UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

**ANÁLISE TÉRMICA APLICADA À SÍNTESE E
CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS DE
NÍQUEL E TERRAS RARAS**

Adélia Maria Lima da Silva

Tese de Doutorado

Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos

Orientador

São Paulo

1999

“Análise Térmica Aplicada à Síntese e Caracterização de Óxidos Mistos de Níquel e Terras Raras”.

ADÉLIA MARIA LIMA DA SILVA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Analítica.

Aprovada por:

Prof. Dr. JIVALDO DO ROSÁRIO MATOS
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. GERALDO VICENTINI
IQ - USP

Prof. Dr. VALTER JOSÉ FERNANDES JUNIOR
UFRN

Prof. Dr. JOSÉ MARQUES LUIZ
FE – UNESP - Guaratinguetá

Profa. Dra. LUCI DIVA BROCARDI MACHADO
IPEN - SP

SÃO PAULO
15 DE JANEIRO DE 1999.

*Aos meus pais, Waldery e Raimunda,
e meus irmãos Waldery Filho, Ana, Waldenir, Walder e Andrea*

*Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos,
pelos ensinamentos, orientação, apoio e
oportunidade de desenvolver e finalizar este trabalho*

SUMÁRIO

Sumário.....	v
Lista de figuras.....	ix
Lista de tabelas.....	xviii
Lista de abreviaturas e siglas.....	xx
Resumo.....	xxii
Abstract.....	xxiii

Capítulo 1- INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1- Introdução.....	2
1.2- Objetivos.....	3
1.3- Revisão bibliográfica: considerações gerais.....	4
1.3.1- Análise térmica aplicada a óxidos mistos.....	4
1.3.2- Níquel.....	7
1.3.3- Terras raras.....	8
1.3.4- Estrutura cristalina dos óxidos mistos.....	9
1.3.5- Síntese dos óxidos mistos.....	13
1.3.6- Propriedades dos óxidos mistos.....	14
1.4- Referências bibliográficas.....	16

Capítulo 2- PARTE EXPERIMENTAL

2.1- Materiais.....	21
2.2- Métodos de preparação.....	23
2.2.1- Preparação dos óxidos TR_2NiO_4	23
2.2.2- Preparação dos hidroxicarbonatos de terras raras.....	23
2.2.3- Preparação dos acetatos de terras raras.....	24
2.2.4- Preparação dos acetatos binários de terras raras e níquel.....	25
2.2.4.1- Mistura mecânica (M. M.).....	25
2.2.4.2- Evaporação do solvente (E. S.).....	25
2.2.4.3- Cristalização por acetona (C. A.).....	25
2.2.5- Preparação dos óxidos $TRNiO_3$	26

2.2.5.1- Mistura de óxidos (M. O.).....	26
2.2.5.2- Precipitação simultânea de hidróxidos (H. I.).....	26
2.2.5.3- Processo sol-gel (S. G.).....	27
2.3- Tratamentos térmicos.....	30
2.4- Métodos de análise.....	31
2.4.1- Análise elementar.....	31
2.4.1.1- Determinação quantitativa de carbono e hidrogênio.....	31
2.4.1.2- Determinação quantitativa dos íons terras raras.....	31
2.4.1.3- Determinação quantitativa do teor de água.....	32
2.4.2- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR).....	32
2.4.3- Difração de raios X (XRD).....	32
2.4.4- Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	33
2.4.5- Resistividade elétrica.....	33
2.4.6- Análise térmica.....	35
2.4.6.1- Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG)...	35
2.4.6.2- Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	36
2.4.6.3- Análise térmica diferencial (DTA).....	36
2.4.6.4- Termogravimetria/Análise térmica diferencial - Cromatografia /espectrometria de massa (TG/DTA-GC/MS)	37
2.5- Propriedades: teste catalítico.....	38
2.6- Referências bibliográficas.....	39

Capítulo 3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Parte 1

3.1- Hidroxicarbonatos de terras raras.....	41
3.2- Acetatos de terras raras.....	45
3.2.1- Análise elementar.....	45
3.2.2.- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	45
3.2.3- Difração de raios X.....	50
3.2.4- Análise térmica.....	52
3.2.4.1- Acetato de lantânio.....	52
3.2.4.2- Acetato de európio.....	59

3.2.4.3- Acetato de ítrio.....	64
3.3- Acetato de níquel.....	69
3.3.1- Estudo termoanalítico.....	69
3.3.2- Caracterização.....	73
3.4- Acetatos binários.....	79
3.4.1- Sistema lantânio - níquel.....	79
3.4.1.1- Análise elementar.....	79
3.4.1.2- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho..	80
3.4.1.3- Difração de raios X.....	80
3.4.1.4- Análise térmica.....	85
3.4.1.5- Produtos sólidos da decomposição térmica dos acetatos binários de lantânio e níquel.....	94
3.4.1.6- Propriedades catalíticas: teste preliminar.....	98
3.4.2- Sistema európio - níquel.....	100
3.4.2.1- Análise elementar.....	100
3.4.2.2- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho..	100
3.4.2.3- Difração de raios X.....	103
3.4.2.4- Análise térmica.....	106
3.4.2.5- Produtos sólidos da decomposição térmica dos acetatos binários de európio e níquel.....	114
3.4.3- Sistema ítrio - níquel.....	118
3.4.3.1- Análise elementar.....	118
3.4.3.2- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho..	118
3.4.3.3- Difração de raios X.....	121
3.4.3.4- Análise térmica.....	124
3.4.3.5- Produtos sólidos da decomposição térmica dos acetatos binários de ítrio e níquel.....	132

Parte 2

3.6- Sistema neodímio - níquel.....	136
3.6.1- Caracterização.....	136
3.6.2- Propriedades.....	141

3.7- Sistema samário - níquel.....	145
3.7.1- Caracterização.....	145
3.7.2- Propriedades.....	149
3.8- Sistema ítrio - níquel.....	152
3.8.1- Caracterização.....	152
3.8.2- Propriedades.....	153
3.9- Referências bibliográficas.....	156

Capítulo 4- CONSIDERAÇÕES FINAIS

4.1- Considerações finais.....	160
--------------------------------	-----

Capítulo 5- PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

5.1- Perspectivas gerais.....	163
-------------------------------	-----

Apêndice

A.1- Curriculum vitae.....	165
----------------------------	-----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Cella unitária da estrutura perovisquita <i>Tipo-A</i>	10
Figura 1.2: Cella unitária da estrutura perovisquita <i>Tipo-B</i>	10
Figura 1.3: Estrutura perovisquita: (a) ortorrômbica (<i>Pbnm</i>)e (b) distorção romboédrica (<i>R3c</i>).....	11
Figura 1.4: Dependência dos parâmetros de rede em função do fator de tolerância <i>t</i> nas séries TRNiO ₃	12
Figura 1.5: (a) e (b) Estrutura tipo-K ₂ NiF ₄ derivadas da cela unitária da estrutura perovisquita.....	12
Figura 2.1: (a) Arranjo experimental construído com o tubo metálico de aço Inconel 600 acondicionado no interior da zona quente do forno Lindeberg; (b) Sistema de vedação da flange usando um anel de cobre.....	30
Figura 2.2: Arranjo experimental montado no laboratório para medidas de $\rho(T)$ mostrando a configuração do porta amostra.....	35
Figura 2.3: Representação esquemática do sistema TG/DTA-GC/MS.....	37
Figura 2.4: Esquema do microrreator catalítico de pulso acoplado a um cromatógrafo a gás.....	38
Figura 3.1: Curvas TG/DTG do LaOHCO ₃ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹ , cadinho de platina e massa da amostra de 5,648 mg.....	42
Figura 3.2: Curvas TG/DTG do EuOHCO ₃ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹ , cadinho de platina e massa da amostra de 5,403 mg.....	43
Figura 3.3: Curvas TG/DTG do YOHCO ₃ .H ₂ O obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹ , cadinho de platina e massa da amostra de 5,932 mg.....	43
Figura 3.4: Difratogramas de raios X (método do pó) dos intermediários da decomposição térmica isolados em 550°C, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL	

min ⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹ e cadinho de platina dos compostos: (a) LaOHCO ₃ ; (b) EuOHCO ₃ ; (c) YOHCO ₃ .H ₂ O.....	44
Figura 3.5: Representação das formas de coordenação do ânion acetato.....	46
Figura 3.6: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos: (a) La(CH ₃ COO) ₃ .1,5H ₂ O; (b) Eu(CH ₃ COO) ₃ .4H ₂ O; (c) Y(CH ₃ COO) ₃ .4H ₂ O.....	49
Figura 3.7: Curvas TG/DTG do La(CH ₃ COO) ₃ .1,5H ₂ O obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹ , cadinho de platina e massa da amostra de 5,463 mg.....	55
Figura 3.8: Curvas TG/DTG do La(CH ₃ COO) ₃ .1,5H ₂ O obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹ , cadinho de platina e massa da amostra de 5,548 mg.....	55
Figura 3.9: Curva DTA do La(CH ₃ COO) ₃ .1,5H ₂ O obtida sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹ , cadinho de alumina e massa da amostra de 18,36 mg.....	56
Figura 3.10: Curva DSC do La(CH ₃ COO) ₃ .1,5H ₂ O obtida sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹ , cápsula de alumínio aberta e massa da amostra de 2,328 mg.....	56
Figura 3.11: Curvas DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹ e cápsula de alumínio das amostras: (a) La(CH ₃ COO) ₃ .1,5H ₂ O (massa = 2,229 mg); (b) intermediário em 190°C (massa = 2,093 mg); (c) Reaquecimento do intermediário em 190°C (massa = 2,00 mg); (d) intermediário em 260°C (massa = 2,00 mg).....	57
Figura 3.12: Difrátogramas de raios X (método do pó) das amostras: (a) La(CH ₃ COO) ₃ .1,5H ₂ O (inserido 2θ = 10 a 70°, ampliado 15 vezes); (b) intermediário em 190°C; (c) intermediário em 240°C; (d) intermediário em 550°C; (e) produto final em 900°C. Os intermediários e o produto final da decomposição térmica foram obtidos sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹ , utilizando cadinho de platina.....	58
Figura 3.13: Curvas TG/DTG do Eu(CH ₃ COO) ₃ .4H ₂ O obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹ , cadinho de platina e massa da amostra de 5,784 mg.....	61
Figura 3.14: Curvas TG/DTG do Eu(CH ₃ COO) ₃ .4H ₂ O obtidas sob atmosfera	

- dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cadinho de platina e massa da amostra de 5,791 mg..... 61
- Figura 3.15:** Curva DTA do $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtida sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cadinho de alumina e massa da amostra de 18,04 mg..... 62
- Figura 3.16:** Curva DSC do $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtida sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cápsula de alumínio aberta e massa da amostra de 2,266 mg..... 62
- Figura 3.17:** Difratomogramas de raios X (método do pó) das amostras: (a) $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (inserido $2\theta = 10$ a 70° , ampliado duas vezes); (b) intermediário em 200°C ; (c) intermediário em 500°C ; (d) produto final em 900°C . Os intermediários e o produto final da decomposição térmica foram obtidos sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, utilizando cadinho de platina..... 63
- Figura 3.18:** Curvas TG/DTG do $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cadinho de platina e massa da amostra de 5,367 mg..... 66
- Figura 3.19:** Curvas TG/DTG do $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cadinho de platina e massa da amostra de 5,064 mg..... 66
- Figura 3.20:** Curva DTA do $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtida sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cadinho de alumina e massa da amostra de 17,58 mg..... 67
- Figura 3.21:** Curva DSC do $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtida sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cápsula de alumínio aberta e massa da amostra de 2,223 mg..... 67
- Figura 3.22:** Difratomogramas de raios X (método do pó) das amostras: (a) $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (inserido $2\theta = 10$ a 70° , ampliado três vezes); (b) intermediário em 200°C ; (c) intermediário em 500°C ; (d) produto final em 900°C . Os intermediários e o produto final da decomposição térmica foram obtidos sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, utilizando cadinho de platina..... 68
- Figura 3.23:** Curvas TG/DTG do $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera

dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cadinho de platina e massa da amostra de 4,745 mg.....	71
Figura 3.24: Curvas TG/DTG do $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cadinho de platina e massa da amostra de 4,326 mg.....	71
Figura 3.25: Curva DTA do $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtida sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cadinho de alumina e massa da amostra de 20,15 mg.....	72
Figura 3.26: Curva DSC do $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtida sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cápsula de alumínio aberta e massa da amostra de 2,015 mg.....	72
Figura 3.27: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos: (a) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (b) Intermediário isolado em 200°C	74
Figura 3.28: Difratogramas de raios X (método do pó) das amostras: (a) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (inserido $2\theta = 10$ a 70° , ampliado seis vezes); (b) intermediário em 200°C ; (c) intermediário em 450°C ; (d) intermediário em 570°C ; (e) produto final em 900°C . Os intermediários e o produto final da decomposição térmica foram obtidos sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, utilizando cadinho de platina:.....	76
Figura 3.29: Cromatograma total e os respectivos cromatogramas de massa dos voláteis libertados na decomposição térmica do $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	77
Figura 3.30: Espectros de massa dos voláteis da decomposição térmica do $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: (a) propanona e (b) ácido acético.....	78
Figura 3.31: Espectros de absorção na região do infravermelho dos sistemas de acetatos binários: (a) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (M. M.); (b) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (E. S.); (c) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (C. A.).....	82
Figura 3.32: Difratogramas de raios X (método do pó) dos sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel: (a) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, M. M. (inserido $2\theta = 14$ a 29° , ampliado seis vezes); (b) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, E. S. (inserido $2\theta = 14$ a 29° , ampliado dez vezes); (c) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, C. A. (inserido $2\theta = 14$ a 29° , ampliado duas vezes).....	84
Figura 3.33: Curvas TG/DTG dos sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento	

de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e cadinho de platina: (a) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, M. M. ($m = 5,009 \text{ mg}$); (b) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, E. S. ($m = 6,413 \text{ mg}$); (c) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, C. A. ($m = 4,990 \text{ mg}$)..... 90

Figura 3.34: Curvas TG/DTG dos sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e cadinho de platina: (a) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, M. M. ($m = 5,556 \text{ mg}$); (b) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, E. S. ($m = 5,351 \text{ mg}$); (c) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, C. A. ($m = 5,403 \text{ mg}$)..... 91

Figura 3.35: Curvas DTA dos sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e cadinho de alumina: (a) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, M. M. ($m = 19,22 \text{ mg}$); (b) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, E. S. ($m = 17,50 \text{ mg}$); (c) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, C. A. ($m = 18,30 \text{ mg}$)..... 92

Figura 3.36: Curvas DSC dos sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e cápsula de alumínio aberta: (a) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, M. M. ($m = 2,328 \text{ mg}$); (b) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, E. S. ($m = 2,260 \text{ mg}$); (c) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, C. A. ($m = 2,096 \text{ mg}$)..... 93

Figura 3.37: Difrátogramas de raios X (método do pó) dos produtos da decomposição térmica a 900°C , obtidos sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e cadinho de platina das amostras: (a) $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (M. M.); (d) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (E. S.); (e) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (C. A.). 95

Figura 3.38: Difrátogramas de raios X (método do pó) dos produtos da decomposição térmica a 900°C , obtidos sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e cadinho de platina das amostras: (a) $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (M. M.); (d) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (E. S.); (e) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (C. A.)..... 96

Figura 3.39: Difrátogramas de raios X (método do pó) obtidos após tratamento térmico a 900°C , sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e cadinho de alumina das amostras: (a) $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (M. M.); (d) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (E. S.); (e) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (C. A.). 97

Figura 3.40: Espectros de absorção na região do infravermelho dos sistemas de acetatos binários: (a) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (M. M.); (b) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (E. S.); (c) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (C. A.)..... 102

Figura 3.41: Difrátogramas de raios X (método do pó) dos sistemas de acetatos binários de európio e níquel: (a) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, M. M. (inserido $2\theta = 14$ a 29° , ampliado seis vezes); (b) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, E. S. (inserido $2\theta = 14$ a 29° , ampliado duas vezes); (c) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, C. A. (inserido $2\theta = 14$ a 29° , ampliado duas vezes)..... 105

Figura 3.42 : Curvas TG/DTG dos sistemas de acetatos binários de európio e níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cadinho de platina: (a) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, M. M. ($m = 5,673 \text{ mg}$); (b) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, E. S. ($m = 5,305 \text{ mg}$); (c) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, C. A. ($m = 4,519 \text{ mg}$)..... 110

Figura 3.43 : Curvas TG/DTG dos sistemas de acetatos binários de európio e níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cadinho de platina: (a) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, M. M. ($m = 4,164 \text{ mg}$); (b) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, E. S. ($m = 4,971 \text{ mg}$); (c) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, C. A. ($m = 4,287 \text{ mg}$)..... 111

Figura 3.44: Curvas DTA dos sistemas de acetatos binários de európio e níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cadinho de alumina: (a) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, M. M. ($m = 19,50 \text{ mg}$); (b) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, E. S. ($m = 18,68 \text{ mg}$); (c) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, C. A. ($m = 17,02 \text{ mg}$)..... 112

Figura 3.45: Curvas DSC dos sistemas de acetatos binários de európio e níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cápsula de alumínio aberta: (a) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, M. M. ($m = 2,105 \text{ mg}$); (b) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, E. S. ($m = 2,305 \text{ mg}$); (c) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, C. A. ($m = 2,225 \text{ mg}$)..... 113

Figura 3.46: Difrátogramas de raios X (método do pó) dos produtos da decomposição térmica a 900°C , obtidos sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cadinho de platina das amostras: (a) $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (M. M.); (d) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (E. S.); (e) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (C. A.)..... 115

Figura 3.47: Difractogramas de raios X (método do pó) dos produtos da decomposição térmica a 900°C, obtidos sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e cadinho de platina das amostras: (a) Eu(CH₃COO)₃.4H₂O; (b) Ni(CH₃COO)₂.4H₂O; (c) EuNi(CH₃COO)₅.8H₂O (M. M.); (d) EuNi(CH₃COO)₅.5H₂O (E. S.); (e) EuNi(CH₃COO)₅.7H₂O (C. A.)..... 116

Figura 3.48: Difractogramas de raios X (método do pó) obtidos após tratamento térmico a 900°C, obtidos sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e cadinho de alumina das amostras: (a) Eu(CH₃COO)₃.4H₂O; (b) Ni(CH₃COO)₂.4H₂O; (c) EuNi(CH₃COO)₅.8H₂O (M. M.); (d) EuNi(CH₃COO)₅.5H₂O (E. S.); (e) EuNi(CH₃COO)₅.7H₂O (C. A.)..... 117

Figura 3.49: Espectros de absorção na região do infravermelho dos sistemas de acetatos binários: (a) YNi(CH₃COO)₅.8H₂O (M. M.); (b) YNi(CH₃COO)₅.2H₂O (E. S.); (c) YNi(CH₃COO)₅.2H₂O (C. A.)..... 120

Figura 3.50: Difractogramas de raios X (método do pó) dos sistemas de acetatos binários de ítrio e níquel: (a) YNi(CH₃COO)₅.8H₂O, M. M. (inserido 2θ = 14 a 29°, ampliado cinco vezes); (b) YNi(CH₃COO)₅.3H₂O, E. S. (inserido 2θ = 14 a 29°, ampliado duas vezes); (c) YNi(CH₃COO)₅.2H₂O, C. A. (inserido 2θ = 14 a 29°, ampliado duas vezes)..... 123

Figura 3.51: Curvas TG/DTG dos sistemas de acetatos binários de ítrio e níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e cadinho de platina: (a) YNi(CH₃COO)₅.8H₂O, M. M. (m = 4,826 mg); (b) YNi(CH₃COO)₅.3H₂O, E. S. (m = 4,070 mg); (c) Y(CH₃COO)₅.2H₂O, C. A. (m = 4,931 mg)..... 128

Figura 3.52: Curvas TG/DTG dos sistemas de acetatos binários de ítrio e níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e cadinho de platina: (a) YNi(CH₃COO)₅.8H₂O, M. M. (m = 5,117 mg); (b) YNi(CH₃COO)₅.3H₂O, E. S. (m = 4,075 mg); (c) Y(CH₃COO)₅.2H₂O, C. A. (m = 5,073 mg)..... 129

Figura 3.53: Curvas DTA dos sistemas de acetatos binários de ítrio e níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e cadinho de alumina: (a) YNi(CH₃COO)₃.8H₂O, M. M. (m = 19,22 mg); (b) YNi(CH₃COO)₅.3H₂O, E. S. (m = 17,50 mg); (c) YNi(CH₃COO)₅.2H₂O, C. A. (m = 18,30 mg)..... 130

Figura 3.54: Curvas DSC dos sistemas de acetatos binários de ítrio e níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cápsula de alumínio aberta: (a) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, M. M. ($m = 2,045 \text{ mg}$); (b) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, E. S. ($m = 2,021 \text{ mg}$); (c) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, C. A. ($m = 2,041 \text{ mg}$)..... 131

Figura 3.55: Difrátogramas de raios X (método do pó) dos produtos da decomposição térmica a 900°C , obtidos sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cadinho de platina das amostras: (a) $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (M. M.); (d) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (E. S.); (e) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C. A.)..... 133

Figura 3.56: Difrátogramas de raios X (método do pó) dos produtos da decomposição térmica a 900°C , obtidos sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cadinho de platina das amostras: (a) $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (M. M.); (d) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (E. S.); (e) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C. A.)..... 134

Figura 3.57: Difrátogramas de raios X (método do pó) obtidos após tratamento térmico a 900°C , durante uma hora de aquecimento, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cadinho de alumina das amostras: (a) $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (M. M.); (d) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (E. S.); (e) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C. A.)..... 135

Figura 3.58: Comparação dos difratogramas de raios X (método do pó) das amostras de NdNiO_3 , tratadas a 900°C , sob pressão de 50 atm de oxigênio, durante 48 h de aquecimento e preparadas por: (a) misturas de óxidos; (b) hidróxidos binários; (c) processo sol-gel..... 139

Figura 3.59: Comparação das micrografias das amostras de NdNiO_3 , tratadas a 900°C , sob pressão de 50 atm de oxigênio, durante 48 h de aquecimento e preparadas por: (a) misturas de óxidos; (b) hidróxidos binários; (c) processo sol-gel..... 140

Figura 3.60: Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura das amostras NdNiO_3 obtidas por: (a) mistura de óxidos; (b) hidróxidos binários; (c) sol-gel. Detalhe da região próxima a transição de fase metal-isolante (T_M)..... 142

Figura 3.61: Curvas DSC das amostras NdNiO ₃ obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 2°C min ⁻¹ e cápsula de alumínio fechada: (a) mistura de óxidos; (b) hidróxidos binários; (c) processo sol-gel.....	144
Figura 3.62: Comparação dos difratogramas de raios X (método do pó) das amostras de SmNiO ₃ , tratadas a 1000°C, sob pressão de 70 atm de oxigênio, durante 48 h de aquecimento preparadas por: (a) misturas de óxidos; (b) hidróxidos binários; (c) processo sol-gel.....	147
Figura 3.63: Comparação das micrografias das amostras de SmNiO ₃ , tratadas a 1000°C, sob pressão de 70 atm de oxigênio, durante 48 h de aquecimento e preparadas por: (a) misturas de óxidos; (b) hidróxidos binários; (c) processo sol-gel.....	148
Figura 3.64: Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura das amostras de SmNiO ₃ obtidas por: (a) mistura de óxidos; (b) hidróxidos binários; (c) processo sol-gel.....	150
Figura 3.65: Curvas DSC das amostras de SmNiO ₃ obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min ⁻¹), razão de aquecimento e resfriamento de 10°C min ⁻¹ e cápsula de alumínio fechada: (a) mistura de óxidos; (b) hidróxidos binários; (c) processo sol-gel.....	151
Figura 3.66: Comparação dos difratogramas de raios X (método do pó) das amostras de PrNiO ₃ , tratadas a 1000°C, sob pressão de 70 atm de oxigênio, durante 48 h de aquecimento e preparadas por: (a) misturas de óxidos; (b) hidróxidos binários; (c) processo sol-gel.....	154
Figura 3.67: Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura das amostras PrNiO ₃ obtidas por: (a) hidróxidos binários; (b) sol-gel.....	155

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Substâncias utilizadas.....	21
Tabela 3.1: Dados percentuais referentes aos intermediários sólidos formados na decomposição térmica dos hidroxicarbonatos de terras raras.....	41
Tabela 3.2: Resultados de análise elementar para os acetatos de terras raras.....	45
Tabela 3.3: Atribuição das bandas de absorção dos espectros IR dos acetatos de terras raras (número de onda, cm^{-1}).....	48
Tabela 3.4: Dados parciais de difração de raios X para os acetatos de terras raras	51
Tabela 3.5: Dados percentuais dos intermediários sólidos e produto final obtidos na decomposição térmica do acetato de lantânio.....	53
Tabela 3.6: Dados percentuais dos intermediários sólidos e produto final obtidos na decomposição térmica do acetato de európio.....	60
Tabela 3.7: Dados percentuais dos intermediários sólidos e produto final obtidos na decomposição térmica do acetato de ítrio.....	65
Tabela 3.8: Dados percentuais dos produtos sólidos da decomposição térmica do acetato de níquel tetraidratado.....	70
Tabela 3.9: Atribuição das bandas de absorção dos espectros IR do acetato de níquel e intermediário isolado em 200°C (número de onda, cm^{-1}).....	73
Tabela 3.10: Dados parciais de difração de raios X para o acetato de níquel.....	75
Tabela 3.11: Resultados de análise elementar para os sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel.....	79
Tabela 3.12: Atribuição das bandas de absorção dos espectros IR dos sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel (número de onda, cm^{-1}).....	81
Tabela 3.13: Dados parciais de difração de raios X para os sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel.....	83
Tabela 3.14: Dados percentuais dos produtos sólidos da decomposição térmica dos sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel.....	87
Tabela 3.15: Dados de DSC para as etapas de desidratação e decomposição térmica dos sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel.....	89

Tabela 3.16: Concentração molar (%) dos produtos de reação em função do tempo obtidos do ensaio catalítico do La_2NiO_4	99
Tabela 3.17: Resultados de análise elementar para os sistemas de acetatos binários de európio e níquel.....	100
Tabela 3.18: Atribuição das bandas de absorção dos espectros IR dos sistemas de acetatos binários de európio e níquel (número de onda, cm^{-1}).....	101
Tabela 3.19: Dados parciais de difração de raios X para os sistemas de acetatos binários de európio e níquel.....	103
Tabela 3.20: Dados percentuais dos produtos sólidos da decomposição térmica dos sistemas de acetatos binários de európio e níquel.....	107
Tabela 3.21: Dados de DSC para as etapas de desidratação e decomposição térmica dos sistemas de acetatos binários de európio e níquel.....	109
Tabela 3.22: Resultados de análise elementar para os sistemas de acetatos binários de ítrio e níquel.....	118
Tabela 3.23: Atribuição das bandas de absorção dos espectros IR dos sistemas de acetatos binários de ítrio e níquel (número de onda, cm^{-1}).....	119
Tabela 3.24: Dados parciais de difração de raios X dos sistemas de acetatos binários de ítrio e níquel.....	121
Tabela 3.25: Dados percentuais dos intermediários sólidos da decomposição térmica dos sistemas de acetatos binários de ítrio e níquel.....	126
Tabela 3.26: Dados de DSC para as etapas de desidratação e decomposição térmica dos sistemas de acetatos binários de ítrio e níquel.....	127
Tabela 3.27: Parâmetros de rede a , b e c calculados para as amostras NdNiO_3 obtidas por diferentes métodos de síntese.....	137
Tabela 3.28: Parâmetros de rede a , b e c calculados para as amostras SmNiO_3 obtidas por diferentes métodos de síntese.....	146
Tabela 3.29: Parâmetros de rede a , b e c calculados para as amostras PrNiO_3 obtidas por diferentes métodos de síntese.....	152

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ac⁻	íon acetato (CH ₃ COO ⁻)
as	assimétrico
ca.	<i>lat.</i> centiare (cerca de, aproximadamente)
calc.	calculada
COO⁻	grupo carboxila
d	distância interplanar
DSC	<i>ing.</i> differential scanning calorimetry (calorimetria exploratória diferencial)
DTA	<i>ing.</i> differential thermal analysis (análise térmica diferencial)
DTG	<i>ing.</i> derivate thermogravimetry (termogravimetria derivada)
EDTA	<i>ing.</i> ethylenediaminetetraacetic acid (ácido etilenodiaminotetracético)
E. S.	evaporação do solvente
et al.	<i>lat.</i> et alii (e outros)
exp.	experimental
f	fraca
F	forte
FTIR	<i>ing.</i> Fourier transform infrared spectroscopy (espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier)
GC	<i>ing.</i> gas chromatography (cromatografia a gás)
H. I.	hidróxidos
IR	<i>ing.</i> infrared spectroscopy (espectroscopia de absorção na região do infravermelho)
m	média
mf	muito fraca
mF	muito forte
M. M.	mistura mecânica
M. O.	mistura de óxidos
MS	<i>ing.</i> mass spectrometry (espectrometria de massa)
n. o.	não observado
o	ombro

P. A.	para análise
pH	potencial hidrogeniônico
s	simétrico
SEM	<i>ing.</i> scanning electron microscopy (microscopia eletrônica de varredura)
S. G.	sol-gel
T_c	temperatura crítica
T_e	temperatura de ebulição
T_{endset}	temperatura final
T_f	temperatura de fusão
TG	<i>ing.</i> thermogravimetry (termogravimetria)
T_{MI}	temperatura de transição de fase metal-isolante
T_p	temperatura do pico
TR	terras raras
U. A.	unidade arbitrária
XRD	<i>ing.</i> X ray diffraction (difração de raios X)
Z	número atômico

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sistemático sobre síntese, caracterização e análise térmica aplicada a óxidos mistos dos tipos TR_2NiO_4 [TR = La, Eu e Y (III)] e TRNiO_3 [TR = Pr, Nd e Sm (III)]. Os primeiros óxidos foram obtidos a partir da decomposição térmica de acetatos de terras raras e níquel utilizando-se três métodos distintos: (1) mistura mecânica; (2) evaporação do solvente e (3) cristalização com acetona. Os acetatos simples e binários foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios X, TG/DTG, DSC e DTA. Os resultados revelaram a formação de sais binários quando utilizaram-se os métodos 2 e/ou 3. Os produtos da decomposição térmica foram basicamente os óxidos individuais e após tratamento térmico obteve-se os óxidos desejados. Os óxidos TRNiO_3 foram preparados através de três métodos diferentes: (1) mistura de óxidos; (2) precipitação simultânea de hidróxidos e (3) processo sol-gel. Estas amostras foram sinterizadas em temperaturas $650 \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ e sob pressões de até 70 atm de O_2 , caracterizadas por difração de raios X, resistividade elétrica, microscopia eletrônica de varredura e calorimetria exploratória diferencial. Os resultados indicaram que o método sol-gel produziu óxidos monofásicos. Os outros dois métodos, mistura de óxidos e hidróxidos, produziram a fase desejada e traços dos óxidos individuais. Desta forma, concluiu-se que a escolha do método a ser utilizado é fundamental para a obtenção do óxido misto desejado.

