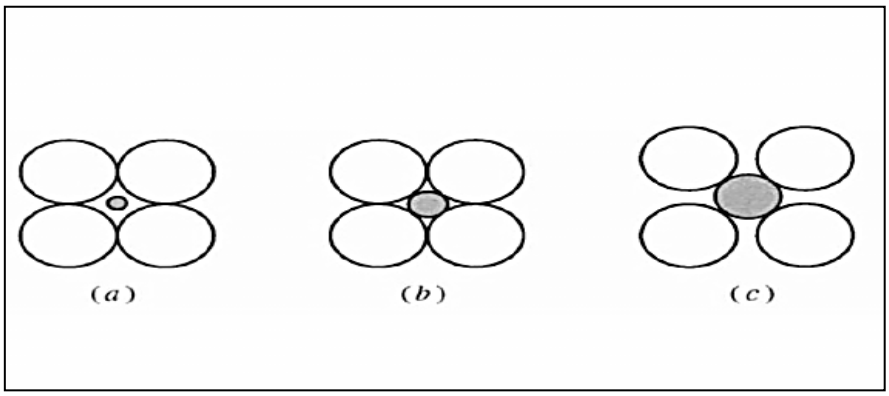


FIGURA 1.1: As disposições estáveis (a) e não – estáveis (b e c) entre os cátions e ânions [2]

Pode ser observado na tabela 1.1 que a relação entre o número de coordenação e a razão dos raios definem a geometria da coordenação.

Os materiais cerâmicos apresentam comumente os números de coordenação 4, 6, 8 e 12 que devem ser ponderados, as disposições são baseadas em considerações geométricas.

A maioria dos materiais cerâmicos apresenta os números iguais entre os cátions e ânions, mas podem ser encontradas estruturas que possuem diferentes números de cátions e ânions [4; 5].

TABELA 1.1: Número de coordenação, razão dos raios do cátion e ânion e suas geometrias [2].

Número de coordenação	Razão entre os raios do cátion - ânion	Geometria da coordenação
2	< 0,155	Linear
3	0,155 ≤ r < 0,225	Triangulo
4	0,225 ≤ r < 0,414	Tetraedro
6	0,414 ≤ r < 0,732	Octaedro
8	0,732 ≤ r < 1,000	cubo
12	≈ 1,000	Cubo - octaedro

Existem várias estruturas cristalinas que se ajustam ao tipo do material cerâmico, na figura 1.2 podem ser vistos exemplos de estruturas cristalinas baseadas nos seus números de coordenação (N.C.), cada uma das estruturas são denominadas, em referência a um material comum, admitindo a estrutura específica.

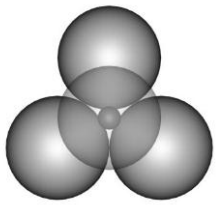
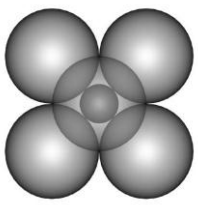
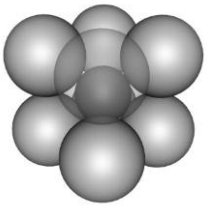
(N.C.) = 4	(N.C.) = 6	(N.C.) = 8
		

FIGURA 1.2: Exemplos de estruturas cristalinas, baseadas nos seus números de coordenação [3].

O termo cerâmico é muito familiar quando se trata de ornamentos ou objetos de arte. Para o estudo da química dos materiais, estes alcançam uma grande escala de variedades de substâncias, que podem ser aplicadas em inúmeras áreas por apresentar várias propriedades e características, como

citado na tabela 1.2 [6; 7].

TABELA 1.2: Algumas propriedades e características dos materiais cerâmicos [8].

PROPRIEDADES	CARACTERÍSTICAS
Materiais magnéticos, dispositivos eletrônicos, fibras ópticas, materiais refratários, materiais luminescentes, catalisadores e abrasivos.	Alta dureza, alta fragilidade, estrutura cristalina complexa, elevado ponto de fusão e resistência mecânica.

Os materiais cerâmicos podem ser classificados em cerâmica tradicional e cerâmica avançada, também conhecida por cerâmica fina ou de alta tecnologia.

A cerâmica tradicional apresentam um beneficiamento simples, ou seja, separação de impurezas por processos físicos, geralmente não são submetidas a reações químicas, portanto considera-se que a matéria utilizada é natural.

A cerâmica tradicional engloba a maior parte da produção cerâmica, pois utiliza matérias-primas de baixo custo e abundantes na natureza como calcários, argilas e outros minerais cristalinos inorgânicos não metálicos.

As cerâmicas avançadas normalmente trabalham com matérias-primas analíticas, ou seja, obtidas por meio de reações químicas. As cerâmicas avançadas são utilizadas nas mais diversas áreas, tais como: bioquímica (implantes dentários), eletroeletrônica (sensores e supercondutores), mecânica (ferramentas de corte), óptica (fibras ópticas, material fluorescente), térmica (substratos) e outros [4; 5].

Os cimentos, a cal os abrasivos podem ser considerados partes do campo cerâmico, assim com os vidros e outros. Os materiais cerâmicos incluem ainda os refratários, materiais que apresentam resistência mecânica, a

temperaturas elevadas, a variações severas de temperatura, etc.

Os materiais cerâmicos podem ser classificados, quanto as suas características e aplicações, como mostrado na figura 1.3. A classificação e aplicação dos grupos que compõe estes materiais estão dispostos em classes e subclasses desses materiais.

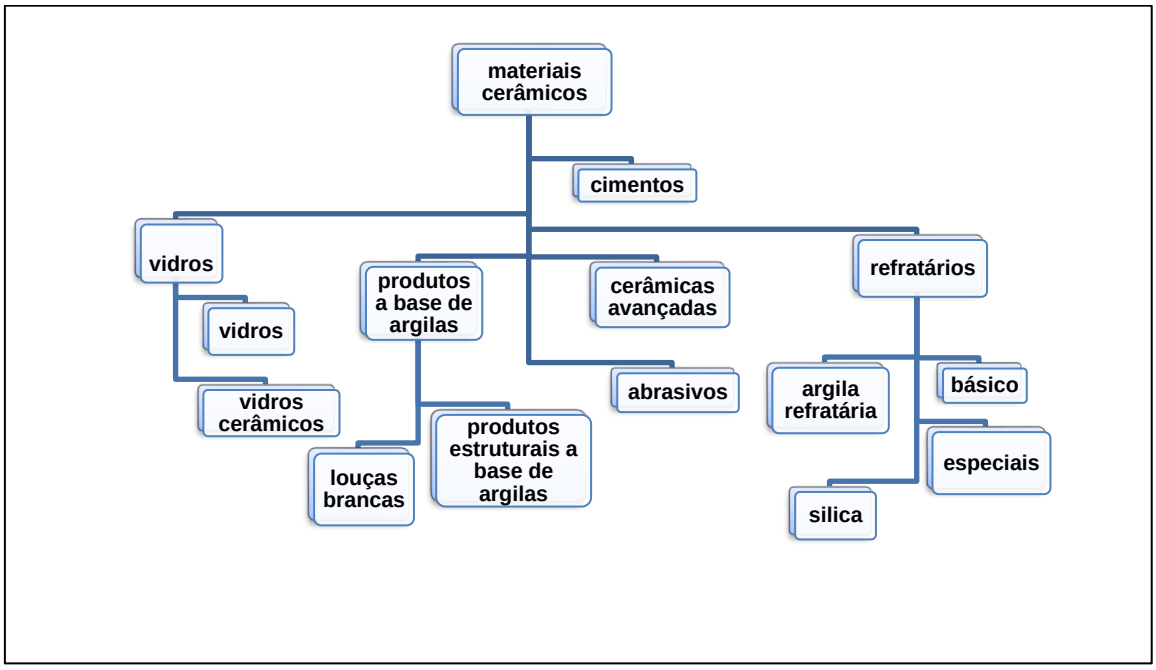


FIGURA 1.3: Classificação de materiais cerâmicos em classes e subclasses com base na sua aplicação [2].

As cerâmicas avançadas são estudadas por apresentar uma gama de propriedades bem específicas que contribuem para o desenvolvimento da ciência e suas aplicações. Os estudos se concentram em observar suas propriedades ópticas, magnéticas, elétricas e a obtenção de novos produtos que combinam estas propriedades [9].

A maioria dos materiais cerâmicos são cristalinos podendo existir também materiais amorfos, ou seja, não cristalino. A fase cristalina apresenta um arranjo atômico bem definido, e se repete ao longo da estrutura, podendo sofrer interferências devido à combinação entre os átomos ou grupos de átomos. A fase amorfa tem pequenas extensões em ordem, como não existem

arranjos atômicos, então não apresentam uma regularidade interna das estruturas, estão inclusos como materiais amorfos os gases, líquidos e os vidros [4; 10].

Nos materiais cerâmicos os elétrons estão apresentando interações eletrostáticas entre os átomos, os quais se transformam em íons e por atração coloubiana se mantêm unidos na estrutura. As interações iônicas presentes indicam uma estabilidade relativamente alta. As características das estruturas apresentam uma grande complexidade, quando comparadas com as estruturas dos metais que são relativamente complexas. A complexidade dos materiais cerâmicos e a forte interação existente nas suas ligações que tornam os átomos fortemente unidos, tornam as reações cerâmicas lentas. Por exemplo, com as velocidades normais de resfriamento, o vidro não rearranja em uma estrutura cristalina, com isso, à temperatura ambiente, ele se mantém como um líquido super – resfriado [10].

1.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE A QUÍMICA DOS ELEMENTOS DE TERRAS RARAS (TR).

A Comissão de Nomenclatura de Química Inorgânica da IUPAC, recomenda denominar como metais de terras raras, também os elementos Sc, Y além dos elementos La a Lu. Agora o nome série dos lantanídeos é exclusivo dos elementos de Ce a Lu, com base na configuração eletrônica desses elementos. Devido à presença desses materiais em óxidos ou em mistura de óxidos, são originariamente conhecidos por “Terras Raras” (TR), apesar de esses elementos serem chamados de terras raras a sua abundância na litosfera é relativamente alta [1].

De alguns minerais em que se encontram as TR, os mais importantes são a xenotima, bastnaesita e monazita. Dentre as variações de monazita existe uma com alta presença de Sm, Gd e Ce, que pode estar presentes em quantidades equivalentes a ≥ 80% e o restante é constituído por outros metais, tais como La, Nd e outros. A monazita é um mineral de cor

amarela, translúcido e de brilho resinoso, cristaliza no sistema monoclínico com densidade aproximadamente de 4,9 a 5,3 $g.cm^{-3}$ e dureza de 5 a 5,5. A monazita é encontrada nas variedades do tipo: praia, rocha e minério. A bastnaesita é um fluorcarbonato de terras raras leves, semelhante à monazita, com exceção do tório que pode ser encontrado em pequenos teores. A xenotima é um fosfato de ítrio e lantanídeos pesados. Na figura 1.4, está apresentada uma estimativa da abundância dos elementos das terras raras na crosta terrestre, com destaque para os elementos (Ce, Y, La, Nd, Pr, Sm e Gd) [11; 12].

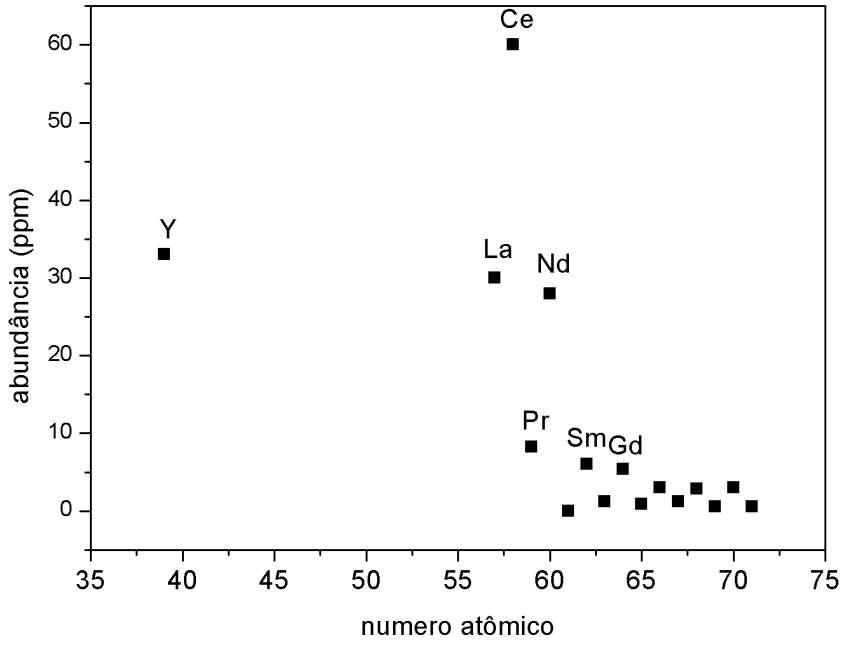


FIGURA 1.4: Abundância em ppm dos elementos metais terras raras na crosta terrestre [12].

O material de interesse neste trabalho é o Sm e o Gd que apresentam, respectivamente, cerca de 6,5 ppm e 6,3 ppm na crosta terrestre. Na tabela na 1.3 estão citados os elementos das terras raras e sua classificação em subgrupos, de acordo com suas abundâncias relativas.

TABELA 1.3: Relação dos elementos de TR, seus números atômicos e massas atômicas e suas classificações em subgrupos [13].

Símbolo	Elemento	Número atômico	Massa atômica	Classificação dos Subgrupos	
La	lantânio	57	138,9	Cério	Leves
Ce	Cério	58	140,1		
Pr	Praseodímio	59	140,9		
Nd	Neodímio	60	144,2		
Sm	Samário	62	150,4		
Eu	Európio	63	152,0	Térbio	Médias
Gd	Gadolínio	64	157,3		
Tb	Térbio	65	158,9		
Dy	Disprósio	66	162,5	Ítrio	Pesadas
Ho	Hólmio	67	164,9		
Er	Érbio	68	167,3		
Tm	Túlio	69	168,9		
Yb	Itérbio	70	173,0		
Lu	Lutécio	71	175,0		
Y	Ítrio	39	88,9		
Sc	Escândio	21	45,0	Elementos sem subgrupos	
Pm	Promécio	61	145,0		

A classificação em subgrupos é definida de acordo com a solubilidade, em água, dos sulfatos duplo de Na ou K com as TR, como visto na tabela 1.4 abaixo. Os sais do grupo do cério são insolúveis em água, os sais do grupo do térbio são pouco–solúveis e o grupo do ítrio são solúveis.

TABELA 1.4: Solubilidade dos subgrupos das TR [13].

Grupo do cério (La, Ce, Pr, Nd,**Sm**)	Insolúveis
Grupo do Térbio (Eu, **Gd**, Tb)	Pouco – solúveis
Grupo do Ítrio (Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb, Lu)	Solúveis

A forma e a dimensionalidade das TR, em especial a sua composição química e sua estrutura cristalina, são fatores muito importantes que influenciam as propriedades dos materiais formados por esses elementos. Devido a sua peculiaridade quanto à configuração eletrônica, a sua separação ou extração individual é bem complexa. De forma geral se processa por um conjunto de procedimentos que incluem a cristalização [14].

As TR apresentam frequentemente na forma iônica trivalente 3+, podendo formar óxidos do tipo R_2O_3. As TR possuem elétrons desemparelhados no orbital f, como exemplo a configuração do $_{62}Sm$ ([Xe] $4f^6$ $5d^0$ $6s^2$) e $_{64}Gd$ ([Xe] $4f^8$ $5d^0$ $6s^2$) esta configuração pode influenciar sensivelmente o comportamento do íon, pois os elétrons f podem saltar para o subnível d tornando assim um ou mais elétrons de valência e influenciar sensivelmente nas propriedades do material, como propriedades magnéticas, ópticas, elétricas e catalíticas. Os elementos de TR apresentam um fenômeno conhecido por “contração lantanídea”, em que pronuncia uma redução no tamanho do íon, devido a uma blindagem distorcida entre elétrons do subnível 4f, isto indica uma redução em tamanho e volume do íon. Este fenômeno pode expandir os estudos sobre as TR quanto à luminescência e fluorescência de certos íons. Abaixo, na figura 1.5 pode – se observar a variação no tamanho do íon trivalente de algumas TR em relação ao seu número atômico [1; 10; 14].

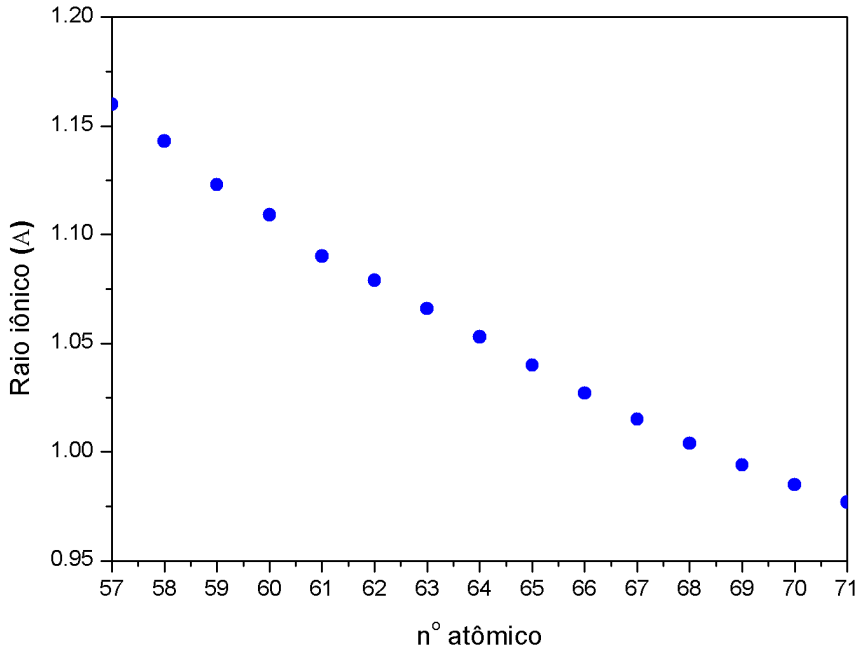


FIGURA 1.5: Raio iônico dos íons trivalentes (TR^{3+}) em relação ao seu número atômico [10].

As propriedades que estão relacionadas com os materiais que apresentam estes íons metálicos podem abrir novos campos de interesse para as possíveis aplicações, o estudo inicial pode priorizar o tamanho da partícula e sua morfologia [1; 15; 16].

A "*Royal Society Royal Academy of Engeneering*" compreende por nanociência ou estudo em escala nanométrica, uma área que contempla o conceito, produção, caracterização e aplicação de nanoestruturas em sistemas ou mecanismos que possibilitam os exames de forma e tamanho de estruturas escala nanométricas [17; 18]. Por exemplo, os estudos desenvolvidos em nanotubos de carbono; estes estudos têm atraído muita atenção a respeito da fabricação de materiais unidimensionais (1D) tais como nanofitas, nanotubos e nanobastões. Estes materiais oferecem um modelo ideal para estudar o confinamento quântico (1D), além disso, eles também são blocos de construção excelentes para a fabricação de estruturas 2D e 3D ordenadas [19; 20; 21].

As ferramentas de investigação para o desenvolvimento e refinamento desses materiais podem ser: microscopia de força atômica (MFA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raio X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e outros [22; 23].

O estudo da nanociência não é uma microtecnologia, mas quando reduz o tamanho do material em escala nano, surgem propriedades tais como: efeitos quânticos, alteração termodinâmica, modificação em sua atividade química e um ganho de superfície [24; 25].

1.2 USOS E APLICAÇÕES DAS TERRAS RARAS (TR).

As aplicações das TR são numerosas e em constante ampliação. O uso comercial das TR vem sendo aplicada desde 1884 na indústria de iluminação, na fabricação de mantas de isolamento, para iluminação a gás, formadas por uma mistura de óxidos de ítrio, zircônio e lantânio. A aplicação das TR intensificou, no início dos anos 90. Em 1903 Welsbach patenteou uma mistura pirofórica composta de 70% de mischmetal e 30% de ferro, esta liga é utilizada até os dias de hoje, como pedras de acendedores a gás. Vários avanços foram realizados nas aplicações dos compostos de TR, sendo utilizadas em metalurgia, cerâmica, eletrônica, química farmacêuticas e outras, como visto na figura 1.6 [8; 26].

Uma aplicação que vem chamando a atenção é a dos catalisadores, por exemplo: os catalisadores de três vias são usados em veículos visando diminuir os níveis de emissões de poluentes na atmosfera [27], outra aplicação que vem sendo experimentada fortemente é a síntese de fósforos, como componente fluorescente [28].

O campo de novos produtos e aplicações estimula os pesquisadores a desenvolverem processos que levam a obtenção de produtos

com elevada pureza.

Muitas outras aplicações são descritas em que os compostos que contém os íons de terras raras encontram um forte e potencial de importância e interesse. Podem ser citados os imãs permanentes óxidos para células a combustíveis e supercondutores [14; 29].

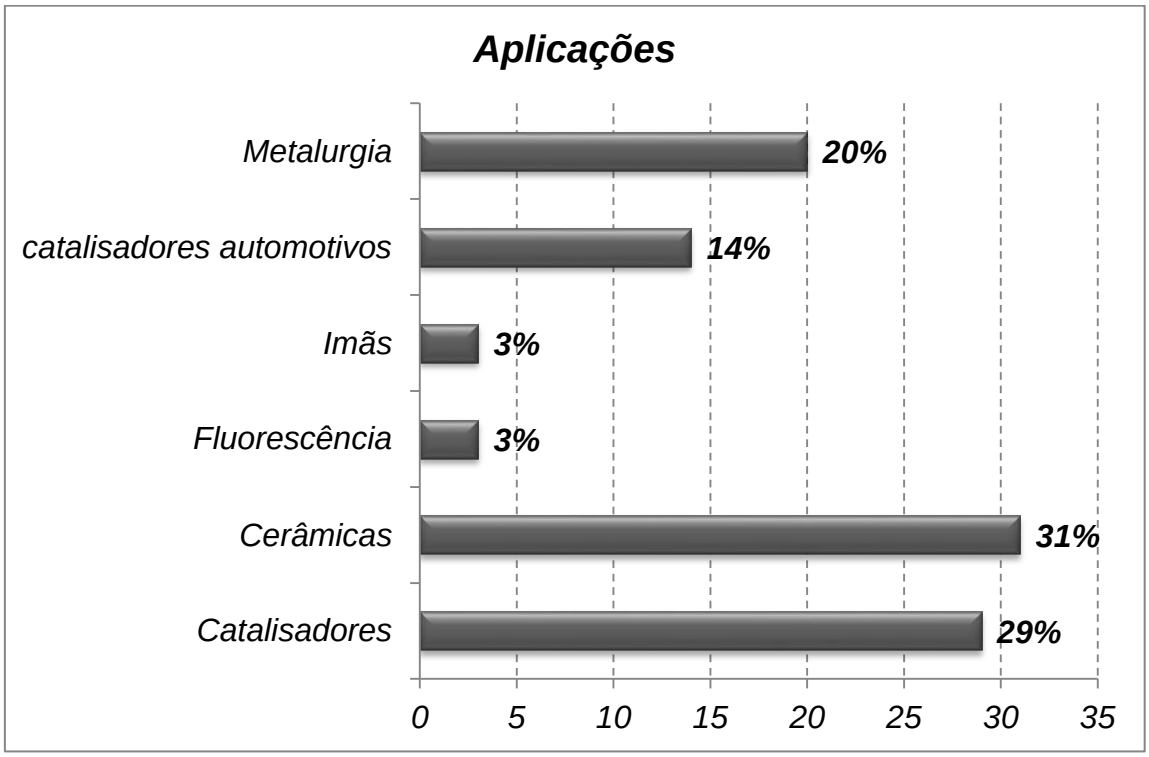


FIGURA 1.6: Visão mundial das aplicações das TR [8].

Os óxidos de samário e gadolínio são produtos que apresentam um campo de interesse em aplicações bem vastos; também conhecidos por sesquióxidos de samário e gadolínio, ou simplesmente por samária e gadolínia, são óxidos de terras raras refratários. Na tabela 1.5 podem ser vistas algumas propriedades dos óxidos de samário e gadolínio como ponto de fusão, densidade e coloração [30].

TABELA 1.5: Algumas propriedades dos óxidos de samário e gadolínio

Óxidos	Ponto de fusão	Densidade	Coloração
Sm_2O_3	2335 ºC	7,6 g/cm^3	Branco amarelado
Gd_2O_3	2420 ºC	7,4 g/cm^3	Branco intenso

Dependendo da temperatura, esses óxidos podem ser obtidos em diferentes formas, estruturas cristalinas, podendo existir na forma monoclínica e em baixas temperaturas, prevalece a forma cúbica.

