



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Síntese de óxido misto Nd/Pr a partir do Didímio através do processo de redução utilizando H₂

Patrícia Borges Freire de Figueiredo
Mestranda

Prof. Orientador: Dr. Carlson Pereira de Souza (Eng. Química)
Co-orientador: Dr. Clodomiro Alves Júnior (Física)

Natal, 28 de Dezembro de 2005.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

FIGUEIREDO, Patrícia Borges Freire de – Síntese de óxido misto de Nd/Pr a partir do didímio através do processo de redução utilizando H_2 . Projeto de Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Tecnologia de Materiais.

Prof. Orientador: Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza (DEQ - UFRN)

Prof. Co-orientador: Dr. Clodomiro Alves Júnior (Física)

RESUMO:

A crescente demanda de ímãs permanentes de alta performance apressa o desenvolvimento de uma nova classe de materiais, principalmente por causa da baixa disponibilidade desses elementos químicos relativamente caros. O propósito do trabalho é investigar uma nova forma de desenvolver um ímã permanente de baixo custo selecionando material proveniente de uma nova fonte de terras-raras. A disponibilidade de compostos das terras-raras em alto grau de pureza levou a várias aplicações comerciais que engloba, entre outras, a indústria de catalisadores, vidros, cerâmicas, eletrônica e de materiais magnéticos de alta performance. Os elementos de TR são amplamente utilizados na obtenção de produtos de alta tecnologia, indústrias metalúrgicas, cerâmicas, vidros, iluminação, eletrônica, química, fabricação de supermagnetos, dispositivos nucleares, indústria automotiva, entre outros. Os ímãs permanentes feitos de terras-raras têm propriedades magnéticas muito superiores quando os comparamos com outros disponíveis no mercado. O didímio é um carbonato de terras-raras (Pr, Nd, Ce) e é um dos produtos finais do processo final de extração de lantânio a partir de alguns tipos de minério. É um material de fácil produção e tem se tornado um desenvolvimento bastante atraente. O processo mais comum o qual fabricamos ligas magnéticas é o convencional método da metalurgia do pó, que usa metais puros para dar início no processo. O nosso trabalho propõe o uso de um material de baixo custo para fornecer máxima energia. A forma química mais barata de separar materiais de terras-raras é em forma de óxidos e estes são preferidos como materiais de partida, visando a obtenção de ligas compostas e aplicações em produção de materiais magnéticos. Um método interessante é a redução fazendo uso do Plasma através de um gás. Neste caso específico o gás hidrogênio foi usado como agente redutor em um reator a plasma. Os parâmetros tempo e temperatura durante os tratamentos térmicos foram otimizados.

Palavras-chaves: Terras-raras, didímio, redução, plasma

BANCA DE TESE:

Prof. Orientador: Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza (Dep. Engenharia Química/PPGEQ - UFRN)

Prof. Co-orientador: Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior (Dep. Física/PPGCEM – UFRN)

Convidados: Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes (Dep. Física/ PPGCEM – UFRN)
Prof. Dr. José Marcos Sasaki (Dep. Física - UFC)

DATA DA DEFESA DE TESE: 28 de Dezembro de 2005

ABSTRACTS:

The increasing demands of high performance permanent magnets urges the development of a new class of materials, mainly because of the low disponibility of those chemical elements, which have a high cost. The proposal of this work is to investigate a new way of developing a low cost permanent magnet by selecting the material that comes from a new source of rare earth elements. Forms of rare earths in high purity level take us to many different commercial applications, such as catalysers, glass industry, ceramics, electronics, and high performance magnet materials. Rare earth elements are widely used to obtain high technology products. The rare earth permanent magnets have much higher magnetic properties when compared to other components available in the market. Didymium is a rare earths carbonate (Pr, Nd, Ce) and one of the final products of lanthanum extraction process from some sorts of minerals. It is an easy production material and has become a very attractive development. The most common production alloys process is the conventional powder metallurgy method, which uses pure metals to start the process. Our work presents the use of a low cost material to provide maximum energy. The cheapest chemical form of separating rare earths raw materials the oxides and they are preferable as starting materials for making transition metal-rare-earth alloys and application in magnets materials production. The reduction by using plasma and a gas is an interesting method to treat rare earth compounds. Hydrogen gas was used in this work as a reduction agent in a plasma reactor. Time and temperature were optimized during the thermal treatments.

Key-words: Rare earths, didimium, reduction, plasma

Agradecimentos:

Ao Prof. Carlson pelo seu apoio, orientação e paciência durante os trabalhos da tese. O incentivo ao “aluno empresa” é de grande importância para o PPGEq.

Aos Professores Clodomiro e Sasaki pela ajuda sempre presente e pela contribuição de alto valor aos trabalhos.

Aos alunos (Tarsila, Tércio, Juliana Almeida, Eulivana Livalter, Ricardo Henrique Rocha, Andrielly, Érica) e funcionários da UFRN e UFC que me ajudaram bastante durante as experiências e análises.

Aos meus pais e irmãos que sempre estão comigo em qualquer etapa da minha vida.

Ao meu esposo pelo amor, paciência e ajuda nessa fase difícil (gravidez + final da tese).

Aos meus amigos que sempre torcem pelo meu sucesso e me incentivam.

Sumário

1. Introdução Geral.....	12
2. Aspectos teóricos.....	17
3. Estado da Arte.....	29
4. Metodologia Experimental.....	32
5. Resultados e discussão.....	39
6. Conclusões.....	78
7. Referências.....	81
8. Anexos.....	86

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema do processo de extração de elementos TR de minérios.....	21
Figura 2. Equipamento utilizado no tratamento a plasma.....	23
Figura 3. Esquema do Difratômetro de Raios-x utilizado.....	35
Figura 4. Foto do reator de Plasma utilizado nos ensaios.....	37
Figura 5. Padrão de difração de Raios-x do didímio	40
Figura 6. Detecção de presença de Nd e La na amostra do didímio.....	41
Figura 7. Detecção de presença de Nd, Pr e La na amostra de didímio (1).....	41
Figura 8. Detecção de presença de Nd, Pr e La na amostra de didímio (2).....	42
Figura 9. Fluorescência de Raios-x do didímio ($2\theta = 50$ a 150).....	43
Figura 10. Fluorescência de Raios-x do didímio ($2\theta = 36$ a 83).....	44
Figura 11. Comportamento da temperatura durante o tratamento térmico por plasma.....	46
Figura 12. Comportamento da Voltagem durante o tratamento térmico por plasma.....	46
Figura 13. Comportamento da corrente elétrica durante o tratamento térmico por plasma.....	47
Figura 14. Comportamento da pressão durante o tratamento térmico por plasma.....	47
Figura 15. Padrão de Raios-x do didímio após tratamento térmico em plasma a 700°C , por 1h.....	49
Figura 16. Padrão de Raios-x do didímio após tratamento térmico em plasma a 700°C , por 3h.....	50
Figura 17. Padrão de Raios-x do didímio após tratamento térmico em plasma a 600°C , por 6h.....	51
Figura 18. Padrão de Raios-x do didímio após tratamento térmico em plasma a 600°C , por 3h.....	52
Figura 19. Gráfico da perda de massa (%) do Didímio em forno resistivo (atmosfera ambiente).....	55
Figura 20. Análise Termogravimétrica para o didímio (meio: ar ambiente).....	56
Figura 21. Análise Termodiferencial para o didímio (meio: ar ambiente).....	56
Figura 22. Padrão de Raios-x do didímio tratado a 100°C	58
Figura 23. Padrão de Raios-x do didímio tratado a 200°C	58
Figura 24. Padrão de Raios-x do didímio tratado a 300°C	59
Figura 25. Padrão de Raios-x do didímio tratado a 400°C	59
Figura 26. Padrão de Raios-x do didímio tratado a 500°C	60

Figura 27. Padrão de Raios-x do didímio tratado a 600°C.....	60
Figura 28. Padrão de Raios-x do didímio tratado a 700°C.....	61
Figura 29. Padrão de Raios-x do didímio tratado a 800°C.....	61
Figura 30. Padrão de Raios-x do didímio tratado a 900°C.....	62
Figura 31. Padrão de Raios-x do didímio tratado a 1000°C.....	62
Figura 32. Gráfico da perda de massa (%) do didímio em forno com presença de H ₂	64
Figura 33. Análise Termogravimétrica para didímio (meio: gás Hidrogênio).....	64
Figura 34. Análise Termodiferencial para didímio (meio: gás Hidrogênio).....	65
Figura 35. Padrão de Raios-x da amostra de didímio submetida à análise de DTA em presença de H ₂	75
Figura 36. Padrão de Raios-x da amostra de didímio submetida à análise de TG em presença de H ₂	75
Figura 37. Padrão de Raios-x da amostra de didímio submetida a 990°C, 30 min.....	76
Figura 38. Padrão de Raios-x da amostra de didímio submetida a 990°C, 60 min.....	76
Figura 39. Padrão de Raios-x da amostra de didímio submetida a 1020°C, 30 min.....	77
Figura 40. Padrão de Raios-x da amostra de didímio submetida a 1020°C, 60 min.....	77
Figura 41. Padrão de Raios-x da amostra de didímio submetida a 1050°C, 30 min.....	78
Figura 42. Padrão de Raios-x da amostra de didímio submetida a 1050°C, 60 min.....	78

Índice de tabelas

Tabela 1. Reservas Mundiais de minérios de TR.....	15
Tabela 2. Perfil do consumo de OTR e sua projeção para o ano 2000.....	15
Tabela 3. Composição percentual (massa) de TR e Th em alguns minerais.....	19
Tabela 4. Composição de Xenotímios.....	21
Tabela 5. Tamanho do cristalito para o didímio.....	42
Tabela 6. Composição dos elementos TR no didímio Composição dos elementos TR no didímio (Fluorescência de Raios-x).....	43
Tabela 7. Percentual de átomos TR no didímio por Espectroscopia de Absorção atômica.....	44
Tabela 8. Condições experimentais dos ensaios de tratamento térmico por Plasma	45
Tabela 9. Cálculos de perda de massa após Redução por Plasma.....	48
Tabela 10. Tamanho do cristalito do produto obtido no tratamento térmico por Plasma 1h, 600°C.....	53
Tabela 11. Tamanho do cristalito do produto obtido no tratamento térmico por Plasma 1 h 700°C.....	53
Tabela 12. Tamanho do cristalito do produto obtido no tratamento térmico por Plasma 6 h, 600°C.....	53
Tabela 13. Tamanho do cristalito do produto obtido no tratamento térmico por Plasma 3 h, 700°C.....	54
Tabela 14. Fases Cristalinas identificadas por difração de Raios-x.....	57
Tabela 15. Experimentos realizados com forno em ambiente de H ₂	63
Tabela 16. Concentração das fases das amostras submetidas a TG e DTA em presença de H ₂	65
Tabela 17. Concentração das fases das amostras submetidas ao forno resistivo em presença de H ₂	66
Tabela 18. Parâmetros de rede para amostras submetidas a TG e DTA em presença de H ₂	66
Tabela 19. Parâmetros de rede para amostras submetidas ao forno resistivo em presença de H ₂	66

Tabela 20. Resultados de Volume para amostras submetidas a TG e DTA em presença de H ₂	67
Tabela 21. Resultados de Volume para amostras submetidas ao forno resistivo em presença de H ₂	67
Tabela 22. Tamanho de cristalito para amostra submetida a DTA em presença de H ₂	67
Tabela 23. Tamanho de cristalito para amostra submetida a TG em presença de H ₂	68
Tabela 24. Tamanho de cristalito para amostra 1 A submetida ao forno resistivo em presença de H ₂	69
Tabela 25. Tamanho de cristalito para amostra 2 A submetida ao forno resistivo em presença de H ₂	70
Tabela 26. Tamanho de cristalito para amostra 3 A submetida ao forno resistivo em presença de H ₂	71
Tabela 27. Tamanho de cristalito para amostra 4 A submetida ao forno resistivo em presença de H ₂	72
Tabela 28. Tamanho de cristalito para amostra 5 A submetida ao forno resistivo em presença de H ₂	73
Tabela 29. Tamanho de cristalito para amostra 6 A submetida ao forno resistivo em presença de H ₂	74

Nomenclatura e abreviaturas no texto

FCO_3 - Fluorcarboneto

H_2 - gás Hidrogênio

OTR - Óxidos de Terras-raras

PO_4 - Fosfato

R - Elemento químico qualquer

$\text{R}_x\text{Fe}_x\text{B}$ – Liga Neodímio-Ferro-Boro

R_xO_x - Óxido

TR - Elementos terras-raras

Anexos

Anexo 1. Preparo para Redução por plasma.....	88
Anexo 2. Vista da bancada do aparato de redução por plasma.....	88
Anexo 3. Vista da Câmara utilizada para redução por plasma.....	89
Anexo 4. Vista da bancada de preparação para ensaios Absorção Atômica e Plasma.....	89
Anexo 5. Vista da câmara de redução com medidor de corrente elétrica em foco.....	90
Anexo 6. Vista da fonte para realização ensaios com Plasma.....	90
Anexo 7. Vista frontal aparato redução por Plasma.....	91
Anexo 8. Vista frontal da fonte de alta voltagem para ensaios Plasma.....	91

Capítulo 1: INTRODUÇÃO GERAL

1. Introdução Geral

No ano de 2001 o Brasil importou em compostos químicos e manufaturados de TR cerca de 10,3 milhões de dólares. Os principais fornecedores foram China, Áustria, Bélgica, Países Baixos, França, EUA e Reino Unido. No entanto a participação brasileira no mercado internacional foi de somente 353 ton de produtos manufaturados, o que equivale a cerca de US\$ 828 mil (Silva, 2004). A produção de TR na NUCLEMON é exportada por US\$ 1/kg. Estima-se que se o país beneficiasse os produtos, isso poderia render cerca de US\$ 600 milhões/ano (CNEN, 2004).

Os ímãs permanentes têm uma importância muito relevante e estão bem espalhados na vida cotidiana. Os ímãs que contêm Ferro dominam o mercado (55%), com seu baixo custo, larga disponibilidade de matéria-prima e alta estabilidade química.

Os ímãs permanentes ocupam posição de destaque na atual tecnologia, sendo usados como componentes essenciais em equipamentos tais como motores elétricos, alto-falantes, computadores, tocadores de CD, fornos de microondas e carros. Sem os ímãs permanentes não existiriam telefones celulares, e os pequenos fones de ouvido conectados aos aparelhos de som seriam tão grandes quanto os próprios aparelhos (Miranda & Barthem, 2003). Hoje existe uma demanda muito grande de desenvolvimentos de ímãs R-Fe-B com boas propriedades magnéticas (Paik, 1997).

Compostos de terras-raras são candidatos promissores ao desenvolvimento na área de materiais magnéticos. Em 1988 LU, HORNG, HOH já comentavam que o mercado dos ímãs de Sm-Co iria ser gradualmente trocado pelo dos ímãs Nd-Fe-B (Lu; Horng; Hoh, 1989).

A pesquisa por materiais de alta performance e com custos viáveis nos levou a busca de informações sobre o didímio e Ce-didímio, que do ponto de vista econômico, tratam-se de materiais de fácil produção e de desenvolvimento bastante atraente. O processo proposto faz uso de um material abundante e de custo muito inferior que os elementos Neodímio e Praseodímio puros.

Os ímãs permanentes constituídos de elementos terras-raras têm propriedades magnéticas muito superiores quando comparados com outros ímãs disponíveis no mercado. Eles têm sido crescentemente utilizados em aparelhos eletrônicos e peças de computador de forma a modernizar e tornar esses aparelhos cada vez menores. Os chineses vêm produzindo ligas Al-TR desde os anos 60. A adição de TR ao Al melhora a estabilidade térmica, confere

maior resistência à oxidação. Essas ligas são aplicadas na fabricação de pistões, linhas de transmissão elétrica, utensílios de cozinha, eletrônica, e peças de bicicleta.

Os elementos TR podem ser encontrados como constituintes das rochas carbonáticas, granitos, pegmatitos e em rochas silicatadas, em concentrações que variam de 10 a 300 µg/g. São encontrados também formando mais de 250 diferentes espécies minerais, mas somente 55 são mais comuns (Loureiro, 1994).

Os dois tipos mais comumente comercializados são: TR de monazita ou bastanazita, nos quais as TR leves predominam e TR de xenotima, gadolinita e euxenita, nas quais o Y e as TR pesadas predominam. Das misturas mais comuns cita-se o “didímio”, uma fração na qual o Ce foi parcialmente removido, e uma fração conhecida como “neodímio comercial”, na qual estão presentes Nd, Pr, Sm e Gd, resultantes das operações de produção do lantânio puro. Comumente as citadas frações são comercializadas na forma de óxidos, cloretos, carbonatos, hidróxidos, sulfatos e sulfatos duplos (Abrão, 1994).

Segundo (Vieira & Lins, 1997), o Brasil possui reservas de minérios de TR, em quantidade e teor suficiente que justificam trabalhos de pesquisa adicionais para viabilizar seu aproveitamento econômico. As razões que entram o desenvolvimento da indústria de TR no país são a insuficiência de tecnologia, redução dos preços no mercado internacional, falta de competitividade com outros países produtores e problemas ambientais. A Tabela 1 apresenta as reservas mundiais expressas em toneladas e sua distribuição percentual.

As reservas indicadas são de 93.000 toneladas e são distribuídas no país entre os estados do Rio de Janeiro, Espírito Santo, Bahia, Minas Gerais, Paraná, Goiás e Amazonas.

Segundo (Loureiro, 1994), as expectativas de consumo de óxidos de TR, feitas em 1993, para o ano 2002, eram bastante promissoras (Loureiro, 1994), como apresentado na Tabela 2.

Com relação à indústria brasileira de materiais magnéticos, seu faturamento é estimado em cerca de US\$ 100 milhões de dólares anuais. A produção é principalmente de chapas de aço silício fabricadas pela Acesita e de ímãs de ferrite de bário fabricados por duas empresas, uma nacional (Supergauss) e uma multinacional (Constanta-Phillips). As 60.000 toneladas anuais de aço silício de grão orientado (GO) e grão não orientado (GNO) são utilizadas nas indústrias de transformadores e de motores, os ferrites de manganês-zinco são utilizados em aplicações de alta frequência em aparelhos televisores, enquanto os ímãs são utilizados principalmente em alto-falantes e na indústria automotiva. Estes materiais

produzidos em larga escala são competitivos no mercado internacional, sendo a metade da produção de ímãs de ferrite de bário exportada.

Tabela 1. Reservas Mundiais de minérios de TR.

Países	Reservas (10 ³) t	%
China	48.000	42,6
Rússia	21.000	18,6
Estados Unidos	14.000	12,4
Austrália	5.800	5,1
Índia	1.300	1,2
Canadá	1.000	0,8
África do Sul	400	0,4
Brasil	93	0,1
Malásia	35	< 0,1
Sri-Lanka	13	< 0,1
Tailândia	1	-
Zaire	1	-
Outros países	21.000	18,6
TOTAL	112.643	100,0

Tabela 2. Perfil do consumo de OTR e sua projeção para o ano 2000.

APLICAÇÕES	EUA		EUROPA		JAPÃO	
	OTR (t)	%	OTR (t)	%	OTR (t)	%
Catálise	3.945	47,33	3.235	45,06	510	8,54
Vidros	2.210	26,51	2.175	30,29	2.900	48,58
Metalurgia	1.140	13,68	685	9,54	215	3,60
Ímãs	450	5,40	210	2,92	1.065	17,84
Cerâmicas	330	3,96	455	6,34	865	14,49
“Fósforos”	170	2,04	325	4,53	350	5,86
Outros	90	1,08	95	1,32	65	1,09
TOTAL	8.335	100,00	7.180	100,00	5.970	100,00

Tanto estes materiais de grande volume de produção, quanto vários outros são produzidos segundo técnicas tradicionais de fabricação, e pouco esforço é despendido nas empresas com o intuito de entender mais profundamente seu comportamento magnético: a conformidade de certas propriedades magnéticas com valores padronizados é o suficiente para o controle de qualidade, uma vez que os usuários de materiais magnéticos não são muito exigentes.

Existe, entretanto, uma tendência de mudança em curso: os fabricantes de grandes transformadores pressionam a Acesita por chapas de melhor desempenho; o mercado demanda motores de eletrodomésticos com menor consumo energético; o crescimento do mercado de motores exige melhores ímãs de ferrite de estrôncio; o desenvolvimento da indústria de instrumentação pede materiais mais sofisticados, *como ímãs de terras-raras* ou ligas amorfas.

Refletindo isso, nos últimos anos tem sido crescente o interesse por materiais magnéticos nos centros de pesquisa de empresas metalúrgicas importantes como a Aços Villares e a Eletrometal, assim como nas empresas usuárias de materiais magnéticos, Weg e Embraco, dentre as mais importantes. Este interesse repercute no interior da Universidade e com isso há hoje no meio acadêmico interesse nesses materiais por parte de físicos, engenheiros de materiais e engenheiros elétricos.

Na área de materiais magnéticos para gravação, muito pouco está sendo feito pelas indústrias. Há algumas empresas multinacionais dentre as quais (BASF e 3M) produzindo fitas para gravação no País. No entanto elas trazem do Exterior as emulsões magnéticas para deposição nas fitas e realizam no País apenas os processos menos dispendiosos e menos sofisticados (Rezende, 1998).

A percepção por parte do setor industrial de que precisa de maior domínio tecnológico e de que a comunidade científico-tecnológica pode contribuir para isto, gradualmente tende a mudar este quadro.

O trabalho propõe o aproveitamento de um material tratado como resíduo de beneficiamento da indústria metalúrgica, atualmente pouco explorado, para uso em processos de Química fina de alta tecnologia.

Os textos que compõem a tese devem ser apresentados a seguir nas etapas de Aspectos teóricos, Estado da Arte, Metodologia Experimental, Resultados e discussão, e Conclusões.

Capítulo 2: ASPECTOS TEÓRICOS

2. Aspectos teóricos

2.1 – Definições

Os elementos lantanídeos originariamente são conhecidos como “Terras-raras”, dada a sua ocorrência em óxidos ou “terras” na nomenclatura arcaica, na verdade mistura de óxidos. Hoje se sabe que não são raros, e sua abundância na litosfera é relativamente alta. Tem-se encontrado, com relativa facilidade, novos jazimentos de minerais contendo terras-raras.

Verifica-se hoje que os TR são mais abundantes que a prata e alguns, como Cério, Neodímio, Lantânio e Ítrio são tão comuns como o chumbo. Pesquisas mostram que os elementos de número atômico par são mais abundantes que os ímpares (DPMM, 2004). A designação de terras-raras deve-se na verdade ao fato de raramente ocorrerem em grandes quantidades.

O didímio trata-se de um carbonato proveniente da mistura de Neodímio, Praseodímio e uma pequena quantidade de Cério que foi, durante algum tempo no passado, julgado como substância elementar (até 1885). Normalmente a quantidade de elementos terras-raras chega a 98,5% em peso, em sua composição.

O Barão C. F. Auer Von Welsbach, separou pela primeira vez os componentes Neodímio (chamado de “the new twin”) e Praseodímio (chamado de “the green twin”) partindo do didímio, em 1885, em Viena, Áustria. A separação resultou em sais de diferentes cores.

Jurczyk (1998) apresentou composição do didímio como: 80% Nd, 15% Pr, e 5% Ce [11] [12]. Pandita et al. (2001) apresentou o didímio como sendo uma mistura de La, Nd, Pr e Sm [13] e Lu; Horng & Hoh (1989) apresentaram uma composição de 83% Nd, 15% Pr, e 2% outros TR .