ABSTRACT

This work reports a systematic study on the synthesis, characterization and thermal analysis applied of mixed oxides type- TR_2NiO_4 [TR = La, Eu e Y (III)] e type- TRNiO_3 [TR = Pr, Nd e Sm (III)]. The first oxides were prepared through thermal decomposition of rare earth and nickel acetates, which were synthesized by three methods: (1) mechanical mixture; (2) solvent evaporation and (3) crystallization with addition of acetone. The simply and binary acetates were characterized by elementare analyses, infrared spectroscopy, X ray diffraction, TG/DTG, DSC and DTA. The results revealed formation of binary salts when was used the second and/or third methods. The products of thermal decomposition were single oxides, but after thermal treatment were obtained the single phase of materials. The last oxides were prepared through three different methods: (1) mixture of oxides; (2) simultaneous precipitation of hydroxides and (3) sol-gel process. Samples were sintered at temperatures between $650 \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ and under oxygen pressures until 70 atm, characterized by X ray diffraction, electrical resistivity, scanning electron microscopy and differential scanning calorimetry. The results revealed that the sol-gel method produced single phase oxides. The other two methods, mixture of oxides and hydroxides, led to have this phase with traces of single oxides. Therefore, it was concluded that the method used is fundamental to get the desired mixed oxides.

Capítulo

1

Introdução, objetivos e revisão bibliográfica

Este capítulo situa o trabalho dentro do contexto da síntese de óxidos mistos, a fim de estabelecer os objetivos e a relevância do que foi executado. São feitas algumas considerações gerais sobre, análise térmica aplicada a óxidos mistos, níquel, terras raras, estrutura cristalina, síntese e propriedades dos óxidos mistos, reunindo na forma de revisão as principais referências bibliográficas.

Introdução

Objetivos

Revisão Bibliográfica

Referências Bibliográficas

1- INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1- Introdução

Desde a descoberta de supercondutores de alta temperatura crítica (T_c) numa série de óxidos de cobre [1], vários estudos têm sido realizados com outros sistemas [2-4]. Entre esses, podem-se citar os óxidos mistos de elementos terras raras (TR) e níquel. Apesar destes óxidos não apresentarem supercondutividade, eles exibem propriedades interessantes, tais como, catalíticas [5, 6], magnéticas [7, 8] e elétricas [7-10]. Estas propriedades dependem, fundamentalmente, da composição, da pureza dos reagentes, da homogeneidade e do método de síntese utilizado.

Para alcançar tais propriedades, vários métodos de síntese têm sido estudados [11-13]. O método a ser escolhido não depende somente da composição do óxido desejado, mas também da aplicação que será dada a este material.

Normalmente, os óxidos mistos têm sido preparados pelo método cerâmico, que consiste na mistura mecânica de óxidos ou carbonatos dos materiais constituintes e aquecimento em temperaturas e pressões elevadas, permitindo a interdifusão das espécies. As reações são geralmente lentas, devido a dificuldades no processo de difusão e nem sempre é possível obter materiais monofásicos na estequiometria desejada [14].

Estudos recentes têm sido desenvolvidos com o objetivo de reduzir as distâncias de difusão, pela incorporação dos cátions numa mesma matriz, por exemplo utilizando o processo sol-gel [15]. Este método envolve várias etapas de processos físicos e químicos, tais como, hidrólise, polimerização, secagem e compactação. O nome sol-gel é dado ao processo devido ao aumento característico na viscosidade que ocorre em um ponto particular numa sequência de etapas, ocasionado pela matriz coloidal, que se modifica de sol para gel. Um aumento abrupto na viscosidade é uma característica comum no processo sol-gel, indicando o início da formação do gel. A síntese de óxidos é realizada a partir de precursores inorgânicos ou organometálicos [12].

As características importantes do produto obtido pelo processo sol-gel, quando comparado ao método cerâmico, são maior homogeneidade, pureza e distribuição uniforme de fases em sistemas multicomponentes, menor temperatura de processamento,

possibilidade de controle do tamanho e forma de novos materiais cristalinos e não cristalinos, inclusive para uso em filmes finos e revestimentos. Apesar destas vantagens, o processo sol-gel requer para a obtenção de uma determinada fase, temperaturas e pressões elevadas [12, 13].

Uma outra alternativa que tem sido utilizada, é o método do precursor. Por exemplo, vários óxidos mistos têm sido sintetizados pela decomposição térmica de compostos cristalinos de alta pureza, que contém os cátions misturados em escala atômica, facilitando o processo de difusão e obtenção de materiais monofásicos. O método envolve a cristalização de uma solução do composto precursor, a qual contém os metais desejados numa determinada proporção. A decomposição térmica do precursor produz uma mistura dos óxidos metálicos, que estão finamente divididos e intimamente ligados, facilitando assim o processo de difusão. No entanto, nem sempre é possível obter compostos precursores, para todas as composições desejadas de óxidos mistos [16, 17].

1.2- Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral o estudo sistemático de diferentes métodos de síntese (cerâmico, sol-gel e precursores de acetatos ou hidróxidos binários), utilizando-se das técnicas termoanalíticas, para a obtenção de óxidos mistos envolvendo elementos terras raras e níquel. Com o intuito de comparar as condições de tempo e temperatura de sinterização, microestrutura e morfologia dos materiais, utilizou-se diferentes tratamentos térmicos, variando-se parâmetros como a temperatura, pressão, tempo e atmosfera atuante.

O trabalho foi dividido em duas partes com estratégias específicas. Na primeira parte, escolheu-se o método precursor de acetatos binários para a obtenção de óxidos mistos do tipo TR_2NiO_4 [$TR = La, Eu$ e Y (III)], utilizando-se três rotas de síntese: (1) mistura mecânica de acetatos de terras raras (TR) e acetato de níquel na proporção molar 1:1; (2) mistura de soluções aquosas equimolares dos acetatos, onde a cristalização foi por evaporação do solvente e (3) por adição de solvente orgânico (acetona). Nesta primeira parte procurou-se obter acetatos duplos, envolvendo

elementos terras raras do início, meio e final da série lantanídica, fixando o metal de transição (níquel) e estudar, comparativamente, o comportamento térmico dos acetatos individuais e das suas misturas nas atmosferas de ar comprimido e nitrogênio.

A segunda parte foi desenvolvida, utilizando-se três métodos de síntese para a obtenção de óxidos mistos do tipo TRNiO_3 [TR = Pr, Nd e Sm (III)]: (1) mistura de óxidos (cerâmico); (2) precipitação simultânea de hidróxidos binários de TR^{3+} e Ni^{3+} e (3) processo sol-gel. Nesta parte, procurou-se otimizar uma metodologia que fosse mais adequada para a síntese destes óxidos, em melhores condições de sinterização.

A caracterização dos materiais foi realizada utilizando-se técnicas de análise térmica, difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, resistência elétrica em função da temperatura e observações por microscopia eletrônica de varredura, para comparar os diferentes métodos e identificar os possíveis óxidos mistos.

1.3- Revisão bibliográfica: considerações gerais

1.3.1- Análise Térmica aplicada a óxidos mistos

A análise térmica abrange um grupo de técnicas analíticas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura [18, 19].

As principais técnicas termoanalíticas usadas no estudo de óxidos mistos são a termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise térmica diferencial (DTA).

A termogravimetria mede a variação na massa de uma amostra, submetida a um programa de aquecimento ou resfriamento em função do tempo ou da temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode causar na massa da amostra, permite estabelecer a faixa de temperatura em que a mesma adquire estabilidade térmica definida e a temperatura de início de decomposição.

Três modos de termogravimetria são comumente usados: (i) isotérmica, em que a massa é registrada em função do tempo à temperatura constante; (ii) quasi-isotérmica, no qual o registro da massa é feito a uma certa razão de aquecimento, enquanto não há variação de massa e à temperatura constante, enquanto há variação de massa e (iii) dinâmica, no qual o registro de massa é feito a uma programação controlada de temperatura pré-estabelecida, geralmente linear.

As curvas geradas na termogravimetria, denominadas curvas TG, possibilitam obter informações quanto a estabilidade térmica da amostra, bem como da composição e estabilidade dos intermediários e do produto final. A curva termogravimétrica derivada (DTG) é a derivada primeira da curva TG. Nessa curva os degraus correspondentes às variações de massa observados na curva TG, são substituídos por picos que determinam áreas proporcionais às variações de massa. A curva DTG traz as mesmas informações que a curva TG, porém é possível separar reações sobrepostas, uma vez que as inflexões sutis da TG são enfatizadas [20].

Outra técnica de análise térmica muito utilizada na química do estado sólido, especialmente no estudo de óxidos mistos, é a calorimetria exploratória diferencial. Essa técnica mede a potência ($\Delta P = d(\Delta Q)/dt$) necessária para manter amostra e referência na mesma temperatura ($\Delta T = 0$), quando submetidas a uma programação controlada de temperatura. A área referente aos picos na curva DSC corresponde à energia liberada ou absorvida numa reação. Através desta técnica, pode-se acompanhar e quantificar alterações físicas e químicas da amostra, por exemplo, mudança de estado físico (fusão, ebulição, solidificação, etc.), transições de fase (modificações na estrutura cristalina) ou reações de desidratação, decomposição, oxi-redução, etc. [20].

De acordo com o método de medida utilizado, tem-se o DSC com compensação de potência e o DSC com fluxo de calor. No primeiro, a amostra e a referência são aquecidas ou resfriadas em fornos separados. Isto torna possível manter a amostra e a referência em condições isotérmicas. Assim, se a amostra sofre alteração de temperatura devido a um evento endotérmico ou exotérmico em função do aquecimento ou resfriamento a que é submetida, ocorre uma modificação na potência de entrada do forno correspondente, de modo a se anular essa diferença. Quanto ao DSC com fluxo de calor, a amostra e a referência são colocadas em cadinhos idênticos, localizados sobre um disco termoeletrico e aquecidos por uma única fonte de calor. O calor é transferido através do

disco para a amostra e referência, e o fluxo de calor diferencial entre os dois é controlado por termopares conectados abaixo dos cadinhos. Dessa forma, a diferença no fluxo de calor da amostra e da referência é diretamente proporcional a diferença de potência das junções dos termopares.

A grande diferença nos dois tipos de DSC consiste na apresentação dos resultados. No DSC com compensação de potência foi adotada a convenção da termodinâmica, onde um evento endotérmico ($\Delta H > 0$) é caracterizado por um pico ascendente na curva DSC, enquanto no DSC com fluxo de calor, esse mesmo evento é representado por um pico descendente [20].

A análise térmica diferencial é a técnica de análise térmica mais usada na química do estado sólido. O seu princípio é registrar a variação de temperatura (ΔT) entre a amostra e um material de referência termicamente estável, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Essa técnica assemelha-se ao DSC. Quando a amostra sofre um processo endotérmico, a temperatura da amostra apresenta um decréscimo em relação a do material de referência, e o registro de ΔT será negativo. Quando o processo é exotérmico ocorrerá o inverso [20].

As reações no estado sólido, geralmente, envolvem variações de massa e entalpia, as quais podem ser medidas pelas técnicas de análise térmica [21, 22]. No entanto, outros aspectos que dominam uma reação no estado sólido, tais como, efeitos de nucleação, processos de difusão e condução de calor, fatores macroscópicos (distribuição, tamanho e forma das partículas) e defeitos cristalinos não podem ser medidos por estas técnicas, mas por métodos de difração e espectroscópicos.

De maneira geral, a análise térmica associada com outras técnicas analíticas, por exemplo a difração de raios X, podem fornecer informações sobre a síntese de óxidos mistos, incluindo a decomposição de precursores, a formação e decomposição de fases intermediárias e a estequiometria do produto final. Além disso, pode-se estudar a decomposição em diferentes atmosferas, avaliar as suas características durante o resfriamento ou variações das propriedades e temperaturas de transições de fase.

O conhecimento da composição, arranjo atômico e propriedades físicas e químicas dos precursores e produtos finais são de grande importância, para a obtenção de bons materiais. Assim, a análise térmica vem sendo largamente usada como

ferramenta, para auxiliar na definição das melhores condições de síntese de óxidos mistos [14].

Uma discussão mais detalhada sobre as técnicas TG/DTG, DTA e DSC envolvendo o desenvolvimento, instrumentação e aplicações encontram-se descritos nas referências de 23 a 28. O avanço da análise térmica aplicada a óxidos mistos pode ser encontrado nas edições dos anos pares, mês de junho, do periódico *Analytical Chemistry*. Estas revisões vêm sendo apresentadas por Dollimore desde 1988 [29-34].

1.3.2- Níquel

O níquel (Ni) é um elemento químico da primeira série de transição, possui número atômico, $Z = 28$, e configuração eletrônica no estado fundamental $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$.

De um modo geral, o níquel é um metal bom condutor de calor e eletricidade. Apresenta altos pontos de fusão ($T_f = 1453^\circ\text{C}$) e de ebulição ($T_e = 2914^\circ\text{C}$), com entalpia de vaporização relativamente elevada ($\Delta H_v = 429,7 \text{ kJ mol}^{-1}$). Sob o ponto de vista termodinâmico, é um metal moderadamente ativo, isto é, seu potencial de redução ($E^\circ = -0,24 \text{ V}$) indica que reage lentamente com soluções ácidas diluídas, dando origem a seus íons em solução aquosa, sendo que o seu estado de oxidação mais importante é o +2. Em solução aquosa, o Ni^{2+} hidratado é verde, e os sais são verdes ou azuis. No entanto, os estados +3 e +4 só aparecem em alguns compostos.

O níquel é resistente à corrosão, pois se apresenta protegido por uma camada de óxido, reagindo muito lentamente com agentes oxidantes. É quimicamente resistente sob condições alcalinas, e usado com muita frequência na fabricação de recipientes ou eletrodos para uso em meio básico. Quando finamente dividido, o níquel pode absorver grandes quantidades de hidrogênio, que penetra na rede metálica na forma atômica. Como resultado, a esponja de níquel poroso é um excelente catalisador de hidrogenação de compostos orgânicos.

Geralmente, o níquel é encontrado na natureza sob a forma de sulfeto, NiS . A calcinação desse composto em ar produz o óxido NiO , de coloração verde, que pode ser reduzido com carvão para produzir níquel metálico. Quando Ni(OH)_2 é tratado com agentes oxidantes moderadamente fortes, como hipoclorito de sódio, forma-se um sólido

preto cuja composição é próxima de $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dessa forma, é possível preparar óxidos de Ni(III), em condições brandas. Os óxidos de níquel são muito usados como catalisadores e em reações eletroquímicas [35].

1.3.3- Terras raras

As terras raras (TR) compreendem os elementos que vão do lantânio ao lutécio, ítrio e escândio.

Os elementos do cério ($Z = 58$) ao lutécio ($Z = 71$) pertencem ao sexto período da tabela periódica e apresentam o preenchimento gradativo dos orbitais do subnível $4f$. O ítrio ($Z = 39$) e o lantânio ($Z = 57$) pertencem ao quinto e sexto período e suas estruturas eletrônicas são $[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$, $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$, respectivamente. Apesar desses elementos não apresentarem elétrons no subnível $4f$, eles são incluídos nesta classe de elementos, pois apresentam propriedades físicas e químicas semelhantes [36]. O escândio ($Z = 21$) pertence ao quarto período e apresenta configuração $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$. Embora seja, significativamente, diferente em seu comportamento quando comparado com os demais elementos terras raras, sua inclusão na série é justificada com base nas suas propriedades químicas, como o estado de oxidação +3, o raio iônico e muitas propriedades que podem ser previstas pela extrapolação nessa série [37].

Os elementos terras raras são metálicos e os únicos radioativos são o promécio ($Z = 61$), obtido artificialmente, e o isótopo 176 do lutécio (^{176}Lu) de ocorrência natural. Esses elementos formam cátions trivalentes (TR^{3+}), mas alguns podem apresentar estados de oxidação +2 e +4, de menor estabilidade. Estes estados existem, quando o conjunto de orbitais do subnível $4f$ encontra-se vazio no Ce^{4+} (f^0), semi-preenchido no Tb^{4+} e Eu^{2+} (f^7) ou totalmente preenchido no Yb^{2+} (f^{14}). Para os cátions trivalentes, que são os mais estáveis tanto no estado sólido como em solução, apresentam, geralmente a configuração eletrônica do xenônio, isto é, $4f^0$ [37].

Os elementos terras raras são conhecidos como metais de transição interna, devido aos seus elétrons f estarem internos e protegidos da interação direta com o meio, pelos elétrons que se encontram nos orbitais $5s$ e $5p$, localizados externamente.

O preenchimento gradativo dos orbitais $4f$ aumenta a carga nuclear, conduzindo ao decréscimo do raio atômico dos elementos. Este efeito é chamado de contração lantanídica, e é resultado da blindagem imperfeita da atração nuclear de um elétron $4f$ por um outro elétron $4f$. Observa-se que a redução do raio do íon La^{3+} ao Lu^{3+} é da ordem de 22%. O raio do íon Y^{3+} situa entre os do Ho^{3+} e Er^{3+} , o que lhe confere propriedades semelhantes aos lantanídeos. A contração lantanídica é caracterizada por um decréscimo gradual na atividade dos metais e basicidade dos TR^{3+} . Desta forma, lantânio é o mais básico da série, e lutécio o de menor basicidade [37]. A diferença na basicidade nas terras raras ao longo da série influencia diretamente a hidrólise dos íons, a solubilidade dos sais, a decomposição dos oxi-sais e a formação de espécies complexas [36].

Os íons terras raras, em seus diversos estados de oxidação, pertencem à classe do tipo α , de acordo com Ahrlund *et al.* [38], ou podem ainda ser classificados como ácidos duros segundo o conceito de Pearson [39]. Íons desta classe coordenam-se preferencialmente a bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio ou nitrogênio como átomos doadores, e fracamente às bases moles contendo enxofre ou fósforo. As ligações são, predominantemente, de caráter eletrostático, dada a fraca sobreposição dos orbitais f com aqueles dos ligantes e ainda, ao alto poder polarizante que os íons terras raras apresentam em função de sua carga e de seu raio iônico grande.

1.3.4- Estrutura cristalina dos óxidos mistos

Óxidos mistos são substâncias iônicas que possuem dois ou mais cátions na sua estrutura cristalina, que pode ser do tipo perovisquita, espinélio ou ilmenita [40]. Existem vários artigos de revisão que sumarizam a química interessante de óxidos mistos, principalmente os de estrutura perovisquita [41, 42].

Muitos óxidos mistos com a composição ABO_3 , incluindo o mineral perovisquita (CaTiO_3), cristalizam com esta estrutura. A soma das cargas de **A** e **B** deve ser igual a +6, por exemplo: cátions onde a soma dos estados de oxidação é (1+5), (2+4) e (3+3). Além destes, um grande número de óxidos com a composição $\text{AB}_{0,5}\text{B}'_{0,5}\text{O}_3$ também

apresentam esta estrutura, onde **B** e **B'** são o mesmo elemento químico com diferentes estados de oxidação.

As perovisquitas *tipo-A* (com o átomo **A** no centro da cela unitária) é mostrada na Figura 1.1. O átomo central **A** está coordenado com oito átomos **B** nos vértices do cubo e com doze átomos de **O** nos pontos médios das arestas do cubo. A estrutura perovisquita pode ser igualmente representada movendo a origem da cela unitária para o centro do cubo, isto é, colocando os átomos **A** nos vértices, o átomo **B** no centro do cubo e os átomos de **O** no centro de cada face do cubo, obtém-se estrutura perovisquita *tipo-B* (Figura 1.2) [40].

Figura 1.1: Cela unitária da estrutura perovisquita *Tipo-A*.

Figura 1.2: Cela unitária da estrutura perovisquita *Tipo-B*.

Na perovisquita ideal o cátion **A** localiza-se no centro da célula unitária (posição $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). Este cátion ajusta-se perfeitamente nesta posição se a relação entre as distâncias de A-O e B-O for:

$$d_{A-O} = \sqrt{2} d_{B-O} \quad (1.1)$$

Os óxidos mistos $TRNiO_3$ cristalizam-se na estrutura perovisquita. A estrutura cristalina consiste de um arranjo tridimensional de octaedros de NiO_6 presentes nos vértices de uma rede cúbica simples distorcida. A magnitude desta distorção está relacionada com as distâncias relativas d_{Ni-O} e d_{TR-O} , que pode ser discutida através do fator de tolerância t [8], definido como:

$$t = d_{TR-O} / \sqrt{2} d_{Ni-O} \quad (1.2)$$

Nestes óxidos os valores de t aproximam-se da unidade, o que resulta em uma estrutura perovisquita com distorção ortorrômbica do tipo GdFeO_3 , grupo espacial $Pbnm$ [38] (Figura 1.3a). Nesta família de óxidos, o composto LaNiO_3 apresenta estrutura com simetria romboédrica, grupo espacial $Rc3$, diferentemente dos compostos TRNiO_3 , $\text{TR} \neq \text{La}$ (Figuras 1.3b) [9, 44]. No entanto, resultados de análise térmica diferencial obtidos para os compostos PrNiO_3 e NdNiO_3 , evidenciaram uma transição estrutural da simetria ortorrômbica $Pbnm$ para a romboédrica $R3c$, em 500°C e 920°C , respectivamente [9].

Figura 1.3: Estrutura perovisquita: (a) ortorrômbica ($Pbnm$) e (b) distorção romboédrica ($R3c$).

A Figura 1.4 representa a variação dos parâmetros de rede em função do fator de tolerância t . Os valores de t foram calculados usando $d_{\text{Ni-O}}$ igual a $1,94\text{\AA}$ e as $d_{\text{TR-O}}$ para íons terras raras trivalentes com número de coordenação doze [45]. A distorção ortorrômbica aumenta com o decréscimo do raio iônico das TR^{3+} e o valor de t diminui de 0,975 (Pr) para 0,932 (Lu). No caso do LaNiO_3 , o valor de t aproxima-se da unidade ($t = 0,986$) e a estrutura apresenta distorção romboédrica [46].

Figura 1.4: Dependência dos parâmetros de rede em função do fator de tolerância t nas séries TRNiO_3 .

Os óxidos mistos de fórmula geral TR_2NiO_4 adotam estrutura tipo- K_2NiF_4 . A cela unitária e as relações com a estrutura perovisquita estão ilustrados na Figura 1.5. A estrutura cristalina consiste de uma cela tetragonal de corpo-centrado. Dividindo-se a cela unitária em três seções ao longo da direção do eixo- c , pode-se verificar que a seção central é uma cela unitária do *tipo-B* e de camadas alternadas de duas celas unitárias do *tipo-A* da estrutura perovisquita [40].

Figura 1.5: (a) e (b) Estrutura tipo- K_2NiF_4 derivadas de cela unitária da estrutura perovisquita.

1.3.5- Síntese dos óxidos mistos

As primeiras tentativas de preparar óxidos mistos, de níquel e terras raras, foram realizadas por Wold *et al.* [17]. A síntese envolveu misturas estequiométricas dos óxidos individuais, utilizando cadinho de ouro e tratamento térmico a 800°C por 72 h. Nesses experimentos, os produtos obtidos consistiram basicamente da mistura dos óxidos, não sendo observado a formação de novas fases.

Demazeau *et al.* [44] foram os pioneiros a obter óxidos TRNiO₃ [TR = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Tm, Yb, Lu e Y (III)], os quais só voltaram a ser estudados vinte anos depois, devido a descoberta dos supercondutores de alta T_c [1].

Estes materiais foram produzidos a partir da mistura dos óxidos de terras raras e níquel (II), utilizando KClO₃ na proporção 1:2:1,5, cadinho de platina e tratamento térmico a 950°C, sob pressão de 60 atm de oxigênio por 12 min. Nesse procedimento foi possível obter os óxidos desejados, mas em quantidades muito pequenas, impossibilitando a sua caracterização [44].

De forma geral, a preparação dos TRNiO₃ envolve a seguinte reação:

Estes materiais são difíceis de serem sintetizados, pois é necessário favorecer a presença de Ni³⁺, o qual ocorre apenas em condições extremas, ou seja, quando os precursores são submetidos simultaneamente a altas temperaturas (T > 800°C) e pressões de oxigênio (P > 50 atm).

A maioria dos procedimentos citados na literatura, para a obtenção de óxidos mistos, utiliza o método cerâmico [4, 9, 10, 17, 44, 46-47]. Há também menção na literatura, sobre a síntese de óxidos mistos utilizando o processo sol-gel [13-16]. Por exemplo, Vassilou *et al.* [15] prepararam a partir da decomposição térmica de nitratos metálicos e sol-gel, NdNiO₃ a 650°C sob pressão de 10 atm de oxigênio. Lacorre *et al.* [46] prepararam TRNiO₃ (TR = La, Pr, Nd, Sm e Eu), utilizando o método cerâmico a 1000°C sob pressão de 150-200 atm de oxigênio, por vários dias. Estes materiais não são obtidos de forma convencional, necessitando de condições especiais, tais como, equipamentos relativamente sofisticados, célula de alta pressão e tratamentos térmicos drásticos.

No entanto, vários óxidos mistos foram preparados por decomposição térmica de precursores de acetatos, oxalatos e citratos duplos. Por exemplo, BaTiO_3 pode ser preparado a partir do $\text{Ba}[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, enquanto que LiCrO_2 pode ser obtido do $\text{Li}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Ferritas espinelas de fórmula geral MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) são preparadas pela decomposição térmica de precursores, do tipo $\text{M}_3\text{F}_3(\text{CH}_3\text{COO})_{17}\text{O}_3\text{OH} \cdot 12\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ e cromitas, MCr_2O_4 , são obtidas do $(\text{NH}_4)_2\text{M}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Outros óxidos foram preparados pela decomposição térmica de soluções sólidas de hidróxidos, nitratos e cianetos. Por exemplo, $\text{LaCo}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{LaFe}(\text{CN})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ produz sob atmosfera oxidante, LaCoO_3 e LaFeO_3 , respectivamente. Compostos de fórmula geral $\text{TR}_{1-x}\text{M}_x(\text{OH})_3$, onde $\text{TR} = \text{La}$ ou Nd e $\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ ou Ni , e $\text{TR}_{1-x-y}\text{M}'_x\text{M}''_y(\text{OH})_3$ onde $\text{M}' = \text{Ni}$ e $\text{M}'' = \text{Co}$ ou Cu , cristalizam na estrutura do hidróxido de terra rara (III) e são decompostos em temperaturas relativamente baixas (em torno de 600°C) para produzir LaNiO_3 , NdNiO_3 , $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, etc. [48].

1.3.6- Propriedades dos óxidos mistos

As propriedades elétricas e magnéticas de óxidos mistos, TRNiO_3 e TR_2NiO_4 , têm sido extensivamente investigadas [7-10, 46, 48, 53-55]. Uma comparação rigorosa das propriedades destes materiais somente é possível, quando mantém-se o mesmo estado de oxidação do metal de transição, neste caso o níquel.

Os compostos TRNiO_3 pertencem a família de óxidos que possuem comportamento metálico. Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura nos TRNiO_3 , onde $\text{TR} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ e Eu , revelaram que estes compostos apresentam uma transição de fase de primeira ordem do tipo metal-isolante (MI) nas temperaturas $T_{\text{MI}} = -138, -73, 127$ e 207°C , respectivamente [8, 46, 53, 54]. O aumento da T_{MI} está relacionado com o decréscimo do raio iônico da terra rara e com o grau de distorção da estrutura ideal da perovisquita. Este comportamento também depende do ângulo de ligação Ni-O-Ni. Para o LaNiO_3 , este ângulo se aproxima de 180° e não se observa nenhuma alteração no seu comportamento metálico, até temperaturas tão baixas quanto -271°C [8-10, 54].

Adicionalmente às propriedades elétricas, estes compostos apresentam propriedades magnéticas interessantes. Por exemplo, nos compostos PrNiO_3 e NdNiO_3 , os *spins* dos íons Ni^{3+} apresentam ordem magnética a baixas temperaturas, porém com uma estrutura magnética não convencional [49]. Observa-se também que este ordenamento magnético desaparece com o aumento da temperatura, exatamente na temperatura T_M .

Estudos teóricos acerca da estrutura eletrônica destes compostos sugerem a existência de uma diferença de energia típica de transferência de carga, entretanto, até hoje, há controvérsias quanto ao mecanismo responsável por esta transição de fase [8]. Isto ocorre especialmente nos compostos PrNiO_3 e NdNiO_3 , nos quais a transição de fase é acompanhada por mudanças magnéticas, eletrônicas e estruturais.

Os TRNiO_3 são óxidos estequiométricos, enquanto os $\text{TR}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ são óxidos não-estequiométricos. Os primeiros apresentam transição metal-isolante em função da temperatura. Os últimos são metálicos e apresentam propriedades similares ao sistema La-Ba-Cu-O, mas não comportamento supercondutor [56-58].

As propriedades magnéticas e elétricas dos $\text{TR}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ são influenciadas pela distribuição geométrica. As distâncias relativas das ligação TR-O e Ni-O resultam no estiramento da TR-O e compressão da Ni-O, relativos aos valores encontrados pelos óxidos individuais. As distorções estruturais são funções tanto do oxigênio não-estequiométrico (δ) quanto da temperatura (T). No entanto, ainda não está estabelecido se a falta de estequiometria está associado com a presença de vacâncias em proporções estequiométricas, isto é $(\text{TR}_2\text{Ni})_{1-x}\text{O}_4$, ou com a presença de oxigênio intersticial na rede, ou seja, $\text{TR}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. [59-60].

1.4- Referências Bibliográficas

- 1- J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- 2- M. A. Subramanian, C. C. Torardi, D. C. Johnson, J. Pannetier, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **72**, 24 (1988).
- 3- J. Jung, J. Töpfer, A. Feltz, *J. Thermal. Anal.* **36**, 1505 (1990).
- 4- M. Verelst, N. Rangavittal, C. N. R. Rao, A. Rousset, *J. Solid State Chem.* **104**, 74 (1993).
- 5- E. Ruckenstein, Y. H. Hu, *J. Catal.* **161**, 55 (1996).
- 6- Z. Zhao, X. Yang, Y. Wu, *Appl. Catal. B* **8**, 281 (1996).
- 7- J. Basco, J. García, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 10759 (1994).
- 8- M. L. Medarde, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 1679 (1997).
- 9- J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, P. Lacorre, J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **46**, 4414 (1992).
- 10- J. L. Garcia-Muñoz, M. Suaidi, M. J. Martínez-Lope, J. A. Alonso, *Phys. Rev. B* **52**, 13563 (1995).
- 11- A. Wold, *J. Chem. Educ.* **57**, 531 (1980).
- 12- C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, *Acc. Chem. Res.* **20**, 228 (1987).
- 13- C. N. R. Rao, *Mater. Sci. Eng. B* **18**, 1 (1993).
- 14- C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, *New Directions in Solid State Chemistry* (1986). Cambridge University Press, New York.
- 15- J. K. Vassilou, M. Hornsoste, R. Ziebarth, F. J. Disalvo, *J. Solid State Chem.* **81**, 208 (1989).
- 16- V. Vidyassagar, J. Gopalakrishnan, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **58**, 29 (1985).
- 17- A. Wold, B. Post, E. Banks, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4911 (1957).
- 18- M. Ionashiro, I. Giolito, *Cerâmica* **26**, 17 (1980).
- 19- I. Giolito, M. Ionashiro, *Cerâmica* **34**, 163 (1988).

