

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE**  
**MATERIAIS - PPGCEM**

**SÍNTESE DO ALUMINATO DE SAMÁRIO ( $\text{SmAlO}_3$ ) POR REAÇÃO DO ESTADO**  
**SÓLIDO E CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

**BENJAMIN BATISTA DE OLIVEIRA NETO**

**MANAUS**

**2019**

**BENJAMIN BATISTA DE OLIVEIRA NETO**

**SÍNTESE DO ALUMINATO DE SAMÁRIO ( $\text{SmAlO}_3$ ) POR REAÇÃO DO ESTADO SÓLIDO E CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como requisito necessário para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza

**MANAUS**

**2019**

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Oliveira Neto, Benjamin Batista de  
O48s Síntese do Aluminato de Samário ( $\text{SmAlO}_3$ ) por reação do estado sólido e caracterização por difração de raios-x / Benjamin Batista de Oliveira Neto. 2019  
75 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Sérgio Michielon de Souza  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -  
Universidade Federal do Amazonas.

1. aluminato de samário. 2. perovskita. 3. moagem de alta energia. 4. difração de raios-x. 5. método de Rietveld. I. Souza, Sérgio Michielon de II. Universidade Federal do Amazonas III.  
Título

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esta, bem como todas as demais conquistas, aos meus pais *in memoriam* João de Deus e Marina Barbosa, pessoas que sempre me incentivaram na busca pelo conhecimento e a nunca desistir dos meus sonhos.

## AGRADECIMENTOS

Alguém já disse que “a gratidão é a lembrança do coração”. Faz sentido. Ao longo de nossas vidas sempre aparecerem “anjos da guarda” que nos ajudam, e sem os quais nossos objetivos seriam muito difíceis de alcançar, ou seriam até inatingíveis. Por isso essa parte da dissertação é tão especial e ao mesmo tempo a pior parte para escrever, talvez porque a vida não se coloca em análise de regressão e não é pelo valor  $p$  que descobrimos a significância das pessoas na nossa trajetória.

Nesse período, aprendi que uma dissertação ou qualquer outro trabalho é a extensão da vida do autor. Então, para que algo de valor seja produzido, a pessoa deve primeiro criar algo de valor em si. Pessoa e obra são consistentes com o resultado. Por este motivo, agradeço sincero e profundamente a todas as pessoas que muito me encorajaram a me ajudaram a produzir algo de valor em minha vida.

Ao IFAM, instituição que estou desde a graduação e sempre se colocou à disposição para atender todas as circunstâncias e adversidades que tive enquanto aluno e hoje enquanto servidor. Aos amigos do IFAM *Campus* Presidente Figueiredo por sempre me encorajarem com o tão sonhado Mestrado, em especial a Prof. Clarice de Souza por suas contribuições no intuito de enriquecer a pesquisa.

Agradeço imensa e especialmente ao professor e orientador Sérgio Michielon por todas as contribuições e conhecimentos repassados e que sempre acreditou no meu potencial. Ter tido a oportunidade de compartilhar conhecimentos é uma experiência incrível. Um profissional tão dedicado, objetivo e diligente é para poucos.

Conheci muitos colegas no mestrado, mas uma pessoa em especial se tornou mais que amiga, uma irmã. Reconheço nessa pessoa, um ser que tem muita garra, que luta pelos seus ideais, conquistas e sonhos. Obrigado Aline Silva por ter me dado a honra de conhecer essa pessoa tão batalhadora que é você. Você é minha inspiração diária.

Gostaria de agradecer a equipe do LabMat pela recepção, compreensão e contribuições que enriqueceram minha pesquisa. Meu agradecimento especial vai para Izaura Maria, primeira pessoa que se sentou ao meu lado, de forma até que aleatória com intuito de compartilhar os seus conhecimentos. Um ser iluminado que levarei eternamente comigo, só gratidão por todos os momentos que você se dispôs a ajudar e enriquecer meus conhecimentos.

Ainda do LabMat e não menos importante, a pessoa que de forma indireta gerenciou também minha pesquisa - Camila da Costa. Pessoa que foi de suma importância para eu desenvolver a pesquisa sem surtar. Agradeço imensamente a paciência, carinho e dedicação

com a minha pesquisa e minha pessoa, mesmo sem ter obrigação nenhuma você foi incrível em todos os momentos.

Ao meu amigo Eduardo Rodrigues por não permitir que eu desistisse diante as adversidades, surtos e problemas diários, você foi essencial nesse processo. Mais que amigos, *friends*.

Ao PPGCEM, na pessoa do professor Pedro Campelo e Edgar Sanches que sempre foram prestativos e solícitos nas minhas demandas enquanto aluno do programa.

Ao LaMac, na pessoa da Prof. Dr. Virginia Mansanares, pelas medidas de DSC e FRX realizadas com o apoio da equipe do laboratório, meus sinceros agradecimentos. Ao LaMatE por contribuir na realização das medidas Raman que foram necessárias para a fundamentação desse trabalho.

Enfim, quero demonstrar o meu agradecimento, a todos aqueles que, de um modo ou de outro, tornaram possível a realização desse sonho.

A todos o meu sincero e profundo **Muito Obrigado!**

*Encontre uma fé para você. Fé é tudo.*  
*Princesa Alice de Battenberg (1885-1969)*

## RESUMO

O Aluminato de Samário ( $\text{SmAlO}_3$ ) nanoestruturado foi sintetizado pela primeira vez por moagem mecânica a partir de pós precursores. A moagem mecânica é um processo simples, de baixo custo e eficiente. Foram preparadas três amostras e a evolução estrutural de hora em hora foi apresentada e identificada. Realizou-se a análise dos difratogramas *ex-situ* onde se observa que ocorreu a nucleação da perovskita a partir 2h de síntese. A análise da estabilidade térmica foi realizada em umas das amostras e identificou-se três eventos em uma das amostras, dentre eles uma transição de fase reversível. A partir do tratamento térmico, obteve-se uma amostra monofásica, ortorrômbica e com cristalitos nanométricos na ordem de 41nm comprovado através da análise e identificação dos difratogramas, refinamentos pelo método Rietveld e aplicação da equação de Scherrer. Foi realizado a análise de espectroscopia Raman em uma das amostras confirmando a estrutura de interesse.

**Palavras chaves:** Aluminato de Samário, perovskita, moagem de alta energia, difração de raios-x, método de Rietveld.

## ABSTRACT

Nanostructured Samarium Aluminate ( $\text{SmAlO}_3$ ) was first synthesized by mechanical alloying from precursor powders. Mechanical grinding is a simple, low cost and efficient process. Three samples were prepared and the structural evolution was presented and identified hourly. *Ex-situ* diffractograms were analyzed and the perovskite nucleation occurred after 2h of synthesis. Thermal stability analysis was performed on one sample and three events were identified, including a reversible phase transition. From the heat treatment, it was obtained a sample with monophasic, orthorhombic with nanometric crystallites of an approximate size of 41nm, verified by the analysis and identification of diffractograms, Rietveld method refinements and the use of Scherrer equation. Raman spectroscopy analysis was made in one of the samples, confirming the intended structure,

**Keywords:** Samarium Aluminate, perovskite, high energy milling, x-ray diffraction, Rietveld method.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da Tabela Periódica e destaque do grupo dos Lantanídeos e Terras-Raras .....	25
Figura 2 - Mapa de localização da mina de Pitinga.....	26
Figura 3 - Estruturas do Óxido de Samário na forma monoclinica (a) e cúbica em (b).....	29
Figura 4 - Estrutura da fase do Aluminato de Samário ortorrômbico .....	31
Figura 5 - Exemplo de ondas em fase (a) e fora de fase (b) após um evento de dispersão .....	35
Figura 6 - Difração de raios X pelos planos de átomos A-A' e B-B' .....	35
Figura 7 - Curva genérica para um experimento DSC/DTA (BERNAL et al., 2002).....	39
Figura 8 - Representação esquemática da produção de fóton de fluorescência .....	40
Figura 9 - Representação de espalhamento elástico e inelástico .....	41
Figura 10 - Especificidades das amostras realizadas.....	43
Figura 11 - Procedimento de aferição das massas dos precursores em (a) $\text{Sm}_2\text{O}_3$ e (b) o Al ..	43
Figura 12 - (a) Aferição das esferas e em (b) Almofariz e Jarro com esferas .....	44
Figura 13 - Moinho vibratório utilizado para realizar a MAE .....	44
Figura 14 - Equipamento de raios-X da PANalytical modelo Empyrean .....	45
Figura 15 - Espectrômetro de Fluorescência de Raios X PANalytical.....	46
Figura 16 - Padrão de difração de raios-x dos materiais precursores e mistura do almofariz..	47
Figura 17 - Padrão de difração de raios-x em 1h de moagem .....	48
Figura 18 - Padrão de difração de raios-x em 1h em (a) da amostra B e em (b) da amostra C	49
Figura 19 - Padrão DRX em 2h de moagem para a amostra A .....	49
Figura 20 - Padrão DRX em 2h de moagem (a) para a amostra B e (b) para a amostra C.....	50
Figura 21 - Evolução estrutural ao longo do tempo de MAE.....	50
Figura 22 - Difratoograma da amostra A moída por 15h de MAE.....	51
Figura 23 - Comportamento da evolução estrutural da amostra B .....	52
Figura 24 - Imagem da amostra B ao final do processo de moagem.....	53
Figura 25 - Comportamento da evolução estrutural da amostra C .....	53
Figura 26 - DRX amostra C em 16h de MAE destaque região com linha de base elevada .....	54
Figura 27 - Evolução estrutural da amostra C até 26h .....	55
Figura 28 - DRX com identificação de fases em 26h de MAE da Amostra C.....	55
Figura 29 - Padrões DRX's refinados da amostra A moída em (a) 2h, (b) 5h, (c) 7h e (d) 9h	58
Figura 30 - Refinamento pelo MR com deconvoluções das fases presentes na amostra .....	59
Figura 31 - DRX da amostra submetida a 15h de MAE.....	60
Figura 32 - Comportamento da composição de fases em (%) ao longo do tempo de moagem	60
Figura 33 - Tamanho médio de cristalito ( $D_m$ ) ao longo do tempo de moagem .....	61
Figura 34 - DSC da amostra A moída em 15h de moagem.....	62
Figura 35 - Comportamento da amostra de 15h após o tratamento térmico a 1050 °C.....	63
Figura 36 - DRX da amostra B tratada termicamente (1050 °C) .....	64
Figura 37 - FRX da amostra A moída por 15h .....	65
Figura 38 - Comparação do DRX do $\text{SmAlO}_3$ com estruturas relacionadas ao Fe .....	65
Figura 39 - FRX da amostra C moída por 26h .....	66
Figura 40 - Medida de Espectroscopia Raman realizada .....	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de OTR no mineral xenotima, abundante em Pitinga-AM.....	26
Tabela 2 - Configuração eletrônica de átomos e íons de terra-raras .....	27
Tabela 3 - Informações cristalográficas dos Óxidos de Samário $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .....	29
Tabela 4 - Informações cristalográficas do Aluminato de Samário $\text{SmAlO}_3$ .....	31
Tabela 5 - Informações cristalográficas dos materiais precursores utilizados .....	47
Tabela 6 - Parâmetros cristalográficos das amostras .....	56
Tabela 7 - Frequências para os modos ativos Raman.....	67

## SUMÁRIO

RESUMO.....	14
LISTA DE FIGURAS.....	16
LISTA DE TABELAS.....	17
INTRODUÇÃO.....	20
1 OBJETIVOS.....	24
1.1 OBJETIVO GERAL.....	24
1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO.....	24
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	25
2.1 SAMÁRIO E AS PEROVSKITAS DE TERRAS-RARAS.....	25
2.2 MOAGEM DE ALTA ENERGIA.....	31
2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	34
2.4 MÉTODO DE RIETVELD.....	36
2.5 CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA.....	38
2.6 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	39
2.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	40
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	42
3.1 PRODUÇÃO DA AMOSTRA.....	42
3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	44
3.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC).....	45
3.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	46
3.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
4.1 EVOLUÇÃO ESTRUTURAL.....	47
4.2 MÉTODO DE RIETVELD.....	56
4.3 ANÁLISES TÉRMICAS.....	61

4.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X .....	64
4.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	67
CONCLUSÕES .....	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	70

## INTRODUÇÃO

As terras-raras possuem aplicações em várias áreas da tecnologia devido a suas propriedades químicas, espectroscópicas e magnéticas. Entre as aplicações estão produtos presentes no nosso dia-a-dia até produtos de alta tecnologia como pigmentos, polimento de vidros, cerâmicas, pedras de isqueiros, catálise automotiva e do craqueamento do petróleo, visualização de imagens em exames laboratoriais, ímãs permanentes, supercondutores, repetidores laser, baterias miniaturizadas, entre outras (FERREIRA; NASCIMENTO, 2013). A China detém as maiores reservas conhecidas de terras-raras, cerca de 36 milhões de toneladas, e controla 95% da produção mundial - um verdadeiro monopólio. Mas esse cenário pode estar prestes a mudar, pois no Brasil encontra-se a reserva de terras-raras em Araxá (MG). Além de Minas Gerais, há terras-raras em vários estados brasileiros, em especial Goiás e Amazonas o que coloca o Brasil em segundo lugar na lista das maiores reservas mundiais (MOUTINHO, 2013).

A exorbitância das reservas internacionais e nacionais põe em xeque o próprio nome dado a esses elementos. As terras-raras não são terras, nem são tão raras: sua abundância é maior que a de minerais de prestígio, como o ouro. No entanto, não há jazidas exclusivas desses elementos. Eles sempre ocorrem com outros de seu grupo, em geral em baixas concentrações, e associados a outros minérios (como monazita, bastnasita e xenotima), o que torna sua extração complexa (MOUTINHO, 2013). Dessa forma, o termo terras-raras não é apropriado para designar os elementos citados anteriormente, já que estes receberam esta denominação devido à sua descoberta ter ocorrido na forma de óxidos, na verdade mistura de óxidos, os quais eram denominados por terra na nomenclatura arcaica, em minerais que, na época, eram considerados raros (FERREIRA; NASCIMENTO, 2013).

O Samário - Sm ( $Z = 62$ ) foi descoberto em 1879 em Paris, pelo químico francês *Paul Emile Lecoq de Boisbaudran*. Este é um elemento químico metálico, branco-prateado pertencente aos metais designados por Ln ou elementos 4f. O nome Samário deriva do nome do mineral samarskita. O Samário não ocorre na natureza na sua forma elementar sendo encontrado em pequenas quantidades nos minerais monazita, bastnasita e samarskita dos quais ele é isolado (KREBS GREENWOOD; BRACKEN, 1999).

A maioria dos elementos químicos da tabela periódica pode formar compostos  $ABX_3$ , onde A e B são cátions e X (óxidos ou haletos), com a estrutura de perovskita. O termo perovskita é usado para denotar uma categoria de sólidos cristalinos inorgânicos (cerâmicas cristalinas) e foi descoberto em 1839 pelo mineralogista prussiano *Gustav Rose* em depósitos

minerais nos Montes Urais e recebeu o nome do mineralogista russo *Count Lev Aleksevich von Petrovski* (BOROWSKI, 2010), (TILLEY, 2016).

A diversidade de elementos químicos, que formam estruturas de perovskita, sua capacidade de criar estruturas deficientes em cátion ou ânion e uma rica variedade de estruturas de perovskita distorcidas levam a uma gama extremamente ampla de propriedades físicas (VASYLECHKO; SENYSHYN; BISMAYER, 2009).

O comportamento cristalográfico das perovskitas é de grande interesse porque quase todas as estruturas estão próximas de uma estrutura cúbica ideal, mas frequentemente são levemente distorcidas, resultando em estruturas com menor simetria, como sistemas ortorrômbico, tetragonal, romboédrico, trigonal e assim por diante. Essas distorções de estrutura e mudanças de estrutura são regidas pela temperatura, pressão, composição química e, em alguns casos, pelo campo elétrico (BOROWSKI, 2010).

As perovskitas são apelidadas de “*inorganic chameleon*” devido a rica diversidade de propriedades físicas e composições químicas (M.SAIFUL, 2002). Dessa forma, o Aluminato de Samário, recentemente, tem atraído o interesse dos grupos científicos devido às suas excelentes propriedades individuais, alto ponto de fusão, alto índice de refração, propriedades dielétricas e de dureza (ZHENG; JI; LI, 2018).

Os compostos do tipo perovskita ternária  $RAIO_3$  (onde R é um elemento de terra-rara) são de interesse científico e comercial, uma vez que possuem uma ampla gama de propriedades físicas e requerem condições relativamente simples de serem sintetizadas (KOPAN et al., 2013). O Aluminato de Samário -  $SmAlO_3$  é o primeiro membro da série de compostos do  $RAIO_3$  exibindo uma estrutura ortorrômbica à temperatura ambiente (VASYLECHKO; SENYSHYN; BISMAYER, 2009).

As aplicações do Aluminato de Samário são diversas, dentre elas: catalisadores (KOPAN et al., 2013), filmes finos supercondutores (SAJI et al., 2017), ressonadores dielétricos (ZHEN; LI; JIANJIANG, 2002), osciladores, filtros (LI; QIU, 2012) e substratos para dispositivos supercondutores (ZHENG; JI; LI, 2018), por exemplo.

Apresenta estrutura ortorrômbica à temperatura ambiente (grupo espacial  $Pbnm$ ) e transição de fase dessa estrutura para romboédrica na ordem de 1055 K e de romboédrica para cúbica na ordem de 2103 K (KOPAN et al., 2013) e todas essas transições de fase são reversíveis (COUTURES; COUTURES, 1984).

A produção da perovskita do Aluminato de Samário pode ser obtida, segundo reporta a literatura por processos de sintetização do  $SmAlO_3$  por óxidos de fusão em quantidades estequiométricas (KOPAN et al., 2013); sintetização pela técnica de combustão em solução

usando ácido cítrico como agente complexante e ácido nítrico como agente redutor (SAJI et al., 2017); sintetização por um método precursor de citrato usando ácido cítrico como agente quelante e etileno glicol como agente esterificante (LI; QIU, 2012); sintetização pelo processo sol-gel aquoso (PETROV; BOGDAN; VASIL, 2010); sintetização de nitratos cocrystalizados (KOPAN et al., 2012); sintetização pelo método do precursor polimérico usando EDTA como agente quelante (LI; QIU, 2011); sinterização por fusão a arco sob atmosfera de Ar (OHON et al., 2015); moagem intermediária acompanhado pelo processo de sinterização (LEI et al., 2013); sintetização pelo método de combustão de citrato sol-gel (ZHU et al., 2013) e sintetização pela reação de estado sólido (SAKHYA; DUTTA; SINHA, 2014).

Observa-se que os processos citados são caracterizados por demandar tempo e elevadas temperaturas. Não há relatos, portanto, da produção do  $\text{SmAlO}_3$  sob as mesmas condições no que diz respeito a síntese por moagem de alta energia e temperatura.

Processos de síntese utilizando a moagem de alta energia estão sendo desenvolvidos pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais (LabMat) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM). Vale destacar que esse trabalho também está inserido neste grupo. O mesmo tem desenvolvido e publicado pesquisas onde o processo de síntese utilizado é moagem de alta energia, dentre eles: Síntese da fase de alta temperatura de uma cerâmica de terras-raras - Ortoniobato de Samário ( $\text{SmNbO}_4$ ) (DE BRITO NETO et al., 2019); Obtenção de mais de 10 fases diferentes via síntese por moagem de alta energia na combinação de Ni-Ti-Ge (SOARES DE OLIVEIRA et al., 2020); Síntese de materiais calcogenóides de estanho via moagem mecânica de alta energia com potencial aplicação como material termoelétrico, células fotovoltaicas e acumuladores de energia (MELQUIÁDES et al., 2019).

Nesse contexto, destaca-se, inclusive, o modo da obtenção da perovskita sob os conceitos da química verde - um produto desenvolvido de forma a reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente (ANASTAS; EGHBALI, 2010), o que é observado nos outros processos de obtenção são agentes catalisadores e possíveis contaminantes no processo. O que torna a moagem de alta energia uma técnica promissora para produzir materiais de baixo custo.

A motivação dessa pesquisa teve início em 2018 quando a FAPEAM (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas) aprovou no EDITAL N. 004/2018 - AMAZONAS ESTRATÉGICO o projeto "Síntese de Materiais Nanoestruturados a base de Terras-Raras e Minerais Extraídos na Região Amazônica", que consiste em propor novas rotas para a síntese de ligas por processos não-convencionais, os quais poderão ser escalados para a escala industrial e aplicação em eletrônica de precisão e supercapacitores, a partir de compostos de

terras-raras, metais e óxidos metálicos considerados Estratégicos pelo Ministério de Minas e Energia, oriundos da mineração regional e nacional.

## 1 OBJETIVOS

### 1.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar o Aluminato de Samário ( $\text{SmAlO}_3$ ) por reação do estado sólido e caracterizá-lo por difração de raios-x.