As aplicações importantes da samária ou gadolínia são em iluminação, lasers especiais, imãs permanentes, dispositivos termoelétricos, bem como em catalisadores automotivos [31].

Os compostos nanoparticulados apresentam particular interesse por possuírem propriedades sensivelmente melhoradas, os seus efeitos quânticos, interfaciais e suas dimensões, ajudam no rearranjo estrutural, intensificando suas propriedades, a partir do campo existente, este encapsulamento aumenta de forma desejável suas aplicações [32; 33].

De acordo com PANDA et.al. (2012) e THANGAPPAN et.al. (2012) mostram que a samária e a gadolínia podem ser usadas para várias aplicações: como películas ópticas, como isolante de óxido entre metais (MOM), em vidros para absorver a luz infravermelha, como filmes finos protegendo materiais metálicos da corrosão, como um contaminante das fibras de vidro e como dopantes os óxidos de samário e gadolínio podem ser utilizados na produção de eletrólitos [34; 35].

1.3 O PROCESSO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO – ONDAS (HTMW):

O processo hidrotermico consiste em um sistema que atua com temperaturas moderadas, da ordem de 120ºC a 150ºC, este sistema inclui um autoclave, que pode atingir pressões de até 5atm, isto caracteriza uma condição única para o crescimento das partículas. O meio utilizado pode ser meio aquoso, ou meio ácido ou básico. Alguns pesquisadores afirmam, que o tratamento hidrotérmico em meio alcalino podem apresentar perdas dos grupos hidroxílicos e possível densificação prévia da cerâmica [36].

De acordo com MALTA et.al. (2004) reparam a céria pura com precipitação dos seus hidróxidos, adicionando solução de NH_4OH até atingir pH ≈ 9,0. O precipitado gelatinoso foi então tratado em dois métodos diferentes. O primeiro deles variando o tempo a 100ºC em um autoclave, com recipiente de teflon com tempos de 12h, 18h e 24h, e o outro com o mesmo sistema, somente variando a temperatura em um tempo de 10h, às temperaturas de 100ºC, 125ºC e 150ºC, todas as síntese sob refluxo. Após as sínteses as misturas foram centrifugadas e lavadas, utilizando água destilada e secas em uma estufa com temperatura de 120ºC, os autores, descreveram que durante a precipitação a cor mudou de branca ($Ce(OH)_3$) para violeta ($Ce(OH)_4$) [37]. A síntese do óxido de cério IV, ocorre por calcinação, conforme a equação 1.1.

$$\boldsymbol{Ce(OH)_{4(s)} \rightarrow CeO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)}}$$

EQUAÇÃO 1.1: Síntese do óxido de cério

Para as amostras obtidas após 24h foi relatado pelos autores que sua coloração era marrom; durante o tratamento térmico, lavagem e secagem, devido a este resultado, ocorreu sensível destaque da formação de um óxido não estequiométrico de cério. Foi observado que as amostras obtidas sob refluxo apresentavam mais cristalinas em relação às amostras obtidas em autoclave sem refluxo. Este processo pode ser explicado por no sistema de

autoclave existir oxigênio sob pressão que é oxidante. Alterando assim a oxidação do cério (III) [37].

O processo hidrotérmico convencional apresenta um aquecimento indireto e por condução de calor, de maneira que o reator é aquecido de forma direta e a solução por condução e convenção de calor, isto torna o procedimento mais demorado e auxiliando em reações indesejáveis durante o processo. O aquecimento passa a apresentar uma variação de temperatura externa e interna, inviabilizando o processo de crescimento uniforme das partículas, podendo até apresentar formas secundárias de partículas, diminuindo assim o grau de pureza do processo [36; 38].

De acordo com GODINHO et.al. (2007) descreveram que o método de co – precipitação utilizando o NH_4OH para a obtenção de CeO_2 ($Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-x}$) utilizando diferentes meios, como água, etileno glicol, álcool etílico e álcool isopropílico (0,1M), as soluções de nitratos dos respectivos íons Ce e Gd foram dissolvidos e seus precipitados gelatinosos foram lavados para a retirada da solução de nitrato de amônio e secos a temperatura ambiente por 48h. Após análises de termogravimétricas, Raman e DRX, partículas com tamanhos de 3,1nm foram obtidas utilizando álcool etílico [39].

De acordo com GODINHO et.al. (2007) também destacou que a síntese de nanobastões de ($Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-x}$), utilizando o mesmo processo de co – precipitação a temperatura ambiente e sob condições hidrotérmicas por rede convencional e assistido por micro – ondas figura 1.7 (c), foi observado que a morfologia anisotrópica destes pós nanométricos e o crescimento dessas nanobastões estão relacionados com o ataque orientado do micro – ondas, permitindo assim a extensão do processo em aumentar o número de colisões efetivas em um menor tempo síntese.

Então, sabendo que o aquecimento por micro – ondas é útil para o crescimento orientado das partículas, pode–se destacar que este sistema é conhecido por ser um aquecimento dielétrico, em que consiste dois principais

mecanismos para a transformação da energia eletromagnética em calor. O primeiro é a rotação do dipolo e o segundo é a condução iônica [40; 41].

A rotação do dipolo promove o alinhamento molecular das moléculas polares ou apolares por indução, reduzindo assim sua desordem molecular, com o campo elétrico aplicado. Quando o campo é removido as moléculas voltam a um estado desordenado e a energia que foi absorvida para a orientação nestes dipolos é dissipada na forma de calor. O campo elétrico com frequência de 2,45Ghz oscila $4{,}9.10^9$ vezes por segundo, ocorrendo um aquecimento contínuo dessas moléculas, a radiação micro – ondas não é ionizante, insuficiente para o possível rompimento ligações químicas. A absorção da micro – onda depende da constante dielétrica (capacidade da molécula em ser polarizada pela radiação eletromagnética), perda dielétrica (eficiência de conversão da energia da micro–onda em calor) e do fator de dissipação como visto na tabela 1.6 (capacidade do material em absorver a energia da onda eletromagnética convertendo a energia em calor) [42].

TABELA 1.6: Taxa de conversão de energia micro-ondas

A temperatura de 25ºC	Fator de dissipação
Água (H_2O)	≈$1{,}6x10^7$
Teflon (PFA)	≈$1{,}5x10^4$

O aparelho de micro – ondas utilizado é bem comum, figura 1.7 (c) e adaptado para a realização do processo, tendo alguns itens que são montados para que o procedimento ocorra. O sistema é composto por um reator de Teflon (PFA), figura 1.7 (a), que apresenta um baixo fator de dissipação (tabela 1.6) em relação à água, que é o meio em que a precipitação ocorre, portanto o aquecimento fica mais uniforme em meio aquoso, sem a interferência do reator utilizado.

A condução iônica e o calor são gerados através das perdas por atrito entre as moléculas, que acontecem através da migração desses íons

dissolvidos quando sob a ação do campo eletromagnético, estas perdas dependem do tamanho, carga, e condutividade dos íons dissolvidos e suas possíveis interações com o solvente (solvatação).

A diferença do aquecimento convencional e por micro – ondas, está na temperatura da superfície externa do reator que é maior que a temperatura da solução, quando o aquecimento ocorre por convecção. Já as paredes do reator, figura 1.7 (b), não interferem na atuação do micro – ondas, mantendo a temperatura menor que a temperatura da solução, devido à utilização de materiais que não absorvem a energia eletromagnética [39; 36].

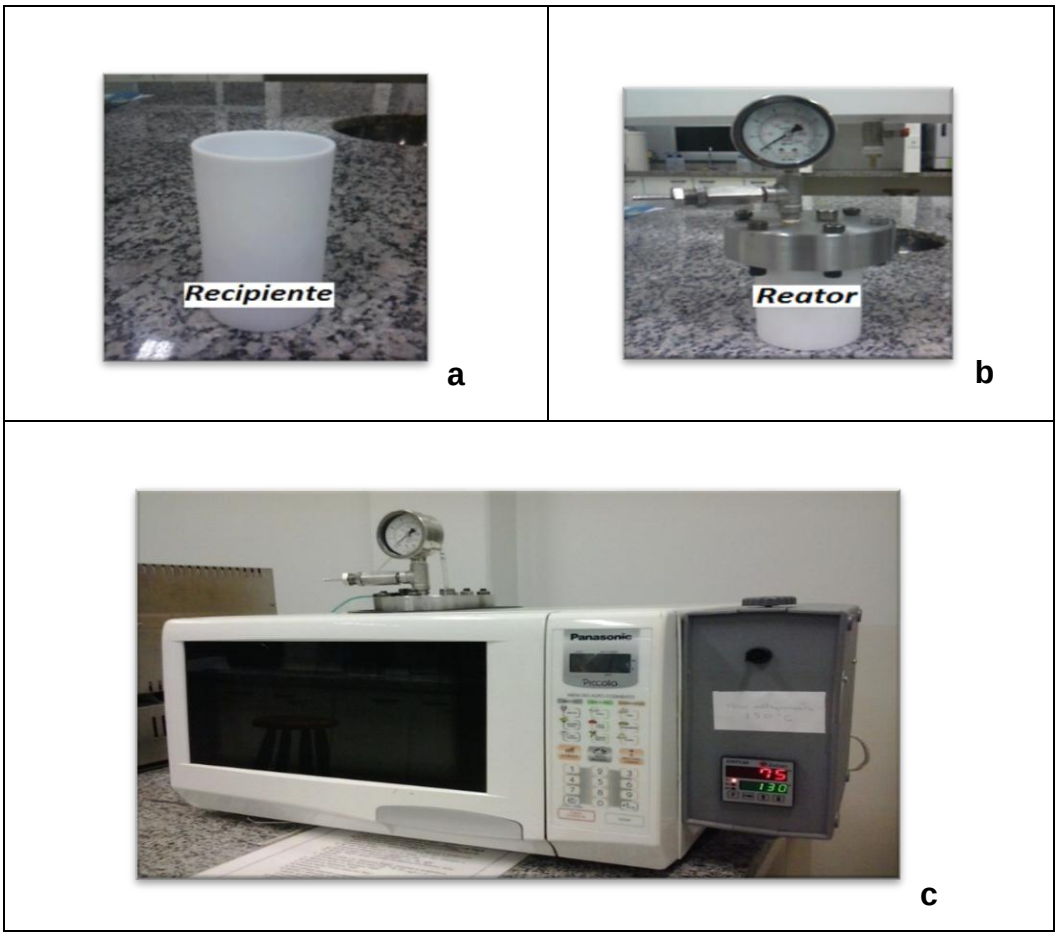


FIGURA 1.7: Equipamentos do HTMW: (a) – recipiente de teflon, (b) – reator de com revestimento de teflon e (c) – sistema de micro – ondas, com controlador de temperatura.

1.4 SÍNTESE E PROCESSAMENTO DOS PÓS CERÂMICOS:

Diversos métodos são aplicados para a produção dos materiais cerâmicos. O método aplicado deve fornecer produtos com dimensões bem definidas, com alta pureza e grande uniformidade química e estrutural.

O método de síntese escolhido deve permitir a obtenção do produto desejado, que possa ser estudado posteriormente conforme a sua superfície específica e que as partículas obtidas possam apresentar alta reatividade e capacidade de sinterização a temperaturas relativamente baixas [43; 44].

Existem inúmeras rotas de síntese para a produção de óxidos de TR que podem ser destacadas em: precipitação por carbonatos, seguidas de calcinação, spray pirólise, tratamento térmico com precursores poliméricos, precipitação por oxalatos, e outros. CUNHA et. al. obtiveram óxidos de lantânio, neodímio, samário e ítrio, precipitando os respectivos carbonatos, solução de carbonato de amônio, está é uma das rotas aplicadas em escala industrial [45]. Outra síntese para a obtenção dos óxidos de TR é a precipitação com ácido oxálico, é um método de precipitação e separação das TR com outros metais, como urânio e ferro trivalente. Este método é aplicado em química analítica, por possibilitar a determinação de TR totais em um sistema e posterior análise individual por espectrometria [46; 40].

O processo de precipitação assistido por micro – ondas apresenta um sistema seletivo na formação das nanobastões e sendo útil na obtenção uniforme das microestruturas e morfologias da partícula [42].

Este método de síntese consiste em neutralizar uma solução ácida dos metais de interesse com solução de hidróxido de amônio. A precipitação é imediata formando um precipitado gelatinoso. Após esta precipitação, o recipiente é acondicionado em um reator e levado ao sistema hidrotérmico assistido por micro – ondas (HTMW).

Este método foi utilizado por considerar a nucleação e crescimento dos cristais de forma orientada, devido à ação do micro – ondas e homogênea [47; 48].

2. OBJETIVO

Os principais objetivos deste trabalho foram:

- A síntese pelo método de precipitação aplicando o sistema hidrotérmico assistido por micro – ondas, dos hidróxidos de gadolínio $Gd(OH)_3$ e samário $Sm(OH)_3$ e a síntese, por calcinação dos óxidos de gadolínio Gd_2O_3 e samário Sm_2O_3.

- Caracterizações estruturais e morfológicas dos pós obtidos de hidróxidos e óxidos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES UTILIZADOS:

Para o estudo de síntese dos pós a base de gadolínio e samário, foram utilizadas as seguintes matérias – primas:

- Óxidos de gadolínio (**Gd_2O_3)** e samário(**Sm_2O_3)** P.A. (99,9% pureza, 325mesh NOAH tecnologies corporation).
- Ácido nítrico **HNO_3** (P.A. Synth e Vetec)
- Hidróxido de amônio **NH_4OH** (P.A. Synth e Vetec)
- Água destilada.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:

Os hidróxidos de Gd e Sm foram obtidos pela solubilização de ≈3,0g dos óxidos dos mesmos metais, em quantidade suficiente de ácido nítrico e água destilada. O recipiente com a solução ficou em agitação até a total dissolução dos óxidos, a concentração da solução final é de 0,1mol.L^{-1} em um volume final é de ≈ 85mL, segundo as equações 3.1 e 3.2.

$$Gd_2O_{3(S)} + HNO_{3(aq)} \rightarrow Gd(NO_3)_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$$

EQUAÇÃO 3.1: Formação da solução de Gd^{3+}

$$Sm_2O_{3(S)} + HNO_{3(aq)} \rightarrow Sm(NO_3)_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$$

EQUAÇÃO 3.2: Formação da solução de Sm^{3+}

Após a formação do nitrato dos respectivos óxidos, adicionou a

solução aquosa de hidróxido de amônio NH_4OH com proporção de 1:1 em volume até atingir o pH=10 da solução final, a solução resultante se destaca pela sua característica gelatinosa dos respectivos precursores de Gd e Sm, como mostrado nas equações 3.3 e 3.4.

$$Gd(NO_3)_{3(aq)} + NH_4OH_{(aq)} \rightarrow Gd(OH)_{3(S)} + NH_4NO_{3(aq)}$$

EQUAÇÃO 3.3: Precipitação do hidróxido de gadolínio

$$Sm(NO_3)_{3(aq)} + NH_4OH_{(aq)} \rightarrow Sm(OH)_{3(S)} + NH_4NO_{3(aq)}$$

EQUAÇÃO 3.4: Precipitação do hidróxido de samário

Estes sistemas foram divididos em dois recipientes diferentes visto na figura 3.1, o primeiro foi diretamente filtrado a vácuo, após este procedimento o precipitado foi colocado em um tubo e lavado com água destilada até a redução do pH água de lavagem a 7 e posteriormente foi retirado do tubo acondicionado em um bequer e seco em estufa a 90ºC durante 12h. A outra parte foi colocada em no recipiente de teflon (PFA) e submetida ao tratamento hidrotérmico, utilizando o forno micro – ondas (HTMW). Este tratamento apresentou as condições de 130ºC durante 30min, em uma taxa de aquecimento de 3ºC por minuto.

Após este processo o precipitado obtido foi filtrado a vácuo e depois o precipitado foi lavado, com água destilada, diversas vezes, para a eliminação do excesso de solução alcalina no sistema. A centrífuga foi utilizada para acelerar o processo de separação do sobrenadante, com posterior verificação do pH. Quando o pH final alcançou o valor de aproximadamente 7, cessou a lavagem, retirou o produto do tubo de lavagem e o colocou para secar em uma estufa a 90ºC por aproximadamente 12h. Posteriormente foi seco em estufa a 90ºC.

Após estes processos, os produtos obtidos foram submetidos a algumas caracterizações como: análises termogravimétricas (TGA/DTA), difração de raio X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e

microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Posteriormente os pós de hidróxidos foram divididos e uma parte foi submetida à desidratação para a obtenção dos óxidos hidróxidos Gd e Sm, foram feitos o aquecimento dos hidróxidos em uma mufla (EDG-3p-s 3000) à temperatura de ≈350ºC durante 1 hora, utilizando uma taxa de aquecimento de 1ºC por minuto para a possível obtenção do óxido hidróxido, segundo a equação 3.5 para o gadolínio e a equação 3.6 para o samário, foram realizadas as difrações de raio X para a possível caracterização das fases obtidas, que serão expostas nos resultados e discussões.

$$Gd(OH)_{3(S)} \xrightarrow{\approx 350\,^{o}/60min} GdOOH_{(S)} + H_2O_{(V)}$$

EQUAÇÃO 3.5: Formação do óxido hidróxido de gadolínio

$$Sm(OH)_{3(S)} \xrightarrow{\approx 350\,^{o}/60min} SmOOH_{(S)} + H_2O_{(V)}$$

EQUAÇÃO 3.6: Formação do óxido hidróxido de samário

A outra parte dos pós foi submetida à desidratação a 600ºC com 1 hora de duração, utilizando uma taxa de aquecimento de 1ºC por minuto e suas respectivas equações 3.7 e 3.8 mostram os possíveis óxidos formados. Após este processo, os óxidos foram submetidos a caracterizações (DRX e MEV), para constatar as fases e morfologias obtidas com a apresentação dos resultados no decorrer do trabalho.

$$2Gd(OH)_{3(s)} \xrightarrow{600\,^{o}/60min} Gd_2O_{3(S)} + 3H_2O_{(V)}$$

EQUAÇÃO 3.7: Formação do óxido de gadolínio

$$2Sm(OH)_{3(s)} \xrightarrow{600\,^{o}/60min} Sm_2O_{3(S)} + 3H_2O_{(V)}$$

EQUAÇÃO 3.8: Formação do óxido de samário

Para a obtenção dos óxidos hidróxidos de Gd e Sm foram feitos os aquecimentos com os mesmos parâmetros, no mesmo forno, sendo que

para o hidróxido de gadolínio o aquecimento foi de 380ºC em 1 hora, e para o hidróxido de samário foi de 350ºC em 1 hora. A figura 3.1 mostra todo o procedimento experimental seguindo o fluxo de atividades desenvolvidas.

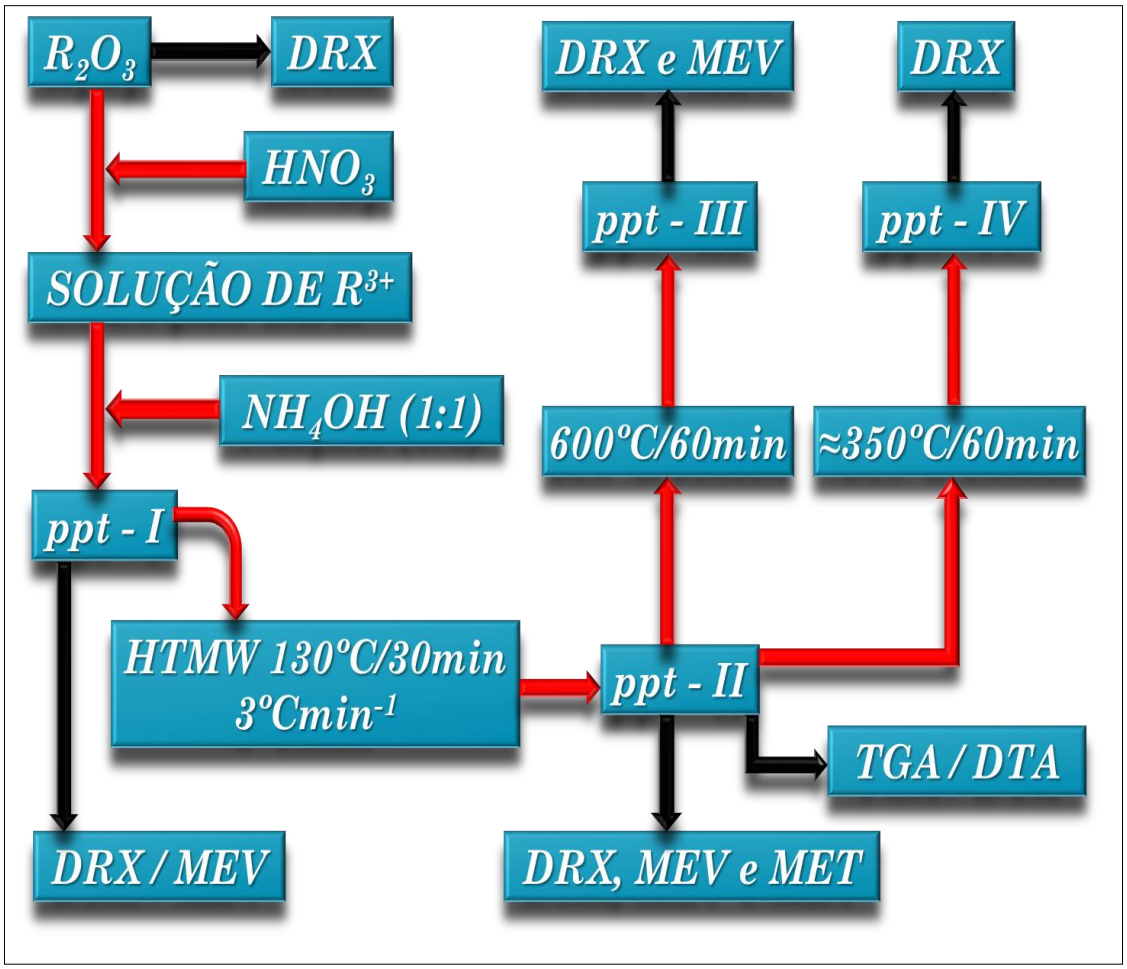


FIGURA 3.1: Procedimento experimental e caracterizações realizadas durante o projeto.

3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÕES:

A caracterização dos pós de hidróxidos e óxidos (temperatura ambiente e HTMW) de Gd e Sm.

Os hidróxidos de samário e gadolínio obtidos após a secagem foram analisados por: difração de raios-X (Lab. X – XDR – 6100 Shimadzu),

análises térmicas (em um detector DTG – 60H Shimadzu), microscopia eletrônica de varredura (Tecnai F20 FEI operado em 200KV) e transmissão (Jeol, JEM-2100). Estas análises abrangem um grupo de procedimentos, que pelas quais, pode-se monitorar em função do tempo ou em função da temperatura as propriedades fisico–químicas dos produtos sintetizados e as reações que ocorrem enquanto ocorre um aumento de temperatura [23].

3.3.1 TGA (Análise termogravimétrica):

Observa-se a mudança de massa de uma amostra, em função da temperatura, quando submetida a uma programação controlada [49].

3.3.2 DTA (Análise térmica diferencial):

Esta técnica se aplica para detectar, inicialmente, a que temperatura em que um processo químico começa ocorrer, esta técnica também é específica para caracterizar os processos em endotérmicos ou exotérmicos. Estas análises ocorreram no equipamento DTG – 60H: com fluxo de gás 30mL.min^{-1}, com taxa de aquecimento de 10ºC.min^{-1}, a análise atingiu a temperatura máxima de 1000ºC [49].

3.3.3 DRX (Difração de Raios X):

Utilizado para identificar as fases cristalinas presentes na amostra. Sua descrição tem radiação $K_{\alpha\text{-}Cu}$ (40kV, 30 mA, λ = 0.15418nm), os dados obtidos são tratados e comparados com os dados das fichas cristalográficas da International Crystallography Diffraction Data (ICDD).

O tamanho do cristalito também é determinado através da difração de raio X, utilizando a equação de Scherrer (abaixo); em que D é a dimensão média dos cristalitos, θ o ângulo de Bragg, λ o comprimento de onda de raios X e K a constante de forma de cristalitos, e β o FWHM do pico 100% [50].

$$D = \frac{K.\lambda}{\beta.cos\theta}$$

3.3.4 MEV (Microscopia eletrônica de varredura):

Utilizado para observação direta das formas das nanoestruturas e dos aglomerados do material, esta análise também serve para informar os tamanhos médios desses aglomerados. O material é depositado em um porta-amostra metálico, limpo com acetona [22; 51].