- 20- W. W. Wendlandt, *Thermal Analysis*, 3rd. Ed. (1986). Wiley, New York.
- 21- M. E. Brown, D. Dollimore, A. K. Galwey, *Reactions in the Solid State*, vol. 22 (1980). Elsevier, Amsterdam.
- 22- Sesták, *Thermophysical Properties of Solids*, vol. XII, part D (1984). Elsevier, Amsterdam.
- 23- P. J. Haines, *Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems* (1995). Black Academic and Professional, Glasgow.
- 24- International Confederation for Thermal Analysis- ICTA, *J. Thermal Anal.* **4**, 343 (1972).
- 25- International Confederation for Thermal Analysis- ICTA, *J. Thermal Anal.* **6**, 241 (1974).
- 26- International Confederation for Thermal Analysis- ICTA, *J. Thermal Anal.* **8**, 197 (1975).
- 27- M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications* (1988). Chapman and Hall, London.
- 28- C. J. Keath, D. Dollimore, *An Introduction to Thermogravimetry* (1975). Heyden, London.
- 29- D. Dollimore, *Anal. Chem.* **60**, 274R (1988).
- 30- D. Dollimore, *Anal. Chem.* **62**, 44R (1990).
- 31- D. Dollimore, *Anal. Chem.* **64**, 147R (1992).
- 32- D. Dollimore, *Anal. Chem.* **66**, 17R (1994).
- 33- D. Dollimore, *Anal. Chem.* **68**, 63R (1996).
- 34- D. Dollimore, S. Lerdkanchanaporn, *Anal. Chem.* **70**, 27R (1998).
- 35- F. A. Cotton, G. Wikinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th. Ed. (1980). Wiley, New York.
- 36- T. Moller, *The Chemistry of the Lanthanides*, (1975). Pergamon Press, New York.
- 37- A. Abrão, *Química e Tecnologia das Terras Raras* (1994). Centro de Tecnologia Mineral (CETEM)/CNPq.

- 38- S. Arhland, J. Chatt, N. R. Davies, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **12**, 265 (1958).
- 39- R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533 (1963).
- 40- L. Smart, E. Moore, *Solid State Chemistry: An Introduction* (1985). Chapman and Hall, London.
- 41- R. Ward, *Progress in Inorganic Chemistry*, vol. 1 (1959). Interscience, New York.
- 42- F. S. Galasso, *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds* (1969). Pergamon, Oxford.
- 43- J. B. Goodenough, J. M. Longo, *Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskites and Perovskite-Related Compounds*, vol. 4A (1970). Landolt-Börnstein Group III.
- 44- G. Demazeau, A. Marbeuf, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **3**, 582 (1971).
- 45- P. Poix, C. R. Acad, *Crystallogr. Sec. A* **31**, 756 (1975).
- 46- P. Lacorre, J. B. Torrance, J. Pannetier, A. I. Nazzal, P. W. Wang, C. Huang, *J. Solid State Chem.* **91**, 225 (1991).
- 47- M. Medarde, A. Fontaine, J. L. García-Muñoz, J. L. Rodríguez-Carvajal, M. Santis, M. Sacchi, G. Rossi, P. Lacorre, *Phys. Rev. B* **46**, 14975 (1992).
- 48- C. N. R. Rao, *Solid State Chemistry*, vol. 4 (1995). World Scientific Series in 20th Century Chemistry.
- 49- C. N. R. Rao, G. V. Subba Rao, *Phys. Status Solidi (A)* **1**, 597 (1970).
- 50- J. B. Goodenough, *Prog. Solid State Chem.* **5**, 145 (1972).
- 51- C. N. R. Rao, *J. Indian Chem. Soc.* **51**, 979 (1974).
- 52- P. Ganguly, Om Parkash, C. N. R. Rao, *Phys. Status Solidi (A)* **36**, 339 (1976).
- 53- V. Vidyassagar, J. Gopalakrishnan, C. N. R. Rao, *Inorg. Chem.* **23**, 1206 (1984).
- 54- J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzal, E. J. Ansaldo, Ch. Niedermayer, *Phys. Rev. B* **45**, 8209 (1992).
- 55- J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, I. Rasines, *J. Solid State Chem.* **120**, 170 (1995).

-
- 56- J. Blasco, J. García, M. G. Proietti, R. L. Chaboy, *Solid State Ion.* **63**, 585 (1993).
- 57- J. B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai, R. Metzger, *J. Solid State Chem.* **81**, 208 (1989).
- 58- J. D. Axe, A. H. Moudden, D. Hohlwein, D. E. Cox, K. M. Mohanty, A. R. Moodenbaugh, Y. Xu; *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2751 (1989).
- 59- C. N. R. Rao, D. J. Buttrey, N. Otsuka, P. Ganguly, H. R. Harrison, C. J. Sandrerg, J. M. Honig, *J. Solid State Chem.* **52**, 266 (1984).
- 60- D. J. Buttrey, J. M. Homig, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **64**, 287 (1986).

Capítulo

2

Parte Experimental

Neste capítulo são apresentados os procedimentos de síntese, as técnicas e as condições experimentais utilizados na caracterização dos compostos.

São apresentadas as três rotas de síntese para a obtenção dos óxidos TR_2NiO_4 [TR = La, Eu e Y (III)] e TRNiO_3 [TR = Pr, Nd e Sm (III)].

Materiais

Métodos de Preparação

Tratamentos Térmicos

Métodos de Análises

Propriedades

Referências Bibliográficas

2- PARTE EXPERIMENTAL

2.1- Materiais

Na Tabela 2.1 estão apresentadas as substâncias empregadas como reagentes, solventes ou materiais em geral, com sua aplicação direta, procedência e grau de pureza.

Tabela 2.1: Substâncias utilizadas

REAGENTES	APLICAÇÃO DIRETA	PROCEDÊNCIA	PUREZA
Acetato de níquel	Síntese de acetatos binários	Carlo Erba	P.A. ^a
Acetato de sódio	Titulação complexométrica	Merck	P.A.
Ácido acético glacial	Preparação dos acetatos de TR ^b e titulação complexométrica	Merck	P.A.
Ácido clorídrico	Solubilização dos óxidos de TR	Merck	P.A.
Ácido cítrico	Processo sol-gel	Aldrich	99,5 %
Ácido nítrico	Teste qualitativo para cloreto	Merck	P.A.
Ácido oxálico	Teste qualitativo para TR	Ecibra	99 %
Alaranjado de ortoxilenol	Titulação complexométrica	J.G.Baker	99 %
Brometo de potássio	Pastilhas para obtenção dos espectros no infravermelho	Aldrich	99 %
Carbonato de níquel	Preparação dos hidróxidos binários	Fluka	P.A.
Cloreto de cálcio	Agente secante	Aldrich	99 %
Dimetilglioxima	Teste qualitativo para Ni ²⁺	Aldrich	99 %
EDTA ^c	Titulação complexométrica	Merck	P.A.
Etileno glicol	Processo sol-gel	Aldrich	99 %
Hidróxido de sódio	Preparação dos hidróxidos binários	Aldrich	99 %
Hidróxido de amônio	Preparação dos hidroxicarbonatos de TR	Aldrich	P.A.

continuação da tabela 2.1

REAGENTES	APLICAÇÃO DIRETA	PROCEDÊNCIA	PUREZA
Hipoclorito de sódio	Preparação dos hidróxidos binários	Synth	10-12%
Índio metálico	Calibração do DSC	Perkin-Elmer	99,99 %
Nitratos de TR (TR = Nd, Sm e Pr)	Processo sol-gel	Aldrich	P.A.
Nitrato de prata	Teste qualitativo para cloreto	Aldrich	P.A.
Nitrato de níquel	Processo sol-gel	Aldrich	99,9 %
Óxidos de TR (TR = La, Pr, Nd, Sm, Eu e Y)	Preparação dos hidroxicarbonatos; mistura de óxidos; hidróxidos binários	Sigma Chemical Company Inc.	99,9%
Óxido de níquel	Mistura de óxidos	Merck	99,99 %
Oxalato de cálcio monohidrato	Verificação dos parâmetros de massa e temperatura das termobalanças	Sintetizado	P.A.
Piridina	Titulação complexométrica	Reagen	P.A.
Uréia	Preparação dos hidroxicarbonatos de TR	Merck	P.A.
Zinco metálico	Calibração dos equipamentos de DSC e DTA	Perkin-Elmer	99,99 %

^a P.A.: para análise; ^b TR: terras raras; ^c EDTA: ácido etilenodiaminotetracético

2.2- Métodos de preparação

2.2.1- Preparação dos óxidos TR_2NiO_4

Os óxidos TR_2NiO_4 [TR = La, Eu e Y(III)] foram obtidos como produtos da decomposição térmica de acetatos binários de terras raras e níquel, os quais foram sintetizados utilizando-se o método precursor, empregando três rotas distintas: (a) mistura mecânica; (b) evaporação do solvente e (c) cristalização com acetona.

Inicialmente, foram preparados os hidroxicarbonatos de terras raras como materiais de partida, para obtenção dos respectivos acetatos de terras raras. O acetato de níquel foi obtido comercialmente (Tabela 2.1). Os detalhes referentes aos métodos de preparação estão apresentados a seguir.

2.2.2- Preparação dos hidroxicarbonatos de terras raras

Os hidroxicarbonatos de terras raras, especificamente La, Eu e Y (III), foram preparados a partir da precipitação em meio homogêneo utilizando uréia [1].

O método consistiu no tratamento de uma suspensão aquosa de 10,0 g dos respectivos óxidos de terras raras, com ácido clorídrico concentrado adicionado gota a gota até dissolução total. A solução resultante foi diluída até 800 mL e o pH mantido entre 2 e 3, quando necessário ajustou-se o pH, utilizando solução diluída de hidróxido de amônio. A solução resultante foi levada à ebulição e adicionaram-se pequenas quantidades de uréia, sempre verificando o pH. A precipitação do hidroxicarbonato iniciou-se em pH próximo de 5 e completou-se em pH igual a 7. A precipitação completa foi verificada qualitativamente, tomando-se uma alíquota do sobrenadante e tratando-a com solução diluída de ácido oxálico.

Após precipitação completa, os hidroxicarbonatos foram separados por filtração e lavados repetidamente com água deionizada, a quente, até total remoção de íons cloreto (Cl^-) adsorvidos superficialmente. A ausência de Cl^- foi verificada nas águas de lavagens e no precipitado, qualitativamente, com nitrato de prata em meio de ácido nítrico diluído. Os precipitados foram secos a vácuo, armazenados em frascos de vidro e mantidos em dessecador contendo CaCl_2 .

Entre os hidroxicarbonatos de terras raras, o de ítrio apresentou maior grau de contaminação por Cl^- , não sendo possível eliminá-lo mesmo após inúmeras lavagens. Dessa forma, uma nova rota de preparação foi estabelecida, com o objetivo de diminuir o grau de contaminação.

O óxido de ítrio foi solubilizado com ácido clorídrico, nas mesmas condições anteriores, porém eliminou-se o excesso de ácido por sucessivas evaporações, antes de elevar o volume da solução a 800 mL. Por meio de uma bureta foram adicionados volumes sucessivos de 2 mL de uma solução de uréia $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, em intervalos de tempo de 10 min, sob agitação e temperatura controlada a 80°C , sempre verificando o pH. O término da reação ocorreu em pH 7. Após verificação da precipitação completa, a suspensão foi submetida a banhos de ultra-som [2], em intervalos de duas horas consecutivas, num total de oito horas por dia e filtrada a vácuo, utilizando-se cadinhos de placa porosa de vidro sinterizado (malha 3). O precipitado apresentou-se finamente dividido e foi lavado com água deionizada a quente, até remoção total de íons cloretos. Em seguida, foi seco a vácuo, armazenado em frasco de vidro e mantido em dessecador contendo CaCl_2 .

2.2.3- Preparação dos acetatos de terras raras

Os acetatos de terras raras, especificamente La, Eu e Y (III), foram preparados pela dissolução dos respectivos hidroxicarbonatos, com ácido acético glacial, em proporções estequiométricas.

O método consistiu no tratamento de uma suspensão do hidroxicarbonato de terra rara, em quantidade necessária para formação de *ca.* 5,0 g do respectivo acetato. Adicionou-se ácido acético glacial, lentamente, sob agitação e aquecimento, observando-se o desprendimento de CO_2 . Após dissolução completa, adicionou-se uma pequena quantidade de hidroxicarbonato, com o objetivo de garantir um pequeno excesso do mesmo e a ausência de ácido acético livre. O pH final foi igual a 5. Filtrou-se a solução para eliminar o excesso de hidroxicarbonato e lavou-se o resíduo com pequenos volumes de água deionizada. O filtrado foi evaporado em banho-maria até a obtenção de um sólido cristalino. Os cristais obtidos foram dissolvidos em água deionizada e recristalizados por da água, secos a vácuo, armazenados em frascos de vidro e mantidos em dessecador contendo CaCl_2 .

2.2.4- Preparação dos acetatos binários de terras raras e níquel

A preparação dos acetatos binários foi realizada por meio de três rotas distintas: (a) mistura mecânica de acetatos de terras raras e níquel; (b) evaporação do solvente (água) e (c) cristalização por acetona.

Os detalhes referentes aos métodos de síntese estão descritos a seguir e foram resumidos no Fluxograma 1.

2.2.4.1- Mistura mecânica (M. M.)

Os acetatos de terras raras [La, Eu e Y (III)] e níquel (II) foram misturados mecanicamente na proporção molar 1:1, utilizando-se um almofariz de ágata. A mistura resultante dos constituintes foi armazenada em frascos de vidro e mantidos em dessecador contendo CaCl_2 .

2.2.4.2- Evaporação do solvente (E. S.)

Soluções aquosas dos acetatos de terras raras [La, Eu e Y (III)] e níquel (II), na proporção molar 1:1, foram misturadas sob agitação e aquecimento moderado (70°C). A solução resultante, com pH igual 7, foi aquecida quase à secura e a cristalização finalizada evaporando-se lentamente a água, em banho-maria. Os cristais obtidos foram dissolvidos em água deionizada e novamente cristalizados por evaporação do solvente, secos a vácuo, armazenados em frascos de vidro e mantidos em dessecador contendo CaCl_2 .

2.2.4.3- Cristalização com acetona (C. A.)

Soluções aquosas dos acetatos de terras raras [La, Eu e Y (III)] e níquel (II), na proporção molar 1:1, foram misturadas sob agitação e aquecimento moderado (70°C). À solução resultante, com pH igual a 7, adicionou-se acetona para promover a cristalização. Os cristais formados foram filtrados a vácuo e lavados com pequenos volumes de acetona. As águas de lavagens foram tratadas com solução diluída de ácido

oxálico e dimetilglioxima, para confirmar se a cristalização foi total para os íons TR^{3+} e Ni^{2+} , respectivamente. Os cristais foram secos a vácuo, armazenados em frascos de vidro e mantidos em dessecador contendo CaCl_2 .

2.2.5- Preparação dos óxidos TRNiO_3

Os óxidos TRNiO_3 [TR = Pr, Nd e Sm (III)] foram obtidos por três métodos diferentes: (1) mistura de óxidos de terras raras e de níquel; (2) precipitação simultânea de hidróxidos de TR^{3+} e Ni^{3+} e (3) processo sol-gel. Os detalhes referentes aos métodos estão descritos a seguir e resumidos no Fluxograma 2.

2.2.5.1- Mistura de óxidos (M. O.)

As amostras de TRNiO_3 [TR = Pr, Nd e Sm (III)] foram preparadas por mistura mecânica dos respectivos óxidos de terras raras (TR_2O_3) e níquel (NiO). Após pesagem dos óxidos em proporções estequiométricas, os mesmos foram misturados utilizando um almofariz de ágata, até obter-se uma mistura visualmente homogênea. Em seguida, as misturas foram submetidas a moagem utilizando um moinho de bolas, em intervalos de tempo de duas horas. O material obtido foi inicialmente submetido a tratamentos térmicos em fluxo de ar sintético, por 24 h a 500°C , com interrupções para moagens intermediárias por duas horas. Ao final deste processo, as amostras apresentaram colorações desde o verde claro ao marrom, dependendo da terra rara envolvida. Em seguida foram armazenadas em frascos de vidro e mantidas em dessecador contendo CaCl_2 .

2.2.5.2- Precipitação simultânea de hidróxidos (H. I.)

Os hidróxidos binários de terras raras [Pr, Nd e Sm (III)] e níquel foram preparados misturando-se quantidades estequiométricas dos óxidos de terras raras (TR_2O_3) e carbonato de níquel (NiCO_3). A esta mistura adicionou-se ácido clorídrico concentrado gota a gota, até dissolução completa. À solução clorídrica foi adicionada simultaneamente uma mistura de soluções de hipoclorito de sódio (10%) e hidróxido de

sódio ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), gota a gota em excesso, até pH igual a 12. Nestas condições acredita-se que dois processos ocorram simultaneamente: (1) oxidação do Ni^{2+} a Ni^{3+} e (2) precipitação simultânea de hidróxidos metálicos de TR^{3+} e Ni^{3+} .

Para o sistema envolvendo o praseodímio, adotou-se o seguinte procedimento. Pesou-se, separadamente, as quantidades estequiométricas de Pr_6O_{11} e NiCO_3 . Fez-se suspensões aquosas e adicionou-se ácido clorídrico concentrado gota a gota até dissolução total. Para a solução clorídrica de níquel, adicionou-se hipoclorito de sódio (10%) lentamente, gota a gota, para promover a oxidação de Ni^{2+} a Ni^{3+} . Para a solução clorídrica de praseodímio, adicionou-se peróxido de hidrogênio (30%) gota a gota em excesso, para reduzir Pr^{4+} a Pr^{3+} . Em seguida misturou-se as duas soluções de Ni^{3+} e Pr^{3+} , e adicionou-se solução de hidróxido de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, lentamente sob agitação e aquecimento, até pH igual a 12. Os precipitados formados de coloração preta, apresentaram-se finamente dividido. Estes foram separados por filtração à vácuo, lavados exaustivamente com água deionizada a quente até remoção total de íons cloreto (teste qualitativo com nitrato de prata em meio de ácido nítrico diluído). Em seguida foram submetidos a secagem a vácuo, armazenados em frascos de vidro e mantidos em dessecador contendo CaCl_2 .

2.2.5.3- Processo sol-gel (S. G.)

Os materiais iniciais utilizados foram os nitratos de terras raras, $\text{TR}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{TR} = \text{Pr, Nd e Sm (III)}$) e de níquel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Estes materiais foram misturados em quantidades estequiométricas e dissolvidos em 200 mL de água destilada. Adicionou-se ácido cítrico, para promover a formação de citratos metálicos, e em seguida etileno glicol em excesso. A solução de coloração verde foi submetida a aquecimento e agitação magnética por duas horas. Durante esta etapa várias reações ocorrem: decomposição dos nitratos com liberação de gases nitrosos; condensação e polimerização da solução e finalmente a formação do gel. Em seguida, o gel obtido foi transferido para um cadinho de alumina e levado ao forno a 300°C . Nestas condições, o material foi desidratado adquirindo coloração marrom, e submetido a outro tratamento térmico a 500°C sob atmosfera de ar. Em seguida foi armazenado em frascos de vidro e mantidos em dessecador contendo CaCl_2 .

Fluxograma 1: Etapas de preparação dos óxidos TR_2NiO_4 (TR = La, Eu e Y)

Fluxograma 2: Etapas de preparação para obtenção dos óxidos TRNiO_3 (TR = Nd, Sm e Pr)

2.3- Tratamentos térmicos

Os materiais precursores foram inicialmente tratados termicamente em uma mufla, sob atmosfera de ar, em temperaturas de 300 e 500°C, para calcinação primária. Em seguida, as amostras foram submetidas a diversos tratamentos térmicos, em temperaturas de $650 \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ e pressões de até 70 atm de oxigênio. Estes tratamentos foram efetuados em intervalos de tempo de 48 h, utilizando razões de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Utilizou-se um forno resistivo tubular Lindberg, equipado com controlador - programador de temperatura. No forno foi instalado um tubo metálico Inconel 600, que possibilitou realizar os tratamentos térmicos em altas temperaturas e sob pressões de oxigênio relativamente elevadas (Figura 2.1).

Figura 2.1: (a) Arranjo experimental construído com o tubo metálico aço de Inconel 600 acondicionado no interior da zona quente do forno Lindeberg; (b) Sistema de vedação da flange usando um anel de cobre.

2.4- Métodos de análise

2.4.1- Análise elementar

2.4.1.1- Determinação quantitativa de carbono e hidrogênio

O teor de carbono e hidrogênio foi determinado no Laboratório da Central Analítica do IQ-USP, utilizando o equipamento Elemental Analyser 2400 CHN (Perkin-Elmer).

2.4.1.2- Determinação quantitativa dos íons terras raras

O teor dos íons terras raras dos acetatos simples foi determinado por complexometria, utilizando-se solução de EDTA como agente complexante $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, em meio tamponado com solução de ácido acético/acetato de sódio ($\text{pH} = 5,8$), uma gota de piridina e indicador alaranjado de ortoxilenol, segundo método sugerido por Korbl e Pribil [3], Kinnunen e Wennerstrand [4] e estudado por Lyle e Rahman [5].

Os teores destes elementos também foram determinados por termogravimetria (TG). Baseando-se nos cálculos de perda de massa, pode-se determinar a estequiometria dos acetatos, uma vez que o produto final da decomposição térmica são os respectivos óxidos.

O teor dos íons terras raras e níquel nos sistemas binários e óxidos foi determinado por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-AES), utilizando o espectrômetro modelo Spectral Flame Modula.

Para os sistemas binários de acetatos de La:Ni e Eu:Ni, os teores dos metais também foram determinados por termogravimetria.

2.4.1.3- Determinação quantitativa do teor de água

O grau de hidratação nos hidroxicarbonatos, acetatos de terras raras e acetatos binários, foi determinado por termogravimetria, no intervalo aproximado de 25 a 200°C. Esta técnica mostra-se adequada no estudo dos processos de desidratação, uma vez que as curvas TG registram as variações de massa correspondentes a esses processos continuamente.

2.4.2- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho para os acetatos simples e binários foram registrados na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e amostras diluídas em KBr na forma de pastilhas.

Os espectros foram obtidos no Laboratório da Central Analítica do IQ-USP, utilizando-se o espectrofotômetro modelo FTIR 510 (Nicolet).

2.4.3- Difração de raios X (XRD)

Os acetatos simples e binários, precursores obtidos por mistura de óxidos, hidróxidos binários, sol-gel e todos os produtos de calcinação foram caracterizados por difração de raios X (método do pó).

Os difratogramas de raios X foram obtidos no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP, utilizando o difratômetro equipado com monocromador e filtro de Ni, de marca Philips PW-1710, nas seguintes condições: radiação de $\text{CuK}\alpha$, $\text{K}\alpha_1 = 1,54050 \text{ \AA}$ e $\text{K}\alpha_2 = 1,54439 \text{ \AA}$; intervalo de $2,5 < 2\theta < 80^\circ$; passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de exposição de até 10 s.

As amostras na forma de pó foram fixadas com cola ou graxa de silicone em um porta amostra de vidro. Este possui uma cavidade rasa na superfície, a qual foi preenchida com a cola e a amostra pulverizada.

A análise dos resultados de difração de raios X foi realizada a partir de comparações com as fichas do banco de dados, correspondentes a cada composto [6].

2.4.4- Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Os óxidos TRNiO_3 [TR = Pr, Nd e Sm (III)] obtidos por mistura de óxidos, precipitação de hidróxidos binários e processo sol-gel, foram caracterizados por observações em microscópio de varredura.

As micrografias foram obtidas no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP, utilizando o equipamento Leica Cambrige modelo S-440, com potência de 20 kV e distância de trabalho de 10 mm.

As amostras foram coladas em um porta amostra metálico com fita adesiva de carbono e recobertas com um filme fino de ouro de 25 Å de espessura. Este filme foi crescido através de volatilização utilizando o equipamento Bal-Tec modelo SCD-050 (Sputter Coated), no vácuo de 2×10^{-2} torr e tempo de recobrimento de 120 s. O sistema foi preso a um outro porta amostra de geometria circular que comporta até oito amostras. Nestas observações, as regiões das amostras foram fotografadas utilizando-se aumentos de 300 a 2400 vezes.

2.4.5- Resistividade elétrica

Os óxidos TRNiO_3 [TR = Pr, Nd e Sm (III)] obtidos por mistura de óxidos, precipitação de hidróxidos binários e processo sol-gel, foram caracterizados por medidas de resistividade elétrica em função da temperatura $\rho(T)$ utilizando o método de quatro pontas *dc* (4dc).

As amostras foram submetidas a 650°C e pressão de 50 atm de oxigênio para adquirir resistência mecânica. Em seguida, foram cortadas em pequenos paralelepípedos regulares de volume conhecido. Nestes foram afixados, paralelamente, quatro fios de cobre, utilizando-se uma resina com prata finamente dividida.

As medidas foram obtidas utilizando um arranjo experimental montado no Laboratório de Física de Materiais do IF-USP (Figura 2.2). Este sistema consiste de um frasco de aço inox, dentro do qual a amostra é inserida juntamente com o termômetro de platina. Esta configuração na presença de líquidos criogênicos, permite que a temperatura do sistema varie de -156 a 177°C.

Para a determinação de R e T foram utilizados duas fontes de corrente Keithley, modelos 220 e 224, um nanovoltímetro Keithley modelo 182 e um multímetro digital Keithley modelo 196. Foi montado um sistema de aquisição de dados através de um microcomputador com interface GPIB, que registra as variações de potencial referentes à amostra e ao termômetro com a variação da temperatura.

As medidas foram obtidas utilizando correntes descontínuas de excitação (I_{ex}), variando de 0,1 a 10 mA para as amostras e 0,1 mA para o termômetro. Introduzindo nitrogênio líquido no frasco de aço inox, o sistema é resfriado a -156°C. Nestas condições, inicia-se a obtenção dos dados, variando-se a diferença de potencial da amostra (V_A) e do termômetro (V_T) com a variação da temperatura (através da evaporação do nitrogênio líquido ou do aquecimento via resistor, presente no suporte da amostra). Para medidas de $R(T)$ acima da temperatura ambiente, a amostra e o termômetro foram retirados do frasco de aço inox, sofrendo aquecimento. Neste caso o sistema pode atingir temperaturas de até 177°C.

A partir destes dados obtém-se a variação da resistência elétrica $R(T)$ das amostras como função da temperatura, usando a Lei de Ohm:

$$V(T) = R(T)I \quad (2.1)$$

$$R(T) = V(T)/I \quad (2.2)$$

Conhecida a geometria da amostra, calcula-se a resistividade elétrica $\rho(T)$:

$$\rho(T) = R(T)A/l \quad (2.3)$$

Onde, A é a seção transversal da amostra sujeita a corrente de excitação I e l é o comprimento da amostra onde se extrai a diferença de potencial.

Figura 2.2: Arranjo experimental montado no laboratório para medidas de $\rho(T)$ mostrando a configuração do porta amostra.

2.4.6- Análise térmica

2.4.6.1- Termogravimetria/Termogravimetria derivada (TG/DTG)

As curvas TG/DTG foram obtidas no Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito do IQ-USP, utilizando uma termobalança modelo TGA-50 (Shimadzu), de 25 a 900°C, sob atmosferas dinâmicas de ar e nitrogênio, com vazão de 50 mL min⁻¹, massa de amostra de aproximadamente 5 mg, cadinho de platina e razão de aquecimento de 10°C min⁻¹.

As curvas DTG foram obtidas calculando-se a derivada primeira das curvas TG.

A termobalança foi periodicamente calibrada em massa (padrão de 100 mg), de acordo com as especificações do fabricante [7].

A calibração foi confirmada utilizando-se uma amostra padrão de CaC₂O₄.H₂O, que apresenta três etapas de perdas de massa em intervalos de temperatura bem definidos [8].

2.4.6.2- Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas no Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito do IQ-USP, utilizando os equipamentos modelo DSC-50 do sistema TA 4000 (Mettler) ou DSC-50 da (Shimadzu), nas seguintes condições:

- (a) De 25 a 600°C, atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min⁻¹), massa de amostra de aproximadamente 2 mg, cápsula de alumínio aberta e/ou fechada, e razão de aquecimento de 10°C min⁻¹;
- (b) De -100 a 25°C, atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min⁻¹), massa de amostra de aproximadamente 20 mg, cápsula de alumínio fechada e razões de aquecimento e resfriamento de 10°C min⁻¹. Para estas medidas utilizou-se o sistema LTC-50 (shimadzu), que permite operar em intervalos de temperaturas mais baixos (-150 a 300°C);
- (c) De 25 a 200°C, atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min⁻¹), massa de amostra de aproximadamente 20 mg, cápsula de alumínio fechada e razões de aquecimento e resfriamento de 10°C min⁻¹.

Ambos os equipamentos foram calibrados, periodicamente, utilizando-se índio metálico de pureza 99,99%, o qual apresenta temperatura de fusão (T_f) em 156,6°C e valor de entalpia de fusão (ΔH_f) igual a 28,45 J g⁻¹. O procedimento utilizado foi o recomendado pelos fabricantes [9, 10].

2.4.6.3- Análise térmica diferencial (DTA)

As curvas DTA para os acetatos simples e binários foram obtidas no Laboratório de Geologia Geral do IG-USP, utilizando o sistema SDT 2960 (TA Instruments), nas seguintes condições: de 25 a 1350°C, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min⁻¹), massas de amostra e referência (α -Al₂O₃ altamente sinterizada) de aproximadamente 20 mg, cadinhos de cerâmica e razão de aquecimento de 10°C min⁻¹.

O equipamento foi calibrado, periodicamente, utilizando-se índio e zinco metálicos de pureza 99,99%, que apresentam temperatura de fusão em 156,6 e 419,7°C, respectivamente. O procedimento utilizado foi o recomendado pelo fabricante [11].

2.4.6.4- Termogravimetria/análise térmica diferencial - cromatografia gasosa/espectrometria de massa (TG/DTA-GC/MS)

A análise dos produtos voláteis libertados na decomposição térmica do acetato de níquel tetraidratado, foi executada no Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito do IQ-USP, utilizando o equipamento DTG-GC/MS (Shimadzu). Este equipamento corresponde ao sistema simultâneo de TG/DTA (modelo DTG-50H) acoplado ao sistema de cromatografia a gás (modelo GC-14B) e espectrometria de massa (modelo QP-5000). A Figura 2.3 mostra a configuração geral deste sistema. Nesta análise utilizou-se as seguintes condições experimentais:

- (a) TG/DTA: de 25 a 900°C, atmosfera dinâmica de He (50 mL min⁻¹), massas de amostra e referência de aproximadamente 0,3 mg, cadinhos de alumina e razão de aquecimento de 40°C min⁻¹;
- (b) GC/MS: de 80°C (mantida por 2 min) a 250°C (mantida por 10 min), vazão de He (50 mL min⁻¹), coluna cromatográfica empacotada, contendo como fase estacionária o adsorvente tipo Tenax TA (60/80 mesh), razão de aquecimento de 40°C min⁻¹ e relação massa/carga de 20 a 200.