### 1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

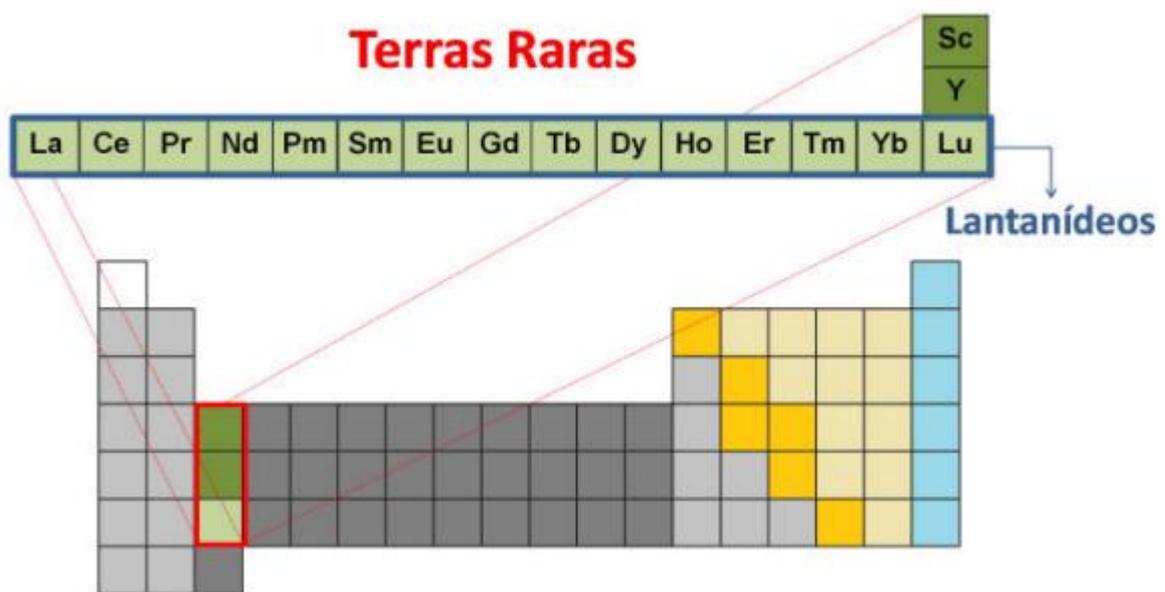
- Acompanhar a cinética da síntese e evolução estrutural da perovskita do Aluminato de Samário ( $\text{SmAlO}_3$ ) ao longo do tempo de moagem utilizando a técnica de difração de raios-x.
- Realizar análise da estabilidade térmica por Calorimetria Diferencial Exploratório (DSC).
- Avaliar a contaminação por fluorescência de raios-x (FRX).
- Por espectroscopia Raman, analisar propriedades opto-vibracionais das estruturas das amostras.
- Determinar o tamanho médio dos cristalitos, quantificar as fases presentes e determinar o volume de célula unitária através do refinamento pelo Método de Rietveld da estrutura cristalina.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 SAMÁRIO E AS PEROVSKITAS DE TERRAS-RARAS

De acordo com a Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), o termo terras-raras deve ser utilizado para designar o grupo formado pelo Lantânio La ( $Z = 57$ ), os lantanídeos do Cério Ce ( $Z = 58$ ) ao Lutécio Lu ( $Z = 71$ ), o Escândio Sc ( $Z = 21$ ) e o Ítrio Y ( $Z = 39$ ). Assim, as terras-raras compreendem um total de 17 elementos, sendo 15 os chamados lantanídeos, além de Ítrio e Escândio, conforme ilustra a Figura 1. Estes elementos apresentam abundância moderada na crosta da Terra, com exceção do promécio (Pm) que não ocorre na natureza (FERREIRA; NASCIMENTO, 2013).

Figura 1 - Representação da Tabela Periódica e destaque do grupo dos Lantanídeos e Terras-Raras

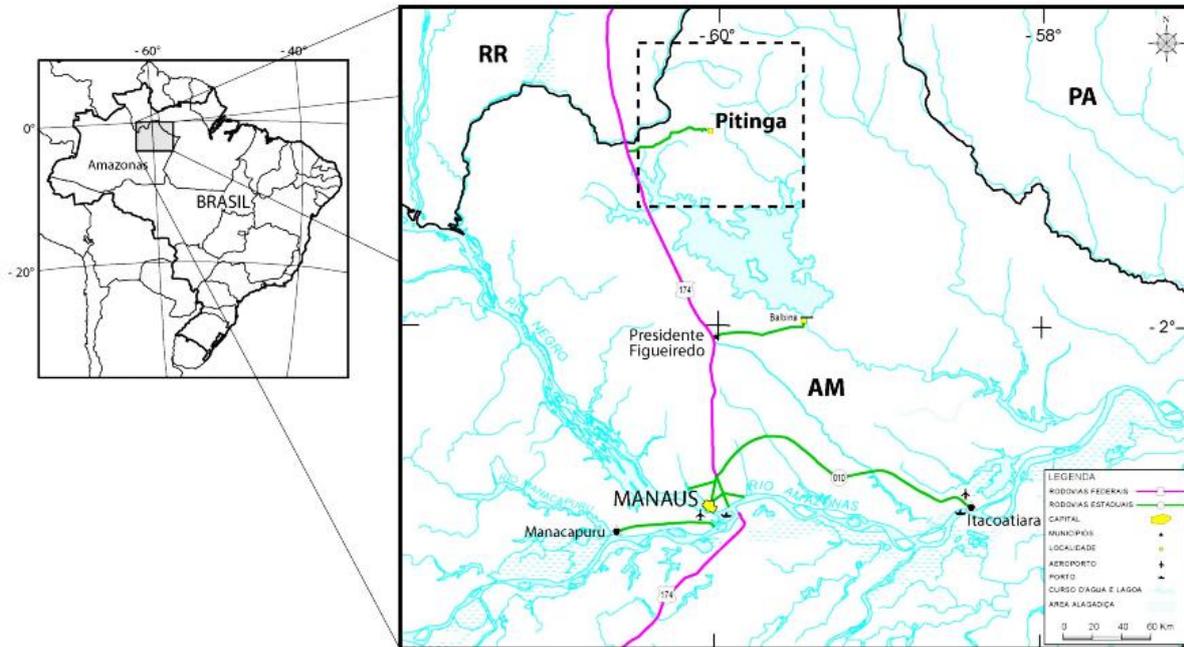


Fonte: Adaptado de (CHANG, 2013).

A literatura (ANDRADE, 2014) reporta sobre a crescente descoberta de reservas de elementos de terras-raras ao longo dos anos em todo o mundo. Nos últimos cinco anos verificam-se países como China, Brasil, Índia, EUA e Austrália sendo potenciais de exploração das terras-raras.

O Brasil ocupa a 2ª posição, sendo o maior detentor de reservas de minerais contendo elementos de terras-raras (ETR) do mundo. Algumas reservas de destaque é localizada na província mineral do Pitinga, em Presidente Figueiredo – AM (Figura 2), no Catalão - GO e a mineração de nióbio em Araxá - MG (FORMOSO et al., 2016).

Figura 2 - Mapa de localização da mina de Pitinga



Fonte: Adaptado (FORMOSO et al., 2016).

O povoado de Pitinga foi criado para sediar a exploração de estanho, nióbio, zircônio e tântalo, porém foi visto neste local um grande potencial de extração de ETR por meio do mineral xenotima. Desta forma, o Brasil não se limita somente a recursos viáveis de monazita, pois é previsto que cerca de 61,6 % do mineral seja constituído de Óxidos de Terras-Raras (OTR), diante disso seriam 20 mil toneladas de OTR disponíveis no Pitinga (ANDRADE, 2014; FORMOSO et al., 2016). Vale destacar que os minerais monazita, bastnasita, xenotima são os mais representativos da indústria de ETR, pois cerca de 95% do óxidos obtidos são vindos destes minerais (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2005).

O xenotima é um subproduto da mineração, que se empenha para a produção de cassiterita, apresentando baixa concentração de Y (42 %) (LAPIDO-LOUREIRO, 2013). A Tabela 1 apresenta as concentrações de OTR para o mineral previsto na região de Pitinga.

Tabela 1 - Composição de OTR no mineral xenotima, abundante em Pitinga-AM

ETR	Teor de OTR (%)	ETR	Teor de OTR (%)
La	---	Tb	1,41
Ce	0,07	Dy	10,64
Pr	0,01	Ho	3,27
Nd	0,04	Er	14,27

Pm	---	Tm	2,98
<b>Sm</b>	<b>0,25</b>	Yb	20,97
Eu	0,04	Lu	2,73
Gd	1,20	Y	42,13
<b>TOTAL</b>	<b>1,61</b>	<b>TOTAL</b>	<b>98,39</b>

Fonte: (LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

As terras-raras são classificadas em leves: lantânio, cério, praseodímio e neodímio; médias: samário, európio e gadolínio e pesadas: térbio, disprósio, hólmio, térbio, túlio, itérbio, lutécio, escândio e ítrio (FERREIRA; NASCIMENTO, 2013). Vale destacar que estes elementos receberam esta denominação devido à sua descoberta ter ocorrido na forma de mistura de óxidos, os quais eram denominados por terra na nomenclatura arcaica (KREBS, 2006).

As configurações eletrônicas apresentadas na Tabela 2 definem as propriedades magnéticas e também as possíveis transições eletrônicas. As diversas aplicações das terras-raras são devidas às suas propriedades, principalmente as espectroscópicas e magnética (VASYLECHKO; SENYSHYN; BISMAYER, 2009).

Tabela 2 - Configuração eletrônica de átomos e íons de terra-raras

Z	Elemento	Configuração Eletrônica	Configuração Eletrônica RE <sup>3+</sup>
57	La	[Xe]6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup> 4f <sup>0</sup>	[Xe]4f <sup>0</sup>
58	Ce	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup>
59	Pr	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup> 5d <sup>0</sup>	[Xe]4f <sup>2</sup>
60	Nd	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup> 5d <sup>0</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup>
61	Pm	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup> 5d <sup>0</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup>
<b>62</b>	<b>Sm</b>	<b>[Xe]6s<sup>2</sup>4f<sup>6</sup>5d<sup>0</sup></b>	<b>[Xe]4f<sup>5</sup></b>
63	Eu	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup> 5d <sup>0</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup>
64	Gd	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>
65	Tb	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup> 5d <sup>0</sup>	[Xe]4f <sup>8</sup>
66	Dy	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup> 5d <sup>0</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup>
67	Ho	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>11</sup> 5d <sup>0</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup>
68	Er	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup> 5d <sup>0</sup>	[Xe]4f <sup>11</sup>
69	Tm	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup> 5d <sup>0</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup>
70	Yb	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>0</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup>

71	Lu	$[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^1$	$[\text{Xe}]4f^{14}$
----	----	------------------------------	----------------------

Fonte: Adaptado (WYBOURNE, 1965), (BINNEMANS, 2009).

O Samário pode ser encontrado na forma de óxido, elementar ou composto. Seus óxidos são encontrados na forma de nanopós ou pastilhas (JHA, 2014). O Samário possui 41 isótopos conhecidos dos quais 7 são encontrados na natureza, com as seguintes abundâncias: Sm-144 (3,1%), Sm-147 (15,0%), Sm-148 (11,3%), Sm-149 (13,8%), Sm-150 (7,4%), Sm-152 (26,7%), Sm-154 (22,7%), dos quais 4 são radioativos e emitem partículas alfa (núcleos de hélio). Seu ponto de fusão é de 1074 °C, e o ponto de ebulição é de 1794 °C, e a densidade é de 7,52g/cm<sup>3</sup> (KREBS, 2006).

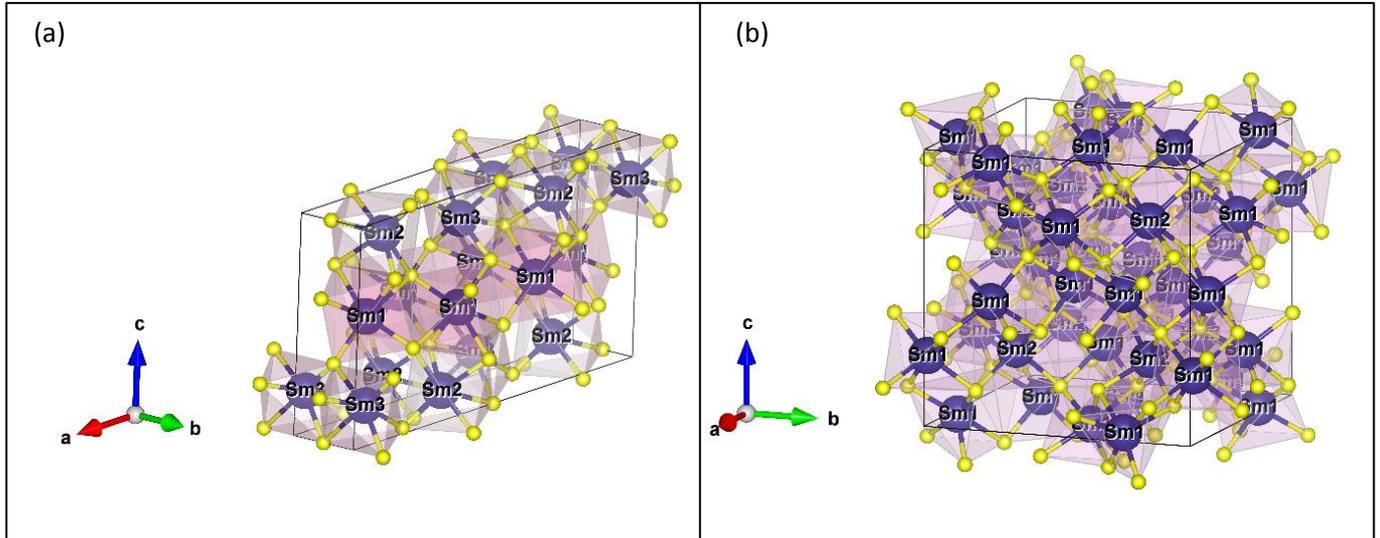
O samário é o principal material de terras-raras usado na produção de ímãs permanentes de samário-cobalto (Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>). Esses ímãs são amplamente utilizados em projetos e desenvolvimento de motores e geradores elétricos para veículos elétricos e híbridos (JHA, 2014).

Os óxidos de terras-raras são amplamente utilizados no campo da metalurgia, tecnologia nuclear, optoeletrônica para lasers, etc. Os óxidos de terras-raras apresentam cinco modificações polimórficas, a saber, tipos A-, B-, C-, H e X (RICHARD; ERRICO; RENTERÍA, 2018). Em temperaturas abaixo de 2000 °C, esses óxidos existem em três sistemas de cristais: a fase hexagonal (tipo A-, grupo espacial *P-3m1*), a fase monoclinica (tipo B-, grupo espacial *C12/m1*) e a fase cúbica (tipo C-, grupo espacial *Ia-3*). Em temperaturas mais altas, as fases designadas como H e X são formadas (VIJAYALAKSHMI et al., 2010).

Em condições ambientais, a estrutura hexagonal do tipo A é estável para os óxidos de terras-raras mais leves de La - Pm, enquanto os óxidos de terras-raras médias podem existir na estrutura monoclinica do tipo B ou cúbica do tipo C (RICHARD; ERRICO; RENTERÍA, 2018).

A Figura 3 exibe a estrutura monoclínica (a) e cúbica (b) do Óxido de Samário.

Figura 3 - Estruturas do Óxido de Samário na forma monoclínica (a) e cúbica em (b)



As imagens foram obtidas a partir do software VESTA® com os dados cristalográficos disponíveis na base de dados ICSD e informações cristalográficas são mostradas da Tabela 3.

Tabela 3 - Informações cristalográficas dos Óxidos de Samário  $\text{Sm}_2\text{O}_3$

Estrutura	Código ICSD	Grupo Espacial	Parâmetros de rede			Referência
			(Å)			
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Monoclínica	42696	<i>C12/m1</i>	14.177	3.627	8.845	(CARO; GASGNIER; BLANCHETAIS, 1971)
Cúbica	41271	<i>Ia-3</i>	10.93			(BARTOS et al., 1993)

Por sua vez, as perovskitas constituem uma das classes mais fascinantes de materiais sólidos e mostram uma variedade muito ampla de fenômenos e propriedades físicas, e são um dos representantes mais importantes dentre uma grande variedade de compostos inorgânicos (KUNDU, 2016).

A maioria dos elementos químicos da tabela periódica pode formar compostos  $\text{ABX}_3$ , onde A e B são cátions e X (óxidos ou haletos), com a estrutura de perovskita. A diversidade de elementos químicos, que formam estruturas de perovskita, sua capacidade de criar estruturas deficientes em cátion ou ânion e uma rica variedade de estruturas de perovskita distorcidas levam a uma gama extremamente ampla de propriedades físicas (VASYLECHKO;

SENYSHYN; BISMAYER, 2009). Por esse motivo, a estrutura de perovskita é frequentemente chamada de "*inorganic chameleon*" (ISLAM; SLATER, 2009).

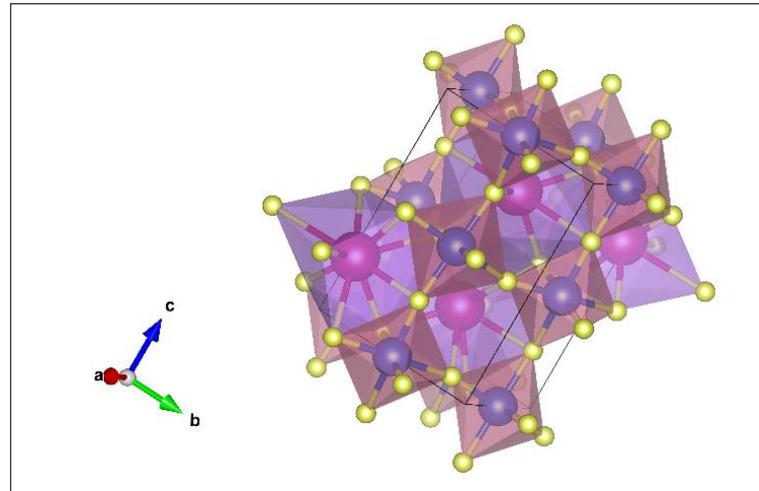
Os compostos do tipo perovskita ternária  $\text{RAIO}_3$  (onde R é um elemento de terra-rara) são de interesse científico e comercial, uma vez que possuem uma ampla gama de propriedades físicas e requerem condições relativamente simples para sintetização (KOPAN et al., 2013).

O Aluminato de Samário -  $\text{SmAlO}_3$  é o primeiro membro da série de compostos do tipo  $\text{RAIO}_3$  exibindo uma estrutura ortorrômbica à temperatura ambiente (VASYLECHKO; SENYSHYN; BISMAYER, 2009).

Particularmente, os aluminatos de terras-raras ( $\text{RAIO}_3$ ) servem como absorvedores de nêutrons, supressores de fluxo e recipientes para altas temperaturas (ZHEN; LI; JIANJIANG, 2002). Estes materiais também são de grande interesse devido às suas propriedades magnéticas e ópticas. Entre os compostos  $\text{RAIO}_3$ , a cerâmica  $\text{SmAlO}_3$  é muito importante porque exibe boas propriedades dielétricas por microondas. Também é usado como substrato para dispositivos supercondutores devido ao seu fator de alta qualidade, excelente malha e expansão térmica combinando com supercondutores de alta temperatura (SAKHYA; DUTTA; SINHA, 2014).

Apresenta estrutura ortorrômbica à temperatura ambiente (grupo espacial  $Pbnm$ ) e transição de fase da estrutura ortorrômbica para romboédrica na ordem de 1055 K e de romboédrica para cúbica na ordem de 2103 K (KOPAN et al., 2013) e todas essas transições de fase são reversíveis (COUTURES; COUTURES, 1984). A estrutura cristalina da perovskita do Aluminato de Samário é ilustrada na Figura 4 gerada a partir do software VESTA<sup>®</sup> com os dados cristalográficos disponíveis na base de dados ICSD (cartão nº10334) e possui parâmetros de rede ( $a=5.291 \text{ \AA}$ ,  $b=5.290 \text{ \AA}$ ,  $c=7.474 \text{ \AA}$ ).

Figura 4 - Estrutura da fase do Aluminato de Samário ortorrômbico



As aplicações do Aluminato de Samário são diversas, dentre elas: catalisadores (KOPAN et al., 2013), filmes finos supercondutores (SAJI et al., 2017), ressonadores dielétricos (ZHEN; LI; JIANJIANG, 2002), osciladores, filtros (LI; QIU, 2012) e substratos para dispositivos supercondutores (ZHENG; JI; LI, 2018), por exemplo.

A perovskita do Aluminato de Samário exibe excelentes propriedades dielétricas de microondas com uma constante dielétrica moderada ( $\epsilon_r=21$ ), um bom valor de fator de qualidade ( $Q \times f \approx 65000$  GHz) e relativo coeficiente de baixas temperaturas da frequência ressonante ( $\tau_f$ )(-74ppm/ °C) (LEI et al., 2013).

A Tabela 4 apresenta as informações cristalográficas, da perovskita de interesse nessa pesquisa -  $\text{SmAlO}_3$ , obtidas a partir da base de dados ICSD (cartão nº10334).

Tabela 4 - Informações cristalográficas do Aluminato de Samário  $\text{SmAlO}_3$ 

- $\text{SmAlO}_3$ ICSD N°10334 - (MAREZIO; DERNIER; REMEIKA, 1972)						
Fase	Estrutura	$Pbnm$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )
$\text{SmAlO}_3$	Ortorrômbica		5.291	5.290	7.474	209.22

## 2.2 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

A moagem de alta energia (MAE) é um processo de síntese amplamente utilizado que visa a modificação das propriedades dos materiais no estado sólido devido à sua grande aplicabilidade na formação de ligas e materiais nanométricos, mesmo em sistemas imiscíveis (SURYANARAYANA, 2001).