3.3.5 MET (Microscopia eletrônica de transmissão):

Utilizado para observação e identificação dos planos cristalográficos e morfologias. Com essa técnica é possível ter uma ideia de como ocorre o crescimento das nanoestruturas [22; 51].

4. *RESULTADOS E DISCUSSÕES:*

No início foram feitos os DRX dos óxidos precursores, para verificar se o pó apresentava uma ou mais estruturas cristalinas diferentes e para análises posteriores da obtenção do produto, visto que todo processo estudado é realizado a partir do óxido do TR^{3+}. Foram feitas várias análises que contribuíram para este procedimento. Em um primeiro momento realizaram as difrações de raios X dos materiais de partida como mostrados nas Figuras 4.1 e 4.2.

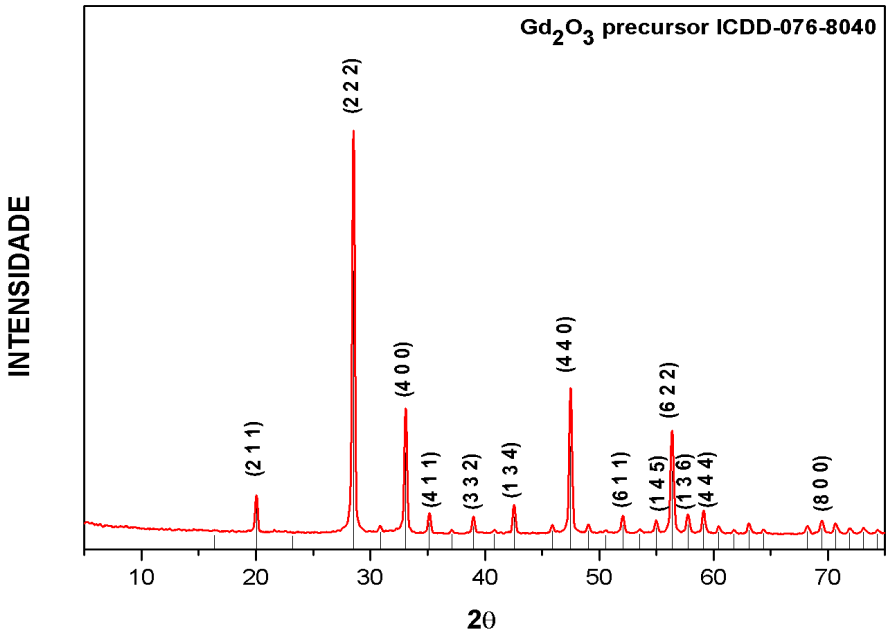


FIGURA 4.1: Difratograma do Óxido de gadolínio precursor da síntese Gd_2O_3.

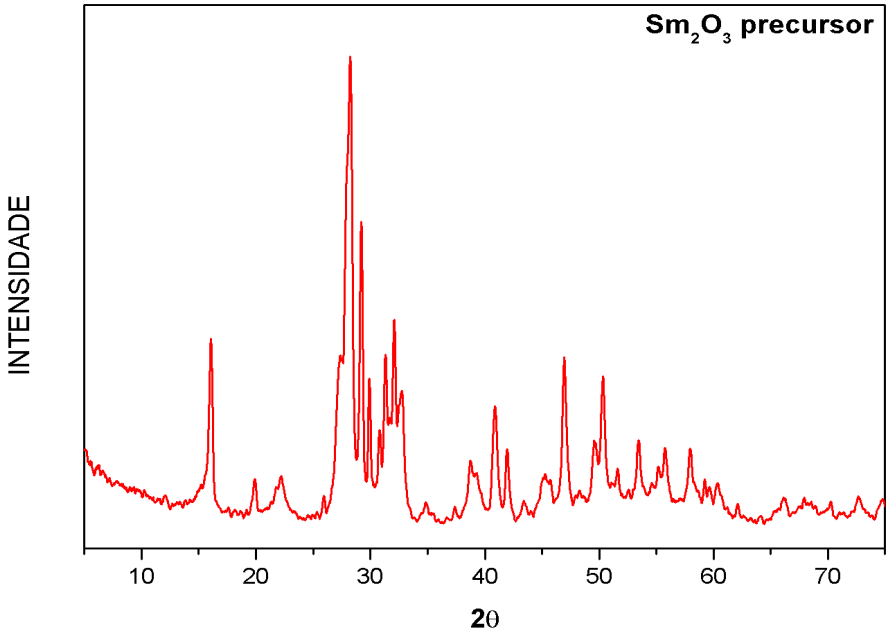


FIGURA 4.2: Difratograma do Óxido de samário precursor da síntese: Sm_2O_3.

O óxido de gadolínio na figura 4.1 apresentou estrutura cristalina cúbica, com grupo espacial Ia-3, pode-se constatar que o óxido de gadolínio, apresenta uma única fase cristalina. Já o pó de óxido de samário na figura 4.2 apresentou variações de picos de diversas fichas cristalográficas e não foi possível indexar os picos difratograma, porém, foi observada a presença de várias fases de acordo com as análises utilizando as fichas do ICDD como: 042-1464 (monoclínico) e grupo espacial C2/m, 042-1461 (cúbico) e grupo espacial Ia-3, 011-0412 e 011-0609 e grupo espacial Ia-3.

Os resultados obtidos neste trabalho estão separados em duas partes: A primeira parte será a análise das sínteses dos hidróxidos nanométricos de gadolínio a temperatura ambiente e por influência do sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas e suas respectivas caracterizações, estruturais e morfológicas por DRX, MEV e MET. Em seguida, as análises térmicas de TGA/DTA, indicação das etapas de desidratação dos hidróxidos obtidos pelo HTMW para a obtenção os seus respectivos óxidos, seguindo as caracterizações estruturais e morfológicas por DRX e MEV.

Os resultados de DRX dos Hidróxidos de Samário e Gadolínio a temperatura ambiente e por influência do sistema HTMW são mostrados nas Figuras 4.3 e 4.4. abaixo e identificados posteriormente, utilizando as fichas cristalográficas do ICDD. Estes difratogramas são utilizados somente para observar os diferentes picos por influência do sistema hidrotérmico.

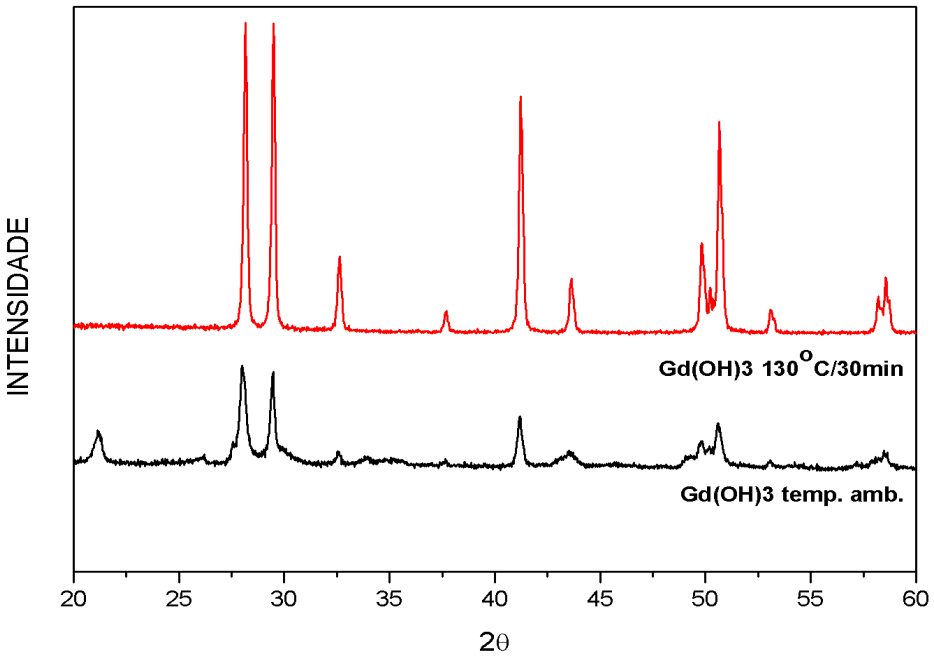


FIGURA 4.3: Difratograma do pó de $Gd(OH)_3$ obtido pela rota de síntese de precipitação com o hidróxido de amônio antes e após o sistema HTMW.

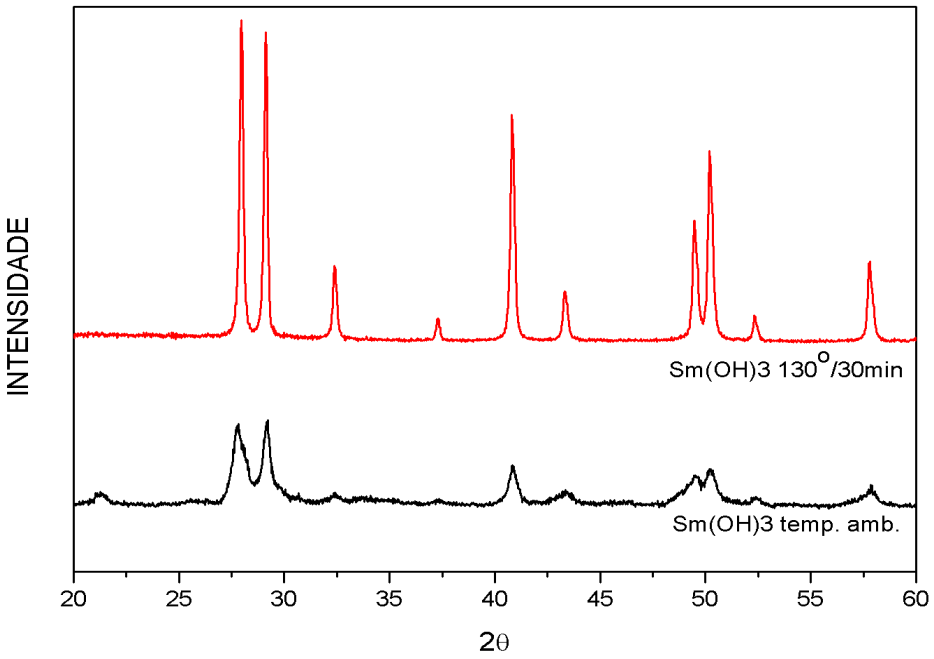


FIGURA 4.4: Difratograma do pó de $Sm(OH)_3$ obtido pela rota de síntese de precipitação com o hidróxido de amônio antes e após o sistema HTMW.

Observando os difratogramas dos hidróxidos de gadolínio e samário a temperatura ambiente, já apresentam indícios da formação de fase. Porém pode-se observar a presença de mais de uma fase para o precipitado sem uso do HTMW. Já as amostras feitas no HTMW é possível observar a presença de uma única fase, que foi indexada nos difratogramas 4.5 ($Gd(OH)_3$) e 4.19 $Sm(OH)_3$). Este resultado revela que o uso do sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas é efetivo para a obtenção de hidróxidos de Gd e Sm puros pode-se observar nos difratogramas 4.3 e 4.4 que a temperatura de processamento e o sistema utilizado aumenta a cristalinidade dos produtos.

4.1 ESTUDOS DOS PÓS A BASE DE GADOLÍNIO: $Gd(OH)_3$, GdOOH e Gd_2O_3:

O difratograma de raios X obtido para o pó nanométrico de hidróxido de gadolínio, figura 4.5, após o procedimento hidrotérmico assistido por micro-ondas, verificou a formação da estrutura cristalina hexagonal (α = 90º, β = 90º e γ = 120º). Dispondo da ficha cristalográfica indicada no gráfico; do sistema cristalino do grupo espacial (P 63/m – nº176), através dos índices de Miller e de suas distâncias interplanares é possível determinar os parâmetros de rede do produto formado.

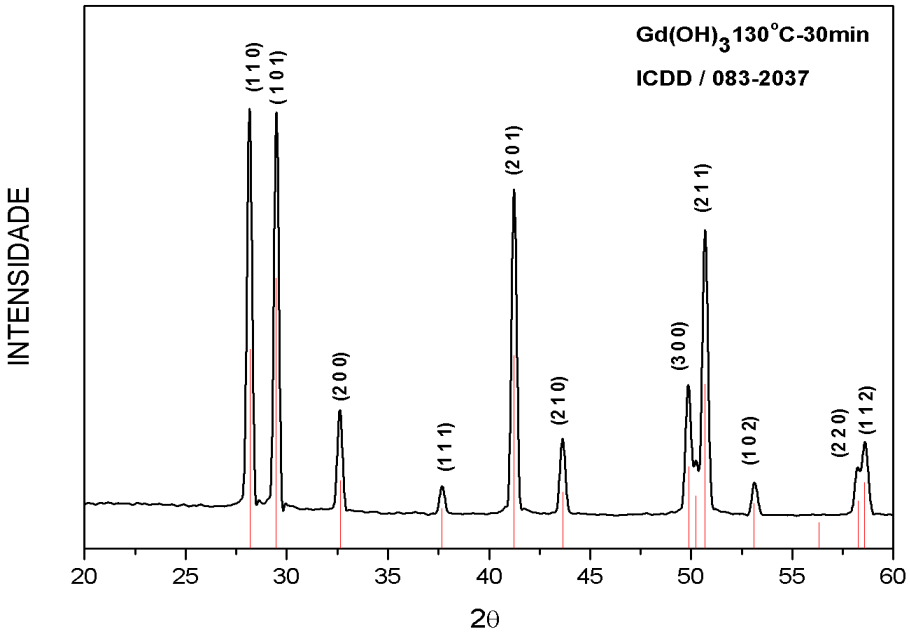


FIGURA 4.5: Difratograma do $Gd(OH)_3$ 130ºC - 30min (ICDD / 083-2037).

De acordo com a tabela 4.1, pode-se observar que os parâmetros apresentaram uma mínima discordância da ficha utilizada.

TABELA 4.1: Parâmetros de rede do $Gd(OH)_3$ HTMW.

Estrutura Hexagonal	a (Å)	c (Å)	ICDD
$Gd(OH)_3$	6.3292	3.6311	083-2037
Desvio padrão	0.00149	0.00113	
$Gd(OH)_3$	6.3278	3.6267	

Os resultados do TGA/DTA da decomposição térmica da amostra de hidróxido de gadolínio são mostrados na figura 4.6. A seguir, a perda de massa observada pela curva do TGA mostra uma redução em ≈28% em massa, porém pode-se entender que a redução é decorrente não somente a desidratação, mas também a perda de água adsorvida no meio. Quanto a redução em massa decorrente da desidratação é cerca de 13,2%, ocorre

devido à desidratação do hidróxido de gadolínio. Os picos endotérmicos indicados na curva do DTA correspondem as perdas de massas de água durante a desidratação em dois estágios diferentes, o primeiro estágio corresponde a formação de um intermediário GdOOH, o óxido hidróxido de gadolínio, há perda de água de aproximadamente 8,9%, indicado pela equação 3.5que foi identificado por DRX, sendo mostrados posteriormente. No segundo estágio ocorre a formação do Gd_2O_3 o óxido de gadolínio, com perda de água de aproximadamente 4,3%, descrito pela equação 3.7.

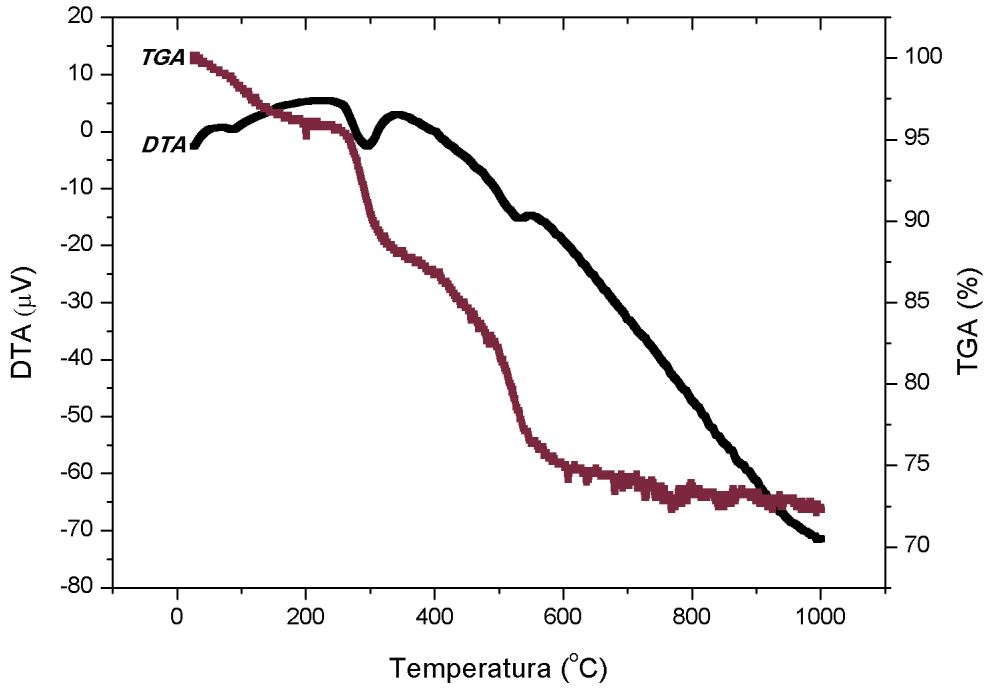


FIGURA 4.6: Curva deTGA/DTA do $Gd(OH)_3$ após o HTMW.

A análise dos picos de desidrataçao do hidróxido de gadolínio foi efetiva, pois estabeleceu as temperaturas médias de calcinações para a obtenção dos produtos de aproximadamente ≈350ºC para a obtenção do óxido hidróxido e de aproximadamente ≈600ºC para a obtenção do óxido de gadolínio. O procedimento prático que foi descrito pela análise térmica pode ser comprovado por cálculos estequiométricos, utilizando as equações fornecidas no procedimento experimental.

A figura 4.7, abaixo indica uma comparação dos difratogramas dos três produtos formados com o gadolínio, este difratograma serve para mostrar as variações nos picos cristalinos com alteração da estrutura cristalina dos produtos.

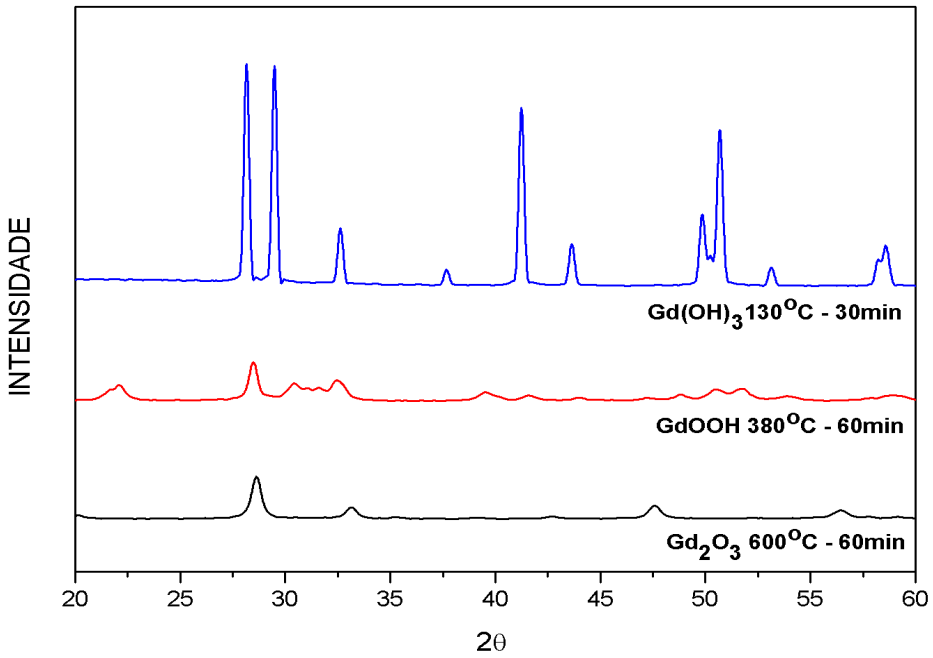


FIGURA 4.7:Difratograma das fases obtidas de $Gd(OH)_3$ (ICDD: 083-2037), GdOOH (ICDD: 075-3267) e Gd_2O_3 (ICDD: 011-0604).

As estruturas da figura 4.7, apresentaram boa concordância com os padrões das fichas cristalográficas para o $Gd(OH)_3$ com já foi visto sua estrutura apresenta sistema hexagonal, (P63/m), já o GdOOH apresenta uma estrutura monoclínica com grupo espacial P21/m e a estrutura do Gd_2O_3 apresenta a estrutura cúbica, com grupo espacial Ia-3.

O difratograma individual e indexado do produto formado após a desidratação a 600ºC está indicado abaixo na figura 4.8, existem alguns picos que não foram indexado, que podem ser destacados como fase deletéria e o parâmetro de rede do Gd_2O_3 foi determinado e indicado na tabela 4.2, pode observar que ocorreu um baixo desvio padrão em relação à ficha cristalográfica

utilizada para identificar a estrutura do óxido de gadolínio.

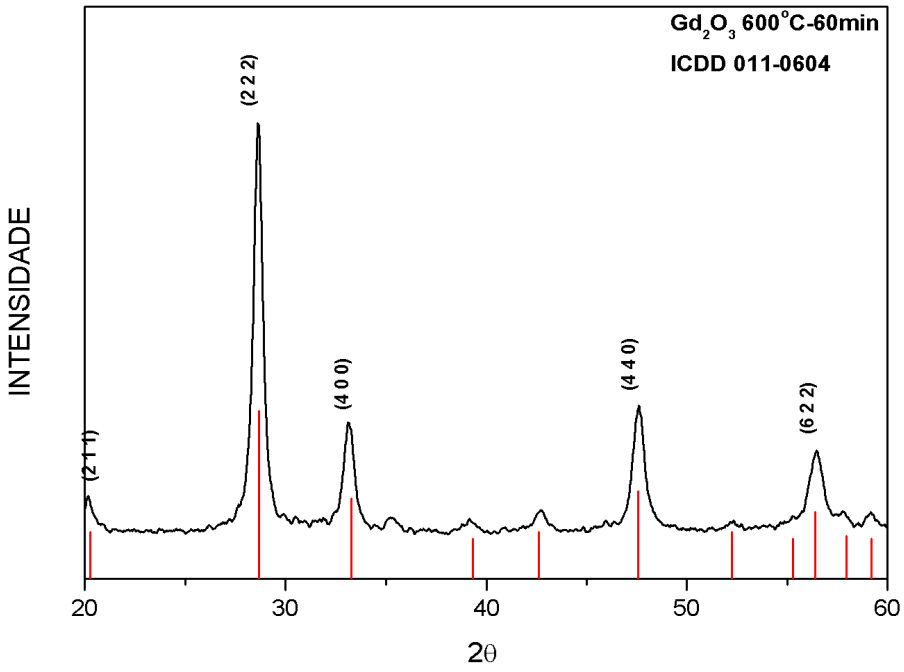


FIGURA 4.8: Difratograma do Gd_2O_3 após a desidratação a 600ºC por 1 hora (ICDD / 011-0604).

TABELA 4.2: Parâmetros de rede do Gd_2O_3 após a desidratação.

Estrutura cúbica	a (Å)	ICDD
Gd_2O_3	10.818	011-0604
Desvio padrão	0.00191	
Gd_2O_3	10.828	

Após a primeira desidratação, foram feitas algumas observações em relação aos DRX obtidos durante a precipitação, antes do HTMW e na formação do intermediário GdOOH. Na figura 4.9 observa-se que existem picos coincidentes nas duas fases da síntese e processamento, pode-se concluir que antes do HTMW, o precipitado formado não é característico do hidróxido de

gadolínio, Estes picos semelhantes podem expor a possibilidade de ocorrer a formação simultânea do intermediário GdOOH e do hidróxido durante a precipitação do $Gd(OH)_3$ antes de processamento HTMW. Desta forma, pode-se concluir que o uso do sistema HTMW é efetivo para a obtenção do hidróxido de gadolínio puro.