Figura 2.3: Representação esquemática do sistema TG/DTA-GC/MS

2.5- PROPRIEDADES: Teste Catalítico

A atividade catalítica de uma amostra de La_2NiO_4 foi avaliada por meio de reação modelo, de desidratação e/ou desidrogenação do isopropanol.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Catálise do Departamento de Química da UFRN, utilizando um microrreator catalítico de pulso (Figura 2.5). As condições experimentais foram: massa de amostra de 25,0 mg; vapor de isopropanol carregado por um fluxo de nitrogênio; velocidade espacial (WHSV) de $2,5 \text{ h}^{-1}$; temperatura de 300°C e tempo de reação de 5, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 min.

A taxa de formação dos produtos foi monitorada utilizando um fluxímetro de bolhas. As concentrações dos produtos foram determinadas por cromatografia a gás, utilizando o cromatógrafo modelo CG-25, com detector de condutividade térmica, empregando-se uma coluna empacotada utilizando fase estacionária, Carbowax 10% suportada em Chromossorb P, utilizando nitrogênio como gás de arraste (30 mL min^{-1}).

Figura 2.4: Esquema do microrreator catalítico de pulso acoplado a um cromatógrafo a gás.

2.6- Referências bibliográficas

- 1- J. M. Luiz, "Hidroxicarbonatos de terras raras: estudo termoanalítico de sistemas simples e binários". *Tese de Doutorado* - Instituto de Química - USP, 1995.
- 2- N. Purdie, M. M. Farrow, *Coord. Chem. Rev.* **11**, 189 (1973).
- 3- J. Korbl, R. Pribil, *Chemist Analyst* **45**, 102 (1956).
- 4- J. Kinnunen, B. Wennerstrand, *Chemist Analyst* **46**, 92 (1957).
- 5- S. L. Lyle, M. M. Rahman, *Talanta* **10**, 1177 (1963).
- 6- Powder Diffraction File of the Joint Committee on Powder Diffraction Data (International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1996).
- 7- Shimadzu Corporation, Thermogravimetric Analyser TGA-50, *Manual de Instruções*.
- 8- W. W. Wendlandt, *Thermal Analysis*, 3rd edition (1985). Wiley, New York.
- 9- Mettler TA 4000 System - DSC 50, *Manual de Instruções*.
- 10- Shimadzu Corporation, Differential Scanning Calorimetry - DSC 50, *Manual de Instruções*.
- 11- TA Instruments - STD 2960, *Manual de Instruções*.

Capítulo

3

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados juntamente com as discussões pertinentes, com o objetivo de tornar o trabalho mais inteligível e sequenciado. Ele foi dividido em duas partes: (i) resultados para a obtenção dos óxidos TR_2NiO_4 [TR = La, Eu e Y (III)] e (ii) resultados para a obtenção dos óxidos TRNiO_3 [TR = Pr, Nd e Sm (III)].

Parte 1

- Hidroxicarbonatos de terras raras
- Acetatos de terras raras
- Acetato de níquel
- Acetatos binários

Parte 2

- Sistema Nd:Ni
- Sistema Sm:Ni
- Sistema Pr:Ni

Referências Bibliográficas

PARTE 1

3.1- Hidroxicarbonatos de terras raras

Vários estudos sobre a caracterização dos hidroxicarbonatos de terras raras, $\text{TROHCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, foram realizados por técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios X e análise térmica [1-7]. No presente trabalho, os $\text{TROHCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [TR = La, Eu e Y (III)] foram preparados para serem usados como precursores dos respectivos acetatos. A caracterização foi realizada apenas por termogravimetria, com os objetivos de determinar o grau de hidratação e estudar a estabilidade térmica.

Baseando-se nos cálculos de variação de massa observados nas curvas TG/DTG, foi possível determinar a estequiometria dos hidroxicarbonatos de terras raras (Tabela 3.1), uma vez que os produtos finais da decomposição térmica são os respectivos óxidos. As pequenas diferenças observadas, maior para o composto de ítrio, podem ser atribuídas a diversos fatores, tais como acidez do íon terra rara, granulometria da amostra, umidade relativa, e ainda pode ocorrer a formação de hidroxicarbonatos em que a relação estequiométrica entre os íons OH^- e CO_3^{2-} seja diferente de 1:1 [7].

Tabela 3.1: Dados percentuais referentes aos intermediários sólidos formados na decomposição térmica dos hidroxicarbonatos de terras raras

$\text{TROHCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	TROHCO_3		$\text{TR}_2\text{O}_2\text{CO}_3$		TR_2O_3	
	% calc.	% exp.	% calc.	% exp.	% calc.	% exp.
LaOHCO_3	-	-	85,12	84,7	75,61	75,0
EuOHCO_3	-	-	86,46	86,0	76,85	77,1
$\text{YOHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	90,21	89,5	n. o.	n. o.	61,38	61,0

TR: terras raras; calc.: calculada; exp.: experimental; n. o.: não observado

A Figura 3.1 apresenta as curvas TG/DTG do LaOHCO_3 . Este sal foi obtido anidro e apresentou-se termicamente estável até 420°C. A decomposição térmica ocorreu em duas etapas bem definidas, com temperaturas de pico na curva DTG em 481 e 698°C, para formar o $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e o produto final La_2O_3 , respectivamente.

Figura 3.1: Curvas TG/DTG do LaOHCO₃ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, cadinho de platina e massa da amostra de 5,648 mg.

A Figura 3.2 apresenta as curvas TG/DTG do EuOHCO₃. Este sal, similarmente ao LaOHCO₃, foi obtido anidro e apresentou-se termicamente estável até 420°C. Observou-se que a decomposição ocorreu em três etapas, com temperaturas de picos na curva DTG em 508, 605 e 672°C, formando Eu₂O₂CO₃ em 540°C e Eu₂O₃ a partir de 700°C.

A Figura 3.3 apresenta o processo de decomposição térmica do YOHCO₃.H₂O. As curvas TG/DTG evidenciaram uma perda de massa entre 25 e 200°C, relativa à desidratação do sal. O YOHCO₃ apresentou baixa estabilidade térmica, decompondo-se gradativamente até 600°C, quando a decomposição térmica tornou-se mais rápida. Não foi possível observar por TG/DTG a formação do intermediário Y₂O₂CO₃, pois a estabilidade térmica dos dioxicarbonatos de terras raras decresce, à medida que diminui o raio do íon terra rara (TR³⁺). A partir de 840°C, os cálculos de variação de massa sugeriram a formação de Y₂O₃. Estes resultados foram confirmados por XRD. Na Figura 3.4 a, b, c estão apresentados os difratogramas de raios X, relativos aos intermediários sólidos, da decomposição térmica dos hidroxicarbonatos isolados em 500°C. Os resultados confirmaram a formação dos compostos La₂O₂CO₃, Eu₂O₂CO₃ e, provavelmente, Y₂O₂CO₃, respectivamente [8].

Figura 3.2: Curvas TG/DTG do EuOHCO₃ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, cadinho de platina e massa da amostra de 5,403 mg.

Figura 3.3: Curvas TG/DTG do YOHCO₃.H₂O obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, cadinho de platina e massa da amostra de 5,932 mg.

Figura 3.4: Difratogramas de raios X (método do pó) para os intermediários da decomposição térmica isolados em 550°C , sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e cadinho de platina dos compostos: (a) LaOHCO_3 ; (b) EuOHCO_3 ; (c) $\text{YOHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3.2- Acetatos de terras raras

Na literatura existem vários estudos envolvendo, síntese, propriedades físico-químicas e estrutura dos acetatos de terras raras [9-23], assim como estudos sobre o comportamento térmico que utilizam as técnicas de análise térmica, TG/DTG, DTA e DSC [14, 22, 24-26]. No entanto, a caracterização e o estudo termoanalítico dos acetatos de terras raras, $\text{TR}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [TR = La, Eu e Y (III)], e acetato de níquel, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, tornaram-se fundamentais neste trabalho, pois possibilitaram uma melhor interpretação dos dados relativos aos sistemas binários.

3.2.1- Análise elementar

Os acetatos de terras raras, $\text{TR}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [TR = La, Eu e Y (III)], foram obtidos como sais hidratados. Os resultados de análise elementar (C, H, TR) revelaram a estequiometria dos sais e estão apresentados na Tabela 3.2. Os teores de terras raras foram obtidos a partir da complexometria com EDTA e das curvas TG/DTG.

Tabela 3.2: Resultados de análise elementar para os acetatos de terras raras

COMPOSTO	% CALCULADA			% EXPERIMENTAL			
	C	H	TR	C	H	TR ^a	TR ^b
$\text{La}(\text{Ac})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	21,00	3,53	40,49	20,6	3,5	39,5	40,3
$\text{Eu}(\text{Ac})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	17,96	4,27	37,88	17,9	4,2	38,5	38,0
$\text{Y}(\text{Ac})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	21,31	5,07	26,30	21,3	5,0	26,1	25,8

TR: terra rara; Ac: íon acetato (CH_3COO^-); x: grau de hidratação; ^a obtido por complexometria; ^b obtido por TG/DTG (valor médio).

3.2.2- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

O íon acetato livre tem simetria C_{2v} e apresenta 15 modos fundamentais ativos no infravermelho, dos quais os modos assimétricos (as.) e simétricos (s.) do grupo carboxila (COO^-) tem sido empregados para estudos estruturais.

No estado sólido, os acetatos metálicos têm sido estudados por difração de raios X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho, mostrando que o grupo acetato pode agir como ânion não coordenado (iônico), ligante monodentado, bidentado quelato (formando um anel de quatro membros) ou ponte entre dois átomos metálicos (com possibilidade de formar ligação metal-metal) e como ligante polimérico (Figura 3.5).

Figura 3.5: Representação das formas de coordenação do ânion acetato.

Nakamoto discute o uso da diferença entre as frequências de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxila ($\Delta\nu = \nu_{\text{as.}} - \nu_{\text{s.}}$), para determinar o tipo de ligação presente no acetato metálico [23].

A aplicação desta correlação para a identificação do modo de coordenação, nos acetatos metálicos tem sido muito discutida [12, 14, 17]. Três fatores têm sido sugeridos serem fundamentais na determinação dos valores delta para os acetatos no estado sólido, são a polaridade da ligação metal-oxigênio, o tamanho do cátion e o ângulo da ligação O-C-O [12, 19].

Em 1980, Deacon e Phillips [20] estudaram cerca de setenta complexos de acetatos metálicos, dos quais eram conhecidos os dados de infravermelho e raios X, necessários para avaliar os valores de $\Delta\nu$, na determinação da natureza da coordenação do acetato. Eles concluíram que valores de $\Delta\nu$ substancialmente maiores do que o valor iônico ($\Delta\nu = 164 \text{ cm}^{-1}$) indicavam coordenação monodentada para o acetato, enquanto que valores delta significativamente menores do que o valor iônico, indicavam coordenação bidentada ou polimérica, embora o inverso não seja verdadeiro. Isto sugere que a correlação básica somente pode ser válida sob condições especiais e a relação entre a coordenação do grupo acetato e as frequências do grupo carboxilato podem não ser facilmente explicadas.

Estudos anteriores sugeriram para os acetatos de terras raras leves (La-Eu) o modo de coordenação bidentado, onde os valores de $\Delta\nu$ observados eram significativamente menores que o valor iônico, enquanto coordenação monodentada foi sugerida para os acetatos de terras raras pesados (Dy-Lu e Y), os quais exibiram valores de $\Delta\nu$ muito maiores que o valor iônico [16]. Em adição, Karraker [18] sugeriu que o desdobramento da banda ν_s da carboxila era indicativo de diferentes modos de coordenação do grupo acetato.

Neste estudo, os espectros IR dos acetatos de terras raras foram obtidos com o objetivo de estudar a natureza da ligação metal-acetato e auxiliar na caracterização dos sistemas binários. Na Tabela 3.3 estão apresentadas as frequências de absorção e as atribuições das bandas dos espectros IR, que foram designadas de acordo com Karraker [18].

A Figura 3.6 apresenta os espectros IR dos acetatos de terras raras. As principais diferenças observadas foram as seguintes:

- (a) As vibrações de deformação de ângulo das moléculas de água coordenada ($\delta \text{ OH}$) apareceram em 1683 cm^{-1} para o acetato de lantânio e em 1678 e 1680 cm^{-1} para os

acetatos de európio e ítrio (média dos valores). Estas absorções evidenciam que os sais foram obtidos hidratados;

- (b) As vibrações de $\nu_{as.} (COO^-)$ e $\nu_{s.} (COO^-)$ ocorreram, respectivamente, em 1563 e 1451-1428 cm^{-1} para o acetato de lantânio; em 1544 e 1456 cm^{-1} para o acetato de európio; em 1550 e 1459 cm^{-1} para o acetato de ítrio;
- (c) As vibrações $\rho (CH_3)$ foram observadas em 1054 e 1018 cm^{-1} para o acetato de lantânio; em 1051 e 1022 cm^{-1} para os acetatos de európio e ítrio.

Tabela 3.3: Atribuição das bandas de absorção dos espectros IR dos acetatos de terras raras (número de onda, cm^{-1}) *

ATRIBUIÇÃO	La(Ac) ₃ .1,5H ₂ O	Eu(Ac) ₃ .4H ₂ O	Y(Ac) ₃ .4H ₂ O
$\nu (O-H)$	3323 (m)	3330 (mF)	3312 (mF)
$\nu_{as.} (C-H)$	3011 (o)	3050 (o)	3040 (o)
$\nu_{s.} (C-H)$	2940 (o)	2944 (o)	2944 (o)
$\delta (OH)$	1683 (f)	1695(m) 1661(m)	1698 (m) 1662 (m)
$\nu_{as.} (COO^-)$	1563 (f)	1544(mF)	1550 (mF)
$\nu_{s.} (COO^-)$	1451 (mF) 1428 (mF)	1456(mF)	1459 (mF)
$\delta_{as.} (CH_3)$	1407 (F)	1418(mF)	1418 (F)
$\delta_{s.} (CH_3)$	1351 (o) 1337 (m)	1354(m)	1354 (m)
$\rho (CH_3)$	1054 (f) 1018 (f)	1051(f) 1022(m)	1052 (m) 1023 (m)
$\nu (C-C)$	944 (f)	961 (f) 940(m)	967 (f) 945 (m)
$\delta (COO^-)$	669(f)	737(F) 682(F)	742 (F) 686 (F)
$\rho (COO^-)$ <i>fora do plano</i>	613 (f)	610 (m)	611 (m)
$\pi (COO^-)$ <i>no plano</i>	540 (mf) 470(mf)	470(f)	470(mf)

* Nomenclatura das bandas segundo Nakamoto [23]; Ac: íon acetato (CH_3COO^-); mf: muito fraca (100-85 %); f: fraca (85-60 %); m: média (60-30 %); F: forte (30-10 %); mF: muito forte (10-0 %); o: ombro

Figura 3.6: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos: (a) La(CH₃COO)₃·1,5H₂O; (b) Eu(CH₃COO)₃·4H₂O; (c) Y(CH₃COO)₃·4H₂O.

Observou-se que os valores de $\Delta\nu$ para os acetatos de európio e ítrio tetraidratado foram de 87 e 91 cm^{-1} , respectivamente, indicando coordenação bidentada. Para o acetato de lantânio hidratado, o aparecimento de um desdobramento de ν_s da carboxila, indicou a presença de dois modos de coordenação. Os valores de $\Delta\nu$ foram de 111 e 135 cm^{-1} , indicando coordenação bidentada e polimérica, respectivamente.

3.2.3- Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica fundamental na caracterização de materiais.

De forma geral, as etapas para a caracterização de um composto são: (i) determinar as principais posições angulares (2θ), as distâncias interplanares (d) e as intensidades relativas (I/I_0) dos picos observados nos difratogramas de raios X; (ii) selecionar as linhas mais intensas e (iii) comparar estes valores com difratogramas ou fichas padrões de um banco de dados. A coincidência dos valores conduz à possível identificação do composto. No entanto, podem aparecer linhas estranhas que podem ser atribuídas a impurezas ou a linhas do próprio composto que, neste caso, não constam na ficha padrão. Essa análise deve ser realizada cuidadosamente, pois, muitas vezes a identificação não é trivial.

A partir desta análise é possível determinar os dados cristalográficos, isto é, sistema cristalino, grupo espacial e índices de Miller de um composto conhecido.

Neste estudo foi utilizado o método do pó, com o objetivo de caracterizar os $\text{TR}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [TR = La, Eu e Y (III)], intermediários e produtos sólidos da decomposição térmica, por meio de comparações com fichas padrões do banco de dados JCPDS [8].

A análise dos dados permitiu identificar o sistema triclinico para os três acetatos, grupo espacial $P_1 (2)$ para $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ e $P_1 (1)$ para $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [27, 28]. As comparações com as fichas padrões estão apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Dados parciais de difração de raios X para os acetatos de terras raras

La(CH ₃ COO) ₃ .1,5H ₂ O				Eu(CH ₃ COO) ₃ .4H ₂ O				Y(CH ₃ COO) ₃ .4H ₂ O			
Experimental		Padrão (26-0810)		Experimental		Padrão (26-0617)		Experimental		Padrão (43-0661)	
2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	h k l	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	h k l	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	h k l
9,0	9,82	100	0 1 0	9,6	9,21	100	0 0 1	9,6	9,16	100	0 0 1
11,2	7,85	5	$\bar{2}$ 0 1	11,2	7,88	23	0 1 0	11,2	7,87	15	0 1 0
13,5	5,54	2	$\bar{3}$ 0 1	11,7	7,51	29	$\bar{1}$ 0 1	11,8	7,49	27	$\bar{1}$ 0 1
15,8	5,51	1	3 $\bar{1}$ 1	12,7	6,92	4	0 $\bar{1}$ 1	13,2	6,72	8	$\bar{1}$ 0 0
16,4	5,32	4	$\bar{2}$ 1 1	13,1	6,76	5	$\bar{1}$ 0 0	16,7	5,29	13	35 1 $\bar{1}$ 1
18,1	4,90	3	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 2	16,6	5,32	16	$\bar{1}$ 1 1	17,4	5,11	13	$\bar{1}$ 0 2
20,4	4,35	6	0 0 2	17,3	5,13	16	$\bar{1}$ 0 2	21,5	4,13	13	20 2 1 0
21,1	4,20	1	25 0 $\bar{1}$ 2	18,9	4,68	6	$\bar{1}$ 1 2	22,0	4,03	3	4 1 1 0
22,2	4,00	4	$\bar{1}$ 1 2	19,7	4,48	6	1 0 1	22,8	3,90	1	2 0 2 0
22,4	3,96	2	30 2 $\bar{1}$ 1	21,44	4,14	12	35 2 1 0	24,9	3,56	4	5 2 0 2
22,7	3,90	3	$\bar{1}$ $\bar{2}$ 2	21,9	4,06	4	1 1 0	25,2	3,52	10	12 0 $\bar{1}$ 2
24,9	3,57	1	$\bar{2}$ 2 0	24,8	3,58	5	0 $\bar{1}$ 2	26,5	3,36	2	1 0 2 2
27,3	3,27	3	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 3	25,1	3,55	9	35 1 1 2	27,4	3,25	2	1 1 2 2
28,0	3,18	7	20 2 $\bar{2}$ 1	26,9	3,31	6	35 2 2 1	27,7	3,22	4	1 2 2 1
28,5	3,13	1	$\bar{2}$ $\bar{3}$ 1	28,1	3,17	7	$\bar{2}$ 3 0	28,2	3,16	9	$\bar{10}$ $\bar{2}$ 3 0

2θ: posição angular; d: distância interplanar; h k l: índices de Miller

3.2.4- Análise térmica

Um estudo termoanalítico preliminar foi realizado utilizando uma amostra de $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, com o objetivo de definir as melhores condições experimentais para a obtenção das curvas TG/DTG. Nesse estudo definiu-se os parâmetros como razão de aquecimento, vazão de gás, tipo de cadinho e massa de amostra. As condições operacionais foram: $10^\circ\text{C min}^{-1}$, 50 mL min^{-1} , platina e 5 mg, respectivamente.

3.2.4.1- Acetato de lantânio

O acetato de lantânio foi obtido com estequiometria $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (Tabela 3.2).

Nas Figuras 3.7 e 3.8 estão apresentadas as curvas TG/DTG, obtidas nas atmosferas dinâmicas de ar e nitrogênio, respectivamente. Estas curvas não evidenciaram diferenças significativas no comportamento térmico do acetato de lantânio, ao mudar a atmosfera atuante.

O processo de decomposição térmica ocorreu em várias etapas. As duas primeiras perdas de massa, com temperaturas de pico nas curvas DTG em 60 e 160°C , corresponderam, respectivamente, à liberação de $0,5 \text{ mol}$ ($2,63\%$) e 1 mol de água coordenada ($5,25\%$). Estas etapas estão representadas pelas equações 3.1 e 3.2, respectivamente.

O sal anidro, $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, apresentou-se termicamente estável entre 180 e 300°C . Independente da atmosfera atuante, o processo de decomposição deste intermediário ocorreu em três etapas rápidas e consecutivas. Em torno de 400°C , os cálculos de perda de massa sugeriram a formação do intermediário $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$, o qual apresentou baixa estabilidade térmica. Em seguida, observou-se uma perda de massa de $6,51\%$ e formação do intermediário $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ em 500°C . A etapa de decomposição térmica entre 300 e 500°C está representada pela equação 3.3.

A última etapa da decomposição térmica, com temperatura do pico nas curvas DTG em torno de 715°C, correspondeu à liberação de CO₂, proveniente do La₂O₂CO₃ e formação do óxido La₂O₃ a partir de 740°C, conforme ilustra a equação 3.4.

Na Tabela 3.5 estão apresentados os valores percentuais calculados e experimentais, dos intermediários sólidos e produto final da decomposição térmica do acetato de lantânio.

Tabela 3.5: Dados percentuais dos intermediários sólidos e do produto final obtidos na decomposição térmica do acetato de lantânio

COMPOSTO	% CALCULADA	% EXPERIMENTAL	
		AR	N ₂
La(Ac) ₃ .H ₂ O	97,37	97,5	97,5
La(Ac) ₃	92,12	91,5	91,8
La ₂ O(CO ₃) ₂	60,31	59,8	60,1
La ₂ O ₂ CO ₃	53,90	53,5	54,6
La ₂ O ₃	47,49	47,0	47,3

Ac: íon acetato (CH₃COO⁻)

As curvas DTA e DSC foram obtidas, paralelamente, com o objetivo de obter informações sobre a energia liberada ou absorvida durante o processo de decomposição. A técnica DTA mede diferenças de temperatura entre a amostra e referência, sendo qualitativa, mas permite obter informações do comportamento térmico da amostra sob altas temperaturas (T = 1400°C). Por outro lado, a técnica DSC só permite obter dados até 600°C, mas apresenta a vantagem de ser quantitativa, em relação ao calor envolvido num evento térmico. As diferenças observadas nos valores das temperaturas dos eventos foram devidas à massa de amostra utilizada em cada experimento, pois, quando se utiliza massa de amostra alta, no caso da curva DTA, os eventos são deslocados para temperaturas mais elevadas.

Nas Figuras 3.9 e 3.10 estão apresentadas as curvas DTA e DSC para o acetato de lantânio.

A desidratação do $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ foi evidenciada na curva DTA por dois eventos endotérmicos, com temperatura de pico em 70 e 161°C. No entanto, a curva DSC evidenciou três eventos endotérmicos. O primeiro evento, em 64°C, correspondeu à libertação de 0,5 mol de água e formação do $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\Delta H = 13 \text{ kJ mol}^{-1}$). O segundo e terceiro eventos, em 115 e 131°C, ocorreram simultaneamente, indicando que a libertação da molécula de água ocorre em duas etapas. O valor total de ΔH foi igual a 66 kJ mol^{-1} .

Nas curvas TG/DTG foi evidenciado que o sal anidro, $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, apresentou-se termicamente estável entre 180 e 300°C. Neste intervalo de temperatura, observou-se tanto na curva DTA ($T_p = 204^\circ\text{C}$), quanto na curva DSC ($T_p = 230^\circ\text{C}$), um evento exotérmico característico de uma transição de fase ($\Delta H = -10 \text{ kJ mol}^{-1}$). Foram realizados outros experimentos de DSC, com o objetivo de estudar a reversibilidade deste evento, o qual apresentou-se não reversível (Figura 3.11 b, c). Em suporte aos resultados acima, foram isoladas amostras de $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ em temperatura inferior a 190°C e superior a 240°C, e submetidos à caracterização por XRD. Os difratogramas de raios X indicaram uma perda significativa na cristalinidade do sal hidratado e mudança de fase do sal anidro (Figura 3.12 a, b, c) [26].

Em seguida, observou-se nas curvas DTA ($T_p = 325^\circ\text{C}$) e DSC ($T_p = 330^\circ\text{C}$), um evento endotérmico característico de fusão do $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ($\Delta H = 20 \text{ kJ mol}^{-1}$). A decomposição térmica deste sal ocorreu simultaneamente ao processo de fusão, em duas etapas extremamente exotérmicas, para produzir $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ($\Delta H = -182 \text{ kJ mol}^{-1}$).

A última etapa da decomposição térmica observada nas curvas TG/DTG, relativas a formação do La_2O_3 foi endotérmica, como evidenciou a curva DTA ($T_p = 739^\circ\text{C}$).

Os intermediários sólidos da decomposição térmica foram isolados em 550 e 900°C, sob atmosfera de ar e submetidos à caracterização por XRD (Figura 3.12). Os difratogramas de raios X confirmaram, respectivamente, a formação do $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (ASTM 23-320) e La_2O_3 (ASTM 5-602) [8].

Figura 3.7: Curvas TG/DTG do $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cadinho de platina e massa da amostra de 5,463 mg.

Figura 3.8: Curvas TG/DTG do $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cadinho de platina e massa da amostra de 5,548 mg.

Figura 3.9: Curva DTA do $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ obtida sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cadinho de alumina e massa da amostra de 18,36 mg.

Figura 3.10: Curva DSC do $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ obtida sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cápsula de alumínio aberta e massa da amostra de 2,328 mg.

Figura 3.11: Curvas DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cápsula de alumínio das amostras:
(a) $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (massa = 2,229 mg); (b) intermediário isolado em 190°C (massa = 2,093 mg); (c) Reaquecimento do intermediário isolado em 190°C (massa = 2,023 mg); (d) intermediário isolado em 260°C (massa = 2,000 mg).

Figura 3.12: Difrátogramas de raios X (método do pó) das amostras: (a) $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (inserido $2\theta = 10$ a 70° , ampliado 15 vezes); (b) intermediário em 190°C ; (c) intermediário em 240°C ; (d) intermediário em 550°C ; (e) produto final em 900°C . Os intermediários e o produto final da decomposição térmica foram obtidos sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando cadinho de platina.

3.2.4.2- Acetato de európio

O acetato de európio foi obtido com estequiometria $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Tabela 3.2).

Nas Figuras 3.13 e 3.14 estão apresentadas as curvas TG/DTG obtidas nas atmosferas dinâmicas de ar e nitrogênio, respectivamente. Estas curvas mostraram que o processo de decomposição térmica ocorreu em três etapas, não sendo observado diferenças significativas no comportamento ao mudar a atmosfera atuante.

A primeira variação de massa observada nas curvas TG correspondeu à libertação de moléculas de água de cristalização. As curvas DTG indicaram uma etapa em atmosfera de ar e duas etapas em nitrogênio. A variação de massa total, entre 25 e 200°C, foi de 27,96%, relativo a 4 mol de água. A etapa de desidratação está representada pela equação de reação 3.5.

$\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ apresentou-se termicamente estável até 230°C. Sob atmosfera dinâmica de ar, a decomposição térmica ocorreu em duas etapas rápidas e consecutivas, com temperatura dos picos na curva DTG em 353 e 384°C. No entanto, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio a decomposição térmica ocorreu de forma lenta e gradativa. Em ambas atmosferas, os cálculos de perda de massa, em 500°C, indicaram a formação do $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. A etapa de decomposição térmica entre 300 e 500°C está representada na equação 3.6.

A última etapa da decomposição térmica correspondeu a libertação de CO_2 e formação do Eu_2O_3 , a partir de 630°C (equação de reação 3.7).

Na Tabela 3.6 estão apresentados os valores percentuais calculados e experimentais, dos intermediários sólidos e produto final da decomposição térmica do acetato de európio.

Tabela 3.6: Dados percentuais dos intermediários sólidos e produto final obtidos na decomposição térmica do acetato de európio

COMPOSTO	% CALCULADA	% EXPERIMENTAL	
		AR	N ₂
Eu(Ac) ₃	82,04	81,9	82,0
Eu ₂ O ₂ CO ₃	49,35	49,1	49,4
Eu ₂ O ₃	43,86	44,3	43,7

Ac: íon acetato (CH₃COO⁻)

Nas Figuras 3.15 e 3.16 estão representadas as curvas DTA e DSC para o acetato de európio, respectivamente. Similarmente ao acetato de lantânio, observaram-se diferenças nos valores das temperaturas de picos nestas curvas, em virtude da massa de amostra usada em cada experimento.

A desidratação do Eu(CH₃COO)₃.4H₂O foi evidenciada por dois eventos endotérmicos, tanto na curva DTA (T_p = 109 e 184°C), quanto na curva DSC (T_p = 81 e 184°C). Os resultados são concordantes aos obtidos por TG/DTG, sob atmosfera de nitrogênio, onde foi verificado um pequeno pico na curva DTG em 152°C. Dessa forma, pode-se sugerir que as moléculas de água estão ligadas de diferentes formas, pois a liberação ocorre separadamente como evidenciaram estes experimentos. O valor total de ΔH obtido por DSC, foi igual a 252 kJ mol⁻¹, relativo a liberação de 4 mol de água.

A decomposição do acetato de európio anidro, Eu(CH₃COO)₃, ocorreu com liberação de energia, sendo evidenciada na curva DTA por dois picos em 363 e 382°C, enquanto que na curva DSC, esses eventos foram observados em 339 e 383°C (ΔH = - 331 kJ mol⁻¹).

A curva DTA evidenciou um evento endotérmico em 673°C, relativo a última etapa da decomposição térmica, que corresponde à liberação de CO₂ proveniente do Eu₂O₂CO₃ e formação do Eu₂O₃.

Os intermediários sólidos em 200 e 500°C e o produto final da decomposição térmica em 190°C foram isolados e submetidos à caracterização por XRD (Figura 3.17). O difratograma de raios X do intermediário isolado em 200°C evidenciou baixa cristalinidade do sal anidro, sugerindo que as moléculas de água coordenadas são fundamentais para a cristalinidade do acetato de európio. Para o intermediário isolado em 500°C e o produto final em 900°C, os difratogramas de raios X confirmaram as formações do dioxicarbonato (ASTM 43-0603) e óxido de európio (ASTM 34-0392), respectivamente [8].

Figura 3.13: Curvas TG/DTG do $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de platina e massa da amostra de 5,784 mg.