O termo genérico utilizado para designar o processamento de ligas em forma de pó em moinho de alta energia é o *Mechanical Alloying* (MA). Nesse contexto, MA é entendido como um método para produzir ligas homogêneas em escala nanométrica (tipicamente menor que 100nm (GLEITER, 2000)) por reações de estado sólido em condições fora do equilíbrio termodinâmico com destaque para a alta eficiência e menor custo de laboratório (SAKHYA; DUTTA; SINHA, 2014; ZHU et al., 2013). Ressalta-se, inclusive, que é uma técnica amplamente utilizada devido à variedade de materiais que podem ser produzidos próximos à temperatura ambiente, tais como, materiais cristalinos, amorfos e soluções sólidas, com estruturas estáveis ou metaestáveis (KUMAR et al., 2016).

Desenvolvido em meados dos anos 60 por *John Benjamin* em princípio para produzir a dispersão de óxidos em superligas à base de níquel e ferro para aplicações em turbinas de gás (BENJAMIN; BOMFORD, 1970). No entanto, essa técnica pode ser utilizada para sintetizar uma variedade de materiais em equilíbrio e fora de equilíbrio a temperatura ambiente a partir de uma mistura de elementos em pó (SURYANARAYANA, 2001).

O processo de MA, pode ser dividido, basicamente, em três estágios (DE LIMA; GRANDI; DE BIASI, 2001):

- No primeiro estágio acontece uma rápida redução dos tamanhos dos cristalitos dos componentes da mistura;
- No segundo estágio, depois de um pequeno período de moagem, as partículas do pó são soldadas a frio pela colisão das esferas, resultando em compósitos que apresentam uma microestrutura lamelar com orientação preferencial.
- E finalmente, no terceiro estágio, a moagem conduz à formação de compósitos ultrafinos das partículas do pó onde acontecem as reações de estado sólido.

Os procedimentos para realização do processo de MA aparentam ser simples. No entanto, trata-se de um processo complexo, pois no mínimo seis variáveis devem ser levadas em consideração: o tipo de moinho; materiais dos corpos moedores e do jarro; energia/velocidade do moinho; tempo de moagem; BPR (Ball-to-Powder Weight Ratio); atmosfera de moagem (SURYANARAYANA, 2001):

- Tipo de moinho: diferentes tipos de moinhos são utilizados para o processo MAE, como por exemplo, moinhos vibratórios, planetários, atritores. Eles se diferem pela capacidade, eficiência de moagem e arranjos adicionais para refrigeração e aquecimento. O moinho a ser utilizado deve ser escolhido considerando as características e quantidades dos pós a serem processados e constituição final requerida.

- Materiais dos corpos moedores e do jarro: material de fabricação do jarro e corpos moedores podem constituir-se em potenciais contaminantes para a amostra a ser sintetizada, devido aos constantes impactos, fragmentos dos materiais do jarro e dos corpos moedores que podem ser incorporados a amostra.
- Energia/Velocidade do moinho: a velocidade do moinho é um fator que vai caracterizar a quantidade de energia a ser inserida no sistema e pode interferir diretamente, por exemplo, no tempo de moagem necessário para um determinado objetivo.
- Tempo de moagem: está relacionado com a microestrutura e liga a ser sintetizada, ou seja, a amostra deve ser moída até obter a liga ou microestrutura proposta, e esse tempo deve ser medido para uma posterior reprodução dos objetivos alcançados.
- BPR: é a razão de massa entre os corpos moedores e amostra. Está relacionada com a energia inserida no sistema. O tempo de moagem, por exemplo, pode ser alterada dependendo da BPR.
- Atmosfera de moagem: Se a amostra a ser sintetizada não se tratar de um óxido, deve ser usada uma atmosfera inerte ou evacuada para evitar/minimizar a contaminação.

A literatura (SURYANARAYANA, 2004) reporta que moagem de alta energia é um processo complexo que envolve um grande número de variáveis para que se atinja um produto com microestrutura e fase desejadas. O tipo de moinho, o recipiente de moagem, a velocidade de moagem, o tempo de moagem, tamanho e distribuição do meio de moagem, a relação de bolas com a massa do pó, a porcentagem de volume ocupado no recipiente de moagem, a atmosfera de moagem, os agentes controladores de processo e a temperatura de moagem são os parâmetros mais importantes no resultado final da constituição dos pós.

Após a moagem ocorre equilíbrio entre a taxa de fratura e a taxa de soldagem. As partículas menores são capazes de suportar a deformação sem fraturar e tendem a serem soldadas em pedaços grandes. A distribuição de tamanho de partículas nesta fase é estreita, uma vez que as partículas maiores são reduzidas em tamanho, ao mesmo ritmo que fragmentos menores crescem através de aglomeração de partículas de menores dimensões (SURYANARAYANA, 2001).

### 2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração de raios X foi proposta pela primeira vez pelo físico alemão Max von Laue, em 1912, através de um experimento tido na época como revolucionário, onde cristais de CuS foram expostos à referida radiação. Analisando o padrão de difração obtido, foi possível compreender que os cristais consistiam em conjuntos ordenados de átomos distribuídos periodicamente no espaço, com distâncias características da mesma ordem (ASKELAND; WRIGHT, 2016).

Historicamente, muito da compreensão dos arranjos atômicos e moleculares nos sólidos resultou de investigações da difração de raios-X; além disso, os raios-X são muito importantes no desenvolvimento de novos materiais (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

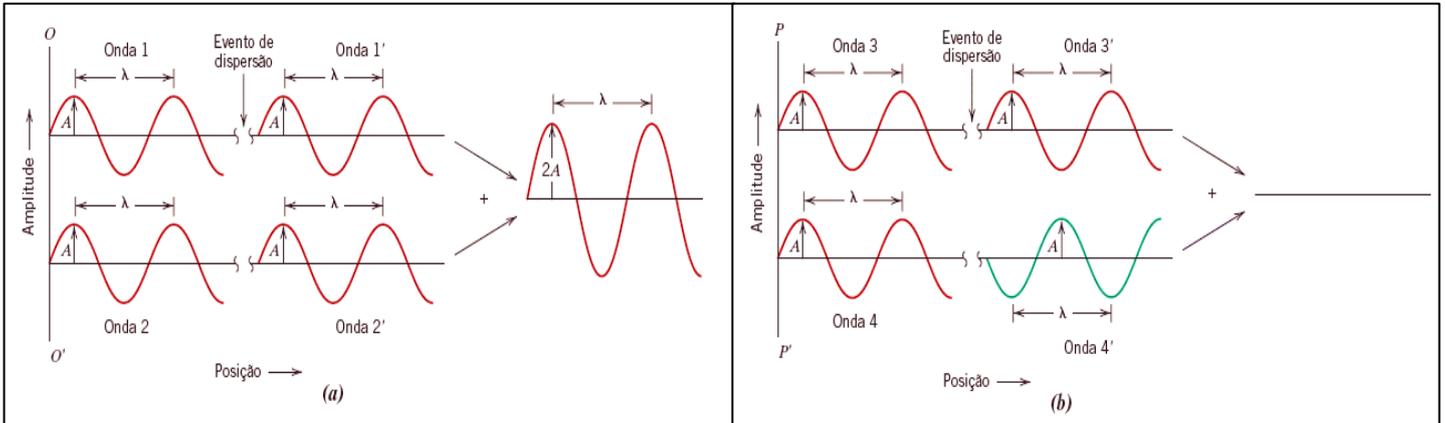
Raios-x são definidos como ondas eletromagnéticas de comprimento de onda curto, na ordem de 0,5 - 2,5Å, o que permite investigar a estrutura fina da matéria. Dessa forma, devido ao comprimento de onda da radiação incidente possuir ordem de grandeza similar a distância entre os átomos dos cristais, seu espalhamento ocorre de forma característica, originando um arranjo geométrico bem definido de feixes difratados conhecido como padrão de difração (CULLITY; STOCK, 2014).

Considere as ondas 1 e 2 na Figura 5a, que possuem o mesmo comprimento de onda ( $\lambda$ ) e que estão em fase no ponto O-O'. Suponha que ambas as ondas sejam dispersas de tal maneira que elas percorram trajetórias diferentes. É importante a relação de fases entre as ondas dispersas, que irá depender da diferença dos comprimentos das trajetórias. Uma possibilidade resulta quando essa diferença no comprimento das trajetórias é um número inteiro de comprimentos de onda. Conforme indicado na Figura 5(a), essas ondas dispersas (agora identificadas como 1' e 2') ainda estão em fase. Diz-se que elas se reforçam mutuamente (ou interferem de maneira construtiva uma com a outra). Quando as amplitudes são somadas, o resultado é a onda que está mostrada na Figura 5(a). Isso é uma manifestação da difração, e refere-se a feixe difratado como aquele formado por um grande número de ondas dispersas que se reforçam mutuamente (CALLISTER; RETHWISCH, 2016)

O outro extremo é aquele demonstrado na Figura 5(b), em que a diferença entre os comprimentos das trajetórias após a dispersão é algum número inteiro de meios comprimentos de onda. As ondas dispersas estão fora de fase - isto é, as amplitudes correspondentes se cancelam ou se anulam mutuamente, ou interferem de maneira destrutiva como está indicado no lado direito da Figura 5(b). Obviamente, existem relações de fase intermediárias entre esses

dois extremos e que resultam em um reforço apenas parcial (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Figura 5 - Exemplo de ondas em fase (a) e fora de fase (b) após um evento de dispersão



Fonte: Adaptado (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

A base da difração é a Lei de Bragg (CALLISTER; RETHWISCH, 2016), que descreve as condições sob as quais ocorre difração em materiais cristalinos, vide Figura 6. Os raios-x são difratados, isto é, o feixe é reforçado quando as condições satisfazem a Equação (1):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (1)$$

Onde:

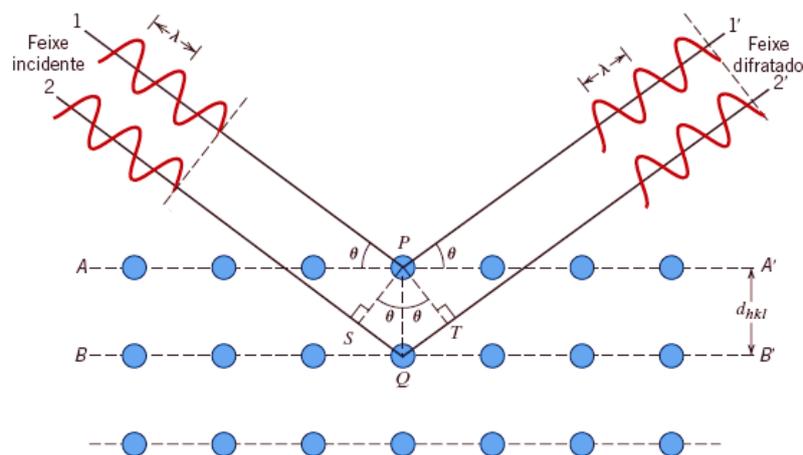
$n$  é um número inteiro.

$\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de radiação utilizado.

$\theta$  é o ângulo de incidência (igual ao ângulo de reflexão).

$d_{hkl}$  corresponde ao espaçamento entre os planos de reflexão do cristal.

Figura 6 - Difração de raios X pelos planos de átomos A-A' e B-B'



Fonte: Adaptado (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Dessa forma, tem-se uma expressão simples que relaciona o comprimento de onda dos raios-X e o espaçamento interatômico com o ângulo do feixe difratado. Para ocorrer a interferência construtiva (ondas espalhadas em fase), a diferença de caminho entre os feixes de raios-X adjacentes é algum número inteiro ( $n$ ) de comprimentos de onda da radiação ( $\lambda$ ) (SHACKELFORD, 2008). Se a Lei de Bragg não for satisfeita, então a interferência será de natureza não construtiva, e será produzido um feixe difratado de muito baixa intensidade (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

## 2.4 MÉTODO DE RIETVELD

O método surgiu como uma alternativa ao refinamento de estrutura cristalina com dados de difração por policristais (SANTOS, 2001).

O Método de Rietveld (MR) se trata de um modelo matemático desenvolvido pelo físico holandês Hugo M. Rietveld na década de 60 para o refinamento estrutural de materiais cristalinos a partir de dados de difração de nêutrons. Mais tarde o método foi adequado para a difração de raios-X sendo usado softwares para a realização dos cálculos requerido pelo método (YOUNG, 1993).

O MR é baseado na construção de um padrão de difração calculado, de acordo com o modelo estrutural. O padrão calculado é obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos, como (COX, 1994):

- Simetria do grupo espacial.
- Posições atômicas.
- Posições de ocupação.
- Parâmetros de rede.

O padrão calculado ao se ajustar ao padrão observado fornece dados dos parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração. O termo refinamento no método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração, que seja o mais próximo do observado. O refinamento é conduzido pela minimização da soma das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração (SANTOS, 2001).

Os parâmetros, específicos de cada fase, que variam durante o refinamento são (YOUNG, 1993):

a) estruturais: posições atômicas, parâmetros da célula unitária, fatores de ocupação, fator de escala, parâmetros de vibração térmica (isotrópicos e anisotrópicos) e parâmetro térmico isotrópico geral.

b) não estruturais: parâmetros da largura à meia altura (U, V, W), assimetria,  $2\theta$  zero, orientação preferencial e coeficientes da radiação de fundo.

Uma vez obtido o difratograma, procede-se com o ajuste pelo MR. A quantidade minimizada no refinamento é a função residual  $S_Y$ , apresentada na Equação (2).

$$S_Y = \sum_{i=1}^n W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2)$$

Em que:

$y_i, y_{ci}$  correspondem, respectivamente, a intensidade observada e calculada no  $i$ -ésimo passo.  $W_i$  corresponde ao peso de cada intensidade, dado por  $W_i = \frac{1}{y_i}$ .

Existem parâmetros no MR que indicam a qualidade do refinamento e podem ser acompanhados por algumas funções residuais. Para verificar se o refinamento está convergindo de forma satisfatória são observados esses índices estatísticos numéricos durante e após a realização do procedimento.

Neste trabalho, utilizou-se o pacote do programa GSAS (Sistema de Análise de Estrutura Geral) e EXPGUI. Nesse software deve-se acompanhar nos refinamentos a convergência ao mínimo global, por índices de confiabilidade, para então julgar sua qualidade. Nesse contexto, tem-se o  $R_{wp}$  (R ponderado) e o  $\chi^2$ , chamado de “goodness of fit”, os quais estão relacionados ao perfil do difratograma (SANTOS, 2001).

O  $R_{wp}$  é expresso pela equação 3:

$$R_{WP} = \left( \sqrt{\frac{\sum_i \omega_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i \omega_i (y_i)^2}} \right) \times 100 \quad (3)$$

Esse é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo. Se o valor de  $R_{wp}$  está diminuindo, então o refinamento está sendo bem-sucedido. Bons refinamentos fornecem valores de  $R_{wp}$  da ordem de 2 a 10%, tipicamente se encontram entre 10 e 20% (SANTOS, 2001).

Se  $R_{wp}$  está aumentando, então algum(s) parâmetro(s) está(ão) divergindo do valor real e o refinamento deve ser interrompido para uma análise mais detalhada, pelo usuário, dos parâmetros sendo refinados (SANTOS, 2001).

Por sua vez, o  $\chi^2$  é definido como:

$$\chi^2 = \frac{R_{WP}}{R_{EXP}} \quad (4)$$

O  $R_{EXP}$  é dado por:

$$R_{EXP} = \sqrt{\frac{100(N-P)}{\sum \omega_i (y_{oi})^2}} \quad (5)$$

Sendo N o número de pontos efetivamente utilizados no refinamento e P é o número de parâmetros refinados.

Durante o refinamento, o  $\chi^2$  deve sempre diminuir. Caso tenha um grande aumento isso indicará um problema na execução dos cálculos. Os resultados do  $\chi^2$  devem aproximar-se de 1,0. Segundo reporta a literatura (YOUNG, 1993) os resultados divergentes a este durante o refinamento devem ser analisados.

O tamanho médio de cristalito pode ser determinado através da medida da largura a meia altura ou FWHM (*Full Width at Half Maximum*) do pico de difração observado no difratograma. No entanto, antes de extrair essa informação, é necessário um ajuste do perfil através de uma função matemática, como a função Gaussiana, Lorentziana, Pseudo-Voigt dentre outras.

Para calcular o tamanho médio de cristalito recorreu-se a equação de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_l \cos\theta} \quad (6)$$

Onde  $K$  é constante de Scherrer ou constante de proporcionalidade, a qual depende da forma do cristal e distribuição de tamanhos.  $\beta_l$  é a largura a meia altura do pico de difração (FWHM).

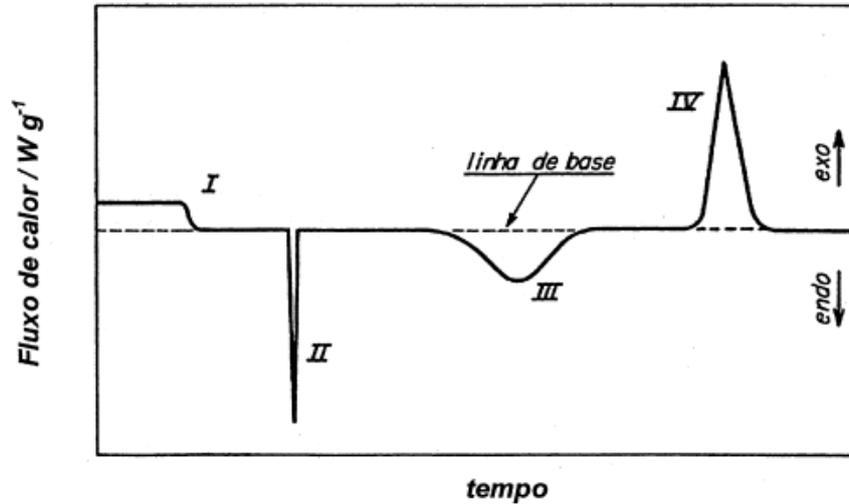
## 2.5 CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA

Calorimetria Diferencial Exploratória (*Differential Scanning Calorimetry*) - DSC pode ser definida como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Essas medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (evolução de calor) ou mudanças na capacidade calorífica (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

Uma curva típica resultante de um experimento DSC é representada na Figura 7, onde são identificados 4 pontos sendo eles (IONASHIRO, 2005):

- I) mudança de linha de base sem pico.
- II) e III) picos endotérmicos.
- IV) picos exotérmicos.

Figura 7 - Curva genérica para um experimento DSC/DTA (BERNAL et al., 2002)



Fonte: (IONASHIRO, 2005).

A forma desta curva pode ser afetada por fatores instrumentais e por características da amostra. Nestes experimentos a forma, posição e número de picos são úteis para análise qualitativa, enquanto a área sob os mesmos é de interesse quantitativo e, portanto, torna-se importante conhecer como fatores externos podem afetar estas características para análise adequada dos resultados (STORPIRTIS et al., 2009).

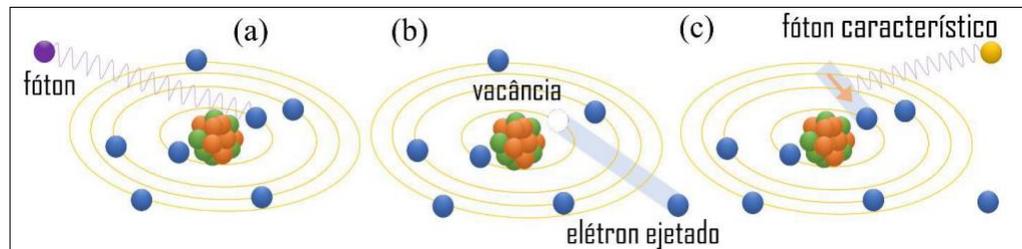
No geral, transformações exotérmicas se associam a cristalização ou formação de óxidos, enquanto reações endotérmicas se relacionam a fusão ou adsorção (SURYANARAYANA, 2001).

## 2.6 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A espectroscopia por fluorescência de raios-X (FRX) refere-se à irradiação de uma amostra por uma fonte de raios-X de alta energia que provoca a emissão de fótons característicos dos elementos que a compõem, ou seja, é uma técnica quali-quantitativa da composição química de um material que detecta raios-X característicos emitidos pelos elementos químicos presentes na amostra (BROUWER, 2006).

A Figura 8 mostra uma representação esquemática da produção de fóton de fluorescência.

Figura 8 - Representação esquemática da produção de fóton de fluorescência



Fonte: Adaptado (BROUWER, 2006)

Observa-se na Figura 8(a) que o fóton colide com o elétron, transmitindo a ele toda sua energia. Em seguida Figura 8(b), o elétron é então ejetado para fora do material deixando uma vacância Figura 8(c) que será preenchida por um elétron oriundo de uma camada mais energética, assim, na ocorrência dessa transição, é produzida um fóton característico (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2016).

A energia de um fóton é quanticamente escrita como  $E = h\nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  e frequência da radiação. Essa energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação, ou seja,  $E \propto 1/\lambda$ . A quantidade de energia de cada fóton está relacionada ao comprimento de onda da radiação, dessa forma, haverá uma linha de emissão espectral característica a cada mudança de órbita do elétron (transição eletrônica) (BROUWER, 2006).

Vale destacar que a fluorescência de raios-x (FRX) é um fenômeno caracterizado pela emissão de luz por um átomo excitado em um intervalo de aproximadamente  $10^{-8}$  segundos após a sua excitação, de forma que essa emissão não esteja relacionada especificamente a razões térmicas (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2016).