Segue abaixo cronologia tecnológica apresentada por Falconnet (1990):

1927	Desulfurização do ferro
1935	Lantânio em vidro
1939	Nodularização do grafite
1943	Pó (de polimento) de vidro
1955	Fluido de quebra catalítica
1964	Fósforo vermelho para TV
1965	Ímã SmCo_5
1967	GGG

1968	Lâmpada tricromática
1974	Tela de Raios-X intensificadora
1975	Ímã $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$
1976	LaN_5
1980	Catálise por exaustão em automóveis
1983	Ímã NdFeB
2000	Supercondutores cerâmicos

2.2 - Aspectos gerais sobre minérios e processos industriais

Minérios como a Bastanasita (TR, FCO_3), Monazita (TR, Th, PO_4) ou Xenotima (TR, PO_4) são as mais importantes fontes de terras-raras, de onde se podem realizar extrações em indústrias metalúrgicas para alcançar produtos intermediários na forma de cloretos, flouretos, haletos ou óxidos de terras-raras. A proporção de cada metal, individualmente, é diferente em cada um dos minérios.

Tabela 3. Composição percentual (massa) de TR e Th em alguns minerais.

Óxidos TR \ Minérios	Monazita	Bastnaesita	Xenotima
La_2O_3	22	25,7	3,2
CeO_2	44	49,8	4,4
Pr_6O_{11}	5	4,8	0,8
Nd_2O_3	15	15,6	2,8
ThO_2	9	0,1	0,5
Outros óxidos de TR	5	4	88,3

Geralmente, monazita e xenotímio, de origem marinha e aluvionar, são recuperados industrialmente como subprodutos através de combinação de métodos gravítico, magnético e eletrostático (Vieira & Lins, 1997).

A abordagem hidrometalúrgica consiste principalmente em lixiviar os concentrados, e em seguida na purificação das soluções, e recuperação dos elementos terras-raras, produzindo desta forma os produtos desejados.

A etapa de Lixívia do concentrado consiste em atacar o minério com ácido (sulfúrico, clorídrico ou nítrico, dependendo da condição do minério) ou hidróxido de sódio, com digestão à quente, para que seja formado, nessa primeira etapa, um tipo de resíduo insolúvel

que será tratado de acordo com procedimento específico, conforme seja o tipo de minério utilizado.

Sendo uma etapa do processo metalúrgico, a purificação da solução tem um papel muito importante, especialmente o de remover os elementos não terras-raras da solução da lixívia. Esses elementos podem ser removidos por processo de precipitação em faixa seletiva de pH, troca iônica ou extração por solvente.

A última etapa, a recuperação dos elementos Terra-rara, é a mais complexa e crítica, por se tratarem de elementos com propriedades químicas muito semelhantes. Historicamente, é isso que faz com que a separação individual desses elementos seja tão difícil. Levou 150 anos para que os cientistas pudessem descobrir e isolar todos os 17 elementos terras-raras (Falconnet, 1990).

Os métodos mais tradicionais para recuperação desses elementos são: a utilização do estado redox de alguns elementos, cristalização fracionada, precipitação fracionada, decomposição térmica fracionada, extração por solvente e troca iônica. Novos métodos têm se mostrado promissores, e diversas pesquisas têm mostrado seus efeitos: eletroforese, eletrodialise, osmose reversa, e cromatografia contínua anular, entre outros.

2.3 – Minerais que dão origem ao didímio

A xenotima, a gadolinita e euxenita são os minerais que geram a mistura comercial denominada “didímio” (quase isento de cério), ou “Neodímio comercial” (presentes: Nd, Pr, Sm, Gd), ambos resultantes das operações de produção do lantânio.

A xenotima é um fosfato de ítrio e outros elementos da fração pesada das TR. É menos abundante que a Monazita e mais fortemente magnético, fato que permite sua separação por métodos magnéticos. Os TR são extraídos da Xenotima através de processo de lixívia utilizando ácido sulfúrico ou lixívia alcalina. Os processos adotados são essencialmente similares àqueles utilizados para o tratamento da Monazita.

A gadolinita é um silicato de Y e TR pesadas, Fe e Be. Tem ocorrência pouco abundante e tem cor verde ou castanha.

A euxenita é um mineral niobato-tantalato de Ti, Th, U, Y e TR pesadas. Sua aparência é preta.

Tabela 4. Composição de Xenotímios.

ORIGEM	OTR	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TRCe	TRY	Th ₂ O	UO ₂
PITINGA (AM)	70,001	31,950	27,970	0,431	69,570	-	-
AUSTRÁLIA	47,698	32,580	27,500	1,388	46,310	-	-
NIGÉRIA	60,520	-	29,460	-	-	0,950	0,220
EUA	62,150	-	31,660	3,020	59,130	-	1,670

OTR – óxidos de Terras-raras

2.4 – Produção de Didímio (fluxograma)

O fluxo de produção do didímio em escala metalúrgica segue na Figura abaixo.

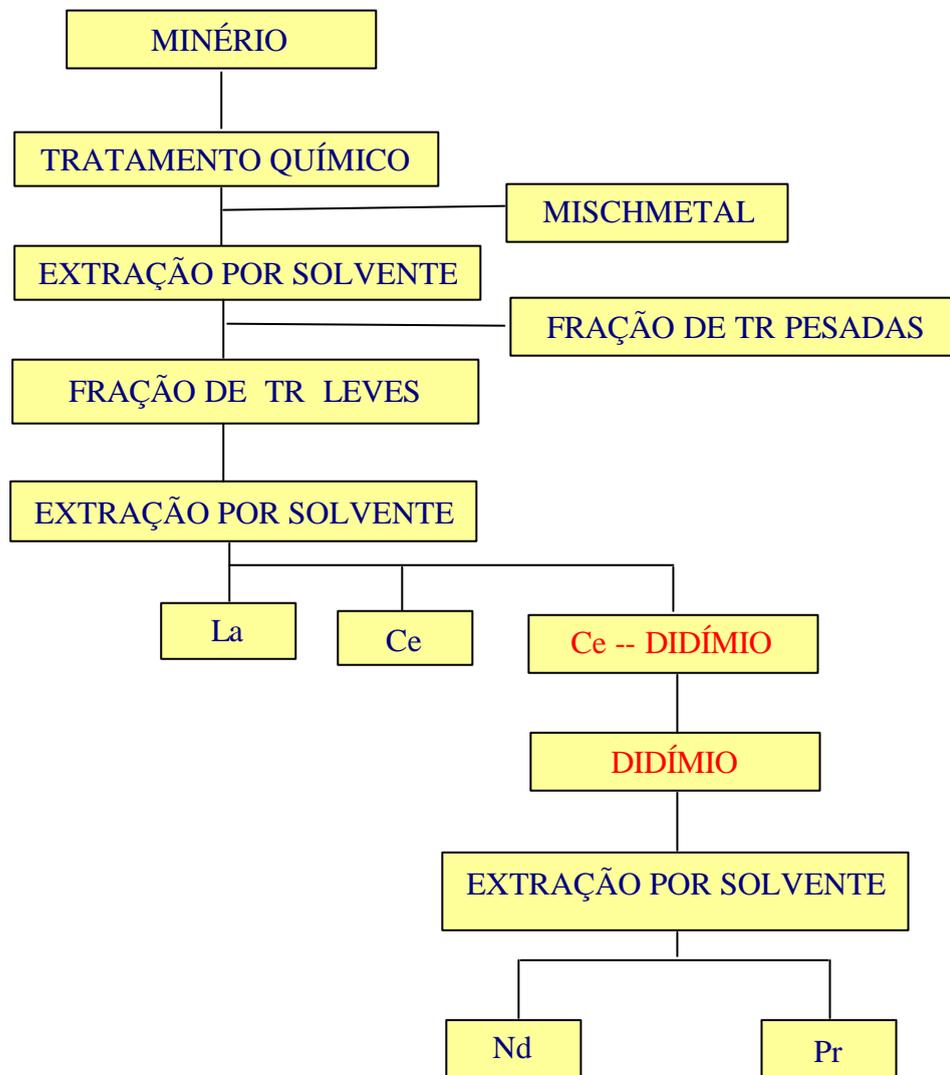


Figura 1. Esquema do processo de extração de elementos TR de minérios (Okada, 1995).

O Mischmetal é um subproduto de material de TR, de composição geralmente em torno de La 25%, Ce 50%, Pr 6%, Nd 15%, Fe 3% e 1% de impurezas como Si e Pb. "Mischmetal" é uma liga obtida fazendo-se a eletrólise do cloreto da mistura de terras raras a 850°C (Martins & Isolani, 2005).

2.5 – Redução por Plasma

O plasma é uma forma de energia onde existe uma proliferação de íons vindo de um gás, originado pelo bombardeamento de elétrons que migram do catodo para o anodo, quando uma diferença de potencial é estabelecida. A carga anômala alcança a área alvo, através do crescimento da tensão, em seguida a corrente aumenta se tornando uma função da voltagem. Essa área é usada para processamento de superfícies devido à alta taxa de ionização. Quando a carga anômala é estabilizada, o espaço entre os eletrodos é preenchido por áreas luminosas e escuras, caracterizadas por diferentes parâmetros. Devido à alta mobilidade dos elétrons, consequência da sua pequena massa, eles tendem a difundir mais rápido do que íons, gerando um campo elétrico de polarização como resultado de separação de cargas. As cargas livres do plasma se movem em resposta a um campo elétrico, de maneira a reduzir seu efeito.

Na área da bainha do catodo, o campo elétrico é intenso, resultando em um fenômeno químico-físico-térmico de processamento de plasma. As modificações na superfície do pó durante o processo de redução são consequências de vários fenômenos. O aquecimento local é consequência da aceleração dos íons de hidrogênio em direção ao catodo; expulsão dos íons secundários (responsáveis pela manutenção da descarga); difusão superficial da partícula; adsorção (forma novas espécies químicas, e consequentes alterações na morfologia da partícula). As espécies redutoras (íons), tais como o hidrogênio, promovem a quebra de óxidos existentes, que são continuamente removidos graças à remoção da atmosfera.

O plasma é gerado quando um gás a baixa pressão e próximo à temperatura ambiente é exposto a um campo elétrico, criando uma atmosfera rica em partículas neutras e carregadas tais como íons, átomos, moléculas e radicais.

Quando uma substância é inserida num meio como este, diferentes efeitos podem resultar da interação plasma/superfície. Um dos principais efeitos é a interação química de espécies ativas do plasma com as moléculas da superfície, gerando novos grupos funcionais ou ainda defeitos estruturais. Outro mecanismo de interação possível é a quebra de cadeias provocadas pela colisão das espécies do plasma. Assim, moléculas gasosas difundem dentro

da primeira camada do material, onde ocorre a ligação das moléculas e/ou átomos de hidrogênio (Alves, 2000).

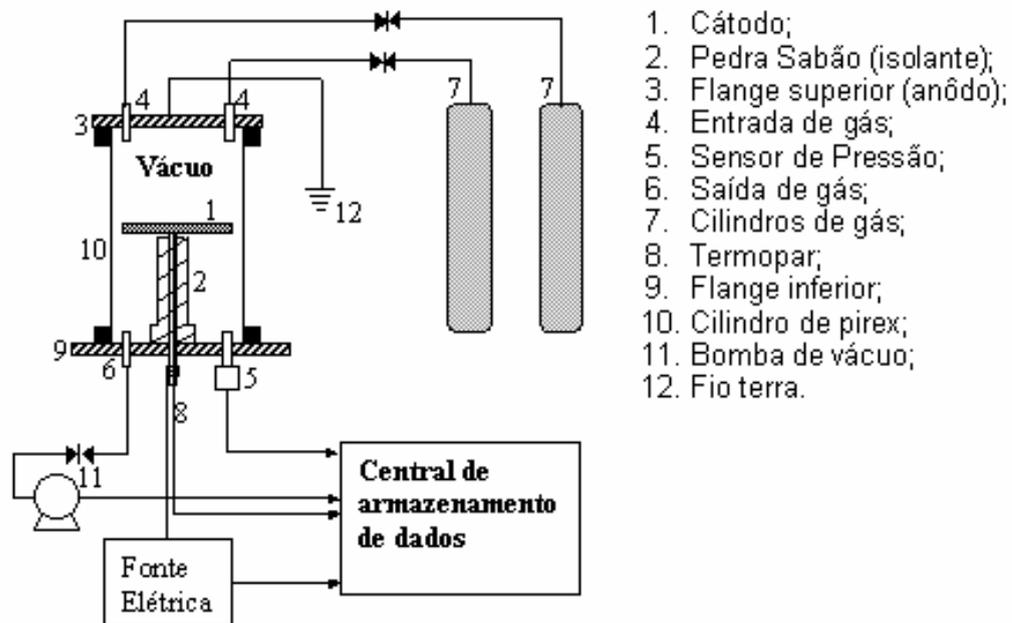


Figura 2. Equipamento utilizado no tratamento a plasma.

2.6 – Técnicas de Caracterização

2.6.1 - Raios-X

É uma região (ou banda) do espectro eletromagnético que está localizada entre a região do ultravioleta e a região de raios gama tendo comprimentos de onda mais curtos do que a luz ultravioleta, e mais longos do que os raios gama. Isto mostra que a radiação X tem um comprimento de onda extremamente curto. Se o comprimento de onda é curto, a frequência é alta o que significa que os fótons de raios-X têm uma energia muito alta. Deste modo, os fótons de raios-X são mais energéticos do que os fótons no ultravioleta, mas menos energéticos do que aqueles da banda de raios gama. A radiação X é uma radiação eletromagnética muito penetrante. Ela é capaz de atravessar o tecido da pele humana, mas é detida pelos ossos densos. Esta propriedade torna os raios-X muito valiosos para a medicina. Os raios-X não são percebidos pelo olho humano. Esta radiação é "azul" demais para que os seres humanos possam vê-la. No entanto, para a Astrofísica os raios X são muito importantes, pois vários fenômenos que ocorrem no Universo emitem radiação nestes comprimentos de

onda. Dependendo de sua energia, os Raios-X são classificados como Raios-X "soft" e Raios-X "hard" (Raios-x, 2005).

2.6.2 – Fluorescência de Raios-X

A fluorescência é caracterizada pela emissão de luz por um átomo excitado por qualquer razão que não seja apenas de origem térmica, e por um tempo de emissão de aproximadamente 10^{-8} segundos após a excitação.

Quando um determinado material é bombardeado por um feixe de radiação de alta energia (Raios-X e γ), ele absorve os fótons que possuem energia suficiente para excitar principalmente os elétrons das camadas mais internas, e ao retornar ao estado inicial, há emissão de fótons de energia igual a diferença energética entre dois níveis (Saravia; Hamaguchi; Ono, 2004).

A fluorescência de Raios-x baseia-se na medida de intensidades, possuindo o aparelho as curvas de calibração ajustadas, essas medidas são transformadas em concentrações. Usualmente o equipamento de fluorescência consta de um tubo de Raios-x que faz chegar até a amostra ondas e as radiações características do elemento. O procedimento geral para efetuar uma análise consiste em bombardear a amostra por meio de uma radiação primária, produzindo-se a emissão de Raios-x fluorescentes ou secundários que fazem incidir sobre um cristal analisador. Podem-se fazer análises, qualitativas, quantitativas ou semi-quantitativas.

2.6.3 - Microscopia eletrônica

Para a realização de uma microscopia de varredura, podemos utilizar, em princípio, qualquer interação entre um estímulo e a matéria, que resulte em uma resposta que podemos captar por um sensor. Exemplo: Um feixe de elétrons com cerca de 20 keV, gerado em um canhão similar ao do MET (microscópio eletrônico de transmissão), é desmagnificado por um conjunto de lentes eletromagnéticas que agem como condensadores. Este feixe é focalizado sobre a amostra, e mediante bobinas defletoras, percorre uma varredura sobre pequena região da mesma. Como consequência, uma série de sinais são emitidos, dos quais destacamos inicialmente elétrons secundários com cerca de 50 eV. Estes elétrons são captados por um detector, cuja resposta modula o brilho de um tubo de raios catódicos, e que é varrido em sincronismo com o feixe eletrônico. Portanto, a cada ponto da amostra corresponde um ponto

da tela, e nele é mapeada a resposta do objeto ao feixe de excitação. O aumento é obtido pela relação entre a área varrida sobre a amostra, e a área da tela do tubo.

Diversas diferenças com relação à microscopia clássica tornam-se imediatamente aparentes. Não há uma lente objetiva que conecte pontos equivalentes no objeto e na imagem; esta conexão é feita através do sincronismo da varredura, que identifica a origem de um sinal adquirido, sem definição espacial, pelo detector.

Vemos que a resolução depende do sinal utilizado. De todos, os mais comuns são os elétrons secundários, que oferecem melhor resolução espacial, e também melhor visão da topografia da amostra. Os elétrons retro refletidos, de energia praticamente igual à do feixe incidente, oferecem alguma informação sobre o número atômico do elemento considerado. É importante também mencionar, a exploração das informações resultantes da emissão de Raios-X, baseado na lei de Moseley, que nos possibilita, além de análises pontuais, o mapeamento da composição química da amostra.

As grandes oportunidades introduzidas pela microscopia de varredura são a disponibilidade de um sinal e de uma imagem eletrônica, à qual podem ser aplicados todos os recursos disponíveis para processamento de sinais e de imagens. Assim, destacamos os principais, como amplificação diferencial e alteração da intensidade de fundo; possibilidade de melhorar a relação sinal/ruído, sabidamente de fundamental importância na qualidade de imagens, através da amostragem múltipla e aumento do tempo de aquisição.

Em princípio, qualquer sonda, seja ela constituída de um feixe de radiação ou de partículas, pode ser usada para microscopias de varredura, desde que a interação com a amostra resulte em um sinal adequado, que possa ser adquirido por um sensor (Mannheimer, 1997).

2.6.4 - Absorção Atômica

A espectrometria de absorção atômica de chama é um método de doseamento de elementos presentes em solução que se baseia no fato de que os átomos dos diferentes elementos absorvem energia a comprimentos de onda característicos e que a absorbância, A , é proporcional à concentração atômica (lei de Beer):

$$A = k l c, \quad (1)$$

em que c representa a concentração da espécie absorvente, k a sua absorvidade (para um dado comprimento de onda, característica do elemento) e l o percurso óptico, o qual, no caso concreto da absorção atômica, corresponde à largura da chama.

Para o efeito, a solução a analisar é aspirada e, no nebulizador, convertida num aerosol. Durante esse processo, ocorre simultaneamente uma mistura da amostra com um gás combustível (habitualmente o acetileno) e com um gás oxidante (geralmente o ar ou o óxido nitroso). Aliás, a nebulização é normalmente realizada com o auxílio do gás oxidante. A fração da mistura constituída por gotas com uma adequada distribuição de tamanhos ($\sim 10 \mu\text{m}$ ou menos) é depois conduzida para o queimador. Em seguida, devido à elevada temperatura da chama (~ 2300 ou ~ 3200 K, respectivamente, para a chama de ar/acetileno e para a chama de óxido nitroso/acetileno), o solvente é evaporado e as pequenas partículas que se formam são fundidas e vaporizadas. O vapor é constituído por uma mistura de compostos que tendem a decompor-se em átomos. Estes são sujeitos a uma fonte de radiação adequada (normalmente, lâmpada de cátodo oco correspondente ao elemento que se pretende dosar) e é medida a absorção a um determinado comprimento de onda.

Um dos mais importantes problemas que se coloca à absorção atômica de chama é o que está relacionado com a atomização. De fato, para que a absorção seja proporcional à concentração de um determinado elemento é necessário que, na chama, a totalidade do elemento se encontre no estado atômico e que, por outro lado, mais nenhum composto absorva a radiação ao comprimento de onda utilizado para a análise. Este último aspecto do problema é, na prática, relativamente pouco importante. Mas verifica-se que, por um lado, alguns elementos (como o alumínio) formam com alguma facilidade compostos refratários que não são completamente atomizados e que, por outro lado, outros elementos (nomeadamente os metais alcalinos) são facilmente ionizados. Em qualquer uma dessas condições, portanto, a concentração atômica do elemento é menor do que a sua concentração total (neste contexto, é habitual falar-se em *depressão* da resposta do espectrômetro). Estes aspectos do problema, contudo, podem ser minimizados, respectivamente, através da utilização das chamas mais quentes (óxido nitroso/acetileno) e através da adição à solução a analisar e aos padrões de um tampão de ionização, ou seja uma substância contendo elementos mais facilmente ionizáveis do que aquele que se pretende dosar (Absorção atômica, 2003).

Outro problema que também pode surgir é o da matriz. De fato, embora a absorção atômica seja, em princípio, um método de análise específico, verifica-se que a presença em solução de outros compostos além daqueles que se pretende analisar pode influir nos resultados. Esse efeito é devido à modificação de propriedades físicas das soluções, como a viscosidade ou a tensão superficial, as quais influenciam os processos de vaporização e de atomização.

Sobre as vantagens, pode referir-se que a absorção atômica de chama é um método que permite o doseamento da maioria dos elementos com rapidez e com custos relativamente reduzidos e, de um modo geral, com limites de detecção bastante baixos.

2.6.5 – TG e DTA

A Análise Termogravimétrica (TG) é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto esta é submetida a uma programação controlada.

A ordenada é apresentada normalmente em percentual de massa (wt%), ao invés da massa total. Ocasionalmente o peso e a temperatura serão exibidos em função do tempo. Isto permite a verificação aproximada da taxa de aquecimento.

As curvas DTG aperfeiçoam a resolução e são mais facilmente comparadas a outras medidas. A diferenciação, entretanto, é um grande amplificador, sendo muitas vezes aplainada pelo software para gerar um gráfico da derivada. Tais curvas são também de interesse do estudo da cinética das reações, uma vez que ela apresenta a taxa efetiva da reação. A estequiometria, todavia, é mais legível na representação original.

Dentre as inúmeras aplicações existentes da termogravimetria destacam-se:

- * Corrosão de materiais em várias atmosferas;
- * Degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas;
- * Decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos;
- * Destilação e evaporação de líquidos;
- * Determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização de aditivos voláteis;
- * Propriedades magnéticas como temperatura Curie, suscetibilidade magnética (DTA, 2005).

A Análise Térmica Diferencial (**DTA**) é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

A amostra e o material de referência são submetidos à mesma programação de aquecimento monitorada pelos sensores de temperatura, geralmente termopares. A referência pode ser alumina em pó, ou simplesmente a cápsula vazia.

Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantém iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência.

Mudanças na amostra tais como fusão, solidificação e cristalização são então registradas sob a forma de picos, sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base.

O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc. Este tipo de informação, bem como sua dependência em relação a uma atmosfera específica, torna este método particularmente valioso na determinação de diagramas de fase (DTA, 2005).

Capítulo 3: ESTADO DA ARTE

3. Estado da Arte

Ligas à base de neodímio-ferro-boro adquiriram grande importância tecnológica devido às suas excelentes propriedades magnéticas. Essas ligas têm sido largamente usadas em situações onde exista principalmente a necessidade de redução de peso e volume (ex.: em computadores, veículos aeroespaciais, etc.) e por seu alto produto energético (produto energético é a energia armazenada por unidade de volume).

