DESENVOLVIMENTO, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS PROCESSOS DE SÍNTESES DOS MATERIAIS E/OU PRODUTOS CONVENCIONAIS E AVANÇADOS

Renata Livai Fagundes (PIBIC/CNPq/UEPG), Sérgio Mazurek Tebcherani (Orientador), e-mail: sergiomt@uepg.br
Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química.

Área: Química. Subárea: Físico-Química.

Palavras-chave: Terras raras, Óxido de Neodímio, Caracterização Físico-Química.

Resumo
Um dos propósitos da pesquisa científica na área de engenharia e também das ciências exatas consiste em obter substâncias funcionais à vida do homem. Normalmente, esses materiais são obtidos através das descobertas de novos compostos, ou ainda, pela modificação dos materiais já existentes. Desta forma, procurou-se, neste trabalho, realizar a modificação das possíveis propriedades morfológicas e estruturais, utilizando-se o tratamento térmico assistido por pressão em estruturas de óxido de neodímio, as quais terão seus estudos complementados futuramente. Para isso, o óxido de neodímio foi preparado via método químico dos precursores poliméricos modificados (Pechini). As modificações do método Pechini para este estudo esteve relacionada à variação da relação estequiométrica entre o ácido cítrico, o etileno glicol e o íon metálico, que foi de 3:12:1, o que permitiu reduzir a quantidade de materiais orgânicos queimados durante a síntese. Esta modificação na síntese Pechini permitiu a obtenção do óxido de neodímio puro, conforme pode ser caracterizado por DRX e com dimensão aproximada de 90 nm, mantendo a morfologia do método de síntese adotado.

Introdução

O neodímio é o elemento da série dos lantanídeos que apresenta uma abundância relativamente grande representando quase um quinto dos metais de terras-raras, não é encontrado na natureza como elemento livre, mas sim, na forma de minérios juntamente a outros elementos de terras-raras. Hoje o elemento é obtido por um processo de troca iônica por eletrólise.

O neodímio é composto por cinco isótopos estáveis e alguns radioisótopos e estados metaestáveis. Estas configurações levam o elemento a ter decaimentos tanto por captura eletrônica quanto por emissão beta menos.

O método Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos, é um método químico de síntese que apresenta a vantagem de produzir óxidos com elevado grau de pureza e também é capaz de distribuir cátions dopantes na matriz majoritária de forma homogênea. Todavia, este processo possui a desvantagem de eliminar grande quantidade de CO_2 durante o processo de queima.

As terras raras são aplicadas em muitas situações, por conta das suas propriedades peculiares: magnéticas e espectroscópicas. Podendo ser aplicada em processos de catálises, em E.P.I. (em óculos mais precisamente), em lasers. Há também aplicações biológicas onde as terras raras com suas propriedades

luminescentes podem vir a investigar as ligações nos sítios ligantes de proteínas e até mesmo em testes não invasivos.[3] Aplicação de novas formas para geração de luz. [4]

Desta forma, a propriedade morfológica do óxido de neodímio foi investigada quando este composto foi obtido via método dos precursores poliméricos modificados, ou método Pechini, e submetido a tratamento térmico assistido por pressão. A propriedade morfológica é interessante para que se possa verificar a semelhança entre óxido tratado ou não na pressão para futuras investigações em outras propriedades, como a propriedade ótica.

Materiais e Métodos

O óxido de neodímio foi obtido através do sal de nitrato de neodímio (III) hexahidratado.

Adotou-se o método Pechini [1], também denominado de método dos precursores poliméricos, para a obtenção do óxido de neodímio.

No entanto, realizou-se uma modificação estequiométrica na relação entre as quantidades de ácido cítrico, etileno glicol e íon metálico, procurando reduzir a quantidade de materiais orgânicos a serem queimados durante o processo, utilizando-se assim uma relação de 3:12:1 respectivamente [2].

Após a síntese a solução foi queimada na temperatura de 500ºC durante um patamar de aquecimento de 4 horas.

O material foi então submetido a tratamento de pressão em temperatura controlada. Após a calcinação e resfriamento à temperatura ambiente, o pó foi desaglomerado em almofariz de ágata e passado em peneira de malha 200 mesh. Em seguida foi levado para um forno destinado ao tratamento térmico assistido por pressão (TTAP). O óxido de neodímio foi submetido a uma pressão de 2 MPa a 120°C por 48 horas. Estes parâmetros foram definidos a partir de resultados obtidos em trabalhos anteriores que utilizaram esta metodologia

Os DRX do óxido obtido, com e sem tratamento de pressão, foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD 6000 com radiação CuK a 40 kV e 30 mA, no intervalo de variação angular 2θ de 10° a 90°, e velocidade de varredura 2°/minuto. Os resultados da análise foram comparados e analisados com as fichas cristalográficas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

A morfologia das partículas foi analisada por meio da microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV-FEG), em um Microscópio Eletrônico TESCAN MIRA3, com uma tensão de aceleração de 5kV.

Resultados e Discussão

Com referência a síntese modificada do método Pechini, a relação estequiométrica de ácido cítrico, etileno glicol e íon metálico, na proporção 3:12 :1 respectivamente, apresentou algumas modificações durante o processamento em relação a metodologia convencional adotada para este processo.