## 2.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN

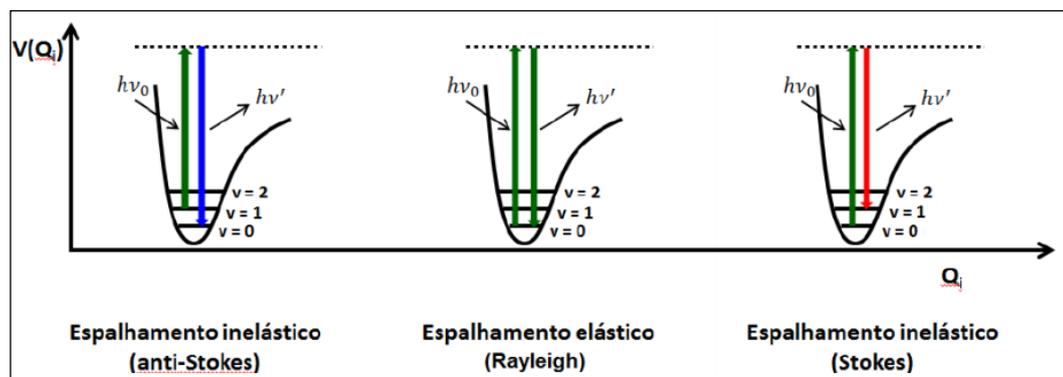
Ao atingir a superfície de um meio, uma parcela de uma onda eletromagnética pode ser refletida enquanto que o restante é transmitido para dentro do material. Desta parcela transmitida da superfície para o interior do material, uma fração é absorvida, podendo transformar-se em calor, e outra é reemitida na forma de luz emitida (fluorescência) e luz espalhada (espalhamento) (RODRIGUES, 2012).

De uma forma geral, para medidas Raman é utilizado uma fonte monocromática de luz que ao atingir um material, é espalhado por ele. A maior parte dessa luz é espalhada com a mesma frequência ( $\nu_0$ ), no entanto uma parte dela sofre uma certa mudança ( $\nu' = \nu_0 \pm \nu_v$ ). Dessa forma, quando um fóton de luz visível, muito baixo em energia para excitar uma transição eletrônica, interage com uma molécula pode ser espalhado de três formas (GARDINER; GRAVES, 2012):

- Espalhamento Elástico - retorna a mesma energia incidente, ou seja,  $\nu' = \nu_0$ . Esse fenômeno é conhecido como espalhamento Rayleigh.
- Espalhamento Inelástico Anti-Stokes - retorna energia do material. Assim,  $\nu' = \nu_0 + \nu_v$ . Esse fenômeno é chamado de espalhamento Anti-Stokes.
- Espalhamento Inelástico Stokes - perde energia para o material. Dessa forma,  $\nu' = \nu_0 - \nu_v$ . Esse fenômeno é chamado de espalhamento Stokes.

A Figura 9 mostra uma representação dos efeitos dos espalhamentos elásticos e inelásticos na curva de potencial ( $V$ ) em função da coordenada normal ( $Q_i$ ).

Figura 9 - Representação de espalhamento elástico e inelástico



Fonte: Adaptado (CARO et al., 2012).

Assim, o efeito Raman pode ser descrito como o espalhamento inelástico da luz pela matéria. Sendo que isto está relacionado com a variação do momento de dipolo induzido ( $P$ ) pelo campo elétrico ( $E$ ) da radiação incidente sobre o material. Considerando que, normalmente, essa radiação está na região do visível (frequências relativamente altas), somente os elétrons são excitados, e manifestam esse efeito em termos da polarizabilidade eletrônica ( $\alpha$ ) (SALA, 2008).

O vetor do momento de dipolo induzido oscila com sobreposição de frequência e a equação que o descreve é definida por:

$$P = \alpha E \quad (7)$$

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva sensível à ordem de curta distância que fornece informações sobre a estrutura e simetria molecular em nível local, sendo útil também no estudo da transição de fase em função da temperatura e pressão, grau de cristalinidade e composição (QIN; WU; BECERRO, 2002).

Na prática o que ocorre basicamente é que um feixe de radiação laser (monocromática) de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse e ao incidir sobre a área definida é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, ou seja, com frequência (ou comprimento de onda) diferente do incidente.

### 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 PRODUÇÃO DA AMOSTRA

Para este trabalho foram utilizados pós de alta pureza dos elementos de Óxido de Samário ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , 99,99%, Strategic Elements<sup>®</sup>) e Alumínio (Al, 99,5%, Alfa Aesar<sup>®</sup>). Para produção da amostra do Aluminato de Samário ( $\text{SmAlO}_3$ ) utilizou-se as relações abaixo descritas, as quais permitem encontrar os valores, em fração de massa, de cada componente. Conforme as equações 8, 9 e 10.

Sabendo-se que  $x + y = 100$ .

$$M_{total} = \left(\frac{x}{x+y}\right) M_A + \left(\frac{y}{x+y}\right) M_B \quad (8)$$

$$Q_A = \left(\frac{x}{x+y}\right) \frac{M_A}{M_{TOTAL}} \quad (9)$$

$$Q_B = \left(\frac{y}{x+y}\right) \frac{M_B}{M_{TOTAL}} \quad (10)$$

Onde:

$M_{TOTAL}$  = massa total a ser pesada

$M_A$  = massa do elemento A (constante na Tabela Periódica)

$M_B$  = massa do elemento B (constante na Tabela Periódica)

$Q_A$  = fração da massa do elemento A a ser pesada

$Q_B$  = fração da massa do elemento B a ser pesada.

Com base na equação 8 cálculos estequiométricos e dosados na proporção de 3,9g de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  e 0,6g de Al para a produção de 5g de  $\text{SmAlO}_3$ .

Foram realizados três processos de síntese por moagem de alta energia conforme ilustra a Figura 10 com as especificidades de cada amostra.

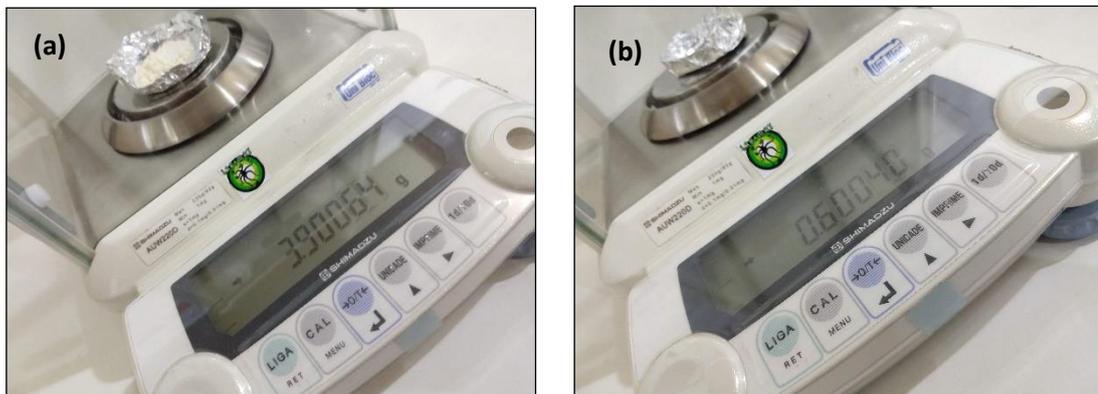
Figura 10 - Especificidades das amostras realizadas

Amostra A	•Jarro e Corpos Moedores de Aço Inoxidável - 15h
Amostra B	•Jarro e Corpos Moedores de Carbetto de Tungstênio - 15h
Amostra C	•Jarro e Corpos Moedores de Carbetto de Tungstênio - 26h

Para todas as amostras a síntese partiu da mesma estequiometria e mesmos materiais precursores. Assim, as únicas variáveis do processo são o tempo de moagem, o jarro e os corpos moedores.

Para aferição das massas foi utilizada a balança eletrônica de alta precisão (0,01mg) SHIMADZU modelo (AUW220D), conforme ilustra a Figura 11.

Figura 11 - Procedimento de aferição das massas dos precursores em (a)  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  e (b) o Al

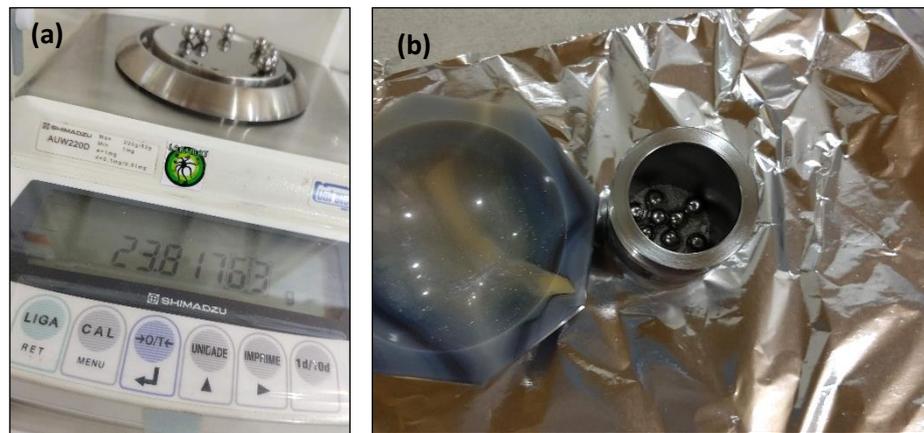


Fonte: Autor.

Após a pesagem os pós foram misturados em almofariz por aproximadamente 15min e em seguida inseridos em um jarro metálico com esferas de mesmo material, Figura 12. Vale destacar que para a amostra A o material do jarro e dos corpos moedores foi aço inoxidável e para as amostras B e C utilizou-se o jarro e corpos moedores de Carbetto de Tungstênio (WC).

A relação de massa de esferas e da amostra (BPR) foi de 5:1 para todas as amostras.

Figura 12 - (a) Aferição das esferas e em (b) Almofariz e Jarro com esferas



Fonte: Autor

Após a preparação da amostra foi iniciado o processo de moagem mecânica. A moagem foi realizada em um moinho vibratório (modelo SPEX 8000M), 1725 rpm, 60Hz, equipamento ilustrado na Figura 13. Vale ressaltar que em todas as três amostras foram utilizados o mesmo moinho.

Posteriormente a cada análise do difratograma os pós eram inseridos novamente no jarro junto com as esferas e novo processo de moagem era realizado.

Figura 13 - Moinho vibratório utilizado para realizar a MAE



Fonte: Autor.

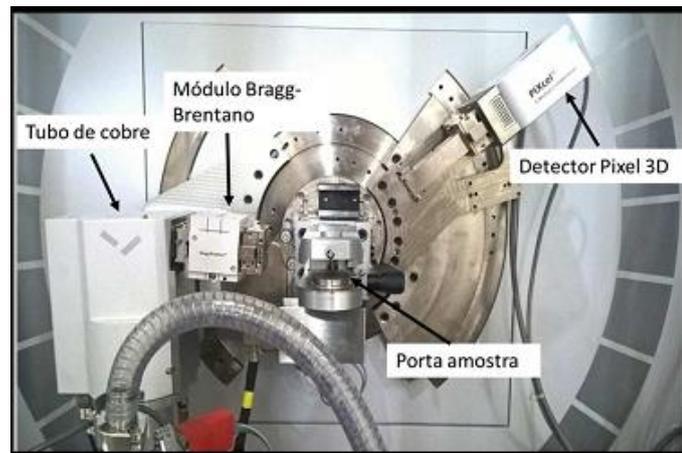
### 3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um equipamento da PANalytical modelo Empyrean do Laboratório de Materiais no LabMat/UFAM que possui radiação de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.54056\text{\AA}$ ), em uma faixa angular de 10-100° de 2 $\theta$ . O passo e o tempo

por passo foram  $0,02^\circ$  de  $2\theta$  e 60s, respectivamente. A configuração geométrica básica do equipamento pode ser verificada através da Figura 14.

As medidas foram realizadas e a identificação das fases a partir dos difratogramas obtidos por DRX foram feitas no programa PANalytical (XPert HighScore Plus) e comparações com padrões teóricos (CIF - *Crystallographic Information Framework*) disponibilizados no banco de dados Inorganic Crystal Structure Database - ICSD.

Figura 14 - Equipamento de raios-X da PANalytical modelo Empyrean



Fonte: Autor.

Os padrões obtidos foram refinados através do Método de Rietveld (MR) utilizando o pacote de programas computacionais GSAS-ExpGui (LARSON; VON DREELE, 2004), com o objetivo de refinar os parâmetros estruturais e obter a célula cristalina para a fase sintetizada, parâmetros de rede, tamanho de cristalitos, densidade de defeitos e quantificar as fases existentes.

### 3.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)

As medidas de DSC foram realizadas no equipamento SDT Q600 da TA Instrument, localizado no laboratório de Ensaios Físico-Químicos e Materiais da FT/UFAM. As amostras foram aferidas a aproximadamente 10mg, a taxa de aquecimento foi de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até a temperatura final de  $1200^\circ\text{C}$ , com fluxo de gás N 5.0 de  $30\text{mL}/\text{min}$ . O cadinho utilizado nos testes foi de alumina de 90 microlitros sem tampa. A partir desses resultados as temperaturas dos tratamentos térmicos foram definidas.

### 3.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A amostra de fluorescência de raios-x foi analisada em um Espectrômetro Epsilon 3XL, Figura 15, com tensão máxima de 50kV, corrente máxima de 3mA, da PANalytical, integrado ao software Omnian. A amostra A moída por 15h e a amostra C moída por 26h foram levadas ao equipamento e colocada diretamente num recipiente plástico, onde o fundo é constituído por um filme transparente à radiação. Essa técnica é utilizada para verificar possíveis impurezas provenientes dos meios de moagem.

Figura 15 - Espectrômetro de Fluorescência de Raios X PANalytical



Fonte: Autor.

### 3.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

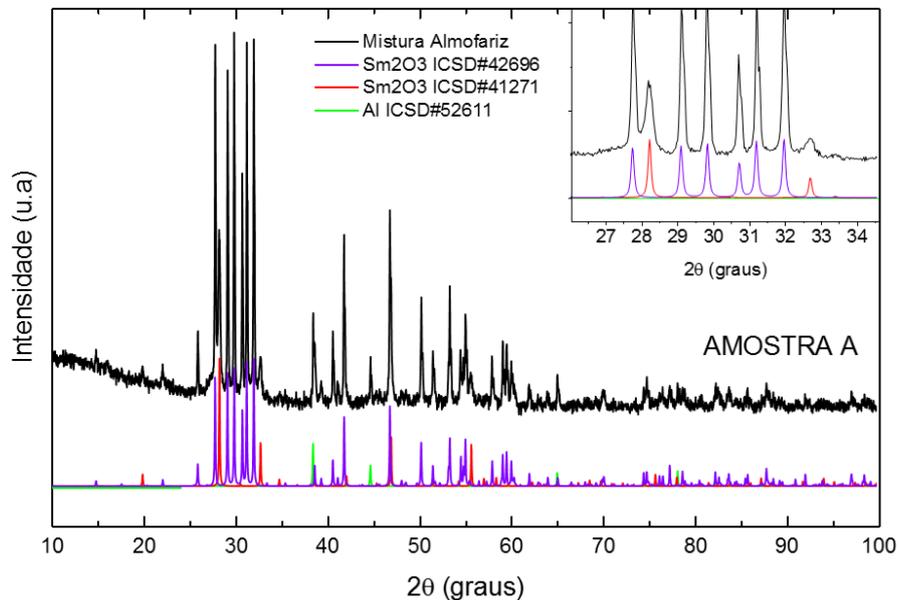
As medidas de Espectroscopia Raman foram realizadas no Laboratório de Materiais Elétricos (LaMatE) na Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC em um espectrômetro modelo innoRam, marca B&W TEK, com laser de cor verde e comprimento de onda de  $\lambda=532\text{nm}$ . Antes de iniciar as medidas das amostras, a verificação da calibração do equipamento foi realizada com a medida Raman do espectro de uma amostra de silício de pureza laboratorial. Em seguida, foi realizada a aferição do ruído de fundo (*dark*) que, após as amostras serem submetidas à análise, foi extraído para diminuir a contribuição de fatores externos que podem gerar falsas medições.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 EVOLUÇÃO ESTRUTURAL

O padrão de difração de raios-x dos materiais precursores da mistura A do almofariz é mostrado na Figura 16. Nesse difratograma é possível identificar os precursores utilizados a partir da comparação dos padrões teóricos disponíveis na base de dados do ICSD. Todos os picos do padrão experimental foram identificados como pertencentes às fases do  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  e Al. Sendo duas fases polimorfas do  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  e uma fase do Al.

Figura 16 - Padrão de difração de raios-x dos materiais precursores e mistura do almofariz



O perfil apresenta picos estreitos, característicos de amostras policristalinas com elevada cristalinidade e baixa desordem estrutural. Os parâmetros cristalográficos obtidos da base de dados ICSD estão listados na Tabela 5 e exibem as informações dos precursores utilizados e identificados.

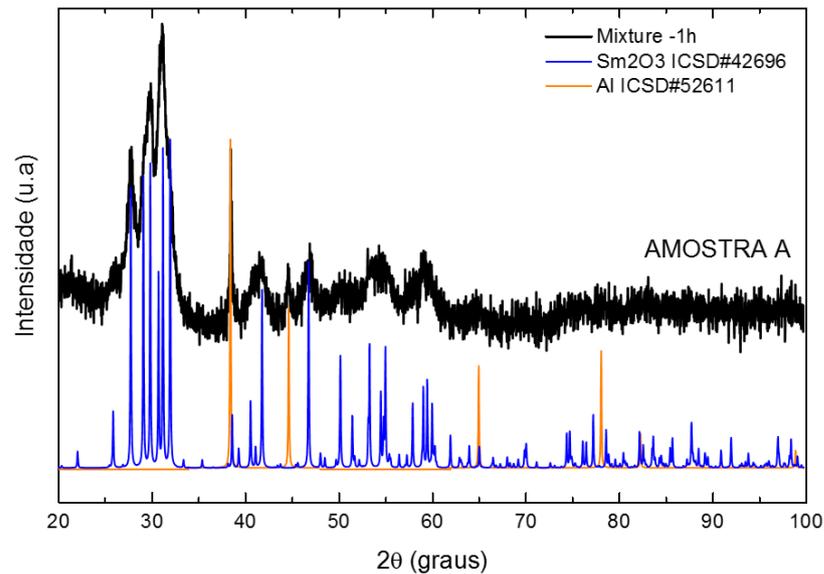
Tabela 5 - Informações cristalográficas dos materiais precursores utilizados

Fase	Código ICSD	Grupo espacial	Estrutura	Referência
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	42696	$C12/m1$	Monoclínica	(CARO; GASGNIER; BLANCHETAIS, 1971)
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	41271	$Ia3$	Cúbica	(BARTOS et al., 1993)

Al	52611	<i>Fm-3m</i>	Cúbica	(OTTE; MONTAGUE; WELCH, 1963)
----	-------	--------------	--------	----------------------------------

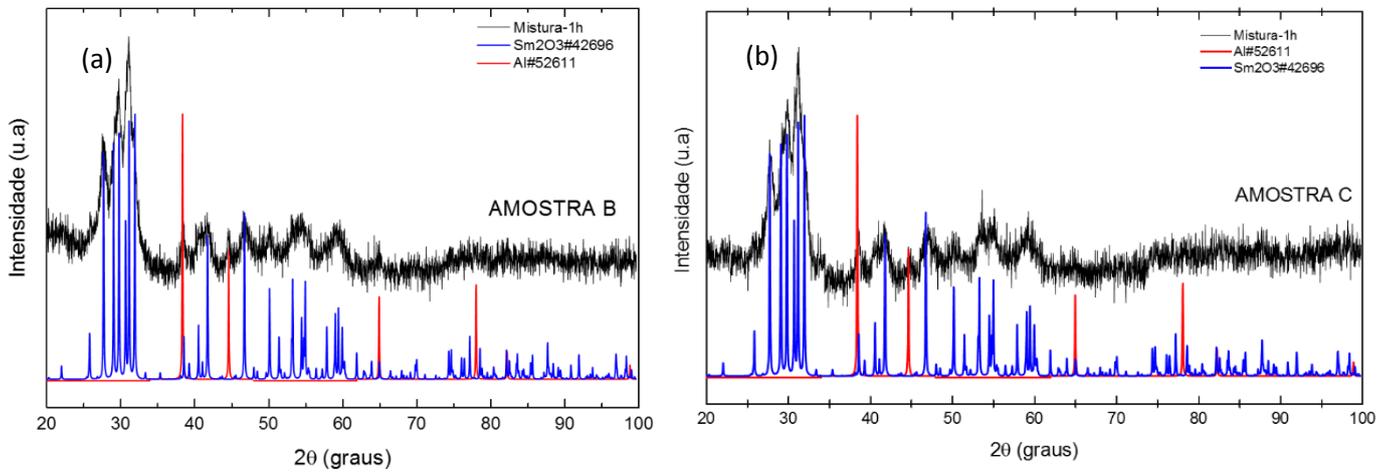
A Figura 17 apresenta o padrão de difração de raios-x da mistura A moída por 1h. Nesse difratograma não é mais possível detectar a fase cúbica do  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  enquanto a fase monoclinica do mesmo exibe picos bem alargados e os picos do Al ainda estão preservados.