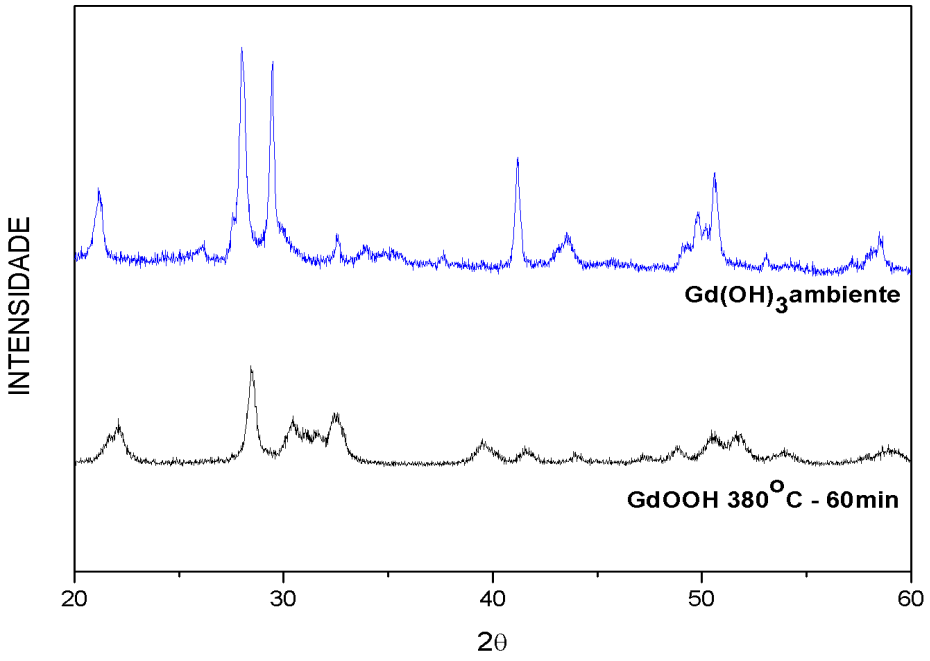


FIGURA 4.9: Difratograma das fases antes do HTMW e após a desidratação a ≈350ºC por 1hora, na obtenção do GdOOH.

Quanto ao tamanho do cristalito, foi observado que, após as desidratações, ocorreram reduções no tamanho dos cristalitos, o que já era esperado devido à perda de água de cristalização. Os tamanhos foram calculados como indicado na equação de Scherrer e a figura 4.10 mostra a variação dos tamanhos dos cristalitos dos óxidos e hidróxidos de gadolínio.

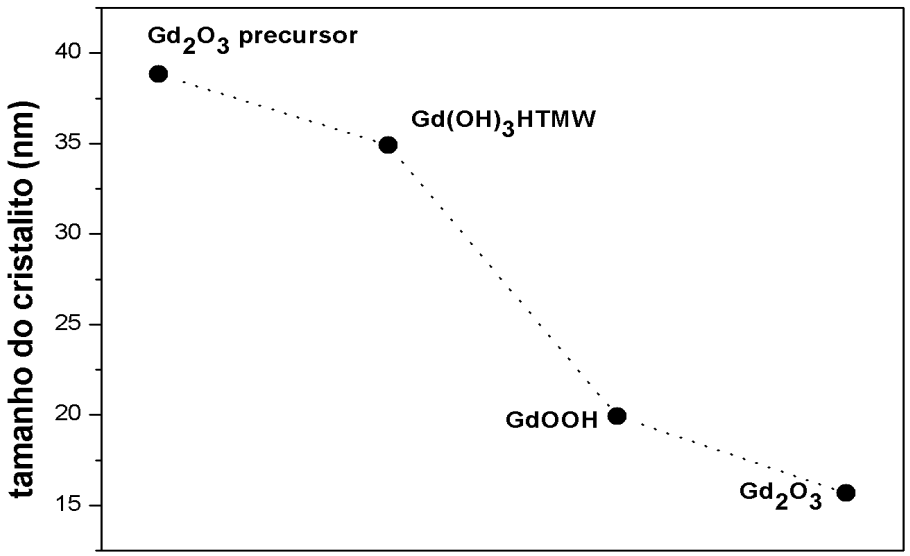


FIGURA 4.10: T**amanho do cristalito dos pós de gadolínio.**

Após a caracterização da fase dos produtos a base de gadolínio, foram observadas as micrografias feitas por MEV correspondente as figuras, figuras 4.11 e 4.12 para o estudo morfológico, na figura 4.11 pode-se observar que as estruturas formadas não apresentam uma morfologia que as identificam. Porém na figura 4.13 podem ser observadas algumas formações em nanobastões dos pós que foram precipitados sem passar pelo procedimento HTMW.

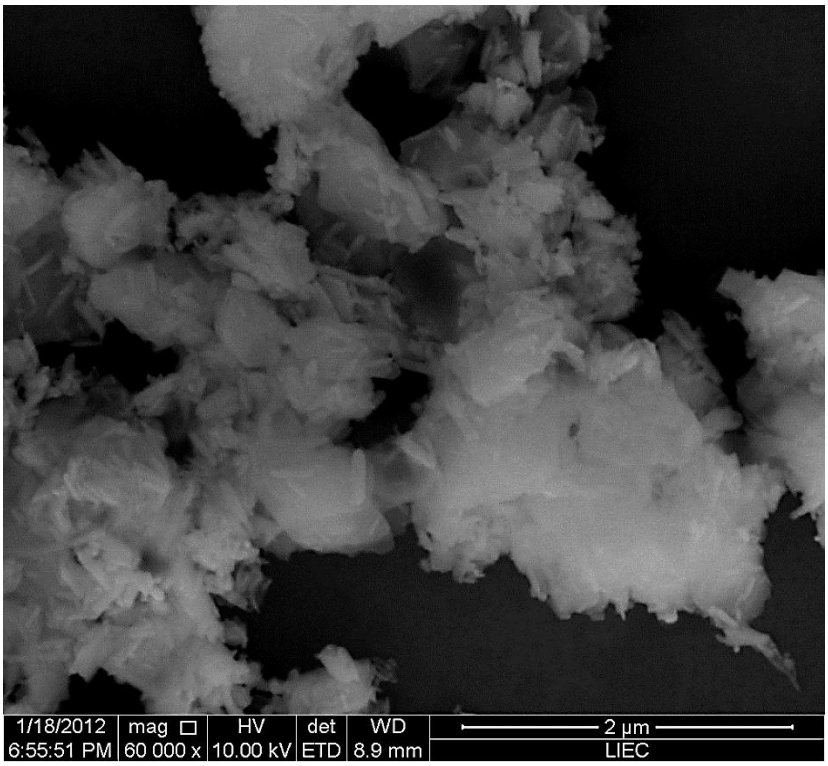


FIGURA 4.11: Micrografia eletrônica de varredura do precipitado de gadolínio antes do sistema HTMW

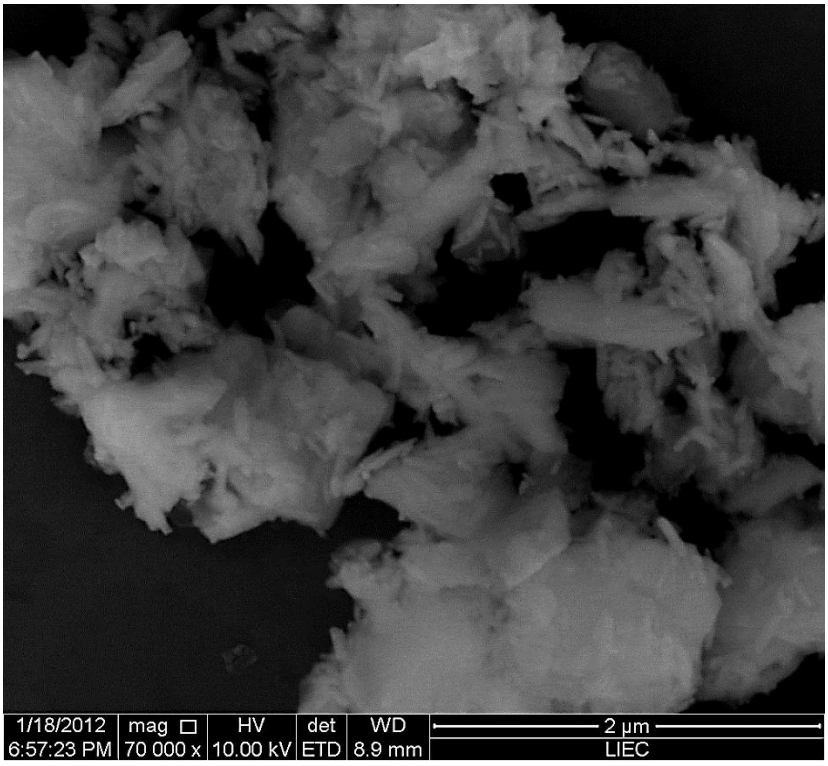


FIGURA 4.12: Micrografia eletrônica de varredura do precipitado de gadolínio antes do sistema HTMW

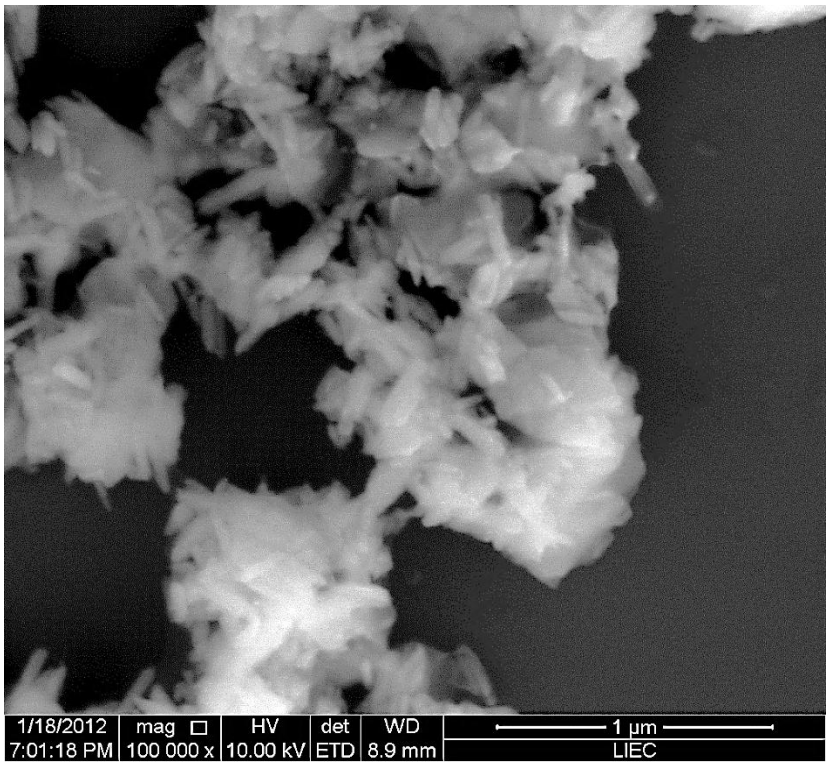


FIGURA 4.13: Micrografia eletrônica de varredura do precipitado de gadolínio antes do sistema HTMW

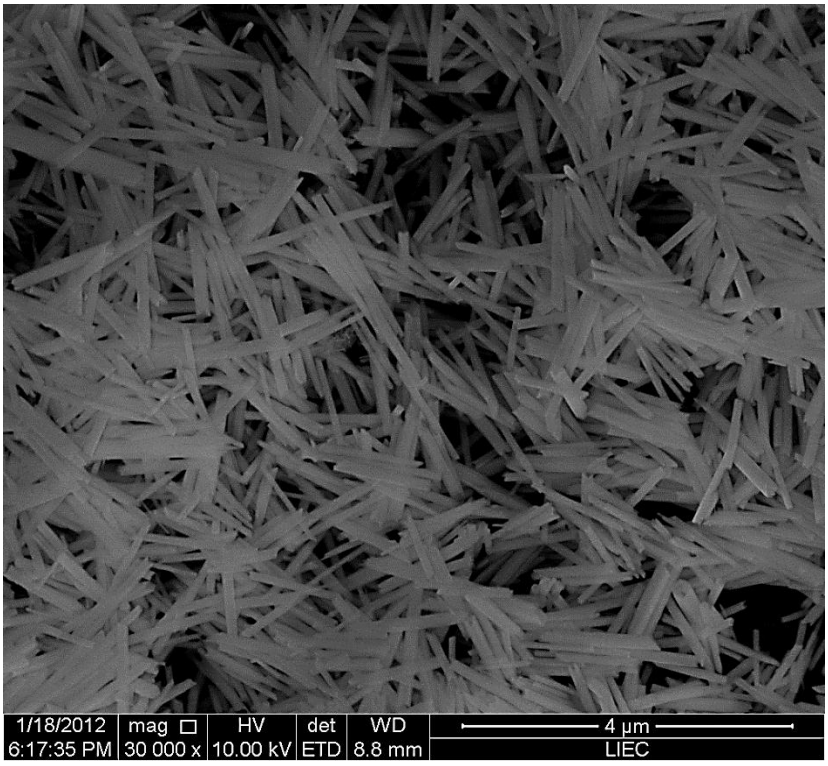


FIGURA 4.14: Micrografia eletrônica de varredura do $Gd(OH)_3$, com HTMW

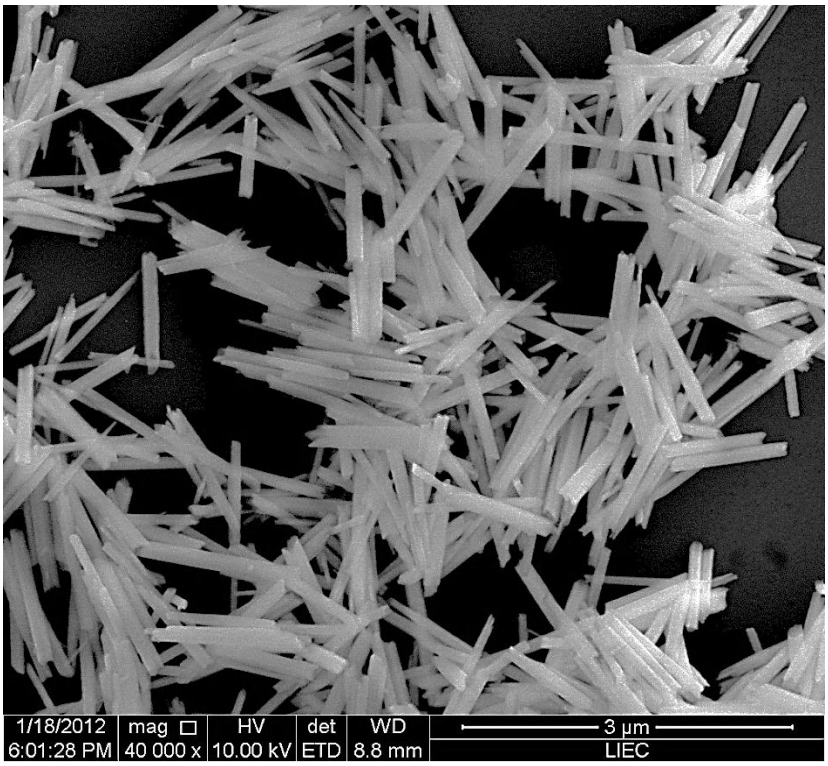


FIGURA 4.15: Micrografia eletrônica de varredura do $Gd(OH)_3$, com HTMW

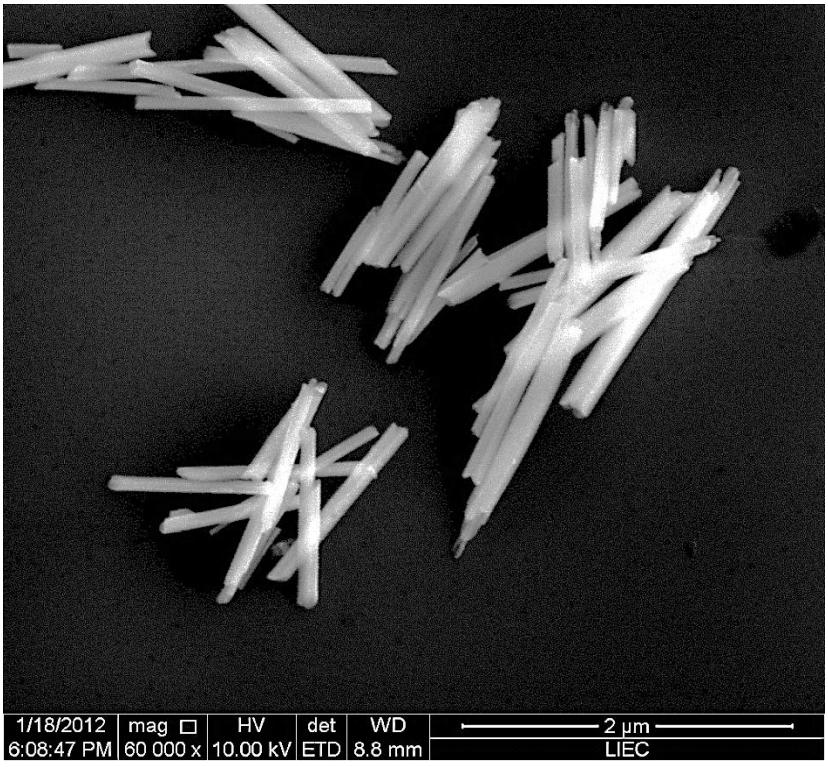


FIGURA 4.16: Micrografia eletrônica de varredura do $Gd(OH)_3$, com HTMW

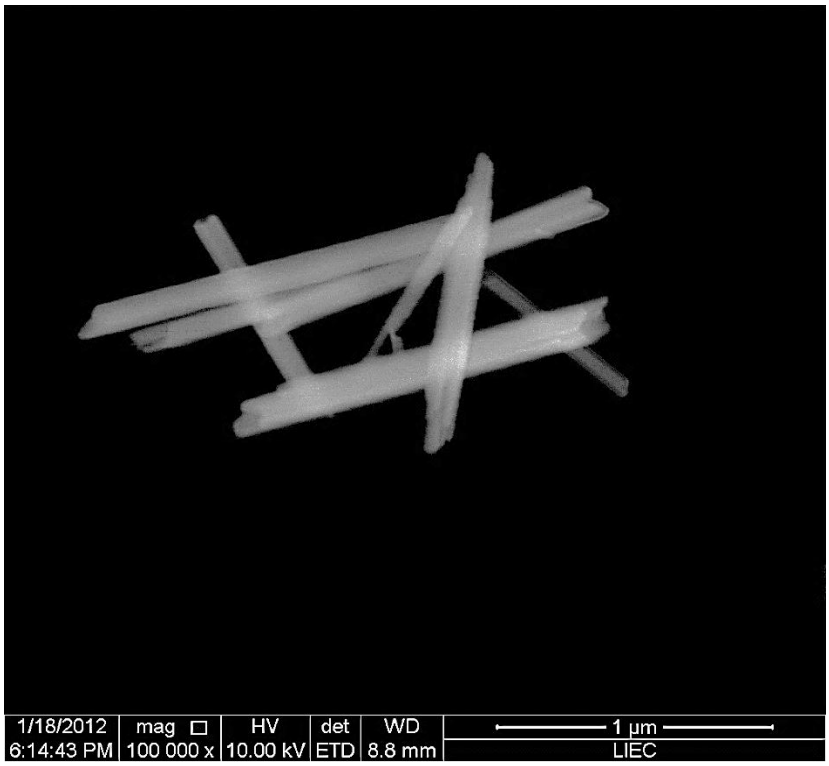


FIGURA 4.17: Micrografia eletrônica de varredura do $Gd(OH)_3$, com HTMW

A morfologia em nanobastões do $Gd(OH)_3$, após ter passado pelo sistema HTMW, apresentou com nitidez os nanobastões com características bem definidas, indicada nas figuras 4.14 a 4.17 e suas dimensões foram calculadas e mostradas nas figuras 4.18 e 4.19 a seguir, usando a microscopia 4.15 como referência. No histograma da figura 4.18 pode-se observar que ≈ 29% das partículas possuem um comprimento de 1,1µm e 72% do total de partículas apresenta tamanhos que variam de 0,9 a 1,3µm. E que o comprimento médio das nanobastões é de ≈ 1,09µm. O que se pode concluir que o crescimento das partículas seguiu uma uniformidade, devido às próprias forças de interação atuantes sobre e o aquecimento orientado do micro – ondas. Quanto a sua espessura, foi analisado outro histograma, figura 4.19, que mostra 33% das partículas possui uma espessura de 90nm e que o largura média dos nanobastões é de ≈ 100,4nm. Então se pode concluir que as dimensões médias dos nanobastões é de 1,1µm x 100,4nm.

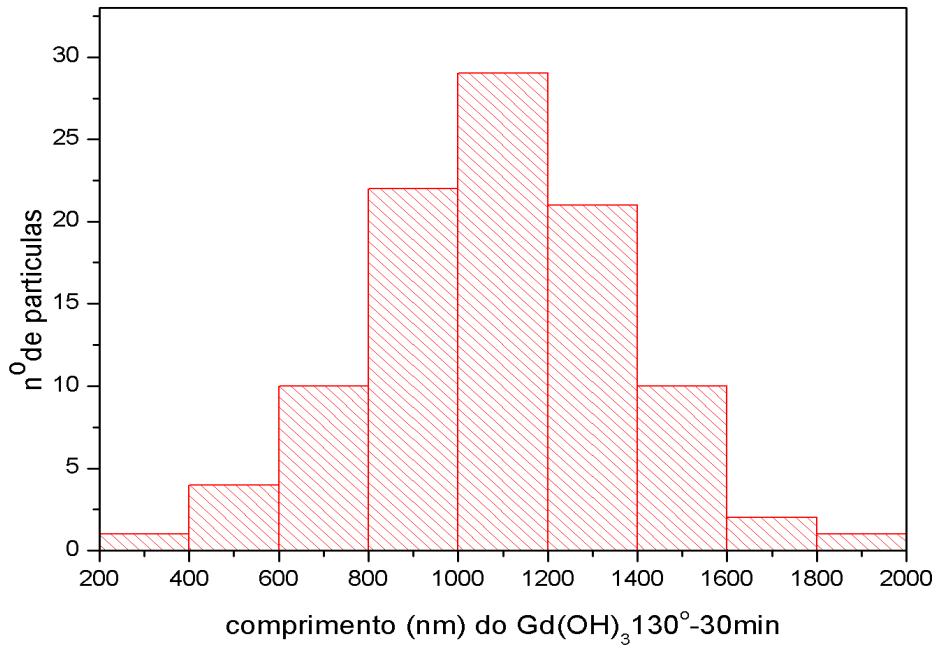


FIGURA 4.18. Histograma do comprimento dos nanobastões de $Gd(OH)_3$ HTMW.

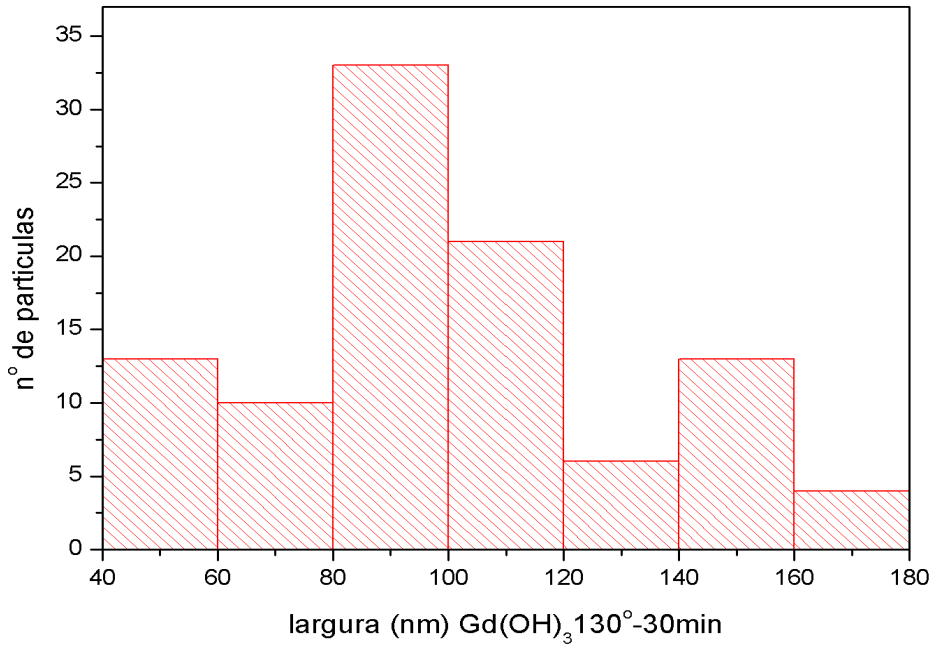


FIGURA 4.19: Histograma da largura dos nanobastões de $Gd(OH)_3$ HTMW

Após o aquecimento e total desidratação do $Gd(OH)_3$ HTMW, estes apresentaram uma retração linear sendo observado nas micrografias abaixo. A desidratação do $Gd(OH)_3$, em Gd_2O_3 ocorreu a 600ºC em 1 hora com taxa de aquecimento de 1ºC por minuto, permitindo a saída de água de maneira gradativa, não interferindo abruptamente na morfologia da estrutura. Há aspectos de sinterabilidade, devido a coalescência e estrangulamento dos nanobastões, mas observa-se que parte dos nanobastões permaneceram.