A obtenção de ímãs com alto produto energético, por técnicas de metalurgia do pó, nasceu com o desenvolvimento das ferrites em 1950 e objetivava a obtenção de monodomínios nas partículas, com a possibilidade de se alinharem partículas monocristalinas em campos magnéticos. Na procura de compostos TR-Fe de alto momento magnético, chegou-se em 1983, aos ímãs de Nd-Fe-B, produzidos por metalurgia do pó, que rapidamente se mostraram capazes de competir, em várias aplicações com ímãs de Sm-Co, em virtude de seu custo mais baixo e de seus elevados valores de propriedades magnéticas, entre elas a coercividade, remanência e produto energético (Missel, 1989).

O desenvolvimento científico e tecnológico, ocorrido nas últimas décadas, proporcionou um extraordinário avanço no setor de materiais. Os ímãs permanentes, em particular, devido a sua importância voltada à transformação de energia elétrica em energia mecânica, sofreram uma intensa transformação com o desenvolvimento das novas ligas. O desenvolvimento das ligas tipo alumínio-níquel-cobalto, entre as décadas de 40 e 60, resultou em ímãs com produto energético bastante superior ao aço. Na década de 60 foram descobertos os ímãs à base de terras raras e metais de transição, com destaque para as ligas SmCo_3 e SmCo_{17} , com um produto energético máximo duas vezes maior que as ligas de alumínio-níquel-cobalto. Em 1983 foi anunciado o desenvolvimento de um novo material magnético à base de neodímio, ferro e boro, que, além de possuir maior produto energético, oferecia um grande potencial comercial, já que era composto por elementos de liga mais baratos quando comparados às ligas Sm-Co.

As ligas à base de Nd-Fe-B ou Sm-Co são preparadas, comercialmente, através da fusão dos seus elementos em condições bastante especiais devido à alta reatividade do metal de terra rara. A liga bruta de fusão é homogeneizada por tratamentos térmicos, passando por uma etapa de cominuição até se atingir uma distribuição de tamanho de partícula necessária ao processamento do ímã por metalurgia do pó (tamanho médio de partículas da ordem de 5 μm) (Guilherme & Paschoal, 1992).

Em 1984 iniciou-se uma investigação sobre o processo de fabricação de ligas de Nd-Fe-B por resfriamento rápido, onde foram discutidas questões referentes à caracterização magnética de ímãs sinterizados de Nd-Dy-Fe-B ao efeito de temperatura de sinterização e ao grau de orientação cristalográfica e dos ímãs (Missel, 1989).

A produção de ímãs de Nd-Fe-B está em intenso desenvolvimento desde que novos materiais vieram à tona em 1983. O processo mais comum de produção dessas ligas de Nd-Fe-B é o derretimento conjunto com TR puras sendo usadas como matéria-prima inicial (Sun, 1988) (Lin, 1996). Isto se deve ao fato da taxa de recuperação do Nd ser baixa no processo de redução-difusão e as propriedades do produto não serem satisfatórias. As razões desses problemas ainda não são claramente conhecidas. O mecanismo de reação deve ser diferente dependendo de cada sistema e as dificuldades técnicas advindas do processo de redução devem ser estudadas separadamente, no entanto o método de redução é aplicável em produção para muitos tipos de ligas (Qi; Hino; Yazawa, 1990).

Muito esforço tem sido despendido para produzir as ligas em pó pelo processo de redução-difusão. Uma das vantagens é usar o óxido como matéria-prima do que utilizar-se do caminho mais difícil que é a produção do TR puro (Sun, 1988). O óxido de TR tem custo muito menor que do que o metal puro (Liu, 1991).

Os elementos TR têm propriedades muito semelhantes o que torna sua separação extremamente difícil. Desenvolvimentos recentes em tecnologias de troca iônica, extração por solvente e outras abrem portas para novas formas viáveis de separação desses elementos. A extração por solvente, por exemplo, é considerado hoje um método útil de separação dos TR particularmente, por seu largo uso industrial (Sanuki, 2000).

***Capítulo 4: METODOLOGIA
EXPERIMENTAL***

4. Metodologia Experimental

4.1 – Materiais

Os materiais de uso nos trabalhos de pesquisa foram:

- Balão volumétrico: 50 e 100 ml
- Espátula
- Papel laminado
- Frascos pequenos de vidro com tampa
- Balança de precisão (04 casas decimais) AND, modelo HR-200, capacidade máx. 200g , d=0,10mg
- Balança de precisão (04 casas decimais) BOSCH, modelo SAE 200, capacidade máx. 210 g, d=0,10mg
- Balança de precisão (04 casas decimais) GEHAKA, modelo AG 200, capacidade máx. 210 g, e=0,001 mg
- ICP (“Inductively Coupled Plasma”)
- Equipamento de Difração de Raios-X - difratômetro de pó da marca Rigaku numa geometria Bragg-Brentano, em temperatura ambiente, passo: 0,02°, 0,05°/min, radiação: $\text{CuK}\alpha$, potência: 40kV/25mA, intervalo angular (2θ): 20-100° , onde o tubo de Raios-X utilizado foi o de cobre (Cu) com $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$.
- Peneira malha 230, abertura 63, GRANUTEST
- Aparelhagem de Microscopia Eletrônica
- Equipamento de Processamento de Materiais por Plasma
- Gás Hidrogênio
- Gás Argônio
- Equipamento de Absorção atômica
- Aparelho de Espectrometria por Fluorescência de Raios-X (PHILIPS PW-2400-00 SPECTROMETER)
- Forno resistivo com adição de gases (Pós Graduação de Eng. Química – UFRN)
- Forno resistivo comum (mufla, EDG, modelo EDG COM 3P)

4.2 – Métodos

4.2.1 - Absorção atômica

Segue procedimento geral de ensaio na técnica de Absorção Atômica destinado ao trabalho:

1. Os padrões de análise foram preparados a partir de catálogos existentes.
2. Preparar padrões de análise para cada elemento a ser analisado dentro da faixa de concentração de leitura indicados pelo manual do aparelho. Utilizar material puro em pó, P.A., diluídos com o ácido apropriado para preparo dos padrões
3. Preparar solução da amostra dentro do limite de faixa dos padrões
4. Calibrar aparelho
5. Iniciar análise
6. Obter relatório dos resultados
7. A solução para análise precisa ser refeita, caso os resultados indiquem erros de leitura ou necessidade de acerto na concentração para melhor adequação da solução do metal às faixas de concentração das soluções padrão.

4.2.2 - Difração de Raios-X

As medidas de difração de Raios-X foram realizadas em um difratômetro de pó de Raios-X da marca Rigaku. Foi usado radiação de cobre (Cu ; $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) com o tubo operando com 40KV e 25mA. Os padrões foram obtidos no modo contínuo com passo $0,02^\circ$ e velocidade $0,05^\circ/\text{min}$. A geometria utilizada foi a Bragg-Brentano.

Para calcular o tamanho do cristalito foi usada a equação de Scherrer, abaixo:

$$D = \frac{K\lambda}{b \cos \theta} \quad (2)$$

onde K é uma constante (coeficiente da forma 0,9-1,0), λ é o comprimento de onda e β é a largura do pico a meia altura e θ é o ângulo de difração, que é dada por:

$$b = \sqrt{b_{\text{exp}}^2 - b_{\text{inst}}^2} \quad (3)$$

onde b_{exp} é a largura experimental, e b_{inst} a largura instrumental obtida por uma amostra padrão de LaB6 usando a seguinte expressão:

$$b_{inst} = \sqrt{U \tan^2 q + V \tan q + W} \quad (4)$$

Segue procedimento geral para uso do equipamento utilizados nos ensaios de Raios-X:

1. Ligar a refrigeração do equipamento
2. Preparar placa de silício passando sobre ela leve camada de graxa de silicone (o silício é material monocristalino e não apresenta reflexão)
3. Peneirar amostra do pó a ser analisado sobre a placa de silício
4. Colocar placa no aparelho na posição correta
5. Colocar parâmetros de análise no software de controle
6. Dar início ao experimento e prosseguir com leituras

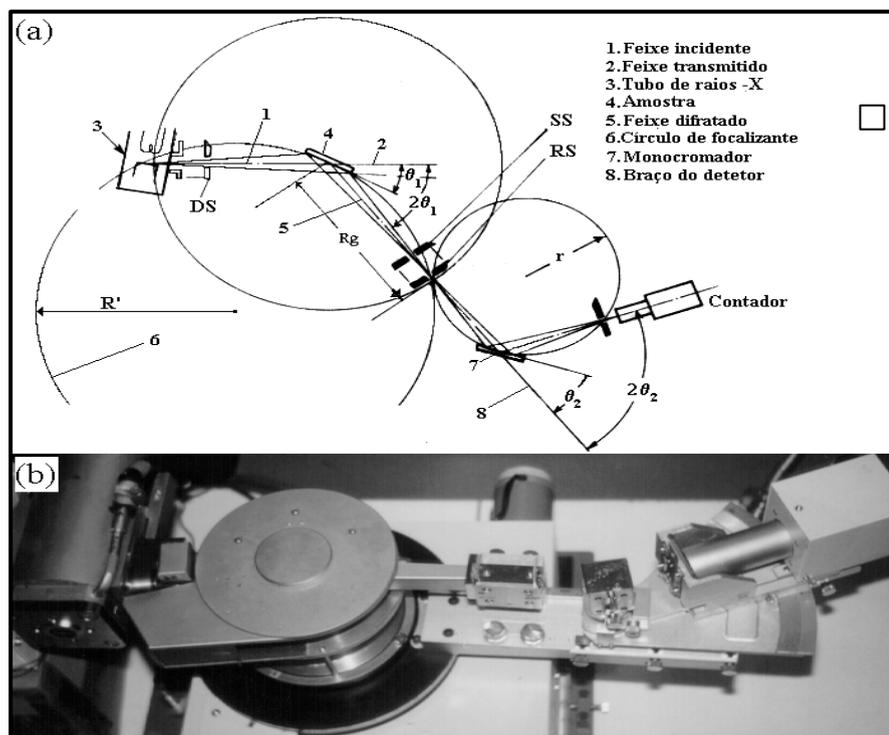


Figura 3. Esquema do Difratômetro de Raios-x utilizado.

4.2.3 - Redução por Plasma

Neste trabalho consideramos a atmosfera gasosa de Hidrogênio para tratar o material com plasma fixando alguns parâmetros como pressão, voltagem e fluxo de gás durante o processamento do material, e variando-se somente a temperatura de tratamento.

Antes do início do processo, promoveu-se uma limpeza da câmara durante alguns minutos com o gás a ser usado no experimento para garantir a retirada de qualquer outra espécie gasosa do reator.

Seguem procedimentos de processamento com plasma:

1. Liberar gás Hidrogênio, verificando e ajustando cuidadosamente a válvula de segurança
2. Verificar correto acoplamento da mangueira de gás com o medidor de fluxo de gás
3. Verificar se a placa para deposição da amostra está devidamente polida e limpa
4. Colocar uma fina camada do material em pó na placa circular no aparato do equipamento
5. Colocar a câmara fabricada de vidro borossilicato (pyrex), em forma de tubo largo. Na flange superior é rosqueado o anodo, o qual é conectado ao pólo positivo da fonte de potência
6. Fechar atentamente a cápsula de vácuo
7. Ligar a bomba de vácuo
8. Ligar o medidor de pressão
9. Ligar o fluxímetro
10. Ligar o medidor de corrente
11. Dar início lentamente ao processo de aumento de tensão na fonte de tensão contínua (com tensão máx. de saída de 1000V)
12. Inicialmente aumentar tensão a cada 02 minutos
13. Registrar valores de corrente, tensão, tempo e temperatura a cada 05 min.
14. Para conversão da temperatura, foi utilizada a tabela CHROMELxALUMEL

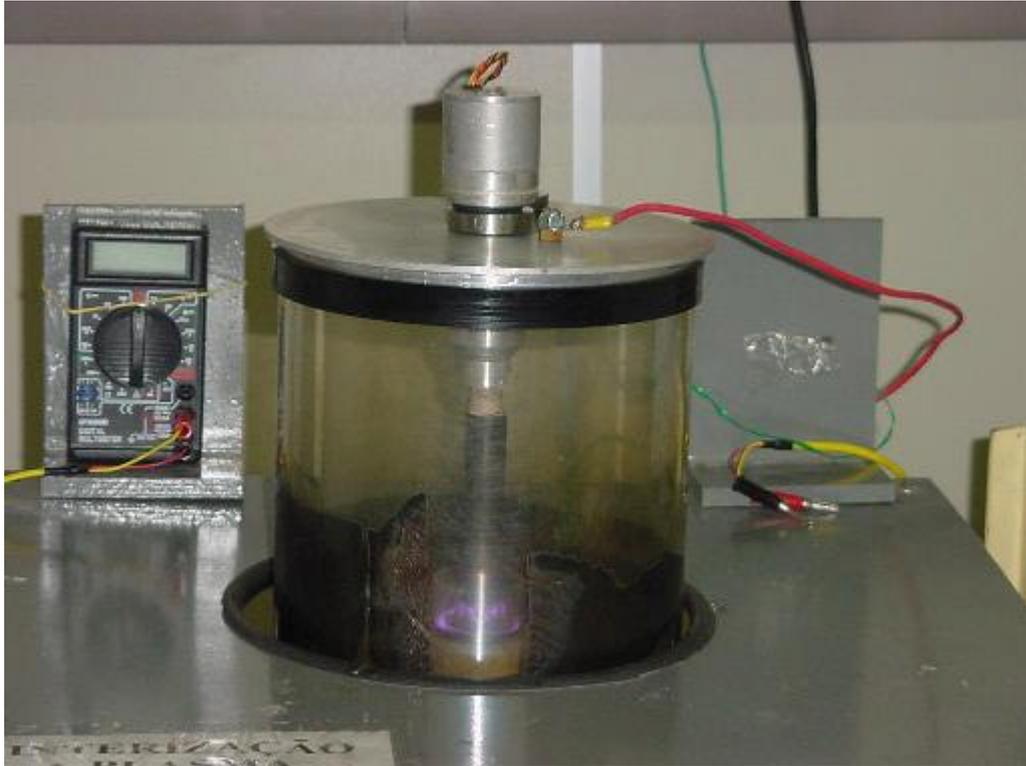


Figura 4. Figura de reator a Plasma utilizado nos ensaios.

4.2.4 - Espectrometria de Fluorescência de Raio-x

Seguem passos de operação do aparelho PHILIPS PW-2400-00 de Espectrometria por Fluorescência de Raios-X, utilizado para ensaio com amostra do Didímio:

1. Ligar aparelho 24 horas antes de usá-lo para estabilização do equipamento
2. Colocar uma quantidade de amostra em copo de plástico (um pouco mais de 10g, não é necessário ser tão preciso)
3. Com anel de plástico prender a amostra com um filme de polipropileno ao fundo vazado do copo (polipropileno é considerado material inerte do ponto de vista químico)
4. Colocar o copo na posição correta no aparelho
5. Configurar software para as condições da amostra
6. Dar início à análise
7. Obter relatório com os resultados através do software do programa

4.2.5 – Ensaios de forno resistivo em meio ambiente

Os ensaios com didímio foram feitos em forno resistivo usando o meio ambiente como entorno da experiência:

1. Pesar a barquinha de porcelana e colocar na mufla.
2. Levar a mufla para aquecer até 600°C, em taxa de 10°C/min, com o objetivo de tarar a barquinha.
3. Em seguida, colocar a barquinha no dessecador e deixar por alguns minutos.
4. Pesar a barquinha vazia e registrar os dados.
5. Pesar a amostra na barquinha e registrar os dados.
6. Levar barquinhas ao forno e programar forno para aquecer até a temperatura do ensaio, na taxa de 10°C/min.
7. Ao final do ensaio retirar as barquinhas, pesar novamente e registrar os dados.

4.2.6 – Ensaios de forno resistivo em meio com gás Hidrogênio

Os ensaios com didímio puro foram feitos em forno resistivo seguindo as etapas abaixo:

1. Pesagem de amostra do Didímio (3,5 - 4,0 g) em barquinha de porcelana.
2. Barquinha foi disposta no forno.
3. Retirada total do oxigênio da atmosfera do forno fazendo circular Argônio.
4. Abertura da válvula de Hidrogênio por 05 min.
5. Estabelecimento da programação de aquecimento do forno com entrada dos seguintes dados: temperatura, aumento de temperatura na taxa de 10°C/min, tempo do experimento da temperatura determinada e taxa de decréscimo da temperatura para finalização do experimento.
6. Desligamento da entrada do gás Hidrogênio quando a temperatura estiver em declínio, já no final do experimento.
7. Circulação de Argônio no meio ambiente do forno durante 3min.
8. Retirada da amostras e pesagem final. Utilização da mesma balança do item 1.

***Capítulo 5: RESULTADOS E
DISCUSSÃO***

5. Resultados e discussão

5.1 – Caracterização do Didímio

5.1.1 - Raios-X

O didímio sob forma de pó foi caracterizado por difração de Raios-x com o objetivo de determinar sua composição, bem como identificar as fases presentes. A figura 5 representa um espectro de varredura longa, com o objetivo de prover uma visão detalhada dos picos, o que nos permitiu confirmar o tipo de composto industrial que dispomos para o trabalho.

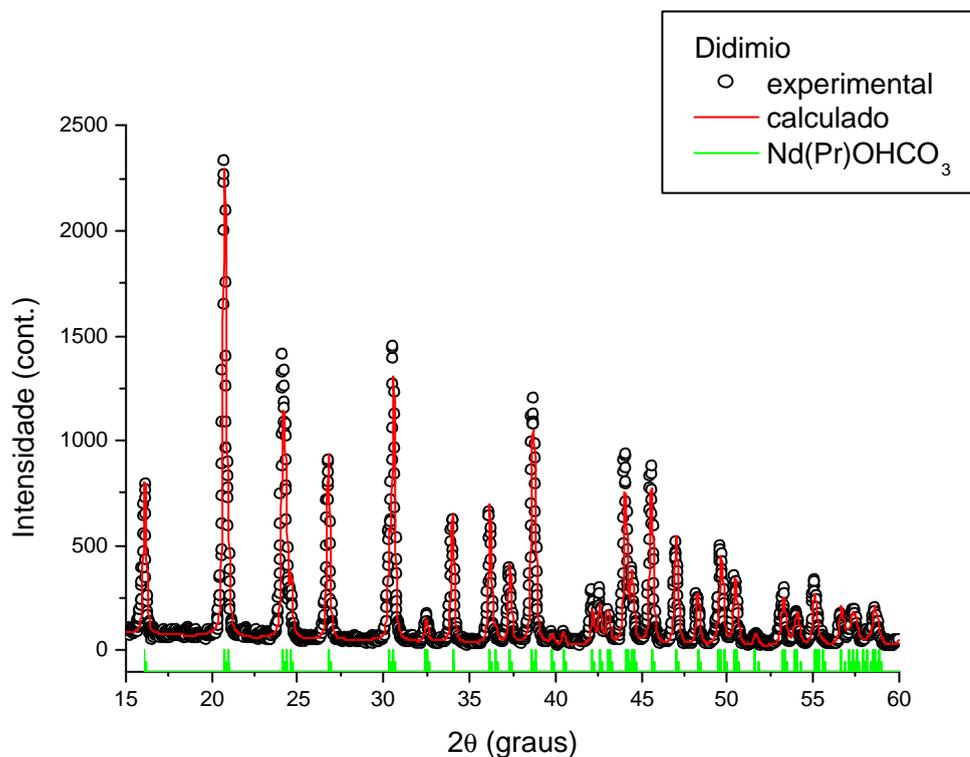


Figura 5. Padrão de difração de Raios-x do didímio.

A fórmula química foi determinada por difração de Raios-x e chegou-se ao composto $(Nd,Pr)OHCO_3$.

As figuras 6, 7, e 8 mostram a presença de picos de elementos TR (principalmente Nd e Pr), oxigênio e cloro no didímio. As análises foram realizadas pela técnica EDX (MEV, microscopia eletrônica de varredura).

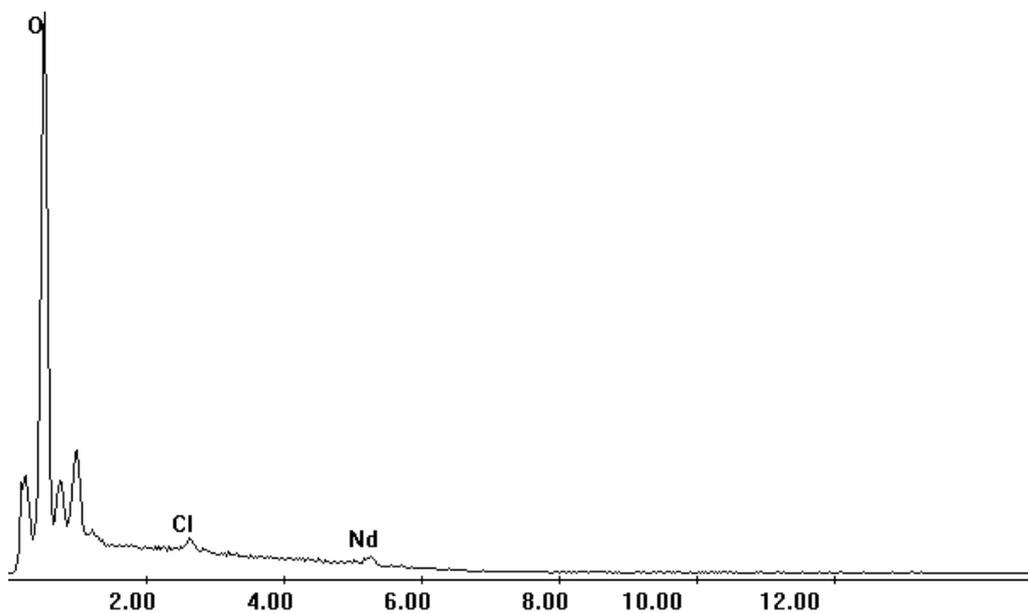


Figura 6. Detecção de presença de Nd na amostra do didímio.

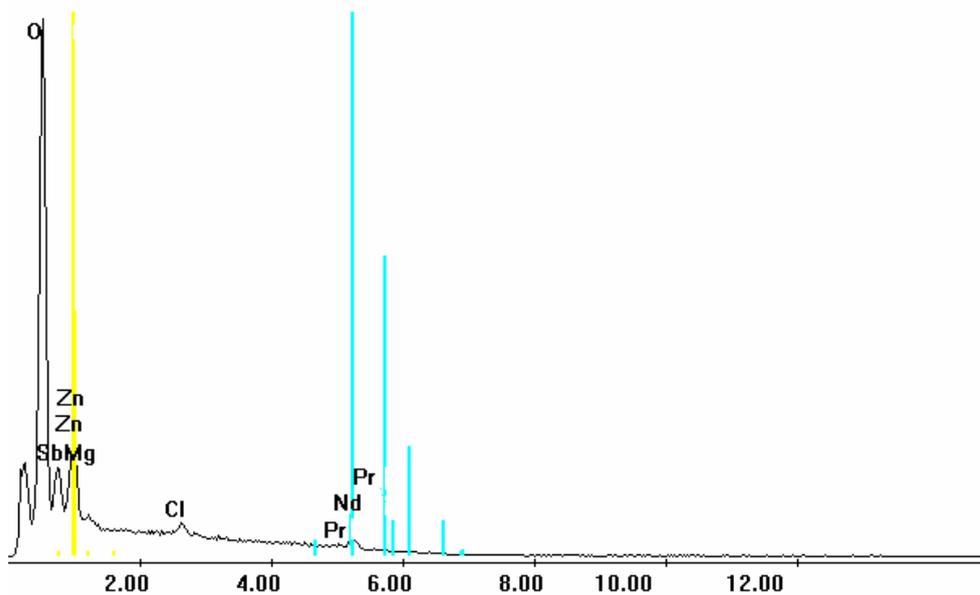


Figura 7. Detecção de presença de Nd e Pr na amostra de didímio.