O primeiro deles foi observado que a solução Pechini não forma a fase poliesterificada durante o processo de queima. Todavia, como o óxido que se pretende obter não está dopado com outros elementos, não se fez necessário que o poliéster fosse formado. Isto se justifica pelo fato que a fase poliéster é a fase

dispersora dos cátions, e que, na queima completa traria uma homogeneidade durante a dopagem.

O outro aspecto avaliado durante a modificação da estequiometria do processo Pechini para formação de fase única de óxido, foi que, com a composição mais reduzida de orgânicos precursores, houve menor liberação de gás durante o processo e também uma redução no custo da síntese em se tratando da diminuição da quantidade de reagentes.

A análise através da técnica de difração por raios X (Figura 1) indicou a presença do óxido de neodímio em apenas uma única fase cristalográfica. O óxido na forma de pó apresentou coloração em tom azulado, porém, após alguns meses, está coloração foi se distinguindo tornando-se lilás, indicando um óxido hidroscópico [5].

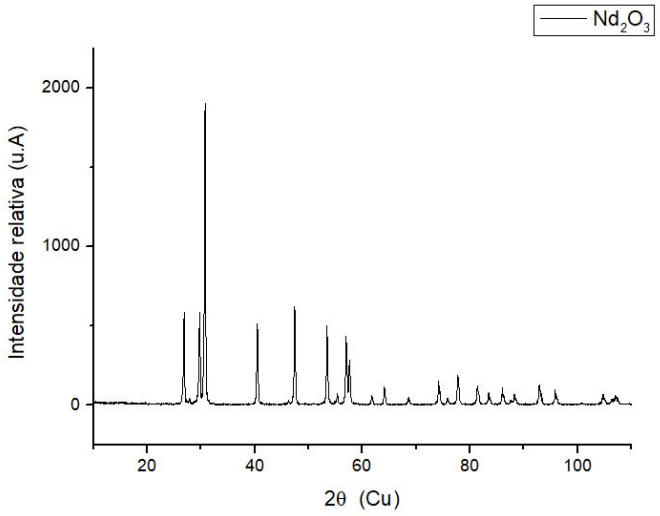


Figura 1 – Difratograma de Raios X do óxido de neodímio.

A análise através da técnica de microscopia de varredura eletrônica (MEV/FEG) revelou a presença de partículas em escala nanométrica para o óxido de neodímio, com tamanho médio de 90 nm, para os óxidos com e sem pressão, conforme pode ser observado na Figura 2.

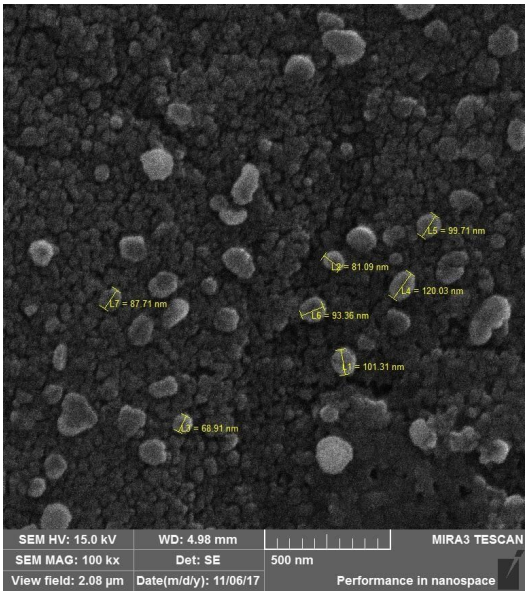


Figura 2 – MEV/FEG óxido de neodímio.

Conclusões

Através de uma estequiometria modificada para o método dos precursores poliméricos (método Pechini), foi possível obter uma única fase de óxido de neodímio a partir do sal precursor de nitrato de neodímio.

Com esta modificação eliminou-se menor quantidade poluentes, bem como, um menor custo de síntese.

O óxido de neodímio obtido apresentou fase única na forma de Nd_2O_3, quando analisado por espectrometria de difração de raios X, todavia, o óxido é capaz de modificar sua estrutura quando armazenado.

As partículas de óxido de neodímio obtidas apresentaram um tamanho médio de 90 nm, sem que tenha sido influenciado pelo tratamento térmico assistido por pressão.

Agradecimentos

Agradeço ao Centro Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq), pelo financiamento do projeto e da bolsa PIBIC.

Referências

[1] PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US Patent 3,330,697, 1967.

[2] LESSING, P.A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursos. Am. Ceram. Soc. Bull., Westerville, v. 5, n. 68, p. 1002-1007, 1989.

[3] MARTINS, TEREZA S.; ISOLANI, PAULO CELSO. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Quím. nova, Vol. 28, No.1 111-117, 2005.*

[4] SERRA, O. A.; LIMA, J. F.; DE SOUZA FILHO, P. C. A luz e as Terras raras. *Rev. virtual quim., Vol. 7, No.1 (1), 242-264, 2015.*

[5] ABRAO, Alcídio. *Química e tecnologia das terras raras*.