Figura 17 - Padrão de difração de raios-x em 1h de moagem



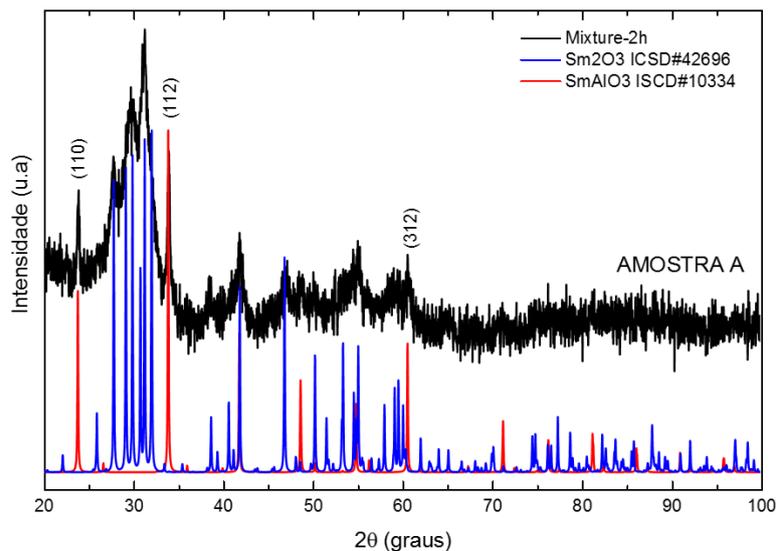
O desaparecimento da fase cúbica do  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  mostra a eficiência da moagem de alta energia na redução do tamanho de cristalitos, pois picos alargados são típicos de cristais pequenos. Esse comportamento é observado também nos processos de moagem das amostras B e C, conforme pode ser observado na Figura 18.

Figura 18 - Padrão de difração de raios-x em 1h em (a) da amostra B e em (b) da amostra C



Somando mais uma hora de processo, o Óxido de Samário ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) monoclinico reage com o Alumínio e ocorre a nucleação da perovskita do Aluminato de Samário ( $\text{SmAlO}_3$ ). Essa informação foi comparada e identificada com a base de dados ICSD (cartão nº10334 (MAREZIO; DERNIER; REMEIK, 1972)), o qual forneceu a forma ortorrômbica e grupo espacial  $Pbnm$  conforme ilustra a Figura 19 e cujos parâmetros de rede são informados na Tabela 6.

Figura 19 - Padrão DRX em 2h de moagem para a amostra A

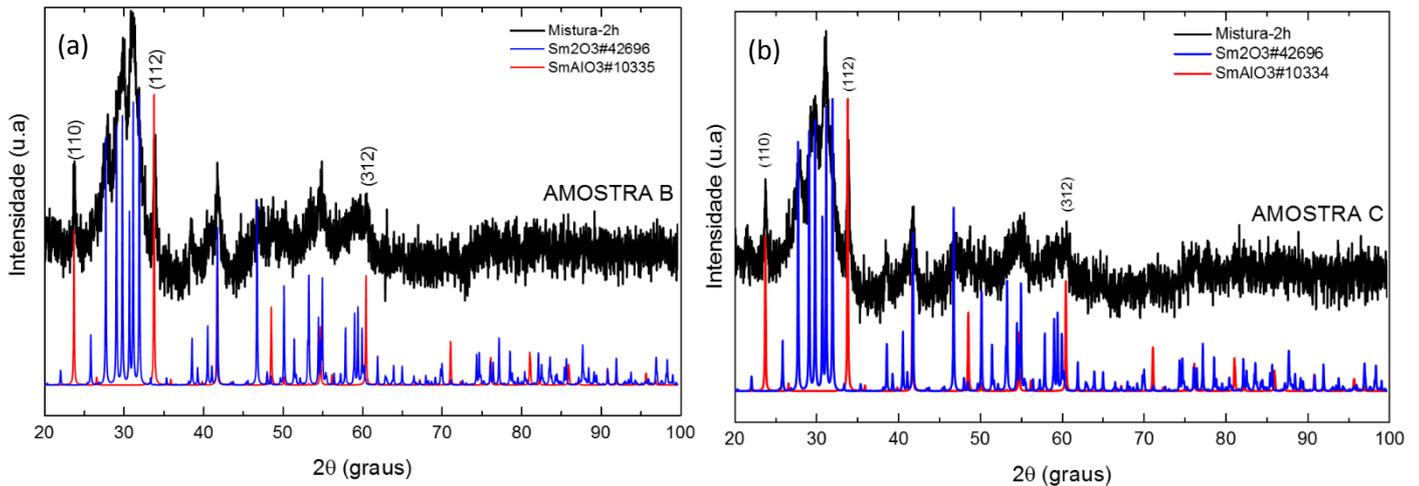


Observa-se a nucleação dessa fase com picos bem estreitos em 2h de MAE. Os picos estreitos indicam que amostras possuem elevada cristalinidade e baixa desordem estrutural. Para melhor identificação, alguns índices de Miller foram inseridos. Os índices de Miller são

um conjunto de três números inteiros (quatro para hexagonal) que designam planos cristalográficos, conforme determinado a partir de recíprocos de intercepções axiais fracionárias (ASKELAND; WRIGHT, 2016).

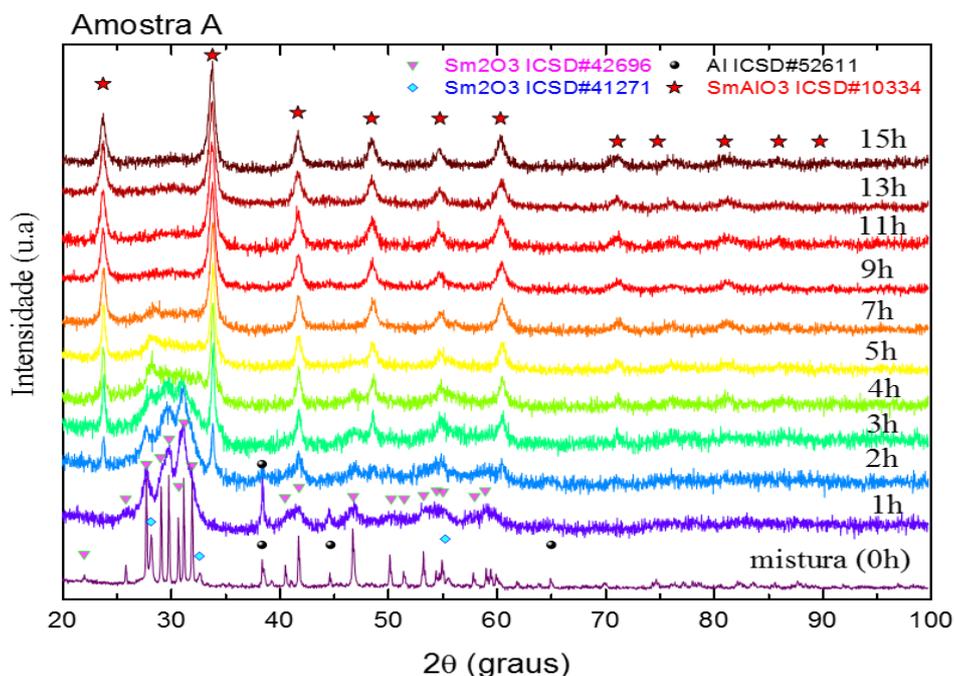
Na Figura 20 é possível observar que nas amostras B e C ocorre a mesma reação do Al com o  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

Figura 20 - Padrão DRX em 2h de moagem (a) para a amostra B e (b) para a amostra C



Dando continuidade ao processo, os picos da perovskita de  $\text{SmAlO}_3$  começam a alargar enquanto os picos do  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  perdem resolução, conforme ilustrado na Figura 21 que exibe a evolução estrutural do processo para a amostra A.

Figura 21 - Evolução estrutural ao longo do tempo de MAE

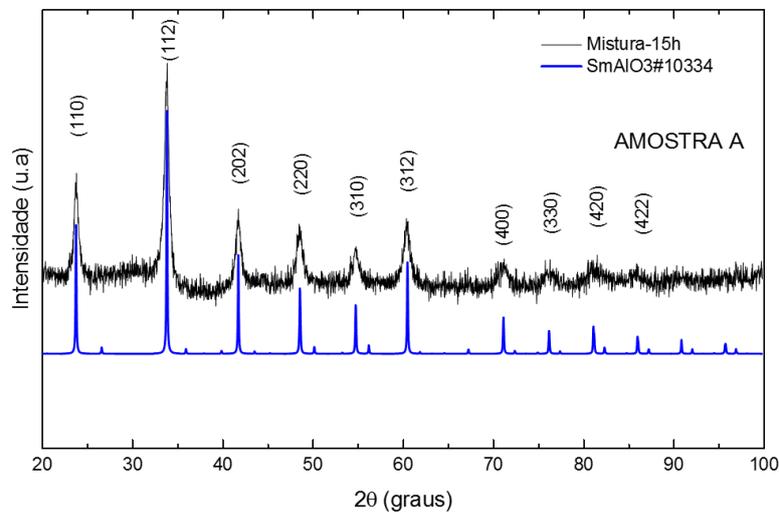


Observa-se a redução na cristalinidade relativa das fases presentes com o surgimento de um halo amorfo da região  $2\theta$ , aproximadamente, entre  $25^\circ$  e  $35^\circ$  que contém a maior densidade de picos referentes a fase  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

A síntese foi realizada até 15 horas de moagem, para a amostra A, onde observou-se que o sistema atingiu estabilidade estrutural, ou seja, subsequentes processos após 13h de moagem não alteraram a fase presente, interrompendo o processo MAE em 15h.

Na Figura 22 é mostrado o padrão do difratograma da amostra A moída por 15h e foi inserido os índices de Miller para uma indexação mais detalhada.

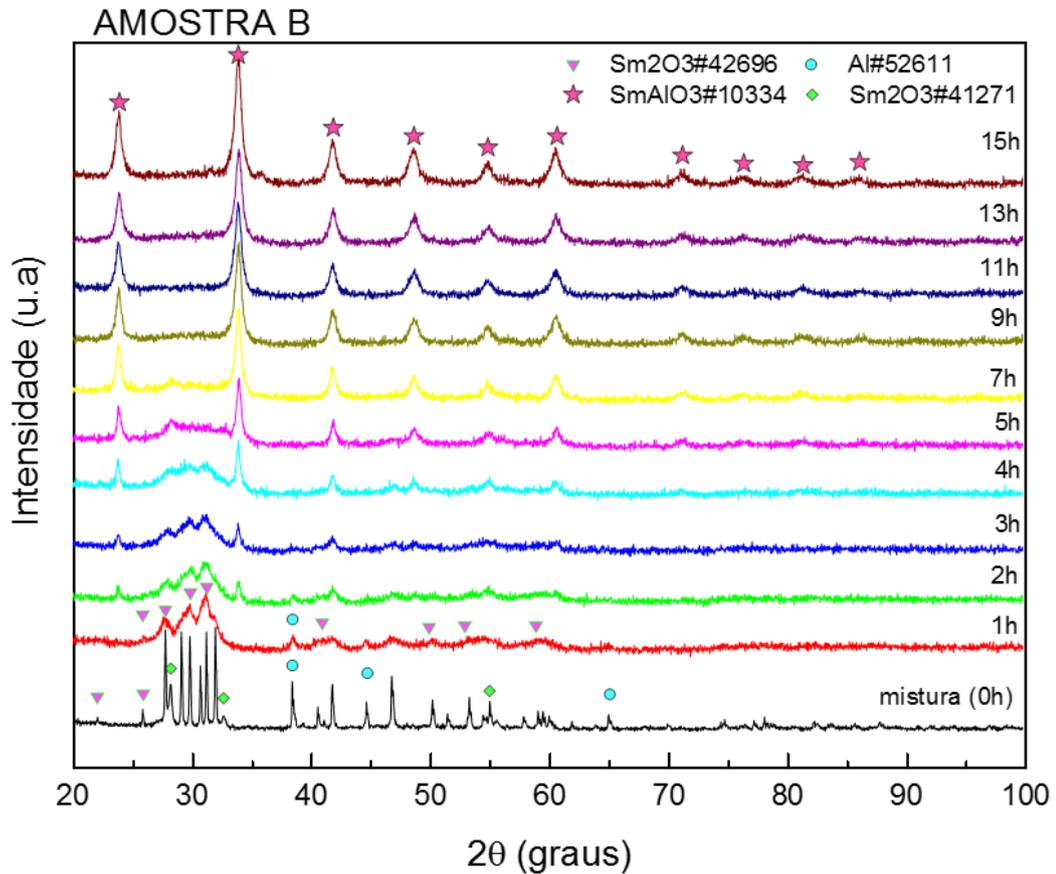
Figura 22 - Difratograma da amostra A moída por 15h de MAE



Os picos alargados são típicos de materiais nanoestruturados. Os picos identificados nesse difratograma estão de acordo com a base de dados do ICSD e também são reportados na literatura (SAJI et al., 2017), (LI; QIU, 2012), (PETROV; BOGDAN; VASIL, 2010), (KOPAN et al., 2012), (LI; QIU, 2011), (ZHU et al., 2013) em trabalhos de utilizaram outros métodos de síntese.

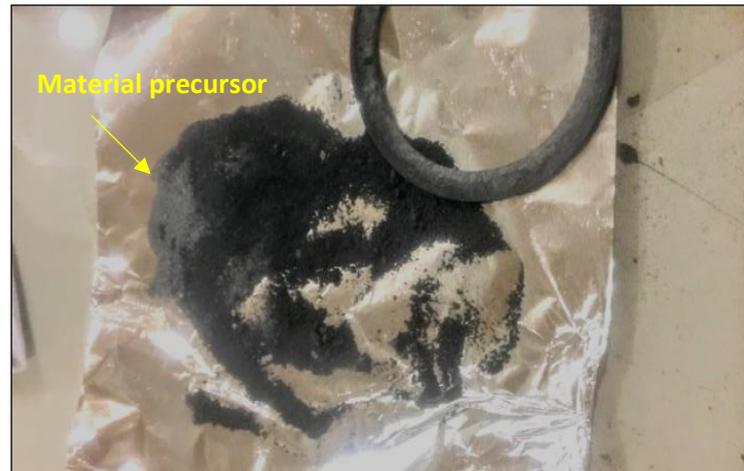
A Figura 23 exibe a evolução estrutural do processo para a amostra B a qual totalizou 15h de moagem.

Figura 23 - Comportamento da evolução estrutural da amostra B



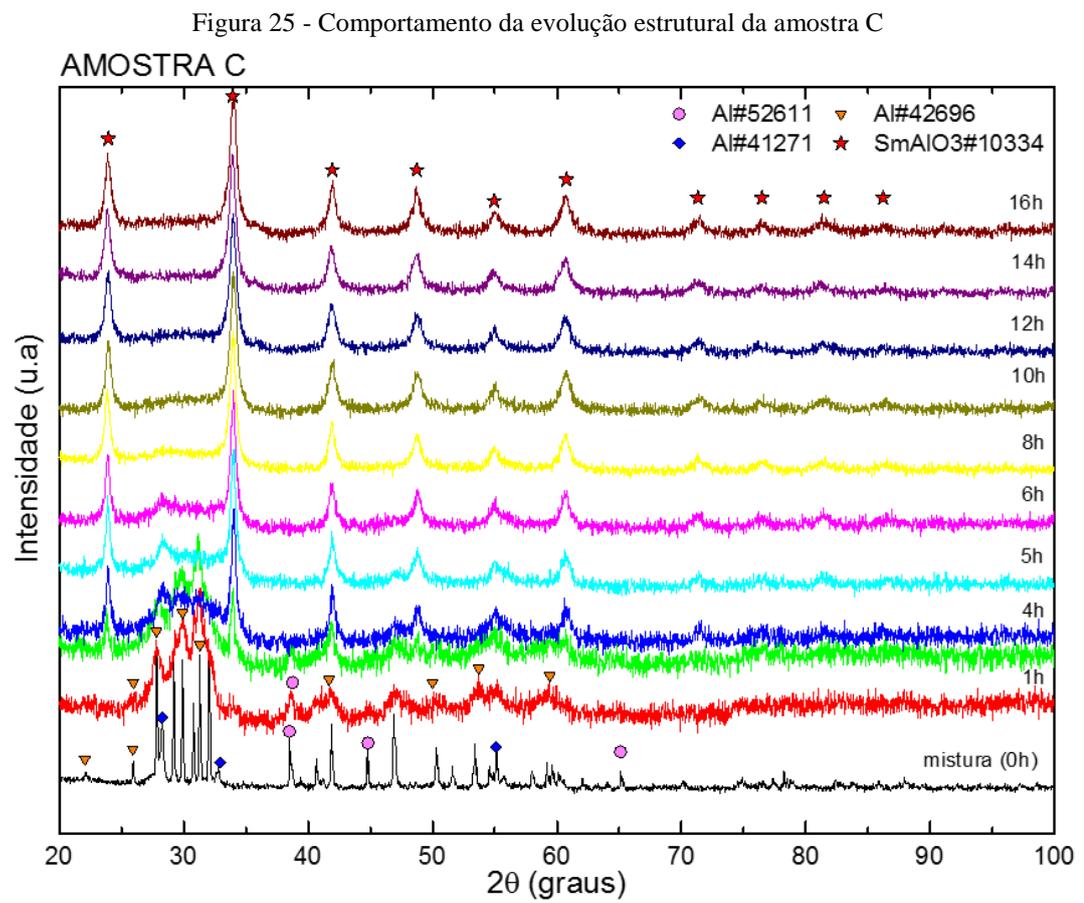
A nucleação da fase relativa ao Aluminato de Samário (★) foi observada a partir de 2h de moagem, no entanto, ao final do processo foi observado que houve problema com os pós precursores. Verificou-se que entre a tampa do jarro e o *O-rigin* de vedação restou material precursor acumulado ocasionando mudança estequiométrica mostrado na Figura 24. Isso resulta numa amostra sem estabilidade de fase, confirmado pelo tratamento térmico realizado e mostrado na Figura 36.

Figura 24 - Imagem da amostra B ao final do processo de moagem



Fonte: Autor.

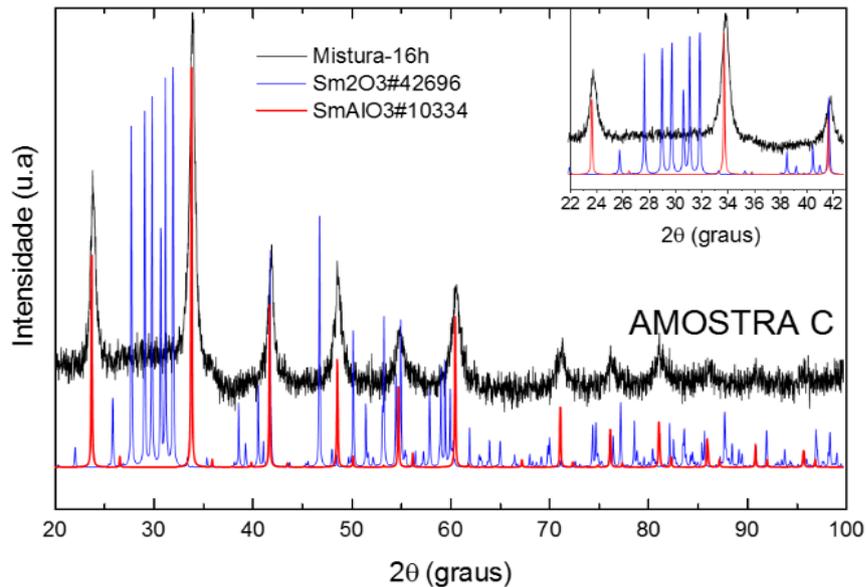
Na Figura 25 é exibida a evolução cinética da reação de estado sólido para a Amostra C até 16h de moagem.



Mais uma vez a fase de interesse ( $\text{SmAlO}_3$ ) surge com 2h a qual persiste até o final do processo (26h).

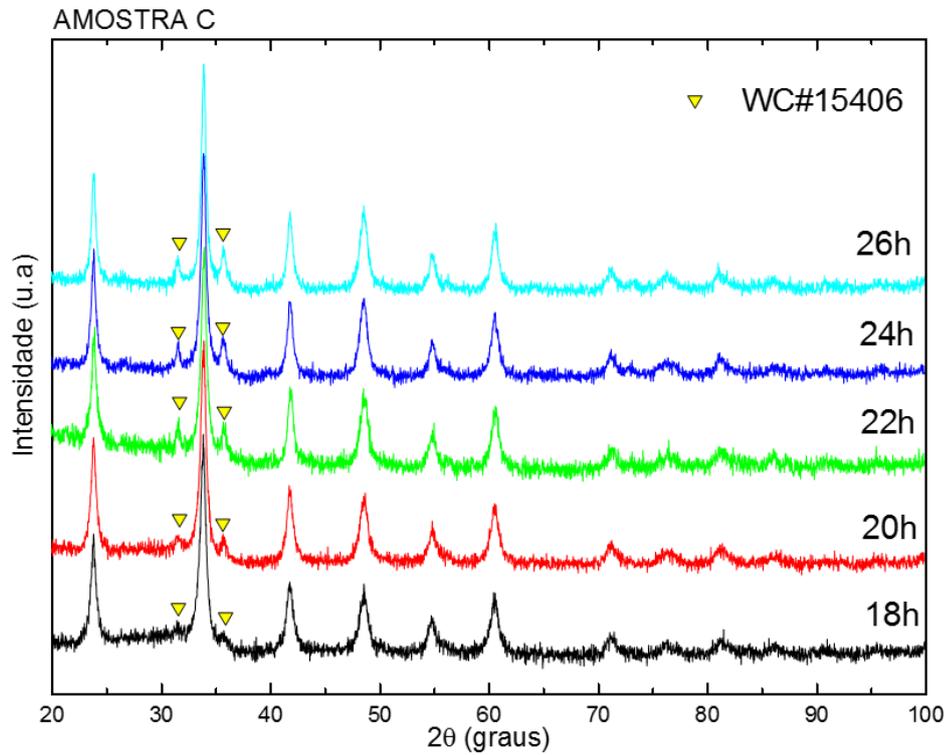
Observa-se uma acentuada elevação da linha de base da região  $2\theta$ , aproximadamente, de  $25^\circ$  e  $35^\circ$  conforme a Figura 26 exibe.