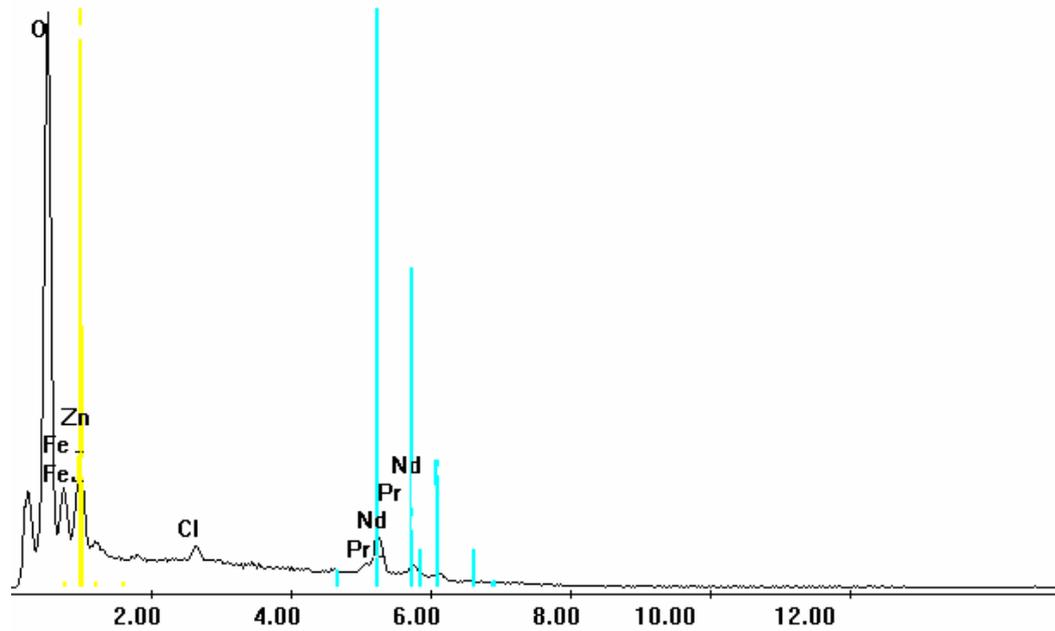


Figura 8. Detecção de presença de Nd e Pr na amostra de didímio.

5.1.2 – Estudo da Cristalinidade

Apresentamos um estudo sistemático do tamanho do cristalito do didímio (equação de Scherrer (2)) que possui apenas uma fase ((Nd, Pr)OHCO₃), conforme figura 5, com medidas de difração de Raios-X. Os resultados seguem conforme tabela 5.

Tabela 5. Tamanho do cristalito para o didímio.

Reflexões (hkl)	2q	Tamanho do cristalito (D) nm
011	16,155	59,5
012	26,795	60,2
031	34,016	62,4
212	45,590	70,2
123	47,152	72,1

5.1.3 – Espectrometria de fluorescência de Raios-X

A composição do didímio foi determinada em Espectrofotômetro de Fluorescência de raios-x, marca Philips, modelo PW2400.

Através da técnica de Fluorescência de Raios-X foi possível determinar a composição do material puro, em análise semi-quantitativa, conforme tabela 6. Os espectros de difração da Fluorescência de Raios-x apresentados nas figuras 9 e 10 mostram essencialmente a predominância de picos referentes aos elementos Nd e Pr, além de traços de outros elementos como Fe, Ni, Ce, Rh e Ba, confirmando os resultados obtidos por Difração de Raios-x.

Tabela 6. Composição dos elementos TR no didímio (Fluorescência de Raios-x).

ELEMENTO	%
Nd	59,807
Pr	10,640
Ce	1,748
Cl	0,470
Si	0,078
Traços de Mg, Fe, Ni, Rh, Pd, In	muito pouco
Ba	muito pouco

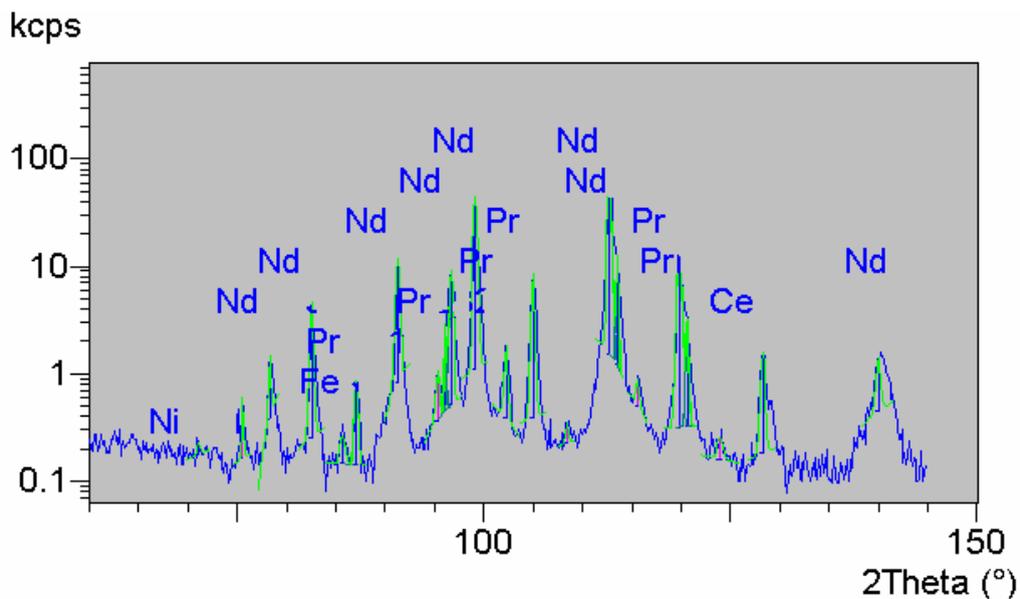


Figura 9. Fluorescência de Raios-X do didímio ($2\theta = 50$ a 150).

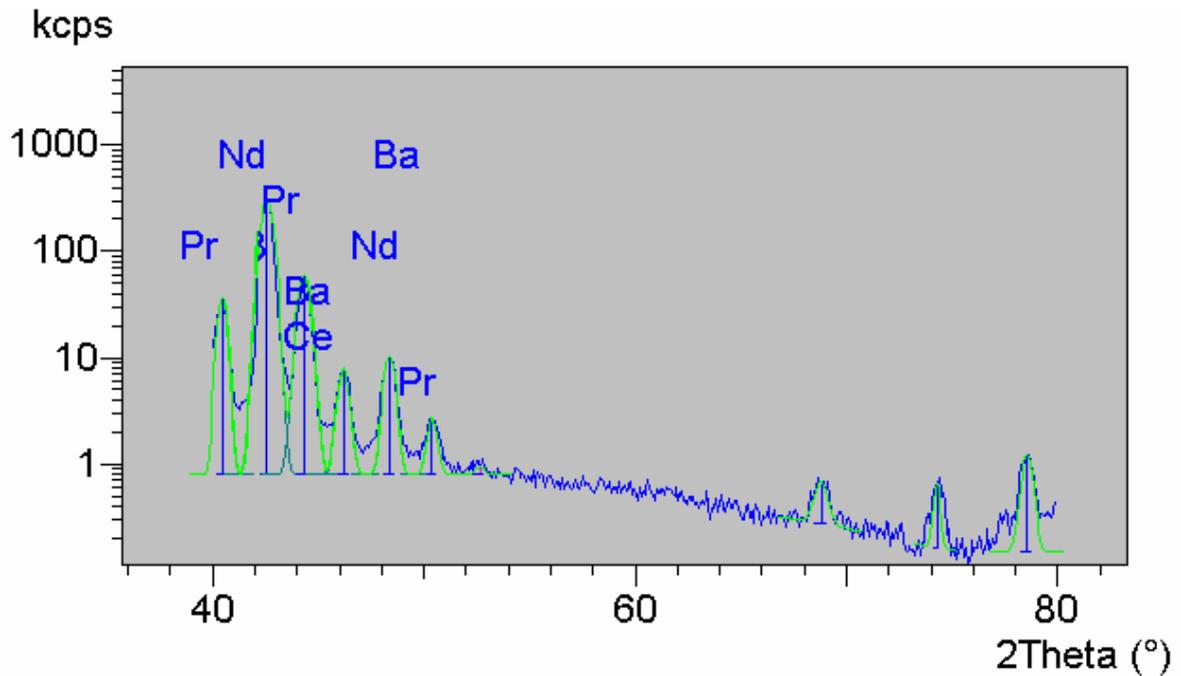


Figura 10. Fluorescência de Raios-X do didímio ($2\theta = 36$ a 83).

5.1.4 – Absorção Atômica

Os ensaios de caracterização através da Espectroscopia de Absorção atômica mostram o didímio com a composição, segundo a tabela 7. Essa técnica não se mostrou muito coerente com os outros métodos testados e de muito difícil ajuste para análise. O aparelho necessita de curvas de calibração bem precisas e isso requer vários ajustes nas soluções para confecção da curva. Os resultados mostram que existem outros elementos na amostra, no entanto não foi possível fazer as medições por falta de compostos puros para montagem da curva de calibração requerida pelo instrumento.

Tabela 7. Percentual de átomos TR no didímio por Espectroscopia de Absorção atômica.

ELEMENTO	%
Nd	40,0
Pr	2,0
La	0,10
Outros	57,9
TOTAL	100,00

5.2 – Tratamento térmico do didímio por plasma sob atmosfera de H_2

O didímio foi submetido a processo de redução por plasma onde o gás hidrogênio esteve presente como agente de redução. A tabela 8 resume os ensaios realizados e as temperaturas a que foram submetidas as amostras.

Tabela 8. Condições experimentais dos ensaios de tratamento térmico por Plasma.

Experimento	Tempo (h)	Temperatura ($^{\circ}C$)	Pressão (mbar)	Tipo de gás
01	1	600	8,0	H_2
02	3	600	8,0	H_2
03	6	600	8,0	H_2
04	1	700	8,0	H_2
05	3	700	8,0	H_2

O processo de redução por plasma se dá em atmosfera estática, em forno estacionário aquecido por resistência elétrica. O plasma foi usado como agente redutor visando a substituição dos processos convencionais. Ele funcionou como fonte de aquecimento no tratamento térmico do didímio com o objetivo de comparar sua eficiência com o processo em forno resistivo.

Quando o processo inicia, o plasma H^+ começa a atingir as partículas de pó, fazendo com que ocorra a formação de pequena quantidade de vapor d'água que rapidamente é retirada através da bomba de vácuo. A quantidade de H^+ permanece constante devido ao fluxo de alimentação do gás. A ação do plasma sobre as partículas é contínua, no entanto a deposição do pó não é homogênea, por isso é comum haver diferentes níveis de redução sobre a superfície.

Os gráficos mostrados nas figuras 11, 12, 13 e 14 mostram o acompanhamento de cada ensaio em relação às temperaturas utilizadas, as voltagens registradas, os tempo dos ensaios, a corrente elétrica e as pressões exercidas na célula de redução. Verificamos que a partir do tempo de 13 minutos os parâmetros citados conferiram um perfil de constância aos ensaios.

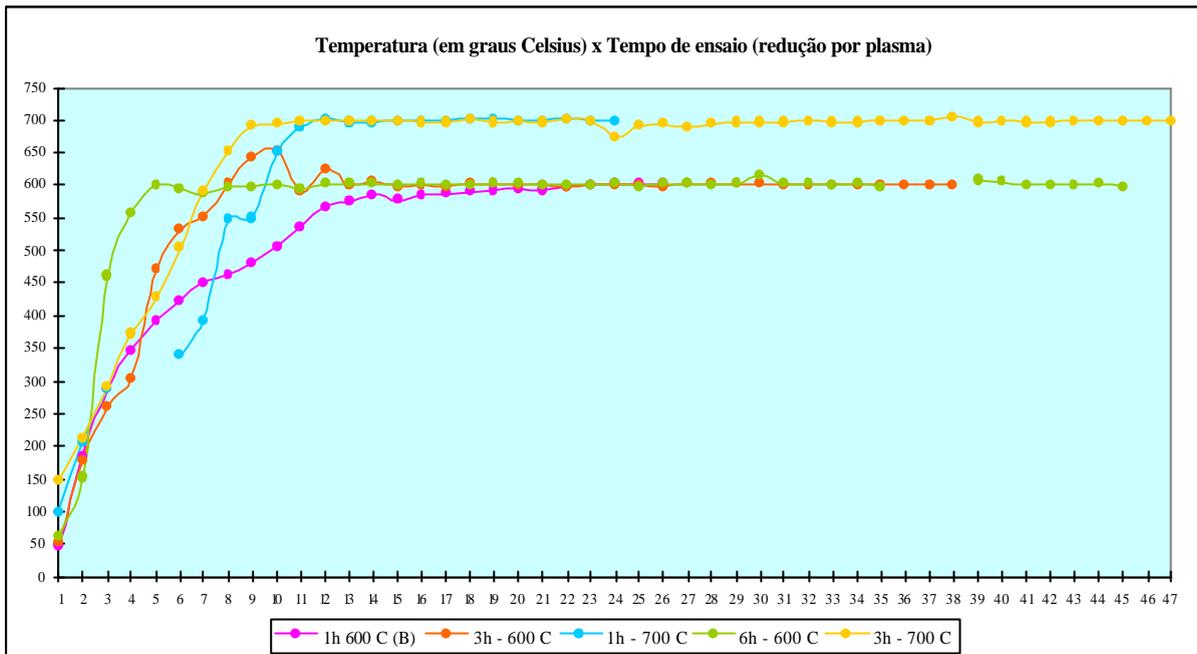


Figura 11. Comportamento da temperatura durante o tratamento térmico por plasma.

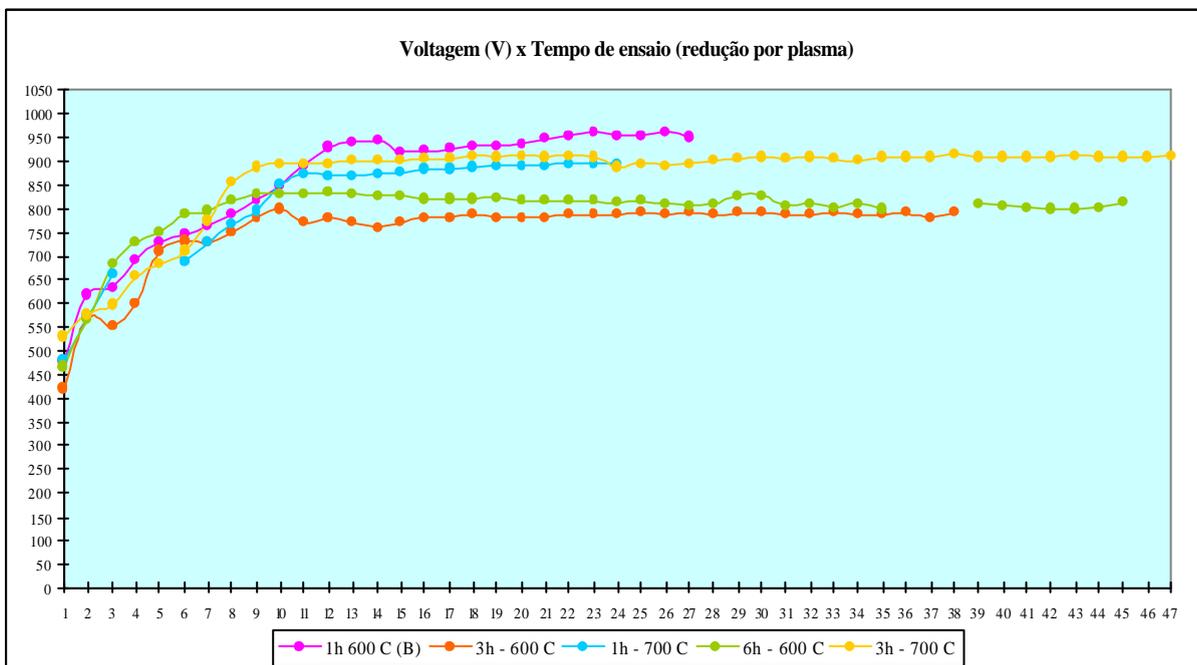


Figura 12. Comportamento da Voltagem durante o tratamento térmico por plasma.

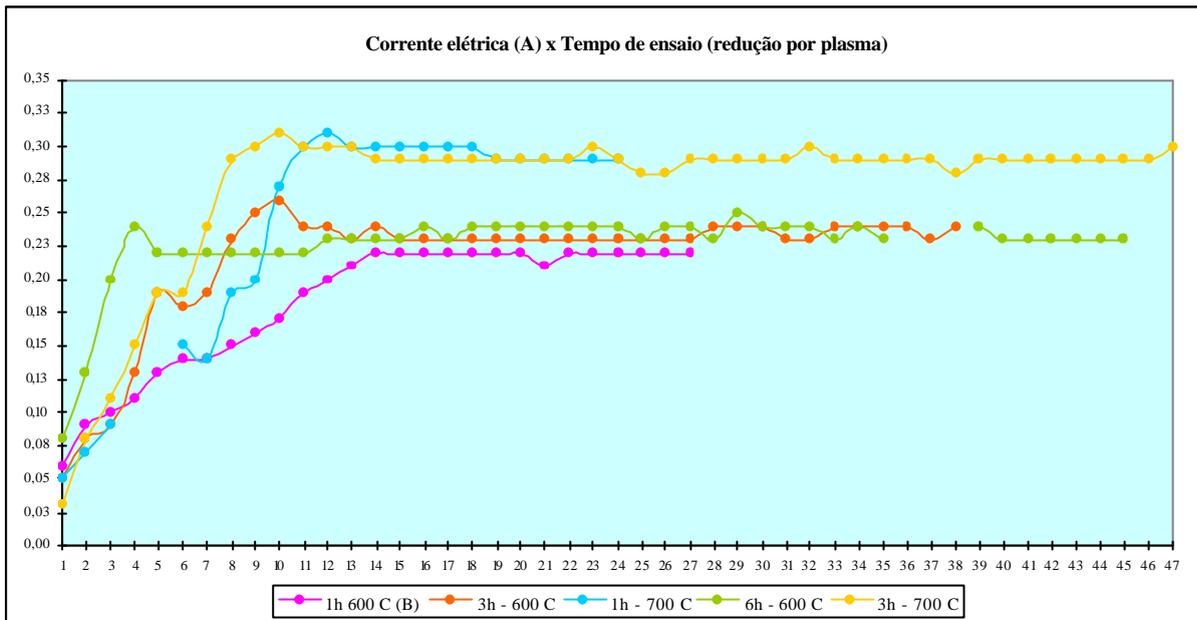


Figura 13. Comportamento da corrente elétrica durante o tratamento térmico por plasma.

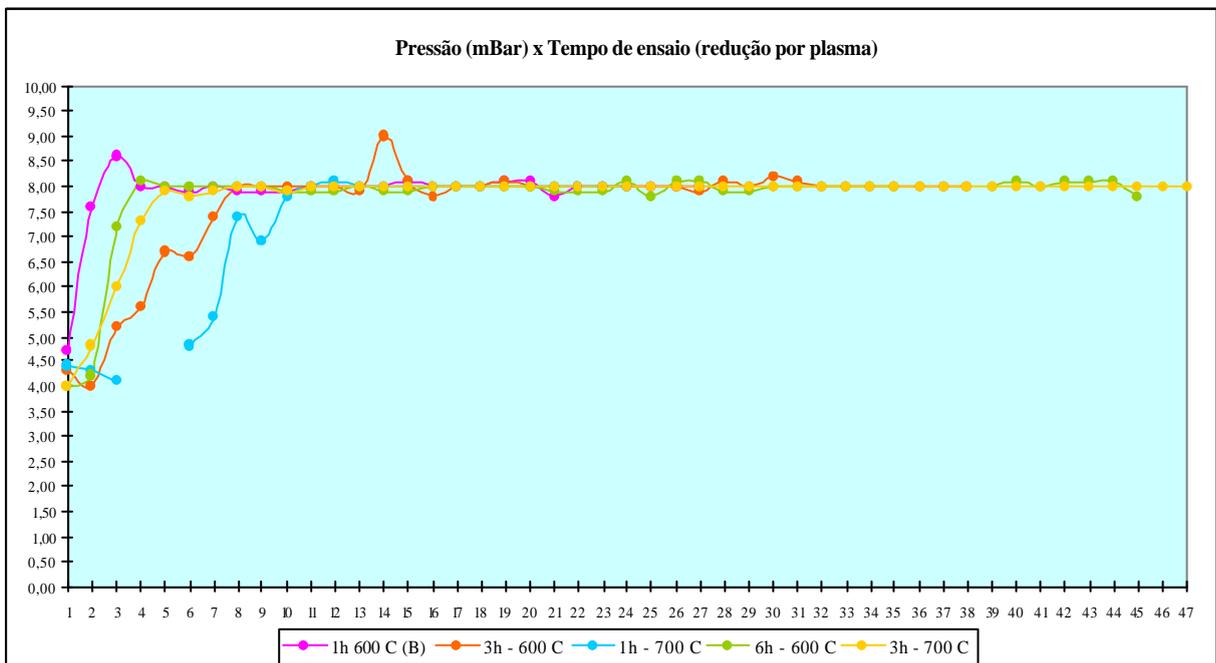


Figura 14. Comportamento da pressão durante o tratamento térmico por plasma.

A tabela 9 mostra as massas registradas durante os experimentos e perda de massa (%) após o processo de redução por plasma. O resultado é proveniente do CO₂ e derivados da reação do carbonato de didímio com gás hidrogênio.

Tabela 9. Cálculos de perda de massa após Redução por Plasma.

EXPERIMENTO	ANTES (g)	DEPOIS (g)	PERDA %
01	0,1324	0,0800	39,577
02	0,1558	0,0937	39,859
03	0,1592	0,1140	28,392
04	0,1710	0,1178	31,111
05	0,1601	0,1097	31,480
		MÉDIA	34,083

5.3 – Raios-x do material submetido à Redução por Plasma

Os difratogramas que seguem mostram os resultados das análises de Difração de Raios-x em amostras submetidas ao tratamento térmico em reator de plasma nas temperaturas de 700°C por 1 hora, 600°C por 6 horas e 700°C por 3 horas, onde, R-WP é o erro percentual no refinamento de estrutura.