Figura 3.14: Curvas TG/DTG do $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de platina e massa da amostra de 5,791 mg.

Figura 3.15: Curva DTA do $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtida sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cadinho de alumina e massa da amostra de 18,04 mg.

Figura 3.16: Curva DSC do $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtida sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cápsula de alumínio aberta e massa da amostra de 2,266 mg.

Figura 3.17: Difratogramas de raios X (método do pó) das amostras: (a) $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (inserido $2\theta = 10$ a 70° , ampliado duas vezes); (b) intermediário em 200°C ; (c) intermediário em 500°C ; (d) produto final em 900°C . Os intermediários e o produto final da decomposição térmica foram obtidos sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando cadinho de platina.

3.2.4.3- Acetato de ítrio

O acetato de ítrio foi obtido com estequiometria $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ (Tabela 3.2).

Nas Figuras 3.18 e 3.19 estão apresentadas as curvas TG/DTG obtidas sob atmosferas dinâmicas de ar e nitrogênio, respectivamente. Essas curvas mostraram que o processo de decomposição térmica ocorreu em três etapas, não sendo observadas diferenças significativas ao mudar a atmosfera atuante.

A primeira variação de massa observada nas curvas TG/DTG correspondeu à libertação de moléculas de água de cristalização. Independente da atmosfera, observou-se uma variação de massa no intervalo de 25 a 200°C, relativa a perda de 4 mol de água (22,31%). A etapa de desidratação está representada pela equação 3.8.

Em ambas atmosferas, isto é, ar e nitrogênio, a decomposição térmica do $Y(CH_3COO)_3$ ocorreu em uma etapa, produzindo, possivelmente o intermediário $Y_2O_2CO_3$ em 500°C. Esse intermediário apresentou baixa estabilidade térmica, decompondo-se gradativamente a Y_2O_3 . Estas etapas estão representadas pelas equações 3.9 e 3.10.

Os valores percentuais calculados e experimentais, dos intermediários sólidos e produto final da decomposição térmica do acetato de ítrio, estão apresentados na Tabela 3.7.

Nas Figuras 3.18 e 3.19 estão apresentadas as curvas DTA e DSC para o acetato de ítrio, respectivamente.

Similarmente aos acetatos de lantânio e európio, observaram-se diferenças nos valores das temperaturas dos picos dessas curvas, em virtude da massa de amostra usada em cada experimento.

A desidratação do $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi evidenciada por um evento endotérmico na curva DTA ($T_p = 110^\circ\text{C}$), enquanto que na curva DSC evidenciou-se dois eventos endotérmicos, em 93 e 121°C . A separação dos picos na curva DSC, possivelmente, se deve ao fato da quantidade de massa de amostra usada no experimento, ou seja, foi utilizado *ca.* 5mg , enquanto que na curva DTA foi *ca.* 18mg . A utilização de pequena quantidade de amostra facilita a degradação e consequentemente, podem-se distinguir eventos sobrepostos. Esse resultado sugere que as moléculas de água estão ligadas de diferentes formas no acetato de ítrio. O valor total de ΔH , obtido por DSC, foi igual a 252 kJ mol^{-1} .

Para a decomposição térmica do acetato de ítrio, $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, observou-se na curva DTA um evento endotérmico em 371°C , seguido de um forte evento exotérmico em 400°C . No entanto, a curva DSC obtida sob atmosfera inerte, foi observado somente um evento exotérmico em 391°C ($\Delta H = -249\text{ kJ mol}^{-1}$).

Os intermediários em 200 e 500°C e o produto final em 900°C da decomposição térmica foram isolados e submetidos à caracterização por XRD (Figura 3.22). O difratograma de raios X do intermediário isolado em 200°C , evidenciou baixa cristalinidade para o sal anidro. Para o intermediário em 500°C , o difratograma de raios X não apresentou boa resolução, provavelmente devido à pequena quantidade de amostra usada no experimento, o que dificultou a identificação do intermediário. No entanto, os valores de perda de massa sugeriram a formação do $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Finalmente, o difratograma de raios X do produto final em 900°C , confirmou a formação do Y_2O_3 (ASTM 5-0574) [8].

Tabela 3.7: Dados percentuais dos intermediários sólidos e produto final da decomposição térmica do acetato de ítrio

COMPOSTO	% CALCULADA	% EXPERIMENTAL	
		AR	N ₂
$\text{Y}(\text{Ac})_3$	79,69	78,8	78,6
$\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	39,90	n. o.	n. o.
Y_2O_3	33,39	33,6	33,3

Ac: íon acetato (CH_3COO^-); n. o.: não observado

Figura 3.18: Curvas TG/DTG do $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de platina e massa da amostra de 5,367 mg.

Figura 3.19: Curvas TG/DTG do $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de platina e massa da amostra de 5,064 mg.

Figura 3.20: Curva DTA do $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtida sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cadinho de alumina e massa da amostra de 17,58 mg.

Figura 3.21: Curva DSC do $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtida sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cápsula de alumínio aberta e massa da amostra de 2,223 mg.

Figura 3.22: Difrátogramas de raios X (método do pó) das amostras: (a) $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ (inserido $2\theta = 10$ a 70° , ampliado três vezes); (b) intermediário em $200^\circ C$; (c) intermediário em $500^\circ C$; (d) produto final em $900^\circ C$. Os intermediários e o produto final da decomposição térmica foram obtidos sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$, utilizando cadinho de platina.

3.3- Acetato de níquel

Na literatura existe vários estudos envolvendo síntese, propriedades físico-químicas, estrutura cristalina e decomposição térmica do acetato de níquel [29-39]. Apesar deste sal ser bastante conhecido, a sua caracterização e o estudo termoanalítico foram necessários neste trabalho, pois, o acetato de níquel foi utilizado como material de partida, na síntese de sistemas binários precursores dos óxidos mistos, TR_2NiO_4 [TR = La, Eu e Y (III)].

3.3.1- Estudo termoanalítico

O acetato de níquel tetraidratado, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, foi obtido comercialmente (Tabela 2.1).

Nas Figuras 3.23 e 3.24 estão representadas as curvas TG/DTG, obtidas nas atmosferas dinâmicas de ar comprimido e nitrogênio, respectivamente.

$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ apresentou-se termicamente estável até 60°C. A primeira variação de massa observada nas curvas TG/DTG correspondeu à libertação de moléculas de água de cristalização, em uma etapa, independente da atmosfera utilizada. Observou-se em 200°C, uma diferença de 3,54% entre o valor médio experimental (32,50%) e o calculado (28,96%), para a libertação de quatro mol de água. Esta diferença foi devido a hidrólise de grupos acetatos, que conduziu na libertação de ácido acético livre na fase gasosa e formação de acetato básico de níquel [40]. Os dados de perda de massa estimaram a formação do $(1-y) Ni(CH_3COO)_2 + y Ni(OH)_2$, com valor de $y \approx 0,10$ (Tabela 3.8). Estas etapas são representadas pelas equações 3.11 e 3.12.

Sob atmosfera de ar, a decomposição térmica do intermediário em 200°C ocorreu em uma etapa rápida, com temperatura de pico na curva DTG em 356°C. A partir de 370°C foi formado NiO, o qual manteve-se termicamente estável até 900°C. No entanto, sob atmosfera de nitrogênio, a decomposição térmica deste intermediário ocorreu em duas etapas, com temperatura de picos na curva DTG em 365 e 426°C,

libertando uma mistura gasosa de ácido acético e propanona, e formação de um resíduo preto em 440°C, constituído de níquel metálico [40]. A partir desta temperatura foi observado um pequeno ganho de massa (1,48%), relativo à oxidação do níquel metálico a óxido. A oxidação deve-se, possivelmente, a existência de impurezas no gás de purga, tais como traços de oxigênio e água, ou devido a atmosfera gerada na decomposição térmica do acetato, ou ainda, entrada de ar nas imediações da saída do forno da termobalança. Os resultados de variação de massa indicaram a formação de NiO em 900°C.

Os valores percentuais calculados e experimentais do intermediário em 200°C e do óxido de níquel, obtidos na decomposição térmica do acetato de níquel, estão apresentados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8: Dados percentuais dos produtos sólidos da decomposição térmica do acetato de níquel tetraidratado

COMPOSTO	% CALCULADA	% EXPERIMENTAL	
		AR	N ₂
0,90 Ni(Ac) ₂ ·0,10Ni(OH) ₂ *	67,66	67,4	67,4
NiO	30,02	29,7	29,6

Ac: íon acetato (CH₃COO⁻); * intermediário isolado em 200°C

Nas Figuras 3.25 e 3.26 estão representadas, respectivamente, as curvas DTA e DSC para o acetato de níquel. Similarmente aos acetatos de terras raras, as diferenças observadas nos valores de temperatura dos picos foram em virtude da massa de amostra usada em cada experimento.

A etapa de desidratação foi evidenciada por um evento endotérmico, tanto na curva DTA ($T_p = 116^\circ\text{C}$), quanto na curva DSC ($T_p = 99^\circ\text{C}$). O valor total de ΔH , obtido por DSC, foi igual a 21 kJ mol^{-1} , relativo a libertação das moléculas de água de cristalização e hidrólise de grupos acetatos, simultaneamente.

A decomposição térmica do intermediário em 200°C, sob atmosfera de ar comprimido, foi evidenciada na curva DTA por dois eventos exotérmicos, rápidos e consecutivos em 322 e 364°C. No entanto, sob atmosfera de nitrogênio a curva DSC evidenciou um evento endotérmico em 310°C ($\Delta H = 16 \text{ kJ mol}^{-1}$) seguidos de dois exotérmicos em 383 e 400°C ($\Delta H = -116 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Figura 3.23: Curvas TG/DTG do $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cadinho de platina e massa da amostra de 4,745 mg.

Figura 3.24: Curvas TG/DTG do $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cadinho de platina e massa da amostra de 4,326 mg.

Figura 3.25: Curva DTA do $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtida sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cadinho de alumina e massa da amostra de 20,15 mg.

Figura 3.26: Curva DSC do $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtida sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cápsula de alumínio aberta e massa da amostra de 2,015 mg.

3.3.2- Caracterização

A caracterização do $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e do intermediário isolado em 200 °C foi realizada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e difração de raios X. Na Figura 3.27 estão apresentados os espectros IR para estes compostos.

Para o intermediário isolado em 200°C, observou-se o desaparecimento das bandas de absorção, relativas às vibrações das moléculas de água de cristalização. No entanto, as bandas características do grupo acetato continuam presentes. Na Tabela 3.9 estão apresentadas as frequências de absorção e as atribuições das bandas dos espectros IR, para o $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e intermediário isolado em 200°C.

Tabela 3.9: Atribuição das bandas de absorção dos espectros IR do acetato de níquel e intermediário isolado em 200°C (número de onda, cm^{-1}) *

ATRIBUIÇÃO	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	INTERMEDIÁRIO EM 200°C
ν (O-H)	3477 (mF) 3139 (mF)	3400
$\nu_{\text{as.}}$ (C-H)	3025 (o)	3047 (o)
$\nu_{\text{s.}}$ (C-H)	n. o.	2961 (o)
$\nu_{\text{as.}}$ (COO^-)	1536 (mF)	1564 (mF)
$\nu_{\text{s.}}$ (COO^-)	1421 (mF)	1422 (F)
$\delta_{\text{s.}}$ (CH_3)	1353 (m)	1346 (m)
ρ (CH_3)	1058 (m) 1030 (m)	1029 (f)
ν (C-C)	964 (f)	962 (o)
ρ (H_2O) <i>rock</i> **	908 (m)	n. o.
β (H_2O) <i>twist</i> **	820 (m)	n. o.
γ (H_2O) <i>wag</i> **	752 (m)	n. o.
δ (COO^-)	678 (F)	682 (F)
ρ (COO^-) <i>fora do plano</i>	628 (m)	619 (m)
π (COO^-) <i>no plano</i>	552 (f)	534 (f)

* Nomenclatura das bandas segundo Nakamoto [23]; ** Segundo Raghuvanshi *et al.* [32]; **mf**: muito fraca (100-85 %); **f**: fraca (85-60 %); **m**: média (60-30 %); **F**: forte (30-10 %); **mF**: muito forte (10-0 %); **o**: ombro; **n. o.**: não observado

A partir dos dados de espectroscopia no IR, pode-se confirmar que o $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ apresentou coordenação monodentada do ligante acetato [29, 30]. Quanto ao intermediário isolado em 200°C , o modo de coordenação pode ser bidentado, pois o valor de $\Delta\nu = 142\text{ cm}^{-1}$, é indicativo de tal coordenação. No entanto, esse intermediário é uma mistura de acetato de níquel anidro e hidróxido de níquel, e o modo de coordenação torna-se difícil de ser definido.

Os resultados de difração de raios X para o $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Figura 3.28 a, permitiram identificar o sistema monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$ [29]. Na Tabela 3.10 estão apresentadas as principais distâncias interplanares d (Å), posições angulares 2θ (°) e intensidade relativa (I/I_0) das principais linhas observadas no difratograma de raios X, comparadas com aquelas da ficha padrão (ASTM 25-0901) do acetato de níquel [8].

Figura 3.27: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos: (a) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (b) Intermediário isolado em 200°C

Tabela 3.10: Dados parciais de difração de raios X para o acetato de níquel

Ni(CH₃COO)₂·4H₂O							
Experimental			Padrão (25-0901)				
2θ (°)	d (Å)	I/I₀	d (Å)	I/I₀	h	k	l
12,9	6,85	100	6,87	100	1	1	0
15,0	5,89	2	5,90	3	0	2	0
18,6	4,77	1,5	4,77	15	0	0	1
21,1	4,21	11	4,22	20	2	0	0
22,1	4,02	2	4,02	6	$\overline{1}$	1	1
22,4	3,96	4	3,97	6	2	1	0
23,3	3,82	1	3,82	3	1	1	1
25,0	3,56	4	3,56	6	1	3	0
28,3	3,15	4	3,15	15	$\overline{2}$	1	1
30,9	2,90	1	2,89	3	$\overline{1}$	3	1
31,1	2,87	4	2,87	4	2	3	0
35,8	2,51	2	2,50	3	0	4	1

2θ: posição angular; d: distância interplanar; h k l: índices de Miller

Para os intermediários sólidos da decomposição térmica do Ni(CH₃COO)₂·4H₂O, isolados na atmosfera de nitrogênio em 200, 450, 570 e 900°C, a caracterização foi realizada por XRD. A análise dos difratogramas de raios X (Figura 3.28) permitiu concluir que: (i) o intermediário em 200°C apresentou natureza não cristalina, sugerindo que as moléculas de água coordenadas são fundamentais para a cristalinidade do Ni(CH₃COO)₂·4H₂O; (ii) o intermediário em 450°C correspondeu ao níquel metálico (ASTM 4-850), não sendo observado as reflexões pertinentes ao NiO; (iii) em 570°C as reflexões relativas ao níquel metálico começaram a desaparecer e surgiram as reflexões relativas ao óxido; (iv) com o aumento da temperatura observou-se a completa oxidação do níquel metálico a óxido. Em 900°C foi produzido NiO (preto) (ASTM 4-835) [8].

Figura 3.28: Difrátogramas de raios X (método do pó) das amostras: (a) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (inserido $2\theta = 16$ a 70° , ampliado seis vezes); (b) intermediário em 200°C ; (c) intermediário em 450°C ; (d) intermediário em 570°C ; (e) produto final em 900°C . Os intermediários e o produto final foram obtidos sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando cadinho de platina.

Utilizando um sistema simultâneo e acoplado TG/DTA-GC/MS, foi possível detectar e identificar os voláteis provenientes da decomposição térmica do $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sob atmosfera de hélio ultra puro. Neste sistema, a amostra foi submetida a uma razão de aquecimento linear, proporcionando a sua decomposição. Os voláteis libertados foram conduzidos para um tubo concentrador e, em seguida, carregados para uma coluna cromatográfica, os quais foram separados por ordem de polaridade e detectados pelo espectrômetro de massa.

O cromatograma total e os respectivos cromatogramas de massa de cada pico, correspondentes aos voláteis identificados estão apresentados na Figura 3.29. A partir da comparação dos espectros de massa obtidos com os respectivos padrões (contidos na biblioteca do banco de dados), foi possível identificar os voláteis, propanona e ácido acético, como principais produtos gasosos, da decomposição térmica do acetato de níquel (Figura 3.30).

Figura 3.29: Cromatograma total e os respectivos cromatogramas de massa dos voláteis libertados na decomposição térmica do $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Figura 3.30: Espectros de massa dos voláteis da decomposição térmica do $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: (a) propanona e (b) ácido acético.

3.4- Acetatos binários

Os acetatos binários de terras raras e níquel, $\text{TRNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [TR = La, Eu e Y (III)], foram sintetizados por três métodos: (1) mistura mecânica; (2) evaporação do solvente e (3) cristalização com acetona. Os métodos 2 e 3 foram utilizados, com o objetivo de obter acetatos duplos e compará-los com a mistura física (método 1). A partir da decomposição térmica desses precursores, utilizando diferentes atmosferas atuantes, tentou-se otimizar as condições para a obtenção de óxidos mistos do tipo TR_2NiO_4 .

3.4.1- Sistema lantânio - níquel

Os sistemas de acetatos binários de lantânio (III) e níquel (II) foram obtidos hidratados, cristalinos e solúveis em água.

3.4.1.1- Análise elementar

Os teores de carbono e hidrogênio foram determinados por procedimentos microanalíticos, enquanto que os teores de lantânio e níquel foram obtidos a partir de cálculos de variação de massa registrados, diretamente, nas curvas TG/DTG sob atmosfera de ar comprimido. Os resultados revelaram a estequiometria dos acetatos binários e estão apresentados na Tabela 3.11.

Tabela 3.11: Resultados de análise elementar para os sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel

ACETATOS BINÁRIOS	% CALCULADA				% EXPERIMENTAL			
	C	H	La	Ni	C	H	La	Ni
$\text{LaNi}(\text{Ac})_5 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$	20,29	4,43	23,47	9,92	20,15	4,29	23,02	9,83
$\text{LaNi}(\text{Ac})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{\text{b}}$	21,96	3,87	25,40	10,73	21,61	3,67	25,00	10,56
$\text{LaNi}(\text{Ac})_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}^{\text{c}}$	22,33	3,75	25,82	10,91	22,27	3,44	25,56	10,80

Ac: íon acetato (CH_3COO^-); ^a obtido por mistura mecânica; ^b obtido por evaporação do solvente; ^c obtido por cristalização com acetona

3.4.1.2- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho para os acetatos binários de lantânio e níquel estão apresentados na Figura 3.31. Os sistemas obtidos por evaporação do solvente, $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, e por cristalização com acetona, $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, apresentaram espectros IR similares. As bandas de absorção foram observadas nas mesmas frequências relativas ao $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Esse resultado indicou que os sais cristalizaram, possivelmente, com a mesma estrutura cristalina. No entanto, para o sistema obtido por mistura mecânica, $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, o espectro IR apresentou o somatório das bandas de absorção relativas aos acetatos simples.

Na Tabela 3.12 estão apresentadas as atribuições das bandas de absorção dos espectros IR para os sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel.

3.4.1.3- Difração de raios X

Os difratogramas de raios X, Figura 3.32, dos acetatos binários de lantânio e níquel, foram obtidos com o objetivo de verificar a cristalinidade e observar a formação de novas fases. As análises foram realizadas por meio de comparações, entre as linhas de reflexão dos sistemas binários com as dos acetatos simples (Tabela 3.13).

Similarmente aos resultados de infravermelho, foi observado que o difratograma de raios X do sistema obtido por mistura mecânica, $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, correspondeu a mistura dos acetatos simples, evidenciado pelas linhas de reflexão mais intensas do $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, em $2\theta = 9,0$ e $12,9^\circ$, respectivamente. Para os sistemas obtidos por evaporação do solvente, $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, e por cristalização com acetona, $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, os difratogramas de raios X apresentaram algumas linhas de reflexão não observadas nos acetatos simples e diferentes em relação ao $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$.

Quanto à cristalinidade dos compostos, foi observado que o método de síntese utilizado, influenciou na cristalinidade, aumentando na seguinte ordem: mistura mecânica > evaporação do solvente > cristalização com acetona.

Tabela 3.12: Atribuição das bandas de absorção dos espectros IR dos sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel (número de onda, cm^{-1}) *

ATRIBUIÇÃO	$\text{LaNi}(\text{Ac})_5 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}^a$	$\text{LaNi}(\text{Ac})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^b$	$\text{LaNi}(\text{Ac})_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}^c$
ν (O-H)	3477 (F) 3210 (F)	3335 (F)	3336 (F)
$\nu_{\text{as.}}$ (C-H)	n. o.	3012 (o)	3012 (o)
$\nu_{\text{s.}}$ (C-H)	2940 (o)	2940 (o)	2940 (o)
δ (OH)	1680 (o)	1681 (o)	1681 (o)
$\nu_{\text{as.}}$ (COO^-)	1561 (mF)	1563 (mF)	1563 (F)
$\nu_{\text{s.}}$ (COO^-)	1440 (o) 1421 (mF)	1450 (mF) 1427 (mF)	1450 (f) 1427 (mF)
$\delta_{\text{as.}}$ (CH_3)	1407 (mF)	1407 (mF)	1406
$\delta_{\text{s.}}$ (CH_3)	1351 (m) 1339 (m)	1349 (m) 1338 (m)	1351 (m) 1337 (m)
ρ (CH_3)	1055 (f) 1020 (m)	1053 (f) 1019 (m)	1054 (f) 1018 (f)
ν (C-C)	944 (m)	944 (m)	944 (f)
ρ (H_2O) <i>rock</i> **	908 (m)	908 (mf)	908 (mf)
β (H_2O) <i>twist</i> **	818 (m)	n. o.	n. o.
γ (H_2O) <i>wag</i> **	750 (m)	n. o.	n. o.
δ (COO^-)	672 (F)	669 (f)	669 (m)
ρ (COO^-) <i>fora do plano</i>	626 (m)	613 (m)	614 (f)
π (COO^-) <i>no plano</i>	552 (m) 472 (f)	540 (f) 470 (f)	540 (f) 471 (f)

* Nomenclatura das bandas segundo Nakamoto [23]; ** segundo Raghuvanshi *et al.* [32]; Ac: íon acetato (CH_3COO^-); ^a obtido por mistura mecânica; ^b obtido por evaporação do solvente; ^c obtido por cristalização com acetona; mf: muito fraca (100-85 %); f: fraca (85-60 %); m: média (60-30 %); F: forte (30-10 %); mF: muito forte (10-0 %); o: ombro; n. o.: não observado

Figura 3.31: Espectros de absorção na região do infravermelho dos sistemas de acetatos binários: (a) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (M . M.); (b) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (E. S.); (c) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (C. A.).

Tabela 3.13: Dados parciais de difração de raios X para os sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel

LaNi(Ac) ₅ .5,5H ₂ O ^a			LaNi(Ac) ₅ .3H ₂ O ^b			LaNi(Ac) ₅ .2,5H ₂ O ^c		
2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	2θ	d (Å)	I/I ₀	2θ	d (Å)	I/I ₀
9,0	9,78	100	8,9	9,87	100	9,0	9,80	100
n. o.	n. o.	n. o.	n. o.	n. o.	n. o.	10,9	8,07	13
11,2	7,87	2	11,2	7,92	9	11,2	7,89	22
n. o.	n. o.	n. o.	n. o.	n. o.	n. o.	11,5	7,69	11
12,9	6,84	69	12,8	6,91	2	12,9	6,86	9
13,5	6,52	2	13,5	6,56	2	13,5	6,52	7
15,1	5,87	1	15,2	5,83	1	15,3	5,79	4
15,8	5,58	1	15,7	5,62	2	15,8	5,60	8
16,4	5,39	3	16,1	5,43	5	16,4	5,40	19
18,1	4,89	2	18,0	4,91	3	18,0	4,90	2
18,7	4,75	1	n. o.	n. o.	n. o.	n. o.	n. o.	n. o.
19,3	4,59	2	19,2	4,62	2	19,2	4,60	4
20,4	4,34	5	20,3	4,37	6	20,4	4,34	23
21,1	4,21	11	21,1	4,21	2	21,1	4,20	10
n. o.	n. o.	n. o.	21,6	4,10	1	21,6	4,10	6
22,2	3,99	3	22,1	4,01	5	22,2	3,99	20
22,5	3,96	5	22,4	3,97	3	22,4	3,95	11
22,8	3,89	2	22,7	3,91	4	22,7	3,90	11
23,3	3,82	1	23,6	3,76	1	n. o.	n. o.	n. o.
24,5	3,63	2	24,4	3,64	2	24,5	3,62	7
25,0	3,55	3	24,8	3,58	4	24,8	3,57	15
25,7	3,46	1	25,6	3,47	1	25,7	3,46	5
26,2	3,41	1	26,1	3,42	1	26,1	3,41	6
26,9	3,30	1	26,9	3,32	3	26,9	3,31	15
27,3	3,26	2	27,2	3,27	3	n. o.	n. o.	n. o.
28,1	3,18	4	27,9	3,18	8	28,0	3,18	16
28,4	3,14	3	28,5	3,13	3	28,6	3,12	14

Ac: íon acetato (CH₃COO⁻); n. o.: não observado; ^a: obtido por mistura mecânica; ^b: obtido por evaporação do solvente; ^c: obtido por cristalização com acetona; 2θ: posição angular; d: distância interplanar.

Figura 3.32: Difratogramas de raios X (método do pó) dos sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel:

(a) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_{5.5} \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, M. M. (inserido $2\theta = 14$ a 29° , ampliado seis vezes);

(b) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, E. S. (inserido $2\theta = 14$ a 29° , ampliado dez vezes);

(c) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, C. A. (inserido $2\theta = 14$ a 29° , ampliado duas vezes).

3.4.1.4- Análise térmica

De uma maneira geral, o comportamento térmico dos sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel, independente do método de síntese, envolveu três eventos principais: desidratação, decomposição e formação da mistura $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e NiO , e produção da mistura de óxidos La_2O_3 e NiO . Nas Figuras 3.33 e 3.34 estão apresentadas as curvas TG/DTG, obtidas nas atmosferas dinâmicas de ar e nitrogênio, respectivamente.

A desidratação dos sais ocorreu no intervalo de temperatura de 25 a 200°C, independente da atmosfera atuante. Nas Figuras 3.33 (a) e 3.34 (a) estão apresentadas as curvas TG/DTG para o sistema $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$. A desidratação ocorreu em três etapas, com temperatura de pico na curva DTG em 46, 102 e 152°C. Essas etapas corresponderam, respectivamente, à liberação de 0,5 mol (1,52%) e 4,5 mol de água (13,70%) e novamente de 0,5 mol de água (1,52%). No entanto, para o sistema $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a desidratação ocorreu em duas etapas lentas e consecutivas, com temperatura de picos nas curvas DTG em 66 e 154°C. A variação de massa total foi de 9,89%, correspondente à liberação de 3 mol de água, conforme ilustrado nas Figuras 3.33 (b) e 3.34 (b). Similarmente, o sistema $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ apresentou a desidratação em duas etapas lentas e consecutivas, com temperatura de picos nas curvas DTG em 64 e 130°C, sendo que a variação de massa total foi de 8,38%, relativo à liberação de 2,5 mol de água, o que pode ser observado nas Figuras 3.33 (c) e 3.34 (c).

Para todos os sistemas, observou-se uma pequena perda de massa lenta e gradativa, até 250°C. Os dados de perda de massa observados nesta temperatura, foram maiores que os esperados para a desidratação dos sais. Esses resultados indicaram que, similarmente ao acetato de níquel, possivelmente, ocorre hidrólise de grupos acetatos, com formação de acetatos básicos de lantânio e níquel. A perda de massa total dos voláteis até 250°C, observada nas curvas TG dos sistemas foi de: $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (exp. = 18,68% e calc. = 16,74%); $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (exp. = 11,22% e calc. = 9,89%) e $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (exp. = 9,40% e calc. = 8,38%). O valor experimental é a média aritmética dos valores observados nas atmosferas de ar e nitrogênio.

A decomposição térmica dos intermediários em 250°C foi influenciada pela atmosfera atuante. De forma geral, sob atmosfera de ar, a análise das curvas TG/DTG evidenciou uma perda de massa rápida e um pico agudo em torno de 345°C, característico de pirólise. Para os sistemas obtidos por mistura mecânica e evaporação do solvente, a decomposição ocorreu em duas etapas rápidas, Figuras 3.33 (a) e (b). Para o sistema obtido por cristalização com acetona, a decomposição ocorreu em três etapas, como evidenciou a curva DTG, Figura 3.33 (c).

Sob atmosfera de nitrogênio, as curvas TG/DTG mostram que a decomposição ocorre lentamente e em várias etapas. Para o sistema obtido por mistura mecânica, a decomposição ocorreu em três etapas, com temperatura de picos na curva DTG em 360, 400 e 462°C, Figura 3.34 (a). O sistema obtido por evaporação do solvente decompõe-se em temperatura inferior ao obtido por mistura mecânica, isto é a partir de 280°C. A decomposição também ocorreu em quatro etapas, com temperatura de picos na curva DTG em 307, 358, 390 e 437°C, Figura 3.34 (b). No entanto, o sistema obtido por cristalização com acetona foi o que apresentou menor estabilidade térmica, ou seja, a sua decomposição iniciou a partir de 240°C, em quatro etapas consecutivas, em 230, 360, 386 e 445°C, Figura 3.34 (c). Para todos os sistemas binários, os valores de perda de massa calculados a partir das curvas TG/DTG até 600°C, sugeriram a formação da mistura de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e NiO.

A última etapa de perda de massa observada nas curvas TG/DTG, independentemente da atmosfera, correspondeu à libertação de CO_2 proveniente do $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e consequentemente, a formação da mistura de La_2O_3 e NiO em 900°C. O sistema obtido por evaporação do solvente apresentou menor temperatura de formação dos óxidos ($T_{\text{endset}} = 760^\circ\text{C}$), seguido do obtido por cristalização com acetona ($T_{\text{endset}} = 770^\circ\text{C}$) e mistura mecânica ($T_{\text{endset}} = 780^\circ\text{C}$).

Por meio desta etapa foi possível estimar os teores de lantânio e níquel, presentes nos acetatos binários, utilizando-se cálculos estequiométricos. Os valores percentuais calculados e experimentais, dos produtos sólidos da decomposição térmica, formados nas atmosferas de ar comprimido e nitrogênio estão apresentados na Tabela 3.14.