Figura 26 - DRX amostra C em 16h de MAE destaque região com linha de base elevada



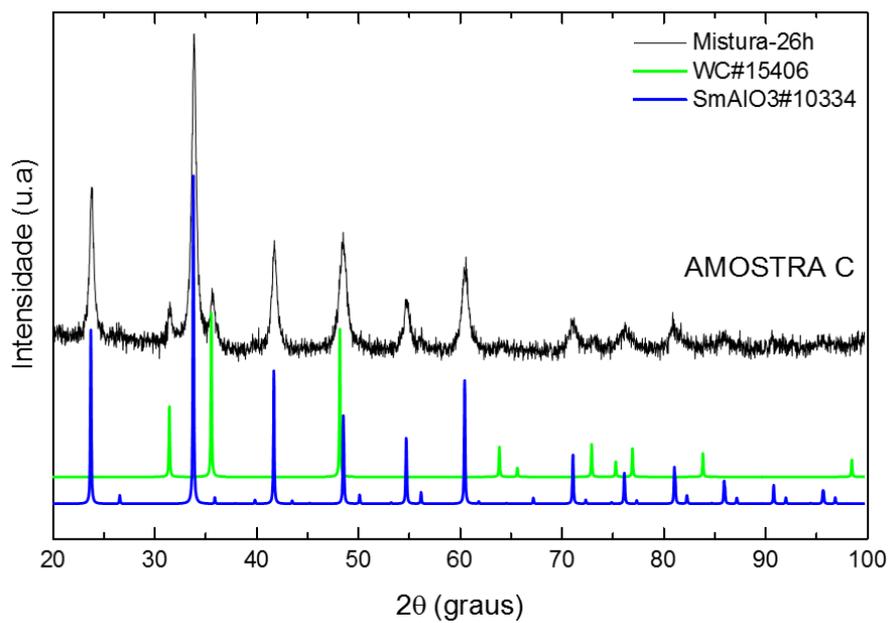
A forma ou perfil dessa elevação pode estar relacionado a um forte indício do aparecimento de uma fase amorfa ou alguma fase nanometrizada do material precursor não reagido (SURYANARAYANA; KLASSEN; IVANOV, 2011). O processo de moagem foi realizado até 26h e o difratograma com a evolução estrutural é exibido na Figura 27.

Figura 27 - Evolução estrutural da amostra C até 26h



É possível observar que houve a partir de 18h a nucleação da fase do Carbeto de Tungstênio - WC (▼) referente a contaminação dos corpos moedores utilizados nessa moagem. O DRX da Figura 28 exibe a identificação das fases da amostra C em 26h de moagem.

Figura 28 - DRX com identificação de fases em 26h de MAE da Amostra C



É possível observar que ocorre uma contaminação relacionada ao material dos corpos moedores de WC (cartão nº15406 (LECIEJEWICZ, 1961)) conforme os picos identificados. É importante notar que a região apontada anteriormente com uma elevação em  $2\theta$ , aproximadamente, entre  $25^\circ$  e  $35^\circ$ , recupera sua linearidade devido a fase do WC ter reagido com a amostra.

## 4.2 MÉTODO DE RIETVELD

Com o intuito de obter informações quantitativas da evolução estrutural ao longo do processo de MAE, aplicou-se o refinamento pelo Método de Rietveld em todos os difratogramas da amostra A moída e tratada termicamente, enquanto que as amostras B e C apenas os refinamentos da última hora de moagem foram realizados. As contribuições de cada fase em (%) foram determinadas ao longo do processo de moagem e os resultados dos parâmetros cristalográficos obtidos a partir do refinamento pelo MR estão inseridos na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros cristalográficos das amostras

<b>1 hora - Amostra A</b>								
Fase	Estrutura	wRp	$\chi^2$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	% de fase	Volume (Å <sup>3</sup> )
Al	Cúbica	3.05	1.281	4.041(1)	4.041(1)	4.041(1)	13.41	65.25(2)
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Monoclínica			14.139(1)	3.650(2)	8.847(7)	86.59	449.2(6)
<b>2 horas - Amostra A</b>								
Fase	Estrutura	wRp	$\chi^2$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	% de fase	Volume (Å <sup>3</sup> )
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Monoclínica	3.02	1.147	14.131(9)	3.644(2)	8.828(9)	90.02	447.3(6)
SmAlO <sub>3</sub>	Ortorrômbica			5.281(7)	5.285(7)	7.448(6)	9.98	207.9(2)
<b>3 horas - Amostra A</b>								
Fase	Estrutura	wRp	$\chi^2$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	% de fase	Volume (Å <sup>3</sup> )
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Monoclínica	3.20	1.330	14.25(2)	3.639(4)	8.83(2)	79.51	448.9(9)
SmAlO <sub>3</sub>	Ortorrômbica			5.294(3)	5.284(4)	7.453(5)	20.49	208.4(2)
<b>5 horas - Amostra A</b>								
Fase	Estrutura	wRp	$\chi^2$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	% de fase	Volume (Å <sup>3</sup> )
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Monoclínica	3.36	1.234	14.73(4)	3.567(7)	8.59(4)	58.24	442(1)
SmAlO <sub>3</sub>	Ortorrômbica			5.285(4)	5.302(4)	7.460(5)	41.76	208.9(2)
<b>7 horas - Amostra A</b>								
Fase	Estrutura	wRp	$\chi^2$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	% de fase	Volume (Å <sup>3</sup> )
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Monoclínica	3.15	1.290	14.67(5)	3.58(1)	8.58(6)	43.96	442(3)
SmAlO <sub>3</sub>	Ortorrômbica			5.305(3)	5.280(3)	7.455(4)	56.04	208.8(1)
<b>9 horas - Amostra A</b>								

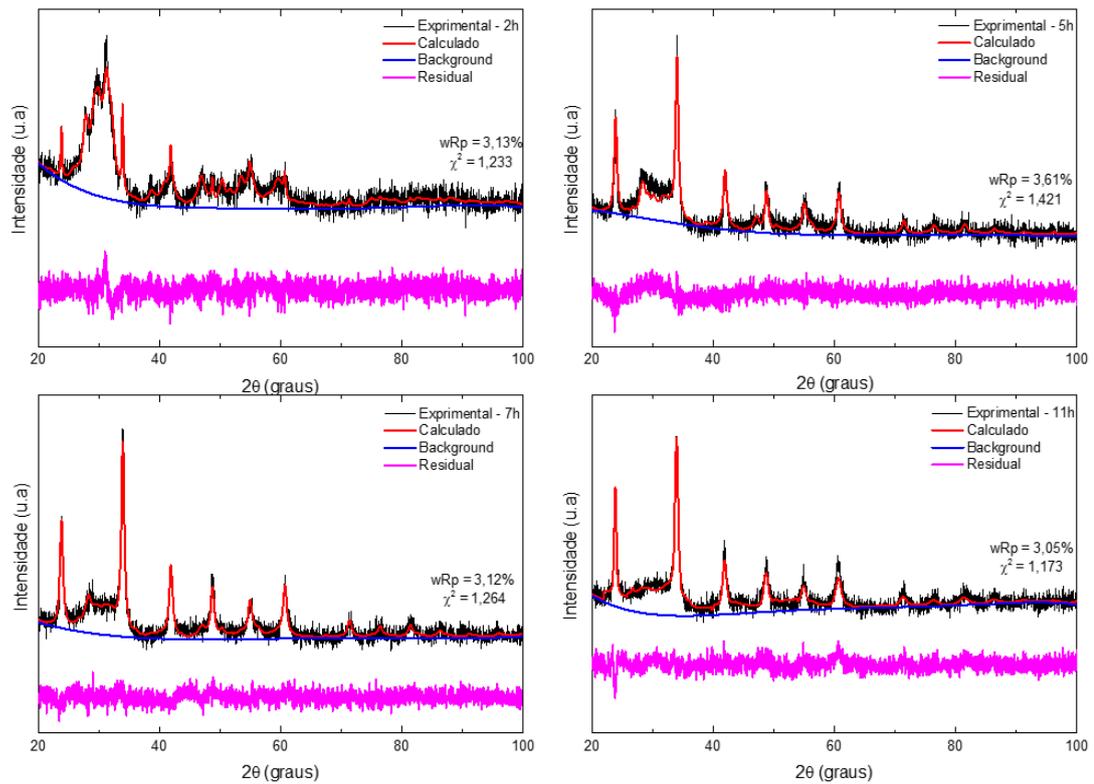
Fase	Estrutura	wRp	$\chi^2$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	% de fase	Volume (Å <sup>3</sup> )
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Monoclínica	3.39	1.692	14.35(8)	3.67(2)	8.577(9)	40.43	448(4)
SmAlO <sub>3</sub>	Ortorrômbica			5.321(2)	5.2778(2)	7.439(3)	59.57	208.9(1)
<b>11 horas - Amostra A</b>								
Fase	Estrutura	wRp	$\chi^2$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	% de fase	Volume (Å <sup>3</sup> )
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Monoclínica	3.05	1.174	13.82(9)	3.62(1)	9.02(8)	35.57	446(3)
SmAlO <sub>3</sub>	Ortorrômbica			5.312(3)	5.282(4)	7.466(5)	64.43	209.5(1)
<b>13 horas - Amostra A</b>								
Fase	Estrutura	wRp	$\chi^2$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	% de fase	Volume (Å <sup>3</sup> )
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Monoclínica	3.11	1.308	14.14(2)	3.588(4)	8.84(1)	21.6	442.6(8)
SmAlO <sub>3</sub>	Ortorrômbica			5.287(4)	5.310(4)	7.461(5)	78.4	209.5(2)
<b>15 horas - Amostra A</b>								
Fase	Estrutura	wRp	$\chi^2$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	% de fase	Volume (Å <sup>3</sup> )
SmAlO <sub>3</sub>	Ortorrômbica	3.61	1.508	5.29(1)	5.33(1)	7.463(5)	100	210.2(2)
<b>15 horas - Amostra B</b>								
Fase	Estrutura	wRp	$\chi^2$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	% de fase	Volume (Å <sup>3</sup> )
SmAlO <sub>3</sub>	Ortorrômbica	3.61	1.534	5.281(4)	5.311(3)	7.477(5)	100	209.7(1)
<b>26 horas - Amostra C</b>								
Fase	Estrutura	wRp	$\chi^2$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	% fase	Volume (Å <sup>3</sup> )
SmAlO <sub>3</sub>	Ortorrômbica	3.96	1.327	5.290(4)	5.304(4)	7.462(3)	89.5	209.39(9)
WC	Hexagonal			2.9024(8)	2.9024(8)	2.838(1)	10.5	20.71(1)
<b>15 horas TT (1050°C) - Amostra A</b>								
Fase	Estrutura	wRp	$\chi^2$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	% de fase	Volume (Å <sup>3</sup> )
SmAlO <sub>3</sub>	Ortorrômbica	3.62	1.314	5.305(5)	5.3241(6)	7.5016(7)	100	211.86(2)
<b>- SmAlO<sub>3</sub> ICSD N°10334 - (MAREZIO; DERNIER; REMEIKA, 1972)</b>								
Fase	Estrutura			$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)		Volume (Å <sup>3</sup> )
SmAlO <sub>3</sub>	Ortorrômbica			5.291	5.290	7.474		209.22

Para ajuste do background foi escolhido o polinômio de Chebyshev de sexta ordem. A análise do perfil dos picos foi realizada utilizando a função de perfil Pseudo-Voigt, que consiste em uma combinação linear normalizada de uma função gaussiana e lorentziana. Esta função é muito indicada devido à estabilidade de refinamento e por permitir identificar uma provável presença de uma distribuição bimodal de tamanho do cristalito (SANTOS, 2001).

Considerando os parâmetros de avaliação da qualidade do refinamento nota-se que os valores de wRp (entre 3.05 a 3.62) e  $\chi^2$  (entre 1.147 a 1.692) encontram-se adequados segundo o que a literatura reporta como refinamentos bem-sucedidos (SANTOS, 2001).

A Figura 29 mostra o refinamento estrutural pelo MR para a MAE de 2h, 5h, 7h e 9h.

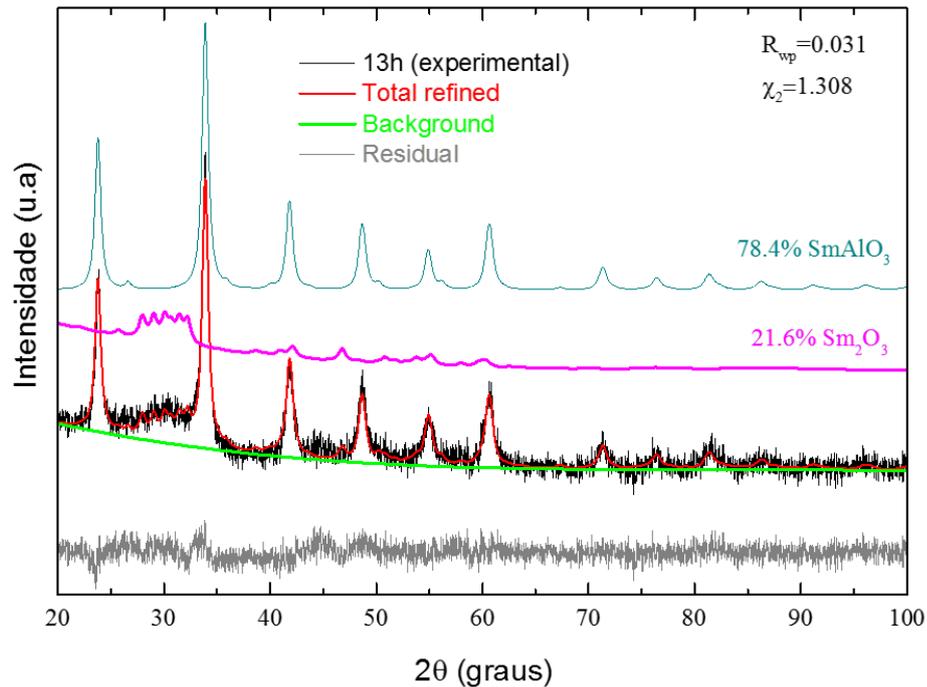
Figura 29 - Padrões DRX's refinados da amostra A moída em (a) 2h, (b) 5h, (c) 7h e (d) 9h



É possível observar que as diferenças (residual) entre o perfil calculado e observado são mínimas e bons fatores de convergência foram obtidos.

Analisando a tabela 2 e a evolução estrutural da amostra A (Figura 21) verifica-se que até 13h de síntese existem picos bem alargados e com pouca intensidade do precursor  $Sm_2O_3$  no eixo  $2\theta$ , aproximadamente, entre  $23^\circ$  a  $33^\circ$ . A Figura 30 ilustra o padrão de difração de raios-x da amostra 13h e o respectivo refinamento estrutural pelo MR, onde a linha preta representa os dados experimentais e a linha vermelha corresponde ao padrão calculado.

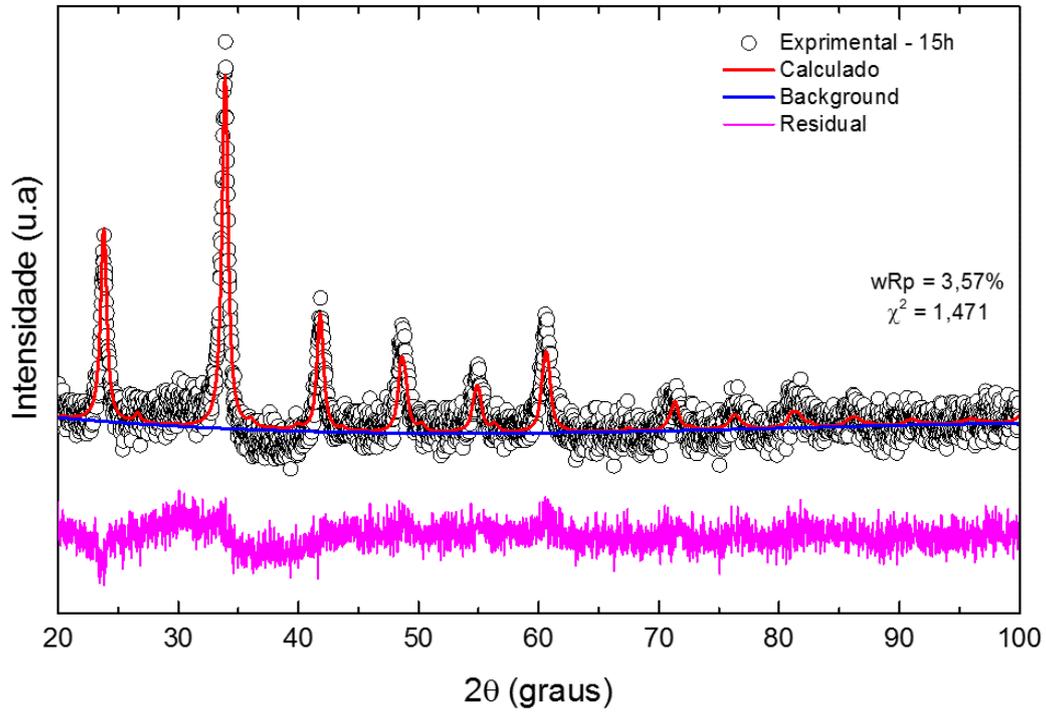
Figura 30 - Refinamento pelo MR com deconvoluções das fases presentes na amostra



As fases foram quantificadas e deconvoluídas em 78,4% de SmAlO<sub>3</sub> e 21,6% de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. É possível notar que os picos da fase Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> encontram-se bastante alargados e com pouca intensidade, um indício da significativa desordem estrutural decorrente do processo de MAE, bem como da nanometrização dos elementos precursores.

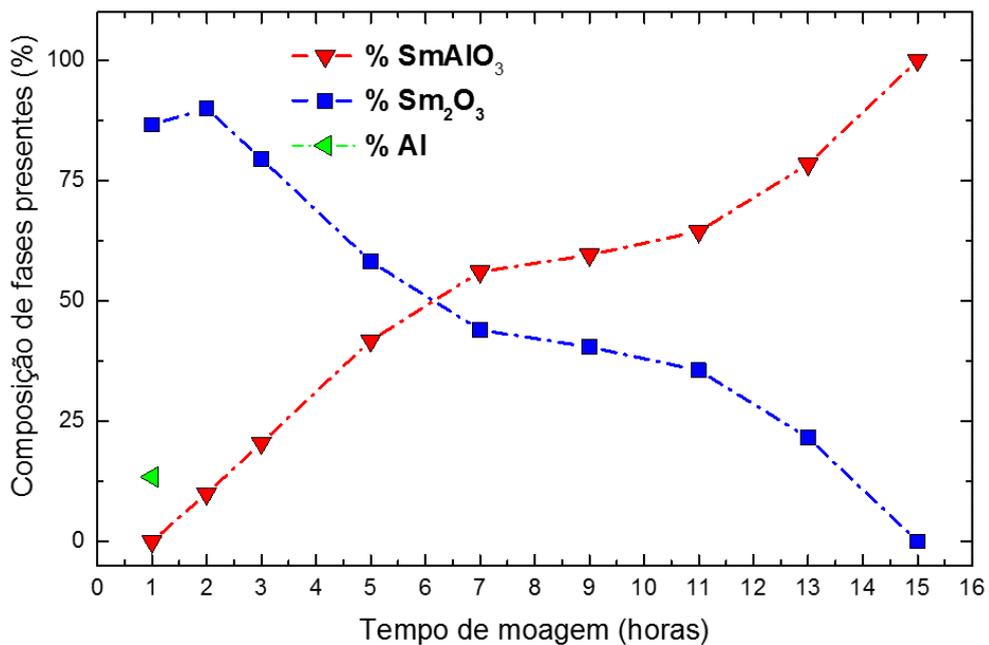
Na Figura 31 observa-se um exemplo representativo do refinamento pelo MR em 15h de moagem da amostra A, em temperatura ambiente, do SmAlO<sub>3</sub> onde os círculos representam os dados experimentais e a linha vermelha corresponde ao padrão calculado. Uma boa concordância entre os dados observados e refinados sugere que o composto é cristalizado. O padrão identificado ilustra apenas uma fase cristalina e tem tamanho médio de cristalito na ordem de 13nm, conforme calculado pela equação de Scherrer (6).

Figura 31 - DRX da amostra submetida a 15h de MAE



A partir dos refinamentos pelo MR foi possível obter a composição em (%) dos componentes da mistura A. A Figura 32 exibe a composição de fases ao longo do tempo de moagem.