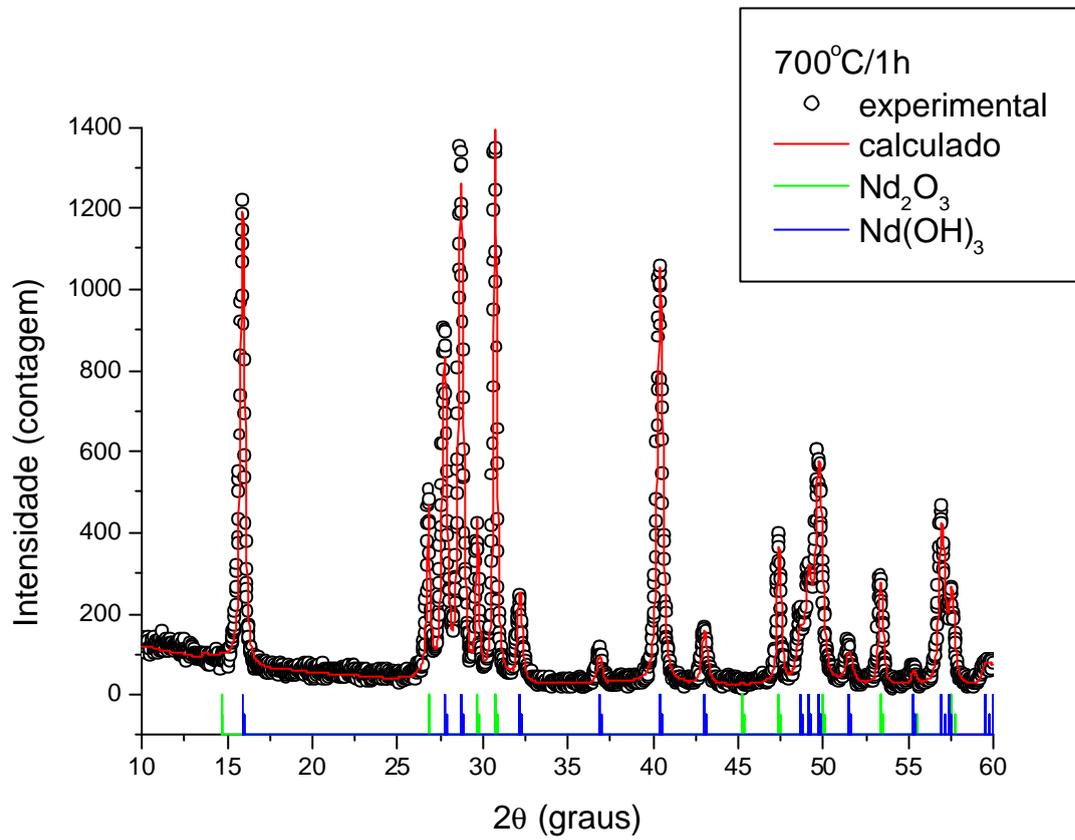


Figura 15. Padrão de Raios-x do didímio após tratamento térmico em plasma a 700°C, por

1h.

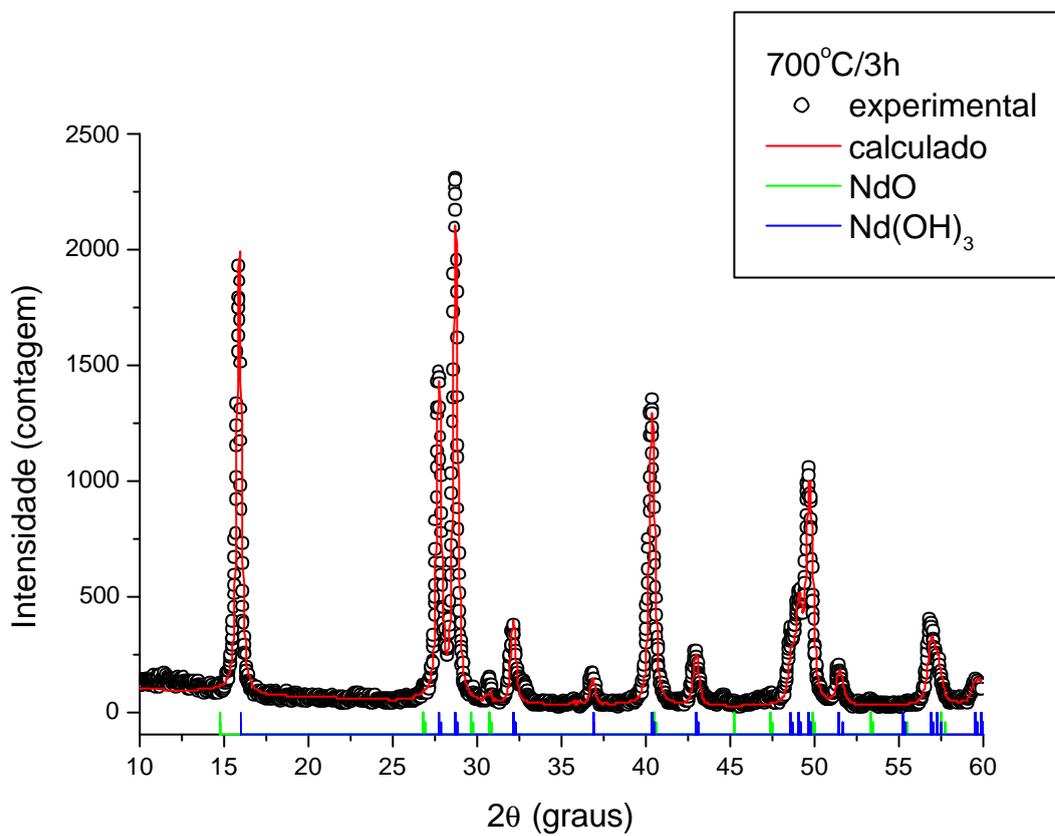


Figura 16. Padrão de Raios-x do didímio após tratamento térmico em plasma a 700°C, por

3h.

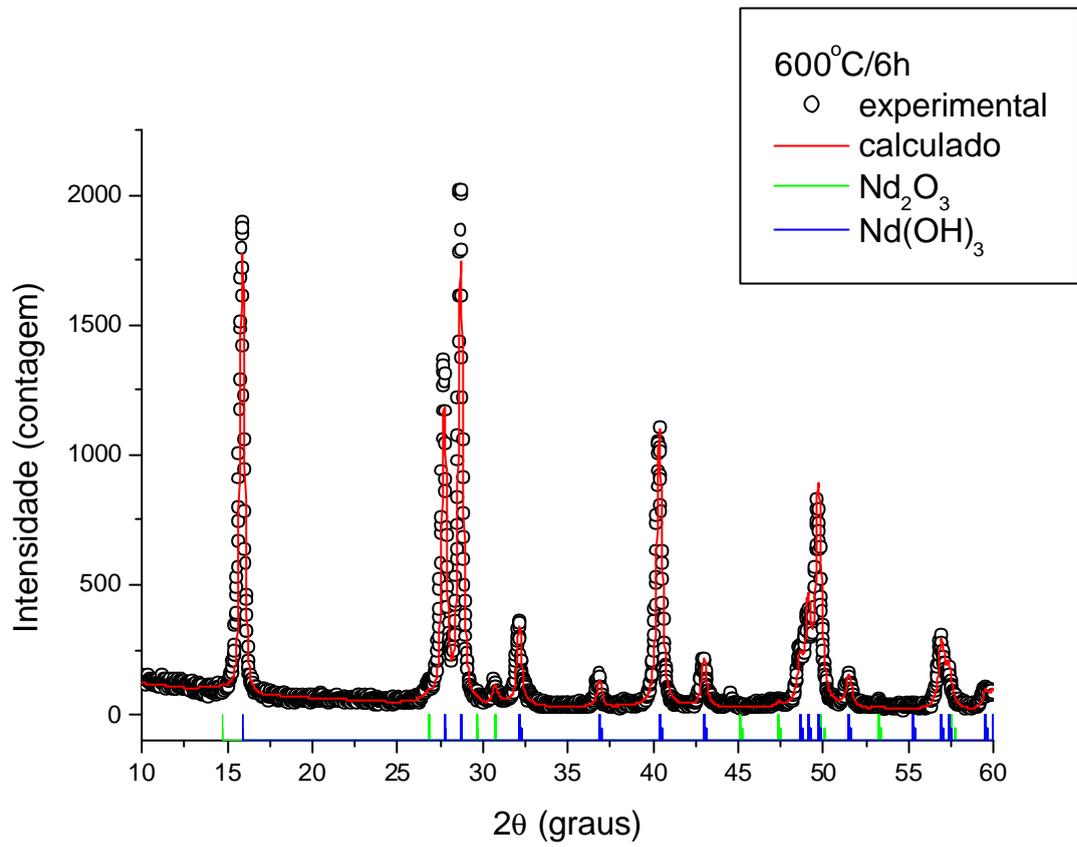


Figura 17. Padrão de Raios-x do didímio após tratamento térmico em plasma a 600°C, por 6h.

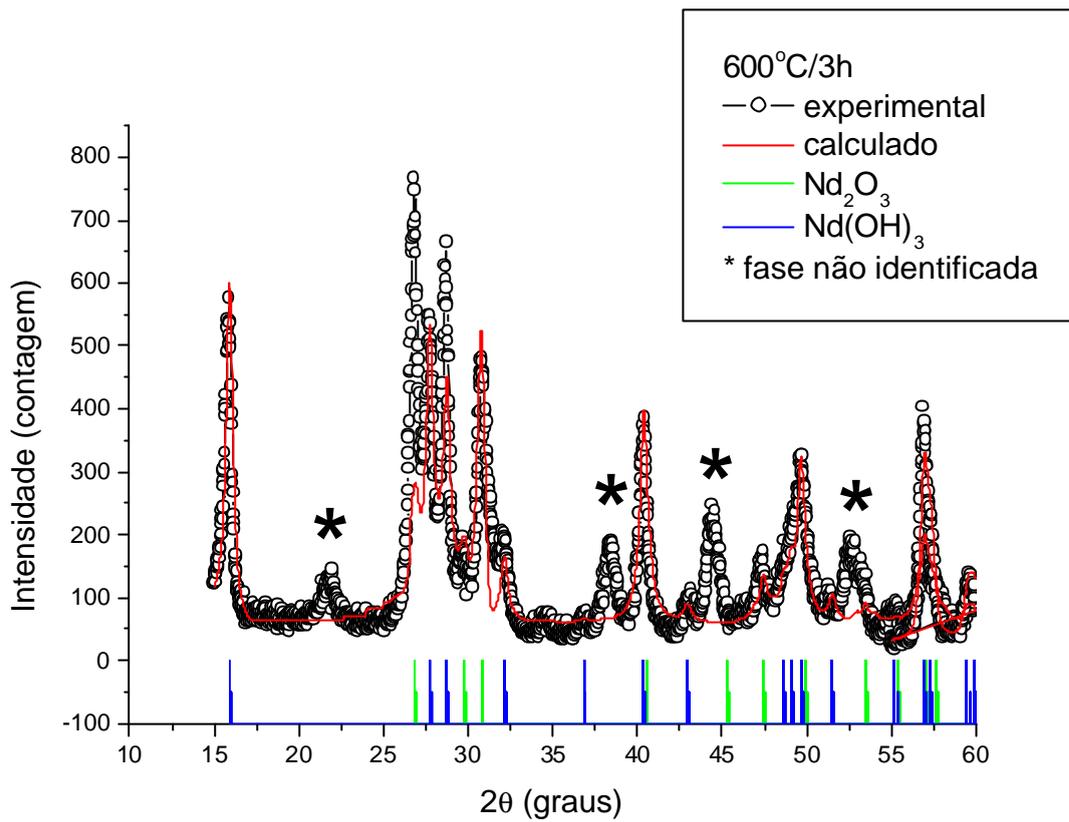


Figura 18. Padrão de Raios-x do didímio após tratamento térmico em plasma a 600°C, por 3h.

A análise das figuras 15, 16, 17 e 18 permite observar que no tratamento térmico em plasma, o didímio ((Nd,Pr)OHCO₃) se decompõe, segundo mecanismo proposto (abaixo), formando uma mistura de fases correspondente a (Nd,Pr)₂O₃ e (Nd,Pr)(OH)₃.

Para o elemento predominante Nd:



5.4 – Determinação do Tamanho do cristalito no material submetido ao plasma

As tabelas 10, 11, 12 e 13 mostram os resultados de tamanho de cristalito para as amostras submetidas ao plasma, onde θ é o ângulo de difração de Bragg e hkl o plano de reflexão de cada amostra. As equações seguem às mencionadas no item 4.2.2. As amostras submetidas a temperaturas e/ou tempo mais altos apresentam tamanhos de partículas na escala de nano-estruturas.

Tabela 10. Tamanho do cristalito do produto obtido no tratamento térmico por Plasma 1 h, 600°C.

Reflexões (hkl)	2q	Tamanho do cristalito (D) nm
100	26,904	79,8
011	30,747	73,7
101	30,824	73,7
110	47,521	57,9
112	57,095	53,5

Tabela 11. Tamanho do cristalito do produto obtido no tratamento térmico por Plasma 1 h, 700°C.

Reflexões (hkl)	2q	Tamanho do cristalito (D) nm
010	15,918	33 (2)
100	15,918	33 (2)
100	15,957	33 (2)
110	27,769	30 (2)
101	28,799	30 (3)

Tabela 12. Tamanho do cristalito do produto obtido no tratamento térmico por Plasma 6 h, 600°C.

Reflexões (hkl)	2q	Tamanho do cristalito (D) nm
010	15,892	31 (2)
100	15,892	31 (2)
100	15,932	31 (2)
110	27,809	31 (3)
101	28,799	31 (3)

Tabela 13. Tamanho do cristalito do produto obtido no tratamento térmico por Plasma 3 h, 700°C.

Reflexões (hkl)	2q	Tamanho do cristalito (D) nm
010	15,900	31 (2)
100	15,900	31 (2)
100	15,939	31 (2)
110	27,816	31 (3)
101	28,712	31 (3)

Os resultados apresentados nas tabelas 10, 11, 12 e 13 mostram que o tratamento térmico por plasma permite a redução do tamanho de cristalito alcançando a escala nanométrica com valores médios da ordem de 31nm. As fases são apresentadas nas figuras 15, 16 e 17 como óxido e hidróxido de Pr,Nd.

5.5 – Tratamento térmico do Didímio em forno resistivo

Nesta fase dos experimentos, amostras do didímio foram submetidas a diferentes temperaturas, tempo de 60 minutos para cada amostra sob atmosfera ambiente. Para cada amostra, entre outras coisas, foi calculada a perda de massa.

O gráfico apresentado na figura 18 mostra a perda de massa do didímio (puro) ao final dos experimentos, a cada uma das diferentes temperaturas. Quando o tratamento é feito à temperatura acima de 600°C, se aproxima então da temperatura de redução do óxido de Pr, por volta de 700°C (Abraão, 1994), e o percentual de perda de massa se mantém por volta de 27%. Entre os pontos de 500 °C e 600°C ocorre uma transição de fase. Esse fenômeno é representado pela perda de massa significativa de 6,27 para 24,64%.

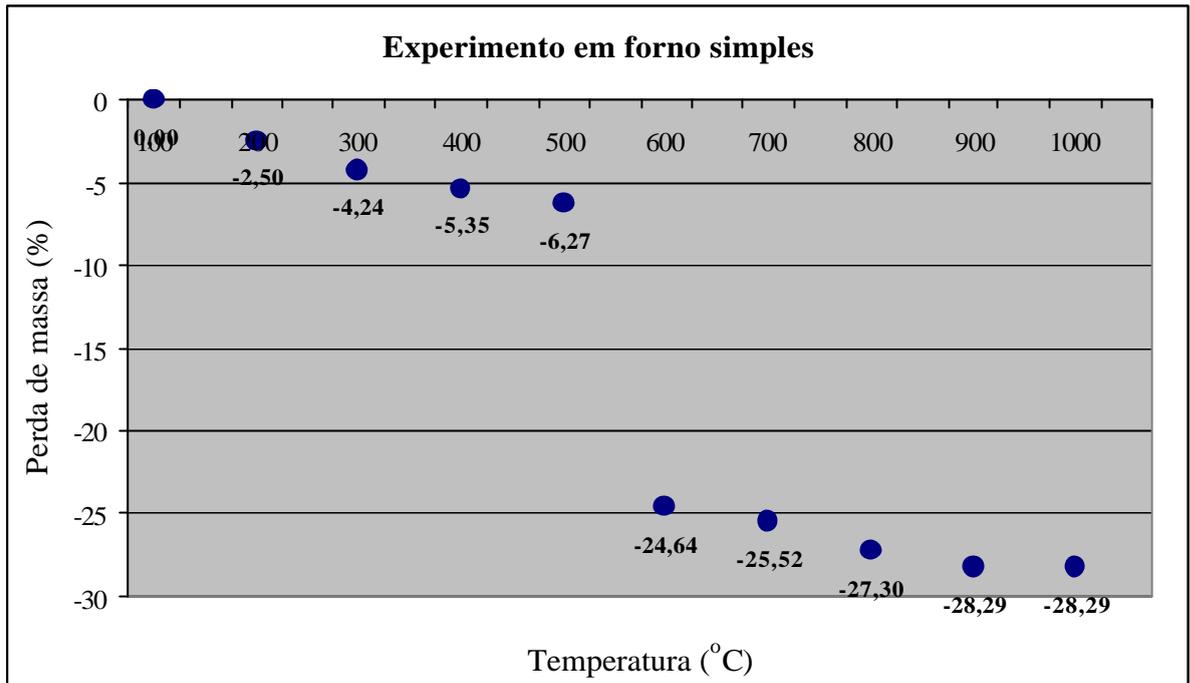


Figura 19. Gráfico da perda de massa (%) do Didímio em forno resistivo (atmosfera ambiente).

5.6 – TG e DTA – Didímio sob atmosfera ambiente

As amostras de didímio foram submetidas à análises térmica e gravimétrica em atmosfera ambiente e sob atmosfera de hidrogênio. Os resultados estão apresentados nas figuras 19 e 20 (atmosfera ambiente), e mais adiante nas figuras 32 e 33 (sob presença de gás hidrogênio). Os resultados nos permitem observar o processo de decomposição térmica do didímio em atmosferas diferentes. Nas duas condições, observam-se perdas de massa progressivas correspondentes a fenômenos endotérmicos presentes na DTA.

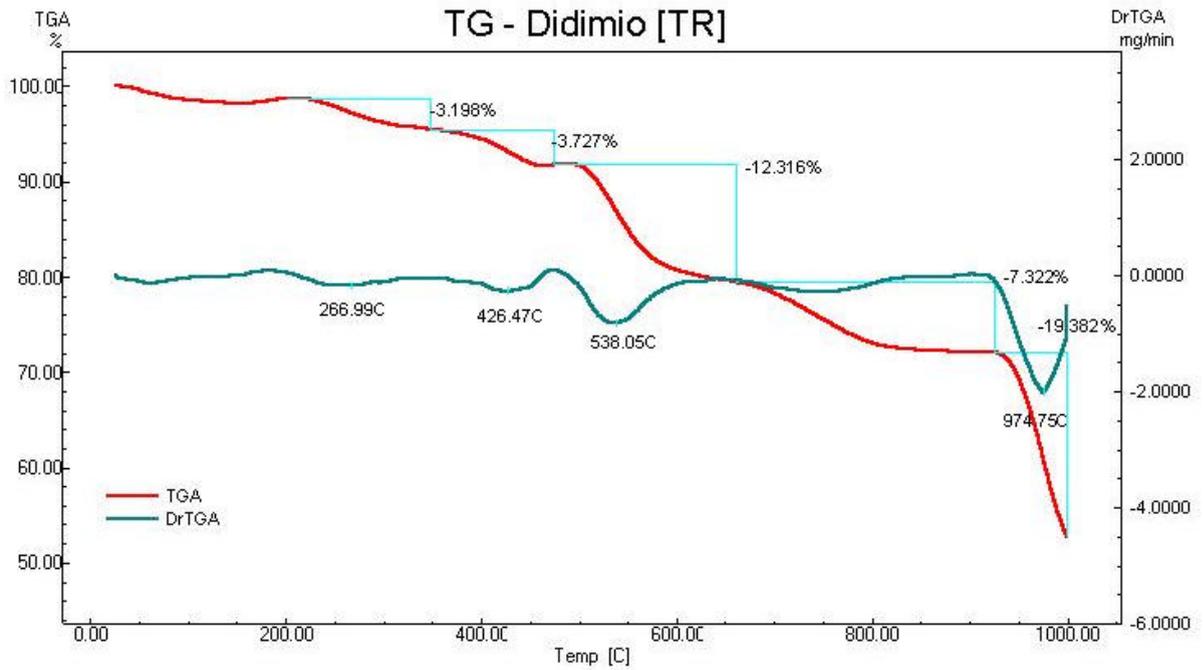


Figura 20. Análise Termogravimétrica para o didímio (meio: ar ambiente).

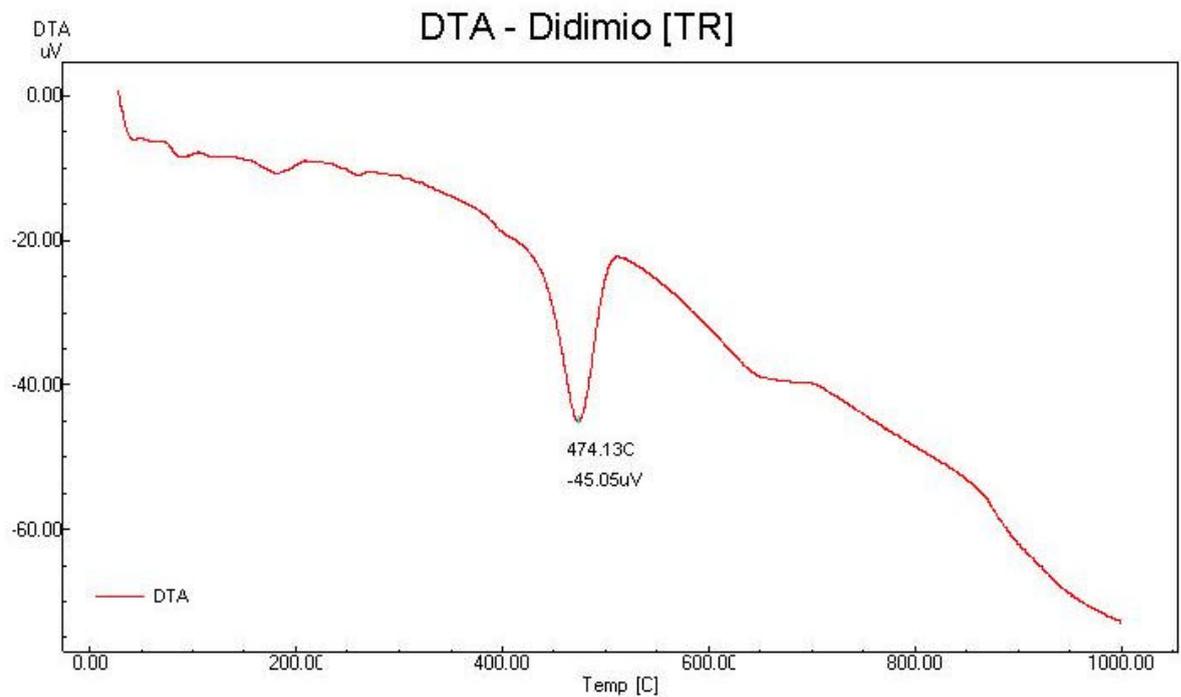


Figura 21. Análise Termodiferencial para o didímio (meio: ar ambiente).

5.7 – Difração de Raios-x do Didímio tratado em forno resistivo

A tabela 14 mostra a confirmação de que a partir de 700°C o composto entra na “fase óxido” e a redução é completa. O Cl que aparece nos pontos 900°C e 1000°C é oriundo do tratamento químico do minério de TR (observar figura 1).

Tabela 14. Fases Cristalinas identificadas por difração de Raios-x.