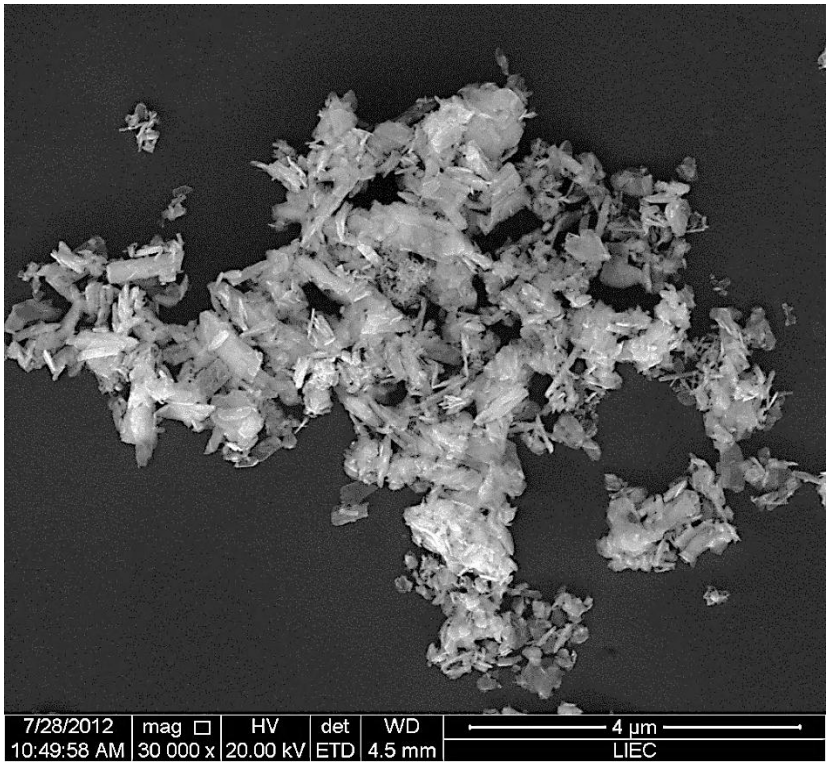


FIGURA 4.20: Micrografia eletrônica de varredura de Gd_2O_3 após a calcinação

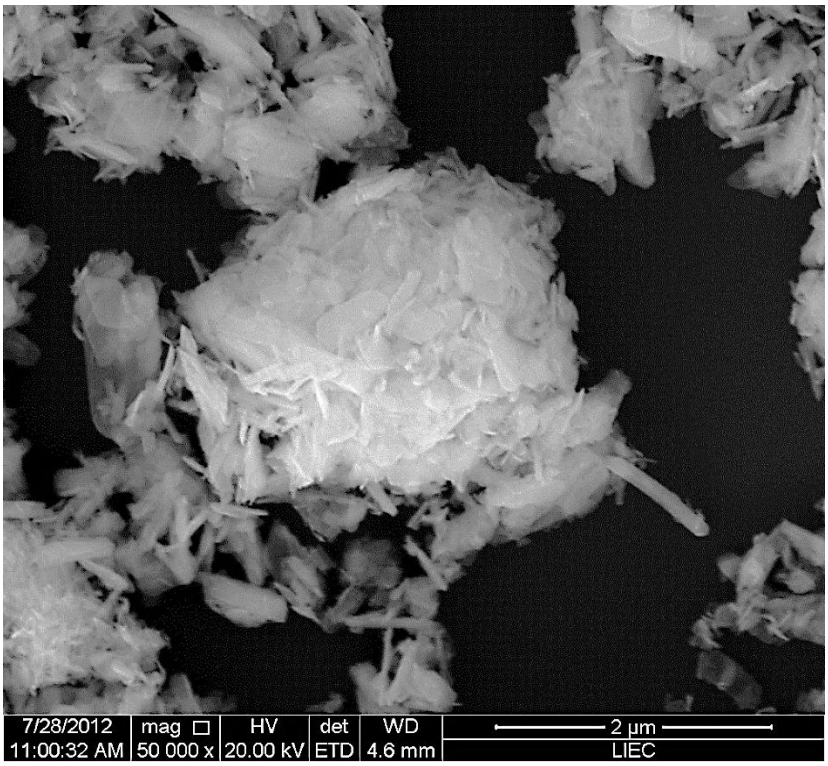


FIGURA 4.21: Micrografia eletrônica de varredura de Gd_2O_3 após a calcinação

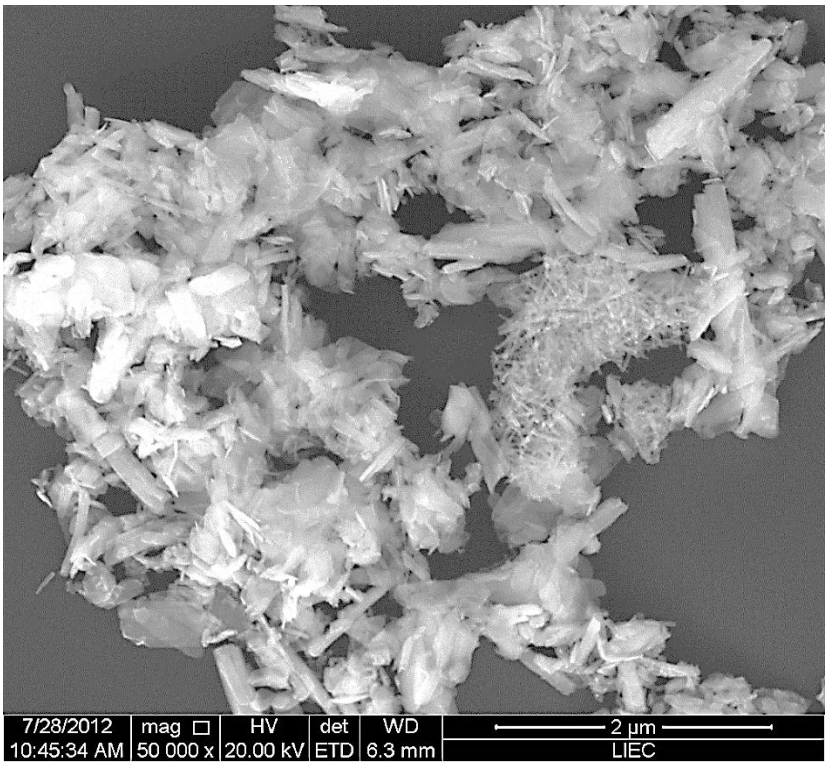


FIGURA 4.22: Micrografia eletrônica de varredura de Gd_2O_3 após a calcinação

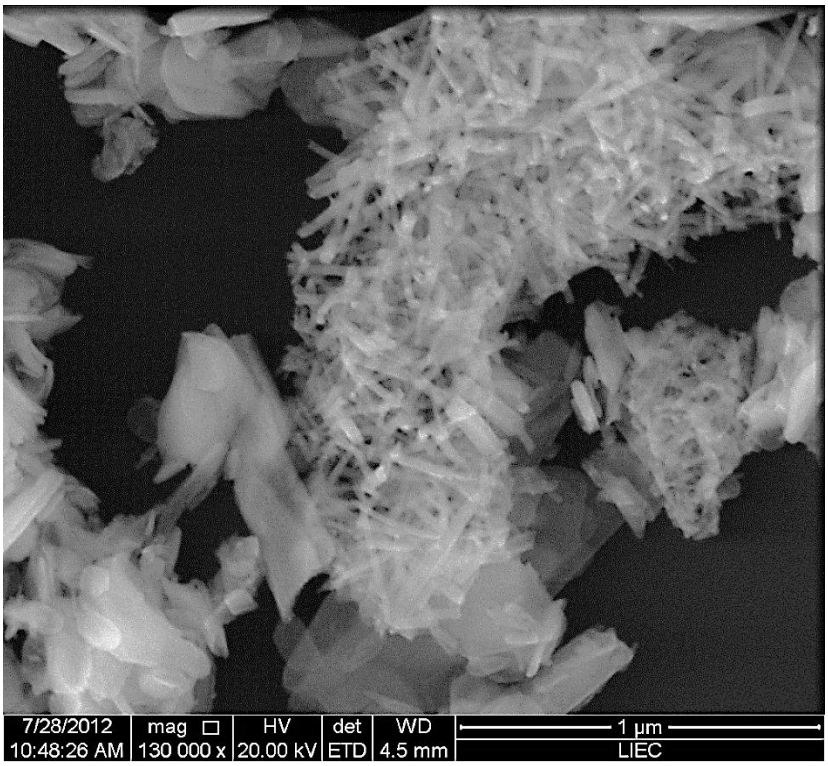


FIGURA 4.23: Micrografia eletrônica de varredura de Gd_2O_3 após a calcinação

Após a desidratação e formação do óxido de gadolínio, observou que a morfologia em nanobastões permaneceu em vários pontos, conforme as figuras de 4.20 a 4.23, porém as dimensões dos nanobastões que permaneceram, sofreram alterações durante a formação do óxido, que são mostradas nos histogramas que correspondem as figuras 4.25 e 4.26, usando as microscopias 4.21 e 4.23 como referência. As análises ocorreram com os nanobastões que não sofreram sinterização.

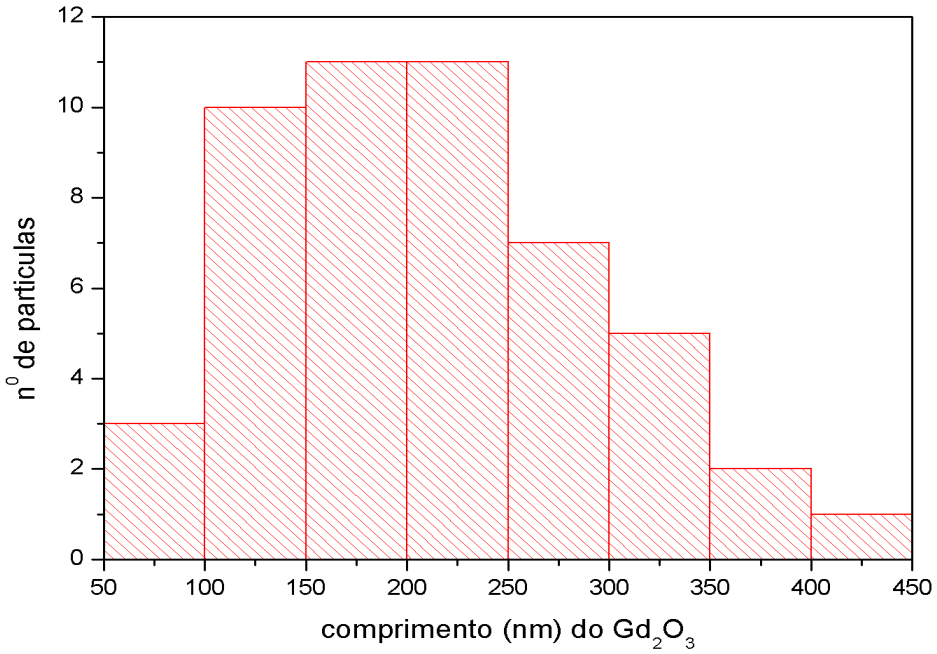


FIGURA 4.24: Histograma do comprimento dos nanobastões de Gd_2O_3

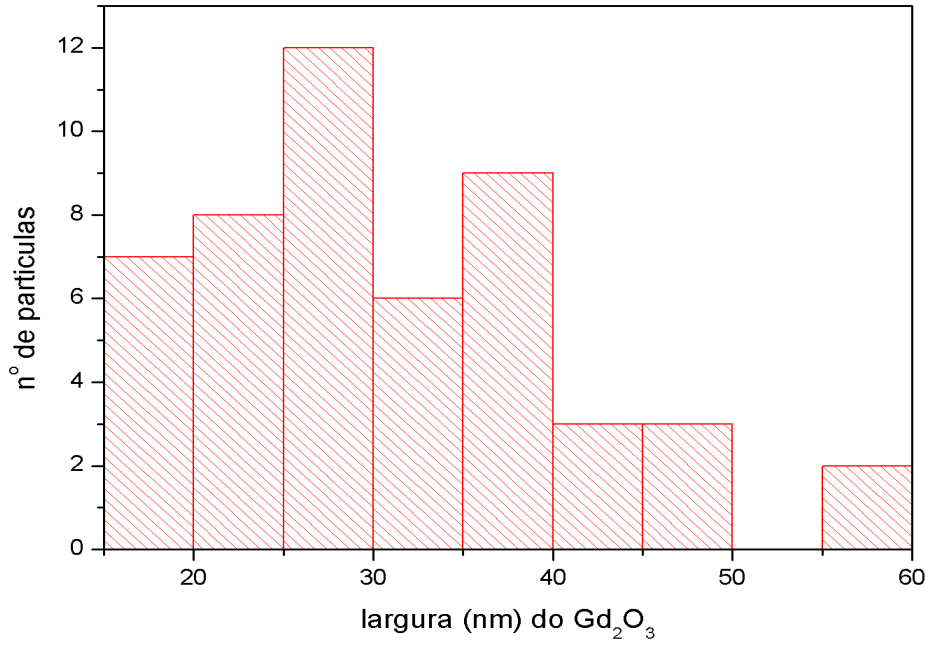


FIGURA 4.25: Histograma da largura dos nanobastões de Gd_2O_3

Pode-se concluir, em relação aos histogramas expostos que em média os nanobastões reduziram suas dimensões para 200nm de comprimento

por 30nm de largura devido ao processo de desidratação.

Nos resultados da microscopia eletrônica de transmissão (MET) do $Gd(OH)_3$ após o sistema HTMW, as figuras 4.27 a 4.29, apresentam formações em nanobastões e possuem os planos cristalinos bem específicos e sem discordâncias pontuais as imagens apresentam alguns defeitos interfaciais, que podem ser definidos como contornos que diferem as dimensões e que normalmente separam as regiões das nanobastões.

Na difração de raio X, os planos cristalográficos destacaram bem a estrutura cristalina do $Gd(OH)_3$, como sendo hexagonal, e ao mesmo tempo pode-se, determinar a distância interplanar, mostrada pela micrografia de transmissão, na figura 4.29 ampliada da figura 4.28, esta identificação observa que a distância interplanar é de ≈0,298nm ou 2,98Å o que corresponde ao plano 101 da ficha ICDD 083-2037.

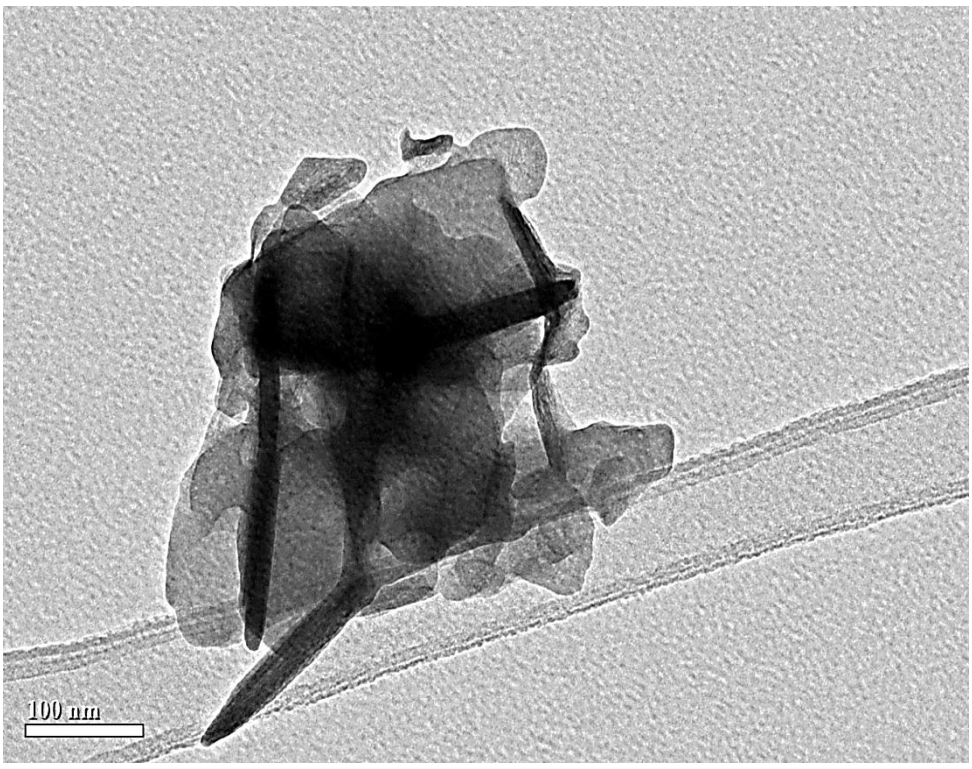


FIGURA 4.26: Micrografia eletrônica de transmissão do $Gd(OH)_3$, após o tratamento hidrotérmico HTMW.

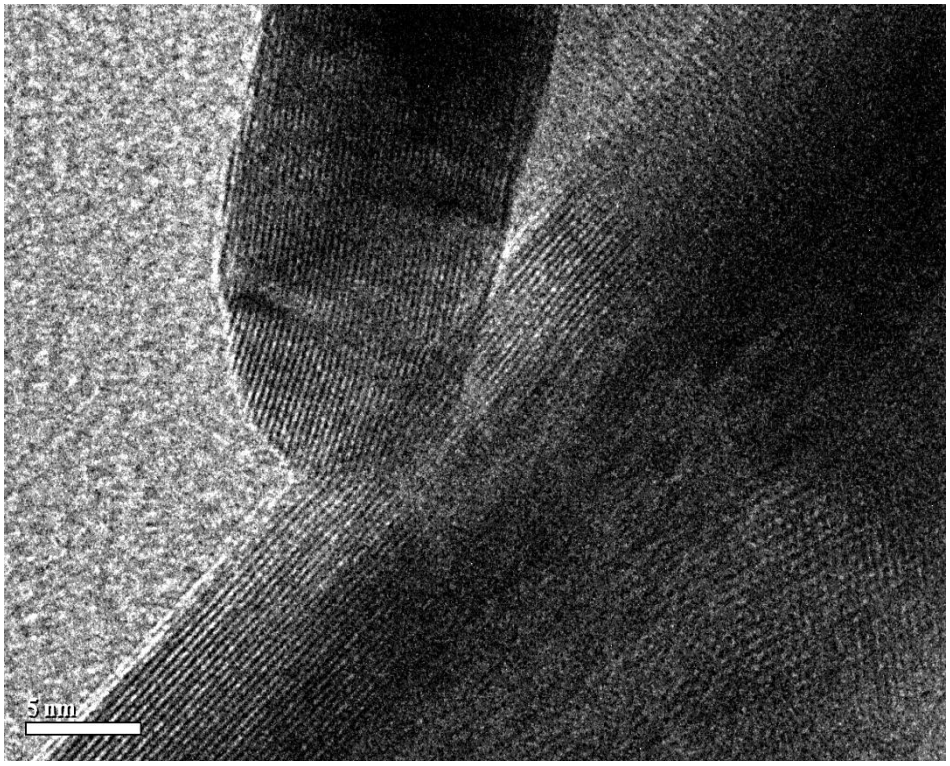


FIGURA 4.27: Micrografia eletrônica de transmissão do $Gd(OH)_3$, após o tratamento hidrotérmico HTMW.

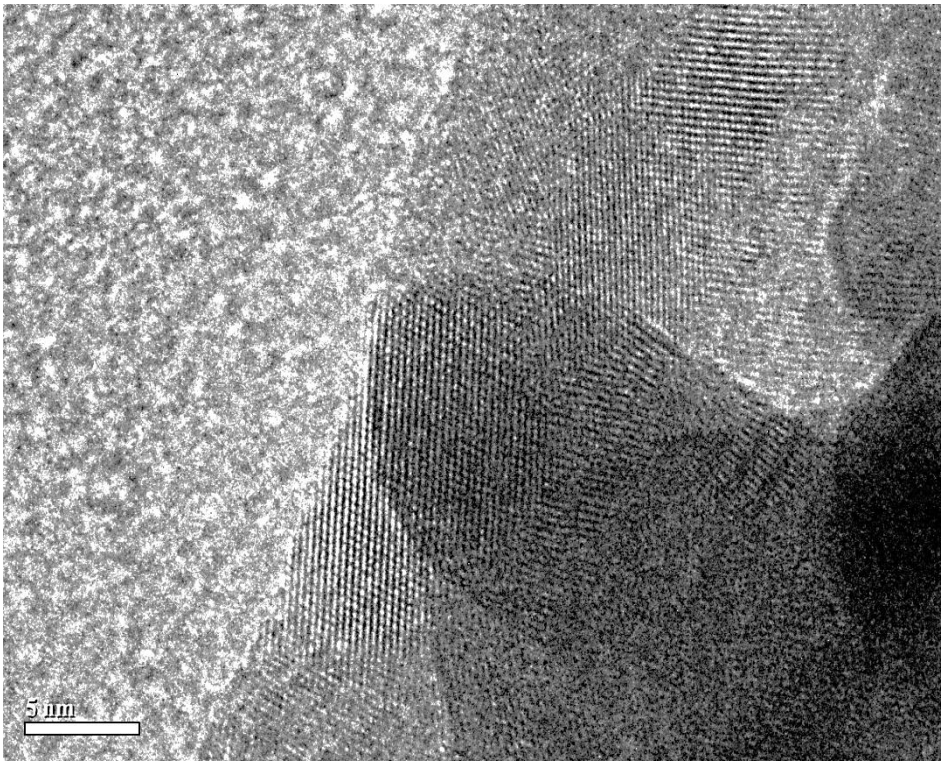


FIGURA 4.28: Micrografia eletrônica de transmissão do $Gd(OH)_3$, após o tratamento hidrotérmico HTMW.

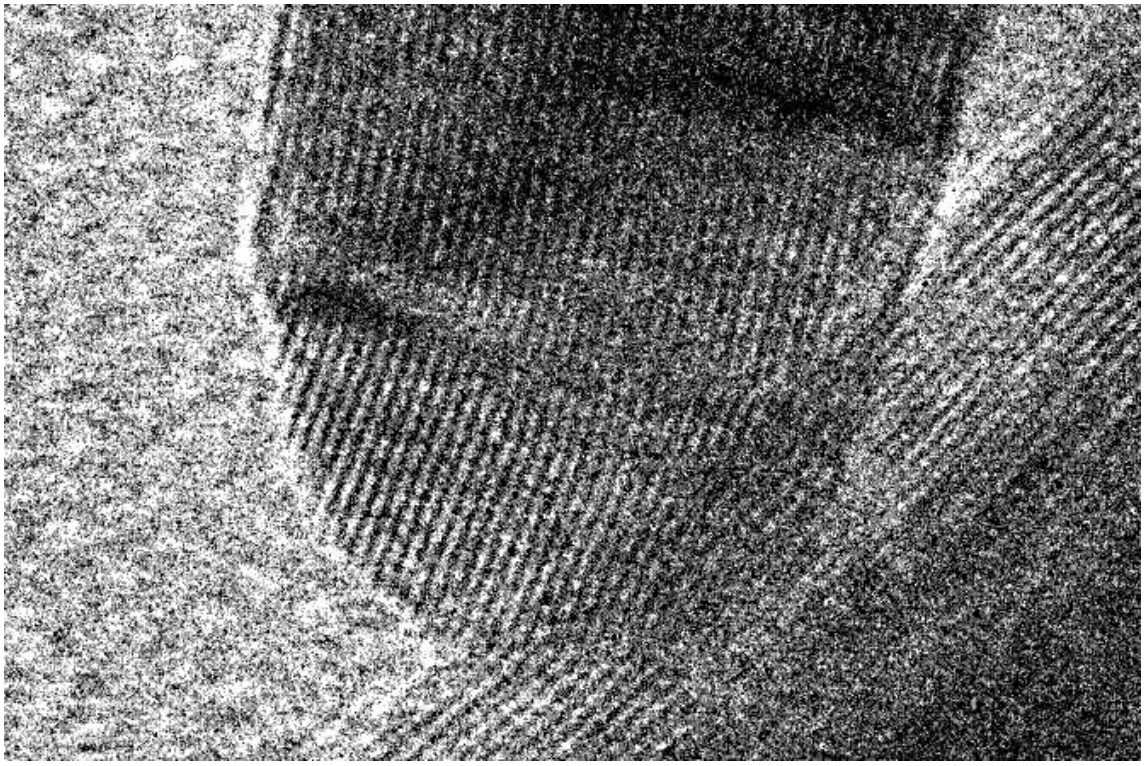


FIGURA 4.29: Micrografia eletrônica de transmissão ampliada (figura 4.28), mostrando a distância interplanar da estrutura de $Gd(OH)_3$ HTMW.