Tabela 3.14: Dados percentuais dos produtos sólidos da decomposição térmica dos sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel

COMPOSTO	% CALCULADA	% EXPERIMENTAL	
		AR	N ₂
LaNi(Ac) ₅ .5,5H ₂ O ^a	100,00	100,0	100,0
LaNi(Ac) ₅ .5H ₂ O	98,48	98,7	98,1
LaNi(Ac) ₅ .0,5H ₂ O	84,78	84,3	84,7
LaNi(Ac) ₅	83,26	81,7	81,0
La ₂ O ₂ CO ₃ .NiO	43,06	43,0	42,6
La ₂ O ₃ .NiO	40,14	39,8	39,0
LaNi(Ac) ₅ .3H ₂ O ^b	100,00	100,0	100,0
LaNi(Ac) ₅	90,11	88,7	88,7
La ₂ O ₂ CO ₃ .NiO	46,77	46,7	46,8
La ₂ O ₃ .NiO	43,96	42,8	42,9
LaNi(Ac) ₅ .2,5H ₂ O ^c	100,00	100,0	100,0
LaNi(Ac) ₅	91,62	90,7	90,5
La ₂ O ₂ CO ₃ .NiO	48,26	47,8	47,6
La ₂ O ₃ .NiO	44,17	43,7	44,0

Ac: íon acetato (CH₃COO⁻); ^a: obtido por mistura mecânica; ^b: obtido por evaporação do solvente; ^c: obtido por cristalização com acetona

Nas Figuras 3.35 e 3.36 estão apresentadas as curvas DTA e DSC para os sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel, respectivamente. Similarmente aos acetatos de terras raras e acetato de níquel, os valores das temperaturas dos picos observados dessas curvas estão deslocados para valores menores (curvas DSC) e maiores (curvas DTA), em relação aos picos das curvas DTG.

Para o sistema LaNi(CH₃COO)₅.5,5H₂O, a curva DTA, Figura 3.35 (a), evidenciou três eventos endotérmicos em 65, 109 e 159°C, relativos as etapas de desidratação. No entanto, para o sistema LaNi(CH₃COO)₅.3H₂O, a desidratação foi evidenciada por dois

eventos endotérmicos em 80 e 156°C, Figura 3.35 (b). Similarmente, no sistema $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, a desidratação também foi evidenciada por dois eventos endotérmicos, em 98 e 145°C, Figura 3.35 (c).

Todas as amostras apresentaram um evento exotérmico, no intervalo de 180 a 220°C, característico de transição cristalina, provavelmente, devido ao acetato de lantânio [26]. As temperaturas dos picos nas curvas DTA, para os sistemas obtidos por mistura mecânica, evaporação do solvente e cristalização com acetona foram, respectivamente, 198, 212 e 203°C.

De maneira geral, após desidratação e transição cristalina os sistemas apresentaram um evento exotérmico, caracterizado por um pico agudo, entre 300 a 400°C, o que pode estar associado ao fenômeno de pirólise. Este fenômeno é uma indicação que a decomposição térmica dos acetatos binários é rápida, o que facilita a formação do óxido misto em temperaturas mais baixas. O mesmo foi observado nas curvas TG/DTG obtidas na atmosfera de ar. Estes precursores mostraram-se vantajosos em relação aos citados na literatura, uma vez que o próprio processo de decomposição auxilia na sinterização do produto desejado.

A última etapa da decomposição térmica, relativo à libertação de CO_2 , proveniente do $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e formação da mistura $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$, somente foi perceptível para o sistema obtido por mistura mecânica. A curva DTA, Figura 3.35 (a), apresentou um pequeno pico em 723°C, caracterizando uma reação endotérmica para esta etapa da decomposição térmica. Para os sistemas obtidos por evaporação do solvente e cristalização com acetona, este evento não foi evidenciado, Figuras 3.35 (b) e (c). Estes resultados sugerem que a formação da mistura dos óxidos ou do óxido misto, foi favorecida para estes dois métodos.

Na Figura 3.36 estão apresentadas as curvas DSC, obtidas sob atmosfera de nitrogênio, dos acetatos binários de lantânio e níquel. Estas curvas são concordantes com as curvas DTA, para as etapas de desidratação e transição cristalina.

De maneira geral, a desidratação dos sistemas foi evidenciada por eventos endotérmicos. Em virtude da pequena massa de amostra usada nos experimentos, *ca.* 2 mg, observou-se que estes eventos ocorreram em temperaturas inferiores, em relação as curvas DTA. Quanto à transição cristalina, esta foi observada, aproximadamente, na mesma temperatura, independentemente do método de síntese utilizado.

No entanto, a decomposição térmica foi influenciada pela atmosfera atuante. Nas curvas DTA foi observado pirólise. Porém, nas curvas DSC foi observado em torno de 330°C processo de fusão, seguido de decomposição, caracterizada por um ou dois picos largos e consecutivos.

Os perfis das curvas DSC permitiram calcular as entalpias de reação (ΔH) referentes às etapas de desidratação e decomposição dos sistemas binários. Na Tabela 3.15 estão apresentados os resultados de DSC, para os $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sintetizados pelos três métodos em estudo.

Tabela 3.15: Dados de DSC para as etapas de desidratação e decomposição térmica dos sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel

EVENTOS	$\text{LaNi}(\text{Ac})_5 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$		$\text{LaNi}(\text{Ac})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{\text{b}}$		$\text{LaNi}(\text{Ac})_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}^{\text{c}}$	
	T_p (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	T_p (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	T_p (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
Desidratação	46	16	53	55	56	51
	60	213	110	3	108	3
	133	42	137	41	136	44
Transição cristalina	211	-15	212	-10	213	-10
Fusão	324	24	331	23	325	18
Decomposição	365	-633	380	-341	400	-489
	390		418			

Ac: íon acetato (CH_3COO^-); ^a: obtido por mistura mecânica; ^b: obtido por evaporação do solvente; ^c: obtido por cristalização com acetona; T_p : temperatura do pico; ΔH : variação de entalpia

Figura 3.33: Curvas TG/DTG dos sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cadinho de platina: (a) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, M. M. ($m = 5,009 \text{ mg}$); (b) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, E. S. ($m = 6,413 \text{ mg}$); (c) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, C. A. ($m = 4,990 \text{ mg}$).

Figura 3.34: Curvas TG/DTG dos sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cadinho de platina: (a) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, M. M. ($m = 5,556 \text{ mg}$); (b) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, E. S. ($m = 5,351 \text{ mg}$); (c) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, C. A. ($m = 5,403 \text{ mg}$).

Figura 3.35: Curvas DTA dos sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cadinho de alumina: (a) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_{5.5} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, M. M. ($m = 19,22 \text{ mg}$); (b) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_{5.3} \cdot \text{H}_2\text{O}$, E. S. ($m = 17,50 \text{ mg}$); (c) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_{5.2.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$, C. A. ($m = 18,30 \text{ mg}$).

Figura 3.36: Curvas DSC dos sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cápsula de alumínio aberta: (a) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_{5.5} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, M. M. ($m = 2,328 \text{ mg}$); (b) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_{5.3} \cdot \text{H}_2\text{O}$, E. S. ($m = 2,260 \text{ mg}$); (c) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_{5.2} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, C. A. ($m = 2,096 \text{ mg}$).

3.4.1.5- Produtos sólidos da decomposição térmica dos sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel

Os produtos sólidos da decomposição térmica dos sistemas de acetatos binários de lantânio e níquel foram isolados em 900°C e submetidos à caracterização por difração de raios X. A análise dos difratogramas foi realizada a partir da comparação com os óxidos simples, obtidos nas mesmas condições de decomposição térmica dos sais precursores.

A Figura 3.37 apresenta os difratogramas de raios X dos produtos isolados sob atmosfera dinâmica de ar. Para o produto final do sistema $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, o difratograma de raios X apresentou o somatório das linhas de reflexão dos óxidos simples NiO e La_2O_3 , sendo observada apenas uma das linhas principais do óxido misto La_2NiO_4 em $2\theta = 32,6^\circ$. Para os produtos dos sistemas $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, os difratogramas de raios X foram muito similares, sendo observado as linhas principais dos óxidos simples e da fase desejada. Este resultado indicou que os dois precursores foram adequados para a obtenção do óxido misto. No entanto, sugere-se que para obter a fase única deste óxido, é necessário submeter o produto à 900°C isotermicamente, durante um determinado intervalo de tempo.

A Figura 3.38 apresenta os difratogramas de raios X dos produtos isolados sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. De um modo geral, foram identificadas somente as reflexões pertinentes aos óxidos simples La_2O_3 e NiO, e indícios da formação do óxido misto em $2\theta = 32,6^\circ$. Dessa forma, observou-se que a atmosfera inerte não conduz na obtenção do óxido misto, La_2NiO_4 .

Os resultados sugeriram aumentar o tratamento térmico das amostras. Dessa forma, as seguintes condições de sinterização foram utilizadas: atmosfera dinâmica de ar comprimido, vazão aproximada de 50 mL min^{-1} , cadinho de alumina, razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, no intervalo de 25 a 900°C, mantido isotérmico por uma hora. Nestas condições foi possível obter fase única do óxido misto La_2NiO_4 , de simetria tetragonal, grupo espacial *Bmab* [41], a partir dos precursores sintetizados por evaporação do solvente e cristalização com acetona. No entanto, para o óxido obtido a partir da mistura mecânica de acetatos foi observado uma mistura da fase desejada e dos óxidos simples (Figura 3.39).

Figura 3.37: Difrátogramas de raios X (método do pó) dos produtos da decomposição térmica a 900°C , obtidos sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$; cadinho de platina das amostras: (a) $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_{3.1} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_{2.4} \cdot \text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_{5.5} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (M. M.); (d) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_{5.3} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (E. S.); (e) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_{5.2} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (C. A.).

Figura 3.38: Difratogramas de raios X (método do pó) dos produtos da decomposição térmica a 900°C, obtidos sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e cadinho de platina das amostras: (a) $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_{3,1,5}\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_{2,4}\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_{5,5,5}\text{H}_2\text{O}$ (M. M.); (d) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_{5,3}\text{H}_2\text{O}$ (E. S.); (e) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_{5,2,5}\text{H}_2\text{O}$ (C. A.).

Figura 3.39: Difrátogramas de raios X (método do pó) obtidos após tratamento térmico a 900°C durante uma hora de aquecimento, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e cadinho de alumina, das amostras: (a) $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (M. M.); (d) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (E. S.); (e) $\text{LaNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (C. A.).

3.4.1.6- Propriedades catalíticas: teste preliminar

Os óxidos metálicos são materiais muito importantes, do ponto de vista científico e tecnológico. Por exemplo, são usados na indústria química e petroquímica como catalisadores ácidos e /ou básicos em diversos processos para converter hidrocarbonetos a outros compostos. Eles podem ser usados como eletrodos em processos eletroquímicos e na indústria eletrônica para obtenção de filmes condutores.

Entre essas aplicações, o uso em catálise é a mais importante economicamente. Existem três reações modelos com álcoois que podem ser utilizados para avaliação catalítica dos óxidos metálicos: (i) desidratação com formação de alcenos; (ii) desidrogenação com formação de cetonas ou aldeídos e (iii) oxidação com formação de carboxilatos ou óxidos de carbono e redução do óxido [42].

Dessa forma, uma amostra do óxido misto $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ foi submetida a um ensaio catalítico preliminar, para a reação modelo de desidratação (3.13) e/ou desidrogenação (3.14) de isopropanol [43].

O ensaio foi realizado durante uma hora de reação, em intervalos de 15 min. Os resultados deste ensaio estão apresentados na Tabela 3.16. Observou-se que o óxido misto apresentou boa atividade catalítica para formação de propanona (reação de desidrogenação), porém maior seletividade para formação de propileno (reação de desidratação), apresentando propriedades catalíticas com caráter anfótero. Os centros ácidos dos íons La^{3+} promovem a reação de desidratação, enquanto os centros básicos dos íons Ni^{2+} promovem a reação de desidrogenação do isopropanol.

A concentração de propanona variou de 18,46 a 11,26%, enquanto que a de propileno de 34,33 a 29,70%. A perda da atividade catalítica do óxido, com o decorrer do tempo de reação, foi devida à deposição de coque sobre a sua superfície.

Tabela 3.16: Concentração molar (%) dos produtos de reação em função do tempo obtidos do ensaio catalítico do La_2NiO_4

Tempo de reação (min)	PRODUTOS DA REAÇÃO							
	Propanona		2-propanol		Água		Propileno	
	C (%)	n ₁	C (%)	n ₂	C (%)	n ₃	C (%)	n ₄
5	18,46	0,7488	12,87	0,5222	34,33	1,393	34,33	4,057
15	18,57	0,7172	15,20	0,5869	33,12	1,279	33,12	3,862
30	16,08	0,6106	18,48	0,7015	32,72	1,242	32,72	3,796
45	15,10	0,5699	19,69	0,7431	32,61	1,231	32,61	3,775
60	14,40	0,5008	21,19	0,7634	31,83	1,107	31,83	3,478
75	12,22	0,4188	27,71	0,9499	30,05	1,030	30,05	3,428
90	11,26	0,3815	29,33	0,9933	29,70	1,006	29,70	3,387

C: concentração molar; n: número de mol

3.4.2- Sistema európio - níquel

Os sistemas de acetatos binários de európio (III) e níquel (II) foram obtidos hidratados, cristalinos e solúveis em água.

3.4.2.1- Análise elementar

Os teores de carbono e hidrogênio foram determinados por procedimentos microanalíticos, enquanto que os teores de európio e níquel foram obtidos a partir de cálculos de variação de massa registrados, diretamente, nas curvas TG/DTG sob atmosfera de ar comprimido. Os resultados revelaram a estequiometria dos acetatos binários e estão apresentados na Tabela 3.17.

Tabela 3.17: Resultados de análise elementar para os sistemas de acetatos binários de európio e níquel

ACETATOS BINÁRIOS	% CALCULADA				% EXPERIMENTAL			
	C	H	Eu	Ni	C	H	Eu	Ni
EuNi(Ac) ₅ .8H ₂ O ^a	18,48	4,81	23,38	9,03	18,36	4,60	23,19	8,96
EuNi(Ac) ₅ .5H ₂ O ^b	20,15	4,23	25,50	9,85	19,18	4,09	25,42	9,82
EuNi(Ac) ₅ .7H ₂ O ^c	19,00	4,63	24,04	9,29	18,16	4,53	24,05	9,36

Ac: íon acetato (CH₃COO⁻); ^a obtido por mistura mecânica; ^b obtido por evaporação do solvente; ^c obtido por cristalização com acetona

3.4.2.2- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho para os acetatos binários de európio e níquel estão apresentados na Figura 3.40. Para os sistemas EuNi(CH₃COO)₅.8H₂O, obtido por mistura mecânica e EuNi(CH₃COO)₅.7H₂O, obtido por cristalização com acetona, os espectros IR foram similares e apresentaram o somatório das bandas de absorção dos acetatos de európio e níquel. Estes resultados indicaram que os sais comportam-se como misturas dos acetatos individuais. No entanto, para o sistema EuNi(CH₃COO)₅.5H₂O, obtido por evaporação do solvente, o espectro IR apresentou as bandas de absorção nas mesmas frequências observadas para o

$\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, indicando, possivelmente, que estes sais apresentam a mesma estrutura cristalina.

Na Tabela 3.18 estão apresentadas as atribuições das bandas de absorção dos espectros IR para os sistemas de acetatos binários de európio e níquel.

Tabela 3.18: Atribuição das bandas de absorção dos espectros IR dos sistemas de acetatos binários de európio e níquel (número de onda, cm^{-1}) *

ATRIBUIÇÃO	$\text{EuNi}(\text{Ac})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^a$	$\text{EuNi}(\text{Ac})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}^b$	$\text{EuNi}(\text{Ac})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}^c$
ν (O-H)	3475 (m) 3200 (m)	3347 (F)	3476 (F) 3200 (F)
ν_{as} (C-H)	3024 (o)	3008 (o)	n. o.
ν_{s} (C-H)	2928 (o)	2936 (o)	2928 (o)
δ (OH)	1680 (mf) 1657 (f)	n. o.	1680 (o) 1658 (m)
ν_{as} (COO^-)	1544 (m)	1549 (mF)	1545 (mF)
ν_{s} (COO^-)	1458 (m) 1421 (m)	1455 (mF) 1421 (F)	1457 (mF) 1420 (F)
δ_{s} (CH_3)	1353 (mf)	1348 (m)	1352 (m)
ρ (CH_3)	1053 (mf) 1025 (mf)	1051 (f) 1024 (f)	1054 (f) 1025 (f)
ν (C-C)	963 (f) 940 (f)	959 (f) 941 (f)	963 (f) 941 (f)
ρ (H_2O) _{rock} **	909 (mf)	n. o.	909 (f)
β (H_2O) _{twist} **	812 (o)	n. o.	816 (o)
γ (H_2O) _{wag} **	752 (o)	n. o.	751 (o)
δ (COO^-)	680 (f)	680 (m)	680 (F)
ρ (COO^-) <i>fora do plano</i>	631 (mf)	616 (f)	630 (m)
π (COO^-) _{no plano}	554 (mf) 470 (mf)	542 (o) 471 (f)	553 (m) 473 (o)

* Nomenclatura das bandas segundo Nakamoto [23]; ** Segundo Raghuvanshi *et al* [32]; **Ac**: íon acetato (CH_3COO^-); ^a: obtido por mistura mecânica; ^b: obtidos por evaporação do solvente; ^c: obtido por cristalização com acetona; **mf**: muito fraca (100-85 %); **f**: fraca (85-60 %); **m**: média (60-30 %); **F**: forte (30-10 %); **mF**: muito forte (10-0 %); **o**: ombro; **n. o.**: não observado.

Figura 3.40: Espectros de absorção na região do infravermelho dos sistemas de acetatos binários: (a) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (M. M.); (b) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (E. S.); (c) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (C. A.)

3.4.2.3- Difração de raios X

Os difratogramas de raios X, Figura 3.41, para os acetatos binários de európio e níquel foram obtidos com o objetivo de verificar a cristalinidade e observar a formação de novas fases. A avaliação foi realizada a partir da comparação entre as linhas de reflexão dos compostos binários com os acetatos simples (Tabela 3.19).

Similarmente aos resultados da espectroscopia de absorção na região do infravermelho, os difratogramas de raios X dos sistemas $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, obtidos respectivamente por mistura mecânica e cristalização com acetona, corresponderam à mistura dos acetatos simples, evidenciadas pelas linhas mais intensas do $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($2\theta = 9,6^\circ$) e $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($2\theta = 12,9^\circ$). Para o sistema $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtido por evaporação do solvente, foram identificadas no difratograma de raios X algumas linhas de reflexão não observadas nos acetatos simples.

Quanto à cristalinidade dos compostos, observou-se que o sistema sintetizado por evaporação do solvente apresentou-se menos cristalino, em relação aos sistemas de mistura mecânica e cristalização com acetona.

Tabela 3.19: Dados parciais de difração de raios X para os sistemas binários de acetatos binários de európio e níquel

$\text{EuNi}(\text{Ac})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^a$			$\text{EuNi}(\text{Ac})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}^b$			$\text{EuNi}(\text{Ac})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}^c$		
2θ ($^\circ$)	d (Å)	I/I ₀	2θ ($^\circ$)	d (Å)	I/I ₀	2θ ($^\circ$)	d (Å)	I/I ₀
9,6	9,22	20	9,3	9,41	99	9,5	9,23	75
n. o.	n. o.	n. o.	9,5	9,21	100	n. o.	n. o.	n. o.
11,2	7,88	9	11,2	7,89	72	11,1	7,91	33
n. o.	n. o.	n. o.	11,5	7,67	51	n. o.	n. o.	n. o.
11,7	7,52	12	11,7	7,52	91	11,7	7,53	50
n. o.	n. o.	n. o.	12,5	7,02	11	n. o.	n. o.	n. o.
n. o.	n. o.	n. o.	12,7	6,92	17	n. o.	n. o.	n. o.
12,9	6,83	100	13,0	6,75	23	12,9	6,84	100
n. o.	n. o.	n. o.	13,3	6,61	16	n. o.	n. o.	n. o.

continuação da tabela 3.19

2 θ (°)	d (Å)	I/I ₀	2 θ (°)	d (Å)	I/I ₀	2 θ (°)	d (Å)	I/I ₀
15,1	5,88	1	15,3	5,43	24	15,0	5,88	3
16,6	5,32	6	16,6	5,31	45	16,6	5,32	31
16,9	5,23	1	16,9	5,22	17	16,9	5,23	8
17,2	5,14	5	17,2	5,13	53	17,2	5,13	32
18,6	4,76	2	n. o.	n. o.	n. o.	18,5	4,76	6
18,9	4,69	2	19,0	4,65	22	18,8	4,70	12
19,7	4,49	2	19,7	4,49	24	19,7	4,49	18
n. o.	n. o.	n. o.	20,6	4,30	3	n. o.	n. o.	n. o.
21,1	4,20	13	n. o.	n. o.	n. o.	21,0	4,21	22
21,5	4,14	4	21,4	4,14	44	21,3	4,15	28
21,6	4,06	2	21,8	4,05	16	21,8	4,07	12
22,1	4,01	2	n. o.	n. o.	n. o.	22,1	4,01	7
22,4	3,95	5	22,7	3,91	9	22,4	3,95	7
23,3	3,81	1	23,5	3,78	15	23,4	3,78	6
23,5	3,78	1	24,0	3,70	8	n. o.	n. o.	n. o.
n. o.	n. o.	n. o.	24,5	3,61	14	n. o.	n. o.	n. o.
25,0	3,55	7	25,0	3,55	34	25,0	3,55	38
25,7	3,46	1	n. o.	n. o.	n. o.	25,7	3,46	4
26,3	3,38	1	26,3	3,38	10	26,2	3,39	5
26,8	3,32	3	26,7	3,32	22	26,8	3,32	14
27,4	3,25	2	27,4	3,24	21	27,3	3,25	16

Ac: íon acetato (CH_3COO^-); **n. o.:** não observado; ^a obtido por mistura mecânica; ^b obtido por evaporação do solvente; ^c obtido por cristalização com acetona; **2 θ :** posição angular; **d:** distância interplanar.

Figura 3.41: Difrátogramas de raios X (método do pó) dos sistemas de acetatos binários de európio e níquel:

(a) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, M. M. (insetado $2\theta = 14$ a 29° , ampliado seis vezes);

(b) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, E. S. (insetado $2\theta = 14$ a 29° , ampliado duas vezes);

(c) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, C. A. (insetado $2\theta = 14$ a 29° , ampliado duas vezes).

3.4.2.4- Análise Térmica

De uma maneira geral, o comportamento térmico dos sistemas de acetatos binários de európio e níquel envolveu três eventos principais: desidratação, decomposição com a formação da mistura de $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e NiO , e produção dos óxidos Eu_2O_3 e NiO .

Nas Figuras 3.42 e 3.43 estão representadas as curvas TG/DTG dos acetatos binários, obtidas nas atmosferas dinâmicas de ar comprimido e nitrogênio, respectivamente.

A primeira variação de massa observada nas curvas TG/DTG, no intervalo de temperatura de 25 a 200°C, corresponde a desidratação dos sistemas em uma etapa, independente da atmosfera utilizada. Para o sistema $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, a variação de massa total foi em torno de 23%, correspondente à liberação de oito mol de água de cristalização, Figuras 3.42 (a) e 3.43 (a). Não foi possível distinguir a perda das moléculas de água relativa a cada acetato simples, uma vez que a desidratação destes sais ocorre no mesmo intervalo de temperatura. Para o $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a liberação das moléculas de água de cristalização envolveu uma perda de aproximadamente 15%, relativo a liberação de cinco mol de água, Figuras 3.42 (b) e 3.43 (b). Similarmente, o sistema $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, a desidratação envolveu uma etapa, sendo que a variação de massa total foi de aproximadamente 20% relativo à liberação de sete mol de água de cristalização, Figuras 3.42 (c) e 3.43 (c).

Para todos os sistemas, os valores observados para a etapa de desidratação foram superiores ao valor calculado, segundo a estequiometria proposta. Estes resultados sugerem que ocorre a desidratação, seguida, possivelmente, de hidrólise parcial de grupos acetatos, conduzindo a formação de uma mistura de acetatos básicos anidros de európio e níquel. A perda de massa total dos voláteis, até 200°C, observada nas curvas TG dos compostos foi de: $\text{EuNi}(\text{Ac})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (exp. = 23,17 e calc. = 22,17%); $\text{EuNi}(\text{Ac})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (exp. = 16,64% e calc. = 15,12%) e $\text{EuNi}(\text{Ac})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (exp. = 21,42% e calc. = 19,95%). O valor experimental é a média aritmética dos valores observados nas atmosferas de ar comprimido e nitrogênio.

A decomposição térmica dos intermediários em 200°C foi influenciada pela atmosfera atuante. De forma geral, sob atmosfera de ar comprimido, a análise das curvas TG/DTG para os sistemas obtidos por mistura mecânica e cristalização com acetona evidenciaram uma perda de massa rápida e um pico agudo em torno de 360°C,

característico de pirólise, Figuras 3.42 (a) e (c). Para o sistema obtido por evaporação do solvente, este evento ocorreu em duas etapas, com temperatura de picos na curva DTG em 319 e 356°C. Sob atmosfera de nitrogênio, as curvas TG/DTG mostraram que a decomposição térmica ocorreu em duas etapas lentas, caracterizadas por picos largos nas curvas DTG. Para todos os sistemas, os dados de perda de massa calculados nas curvas TG/DTG até 500°C, sugeriram a formação da mistura $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e NiO.

A última variação de massa observada nas curvas TG/DTG, independente da atmosfera, correspondeu à libertação de CO_2 proveniente do $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, e consequentemente a formação da mistura de Eu_2O_3 e NiO em 900°C. Por meio desta etapa foi possível estimar os teores de európio e níquel presentes nos acetatos binários, utilizando-se cálculos estequiométricos. Os valores percentuais calculados e experimentais, dos produtos sólidos da decomposição térmica dos $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ estão apresentados na Tabela 3.20.

Tabela 3.20: Dados percentuais dos produtos sólidos da decomposição térmica dos sistemas de acetatos binários de európio e níquel

COMPOSTO	% CALCULADA	% EXPERIMENTAL	
		AR	N ₂
$\text{EuNi}(\text{Ac})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$	100,00	100,0	100,0
$\text{EuNi}(\text{Ac})_5$	77,83	76,3	77,4
$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NiO}$	41,94	41,6	41,9
$\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$	38,56	38,3	39,5
$\text{EuNi}(\text{Ac})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}^{\text{b}}$	100,00	100,0	100,0
$\text{EuNi}(\text{Ac})_5$	84,88	83,3	83,4
$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NiO}$	45,75	45,6	45,7
$\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$	42,06	41,9	42,3
$\text{EuNi}(\text{Ac})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}^{\text{c}}$	100,00	100,0	100,0
$\text{EuNi}(\text{Ac})_5$	80,05	78,6	78,6
$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NiO}$	43,14	43,5	43,4
$\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$	39,66	40,0	39,9

Ac: íon acetato (CH_3COO^-); ^a: obtido por mistura mecânica; ^b: obtido por evaporação do solvente; ^c: obtido por cristalização com acetona

Nas Figuras 3.44 e 3.45 estão apresentadas as curvas DTA e DSC para os acetatos binários de európio e níquel, respectivamente. Similarmente, aos acetatos de terras raras e acetato de níquel, os valores das temperaturas dos picos observados nessas curvas estão deslocados para valores menores (curvas DSC) e maiores (curvas DTA), em relação aos picos das curvas DTG.

Para os sistemas $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, as curvas DTA apresentaram dois picos endotérmicos, em 120 e 180°C, relativos a etapa de desidratação, Figura 3.44 (a) e (c). Apesar das curvas DTG apresentarem somente uma perda de massa para esta etapa, as curvas DTA sugerem a existência de moléculas de água ligadas de forma diferentes, relativas aos acetatos de európio e níquel. No entanto, para o composto $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a desidratação foi evidenciada por um evento endotérmico em 110°C, Figura 3.44 (b). Este resultado sugere a existência de apenas um tipo de água ligada no sal.

Após desidratação os compostos apresentaram um evento exotérmico, caracterizado por um pico agudo, entre 280 e 420°C, que pode estar associado ao fenômeno de pirólise. Este fenômeno é uma indicação que a decomposição térmica dos acetatos binários é rápida, o que facilita a formação dos óxidos em temperaturas mais baixas. Para todos os sistemas, a última etapa da decomposição térmica, relativa à libertação de CO_2 , proveniente do $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e formação da mistura de $\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$, foi evidenciada por um evento endotérmico em torno de 650°C.

Na Figura 3.45 estão apresentadas as curvas DSC, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, para os acetatos binários de európio e níquel. Estas curvas são concordantes com as curvas DTA, para a etapa de desidratação. Esta etapa foi evidenciada por dois eventos endotérmicos consecutivos em torno de 70 e 90°C, para os sistemas obtidos por mistura mecânica e cristalização com acetona, Figuras 3.45 (a) e (c). No entanto, para o sistema obtido por evaporação do solvente, a desidratação foi evidenciada apenas por um evento endotérmico em 69°C, Figuras 3.45 (b). Em virtude da pequena massa de amostra usada nos experimentos, *ca.* 2 mg, observou-se os que os eventos ocorreram em temperaturas inferiores, em relação as curvas DTA.

Para todos os sistemas, a etapa de decomposição térmica foi evidenciada por um evento endotérmico, em torno de 310°C, seguido de um evento exotérmico, caracterizado por um pico largo em aproximadamente 380°C. Esse resultado sugere que

a decomposição ocorre lentamente, mas com liberação de energia e a atmosfera gerada influência na obtenção dos óxidos finais.

Os perfis das curvas DSC permitiram calcular as entalpias de reação (ΔH) referentes às etapas de desidratação e decomposição dos sistemas. Na Tabela 3.21 estão apresentados os resultados de DSC, para os $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sintetizados pelos três métodos em estudo.

Tabela 3.21: Dados de DSC para as etapas de desidratação e decomposição térmica dos sistemas de acetatos binários de európio e níquel

EVENTOS	$\text{EuNi}(\text{Ac})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$		$\text{EuNi}(\text{Ac})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}^{\text{b}}$		$\text{EuNi}(\text{Ac})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}^{\text{c}}$	
	T_p (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	T_p (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	T_p (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
Desidratação	68	436	69	165	70	381
	93				89	
Decomposição	310	37	300	16	308	31
	378	-570	386	-565	386	-540

Ac: íon acetato (CH_3COO^-); ^a: obtido por mistura mecânica; ^b: obtido por evaporação do solvente; ^c: obtido por cristalização com acetona; T_p : temperatura do pico; ΔH : variação de entalpia

Figura 3.42: Curvas TG/DTG dos sistemas de acetatos binários de európio e níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cadinho de platina: (a) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, M. M. ($m = 5,673 \text{ mg}$); (b) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, E. S. ($m = 5,305 \text{ mg}$); (c) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, C. A. ($m = 4,519 \text{ mg}$).

Figura 3.43: Curvas TG/DTG dos sistemas de acetatos binários de európio e níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cadinho de platina: (a) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, M. M. ($m = 4,164 \text{ mg}$); (b) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, E. S. ($m = 4,971 \text{ mg}$); (c) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, C. A. ($m = 4,287 \text{ mg}$).

Figura 3.44: Curvas DTA dos sistemas de acetatos binários de európio e níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cadinho de alumina: (a) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, M. M. (m = 19,50 mg); (b) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, E. S. (m = 18,68 mg); (c) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, C. A. (m = 19,02 mg).

Figura 3.45: Curvas DSC dos sistemas de acetatos binários de európio e níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e cápsula de alumínio aberta: (a) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, M. M. (m = 2,105 mg); (b) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, E. S. (m = 2,305 mg); (c) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, C. A. (m = 2,225 mg).