Temperatura	PrOHCO ₃ (Ortorrômico)	Nd ₂ O ₂ CO ₃ (Hexagonal)	Nd ₂ O ₃ (Cúbico)
100°C	sim	-	-
200°C	sim	-	-
300°C	sim	-	-
400°C	sim	-	-
500°C	sim	-	-
600°C	-	Sim+?	-
700°C	-	-	Sim+grafite+?
800°C	-	-	Sim+?
900°C	-	-	Sim+NdOCl
1000°C	-	-	Sim+NdOCl

Os gráficos que seguem mostram os resultados das análises de Raios-x das amostras provenientes dos experimentos com o forno sob atmosfera ambiente nas diferentes temperaturas, já citadas na tabela 14.

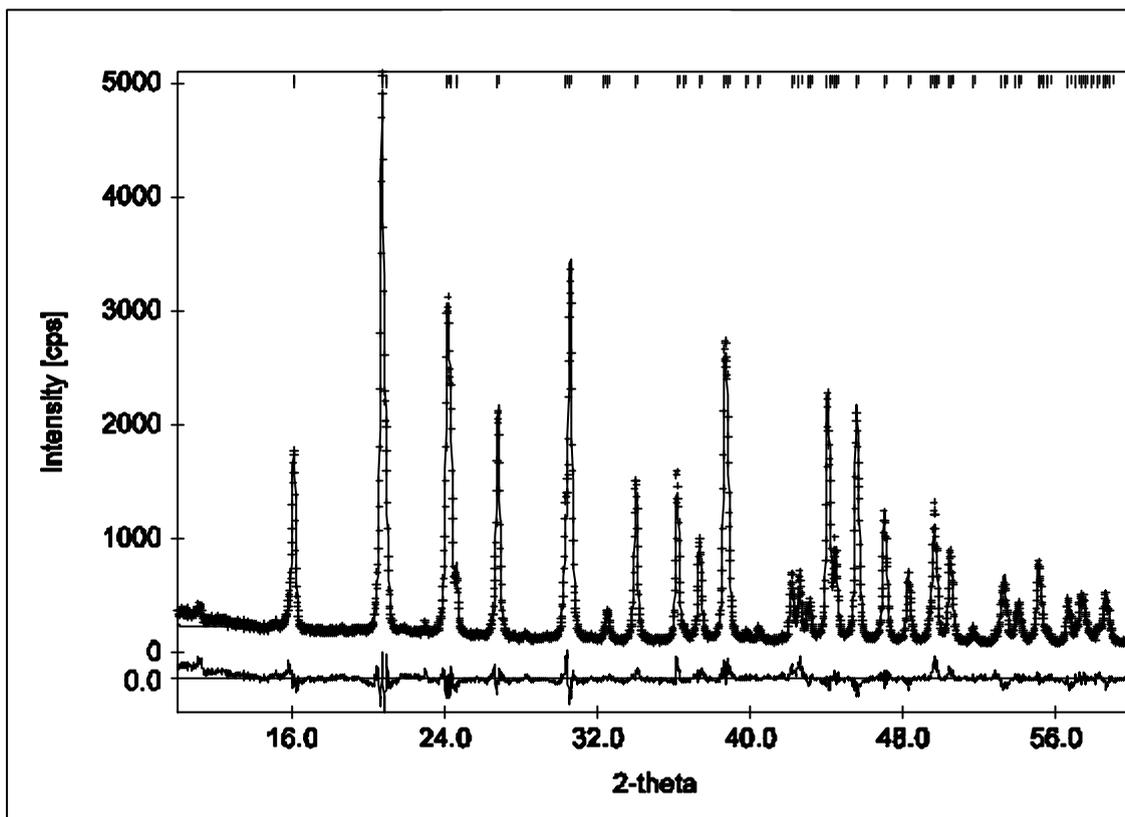


Figura 22. Padrão de difração de Raios-x do didímio tratado a 100°C.

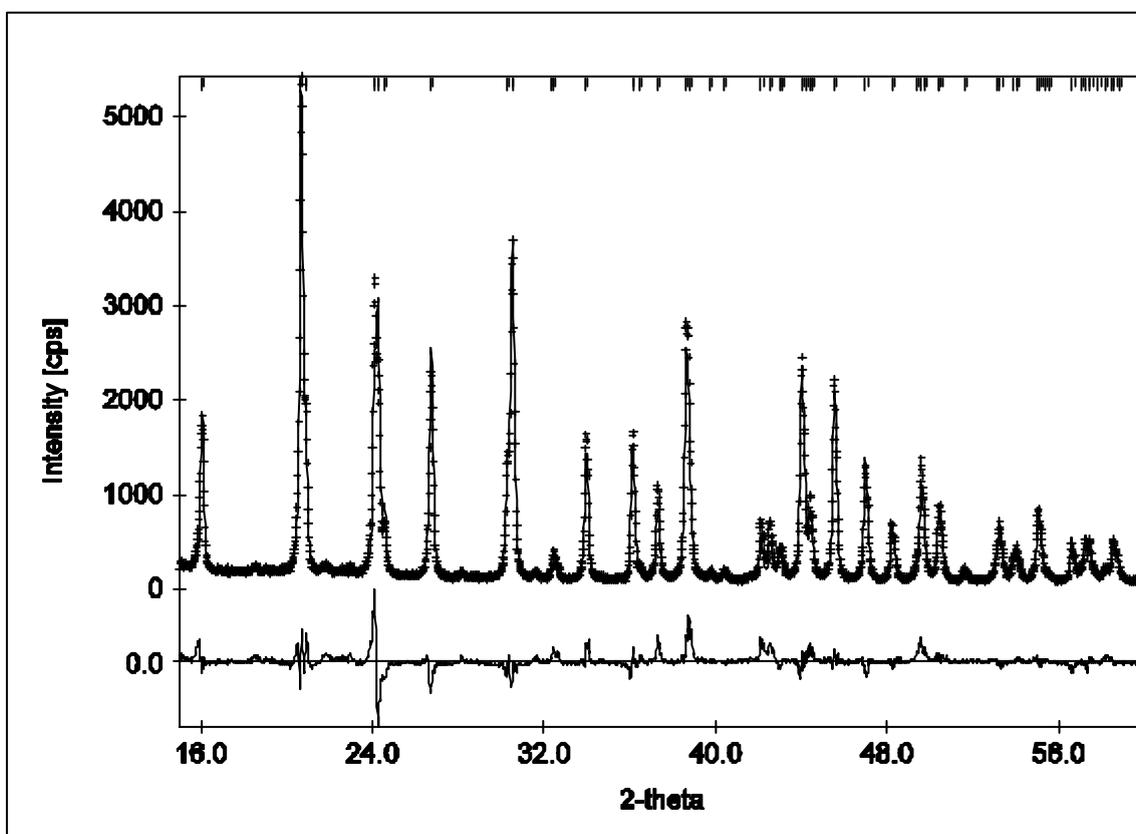


Figura 23. Padrão de difração de Raios-x do didímio tratado a 200°C.

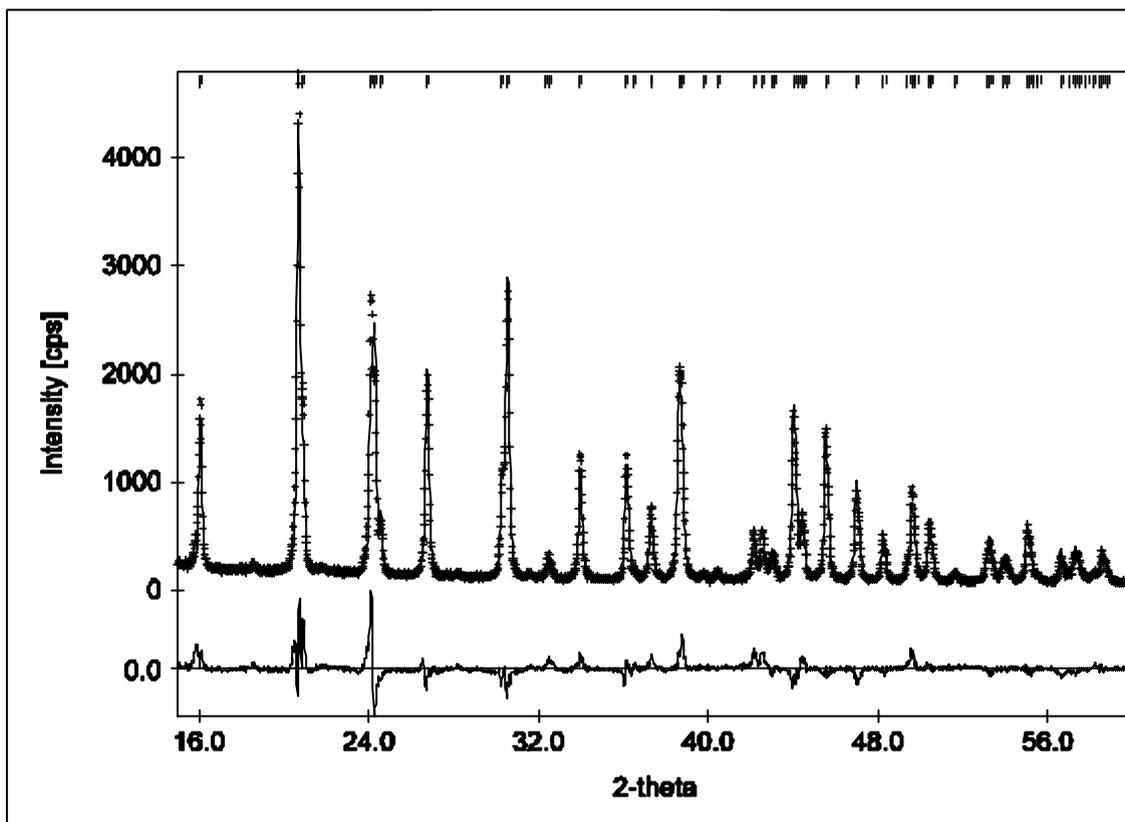


Figura 24. Padrão de difração de Raios-x do didímio a 300°C.

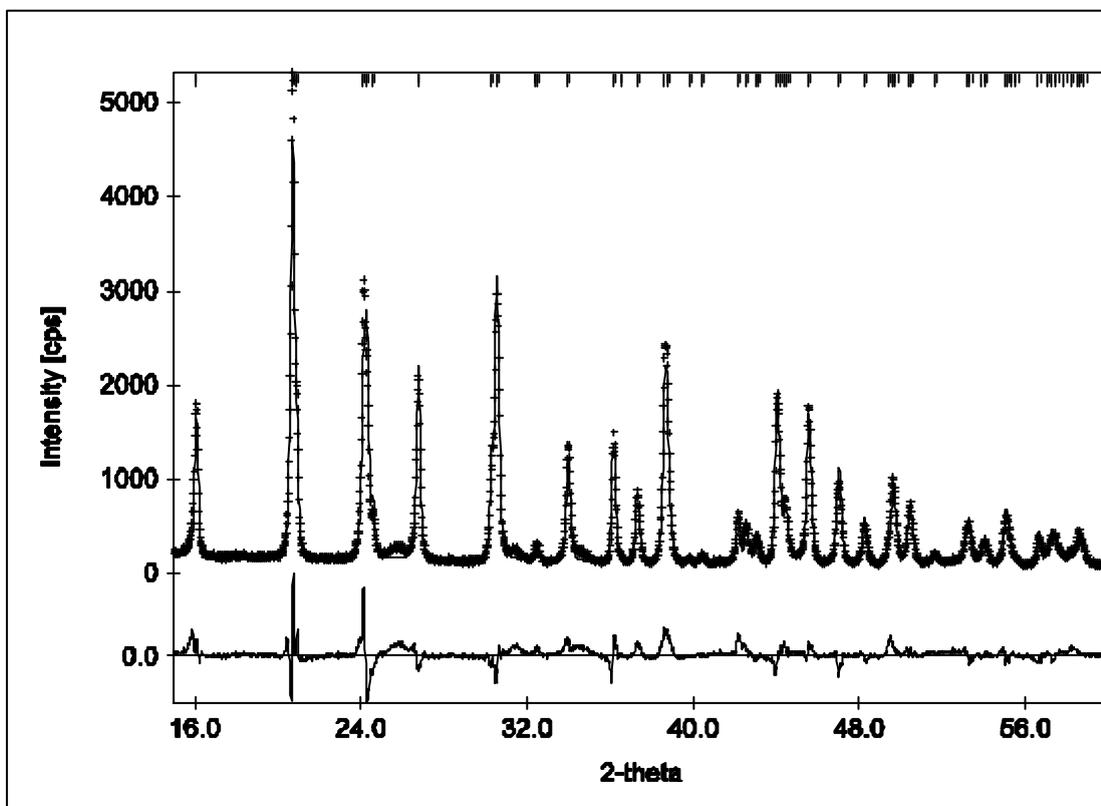


Figura 25. Padrão de difração de Raios-x do didímio a 400°C.

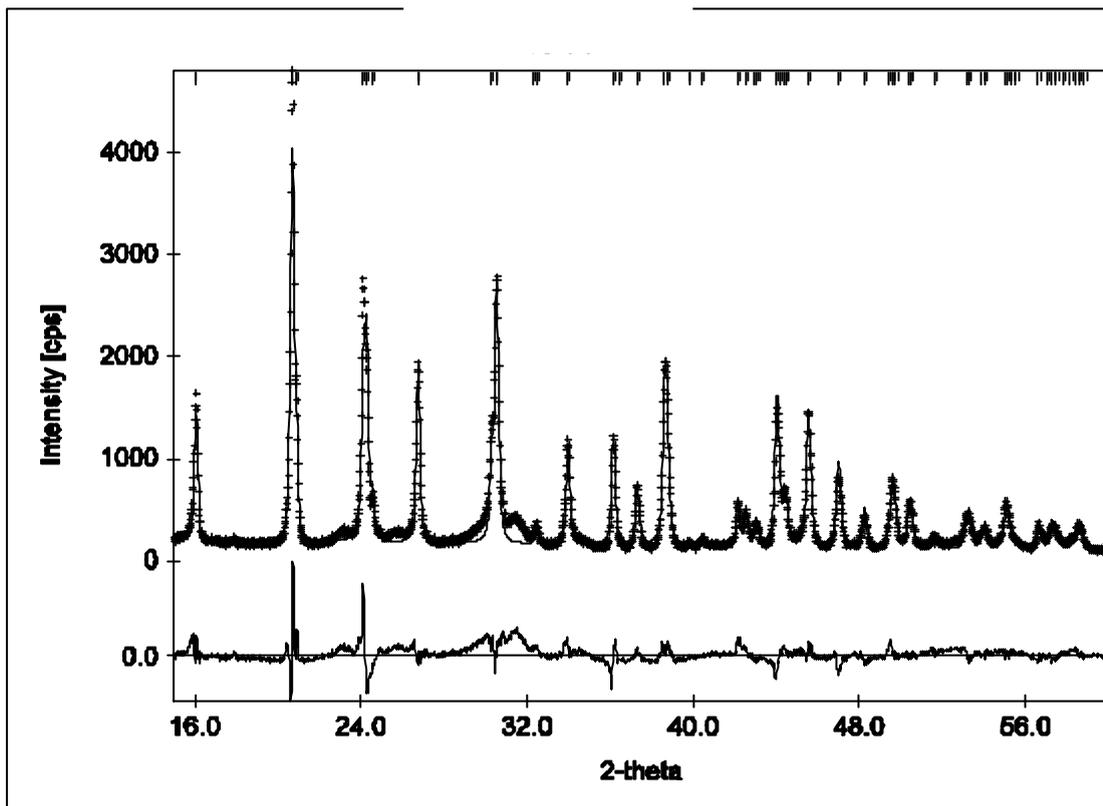


Figura 26. Padrão de difração de Raios-x do didímio a 500°C.

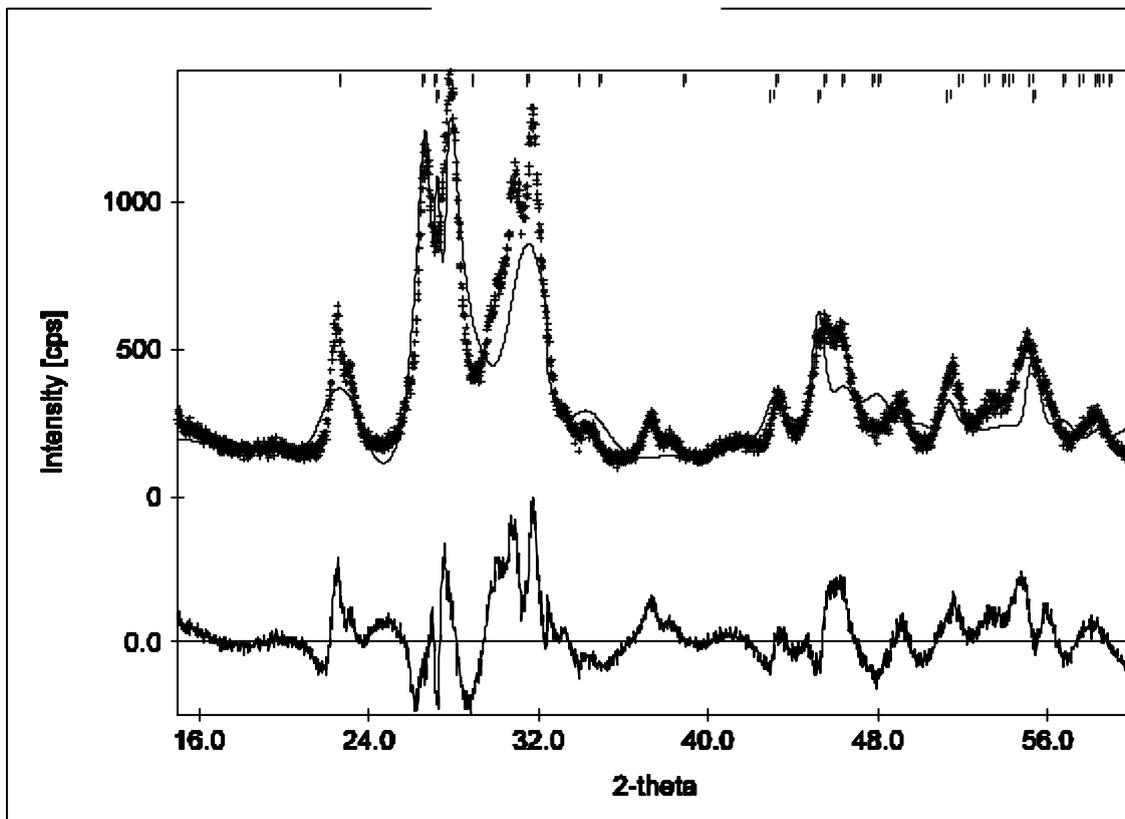


Figura 27. Padrão de difração de Raios-x do didímio a 600°C.

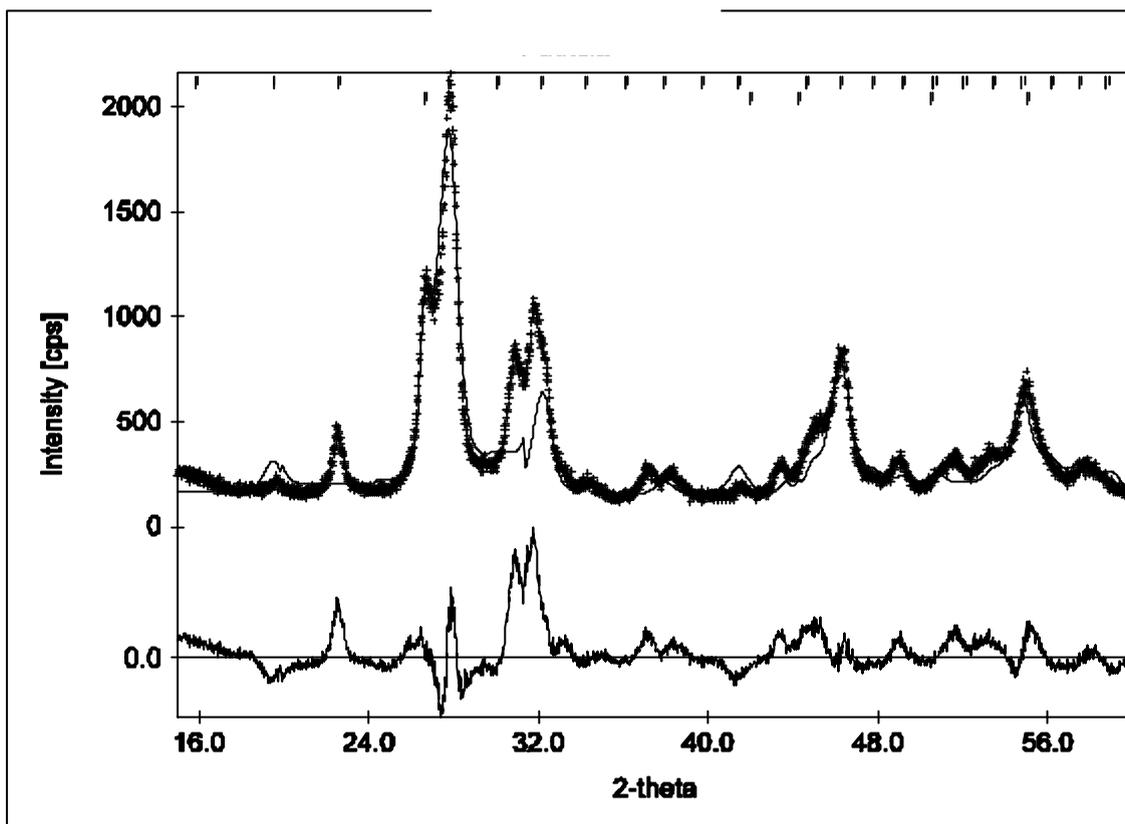


Figura 28. Padrão de difração de Raios-x do didímio a 700°C.

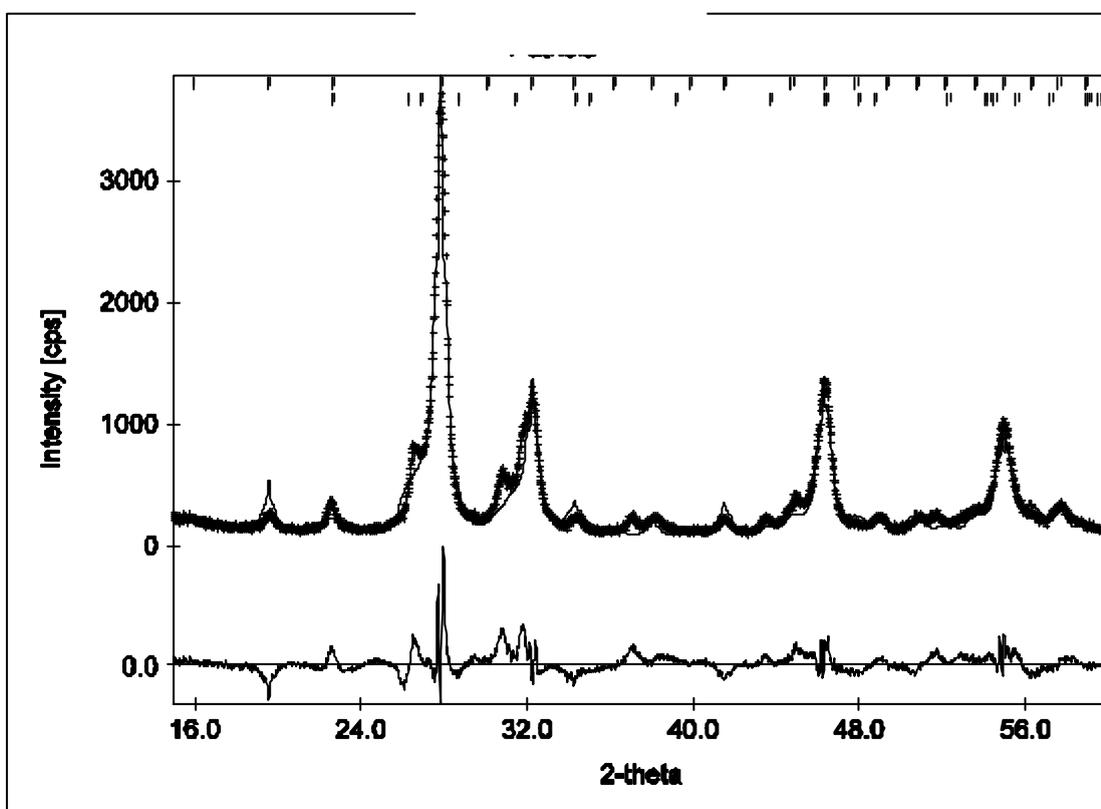


Figura 29. Padrão de difração de Raios-x do didímio a 800°C.