4.1 ESTUDOS DOS PÓS A BASE DE SAMÁRIO: $Sm(OH)_3$ e Sm_2O_3:

O difratograma de raio X, indicado pela figura 4.30, obtido para o pó de hidróxido de samário, após o procedimento hidrotérmico assistido por micro – ondas, verificou a formação da estrutura cristalina hexagonal (α = 90º, β = 90º e γ = 120º). Dispondo da ficha cristalográfica indicada no gráfico do sistema cristalino, do grupo espacial (P 63/m – nº176), dos índices de Miller e de suas distâncias interplanares é possível determinar os parâmetros de rede do produto formado.

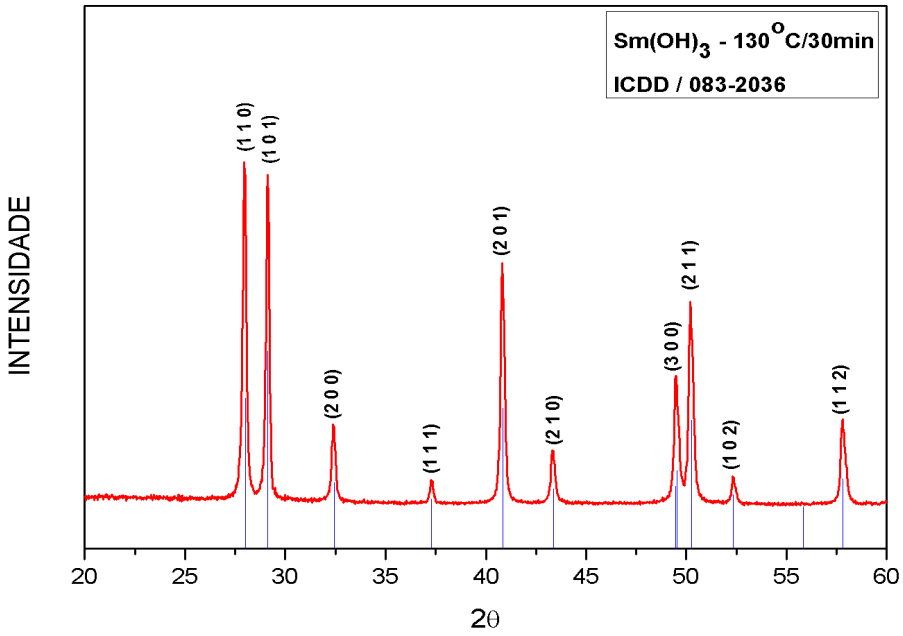


FIGURA 4.30: Difratograma do $Sm(OH)_3$ 130ºC - 30min (ICDD / 083-2036).

De acordo com a tabela 4.3, pode-se observar que os valores dos parâmetros de rede, apresentaram mínima discordância da ficha utilizada.

TABELA 4.3: Parâmetros de rede do Sm(OH)3 HTMW

Estrutura Hexagonal	a (Å)	c (Å)	ICDD
$Sm(OH)_3$	6.3683	3.6831	083-2036
Desvio padrão	0.00121	0.00066	
$Sm(OH)_3$	6.3726	3.6809	

Os resultados do TGA/DTA da decomposição térmica da amostra de hidróxido de samário são mostrados na figura 4.31, a seguir, a perda de massa observada pela curva do TGA mostra uma redução em ≈16% em massa porém pode-se entender que a redução é decorrente, não somente da

desidratação, mas também a perda de água adsorvida no meio. a perda de massa, devido a desidratação é cerca de 12.7%. Os picos endotérmicos, correspondem as perdas de massas de água em dois estágios diferentes, o primeiro estágio corresponde a formação de um intermediário, SmOOH, o óxido hidróxido de samário, em que ocorre uma perda de água de aproximadamente 8,7% (equação 3.6). No segundo estágio ocorre a formação do Sm_2O_3 o óxido de samário, com perda de água de aproximadamente 4,0% (equação 3.8).

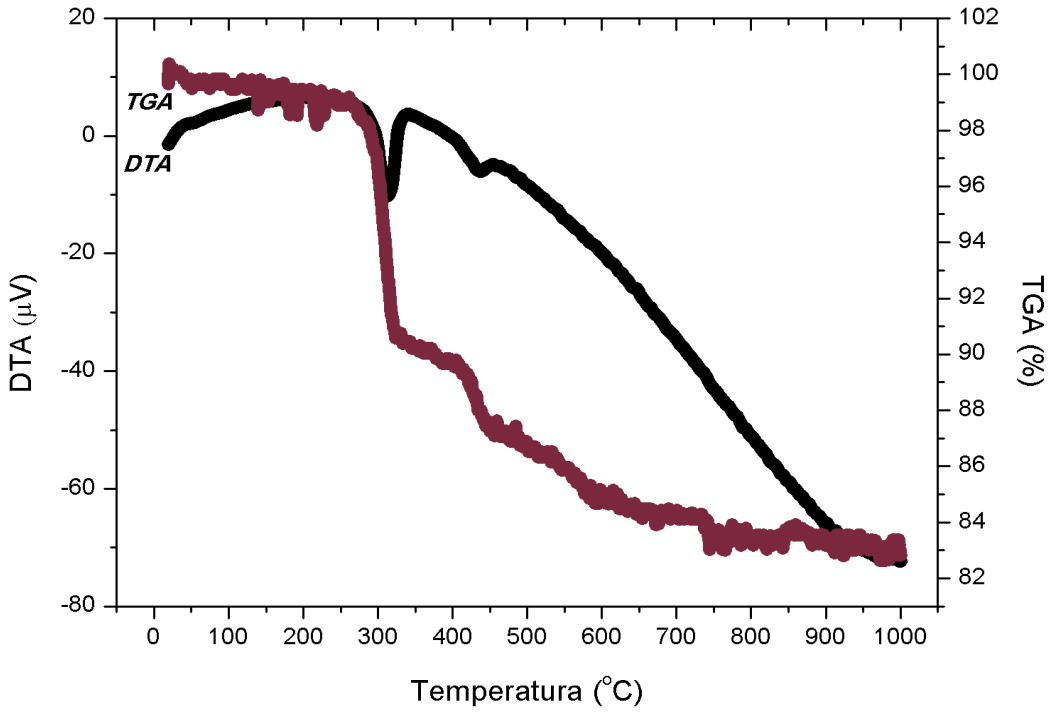


FIGURA 4.31: Curvas de TGA/DTA do $Sm(OH)_3$ formado.

Após estes tratamentos térmicos, foram realizadas as análises dos difratogramas do hidróxido do óxido hidróxido e óxido, figura 4.32 para comparação, foi observado que o óxido hidróxido não foi obtido, devido ao difratograma que já determinava a possível formação do óxido de samário, após o aquecimento do $Sm(OH)_3$ ä 350ºC por 1 h. Mas a fase do óxido de samário foi bem identificada, de acordo com a ficha cristalográfica do ICDD.

A obtenção do intermediário, pode ser realizada com a redução

da temperartura de calcinação ou com a redução do tempo de calcinação.

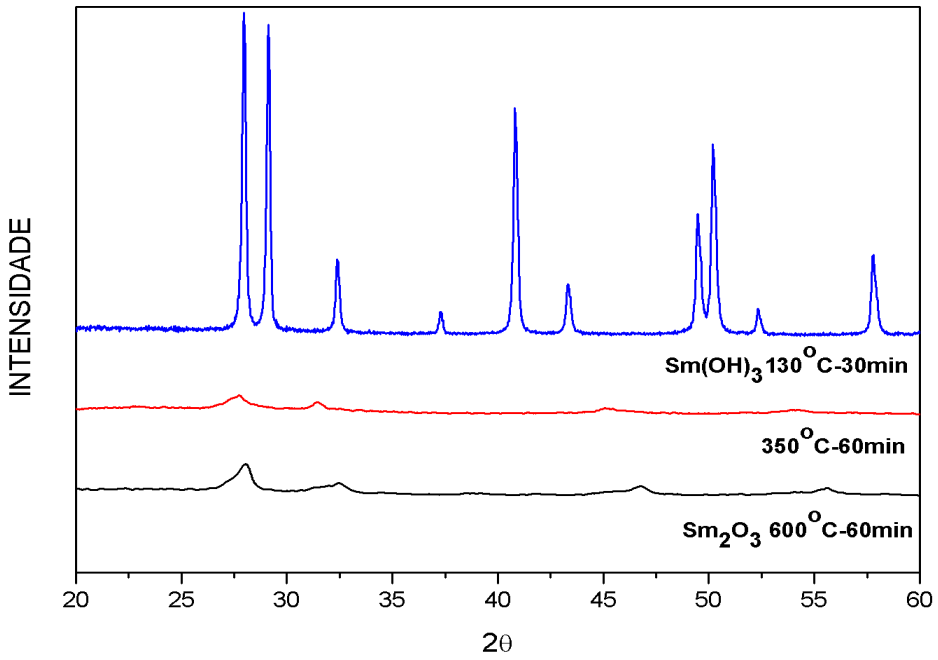


FIGURA 4.32: Difratograma das fases obtidas de $Sm(OH)_3$ (ICDD: 083-2036) e Sm_2O_3 (ICDD: 015-0813).

A estrutura de $Sm(OH)_3$, na figura 4.30, apresentou boa concordância com o padrão da ficha cristalográfica para o $Sm(OH)_3$ com já foi visto sua estrutura apresenta sistema hexagonal, (P63/m). Já a estrutura do Sm_2O_3 ainda apresenta picos característicos de algumas fichas cristalográficas, figura 4.33, porém, com mais picos da ficha (ICDD 015-0813), não sendo semelhante às fichas do óxido inicial.

Este óxido apresenta a estrutura cúbica, com grupo espacial Ia-3, e pode-se afirmar que este método de síntese (HTMW) é seletivo para o óxido de samário, visto que formou óxido de samário com diferentes estruturas cristalinas, a ficha que foi indexada mostra uma das possíveis fases formadas. Na figura 4.33 existem alguns picos que não foram identificados, que podem mostrar fases deletérias.

O parâmetro de rede para este óxido, com base na ficha acima indicada na tabela 4.4, foram determinados apresentando um pequeno desvio padrão.

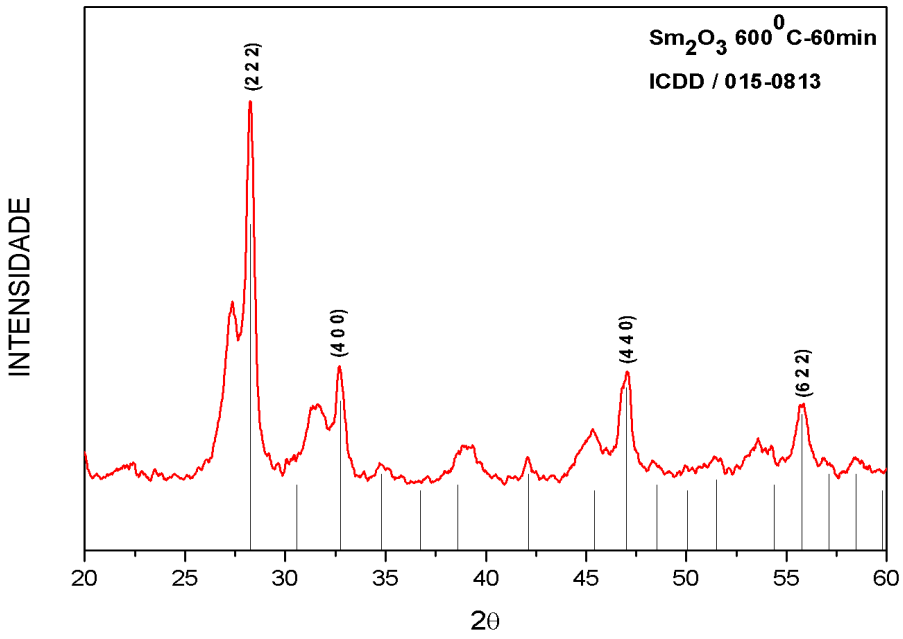


FIGURA 4.33: Difratograma do Sm_2O_3 após a desidratação.

O parâmetro de rede para este óxido, com base na ficha acima indicada na tabela 4.4, foi determinado, apresentando um pequeno desvio padrão.

TABELA 4.4: Parâmetros de rede do Sm_2O_3 obtido após desidratação.

Estrutura cúbica	a (Å)	ICDD
Sm_2O_3	10.927	015-0813
Desvio padrão	0.00924	
Sm_2O_3	10.953	

Observa-se, na figura 4.34, que existem picos coincidentes de duas fichas cristalográficas do difratograma antes do sistema hidrotérmico assistido por micro – ondas.

Pode-se concluir que antes processamento, o precipitado formado não é característico somente para o hidróxido de samário, Estes picos semelhantes podem expor a possibilidade de ocorrer a formação do intermediário SmOOH. Então o processamento é seletivo para a obtenção do hidróxido de samário.

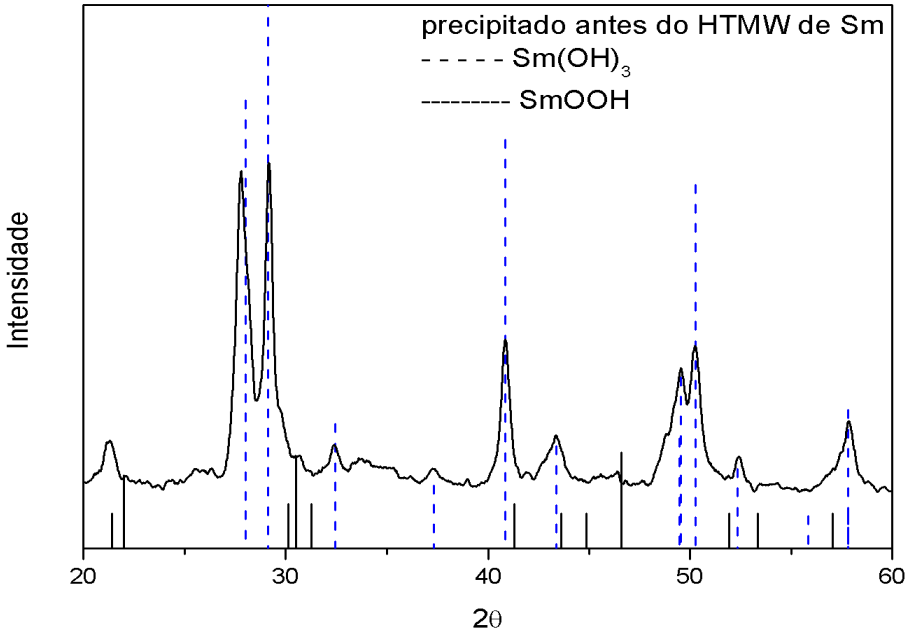


FIGURA 4.34: Difratograma do precipitado antes do HTMW, em comparação com as fichas do ICDD para: $Sm(OH)_3$ (083-2036) e SmOOH (013-0168)

Em relação ao tamanho do cristalito, foi observado que após a desidratação, ocorreu uma redução no tamanho proporcionando um rearranjo estrutural, diminuindo assim o tamanho do cristalito demonstrado na figura 4.35.

Após o aquecimento, o pó sofre desidratação e possível redução

na sua porosidade passando a apresentar uma estrutura física menor, estas alterações ocorrem devido a coalescência das nanopartículas.

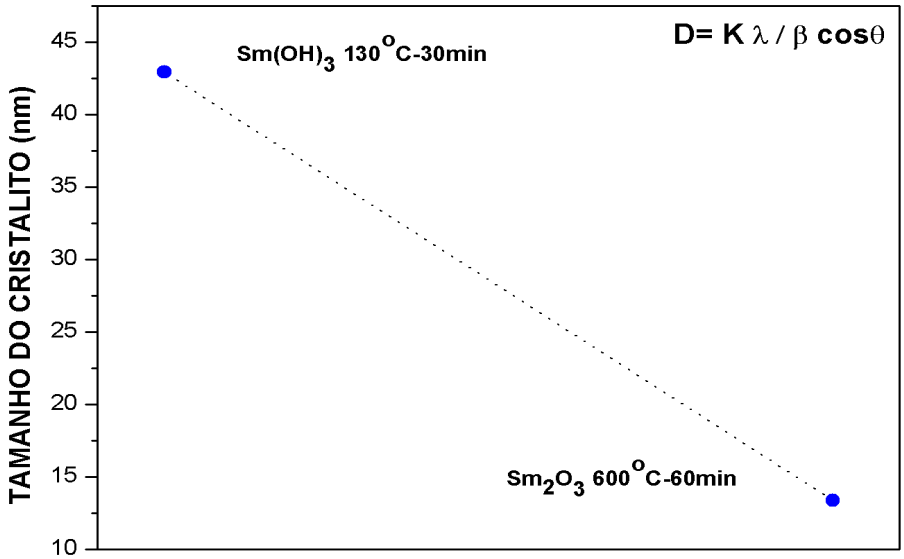


FIGURA 4.35: Tamanho do cristalito do $Sm(OH)_3$ HTMW e Sm_2O_3

Após a caracterização da fase dos materiais, foram observadas as micrografias para o estudo morfológico, utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV), verificando que no sistema aberto ocorreram indícios da morfologia em nanobastões, figuras 4.36 a 4.38, sendo, portanto confirmados após o sistema hidrotérmico assistido por micro – ondas, correspondentes às figuras 4.39 a 4.42.

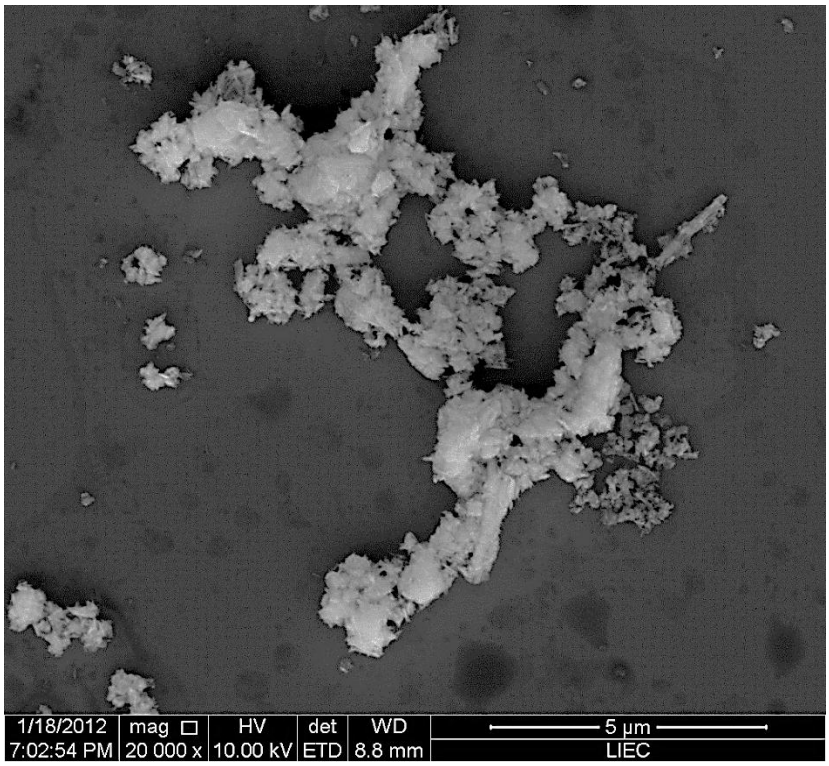


FIGURA 4.36: Micrografia eletrônica de varredura do $Sm(OH)_3$, sem o processamento (HTMW).

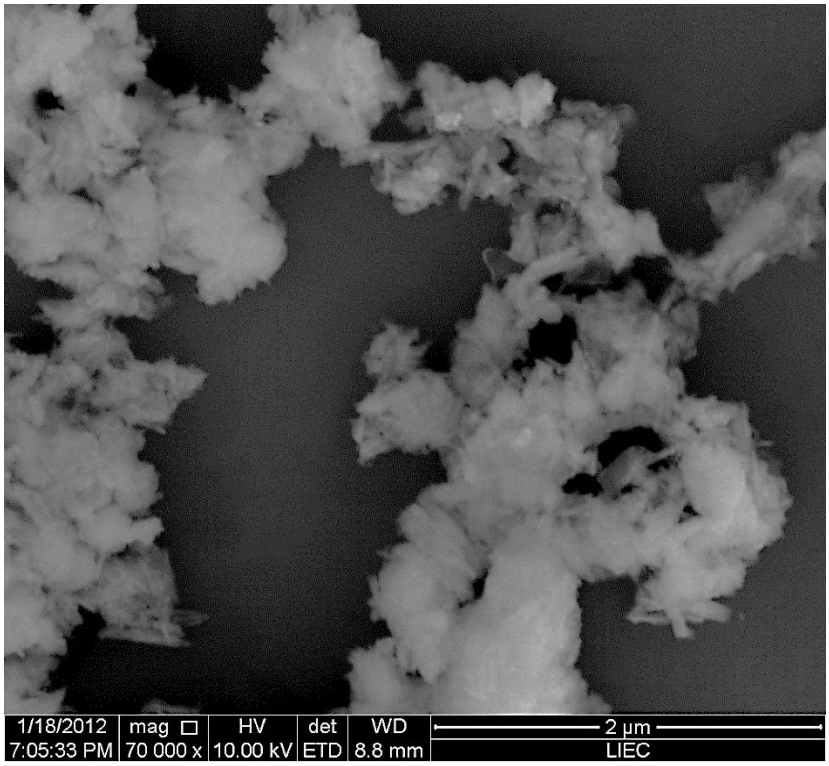


FIGURA 4.37: Micrografia eletrônica de varredura do $Sm(OH)_3$, sem o processamento (HTMW).

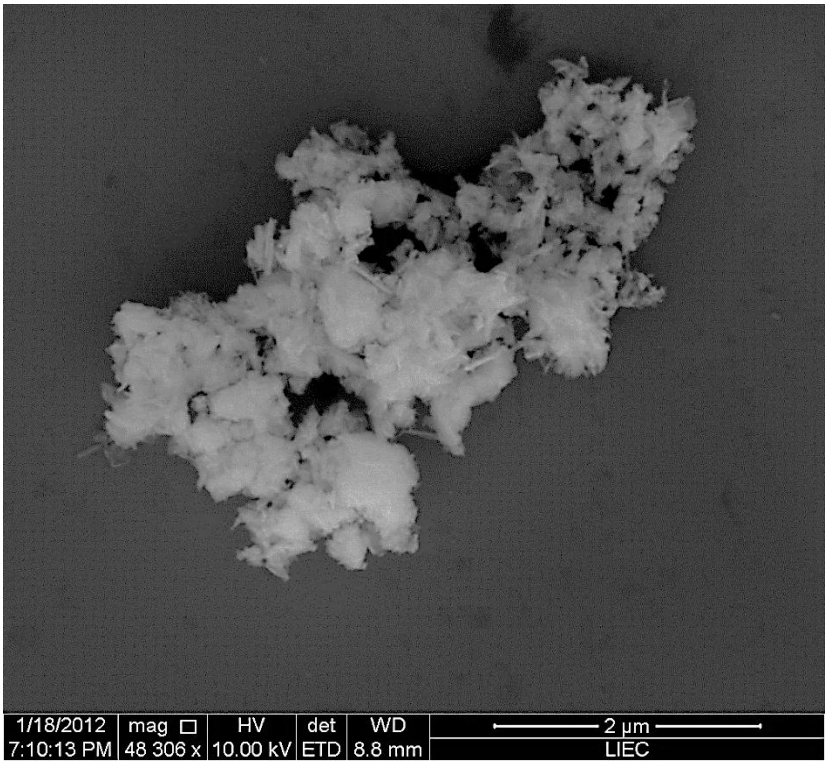


FIGURA 4.38: Micrografia eletrônica de varredura do $Sm(OH)_3$, sem o processamento (HTMW).