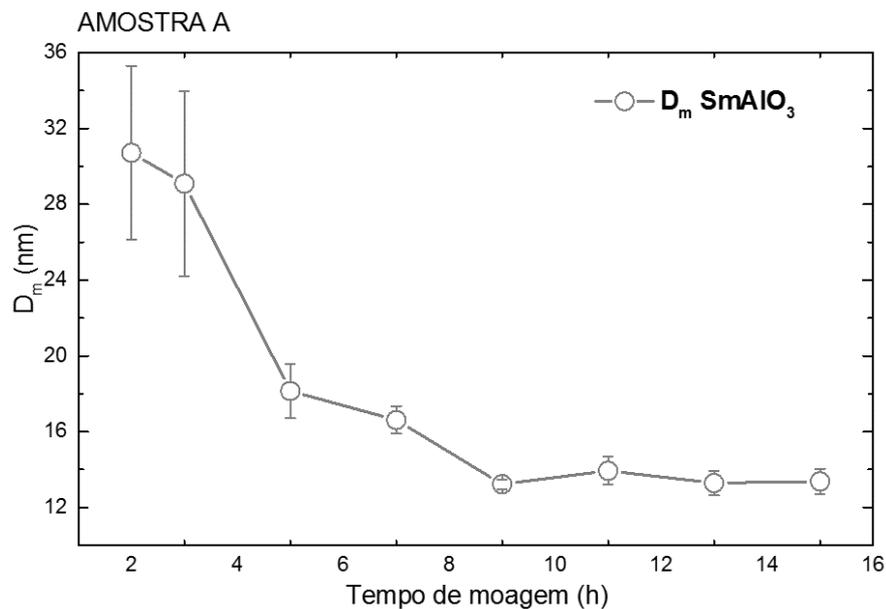
Figura 32 - Comportamento da composição de fases em (%) ao longo do tempo de moagem



Observa-se um aumento da fase relativa ao Aluminato de Samário ( $\text{SmAlO}_3$ ) enquanto que o precursor  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  diminui inversamente à mesma proporção.

A Figura 33 exibe o comportamento gráfico do tamanho médio de cristalito ( $D_m$ ) da fase do Aluminato de Samário ao longo do tempo de moagem, calculado pela equação de Scherrer, expressa pela equação (6).

Figura 33 - Tamanho médio de cristalito ( $D_m$ ) ao longo do tempo de moagem



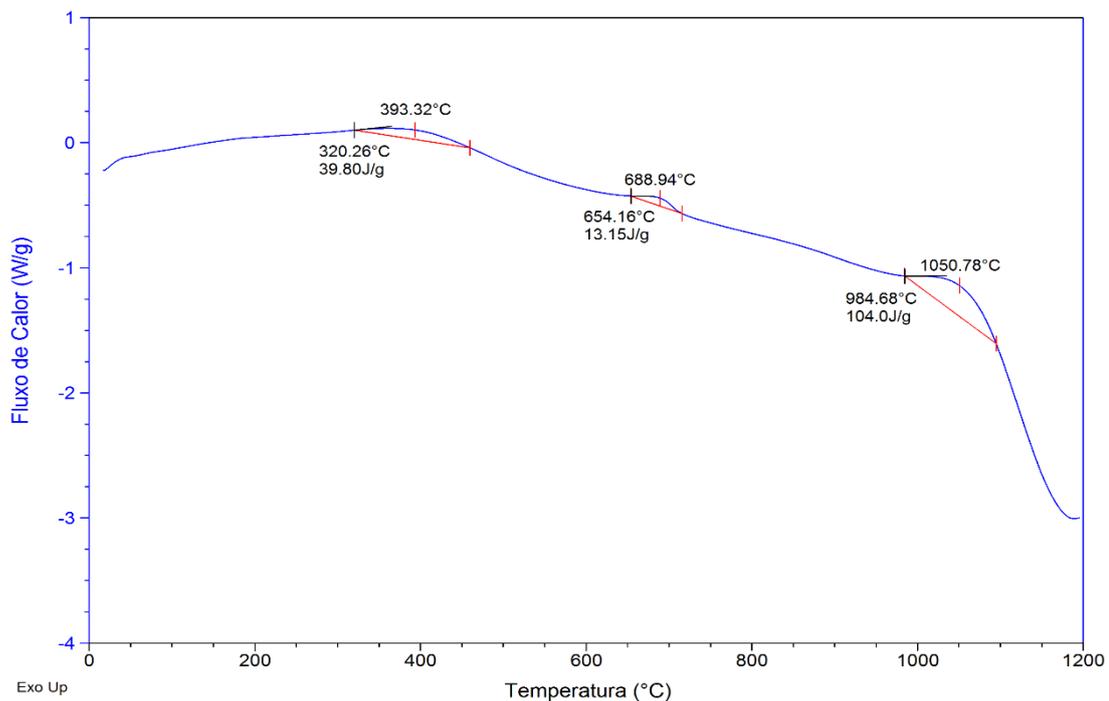
Observa-se uma tendência na redução do tamanho médio de cristalito da fase do Aluminato de Samário. Essa característica pode estar relacionada ao processo de moagem que provoca um acúmulo de tensões nas microestruturas das fases presentes, o que pode ocasionar o encruamento e fragmentação das mesmas.

### 4.3 ANÁLISES TÉRMICAS

Com o objetivo de analisar a estabilidade térmica do  $\text{SmAlO}_3$  foi realizado o DSC para posteriormente efetuar o planejamento do tratamento térmico das amostras. Para essa análise, a temperatura máxima foi definida considerando, primeiramente, a literatura (COUTURES; COUTURES, 1984) e, posteriormente, as limitações do equipamento. Dessa forma, a amostra A foi aferida, a aproximadamente, 10mg, a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até a temperatura final de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

A Figura 34 exibe o DSC da amostra A moída por 15h, onde é possível verificar que ocorreram três eventos. O primeiro é decorrente de um pico exotérmico e pode estar relacionado a oxidação da amostra que ocorre, em aproximadamente, 390 °C justificado pelo ganho de massa. Na sequência ocorre outro pico exotérmico na ordem de 690 °C onde é constatado via literatura (COUTURES; COUTURES, 1984) uma transição de fase reversível de estrutura ortorrômbica para romboédrica. O último pico observado está em 1050 °C onde ocorre um outro evento exotérmico e pode ter relação com a relaxação de defeitos.

Figura 34 - DSC da amostra A moída em 15h de moagem

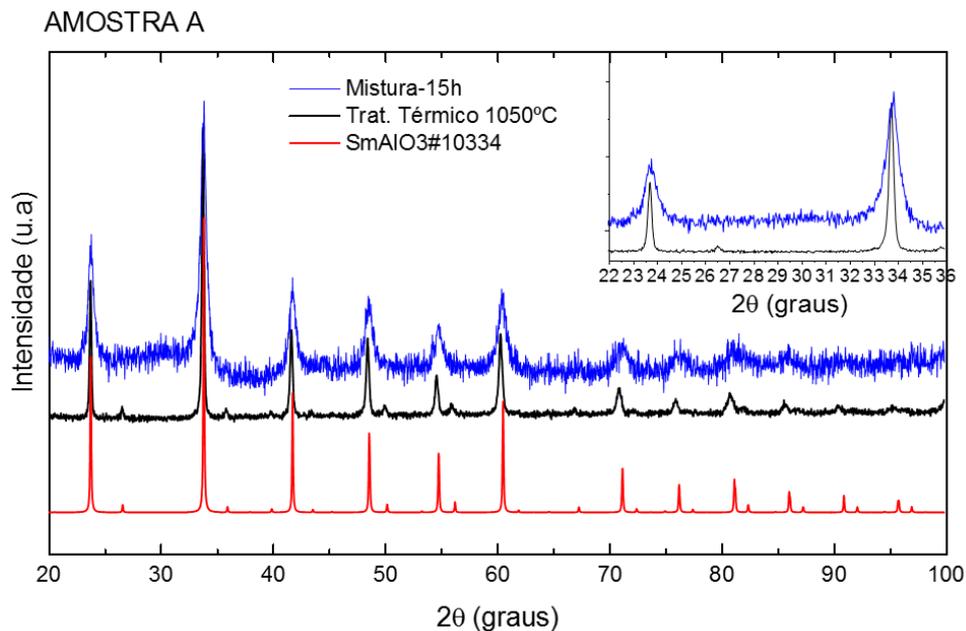


Sobre essas transições de fase do  $\text{SmAlO}_3$  não é possível constatar via difratogramas, pois o equipamento tem limitações e todas as medidas foram realizadas *ex-situ* o que impossibilita realizar tais confirmações via DRX. Contudo, justifica-se, pois, a literatura reporta que o Aluminato de Samário apresenta duas transições de fase reversíveis (COUTURES; COUTURES, 1984). Apresenta uma estrutura ortorrômbica à temperatura ambiente (grupo espacial *Pbnm*) e transição de fase da estrutura ortorrômbica para romboédrica na ordem de 770 °C e de romboédrica para cúbica na ordem de 1950 °C (KOPAN et al., 2013).

Com a finalidade de verificar a estabilidade das fases mediante a aplicação de temperatura as amostras A e B foram submetidas ao tratamento térmico a uma taxa constante de 10 °C/min até a temperatura de 1050 °C sem controle da atmosfera no forno.

A Figura 35 exibe o difratograma da medida da amostra A realizada após o tratamento térmico. É possível observar algumas transformações. Nota-se melhor resolução dos picos, aumento da qualidade do cristal e picos bem definidos (BORGES et al., 2016). Tais características se justificam, pois, o tratamento térmico promove o relaxamento de defeitos e o aumento do tamanho médio de cristalito (de 13nm para 46nm) conforme obtido pela equação de Scherrer, expressa pela equação (6).

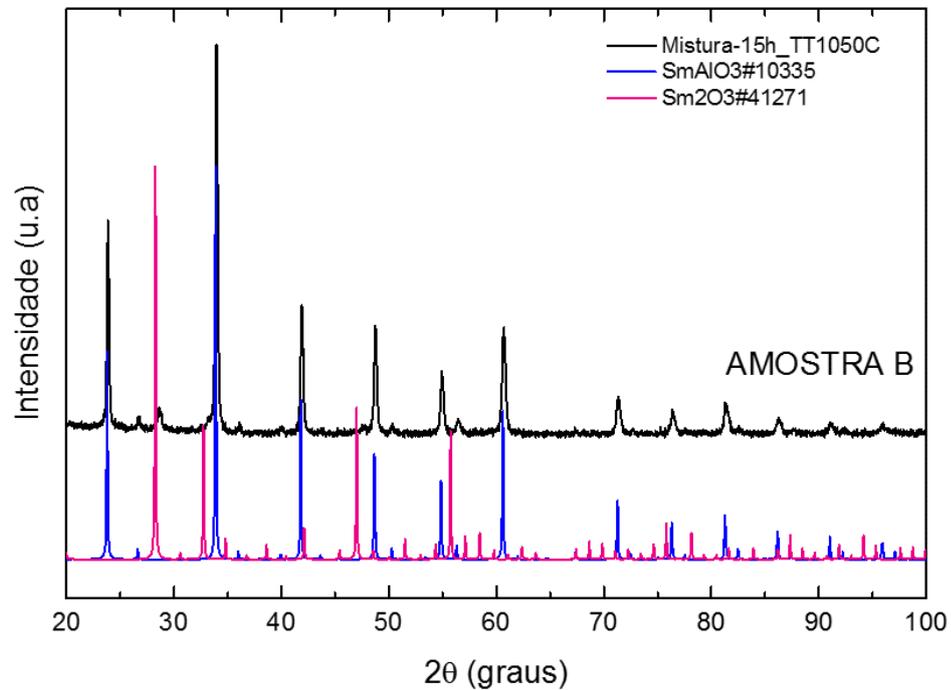
Figura 35 - Comportamento da amostra de 15h após o tratamento térmico a 1050 °C



É possível verificar que em relação aos picos observados no DRX da amostra A moída por 15h, os picos da amostra tratada termicamente encontram-se deslocados para valores  $2\theta$  menores. Tal comportamento indica obtenção de parâmetros de rede maiores, conforme reporta a literatura (KIM; CHUNG, 2003) consequência de cela unitária maior, dilatada por conta da alta temperatura em que foi observada e pode ser constatado observando os valores inseridos na Tabela 5. Conforme (VERGARA et al., 2006) o estreitamento dos picos indicam melhora na qualidade dos cristais, bem como crescimento e relaxamento de defeitos.

O difratograma do tratamento térmico da amostra B é mostrado na Figura 36.

Figura 36 - DRX da amostra B tratada termicamente (1050 °C)

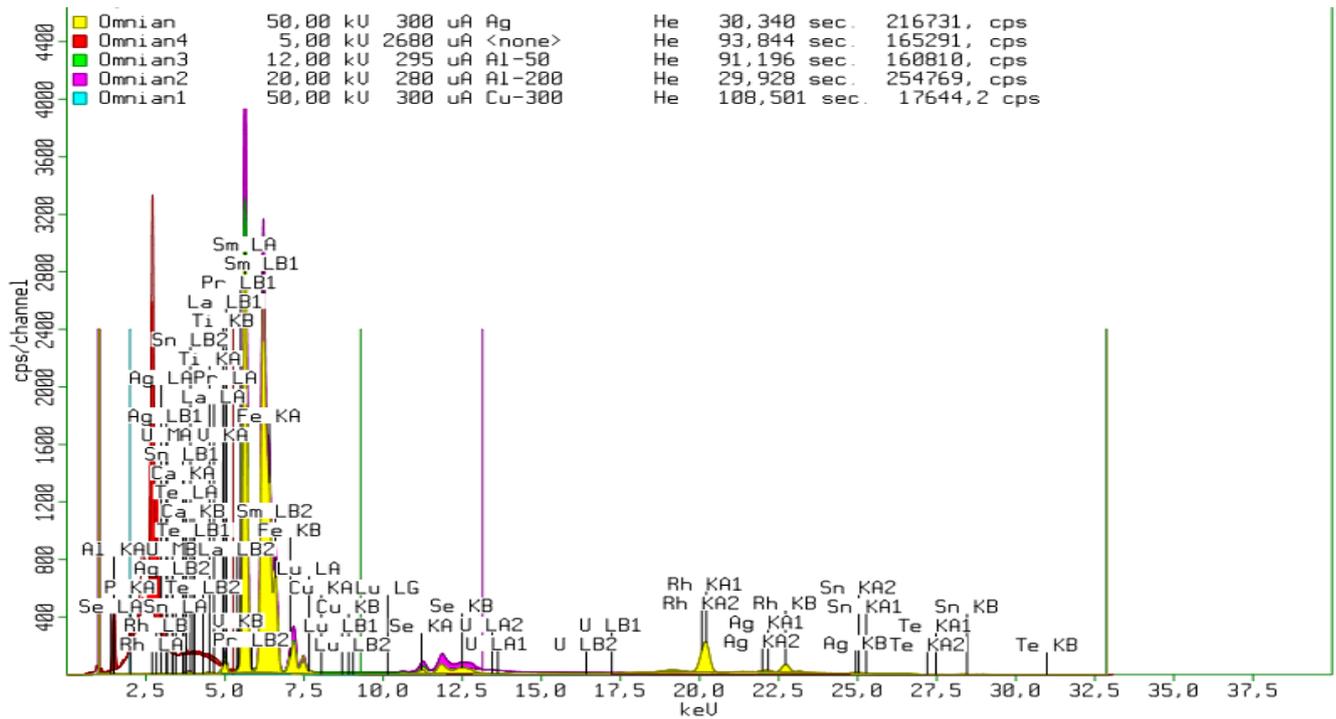


Nota-se que apesar da presença da fase referente ao Aluminato de Samário em 15h (já reportado) o aumento de temperatura promove a cristalização do precursor  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  na forma cúbica (BARTOS et al., 1993), salientando que houve mudança da estequiometria nessa amostra ao longo do processo de moagem.

#### 4.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

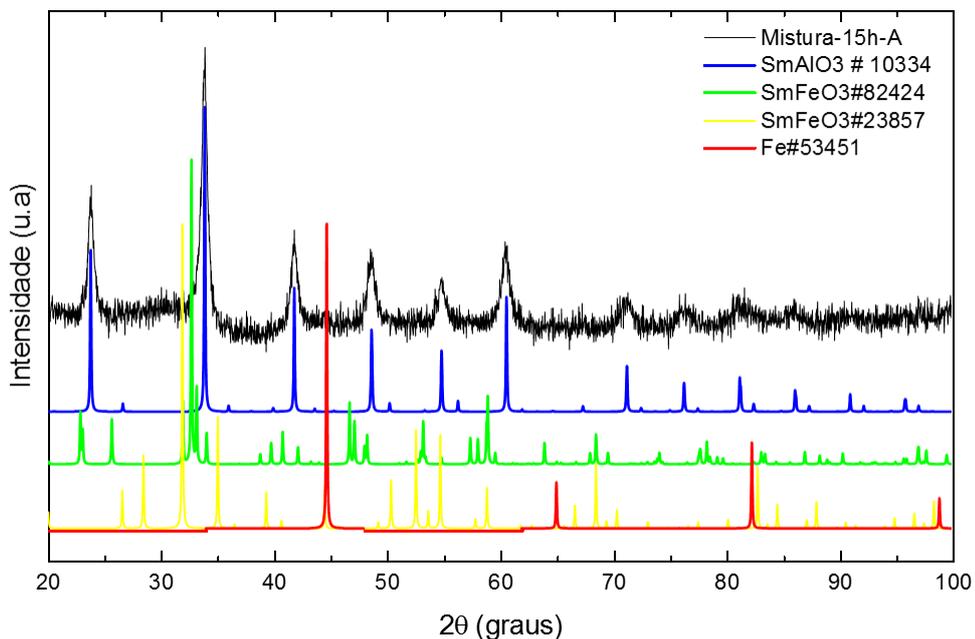
Com base no espectro obtido pela fluorescência de raios-x foi identificado uma composição de 87,11% de Sm, 4,61% de Al e 6,98% de Fe para a amostra A. O resultado do espectro de FRX é mostrado na Figura 37.

Figura 37 - FRX da amostra A moída por 15h



Esse Fe indica uma possível contaminação da amostra, apesar de não serem identificados picos relacionados a fases com contribuição dessa espécie química no DRX de 15h da amostra A, Figura 38. Assim, não há indicativo de que tais átomos de ferro tenham formado quaisquer fases cristalinas, ou mesmo sido identificados enquanto uma contribuição amorfa para o difratograma da moagem de 15h.

Figura 38 - Comparação do DRX do SmAlO3 com estruturas relacionadas ao Fe

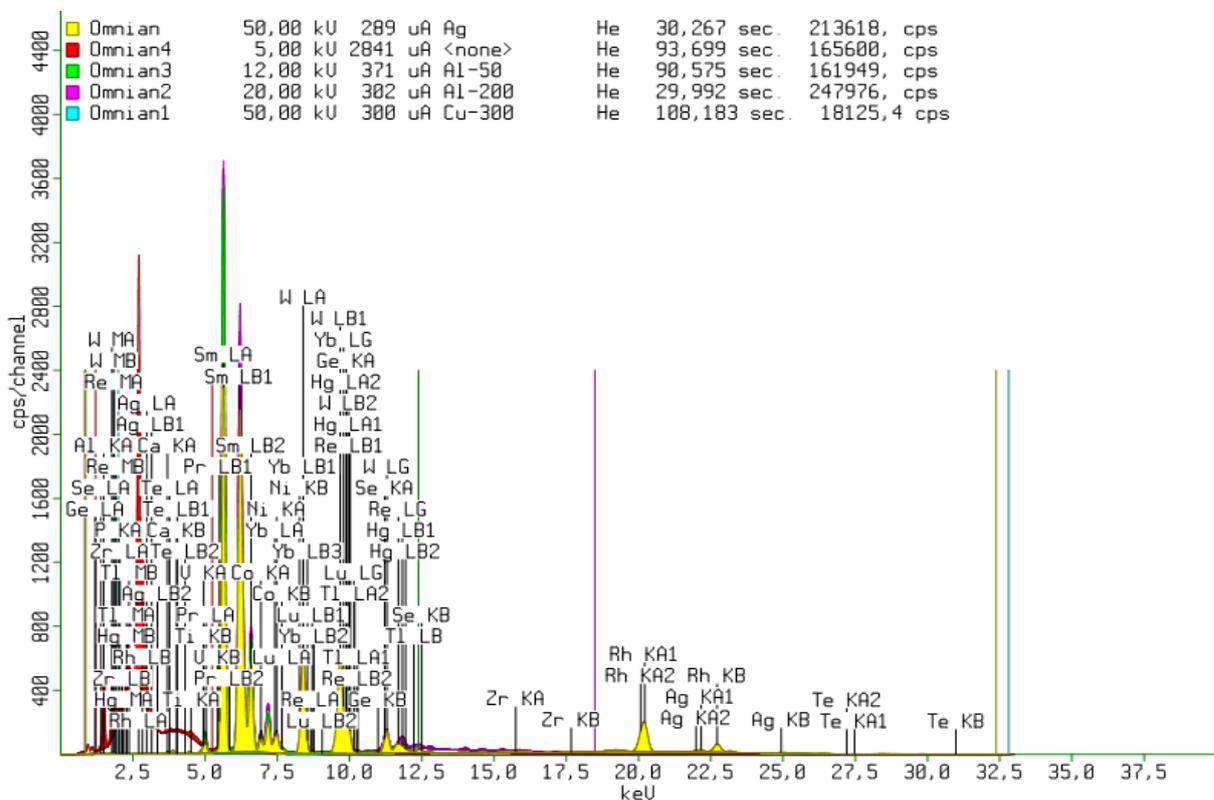


É possível observar um exemplo representativo do pico relativo ao padrão experimental (mistura 15h) comparado aos picos relativos a espécie química do Fe e algumas perovskitas relacionadas a mesma (cartão ICSD n° 82424 (MATERIALS, 1996), n°23857 (BRUCE, 1965), n°53451(BASINSKI; SUTTON, 1955)).