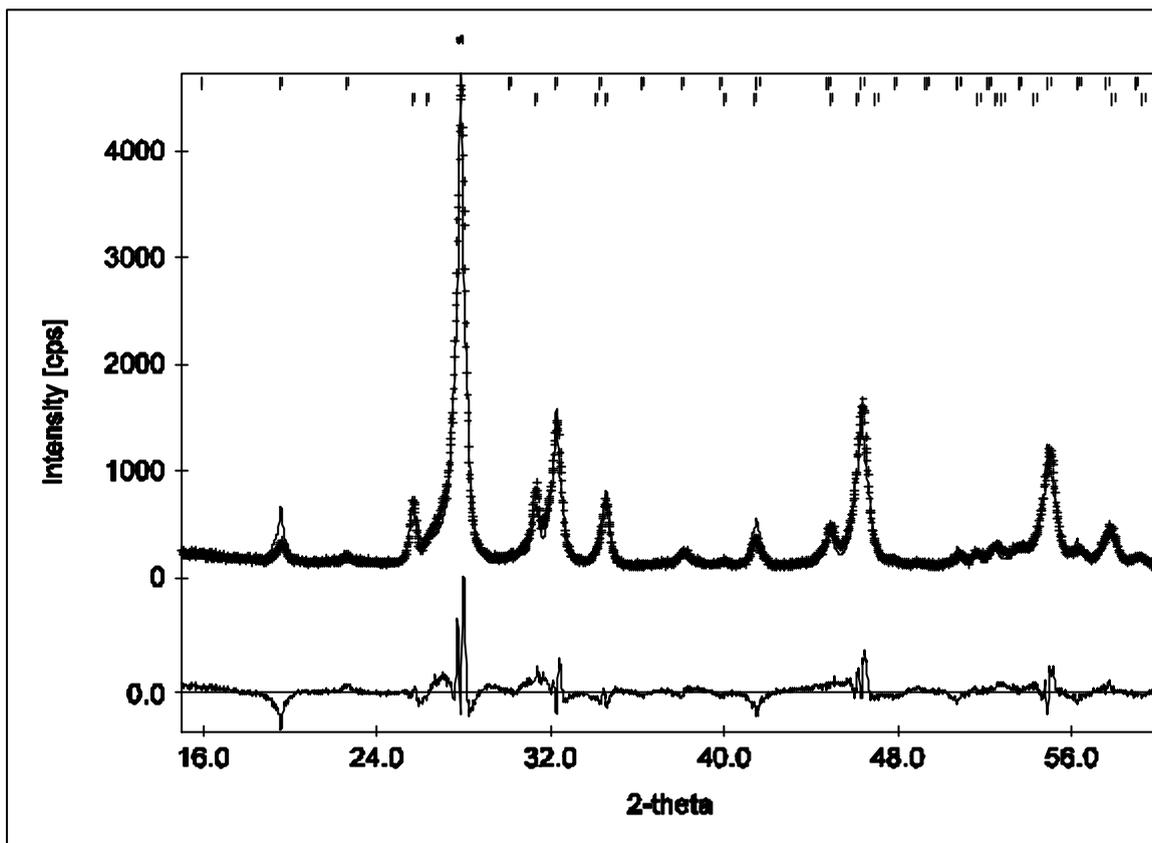


Figura 30. Padrão de difração de Raios-x do didímio a 900°C.

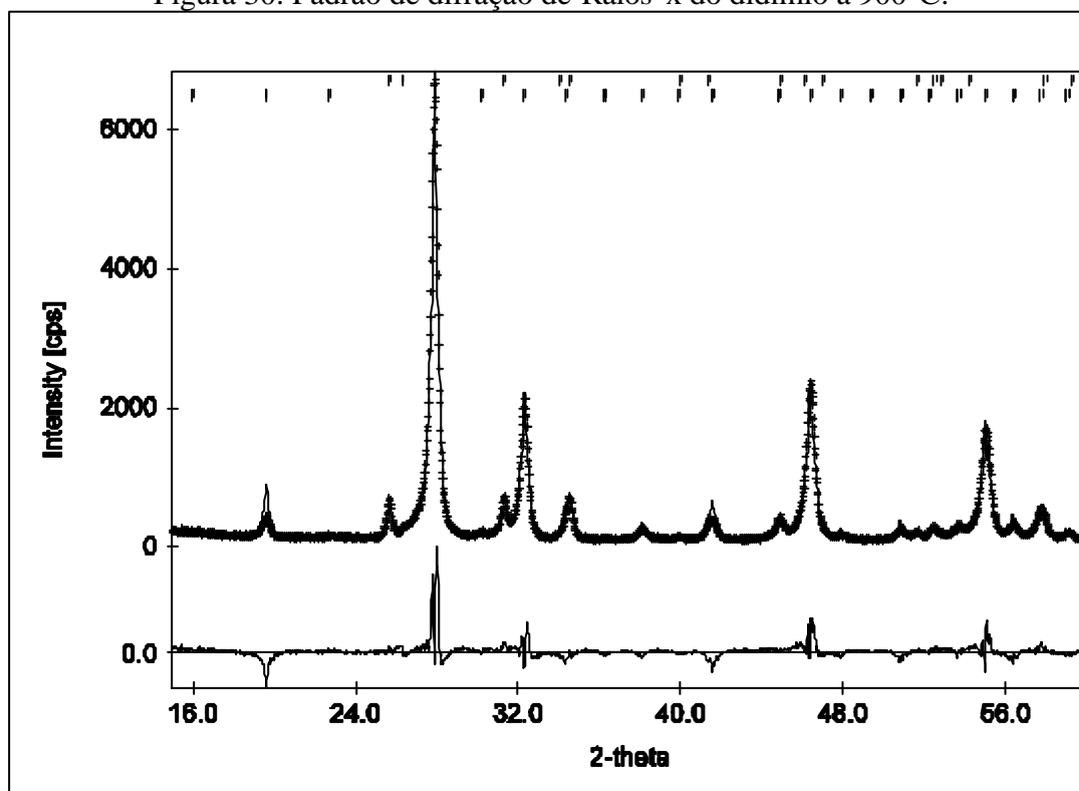


Figura 31. Padrão de difração de Raios-x do didímio a 1000°C.

Percebemos que no intervalo de temperatura de 100 até 500°C não ocorre transformação de fase, pois os gráficos mostram o mesmo comportamento. A partir da figura 26 já se observa mudança de fase. Já as figuras 29 e 30 (900 e 1000°C) mostram uma situação de estrutura completamente definida.

5.8 – Tratamento térmico em forno resistivo em atmosfera controlada (presença de H₂)

A tabela abaixo mostra os experimentos feitos com três temperaturas diferentes, com tempos de 30 e 60 min em cada uma das amostras. Pode-se observar também os resultados referentes às perdas de massa (%) nas temperaturas de 990, 1020 e 1050°C.

Tabela 15. Experimentos realizados com forno em ambiente de H₂.

Exp.	% perda massa	Temperatura (°C)	Tempo (min)
1 A	28,659	990	30
2 A	31,775	990	60
3 A	28,028	1020	30
4 A	28,470	1020	60
5 A	29,720	1050	30
6 A	28,810	1050	60
MÉDIA	29,244		

A figura 31 mostra a perda de massa do didímio quando submetido a temperaturas diferentes, como mostradas na figura, e tempos de 30 e 60 minutos, sob atmosfera de Hidrogênio. Quando o tratamento é feito à temperatura acima de 600°C, se aproxima da temperatura de redução do Nd/Pr, e o percentual de perda de massa se mantém, em média, por volta de 29%.

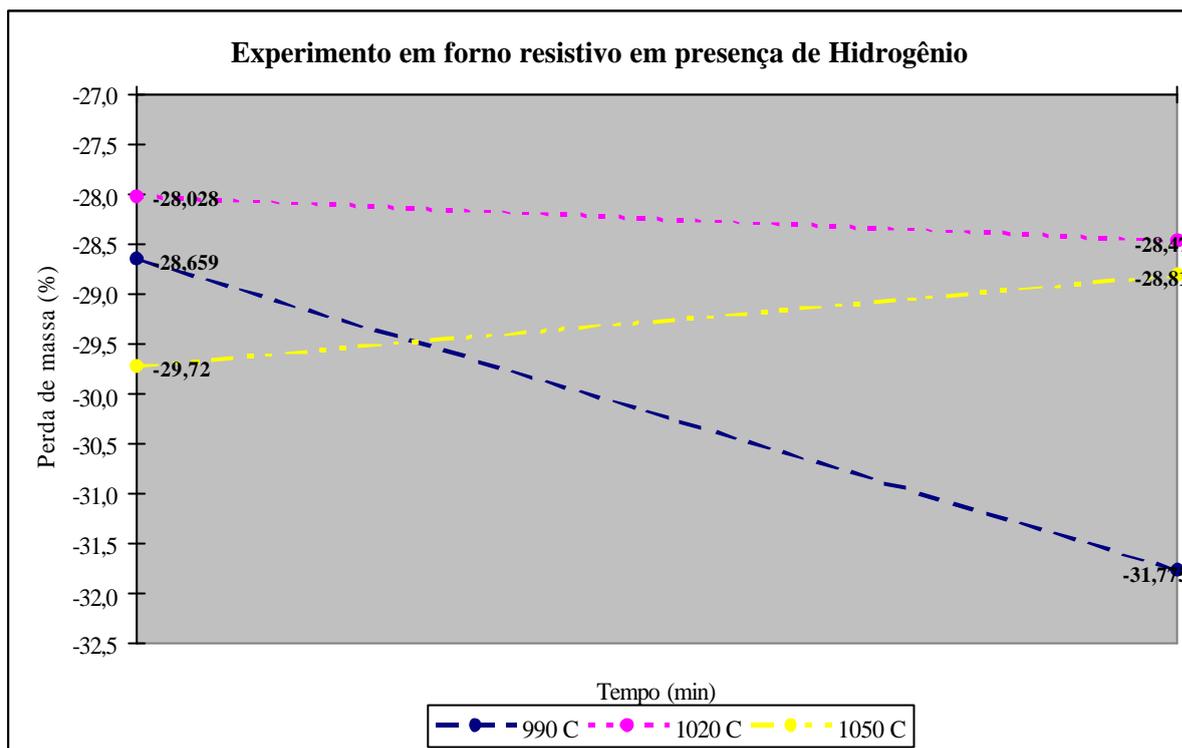


Figura 32. Gráfico da perda de massa (%) do didímio em forno com presença de H_2 .

5.9 – TG e DTA – Didímio sob atmosfera de Hidrogênio

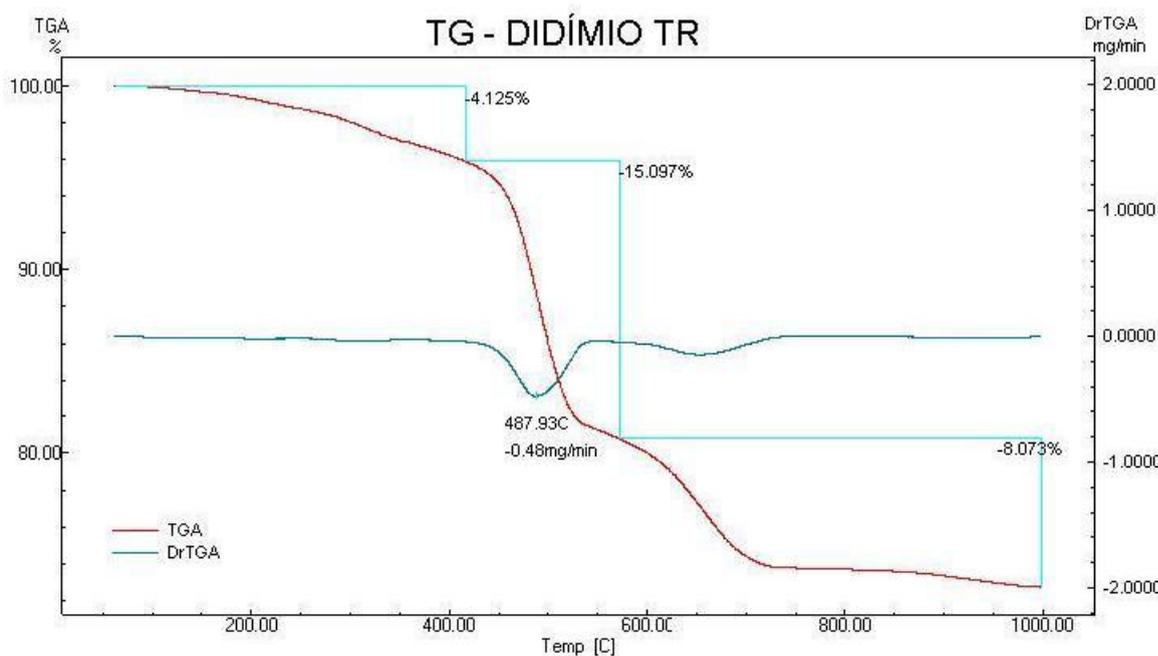


Figura 33. Análise Termogravimétrica para didímio (meio: gás Hidrogênio).

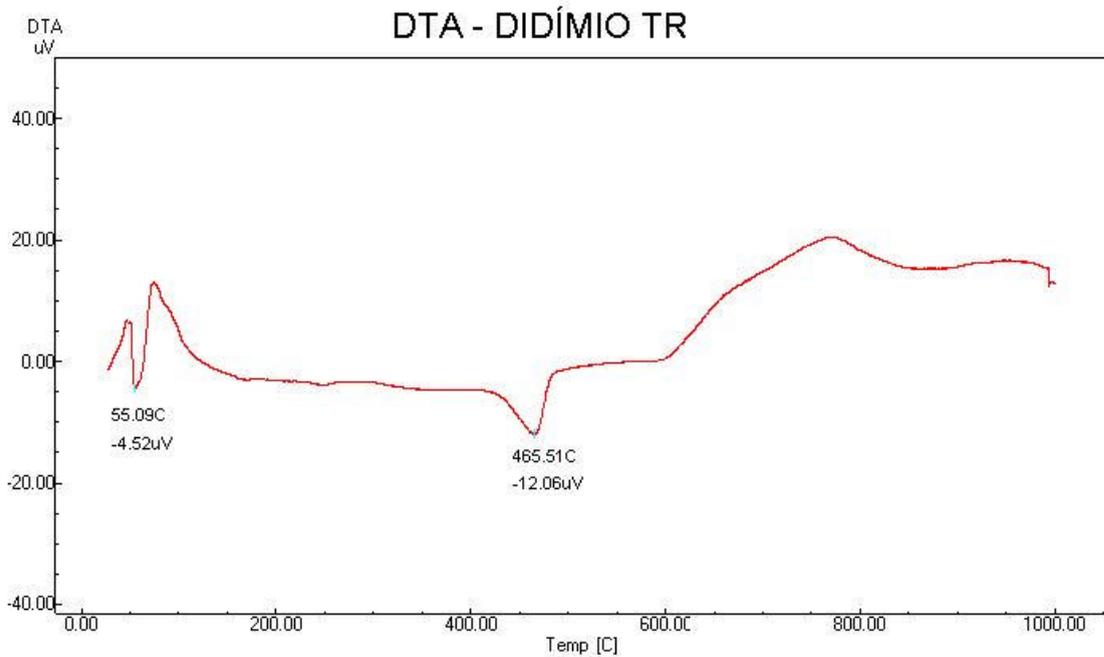


Figura 34. Análise Termodiferencial para didímio (meio: gás Hidrogênio).

5.10 – Tamanho de cristalito, volume e concentração das fases (Raios-x) – material tratado em forno resistivo em presença de H_2

O objetivo das análises nas amostras submetidas a TG e TDA foi de fazer comparação com os resultados das amostras submetidas ao forno resistivo.

Tabela 16. Concentração das fases das amostras submetidas a TG e DTA em presença de

H_2 .

AMOSTRAS	Concentração (%)			
	NdOCl	Nd ₂ O ₃	Nd(OH) ₃	NdO ₂
DTA	-	2,67	97,33	-
TG	-	93	-	7

Tabela 17. Concentração das fases das amostras submetidas ao forno resistivo em presença de H₂.

AMOSTRAS	Concentração (%)			
	NdOCl	Nd ₂ O ₃	Nd(OH) ₃	NdO ₂
Amostra 01 A	16	77	7	-
Amostra 02 A	13	55	32	-
Amostra 03 A	15	85	-	-
Amostra 04 A	16	78	6	-
Amostra 05 A	13	52	35	-
Amostra 06 A	18	75	7	-

Tabela 18. Parâmetros de rede para amostras submetidas a TG e DTA em presença de H₂.

AMOSTRAS	Parâmetro de rede (Å)			
	NdOCl	Nd ₂ O ₃	Nd(OH) ₃	NdO ₂
Amostra submetida a DTA		a =β=90; ?=120 a=b=3,833 (6); c=6,006 (7)	a =β=90; ?=120 a=b=6,418(6) c=3,741(0)	
Amostra submetida a TG		a =β=90; ?=120 a=b=3,83359 (6); c=6,0123 (1)		a =β= ?=90; a=b=c= 5,5410(9)

Tabela 19. Parâmetros de rede para amostras submetidas ao forno resistivo em presença de H₂.

AMOSTRAS	Parâmetro de rede (Å)			
	NdOCl	Nd ₂ O ₃	Nd(OH) ₃	NdO ₂
Amostra 01A	a =β= ?=90; a=b=4,03130(9); c=6,7739 (2)	a =β=90; ?=120 a=b=3,83424(6); c=5,9982 (1)	a =β=90; ?=120 a=b=6,4210 (8); c=3,7419 (9)	
Amostra 02A	a =β= ?=90; a=b=4.0305 (1) c=6.7742 (2)	a =β=90; ?=120 a=b=3.83383(6) c=5.9982(1)	a =β=90; ?=120 a=b=6.4251 (2) c=3.7427 (1)	
Amostra 03A	a =β= ?=90; a=b=4.0315 (2) c=6.7741 (5)	a =β=90; ?=120 a=b=3.8339 (1) c=5.9979 (2)		
Amostra 04A	a =β= ?=90; a=b=4.03167(9) c=6.7742 (2)	a =β=90; ?=120 a=b=3.83392(5) c=5.99788(9)	a =β=90; ?=120 a=b=6.423 (1) c=3.741 (1)	
Amostra 05A	a =β= ?=90; a=b=4.0308 (1) c=6.7746 (3)	a =β=90; ?=120 a=b=3.83413(9) c=5.9968 (2)	a =β=90; ?=120 a=b=6.4224 (3) c=3.7429 (2)	
Amostra 06A	a =β= ?=90; a=b=4.03173(9) c=6.7750 (2)	a =β=90; ?=120 a=b=3.83368(6) c=5.9982 (1)	a =β=90; ?=120 a=b=6.422 (1) c=3.741 (1)	

Tabela 20. Resultados de Volume para amostras submetidas a TG e DTA em presença de H₂.

AMOSTRAS	Volume (Å ³)			
	NdOCl	Nd ₂ O ₃	Nd(OH) ₃	NdO ₂
DTA	-	76,4 (7)	133,4 (2)	-
TG	-	76,5 (4)	-	170,1 (3)

Tabela 21. Resultados de Volume para amostras submetidas ao forno resistivo em presença de H₂.

AMOSTRAS	Volume (Å ³)			
	NdOCl	Nd ₂ O ₃	Nd(OH) ₃	NdO ₂
DTA	-	76,4 (7)	133,4 (2)	-
TG	-	76,5 (4)	-	170,1 (3)
Amostra 01A	110,1 (0)	76,4 (4)	133,6 (3)	-
Amostra 02A	110,0 (1)	76,4 (4)	133,8 (8)	-
Amostra 03A	110,1 (1)	76,4 (9)	-	-
Amostra 04A	110,1 (0)	76,4 (4)	133,6 (1)	-
Amostra 05A	110,1 (5)	76,3 (6)	133,7 (1)	-
Amostra 06A	110,1 (0)	76,3 (4)	133,6 (6)	-

Tabela 22. Tamanho de cristalito para amostra submetida a DTA em presença de H₂.

FASE 1-Nd ₂ O ₃		FASE 2-Nd(OH) ₃	
hkl	(D) nm	hkl	(D) nm
010	43,23 (2)	010	27,43 (1)
002	43,49 (2)	100	27,43 (1)
011	43,59 (2)	110	27,97 (1)
012	44,76 (2)	011	28,03 (1)
110	45,84 (2)	101	28,03 (1)
013	46,97 (2)	020	28,25 (1)
020	47,38 (2)	200	28,25 (1)
112	47,74 (2)	111	28,61 (1)
021	47,88 (2)	021	28,91 (1)
		201	28,91 (1)
		120	29,16 (1)

Média de Nd₂O₃ = 45,65
Média de Nd(OH)₃ = 28,27

Tabela 23. Tamanho de cristalito para amostra submetida a TG em presença de H_2 .

FASE 1 - Nd_2O_3		FASE 2 - NdO_2	
hkl	(D) nm	hkl	(D) nm
010	48,65 (2)	022	9,73 (1)
002	47,90 (2)	113	10,08 (1)
011	47,75 (2)	222	10,21 (1)
112	45,64 (2)		
110	44,77 (2)		
013	44,20 (2)		
020	43,99 (2)		
112	43,93 (2)		
021	43,87 (2)		

Média de Nd_2O_3 = 45,63

Média de NdO_2 = 10,00

Tabela 24. Tamanho de cristalito para amostra 1 A submetida ao forno resistivo em presença de H₂.