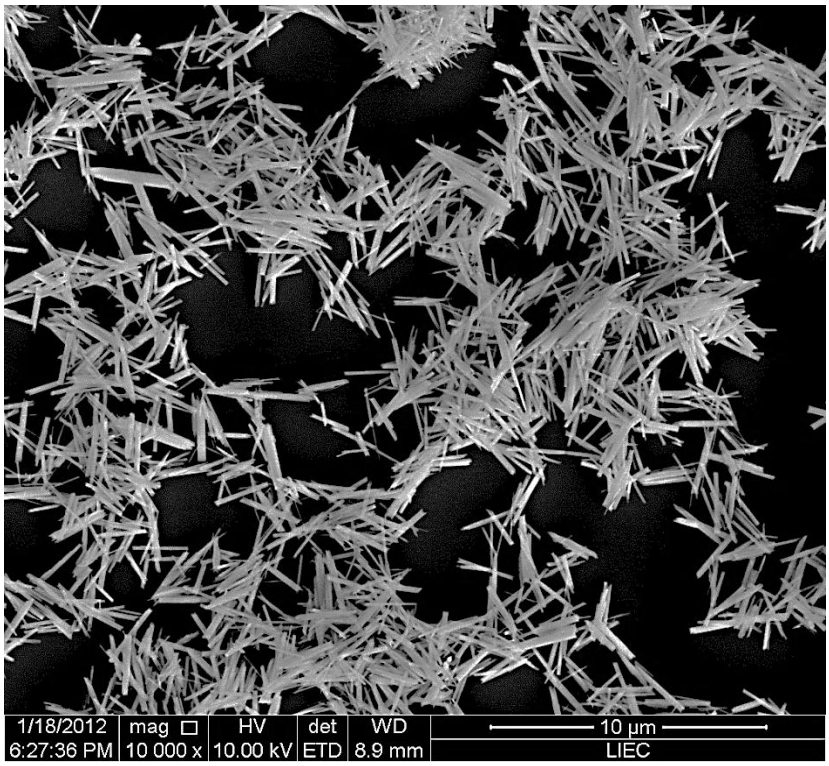


FIGURA 4.39: Micrografia eletrônica de varredura do $Sm(OH)_3$, após o tratamento hidrotérmico HTMW.

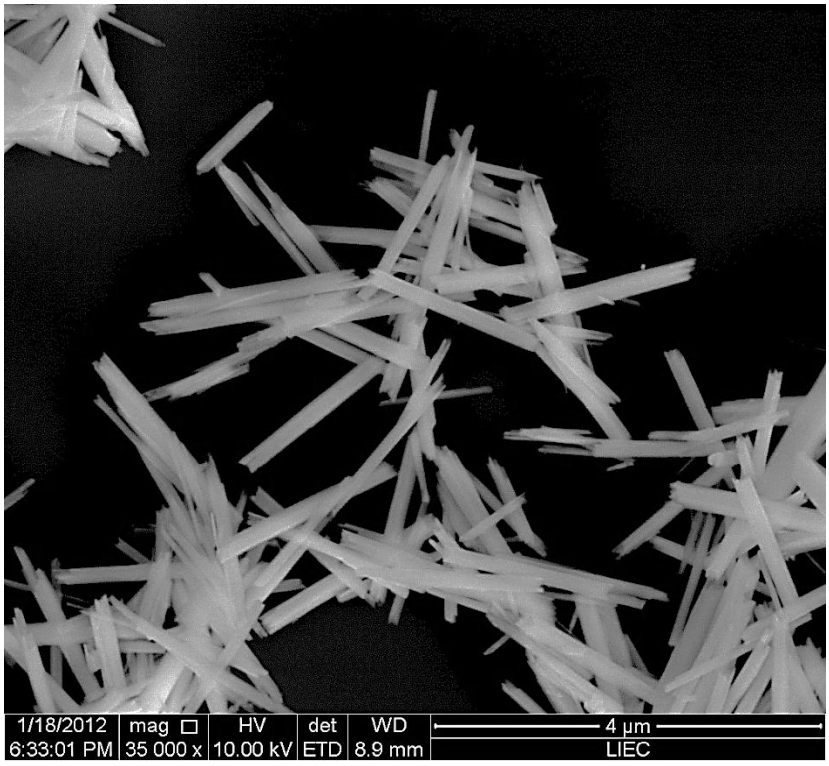


FIGURA 4.40: Micrografia eletrônica de varredura do $Sm(OH)_3$, após o tratamento hidrotérmico HTMW.

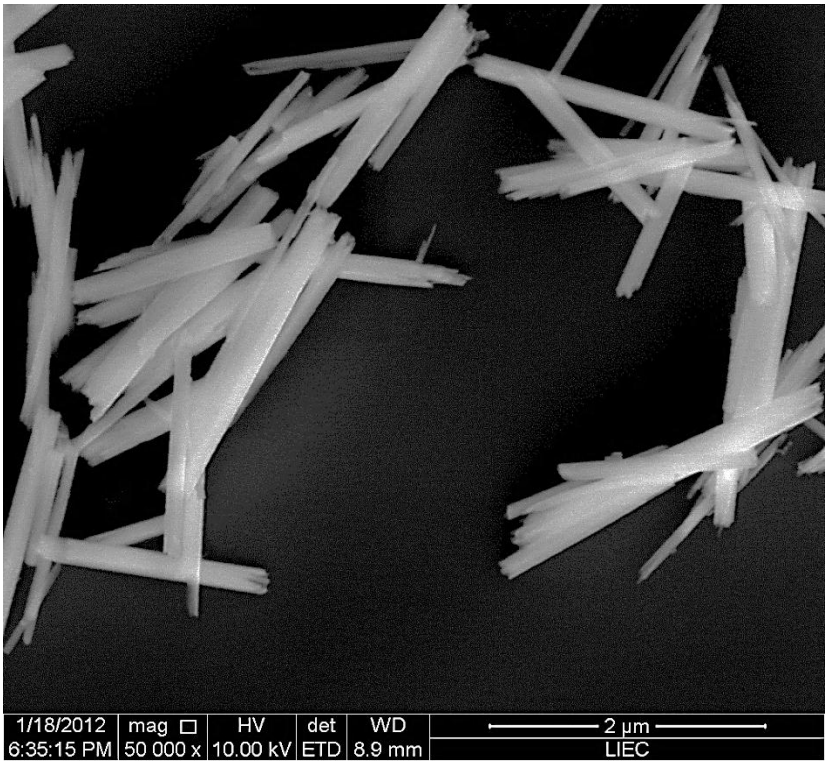


FIGURA 4.41: Micrografia eletrônica de varredura do $Sm(OH)_3$, após o tratamento hidrotérmico HTMW.

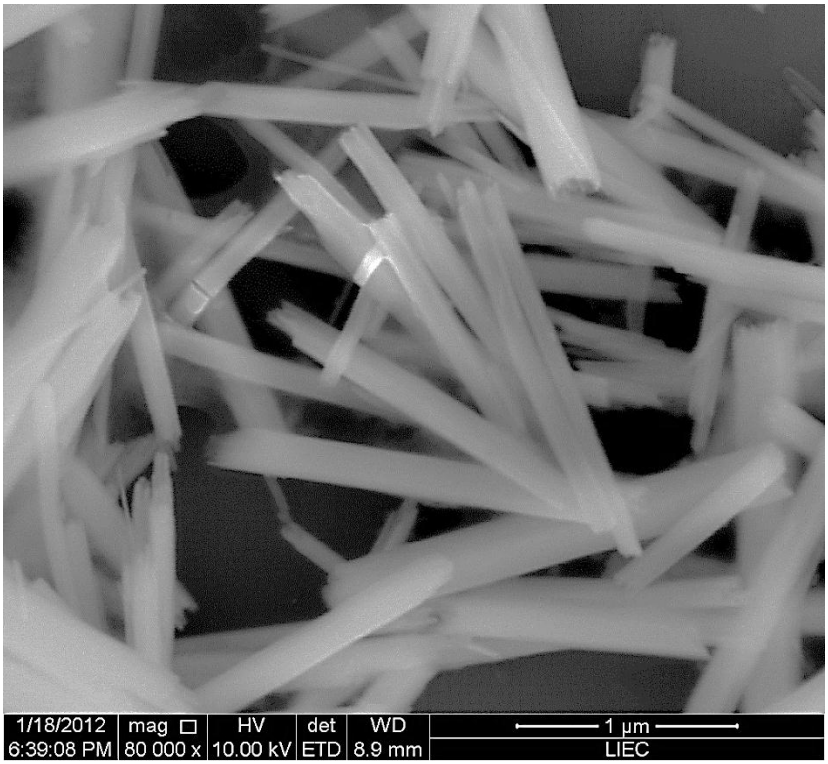


FIGURA 4.42: Micrografia eletrônica de varredura do $Sm(OH)_3$, após o tratamento hidrotérmico HTMW.

As dimensões dos nanobastões foram calculadas e mostradas nos histogramas das figuras 4.43 e 4.44, usando as microscopias 4.39 e 4.40, como referências do $Sm(OH)_3$ após o HTMW.

No histograma indicado na figura 4.43, pode-se observar que ≈ 24% das partículas possuem um comprimento de 1,9μm e 60% do total de partículas apresenta tamanhos que variam de 1,7 a 2,1μm. E que o comprimento médio das nanobastões é de ≈ 1,89μm. O que pode-se concluir que o crescimento das partículas seguiu uma uniformidade, devido às próprias forças de interação atuantes sobre e o aquecimento orientado do micro – ondas. Quanto a sua espessura, foi analisado outro histograma, indicado na figura 4.44, que mostra 38% das partículas possuem uma largura de 125nm e que a largura média das nanobastões é de ≈ 160nm. Então se pode concluir que a dimensão média dos nanobastões é de 1,9μm x 160nm.

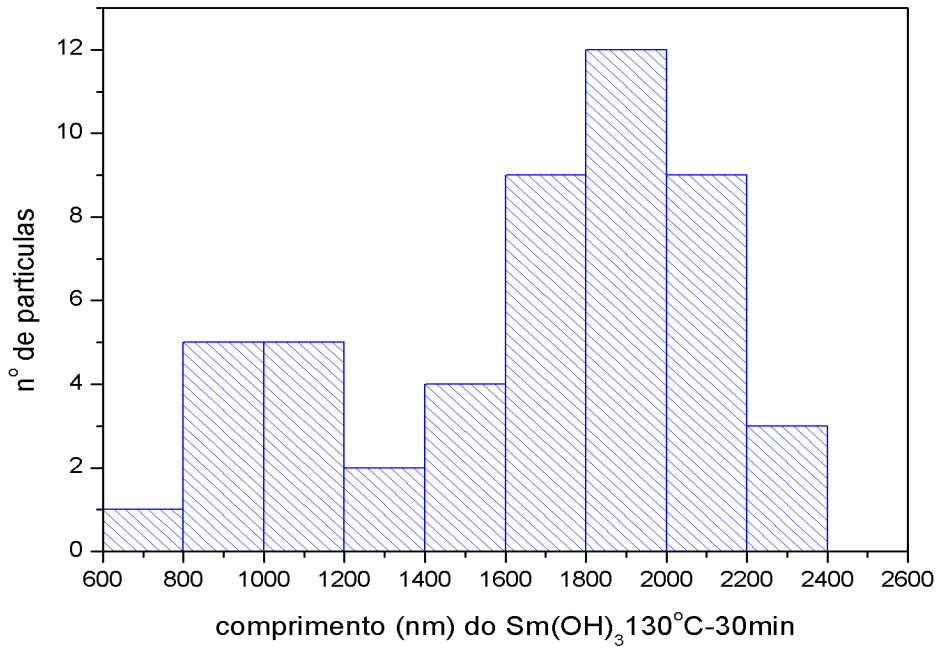


FIGURA 4.43: Histograma do comprimento dos nanobastões de $Sm(OH)_3$ HTMW.

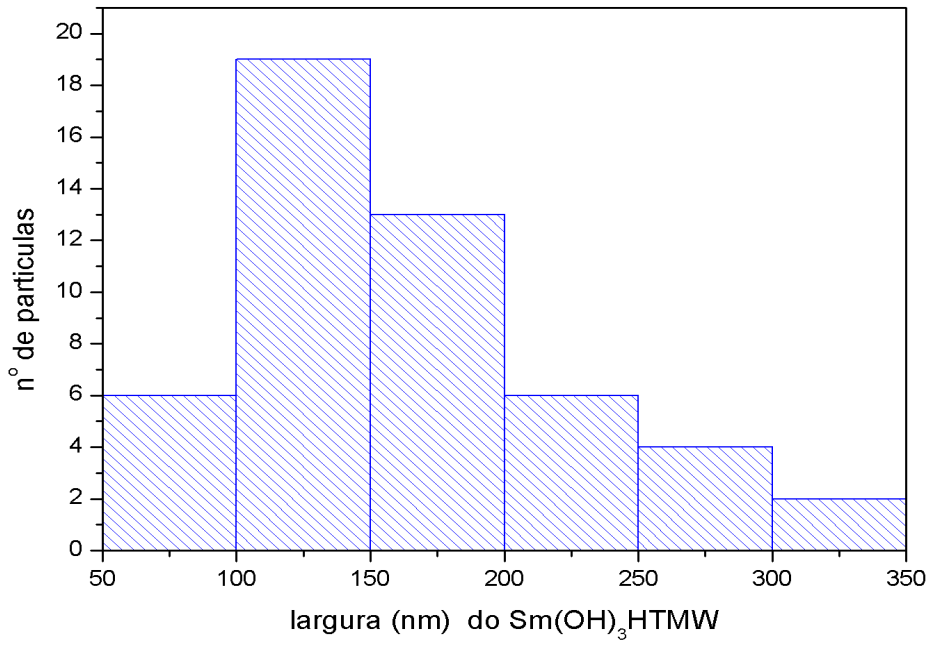


FIGURA 4.44: Histograma da largura dos nanobastões de $Sm(OH)_3$ HTMW.

Após o aquecimento e total desidratação do $Sm(OH)_3$ HTMW, apresentaram baixa retração linear em relação ao gadolínio, sendo observado nas micrografias indicadas pelas figuras 4.45 a 4.48. A desidratação do $Sm(OH)_3$, em Sm_2O_3 ocorreu a 600ºC durante 1 hora, com taxa de aquecimento de 1ºC por minuto, permitindo a saída de água de maneira gradativa, não interferindo abruptamente na morfologia da estrutura. Não ocorreram aspectos de sinterabilidade, observando, que a maioria das nanopartículas manterá a morfologia em nanobastões.

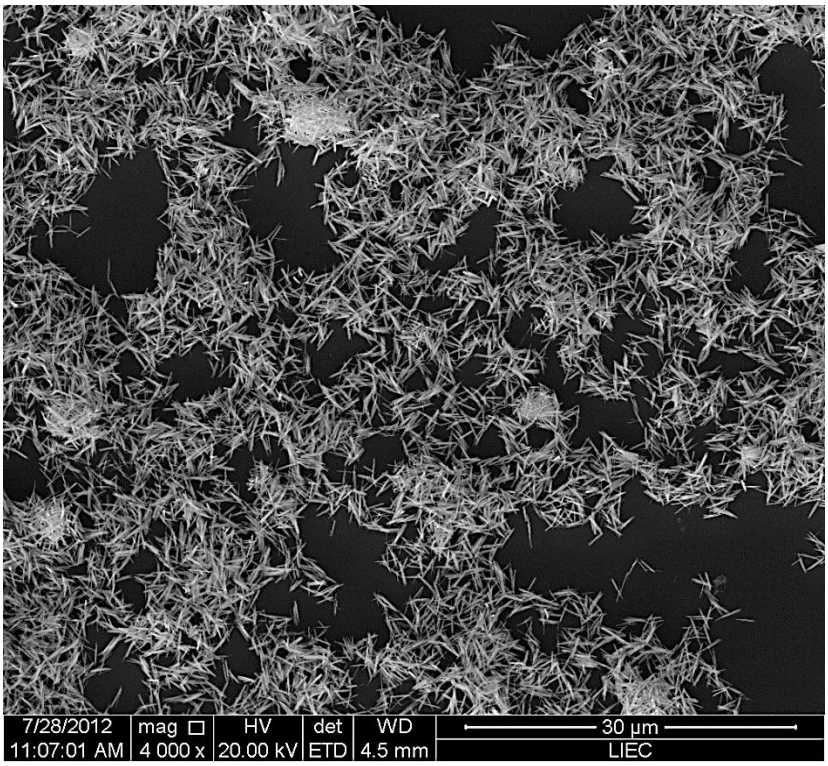


FIGURA 4.45: Micrografia eletrônica de varredura de Sm_2O_3 após a calcinação.

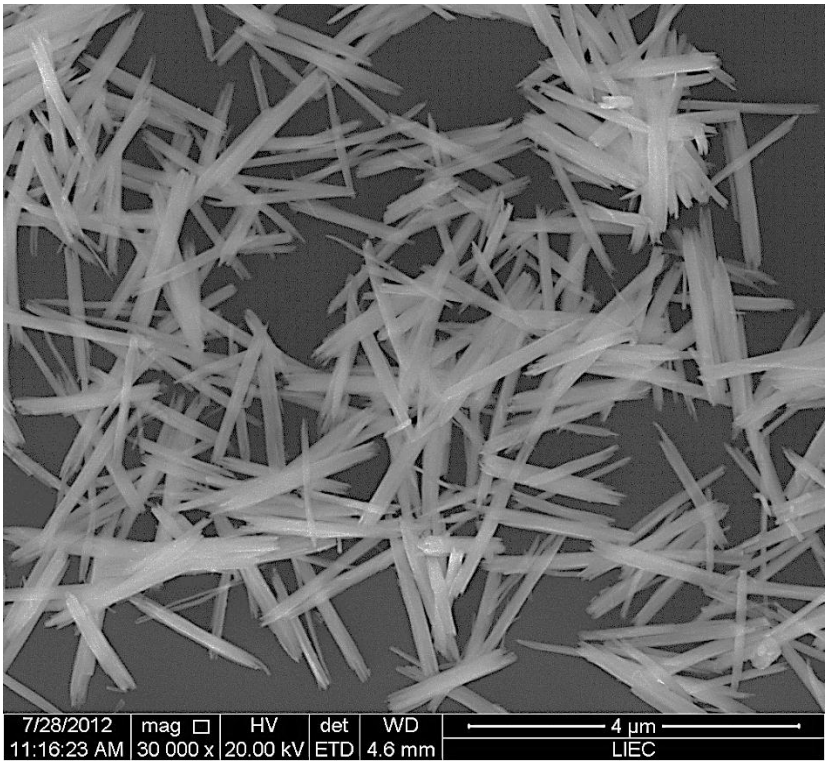


FIGURA 4.46: Micrografia eletrônica de varredura de Sm_2O_3 após a calcinação.

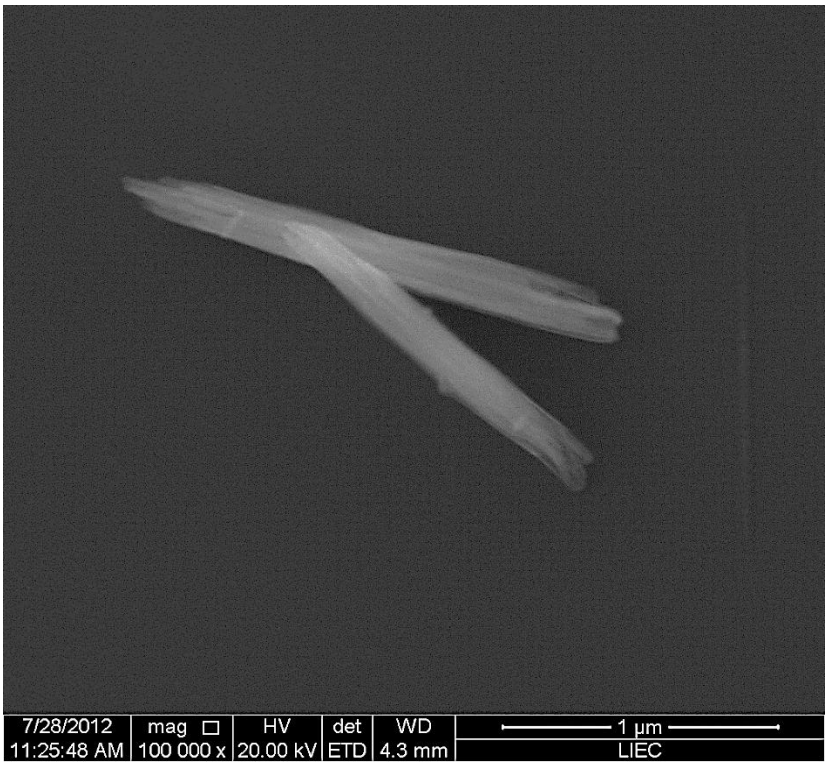


FIGURA 4.47: Micrografia eletrônica de varredura de Sm_2O_3 após a calcinação.

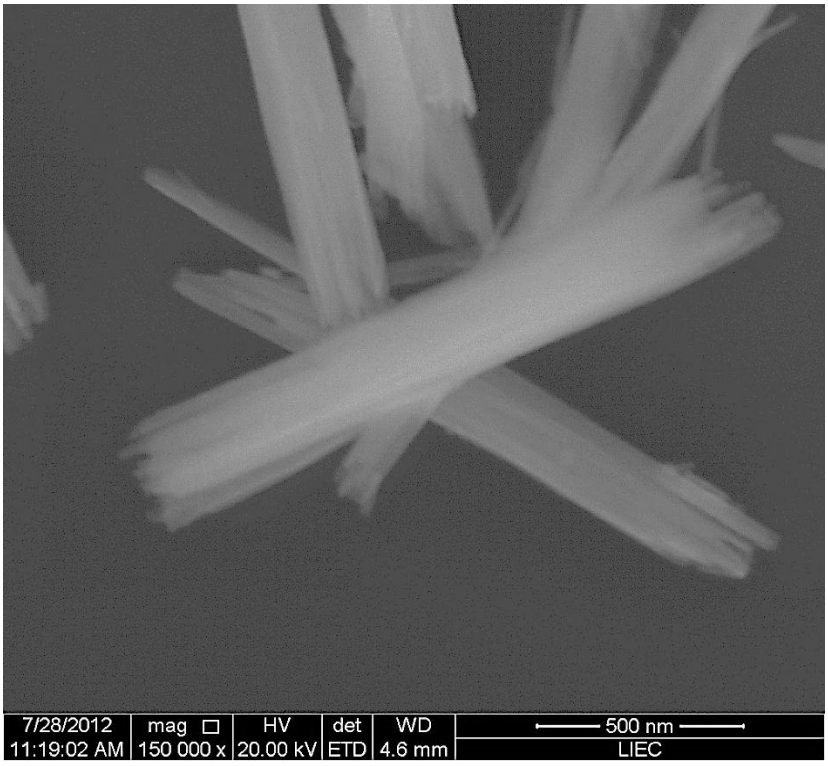


FIGURA 4.48: Micrografia eletrônica de varredura de Sm_2O_3 após a calcinação.

A morfologia foi mantida, porém suas dimensões sofreram alterações durante a formação do Sm_2O_3, que são mostradas nos histogramas indicados pelas figuras 4.49 e 4.50, usando a microscopia 4.46 como referência.

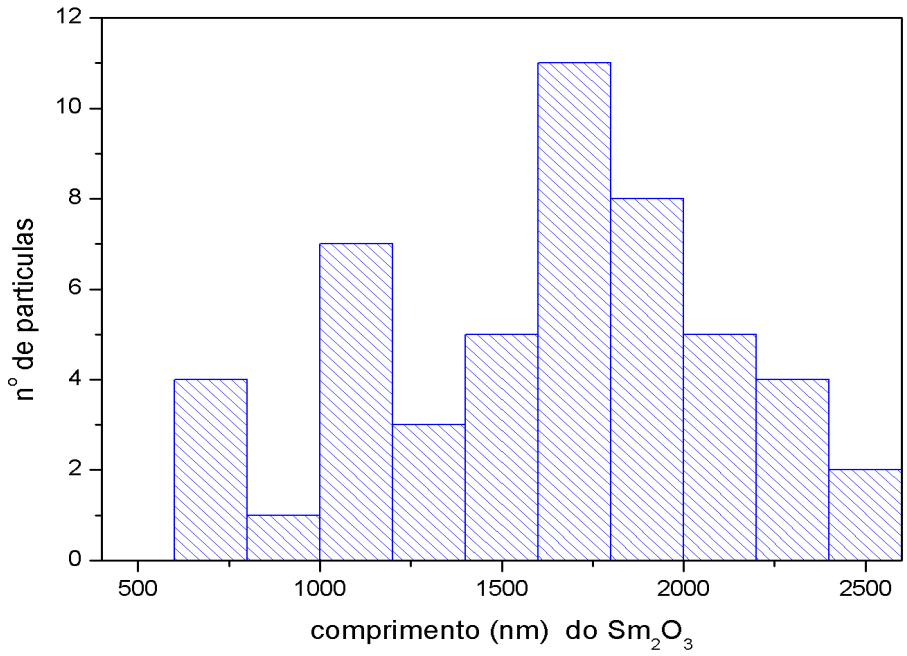


FIGURA 4.49: Histograma do comprimento dos nanobastões de Sm_2O_3 após desidratação.