A presença dos átomos Fe pode estar relacionada ao próprio processo de moagem que provoca defeitos significativos devido aos repetitivos esforços dos corpos moedores (SURYANARAYANA, 2004) ou podem estar distribuídos ao longo da componente interfacial, formada por átomos das regiões de interface e de contorno de grão (GLEITER, 1989).

O FRX da amostra C também foi realizado e o resultado obtido é exibido na Figura 39.

Figura 39 - FRX da amostra C moída por 26h



Foi identificado uma composição de 76,35% de Sm, 11,39% de W e 9,21% de Al. O W indica uma contaminação, reportada na Figura 28, do material dos corpos moedores devido aos constantes impactos no processo de moagem de alta energia.

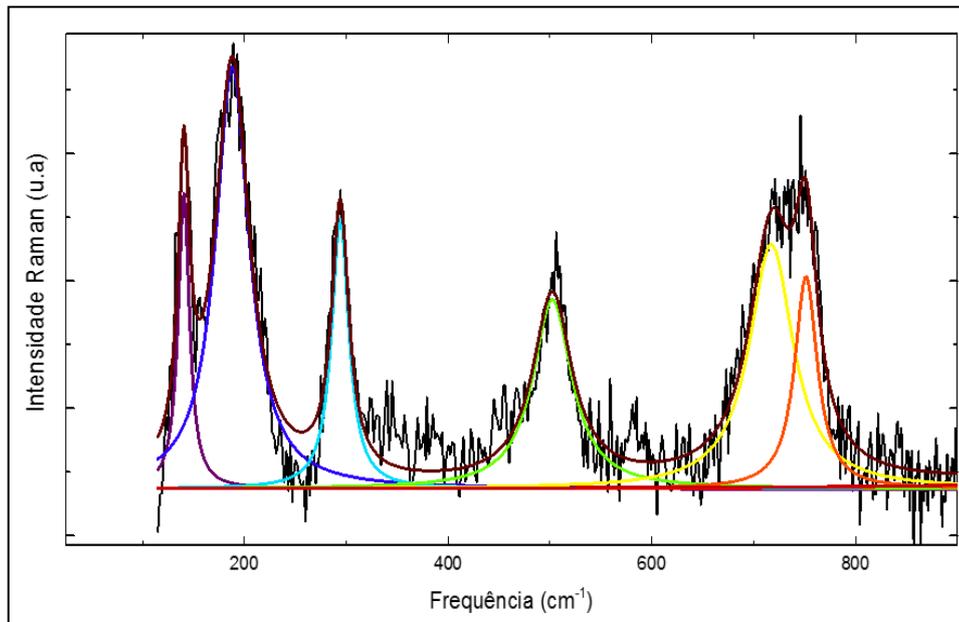
#### 4.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A estrutura ortorrômbica do Aluminato de Samário ( $\text{SmAlO}_3$ ) à temperatura ambiente, grupo espacial  $Pbnm$  possui 24 modos ativos Raman, os quais são representados pela equação irreduzível (QIN; WU; BECERRO, 2002):

$$\Gamma_{(\text{Raman})} = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g} \quad (11)$$

O espectro Raman da estrutura é mostrado na Figura 40, os modos ativos são os decorrentes das vibrações do estiramento, torção e flexão das ligações metal-oxigênio na estrutura cristalina do Aluminato de Samário (PINATTI, 2014).

Figura 40 - Medida de Espectroscopia Raman realizada



A Tabela 7 apresenta as frequências observadas na espectroscopia de Raman da estrutura do Aluminato de Samário.

Tabela 7 - Frequências para os modos ativos Raman

Esse trabalho ( $\text{cm}^{-1}$ )	(SCOTT; REMEIKA, 1970)	(SAINE; HUSSON, 1984)	(TEIXEIRA; DIAS; MOREIRA, 2007)	(MOREIRA et al., 2009)	(BALACHANDRAN; EROR, 1982)
140(4)	143	143	135	134	155
188.0(5)	198	198	187	181	180
294.0(5)	291	286	261	287	286

502(1)	508	508	501	537	495
717(1)			697		
751(1)					

Observa-se picos em 140 e 188  $\text{cm}^{-1}$  que estão de acordo com a literatura (SCOTT; REMEIKA, 1970) e relacionados aos modos ativos  $B_{3g}$  e  $B_{2g}$ , respectivamente. O pico observado em 294  $\text{cm}^{-1}$  está relacionado ao modo ativo  $A_g$  segundo reporta a literatura (SCOTT; REMEIKA, 1970) e (SAINÉ; HUSSON, 1984). Na região de 502  $\text{cm}^{-1}$ , de acordo com a literatura (SAINÉ; HUSSON, 1984) esse pico está relacionado ao modo ativo  $B_{2g}$ . O mesmo trabalho reporta que picos observados, na região, em aproximadamente 480  $\text{cm}^{-1}$  pertence ao modo ativo  $B_{2g}$  e em 530  $\text{cm}^{-1}$  ao modo ativo  $B_{3g}$ .

Com o mesmo protótipo -  $\text{GdFeO}_3$  e relativamente semelhantes, as literaturas (QIN; WU; BECERRO, 2002), (TEIXEIRA; DIAS; MOREIRA, 2007) e (MOREIRA et al., 2009) reúnem informações vibracionais interessantes sobre essas estruturas. Por exemplo, na estrutura  $\text{CaTiO}_3$ , os modos Raman revelam na faixa de baixa frequência de 100 - 400  $\text{cm}^{-1}$ , o modo a 135  $\text{cm}^{-1}$  não é comumente ativo para espalhamento Raman de primeira ordem em uma estrutura do tipo perovskita ortorrômbica. Esse modo experimental é aparentemente devido a uma perturbação da simetria perfeita de cristal por limites de grãos ou processos de segunda ordem, enquanto que, na simulação teórica, o modo pode ser relacionado com uma distorção periódica sobre a estrutura ortorrômbica, que é certamente relacionado com um aumento nos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$ , e  $c$  (QIN; WU; BECERRO, 2002).

No sistema  $\text{NaTaO}_3$  que apresenta mesmo protótipo supracitado, nota-se a diminuição da frequência Raman quando comparado ao volume devido ao aumento do relaxamento vibracional (TEIXEIRA; DIAS; MOREIRA, 2007). A extensão da distorção pode ser expressa por volumes celulares que podem estar relacionados às densidades eletrônicas médias nos compostos do tipo  $\text{ABO}_3$  (MILMAN; WINKLER, 1999).

Na estrutura de interesse  $\text{SmAlO}_3$  alguns modos não identificados podem estar associados ao mesmo fato de estruturas semelhantes como o  $\text{CaTiO}_3$ . A literatura (PARIS et al., 2010) conclui que esse fenômeno pode estar relacionado à quebra de simetria dos *clusters* causada pela introdução de algum dopante no sítio A (modificador da rede) da estrutura.

## CONCLUSÕES

Diante dos resultados apresentados neste trabalho, as observações relevantes reportadas foram:

- A primeira vez que o Aluminato de Samário ( $\text{SmAlO}_3$ ) foi produzido pelo processo de moagem de alta energia. Ressalta-se que além da MAE ser um processo simples, de baixo custo e eficiente empregou-se conceitos da química verde.
- Três amostras foram analisadas e a nucleação da fase da perovskita do Aluminato de Samário foi observada e identificada a partir de 2h de MAE nas três amostras realizadas.
- A partir dos difratogramas *ex-situ* foi possível analisar a evolução estrutural e o comportamento da mistura ao longo do processo de moagem, observando a formação da estrutura de interesse e confirmada pela espectroscopia Raman.
- Apesar de ter ocorrido imprevistos de vedação, estequiometria e contaminação com algumas amostras analisadas, houve um exemplar, ao final de 15h de síntese, nanoestruturado, monofásico e com sistema cristalino ortorrômbico (grupo espacial *Pbnm*) de acordo com a base de dados ICSD.
- O DSC reportou três eventos térmicos ao longo da temperatura observada, sendo um deles relacionado a transição de fase reversível da estrutura. O tratamento térmico foi decisivo para obter melhorias na qualidade do cristal, inclusive em relação ao tamanho médio de cristalito que aumentou de 13 para 46nm.
- Os refinamentos foram realizados, fornecendo os parâmetros cristalográficos e atendendo aos índices de qualidade reportados na literatura.
- A fluorescência de raios-x permitiu observar que apesar de uma possível contaminação de Fe que pode estar relacionada ao próprio processo de moagem de alta energia, a espécie química identificada está distribuída ao longo da componente interfacial, formada por átomos das regiões de interface e de contorno de grão.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANASTAS, P.; EGHBALI, N. Green chemistry: Principles and practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 301–312, 2010.
- ANDRADE, R. H. P. DE. **Sumário Mineral**. Brasília: Departamento Nacional da Produção Mineral, 2014.
- ASKELAND, D. R.; WRIGHT, W. J. **Ciência e engenharia dos materiais**. 3. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016.
- BALACHANDRAN, U.; EROR, N. G. Laser-Induced Raman Scattering in Calcium Titanate. **Solid State Communications**, v. 4, n. 6, p. 815–818, 1982.
- BARTOS, A. et al. Refinement of atomic positions in bixbyite oxides using perturbed angular correlation spectroscopy. **Acta Crystallographica**, v. 49, p. 165–169, 1993.
- BASINSKI, Z. S.; SUTTON, A. L. The lattice expansion of iron. **Mathematical and Physical Sciences**, v. 229, p. 459–467, 1955.
- BENJAMIN, J. S.; BOMFORD, M. J. Dispersion strengthened aluminum made by mechanical alloying. **Metallurgical Transactions A**, v. 1, p. 2943–2944, 1970.
- BERNAL, C. et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 849–855, 2002.
- BINNEMANS, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 9, p. 4283–4374, 2009.
- BORGES, Z. V. et al. Study of structural, optical and thermal properties of nanostructured SnSe<sub>2</sub> prepared by mechanical alloying. **Materials Chemistry and Physics**, v. 169, p. 47–54, 2016.
- BOROWSKI, M. **Perovskites: Structure, Properties and Uses**. [s.l.: s.n.].
- BROUWER, P. **Theory of XRF: Getting Acquainted with the principles**. 3rd editio ed. [s.l.] PANalytical B.V., 2006.
- BRUCE, J. A. Oxygen coordinates of compounds with garnet structure. **Acta Crystallographica**, v. 19, p. 971–978, 1965.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 9 ed ed. [s.l.] Grupo Gen-LTC, 2016.
- CARO, D. DE et al. Vibrational and Optical Studies of Organic Conductor Nanoparticles. **Vibrational Spectroscopy**, n. 100, 2012.
- CARO, P. E.; GASGNIER, M.; BLANCHETAIS, C. H. LA. Etude de Couches Minces de Sesquioxyde de Samarium Type B par Microseopie et Diffraction Electroniques. **Acta**

- Crystallographica**, v. 27, p. 216–219, 1971.
- CHANG, R. **Química**. 10. ed. [s.l.] McGraw-Hill, 2013.
- COUTURES, J.; COUTURES, J. P. Etude par rayons X à haute température des transformations polymorphiques des pérovskites. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 52, n. 2, p. 95–100, 1984.
- COX, D. E. The Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, n. 3, p. 440–441, 1994.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3 ed ed. [s.l.] Pearson Education, 2014.
- DE BRITO NETO, F. M. et al. Structural and thermal studies of SmNbO<sub>4</sub> polymorphs produced by mechanical alloying. **Materials Letters**, v. 252, p. 313–316, 2019.
- DE LIMA, J. C.; GRANDI, T. A.; DE BIASI, R. S. Influence of aging on the thermal and structural properties of amorphous selenium prepared by ball milling. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 286, n. 1–2, p. 93–98, 2001.
- FERREIRA, F. A.; NASCIMENTO, M. **Terras Raras: Aplicações atuais e reciclagem**. [s.l.: s.n.].
- FORMOSO, M. L. L. et al. **Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios**. [s.l.: s.n.].
- GARDINER, D. J.; GRAVES, P. R. **Introduction to Raman Scattering**. Spring-Ver ed. [s.l.: s.n.].
- GLEITER, H. Nanocrystalline Materials. **Progress in Materials Science**, v. 33, p. 223–315, 1989.
- GLEITER, H. Nanostructured Materials: Basic Concepts And Microstructure. **Acta Crystallographica**, v. 48, p. 29, 2000.
- IONASHIRO, M. G. **Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC**. Giz Editor ed. São Paulo: [s.n.].
- ISLAM, M. S.; SLATER, P. R. Solid-State Materials for Clean Energy: Insights from Atomic-Scale Modeling. **MRS Bulletin**, v. 34, n. December, p. 935–941, 2009.
- JHA, A. R. **Rare Earth Materials: Properties and Applications**. New York: [s.n.].
- KIM, J. M.; CHUNG, H. T. Electrochemical characteristics of orthorhombic LiMnO<sub>2</sub> with different degrees of stacking faults. **Journal of Power Sources**, v. 115, n. 1, p. 125–130, 2003.
- KOPAN, A. R. et al. Thermodynamic characteristics of SmAlO<sub>3</sub> in the range 55-300 K. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v. 51, n. 3–4, p. 209–216, 2012.
- KOPAN, A. R. et al. Enthalpy of SmAlO<sub>3</sub> in the range 472–2252 K. **Powder Metallurgy**

**and Metal Ceramics**, v. 52, n. 5–6, p. 329–335, 17 set. 2013.

KREBS GREENWOOD, R. E.; BRACKEN, J. D. Chemical Education Today The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide. **Journal of Chemical Education**, v. 76, n. 475, p. 43082, 1999.

KREBS, R. E. **The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide**. Second Edi ed. London: [s.n.].

KRISHNAMURTHY, N.; GUPTA, C. K. **Extractive Metallurgy of Rare Earths**. New York: [s.n.].

KUMAR, A. et al. Structural Investigations of Nanocrystalline Cu-Cr-Mo Alloy Prepared by High-Energy Ball Milling. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 2, p. 1339–1347, 2016.

KUNDU, A. K. **Engineering Materials Magnetic Perovskites Synthesis, Structure and Physical Properties**. [s.l: s.n.].

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. **O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM, 2013.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General Structure Analysis System (GSAS). **Los Alamos National Laboratory Report LAUR**, v. 748, p. 86–748, 2004.

LECIEJEWICZ, J. A note on the structure of tungsten carbide. **Acta Crystallographica**, v. 14, n. 2, p. 200–200, 1961.

LEI, C. et al. Dielectric relaxations and phase-transition-like behavior in SmAlO<sub>3</sub> ceramics at high temperatures. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 20, p. 7294–7299, 2013.

LI, J.; QIU, T. Synthesis of SmAlO<sub>3</sub> nanocrystalline powders by polymeric precursor method. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 104, n. 1, p. 465–469, 2011.

LI, J.; QIU, T. Synthesis and characterization of SmAlO<sub>3</sub> dielectric material by citrate precursor method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 112–118, 2012.

M.SAIFUL, I. Computer modelling of defects and transport in perovskite oxides. **Solid State Ionics**, v. 154–155, n. 0, p. 75–85, 2002.

MAREZIO, M.; DERNIER, P. D.; REMEIKA, J. P. The crystal structures of orthorhombic SmAlO<sub>3</sub> and of trigonal NdAlO<sub>3</sub>. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 11–19, 1972.

MATERIALS, E. A Synchrotron X-ray Study of the Electron Density in SmFeO<sub>3</sub>. **Acta Crystallographica**, v. B52, p. 406–413, 1996.

MELQUIÁDES, M. O. et al. Structural and optical properties of a mechanically alloyed

thermoelectric lamellar SnSeS solid solution. **Journal of Applied Physics**, v. 126, n. 13, 2019.

MILMAN, V.; WINKLER, B. Ab initio modeling in crystallography. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 1, p. 273–279, 1999.

MOREIRA, M. L. et al. Structural and optical properties of CaTiO<sub>3</sub> perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight. **Acta Materialia**, v. 57, n. 17, p. 5174–5185, 2009.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: Artliber, 2009.

MOUTINHO, S. O novo ouro. **Ciência Hoje**, v. 52, n. 1, p. 22–27, 2013.

OHON, N. et al. Structural Behaviour of Solid Solution in the SmAlO<sub>3</sub>–TbAlO<sub>3</sub> System. **Solid State Phenomena**, v. 230, p. 39–44, 2015.

OTTE, H. M.; MONTAGUE, W. G.; WELCH, D. O. XRay Diffractometer Determination of the Thermal Expansion Coefficient of Aluminum near Room Temperature. **Journal of Applied Physics**, v. 34, p. 111–113, 1963.

PARIS, E. C. et al. Structural deformation monitored by vibrational properties and orbital modeling in (Pb, Sm)TiO<sub>3</sub> systems. **Journal of Physical and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 1, p. 12–17, 2010.

PETROV, D. N.; BOGDAN, A.; VASIL, L. Sol-gel synthesis, surface and magnetic properties of nanocrystalline SmAlO<sub>3</sub>. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 4, p. 602–605, 2010.

PINATTI, I. M. **Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas do CaTiO<sub>3</sub> puro e dopado com Samário e sua caracterização óptica e morfológica**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos - Programa de Pós-Graduação em Química, 2014.

QIN, S.; WU, X.; BECERRO, A. I. Micro-Raman study of perovskites in the CaTiO<sub>3</sub> – SrTiO<sub>3</sub> system. **Journal of the Chemical Society**, p. 3751–3755, 2002.

RICHARD, D.; ERRICO, L. A.; RENTERÍA, M. Structural, electronic and hyperfine properties on Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases. **Computational Condensed Matter journal**, v. 16, 2018.

RODRIGUES, A. D. G. Espectroscopias de infravermelho , Raman e de fotoluminescência : potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, p. 9, 2012.

SAINÉ, M. C.; HUSSON, E. Etude vibrationnelle d'aluminates et de gallates de terres rares-IV. Aluminates de samarium et d'euporium. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular**

**Spectroscopy**, v. 40, n. 8, p. 733–738, 1984.

SAJI, S. K. et al. Dielectric relaxation in combustion synthesized perovskite SmAlO<sub>3</sub>.

**Journal of Ultra Scientist of Physical Sciences Section B**, v. 29, n. 03, p. 54–57, 2017.

SAKHYA, A. P.; DUTTA, A.; SINHA, T. P. Dielectric relaxation of samarium aluminate.

**Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 114, n. 4, p. 1097–1104, 2014.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2. ed. São Paulo: [s.n.].

SANTOS, C. O. P. **Aplicações do Método de Rietveld**. São Paulo: [s.n.].

SCOTT, J. F.; REMEIKA, J. P. High-temperature raman study of samarium aluminate.

**Physical Review B**, v. 1, n. 10, p. 4182–4185, 1970.

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

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 7th editio ed. Boston: Cengage Learning, 2016.

SOARES DE OLIVEIRA, L. et al. Phase transformations in a NiTiGe system induced by high energy milling. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 281, n. August 2019, p. 1–8, 2020.

STORPIRTIS, S. et al. **Biofarmacotécnica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2009.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 184, 2001.

SURYANARAYANA, C. **Mechanical Alloying and Milling**. Marcel Dek ed. New York: [s.n.].

SURYANARAYANA, C.; KLASSEN, T.; IVANOV, E. Synthesis of nanocomposites by mechanical alloying. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 19, p. 6301–6315, 2011.

TEIXEIRA, N. G.; DIAS, A.; MOREIRA, R. L. Raman scattering study of the high temperature phase transitions of NaTaO<sub>3</sub>. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13–15, p. 3683–3686, 2007.

TILLEY, R. J. D. **Perovskites Structure-Property Relationships**. First edit ed. [s.l: s.n.].

VASYLECHKO, L.; SENYSHYN, A.; BISMAYER, U. Chapter 242 Perovskite-Type Aluminates and Gallates. In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. 1. ed. [s.l.] Elsevier B.V., 2009. v. 39p. 113–295.

VERGARA, L. et al. Effect of rapid thermal annealing on the crystal quality and the piezoelectric response of polycrystalline AlN films. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 4, p. 1814–1818, 2006.

VIJAYALAKSHMI, D. et al. Investigation of diphasic region in the Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed

oxide system at various temperatures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 505, n. 2, p. 733–738, 2010.

WYBOURNE, B. G. **Spectroscopic Properties of Rare Earths**. New York. London. Sydney: John Wiley & Sons, 1965.

YOUNG, R. A. **The Rietveld method**. New York: Oxford University Press, 1993.

ZHEN, W.; LI, S.; JIANJIANG, B. Low temperature sintering and microwave dielectric properties of SmAlO<sub>3</sub> ceramics. **Ceramics International**, v. 37, p. 563–574, 2002.

ZHENG, Q.; JI, Z.; LI, D. Theoretical studies on the effect of pressure on the electronic structure and optical properties of orthorhombic SmAlO<sub>3</sub>. **Optik**, v. 174, p. 642–647, 2018.

ZHU, Y. et al. Optical property of SmAlO<sub>3</sub> applied as 1.06 μm laser absorbing material. **Journal of Rare Earths**, v. 31, n. 11, p. 1102–1105, 2013.