3.4.2.5- Produtos sólidos da decomposição térmica dos acetatos binários de európio e níquel

Os produtos sólidos da decomposição térmica dos sistemas de acetatos binários de európio e níquel isolados a 900°C foram submetidos à caracterização por difração de raios X. A análise dos difratogramas foi realizada a partir da comparação com os óxidos simples, obtidos nas mesmas condições de decomposição térmica dos sais precursores.

Nas Figuras 3.46 e 3.47 estão apresentados os difratogramas de raios X dos produtos isolados sob atmosferas dinâmicas de ar e nitrogênio, respectivamente. Independente do método de síntese, os produtos consistiram da mistura dos óxidos simples, ou seja, somente foi observado o somatório das linhas de reflexão dos óxidos Eu_2O_3 e NiO . A intensidade relativa das linhas variou, mas não foi observado nenhum indício da formação do óxido misto desejado.

Este resultado sugere que o tratamento térmico utilizado não foi adequado para a obtenção de óxido misto, sendo necessário manter o produto a 900°C, durante um intervalo de tempo maior.

Na Figura 3.48 estão apresentados os difratogramas de raios X dos produtos após tratamento térmico nas seguintes condições: atmosfera dinâmica de ar, vazão aproximada de 50 mL min⁻¹, cadinho de alumina, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, no intervalo de 25 a 900°C, mantido isotérmico por uma hora.

Nestas condições foi observado que os produtos dos sistemas $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ corresponderam à mistura dos óxidos simples. Os difratogramas de raios X evidenciaram que esses produtos apresentaram baixa cristalinidade e possivelmente, estão em processo de formação de uma nova fase, Figuras 3.48 (c) e (e). No entanto, para o produto isolado do sistema $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, o difratograma de raios X evidenciou linhas do óxido misto Eu_2NiO_4 e algumas linhas dos óxidos simples Eu_2O_3 e NiO , Figura 3.48 (d). Esse produto apresentou-se altamente cristalino, mas ainda não foi possível isolar o material como monofásico, mesmo aumentando o tempo do tratamento térmico.

Dessa forma, o precursor sintetizado por evaporação do solvente constituiu-se naquele que proporcionou a obtenção do melhor óxido misto, quando comparado aos outros dois precursores. Isto se deve, possivelmente, a forma de cristalização do material de partida.

Figura 3.46: Difrátogramas de raios X (método do pó) dos produtos da decomposição térmica a 900°C , obtidos sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cadinho de platina das amostras: (a) $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (M. M.); (d) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (E. S.); (e) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (C. A.).

Figura 3.47: Difractogramas de raios X (método do pó) dos produtos da decomposição térmica a 900°C , obtidos sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cadinho de platina das amostras: (a) $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (M. M.); (d) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (E. S.); (e) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (C. A.).

Figura 3.48: Difrátogramas de raios X (método do pó) obtidos após tratamento térmico a 900°C durante uma hora de aquecimento, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e cadinho de alumina das amostras: (a) $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (M. M.); (d) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (E. S.); (e) $\text{EuNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (C. A.).

3.4.3- Sistema ítrio - níquel

Os sistemas de acetatos binários de ítrio (III) e níquel (II) foram obtidos hidratados, cristalinos e solúveis em água.

3.4.3.1- Análise elementar

Os teores de carbono e hidrogênio foram determinados por procedimentos microanalíticos, enquanto que os teores de ítrio e níquel foram obtidos por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-AES). Os resultados revelaram a estequiometria dos acetatos binários e estão apresentados na Tabela 3.22.

Tabela 3.22: Resultados de análise elementar para os sistemas de acetatos binários de ítrio e níquel

COMPOSTO (Sistemas binários)	% CALCULADA				% EXPERIMENTAL			
	C	H	Y	Ni	C	H	Y	Ni
YNi(Ac) ₅ .8H ₂ O ^a	20,48	5,33	15,17	9,89	20,38	4,88	15,25	9,05
YNi(Ac) ₅ .3H ₂ O ^b	24,20	4,27	17,93	11,68	23,02	3,92	16,80	11,10
YNi(Ac) ₅ .2H ₂ O ^c	25,11	4,01	18,16	12,12	25,06	3,81	18,76	12,35

Ac: íon acetato (CH₃COO⁻); ^a obtido por mistura mecânica; ^b obtido por evaporação do solvente; ^c obtido por cristalização com acetona

3.4.3.2- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho para os acetatos binários de ítrio e níquel estão apresentados na Figura 3.49. Os espectros foram obtidos com o objetivo de verificar a formação de acetatos duplos ou misturas dos acetatos simples.

Para os sistemas YNi(CH₃COO)₅.3H₂O, obtido por evaporação do solvente e YNi(CH₃COO)₅.2H₂O, obtido por cristalização com acetona, os espectros IR foram similares e apresentaram praticamente as bandas de absorção nas mesmas frequências do Y(CH₃COO)₃.4H₂O. Este resultado indicou que os sais cristalizaram, possivelmente,

com a mesma estrutura cristalina. No entanto, para o composto $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, obtido por mistura mecânica, espectro IR apresentou o somatório das bandas de absorção relativas aos acetatos simples, indicando que este sal se comporta como uma mistura física dos respectivos acetatos.

Na Tabela 3.23 estão apresentadas as atribuições das bandas de absorção dos espectros IR para os acetatos binários de ítrio e níquel.

Tabela 3.23: Atribuição das bandas de absorção dos espectros IR dos sistemas de acetatos binários de ítrio e níquel (número de onda, cm^{-1}) *

ATRIBUIÇÃO	$\text{YNi}(\text{Ac})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^a$	$\text{YNi}(\text{Ac})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^b$	$\text{YNi}(\text{Ac})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^c$
ν (O-H)	3476 (m) 3200 (m)	3407 (m)	3399 (m)
$\nu_{\text{as.}}$ (C-H)	3056 (o)	3015 (o)	3028 (o)
$\nu_{\text{s.}}$ (C-H)	n. o.	2938 (o)	2928 (o)
δ (OH)	1696 (m) 1658 (m)	n. o.	n. o.
$\nu_{\text{as.}}$ (COO^-)	1544 (m)	1557 (mF)	1579 (mF)
$\nu_{\text{s.}}$ (COO^-)	1458 (m) 1421 (m)	1422 (F)	1451 (F) 1425 (F)
$\delta_{\text{s.}}$ (CH_3)	1353 (mf)	1347 (m)	1346 (m)
ρ (CH_3)	1055 (f) 1027 (m)	1051 (f) 1024 (f)	1050 (f) 1024 (f)
ν (C-C)	966 (m) 946 (m)	948 (f)	949 (mf)
ρ (H_2O) <i>rock</i> **	909 (mf)	n. o.	n. o.
β (H_2O) <i>twist</i> **	813 (m)	n. o.	n. o.
γ (H_2O) <i>wag</i> **	749 (F)	n. o.	n. o.
δ (COO^-)	681 (mF)	681 (m)	681 (f)
ρ (COO^-) <i>fora do plano</i>	628 (mf)	617 (f)	616 (f)
π (COO^-) <i>no plano</i>	553 (m)	475 (f)	555 (m) 473 (o)

* Nomenclatura das bandas segundo Nakamoto [23]; ** Segundo Raghuvanshi *et al* [32]; **Ac**: íon acetato (CH_3COO^-); ^a: obtido por mistura mecânica; ^b: obtidos por evaporação do solvente; ^c: obtido por cristalização com acetona; mf: muito fraca (100-85 %); f: fraca (85-60 %); m: média (60-30 %); F: forte (30-10 %); mF: muito forte (10-0 %); o: ombro; n. o.: não observado.

Figura 3.49: Espectros de absorção na região do infravermelho dos sistemas de acetatos binários: (a) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (M. M.); (b) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (E. S.); (c) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C. A.).

3.4.3.3- Difração de raios X

Os difratogramas de raios X, Figura 3.50, para os acetatos binários de ítrio e níquel foram obtidos com os objetivos de verificar a cristalinidade e observar a formação de novas fases. A avaliação foi realizada por meio de comparações entre as linhas de reflexão dos compostos binários com os acetatos simples (Tabela 3.24).

Similarmente aos resultados da espectroscopia de absorção na região do infravermelho, foi observado que o difratograma de raios X do sistema obtido por mistura mecânica, $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ correspondeu a mistura dos acetatos simples, evidenciado pelas linhas de reflexão mais intensas do $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, em $2\theta = 9,6$ e $12,9^\circ$, respectivamente. Para os sistemas obtidos por evaporação do solvente, $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, e cristalização com acetona, $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, os difratogramas de raios X apresentaram algumas linhas de reflexão não observadas nos acetatos simples e diferentes das linhas do $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Quanto a cristalinidade dos sistemas, observou-se que aquele sintetizado por evaporação do solvente apresentou baixa cristalinidade, em relação aos sistemas de mistura mecânica e cristalização com acetona.

Tabela 3.24: Dados parciais de difração de raios X dos sistemas de acetatos binários de ítrio e níquel

$\text{YNi}(\text{Ac})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^a$			$\text{YNi}(\text{Ac})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^b$			$\text{YNi}(\text{Ac})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^c$		
2θ ($^\circ$)	d (Å)	I/I ₀	2θ ($^\circ$)	d (Å)	I/I ₀	2θ ($^\circ$)	d (Å)	I/I ₀
n. o.	n. o.	n. o.	n. o.	n. o.	n. o.	8,2	10,78	35
9,6	9,18	20	9,7	9,06	100	9,6	9,16	7
n. o.	n. o.	n. o.	n. o.	n. o.	n. o.	10,7	8,25	36
11,2	7,88	9	11,3	7,78	49	11,2	7,85	5
11,7	7,50	13	11,9	7,43	65	11,8	7,44	100
12,9	6,85	100	12,8	6,90	12	12,9	6,83	2
n. o.	n. o.	n. o.	13,2	6,66	22	n. o.	n. o.	n. o.
15,0	5,89	1	n. o.	n. o.	n. o.	15,8	5,57	7

continuação da tabela 3.24

2 θ (°)	d (Å)	I/I ₀	2 θ (°)	d (Å)	I/I ₀	2 θ (°)	d (Å)	I/I ₀
16,7	5,30	8	16,8	5,24	27	16,7	5,29	9
17,3	5,11	5	17,4	5,07	29	17,2	5,14	8
18,5	4,76	5	n. o.	n. o.	n. o.	n. o.	n. o.	n. o.
19,1	4,62	2	19,3	4,59	18	19,2	4,60	6
19,8	4,46	3	19,9	4,44	16	n. o.	n. o.	n. o.
21,0	4,21	13	n. o.	n. o.	n. o.	n. o.	n. o.	n. o.
21,5	4,12	7	21,6	4,11	36	21,5	4,12	5
22,0	4,02	4	22,1	4,01	14	22,4	3,96	10
22,4	3,96	5	22,9	3,87	4	n. o.	n. o.	n. o.
23,2	3,82	2	n. o.	n. o.	n. o.	23,5	3,77	8
23,9	3,56	6	23,8	3,72	9	23,9	3,71	6
25,2	3,52	5	25,3	3,50	47	24,8	3,59	48
27,2	3,26	3	27,0	3,29	15	26,6	3,34	13
n. o.	n. o.	n. o.	27,7	3,210	19	27,0	3,29	6
28,3	3,14	3	28,2	3,15	19	28,5	3,12	10

Ac: íon acetato (CH_3COO^-); ^a obtido por mistura mecânica; ^b obtido por evaporação do solvente; ^c obtido por cristalização com acetona; 2 θ : posição angular; d: distância interplanar.

Figura 3.50: Difrátogramas de raios X (método do pó) dos sistemas de acetatos binários de ítrio e níquel:

- (a) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, M. M. (insetado $2\theta = 14$ a 29° , ampliado cinco vezes);
 (b) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, E. S. (insetado $2\theta = 14$ a 29° , ampliado duas vezes);
 (c) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, C. A. (insetado $2\theta = 14$ a 29° , ampliado duas vezes).

3.4.3.4- Análise térmica

De uma forma geral, o comportamento térmico dos sistemas de acetatos binários de ítrio e níquel, independente do método de síntese, envolveu dois eventos principais: desidratação e formação da mistura $Y_2O_2CO_3$ e NiO . Nas Figuras 3.51 e 3.52 estão apresentadas as curvas TG/DTG, obtidas nas atmosferas dinâmicas de ar e nitrogênio, respectivamente.

A desidratação dos sais ocorreu no intervalo de 25 a 180°C, independente da atmosfera utilizada. A Figura 3.51 (a) apresenta as curvas TG/DTG sob atmosfera de ar do sistema $YNi(CH_3COO)_5 \cdot 8H_2O$. A desidratação ocorreu em uma etapa, sendo observado na curva DTG dois picos em 93 e 110°C, indicativos da existência de moléculas de água ligadas de forma diferentes. No entanto, na curva DTG sob atmosfera de nitrogênio, Figura 3.52 (a), foi observado somente um pico largo em 110°C para a etapa de desidratação. Os cálculos de variação de massa foram de aproximadamente 27%, sugerindo a perda de oito mol de água de cristalização. Para o sistema $YNi(CH_3COO)_5 \cdot 3H_2O$, a desidratação ocorreu em uma etapa, independente da atmosfera atuante, com temperatura de pico nas curvas DTG em 72°C, Figuras 3.51(b) e 3.52 (b). A perda de massa foi de 13% relativo a libertação de três mol de água de cristalização. Por outro lado, o sistema $YNi(CH_3COO)_5 \cdot 2H_2O$, a desidratação envolveu duas etapas lentas e consecutivas, com temperatura de picos nas curvas DTG em 70 e 120°C. O cálculo de perda de massa total foi de 10%, correspondente a saída de dois mol de água de cristalização.

Para todos os sistemas, os dados de perda de massa observados experimentalmente em 200°C, foram maiores que os esperados para a desidratação dos sais. Esses resultados indicaram que similarmente ao acetato de níquel, ocorre hidrólise de grupos acetatos conduzindo na formação de uma mistura de acetatos básicos anidros de ítrio e níquel. A perda de massa total dos voláteis libertados, até 200°C, observada nas curvas TG foram de: $YNi(CH_3COO)_5 \cdot 8H_2O$ (exp. = 26,73% e calc. = 24,55%); $YNi(CH_3COO)_5 \cdot 3H_2O$ (exp. = 12,54% e calc. = 10,88%) e $YNi(CH_3COO)_5 \cdot 2H_2O$ (exp. = 10,20% e calc. = 7,52%). O valor experimental é a média aritmética dos valores observados nas atmosferas de ar e nitrogênio.

A decomposição térmica dos intermediários dos sistemas em 250°C foi influenciada pela atmosfera atuante. Sob atmosfera dinâmica de ar, as curvas TG/DTG evidenciaram uma perda de massa rápida e um pico agudo na curva DTG em torno de 370°C, característico de pirólise (Figura 3.51). Porém, sob atmosfera de nitrogênio, as curvas TG/DTG mostram que a decomposição ocorre lentamente. Para o sistema obtido por mistura mecânica, a decomposição ocorreu em duas etapas consecutivas, com temperatura de picos na curva DTG em 329 e 370°C, Figura 3.52 (a). Similarmente, o sistema obtido por cristalização com acetona também sofreu decomposição em duas etapas, em 330 e 370°C, Figura 3.52 (c). No entanto, o sistema obtido por evaporação do solvente sofreu decomposição em uma etapa, evidenciada por um pico largo na curva DTG em 372°C, Figura 3.52 (b).

Para todo os sistemas, independente do método e atmosfera atuante, os cálculos de variação de massa indicaram a formação da mistura de Y_2O_3 e NiO em 900°C. Para estes sistemas de acetatos binários de ítrio e níquel, não foram observados a formação da mistura de $Y_2O_2CO_3$ e NiO . Este comportamento concorda com os observados nos hidroxicarbonato e acetato de ítrio, pois, a estabilidade térmica de dioxicarbonatos de terras raras decresce, à medida que diminui o raio do íon TR^{3+} .

Dessa forma, tornou-se difícil calcular os teores de ítrio e níquel nos acetatos binários diretamente das curvas TG/DTG. Na Tabela 3.25 estão apresentados os valores percentuais calculados e experimentais, dos produtos sólidos da decomposição térmica dos $YNi(CH_3COO)_5 \cdot xH_2O$, nas atmosferas de ar comprimido e nitrogênio.

Tabela 3.25: Dados percentuais dos intermediários sólidos da decomposição térmica dos sistemas de acetatos binários de ítrio e níquel

COMPOSTO	% CALCULADA	% EXPERIMENTAL	
		AR	N ₂
YNi(Ac) ₅ .8H ₂ O ^a	100,00	100,0	100,0
YNi(Ac) ₅	75,44	73,5	73,1
Y ₂ O ₃ .NiO	31,96	31,7	31,8
YNi(Ac) ₅ .3H ₂ O ^b	100,00	100,0	100,0
YNi(Ac) ₅	89,12	87,0	87,9
Y ₂ O ₃ .NiO	38,53	39,1	39,8
YNi(Ac) ₅ .2H ₂ O ^c	100,00	100,0	100,0
YNi(Ac) ₅	92,48	89,6	90,0
Y ₂ O ₃ .NiO	39,18	39,2	40,1

Ac: íon acetato (CH₃COO⁻); ^a: obtido por mistura mecânica; ^b: obtido por evaporação do solvente; c: obtido por cristalização com acetona

Nas Figuras 3.53 e 3.54 estão apresentadas as curvas DTA e DSC para os acetatos binários de ítrio e níquel, respectivamente. Similarmente, aos acetatos de terras raras e acetato de níquel, os valores das temperaturas dos picos observados nessas curvas estão deslocados para valores menores nas curvas DSC e maiores nas curvas DTA, em relação às temperaturas dos picos das curvas DTG.

Para o sistema YNi(CH₃COO)₅.8H₂O foi evidenciado na curva DTA um evento endotérmico em 115°C relativo a etapa de desidratação, Figura 3.53 (a). Similarmente, para o sistema YNi(CH₃COO)₅.3H₂O, esta etapa foi evidenciada por um pico largo endotérmico em 95°C, Figura 3.53 (b). No entanto, para o sistema YNi(CH₃COO)₅.2H₂O, a curva DTA evidenciou dois eventos endotérmicos em 100 e 138°C, Figura 3.53 (c).

De uma maneira geral, após desidratação os sistemas apresentaram um evento endotérmico em torno de 320°C, seguido de um forte evento exotérmico em 372°C, que pode estar associado ao fenômeno de pirólise.

Na Figura 3.54 estão apresentadas as curvas DSC, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, dos acetatos binários de ítrio e níquel. Para o sistema $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, a curva DSC evidenciou dois eventos endotérmicos consecutivos em 75 e 91°C, indicando que as moléculas de água estão ligadas de forma diferente, Figura 3.54 (a). A decomposição deste sistema foi evidenciada por dois eventos endotérmicos em 305 e 342°C, seguido de um forte e largo pico exotérmico em 376°C. Para o sistema $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, as etapas de desidratação e decomposição foram evidenciadas, respectivamente, por eventos endotérmico em 68°C e exotérmico em 342°C. No entanto, para o sistema $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a etapa de desidratação foi evidenciada por dois eventos endotérmicos, em 60 e 104°C, similarmente ao resultado de DTA. Entretanto, a decomposição foi evidenciada somente por um largo evento exotérmico em 380°C.

Os perfis das curvas DSC permitiram calcular as entalpias de reação (ΔH) referentes às etapas de desidratação e decomposição dos sistemas. Na Tabela 3.26 estão apresentados os resultados de DSC, para os $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sintetizados pelos três métodos em estudo.

Tabela 3.26: Dados de DSC para as etapas de desidratação e decomposição térmica dos sistemas de acetatos binários de ítrio e níquel

EVENTOS	$\text{YNi}(\text{Ac})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^a$		$\text{YNi}(\text{Ac})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^b$		$\text{YNi}(\text{Ac})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^c$	
	T_p (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	T_p (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	T_p (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
Desidratação	75	515	68	169	60	25
	91				104	36
Decomposição	305	40	342	911	380	622
	342	26				
	376	622				

Ac: íon acetato (CH_3COO^-); ^a: obtido por mistura mecânica; ^b: obtido por evaporação do solvente; ^c: obtido por cristalização com acetona; T_p : temperatura do pico; ΔH : variação de entalpia

Figura 3.51: Curvas TG/DTG dos sistemas de acetatos binários de ítrio e níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cadinho de platina: (a) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, M. M. ($m = 4,826 \text{ mg}$); (b) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, E. S. ($m = 5,070 \text{ mg}$); (c) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, C.A. ($m = 4,931 \text{ mg}$).

Figura 3.52: Curvas TG/DTG dos sistemas de acetatos binários de ítrio e níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cadinho de platina: (a) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, M. M. ($m = 5,117 \text{ mg}$); (b) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, E. S. ($m = 4,075 \text{ mg}$); (c) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, C. A. ($m = 5,073 \text{ mg}$).

Figura 3.53: Curvas DTA dos sistemas de acetatos binários de ítrio e níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cadinho de alumina: (a) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, M. M. ($m = 19,22 \text{ mg}$); (b) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, E. S. ($m = 17,50 \text{ mg}$); (c) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, C. A. ($m = 18,30 \text{ mg}$).

Figura 3.54: Curvas DSC dos sistemas de acetatos binários de ítrio e níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cápsula de alumínio aberta: (a) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, M. M. ($m = 2,045 \text{ mg}$); (b) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, E. S. ($m = 2,021 \text{ mg}$); (c) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, C. A. ($m = 2,041 \text{ mg}$).

3.4.3.5- Produtos sólidos da decomposição térmica dos acetatos binários de ítrio e níquel

Os produtos sólidos da decomposição térmica dos acetatos binários de ítrio e níquel foram isolados a 900°C e submetidos à caracterização por difração de raios X. A avaliação dos difratogramas foi realizada a partir da comparação com os óxidos simples, obtidos nas mesmas condições de decomposição térmica dos sais precursores.

Na Figuras 3.55 estão apresentados os difratogramas de raios X dos produtos isolados sob atmosfera de ar comprimido. No caso dos sistemas $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (M. M.) e $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C. A.), os produtos consistiram da mistura dos óxidos individuais, ou seja, somente foi observado o somatório das linhas de reflexão dos óxidos Y_2O_3 e NiO . A intensidade das linhas variou, mas não foi observado nenhum indício da formação do óxido misto desejado. No entanto, o difratograma de raios X do produto da decomposição térmica do $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (E. S.) apresentou algumas linhas não observadas nos óxidos simples. Este resultado sugere indícios da formação da fase desejada.

Os difratogramas de raios X dos produtos isolados sob atmosfera de nitrogênio estão apresentados na Figura 3.56. De um modo geral, foram identificadas somente as reflexões pertinentes aos óxidos simples, independente do método de síntese utilizado. Este resultado sugere que a atmosfera inerte não é adequada para a obtenção do óxido misto Y_2NiO_4 .

A partir dos resultados acima, sugere-se que o tratamento térmico não foi adequado para a obtenção do óxido misto, sendo necessário submeter os produtos isolados a 900°C, nesta temperatura, durante um determinado intervalo de tempo. Dessa forma, as seguintes condições foram usadas para otimizar a formação do óxido misto: atmosfera dinâmica de ar comprimido, vazão de 50 mL min^{-1} , no intervalo de 25 a 900°C, mantido isotérmico por uma hora. Os difratogramas de raios X das amostras tratadas nestas condições estão apresentados na Figura 3.57. Para o produto do precursor de mistura mecânica, foi observado indícios da fase desejada, prevalecendo as linhas dos óxidos simples, Figura 3.57 (c). Porém, para os produtos dos precursores de cristalização com acetona e evaporação do solvente, observou-se uma mistura dos óxidos simples e da fase desejada, Figuras 3.57 (d) e (e). Para este sistema, os métodos de síntese e/ou os tratamentos térmicos empregados, não foram adequados para a obtenção de óxido misto de ítrio e níquel monofásico.

Figura 3.55: Difratoigramas de raios X (método do pó) dos produtos da decomposição térmica a 900°C, obtidos sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e cadinho de platina das amostras: (a) Y(CH₃COO)₃.4H₂O; (b) Ni(CH₃COO)₂.4H₂O; (c) YNi(CH₃COO)₅.8H₂O (M. M.); (d) YNi(CH₃COO)₅.3H₂O (E. S.); (e) YNi(CH₃COO)₅.2H₂O (C. A.).

Figura 3.56: Difrátogramas de raios X (método do pó) dos produtos da decomposição térmica a $900^{\circ}C$, obtidos sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^{\circ}C \text{ min}^{-1}$ e cadinho de platina das amostras: (a) $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$; (b) $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$; (c) $YNi(CH_3COO)_5 \cdot 8H_2O$ (M. M.); (d) $YNi(CH_3COO)_5 \cdot 3H_2O$ (E. S.); (e) $YNi(CH_3COO)_5 \cdot 2H_2O$ (C. A.).

Figura 3.57: Difrátogramas de raios X (método do pó) obtidos após tratamento térmico a 900°C, durante uma hora de aquecimento, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e cadinho de alumina das amostras: (a) $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (M. M.); (d) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (E. S.); (e) $\text{YNi}(\text{CH}_3\text{COO})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C. A.).

PARTE 2

Os óxidos TRNiO_3 [TR = Pr, Nd e Sm (III)] foram preparados através de três métodos diferentes: (1) mistura de óxidos; (2) precipitação simultânea de hidróxidos de TR^{3+} e Ni^{3+} e (3) processo sol-gel. Esta parte do trabalho foi realizada em colaboração com o Prof. Dr. Renato F. Jardim e aluna Márcia T. Escote, ambos do departamento de Física e Mecânica de Materiais do IF-USP [44].

A formação dos óxidos foi avaliada variando-se a temperatura, tempo e pressão de oxigênio durante o processo de calcinação. As amostras foram tratadas termicamente no intervalo de 750 a 1000°C, sob pressão de 40 a 70 atm de oxigênio, por períodos de no máximo 48 h. As condições para a obtenção dos óxidos foram avaliadas por difração de raios X, que permitiu obter informações precisas acerca da estrutura cristalina, a presença ou ausência de fases indesejadas, tamanho médio dos cristalitos, etc.

Os resultados obtidos para cada sistema são discutidos separadamente a seguir.

3.6- Sistema neodímio – níquel

3.6.1- Caracterização

A determinação das melhores condições para a obtenção de NdNiO_3 foi conseguida com o acompanhamento por análise de difração de raios X. Os precursores sintetizados por mistura de óxidos, hidróxidos binários e sol-gel foram submetidos aos mesmos tratamentos térmicos, sendo observado que se utilizando temperatura de 900°C, sob pressão de 50 atm de oxigênio, obtém-se a fase desejada. Na Figura 3.58 estão representados os difratogramas de raios X das amostras tratadas nestas condições.

A Figura 3.58 (a) mostra o difratograma de raios X da amostra obtida por mistura de óxidos. Foi possível identificar as reflexões mais intensas dos óxidos de Nd_2O_3 e NiO , que ocorrem em posições angulares diferentes do NdNiO_3 . No entanto, foram observadas algumas reflexões da fase desejada, por exemplo, na posição angular $2\theta = 33,1$ e $59,3^\circ$. A presença dos óxidos simples sugere que a interdifusão não foi total, e o óxido misto NdNiO_3 ainda está em processo de formação.

Para a amostra obtida por hidróxidos binários, as reflexões pertinentes aos óxidos Nd_2O_3 e NiO não foram perceptíveis, Figura 3.58 (b). As reflexões relativas a fase NdNiO_3 são menos intensas do que as observadas pelo método anterior, indicando um menor grau de cristalinidade.

O difratograma de raios X para a amostra NdNiO_3 preparada pelo método sol-gel é mostrado na Figura 3.58 (c). O resultado revelou um estreitamento apreciável das reflexões da fase desejada e o material obtido foi monofásico.

A largura e intensidade das linhas de difração são características dos domínios cristalinos presentes no material. Em geral, quando os domínios são pequenos, as reflexões de Bragg tendem a ser largas e podem estar associadas com o processo de cristalização do material, como observado no caso da amostra de mistura de óxidos [45].

As amostras obtidas por hidróxidos e sol-gel apresentaram-se monofásicas. Observou-se um estreitamento das reflexões de Bragg pertencentes ao NdNiO_3 e maior grau de cristalinidade para a mostra obtida por sol-gel. Uma maneira mais precisa para observar este estreitamento é através da largura da meia altura (FWHM) das reflexões da fase desejada. Por exemplo, para os planos (200)/(020) verifica-se que o valor de FWHM diminui de $0,50^\circ$ no óxido obtido por hidróxidos, para $0,25^\circ$ no óxido obtido por sol-gel. Esta diferença corresponde a um decréscimo de 50%, ou seja, uma redução significativa.

As reflexões observadas nos difratogramas de raios X foram indexadas (hkl) e utilizadas para calcular os parâmetros de rede a , b e c da estrutura ortorrômbica, com seus respectivos desvios, Tabela 3.27.

Tabela 3.27: Parâmetros de rede a , b e c calculados para as amostras de NdNiO_3 obtidas por diferentes métodos de síntese

MÉTODO	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Teórico	5,3891	5,3816	7,6101
Mistura de óxidos	5,397 (20)	5,386 (15)	7,677 (21)
Hidróxidos	5,392 (2)	5,383 (2)	7,622 (4)
Sol-gel	5,390 (2)	5,381 (2)	7,616 (3)

Os resultados de parâmetros de rede para a amostra preparada por mistura de óxidos foram maiores do que os obtidos nas amostras preparadas pelos outros dois métodos. Por exemplo, o desvio associado ao parâmetro de rede a (Δa), com o valor de 0,020 Å, obtido na amostra em questão é aproximadamente uma ordem de grandeza maior que os desvios observados nas amostras preparadas por hidróxidos e sol-gel ($\Delta a = 0,002$ Å). Isto significa que a amostra de NdNiO₃ obtida por mistura de óxidos foi inferior em relação aos outros dois métodos.

Estes resultados também revelaram que os parâmetros de rede obtidos estão muito próximos dos valores encontrados na literatura [46, 47]. Dentre os valores listados na Tabela 3.27, aqueles referentes ao óxido produzido por sol-gel foram os que mais se aproximaram, indicando que este método pode ser considerado, neste caso, o melhor para a obtenção de NdNiO₃.

As observações de microscopia eletrônica de varredura forneceram informações sobre o tamanho médio dos grãos e a morfologia dos óxidos em estudo. Estas informações foram importantes para uma associação com os resultados de difração de raios X.

Na Figura 3.59 estão representados os resultados desta técnica para as amostras de NdNiO₃. As micrografias, apesar de não terem um contraste excelente, possibilitaram verificar que as amostras, de uma maneira geral, apresentaram grãos com diâmetros médios muito pequenos, variando de 2 µm para amostra obtida por mistura de óxidos até valores inferiores a 1 µm nos compostos preparados pelos outros dois métodos. O desenvolvimento microestrutural depende do tamanho inicial do grão, sendo este menor para a amostra obtida por hidróxidos binários.