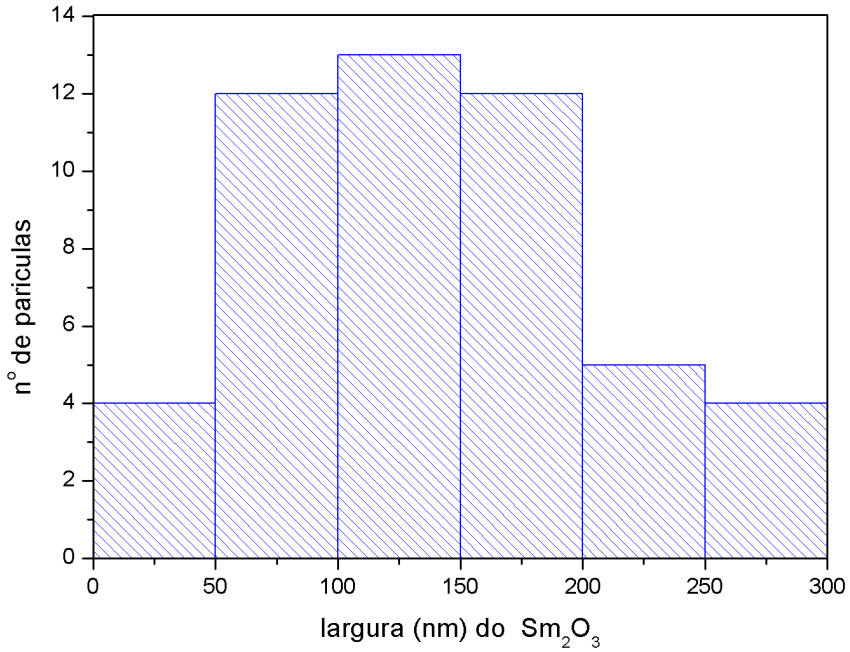


FIGURA 4.50: Histograma da largura dos nanobastões de Sm_2O_3 após desidratação.

Pode-se concluir em relação aos histogramas acima expostos, que em média os nanobastões reduziram suas dimensões para 1,6μm de comprimento por 125nm de largura devido ao processo de desidratação.

Nos resultados da microscopia eletrônica de transmissão (MET) do $Sm(OH)_3$ após o sistema HTMW indicado nas figuras, foi possível observar que a formação dos nanobastões apresentam os planos cristalinos bem específicos e sem discordâncias pontuais, as imagens apresentam alguns defeitos interfaciais, que podem ser definidos como contornos que possuem diferentes dimensões e que normalmente separam as regiões dos nanobastões. Estes podem apresentar diferentes direções cristalográficas

Na difração de raio X, os planos cristalográficos destacaram bem a estrutura cristalina do $Sm(OH)_3$, como sendo hexagonal, e ao mesmo tempo pode-se ver alguns contornos de grãos que separam dois ou mais

nanobastões, que possuem diferentes orientações cristalográficas.

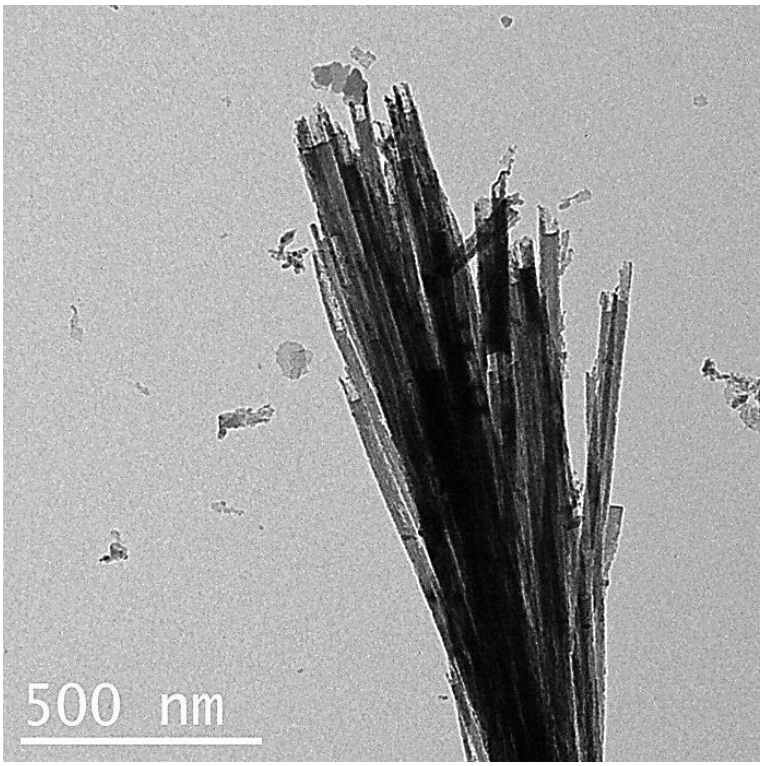


FIGURA 4.51: Micrografia eletrônica de transmissão do $Sm(OH)_3$, após o tratamento hidrotérmico HTMW.

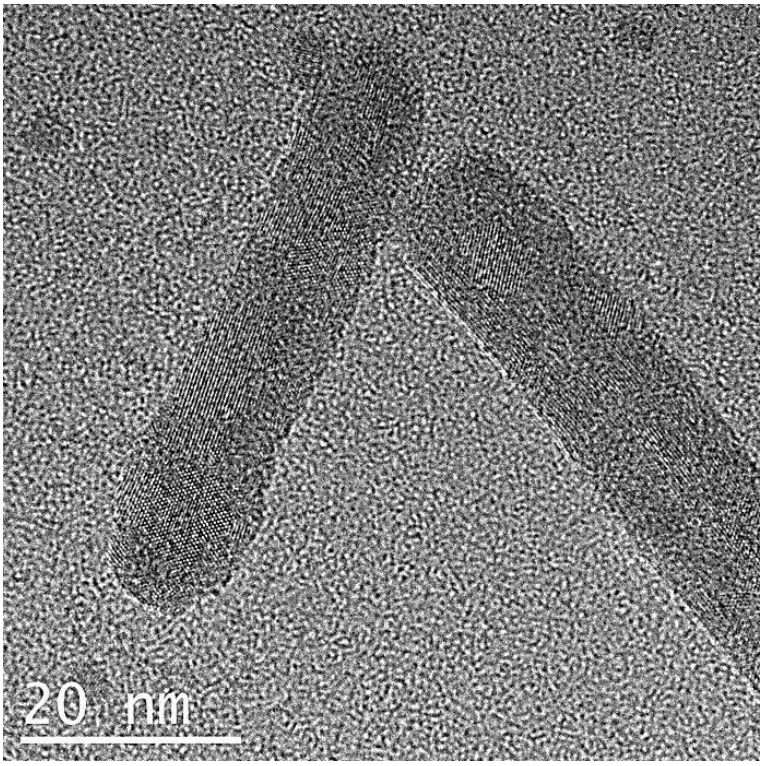
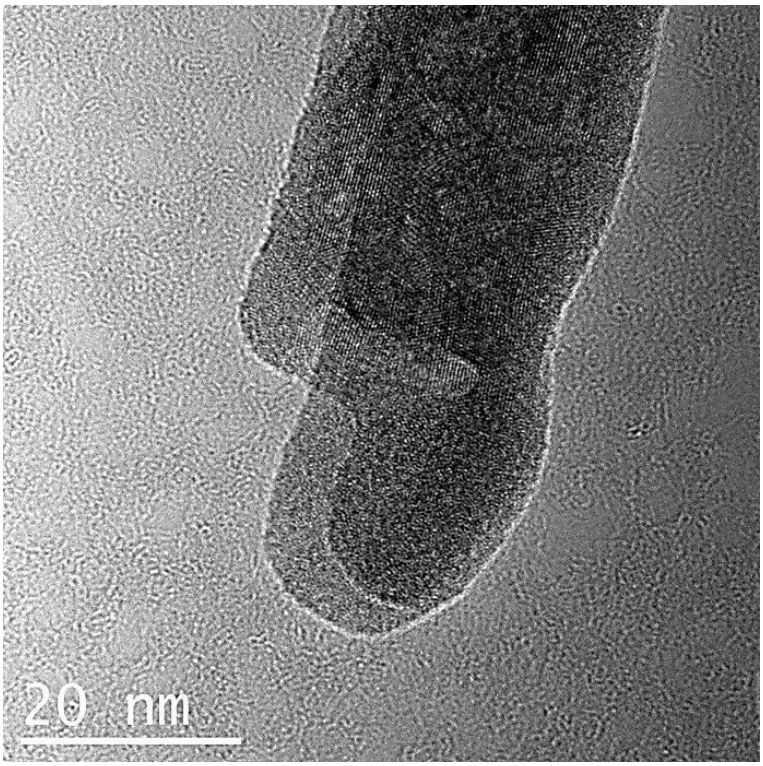


FIGURA 4.52: Micrografia eletrônica de transmissão do $Sm(OH)_3$, após o tratamento hidrotérmico HTMW.



(d)

FIGURA 4.53: Micrografia eletrônica de transmissão do $Sm(OH)_3$, após o tratamento hidrotérmico HTMW.

A distância interplanar pode ser detectada pela micrografia de transmissão na figura 4.54 (figura 4.53 ampliada), pode-se observar que a distância é de ≈0,299nm ou 2,99Å o que corresponde ao plano (101), da ficha ICDD 083-2036.

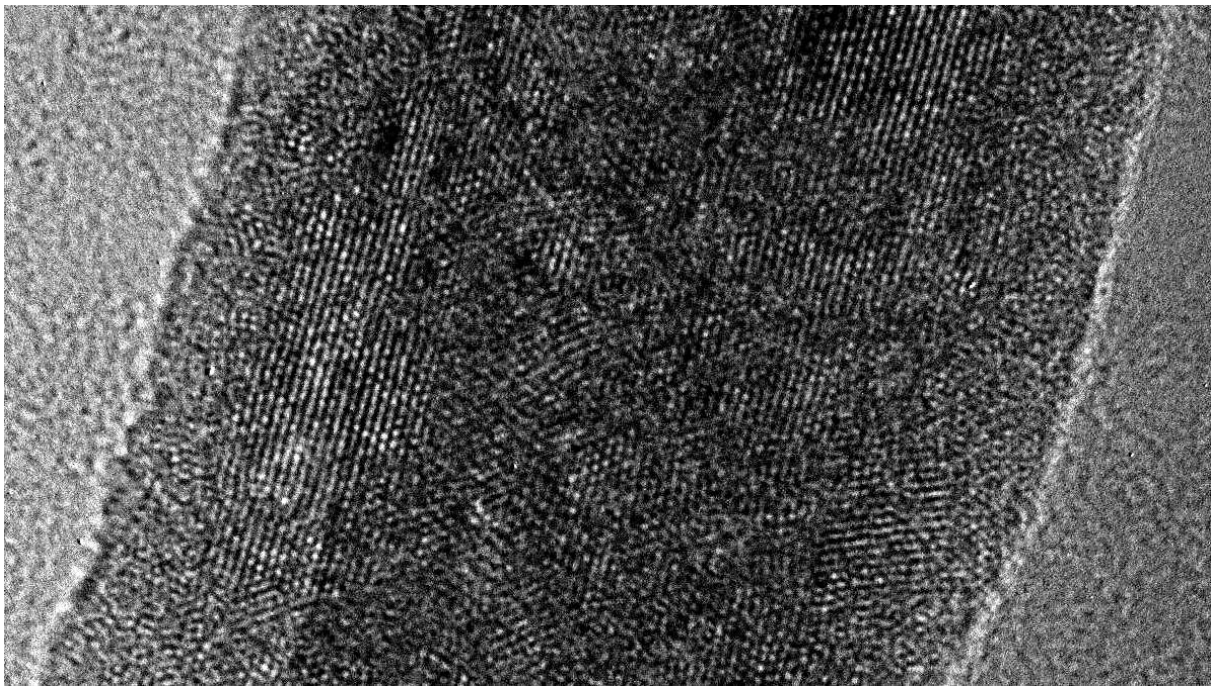


FIGURA 4.54: imagem de MET ampliada (figura 4.53), mostrando a distância interplanar da estrutura de $Sm(OH)_3$ HTMW.

Através das imagens de microscopia de transmissão é possível observar que o crescimento no sentido da largura das nanobastões ocorre pela sobreposição de vários nanobastões, ou seja, um tratamento térmico com menor tempo deve levar a obtenção de nanobastões com espessura e comprimento menores.

5. CONCLUSÃO

Pela rota de precipitação estudado neste trabalho foi possível produzir materiais nanométricos como os hidróxidos de samário e gadolínio.

No caso do gadolínio, pode estudar a fase intermediária de óxido hidróxido de gadolínio através do tratamento térmico. Quanto ao intermediário óxido hidróxido de samário, não foi obtido com o tratamento térmico (a variação do tempo e ou da temperatura de calcinação podem ser fatores que favorecem a formação do intermediário de samário).

Os pós nanométricos de samária e gadolínia apresentaram boa concordância e expectativa em relação à estrutura cristalina e morfologia de nanobastões.

Quanto à samária partiu-se de um produto que apresentava, várias formas ou estruturas cristalinas e pelo processo, pode-se verificar que o pó sintetizado, ainda continuou apresentando diferentes picos que podem ser fases deletérias ou fases do óxido com estruturas cristalinas diferentes, conclui-se que este processo é seletivo para a redução de fases do produto que apresenta alto grau de pureza. A morfologia observada pelas micrografias teve como um dos aspectos principais a manutenção de sua forma em nanobastões, a desidratação que ocorreu para a formação do óxido de samário Sm_2O_3, foi observada sem a possível sinterização de suas estruturas.

No caso da gadolínia ou óxido de gadolínio, as fases do produto final foram identificadas, porém com fases deletérias, durante o tratamento térmico ocorreu sinterização de parte dos nanobastões, a redução do tempo de calcinação pode favorecer a permanência da morfologia. As imagens das micrografias e a análise dos histogramas, possibilitaram a observação quanto ao crescimento no sentido da largura dos nanobastões e a ocorrência de sobreposição dos nanobastões, ou seja, um tratamento térmico com menor

tempo deve levar a obtenção de nanobastões com espessura e comprimento menores.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA:

1. **ABRÃO, ALÍCIO.** *Química e Tecnologia das Terras Raras.* Rio de Janeiro : 1º ed. CETEM/Cnpq, 1994.

2. **CALLISTER, JR. e WILIAN, D.** *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução.* Rio de Janeiro : 7º ed. LTC, 2008.

3. **VLACK, VAN e LAWRENCE, H.** *Princípios de ciências dos Materiais.* São Paulo : 17º ed. Blucher, 2008 .

4. **CADIOLI, L.P.; BAITELO,L.G. "**Um Estudo Sobre Vidrocerâmicos. *Revista de Ciências Exatas e Tecnologia"* Materiais Cerâmicos*.,* 4: 147, **2010.**

5. **SHACKELFORD, J.F.** *Ciência dos Materiais.* São Paulo : 6º ed. Prentice Hall, 2008.

6. **ATHINS, P. e PAULA, J.** *Físico - Química.* Rio de Janeiro : 7º ed. LTC, 2002.

7. **ATKINS, P.W. e JONES, L.** *Principio de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.* Oxford, Oxford University : 5ºed. Bookman, 2011.

8. **BUYS, B.** "Terras-raras: uma oportunidade imperdível". *Ciência e Cultura.,* 64: 8, **2012.**

9. **BREGADIOLLI, B.A.; SOUZA, E.R.; SIGOLI, F.A.; CAIUT, J.M.A. "**Preparação de vidros e vidrocerâmicos de óxidos de metais pesados contendo prata: propriedades ópticas, estruturais e eletroquímicas". *Química nova,.* 35: 755, **2012.**

10. **LEE, J.D.** *Concise inorganic chemistry.* São Paulo : 5º ed. Wiley India Pvt. Limited, 2008.

11. **MARTINS, T.S. e ISOLANI, P.C.** "Terras raras: aplicações industriais e biológicas". *Quimica nova,.* 28: 111, **2005.**

12. **VIEIRA, E.V. e LINS, F.F.** *Concentração de minérios de terra raras: uma revisão .* Rio de Janeiro : CETEM - série tecnologia mineral, 1997.

13. **TAYLOR, S.R.** "*Abundance of chemical elements in the continental crust: new table".* Geochim. Cosmochim. Acta., 28: 1273, **1964.**

14. **THAIISHI, H.** Estudo da microestrutura e propriedades de ligas magnéticas e imãs permanentes de terras raras - metais de transição - boro processados com hidrogênio. São Paulo - SP, Programa de Tecnologia Nuclear - IPEN/USP, 2001. Tese de doutorado, 139p.

15. **SMITH, W.F. e HASHEMI, J.** *Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais.* Porto Alegre : 5º ed. McGraw Hill Bookman, 2012.

16. **LEVINE, I.N.** *Solutions manual to accompany physical chemistry.* Universidade da Califórnia : 4ºed Mac. Graw-Hill, 1995.

17. **HISSA, R.** O Mundo Maravilhoso da Nanociência e a Química. CFQ., 35: 9, **2010.**

18. **GASPAR, R.D.L.** Controle de tamanho de nanopartículas de óxido de gadolínio dopado com európio (III). Campinas - SP : Programa de Pós-Graduação em Química - IQ/UEC, 2010. Dissertação de mestrado, 87p.

19. **LEVINE, I.N.** *Quantum Chemistry.* New Jersey : 5º ed. Prentice-Hall, 2000.

20. **OLIVEIRA, I. S.; JESUS, V. L. B.** *Introdução a física do estado sólido.* São Paulo: 2º ed. Livraria de Física, 2005.

21. **SALES, F.H.S.** Fases magnéticas de sistemas Nanoestruturados de Terras Raras. *Fases magnéticas de sistemas Nanoestruturados de Terras Raras.* Natal - RN: programa de pós-graduação - UFRN, 2011. Tese de doutorado, 111p.

22. **MANNHEIMER, W.A.** *Microscopia dos Materiais: Uma Introdução.* Rio de Janeiro : 1º ed. Editora E-papers serviços editoriais, 2002.

23. **BERENICE, A.D.; CARMEM, I.G.; GIOVANNA, M.** *Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.* Porto Alegre : 1º ed. EDIPUCRS, 2007.

24. **FERREIRA, H.S. e RANGEL, M.C.** "Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise". *Química Nova.,* 32: 1860, **2009.**

25. **REIS, S.L.; MUCCILLO, E.N.S.** "Densification, grain size and electrical conductivity of samaria-doped ceria". *Cerâmica.,* 343: 371, **2011.**

26. **PADILHA, A.F.** *Materiais de engenharia.* São Paulo : 1ºed. Hemus, 2007.

27. **ANTOLINI, E.; PEREZ, J.** "The use of rare earth-based materials in low-temperature fuel cells". *International Journal Of Hydrogen Energy.,* 36: 15752, **2011.**

28. **XIAO, H.; LI, P.; JIA, F.; LIZHI, Z.** "General nonaqueous sol-gel syntesis of nanostructured Sm_2O_3, Gd_2O_3, Dy_2O_3 and Gd_2O_3:Eu^{3+} phosphor". *J. Phys. Chem.,* 113: 21034, **2009.**

29. **ROCIO, M.A.R.; SILVA, M.M.; CARVALHO, P.S.L.; CARDOSO, J.G.R.** "Terras-raras: situação atual e perspectivas". *BNDES Setorial.,* 35: 369, **2012.**

30. **SILVA, M.F.P.** Óxido de lantanídeos a partir da calcinação de citratos: síntese, morfologia e teste catalítico. São Paulo - SP *programa de pós - graduação - USP/IQ, 2011, tese de doutorado*, 134p.

31. **SOUZA, E. C.** Relação microestrutural propriedades do eletrólito sólido Ce1-xSmxO2-n, preparado a partir de nanopartículas. São Paulo - SP programa de pós-graduação do Instituto de Pesquisas Energéticas IPEN/USP- , 2008, tese de doutorado. 130p.

32. **ZHANG, N.; YI, R.; ZHOU, L.; GAO, G.; SHI, R.; QIU, G.; XIAOHE, L.** "Lanthanide hydroxide nanorods and their thermal decomposition to lanthanide oxide nanorods". *Materials chemistry and physics.,114: 160,* **2009.**

33. **CROCHEMORE, G. B. e SOUZA, D. P. F.** "Gd_2O_3 doped ceria electrolytes for solid oxide fuel cells". *Matéria.,* 14: 1076, **2009.**

34. **PANDA, P.K.** "Preparation and characterization of samária nanofibers by eletrospinning". *Ceramics International., 39: 4523,* **2012.**

35. **THANGAPPAN, R., KALAISELVAM S., ELAYAPERUMAL A., JAYAVEL R.** "Fabrication of Gd_2O_3 Nanofibers by Electrospinning Technique using PVA as a Structure Directing Template". *Applied Surface Science.,* 261: 707, **2012.**

36. **GODINHO, M.; RIBEIRO, C.; LONGO, E.; LEITE E.R.** "Influence of microwave heating on the growth of gadolinium-doped cerium oxide nanorods". *Crystal Growth & Design.,* 8: 384, **2008.**

37. **MALTA, L.F.B.; CAFFARENA, V.R.; MEDEIROS, M.E.; OGASAWARA, T.** "TA of non - stoichiometric ceria obtained via hydrothermal syntesis". *J. Therm. Anal. Colorim.,* 75: 901, **2004.**

38. **LUIZ, J. M.; NUNES, R.S.** "Síntese, caracterização e comportamento térmico de amidossulfonatos de terras raras". *Quimica nova.,* 36: 426, **2013.**

39. **GODINHO M.J.; GONÇALVES R.F.; SANTOS, L.P.S.; VARELA, J.A.** Room temperature co-precipitation of nanocristallineCeO2 and ($Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9-x}$) powder. *Matter. Lett.,* 61: 1904, **2007.**

40. **QUIRINO, M.R.; OLIVEIRA, M.J.C.; KEYSON, D. NEIVA L.S.; OLIVEIRA, J.B.L.; GAMA, L.** "Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas do aluminato de zinco com alta área superficial". *Revista Eletrônica de Materiais e Processos.,* 7: 159, **2012.**

41. **SIMÕES, A.N.; NEIVA, L.S.; SIMÕES, V.N.; RODRIGUES, M.G.; GAMA, L.** "Influence of temperature on the hydrothermal synthesis of zeolite Y obtained by microwave". *Cerâmica.,* 58: 444, **2012.**

42. **SIMÕES, A.N.; SIMÕES, V.N.; NEIVA, L.S.; GAMA, L. "**Síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico assistido por microondas: Uma revisão da literatura". *Revista Eletrônica de Materiais e Processos., 7: 215,* **2012.**

43. **WANG, X.; LI, Y.** "Syntesis and characterization of lanthanide hydroxide single - crystal nanowires". *Angew. chem. int., 24: 114,* **2002.**

44. **ROCHA, R.A.; MUCILLO, E.N.S.** "Effect of calcination temperature and dopant content on the physical properties of ceria-gadolinia prepared by the cation complexation techique". *Cerâmica., 47: 304,* **2001.**

45. **CUNHA, M.S.;** "Uso do carbonato de amônio como agente precipitante no processo de obtenção de óxidos de terras raras". Anais do *12º congresso Brasileiro de Engenharia e ciências dos Materiais, Águas de Lindóia - sp.* 1996.

46. **BASTAMI, H.; TAHERI-NASSAJ, E.** "Synthesis of nanosized (Co, Nb, Sm) doped SnO_2 powders using co-precipitation". *Journal of alloys and compounds.,* 495: 121, **2010.**

47. **THOMAZ D.T.** "Processamento de cerâmicas tipo Al_2O_3-$MgAl_2O_4$ por radiação de micro-ondas.". Florianópolis - SC : Programa de Pós - Graduação em Ciências e Engenharia de materias - UFSC, 2012. Dissertação de mestrado, 78p.

48. **ZHU, W.; XU, L.; MA, J.; YANG, R.; CHEN, Y.** "Effect of the thermodynamic properties of W/O microemulsions on samarium oxide nanoparticle size". *Jounal of colloid and interface science.,* 340: 119, **2009.**

49. **BROWN, M.E.** *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications.*Springer, 2001.

50. **CULLITY, B.D.** *Elements of X-ray diffraction.* Wesley publishing company, 1956.

51. **PADILHA, A.F.; AMBROSIO, F.F.** *Tecnicas de Analise Microestructural.* São Paulo : 1º ed. Hemus, 2004.