A variação do tamanho médio dos grãos influencia a microestrutura destes materiais. Conforme pode ser observado nas micrografias, a amostra obtida por mistura de óxidos foi mais porosa que as outras. Sua microestrutura consistiu de grãos grandes que foram relativamente separados uns dos outros por regiões de porosidade. No entanto, as amostras preparadas pelos outros dois métodos apresentaram uma microestrutura composta de grãos pequenos e com alta densidade de agrupamento. Algumas características adicionais sobre a morfologia destes óxidos não foram visíveis, devido ao fato à dificuldade em acertar o contraste na aquisição das micrografias.

Figura 3.58: Comparação dos difratogramas de raios X (método do pó) das amostras de NdNiO_3 , tratadas a 900°C sob pressão de 50 atm de oxigênio durante 48 h de aquecimento e preparadas por: (a) mistura de óxidos; (b) hidróxidos binários e (c) processo sol-gel.

(a)

(b)

(c)

Figura 3.59: Comparação das micrografias das amostras de NdNiO_3 , tratadas a 900°C sob pressão de 50 atm de oxigênio, durante 48 h de aquecimento, preparadas por: (a) mistura de óxidos; (b) hidróxidos binários e (c) processo sol-gel.

3.6.2- Propriedades

A determinação da temperatura de transição de fase metal-isolante (T_{MI}) assim como um estudo das propriedades elétricas podem ser feitas com medidas de resistividade elétrica em função da temperatura $\rho(T)$.

A Figura 3.60 apresenta uma comparação entre as curvas de $\rho(T)$ em função da temperatura das amostras de $NdNiO_3$ sintetizadas pelos três métodos. A T_{MI} foi caracterizada por uma repentina mudança no comportamento na resistividade elétrica quando a amostra atingiu esta temperatura (inserido na Figura 3.60). Acima desta temperatura o material comportou-se como um condutor e abaixo como semicondutor. Esta temperatura foi determinada através do valor mínimo de $\rho(T)$, ou seja, a temperatura na qual o material perdeu seu caráter metálico.

Nesta figura são mostrados os resultados de $\rho(T)$ no intervalo de -170 a $-25^\circ C$ e um detalhe acerca da definição da T_{MI} . Para o óxido obtido por mistura de óxidos o valor foi de $-75^\circ C$, enquanto para os outros dois métodos foi de $-73^\circ C$. Estes valores foram muito próximos ao relatado na literatura que é de $-73^\circ C$ [47-49]. Pode-se observar que a transição é mais abrupta na amostra preparada pelo método sol-gel.

Os diferentes valores de $\rho(T)$ na região metálica ($T > T_{MI}$) dependem do método utilizado na preparação dos materiais. Esta região da curva é linear, descrita por uma relação $\rho(T) = \rho_0 + BT$, e o coeficiente angular foi praticamente o mesmo para as amostras obtidas pelos três métodos. Sendo assim, as diferenças nos valores de $\rho(T)$ devem ser determinadas pelos valores de ρ_0 , o qual está relacionado com imperfeições estruturais e morfologia das amostras.

Nas curvas apresentadas na Figura 3.60, verificou-se que os valores de $\rho(T)$ para o óxido $NdNiO_3$ obtido por hidróxidos foram maiores que os observados para amostras de sol-gel e misturas de óxidos. Este resultado foi concordante com as observações de microscopia que revelaram uma microestrutura com grãos muito pequenos, que contribui para um maior espalhamento eletrônico, aumentando consideravelmente o valor da resistividade residual. A combinação dos resultados sugere que a amostra preparada pelo método sol-gel apresentou menor valor de ρ_0 , seguido da amostra obtida por mistura de óxidos e finalmente por hidróxidos binários.

Na região isolante ($T < T_{MI}$) observou-se que os valores de $\rho(T)$ das amostras também variaram com o método utilizado. O valor de $\rho(T)$ depende do volume da fase isolante, homogeneidade e cristalinidade da amostra.

Sendo assim, os resultados confirmaram aqueles obtidos por difração de raios X, indicando que o método sol-gel produziu melhores amostras de NdNiO_3 .

Figura 3.60: Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura das amostras NdNiO_3 obtidas por: (a) mistura de óxidos; (b) hidróxidos binários e (c) processo sol-gel. Detalhe da região próxima a transição de fase metal-isolante T_{MI} .

A T_{MI} também foi determinada por medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados apresentados na Figura 3.61 foram difíceis de serem obtidos, devido a limitações do instrumento DSC-50, na região de interesse, isto é, $T < -50^\circ\text{C}$.

A primeira observação importante nos resultados de DSC, foi a ligeira diferença de temperatura onde ocorre a transição. A T_{MI} foi evidenciada por um evento endotérmico nas curvas DSC. Com a ampliação da escala de temperatura, foi observado

um aumento na temperatura de transição do óxido NdNiO_3 , ao mudar o método de síntese.

A temperatura do pico para a amostra obtida por sol-gel foi de -83°C , hidróxidos binários de -79°C e mistura de óxidos de -76°C . Estas temperaturas diferem entre si de 7°C , estando muito próximas considerando as limitações instrumentais. Estes resultados aproximaram-se dos encontrados por medidas de resistividade elétrica e concordaram com os resultados citados na literatura [47, 49, 50].

A largura do intervalo de temperatura de transição de fase ΔT_{MI} também variou com o método de síntese utilizado para a obtenção do óxido misto NdNiO_3 . Os valores de ΔT_{MI} para as amostras preparadas por mistura de óxidos, hidróxidos binários e sol-gel, foram de 7, 16 e 13°C , respectivamente.

Uma outra observação importante foi o calor envolvido na transição de fase. Para essas amostras, na mesma ordem citada acima, os valores ΔH foram de 18, 311 e 284 J mol^{-1} , respectivamente. As diferenças observadas nestes valores são devidas ao grau de cristalinidade das amostras e à fração volumétrica da fase NdNiO_3 , ou seja, quanto maior o volume da fase, maior o valor de ΔH . A baixa intensidade do pico observada na transição de fase metal-isolante da amostra obtida por mistura de óxidos, pode estar associada ao fato deste composto não ser monofásico e apresentar baixa cristalinidade. Os outros dois métodos apresentaram valores muito próximos e a diferença de 5%, está dentro dos erros experimentais, não sendo considerada significativa.

Desta forma, a calorimetria exploratória diferencial pode ser considerada como uma técnica alternativa para a determinação da temperatura de transição metal-isolante.

Figura 3.61: Curvas DSC das amostras de NdNiO_3 obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de 2°C min^{-1} e cápsula de alumínio fechada: (a) mistura óxidos ($m = 40,36 \text{ mg}$); (b) hidróxidos binários ($m = 39,78 \text{ mg}$) e (c) processo sol-gel ($m = 41,27 \text{ mg}$).

3.7- Sistema samário - níquel

3.7.1- Caracterização

Similarmente ao óxido NdNiO_3 , a formação do SmNiO_3 sintetizados por mistura de óxidos, hidróxidos binários e sol-gel foi avaliada variando-se as condições de tratamento térmico, para a obtenção deste material.

A produção deste óxido foi muito difícil e verificou-se que empregando temperatura de 900°C , sob pressão de 50 atm de oxigênio, obtém-se uma mistura da fase desejada e dos óxidos simples. Desta forma foi necessário modificar as condições do tratamento térmico.

A Figura 3.62 representa os difratogramas de raios X das amostras tratadas 1000°C , sob pressão de 70 atm de oxigênio por 48 h de aquecimento. Nestas condições, a amostra obtida por mistura de óxidos apresentou as reflexões dos óxidos simples (NiO e Sm_2O_3), de dioxicarbonato de samário e algumas da fase desejada, por exemplo $2\theta = 33,5^\circ$, correspondente a reflexão do plano (020) do SmNiO_3 , Figura 3.62 (a).

A presença de dioxicarbonato de samário não era esperada, em virtude da alta temperatura e pressão utilizadas. Isto ocorreu provavelmente devido ao fato da reação entre os óxidos simples ter sido incompleta, e o óxido de samário tende a absorver água e gás carbônico da atmosfera durante o processo de resfriamento [51].

O difratograma de raios X do óxido obtido por hidróxidos binários está mostrado na Figura 3.62(b). O resultado revelou a presença das reflexões pertencentes ao SmNiO_3 intensas e estreitas. Foram observadas também algumas reflexões de baixa intensidade do NiO . A amostra obtida por este método apresentou maior grau de cristalinidade do que a obtida por mistura de óxidos.

Para a amostra obtida pelo método sol-gel, Figura 3.62(c), o difratograma de raios X revelou um estreitamento apreciável das reflexões do SmNiO_3 , o qual apresentou-se monofásico

As reflexões observadas nos difratogramas de raios X foram indexadas (hkl) e utilizadas para calcular os parâmetros de rede a , b e c da estrutura ortorrômbica, com seus respectivos desvios, Tabela 3.28.

Tabela 3.28: Parâmetros de rede a , b e c calculados para as amostras de SmNiO_3 obtidas por diferentes métodos de síntese

MÉTODO	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Teórico	5,3252	5,4247	7,560
Mistura de Óxidos	5,345 (13)	5,448 (12)	7,586 (11)
Hidróxidos	5,337 (8)	5,440 (8)	7,579 (12)
Sol gel	5,329 (10)	5,433 (10)	7,572 (9)

Os resultados de parâmetros de rede para a amostra preparada por mistura de óxidos foram maiores do que os obtidos para as amostras preparadas pelos outros dois métodos. Por exemplo, o desvio do parâmetro de rede a (Δa) para esta amostra foi de 0,013 Å, enquanto que para amostras obtidas por hidróxidos e sol gel foram de 0,008 e 0,010 Å, respectivamente.

Estes resultados foram muito próximos aos valores encontrados na literatura [46, 47]. Dentre os valores listados na Tabela 3.28, aqueles referentes ao óxido produzido por sol-gel foram os que mais se aproximaram do valor teórico, indicando que este método pode ser considerado o melhor para a obtenção do SmNiO_3 .

As observações de microscopia eletrônica de varredura forneceram informações sobre o tamanho dos grãos e a morfologia dos óxidos em estudo. As micrografias deste sistema, em relação ao sistema neodímio - níquel, foram mais fáceis de serem obtidas e estão apresentadas na Figura 3.63. De uma maneira geral, o tamanho médio dos grãos foi maior para a amostra obtida por mistura de óxidos, que também apresentaram maior porosidade, seguida da amostra de hidróxidos e o menor tamanho foi observado pela amostra obtida pelo processo sol-gel.

A variação do tamanho médio dos grãos influencia na microestrutura destes materiais. A amostra obtida por mistura de óxidos apresentou microestrutura constituída de grãos grandes, separados uns dos outros por regiões de porosidade. As amostras preparadas pelos outros dois métodos apresentaram uma microestrutura composta de grãos pequenos e com alta densidade de agrupamento.

Estas observações preliminares foram relevantes para a discussão sobre os diferentes métodos de síntese. O tamanho médio dos grãos nas amostras de hidróxidos e sol-gel, do ponto de vista microestrutural, indicam materiais de boa qualidade no que concerne a possíveis aplicações tecnológicas.

Figura 3.62: Comparação dos difratogramas de raios X (método do pó) das amostras de SmNiO_3 , tratadas a 1000°C sob pressão de 70 atm de oxigênio durante 48 h de aquecimento e preparadas por: (a) mistura de óxidos; (b) hidróxidos binários; (c) processo sol-gel.

(a)

(b)

(c)

Figura 3.63: Comparação das micrografias das amostras de SmNiO_3 , tratadas a 1000°C , sob pressão de 70 atm de oxigênio, durante 48 h de aquecimento, preparadas por: (a) mistura de óxidos; (b) hidróxidos binários e (c) processo sol-gel.

3.7.2- Propriedades

A determinação da temperatura de transição de fase metal-isolante (T_{MI}) para as amostras de SmNiO_3 , foi feita por medidas de resistividade elétrica e por calorimetria exploratória diferencial.

Na Figura 3.64 estão apresentadas uma comparação entre as curvas de $\rho(T)$ em função da temperatura. O valor da temperatura de transição metal-isolante para todas as amostras de SmNiO_3 , independente do método utilizado, foi de 127°C e correspondem exatamente aos valores relatados na literatura [47, 48].

Na região isolante ($T < T_{MI}$) observaram-se diferenças nos valores de $\rho(T)$, análogas as relatadas para os óxidos NdNiO_3 . Para a amostra obtida por mistura de óxidos, a resistividade elétrica cresce aproximadamente duas ordens e meia de grandeza. No entanto, para as amostras obtidas por hidróxidos binários e sol-gel, esta medida aumenta aproximadamente três ordens de grandeza.

Similarmente as amostras de NdNiO_3 , a T_{MI} também foi determinada por DSC. Esta transição é de primeira ordem e identificada por medidas de DSC por eventos endotérmicos, durante o processo de aquecimento, e exotérmico no resfriamento. Na Figura 3.65 estão representadas as curvas DSC de aquecimento e resfriamento, das amostras de SmNiO_3 obtidas pelos três métodos de síntese.

Para a amostra obtida por mistura de óxidos, Figura 3.65 (a), o valor de T_{MI} durante o processo de aquecimento foi de 129°C , não sendo possível observar a temperatura durante o processo de resfriamento. Para as amostras obtidas por hidróxidos e sol-gel, os valores de T_{MI} durante o processo de aquecimento foram de 128 e 127°C , e no resfriamento de 125 e 123°C , respectivamente, Figuras 3.65 (b) e (c). As diferenças observadas nas temperaturas é devido ao aparecimento de histerese, evidenciando o caráter de primeira ordem da transição metal-isolante. A histerese térmica está associada com uma região onde acredita-se que as duas fases, metálica e isolante, coexistam no material.

A variação de temperatura de transição de fase metal-isolante (ΔT_{MI}) foi muito próxima nos óxidos obtidos pelos três métodos de síntese, e correspondeu a 35°C . O calor envolvido na transição ΔH , durante o processo de aquecimento, das amostras de SmNiO_3 por mistura de óxidos, hidróxidos e sol gel foram de 57 , 345 e 275 J mol^{-1} , respectivamente.

Figura 3.64: Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura das amostras de SmNiO_3 obtidas por: (a) mistura de óxidos; (b) hidróxidos binários; (c) processo sol-gel.

Figura 3.65: Curvas DSC das amostras de SmNiO_3 obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento e resfriamento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e cápsula de alumínio fechada: (a) mistura de óxidos ($m = 20,15 \text{ mg}$); (b) hidróxidos binários ($m = 22,10 \text{ mg}$); (c) processo sol-gel ($m = 21,30 \text{ mg}$).

3.8- Sistema praseodímio - níquel

3.8.1- Caracterização

A obtenção do óxido PrNiO_3 apresentou um grau de dificuldade maior em relação aos óxidos NdNiO_3 e SmNiO_3 . Algumas dificuldades foram encontradas na identificação das suas reflexões, uma vez que estas ocorrem em posições angulares muito próximas ao óxido Pr_6O_{11} [46].

Na Figura 3.66 estão representados os difratogramas de raios X das amostras tratadas a 1000°C , sob pressão de 70 atm de oxigênio, durante 48 h de aquecimento. Nestas condições, a amostra obtida por mistura de óxidos apresentou as principais reflexões dos óxidos NiO e Pr_6O_{11} , e algumas da fase desejada, Figura 3.66 (a). Este resultado sugeriu que o óxido ainda está em fase de formação e necessário prolongar o tratamento térmico.

O difratograma de raios X do óxido obtido por hidróxidos binários está mostrado na Figura 3.66 (b). O resultado revelou a presença das reflexões pertencentes ao PrNiO_3 , coexistindo com algumas dos óxidos simples.

A Figura 3.66 (c) representa o difratograma de raios X para amostra preparada pelo processo sol-gel. Os resultados são diferentes em relação aos casos anteriores e confirmam a presença da fase PrNiO_3 .

As reflexões observadas nos difratogramas de raios X foram indexadas (hkl) e utilizadas para calcular os parâmetros de rede a , b e c da estrutura ortorrômbica, com seus respectivos desvios, Tabela 3. 29.

Tabela 3.29: Parâmetros de rede a , b e c calculados para as amostras PrNiO_3 obtidas por diferentes métodos

MÉTODO	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Teórico	5,4093	5,3801	7,6263
Mistura de Óxidos	5,423 (13)	5,389 (7)	7,629 (13)
Hidróxidos	5,409 (6)	5,381 (4)	7,614 (7)
Sol gel	5,403 (4)	5,382 (4)	7,619 (6)

Os resultados de parâmetros de rede para a amostra preparada por mistura de óxidos foram maiores do que os obtidos para aquelas preparadas pelos outros dois métodos. Por exemplo, o desvio do parâmetro de rede a (Δa) para esta amostra foi de 0,013 Å, enquanto que para amostras obtidas pelos métodos dos hidróxidos e sol-gel foram de 0,006 e 0,004 Å, respectivamente.

Os parâmetros de rede calculados através do refinamento de pelo menos dez reflexões, estão próximos aos valores encontrados na literatura [46, 50]. Dentre os valores listados na Tabela 3.29, aqueles referentes ao óxido produzido pelo método dos hidróxidos foram os que mais se aproximaram do valor teórico. Entretanto, o processo sol-gel foi o método de síntese que produziu óxido PrNiO_3 monofásico, isto é, não foi observado a presença de traços dos óxidos simples.

3.8.2- Propriedades

A temperatura de transição de fase (T_M) para as amostras de PrNiO_3 , apenas foi determinada por medidas de resistividade elétrica em função da temperatura. Não foi possível determiná-la por DSC, devido a problemas instrumentais de estabilização da célula em temperaturas inferiores a -100°C .

A amostra obtida por mistura de óxidos não proporcionou resultados satisfatórios, uma vez que este método gerou misturas polifásicas de óxidos. No entanto, para as amostras preparadas tanto por hidróxidos binários, quanto pelo processo sol-gel, Figuras 3.67 (a) e (b), a temperatura de transição de fase metal-isolante foi de -138°C , coincidindo com os valores relatados na literatura [47, 48].

Nesta figura são mostrados os resultados de $\rho(T)$ no intervalo de -185 a -23°C . Na região metálica ($T > T_M$), a curva é linear, e o coeficiente angular foi praticamente o mesmo para as amostras obtidas por hidróxidos binários e sol-gel. Na região isolante ($T < T_M$), foi observado que os valores de $\rho(T)$ possuem a mesma ordem de grandeza. Os valores da resistividade dependem do volume da fase isolante, homogeneidade e cristalinidade da amostra. De uma maneira geral, o óxido obtido por sol-gel apresentou menor valor de resistividade elétrica e intervalo de temperatura, em relação ao óxido obtido a partir de hidróxidos binários. A combinação de todos os dados sugeriram que o método sol-gel é o mais adequado para a síntese do óxido misto PrNiO_3 .

Figura 3.66: Comparação dos difratogramas de raios X (método do pó) das amostras de PrNiO_3 , tratadas a 1000°C sob pressão de 70 atm de oxigênio durante 48 h de aquecimento e preparadas por: (a) misturas de óxidos; (b) hidróxidos binários; (c) processo sol-gel.

Figura 3.67: Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura das amostras PrNiO_3 obtidas por: (a) hidróxidos binários; (b) processo sol-gel.

3.9- Referências bibliográficas

- 1- M. L. Salutsky, L. L. Quiil, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3306 (1950).
- 2- R. G. Charles, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 1489 (1965).
- 3- R. L. N. Sastry, R. S. Yoganarasimhan, P. N. Mehrotra, C. N. R. Rao, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 1165 (1966).
- 4- H. Hinode, R. Sharma, L. Eyring, *J. Solid State Chem.* **84**, 102 (1990).
- 5- L. M. D'Assunção, I. Giolito, M. Ionashiro, *Thermochim. Acta* **137**, 319 (1989).
- 6- L. M. D'Assunção, M. Ionashiro, , I. Giolito, D. E. Rasera, *Thermochim. Acta* **219**, 225 (1993).
- 7- J. M. Luiz, "Hidroxicarbonatos de terras raras: estudo termoanalítico de sistemas simples e binários". *Tese de Doutorado* - Instituto de Química - USP, 1985.
- 8- Powder Diffraction File of the Joint Commitee on Powder Diffraction Data. (International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, 1995).
- 9- K. Nakamoto, F. Fujita, S. Tanaka, M. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4904 (1957).
- 10- J. A. Seaton, F. G. Sherif, L. F. Audrieth, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9**, 222 (1959).
- 11- J. R. Witt, E. I. Onstott, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 637 (1962).
- 12- A. I. Grigor'ev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **8**, 409 (1963).
- 13- A. I. Grigor'ev, V. N. Maksimov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **9**, 580 (1964).
- 14- P. G. Manning, *Can. J. Chem.* **43**, 3476 (1965).
- 15- K. C. Patil, G. V. Chandrashekhar, M. V. George, C. N. R. Rao, *Can. J. Chem.* **46**, 57 (1968).
- 16- D. A. Edwards, R. N. Hayward, *Can. J. Chem.* **46**, 3443 (1968).
- 17- C. Oldham, *Progress in Inorganic Chemistry*, vol 10, F. A. Cotton, Ed. Interscience, New York, 1968.
- 18- D. G. Karraker, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 2815 (1969).
- 19- N. W. Alcock, V. M. Tracy, T.C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton* 2243 (1976).
- 20- G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **33**, 227 (1980).
- 21- J. E. Tackett, *Appl. Spectrosc.* **43** (3), 483 (1989).
- 22- F. Ribot, P. Toledano, C. Sanchez, *Inorg. Chim. Acta* **185**, 239 (1991).

- 23- K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, (1986). John Wiley and Sons, New York.
- 24- I. Mayer, F. Kassierer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 2430 (1966).
- 25- G. Adachi, E. A. Secco, *Can. J. Chem.* **50**, 3100 (1972).
- 26- M. Hussein, *J. Thermal. Anal.* **42**, 1091 (1994).
- 27- B. Kvapil, *Mater Res. Bull.* **8**, 807 (1973).
- 28- B. Kvapil, *Mater Res. Bull.* **6**, 865 (1971).
- 29- J. N. Van Niekerk, F. R. L. Shoening, *Acta Cryst.* **6**, 609 (1953).
- 30- T. C. Downie, W. Harrison, E. S. Raper, *Acta Cryst. B* **27**, 706 (1971).
- 31- G. S. Raghuvanshi, M. Pal, M. B. Patel, H. D. Bist, *J. Mol. Struct.* **7**, 101 (1983).
- 32- G. S. Raghuvanshi, D. P. Khandelwal, H. D. Bist, *Spectrochim. Acta Part A* **41**, 391 (1985).
- 33- P. Baraldi, G. Fabbri, *Spectrochim. Acta* **37A**, 89 (1981).
- 34- P. Baraldi, *Spectrochim. Acta* **38A** (1), 51 (1982).
- 35- R. I. Bickley, H. G. M. Edwards, S. J. Rose, R. Gustar, *J. Mol. Struct.* **238**, 15 (1990).
- 36- R. J. Meyer (Ed.), *Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie*, **57 B/3**, Weinheim, 1966, p. 860.
- 37- S. K. Siddhanta, S. M. Banjeree, *J. Chem. Phys.* **13**, 419 (1958).
- 38- J. Leicester, M. J. Redman, *J. Appl. Chem.* **12**, 357 (1962).
- 39- G. A. M. Hussein, A. K. H. Nohman, K. M. A. Attyia, *J. Thermal. Anal.* **42**, 1155 (1994).
- 40- A. M. L. Silva, M. F. V. Moura, L. P. Mercuri, A. M. E. Santo, J. R. Matos, *An. Assoc. Bras. Quim.* **47**(2), 133 (1998).
- 41- A. Golub, *Phys. Rev. B* **49**, 563 (1994).
- 42- T. Ono, M. Anpo, Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.* **90**, 4780 (1986).
- 43- H. H. Kung, *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis*, (1989). Elsevier Science Publisher B.V. E. W. Nuffield, *X-Ray Diffraction Methods*, (1966). John Wiley and Sons, Inc.
- 44- M. T. Escote, "Produção e caracterização de compostos LnNiO_3 e $\text{Nd}_{1-x}\text{Ln}_x\text{NiO}_3$, $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb}$ ($0 \leq x \leq 1$): um estudo da transição metal-isolante". *Dissertação de Mestrado* – Instituto de Física – USP, 1997.

- 45- E. W. Nuffield, *X-Ray Diffraction Methods* (1966). John Wiley and Sons, Inc.
- 46- Powder Diffraction File of the Joint Committee on Powder Diffraction Data (International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1992).
- 47- P. Lacorre, J. B. Torrance, J. Pannetier, A. I. Nazzal, P. W. Wang, T. C. Huang, *J. Solid State Chem.* **91**, 225 (1991).
- 48- J. L. García-Muñoz, J. R. Carvajal, P. Lacorre, J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **46**, 44414 (1992).
- 49- G. Frand, O. Bonhnke, P. Lacorre, J. L. Fourquet, A. Carré, B. Eid, J. Théobald, A. Gire, *J. Solid State Chem.* **120**, 157 (1995).
- 50- X. Granados, J. Fontcuberta, X. Obradors, L. Manósa, J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **48**, 11666 (1993).
- 51- M. L. Medarde, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 1679 (1997).

Considerações Finais

Este capítulo finaliza o trabalho e aborda resumidamente, as principais considerações sobre os diferentes precursores utilizados para a obtenção dos óxidos mistos TR_2NiO_4 [TR = La, Eu e Y (III)] e TRNiO_3 [TR = Pr, Nd e Sm (III)].

4- CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi estudado diferentes métodos de síntese para a obtenção de óxidos mistos de níquel e terras raras.

A primeira parte do trabalho envolveu a síntese de hidroxicarbonatos de terras raras, $\text{TROHCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (TR = La, Eu e Y), utilizados como materiais de partida para a preparação dos respectivos acetatos. Em seguida, os acetatos de terras raras, $\text{TR}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, juntamente com o acetato de níquel, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios X e técnicas termoanalíticas (TG/DTG, DTA e DSC). A caracterização destes sais foi fundamental, pois os mesmos foram utilizados como precursores de sistemas binários.

Dessa forma, os sistemas de acetatos binários envolvendo os acetatos de terras raras e níquel, foram sintetizados por três métodos diferentes: (1) mistura mecânica; (2) evaporação do solvente e (3) cristalização com acetona. Similarmente aos acetatos simples, estes sais foram caracterizados e estudou-se o comportamento térmico por técnicas termoanalíticas, variando-se a atmosfera atuante. A caracterização destes sais possibilitou obter resultados interessantes, por exemplo, a formação de acetatos duplos ou mistos, diferentes da mistura física dos acetatos simples.

A partir da decomposição térmica dos acetatos binários foi verificado que a formação de óxido misto é influenciada tanto pela atmosfera atuante, quanto pelo método de síntese empregado.

De uma maneira geral, os óxidos TR_2NiO_4 [TR = La, Eu e Y (III)] foram isolados a partir da decomposição térmica dos acetatos binários obtidos por evaporação do solvente e/ou cristalização com acetona. Quando utilizaram-se tratamentos térmicos a 900°C , sob atmosfera dinâmica de ar comprimido durante uma hora de aquecimento, obteve-se o óxido misto desejado. A atmosfera de nitrogênio não propicia a formação de TR_2NiO_4 . Em adição, o método da mistura mecânica de acetatos possibilitou obter, somente, os óxidos simples, independente da atmosfera utilizada.

A segunda parte do trabalho envolveu a obtenção de óxidos mistos TRNiO_3 [TR = Pr, Nd e Sm (III)], utilizando três métodos de síntese: (1) mistura de óxidos; (2) hidróxidos binários e (3) processo sol-gel.

O óxido NdNiO_3 foi o mais fácil de ser obtido, isto é, a sua formação ocorreu em condições menos drásticas de temperatura e pressão, do que as necessárias à obtenção dos óxidos SmNiO_3 e PrNiO_3 , independente do método de síntese empregado.

Comparando-se os três procedimentos sintéticos, isto é, mistura de óxidos, hidróxidos binários e processo sol-gel, o último apresentou-se mais adequado uma vez que foram obtidas amostras monofásicas e com alto grau de cristalinidade, quando tratadas nas mesmas condições de temperatura e pressão.

As amostras de SmNiO_3 e PrNiO_3 foram obtidas como fase única, somente quando se utilizou o método sol-gel e ainda foi necessário empregar alta temperatura (1000°C) e pressão de oxigênio relativamente elevada (70 atm).

O óxido PrNiO_3 não foi obtido como monofásico, quando se utilizou o método de hidróxidos binários, mas este apresentou-se mais adequado do que a da mistura de óxidos. As amostras quando submetidas a tratamentos térmicos a altas temperaturas e pressões de oxigênio, favorecem a formação de Pr^{4+} ao invés de Pr^{3+} .

O tamanho médio dos grãos dos materiais precursores é uma característica muito importante na síntese térmica dos óxidos mistos. Neste estudo, o método que apresentou menor tamanho foi o de hidróxidos binários, onde a precipitação dos cátions ocorreu de forma lenta e gradativa, facilitando o processo de difusão. O favorecimento da fase desejada, isto é TRNiO_3 , depende do raio iônico da terra rara envolvida. Por exemplo, no NdNiO_3 o raio iônico do Nd^{3+} é $1,109\text{ \AA}$, sendo este o composto mais fácil de ser produzido. Para SmNiO_3 o raio iônico do Sm^{3+} é $1,079\text{ \AA}$, sendo este ligeiramente menor que o neodímio, apresentou maior dificuldade para obtenção de materiais monofásicos.

As medidas de resistividade elétrica e DSC revelaram que estes óxidos mistos apresentaram transição de fase do tipo metal - isolante (T_M) nas temperaturas de -138 , -73 e 127°C , para PrNiO_3 , NdNiO_3 e SmNiO_3 , respectivamente.

Capítulo

5

Perspectivas de trabalhos futuros

5- PERSPECTIVAS FUTURAS

Embora as propriedades físicas e químicas de óxidos mistos vêm sendo largamente estudada nos últimos dez anos, existe a possibilidade de ampliação, por exemplo na área de catálise heterogênea.

De uma maneira geral, alguns aspectos sobre este trabalho precisam de uma maior abordagem. Por exemplo:

- 1- O teor de oxigênio nos óxidos $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ pode ser determinado por TG, utilizando atmosfera redutora (mistura N_2/H_2 , 90/10) e razões de aquecimento muito baixas.
- 2- Submeter os precursores de acetatos binários de ítrio e níquel, a tratamentos térmicos envolvendo maior temperatura e pressão, uma vez que somente foram obtidos os resíduos da decomposição térmica sob fluxo de ar comprimido.
- 3- Escolher um sistema, por exemplo lantânio e níquel, estudar diferentes precursores sintéticos, com o objetivo de obter óxidos com diferentes estequiometria.
- 4- Ampliar os estudos sobre acetatos duplos, envolvendo outros elementos terras raras e metais de transição, bem como dos compostos estudados neste trabalho.
- 5- Ampliar os estudos envolvendo propriedades catalíticas.
- 6- Otimizar as condições da síntese térmica de óxidos mistos, que envolvam diferentes estados de oxidação, por exemplo PrNiO_3 .