FASE 1- NdOCl		FASE 2- Nd ₂ O ₃		FASE 3-Nd(OH) ₃	
hkl	(D) nm	hkl	(D) nm	hkl	(D) nm
011	50,20 (2)	010	53,33 (3)	010	18,74 (1)
002	50,25 (2)	002	49,49 (2)	100	18,74 (1)
110	50,79 (2)	011	48,27 (2)	110	19,11 (1)
111	51,13 (2)	012	43,10 (2)	011	19,15 (1)
012	51,19 (2)	110	42,56 (2)	101	19,15 (1)
003	51,97 (3)	013	44,02 (2)	020	19,30 (1)
112	52,21 (3)	020	44,79 (2)	200	19,30 (1)
020	52,85 (3)	112	45,77 (2)	111	19,55 (1)
013	53,05 (3)	021	46,11 (2)	021	19,76 (1)
021	53,24 (3)			201	19,76 (1)
113	54,22 (3)			120	19,93 (1)
121	54,24 (3)			210	19,93 (1)
022	54,50			002	20,35 (1)
004	54,81			030	20,39 (1)
122	55,78			300	20,39 (1)
014	56,12			211	20,44 (1)
				121	20,44 (1)
				012	20,58 (1)
				102	20,58 (1)
				031	20,93 (1)
				301	20,93 (1)
				112	21,09 (1)
				220	21,13 (1)
				022	21,36 (1)
				202	21,36 (1)
				130	21,40 (1)
				310	21,40 (1)

Média de NdOCl = 52,90

Média de Nd₂O₃ = 46,38

Média de Nd(OH)₃ = 20,02

Tabela 25. Tamanho de cristalito para amostra 2 A submetida ao forno resistivo em presença de H₂.

FASE 1- NdOCl		FASE 2- Nd ₂ O ₃		FASE 3-Nd(OH) ₃	
hkl	(D) nm	hkl	(D) nm	hkl	(D) nm
011	52,27 (3)	0,10	49,19 (2)	010	24,68
002	52,33 (3)	002	49,49 (2)	100	24,68
110	52,89 (3)	011	49,60 (2)	110	25,16
111	53,24 (3)	012	50,92 (2)	011	25,22
012	53,30 (3)	110	52,14 (3)	101	25,22
003	54,11 (3)	013	53,45 (3)	020	25,42
112	54,36 (3)	020	53,89 (3)	200	25,42
020	55,02 (3)	112	54,31 (3)	111	25,74
013	55,23 (3)	021	54,46 (3)	021	26,01
021	55,43 (3)			201	26,01
113	56,45 (3)			120	26,24
121	56,66 (3)			210	26,24
022	56,74 (3)			002	26,79
004	57,06 (3)			030	26,84
122	58,06 (3)			300	26,84
014	58,42 (3)			121	26,90
				211	26,90
				012	27,10
				102	27,10
				031	27,55
				301	27,55
				112	27,76
				220	27,82
				022	28,11
				202	28,11
				130	28,17
				310	28,17

Média de NdOCl = 55,10

Média de Nd₂O₃ = 52,00

Média de Nd(OH)₃ = 26,58

Tabela 26. Tamanho de cristalito para amostra 3 A submetida ao forno resistivo em presença de H₂.

FASE 1- NdOCl		FASE 2- Nd₂O₃	
hkl	(D) nm	hkl	(D) nm
011	56,26 (3)	010	55,32 (3)
002	55,62 (3)	002	53,97 (3)
110	52,27 (3)	011	53,44 (3)
111	50,84 (2)	012	50,37 (2)
012	50,62 (2)	110	48,66 (2)
003	48,17 (2)	013	47,68 (2)
112	47,65 (2)	020	47,38 (2)
020	46,33 (2)	112	47,29 (2)
013	46,06 (2)	021	47,20 (2)
021	45,78 (2)		
113	44,48 (2)		
121	44,24 (2)		
022	44,30 (2)		
004	43,95 (2)		
122	43,18 (2)		
014	42,88 (2)		

Média de NdOCl = 47,66

Média de Nd₂O₃ = 50,14

Tabela 27. Tamanho de cristalito para amostra 4 A submetida ao forno resistivo em presença de H₂.

FASE 1- NdOCl		FASE 2- Nd ₂ O ₃		FASE 3-Nd(OH) ₃	
hkl	(D) nm	hkl	(D) nm	hkl	(D) nm
011	54,19 (3)	010	55,32 (3)	010	17,98 (1)
002	54,25 (3)	002	54,30 (3)	100	17,98 (1)
110	54,83 (3)	011	54,09 (3)	110	18,33 (1)
111	55,19 (3)	012	51,78 (2)	011	18,37 (1)
012	55,26 (3)	110	50,75 (2)	101	18,37 (1)
003	56,09 (3)	013	49,88 (2)	020	18,52 (1)
112	56,35 (3)	020	49,78 (2)	200	18,52 (1)
020	57,03 (3)	112	49,67 (2)	111	18,76 (1)
013	57,25 (3)	021	49,56 (2)	021	18,96 (1)
021	57,46 (3)			201	18,96 (1)
113	58,51 (3)			120	19,12 (1)
121	58,73 (3)			210	19,12 (1)
022	58,81 (3)			002	19,53 (1)
004	59,15 (3)			030	19,55 (1)
122	60,19 (3)			300	19,55 (1)
014	60,55 (3)			211	19,60 (1)
				121	19,60 (1)
				012	19,76 (1)
				102	19,76 (1)
				031	20,07 (1)
				301	20,07 (1)
				112	20,24 (1)
				220	20,27 (1)
				022	20,49 (1)
				202	20,49 (1)
				310	20,52 (1)
				130	20,52 (1)

Média de NdOCl = 57,11

Média de Nd₂O₃ = 51,68

Média de Nd(OH)₃ = 19,37

Tabela 28. Tamanho de cristalito para amostra 5 A submetida ao forno resistivo em presença de H₂.

FASE 1- NdOCl		FASE 2- Nd₂O₃		FASE 3-Nd(OH)₃	
hkl	(D) nm	hkl	(D) nm	hkl	(D) nm
001	49,37 (2)	010	50,59 (2)	010	25,24 (1)
011	50,20 (2)	002	50,05 (2)	100	25,24 (1)
002	50,25 (2)	011	49,88 (2)	110	25,74 (1)
110	50,79 (2)	012	49,03 (2)	011	25,79 (1)
111	51,13 (2)	110	48,67 (2)	101	25,79 (1)
012	51,19 (2)	013	48,64 (2)	020	26,00 (1)
003	51,97 (3)	020	48,55 (2)	200	26,00 (1)
112	52,21 (3)	112	48,45 (2)	111	26,33 (1)
020	52,85 (3)	021	48,59 (2)	021	26,61 (1)
013	53,05 (3)			201	26,61 (1)
021	53,24 (3)			120	26,84 (1)
113	54,22 (3)			210	26,84 (1)
121	54,43 (3)			002	27,40 (1)
022	54,50 (3)			030	27,45 (1)
004	54,81 (3)			300	27,45 (1)
122	55,78 (3)			211	27,52 (1)
014	56,12 (3)			121	27,52 (1)
				012	27,72 (1)
				102	27,72 (1)
				031	28,18 (1)
				301	28,18 (1)
				112	28,40 (1)
				220	28,45 (1)
				022	28,75 (1)
				202	28,75 (1)
				130	28,82 (1)
				310	28,82 (1)

Média de NdOCl = 52,71

Média de Nd₂O₃ = 49,16

Média de Nd(OH)₃ = 27,2

Tabela 29. Tamanho de cristalito para amostra 6 A submetida ao forno resistivo em presença de H₂.

FASE 1- NdOCl		FASE 2- Nd ₂ O ₃		FASE 3-Nd(OH) ₃	
hkl	(D) nm	hkl	(D) nm	hkl	(D) nm
001	54,32 (3)	010	54,64 (3)	010	24,68 (1)
011	55,21 (3)	002	54,97 (3)	100	24,68 (1)
002	55,27 (3)	011	55,09 (3)	110	25,16 (1)
110	55,85 (3)	012	56,54 (3)	011	25,22 (1)
111	56,22 (3)	110	57,89 (3)	101	25,22 (1)
012	56,29 (3)	013	59,34 (3)	020	25,42 (1)
003	57,14 (3)	020	59,83 (3)	200	25,42 (1)
112	57,40 (3)	112	60,29 (3)	111	25,74 (1)
020	58,09 (3)	021	60,46 (3)	021	26,02 (1)
013	58,32 (3)			201	26,02 (1)
021	58,53 (3)			120	26,24 (1)
113	59,60 (3)			210	26,24 (1)
121	59,82 (3)			002	26,79 (1)
022	59,91 (3)			030	26,83 (1)
004	60,25 (3)			300	26,83 (1)
122	61,31 (3)			121	26,90 (1)
014	61,68 (3)			211	26,90 (1)
				012	27,11 (1)
				102	27,11 (1)
				031	27,55 (1)
				301	27,55 (1)
				112	27,77 (1)
				220	27,82 (1)
				022	28,12 (1)
				202	28,12 (1)
				130	28,17 (1)
				310	28,17 (1)

Média de NdOCl = 51,00

Média de Nd₂O₃ = 57,67

Média de Nd(OH)₃ = 26,60

5.11 - Raios-X – material tratado em forno resistivo em presença de H_2

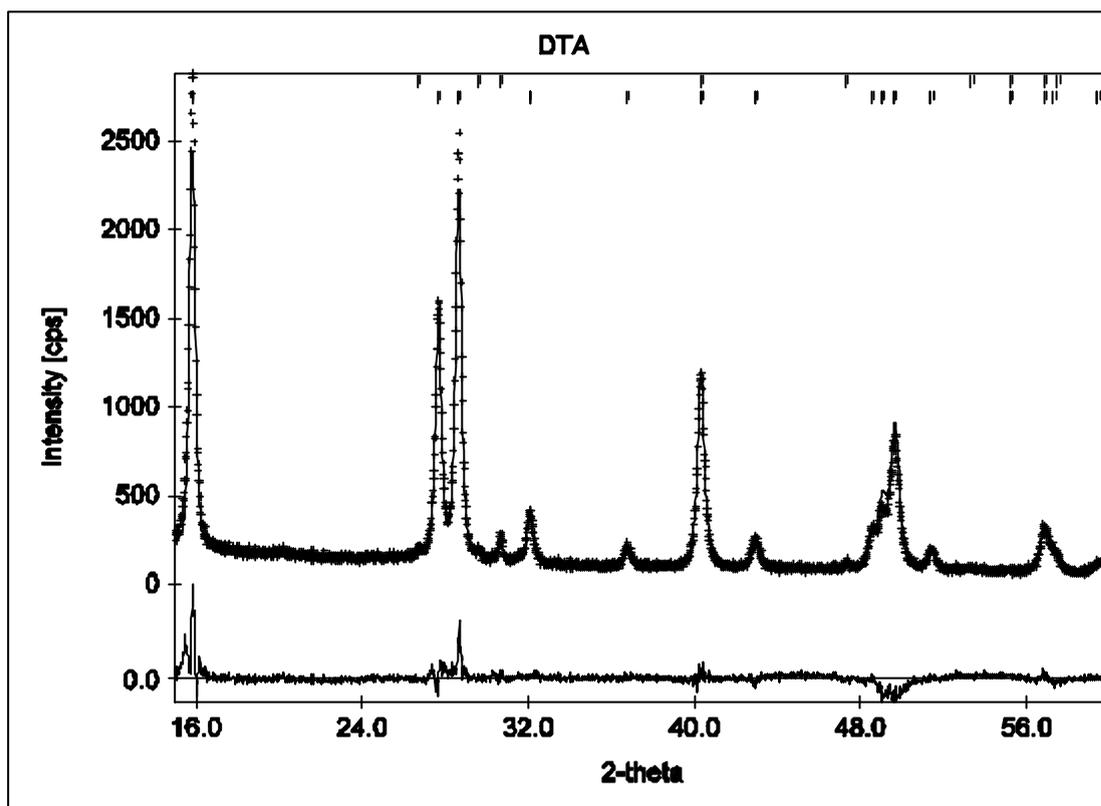


Figura 35. Padrão de Raios-x da amostra de didímio submetida à análise de DTA em presença de H_2 .

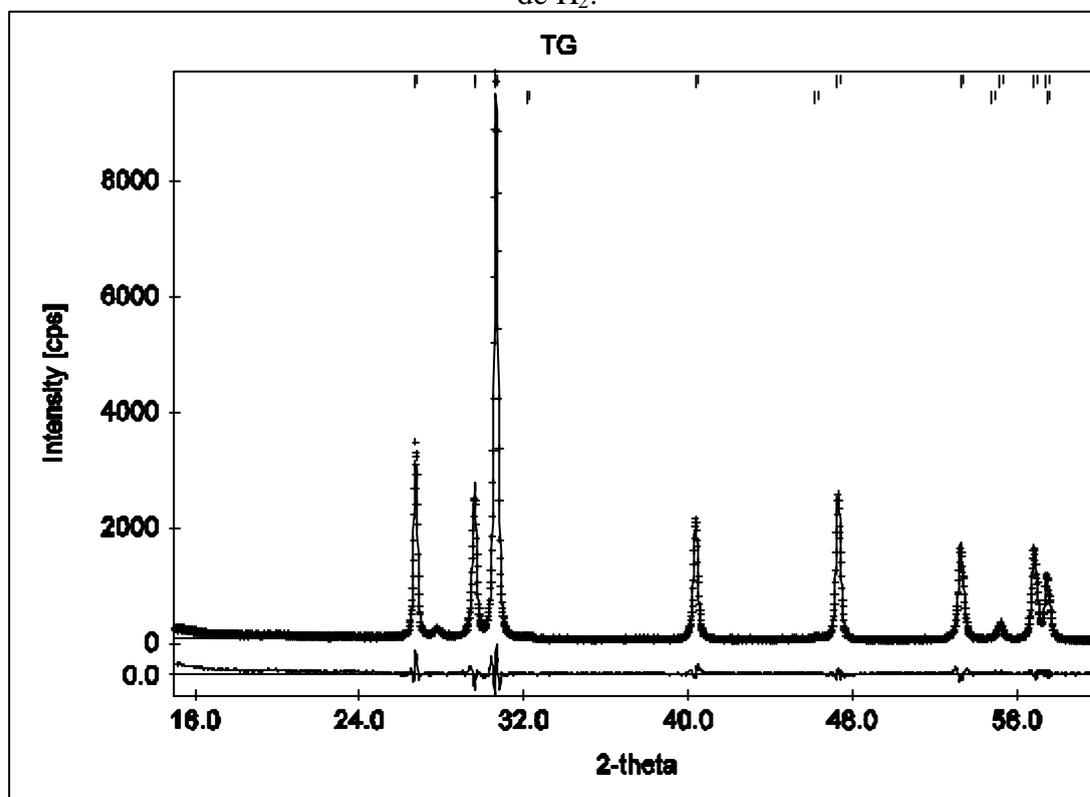


Figura 36. Padrão de Raios-x da amostra de didímio submetida à análise de TG em presença de H_2 .

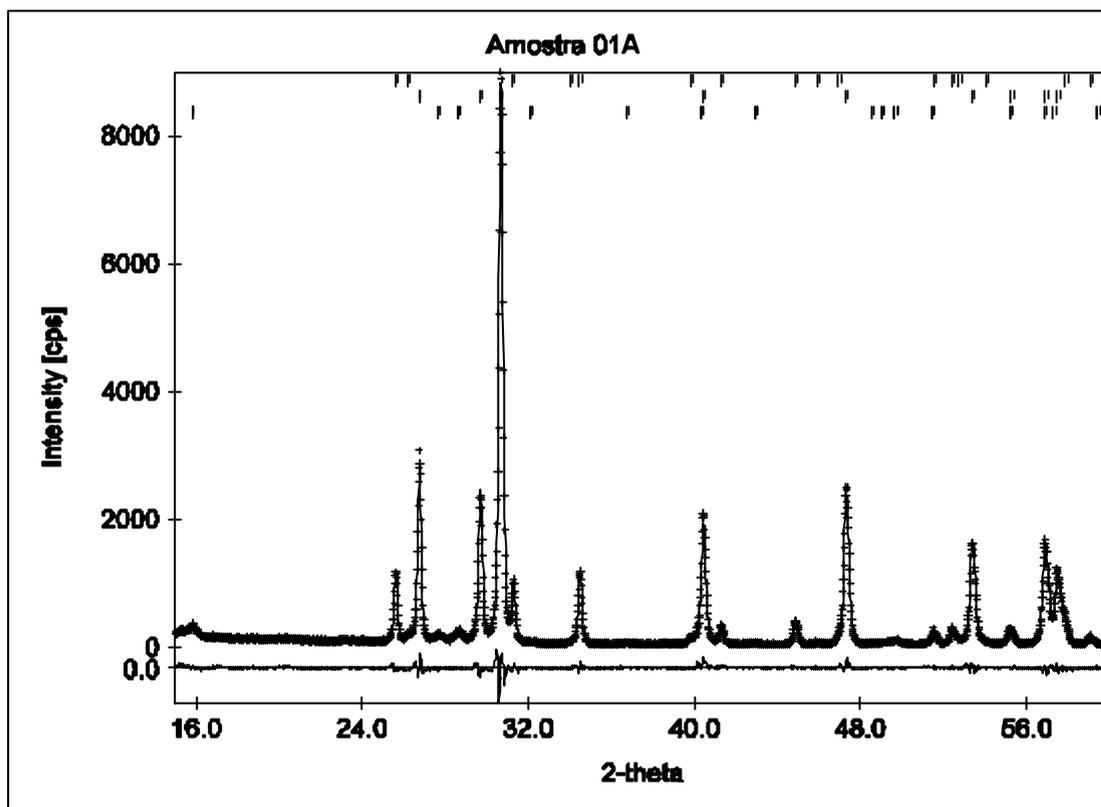


Figura 37. Padrão de Raios-x da amostra de didímio submetida a 990°C, 30 min.

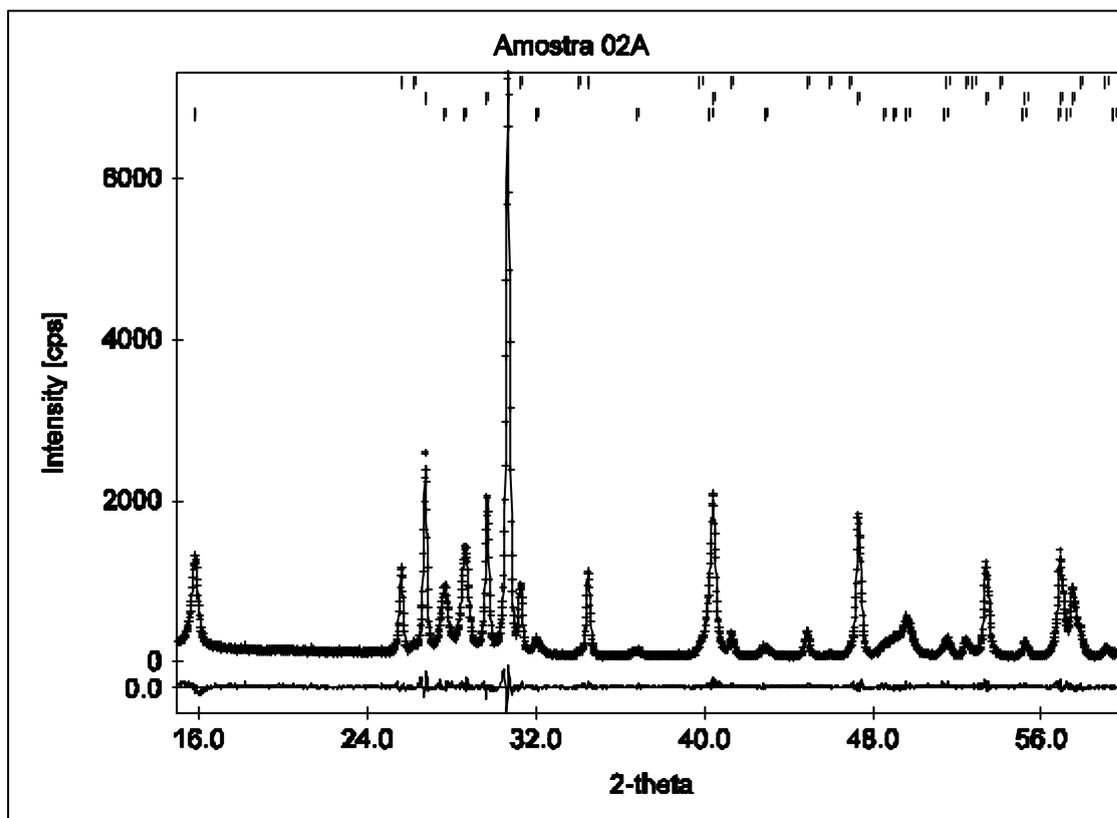


Figura 38. Padrão de Raios-x da amostra de didímio submetida a 990°C, 60 min.

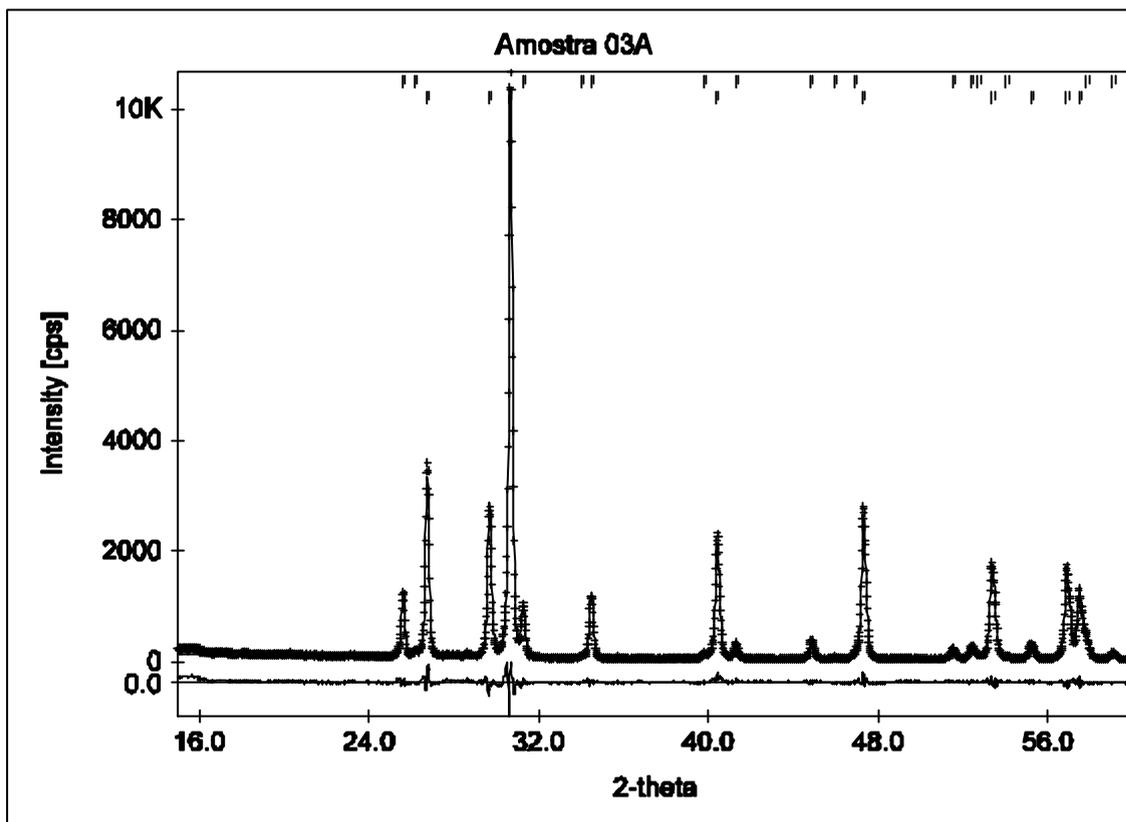


Figura 39. Padrão de Raios-x da amostra de didímio submetida a 1020°C, 30 min.

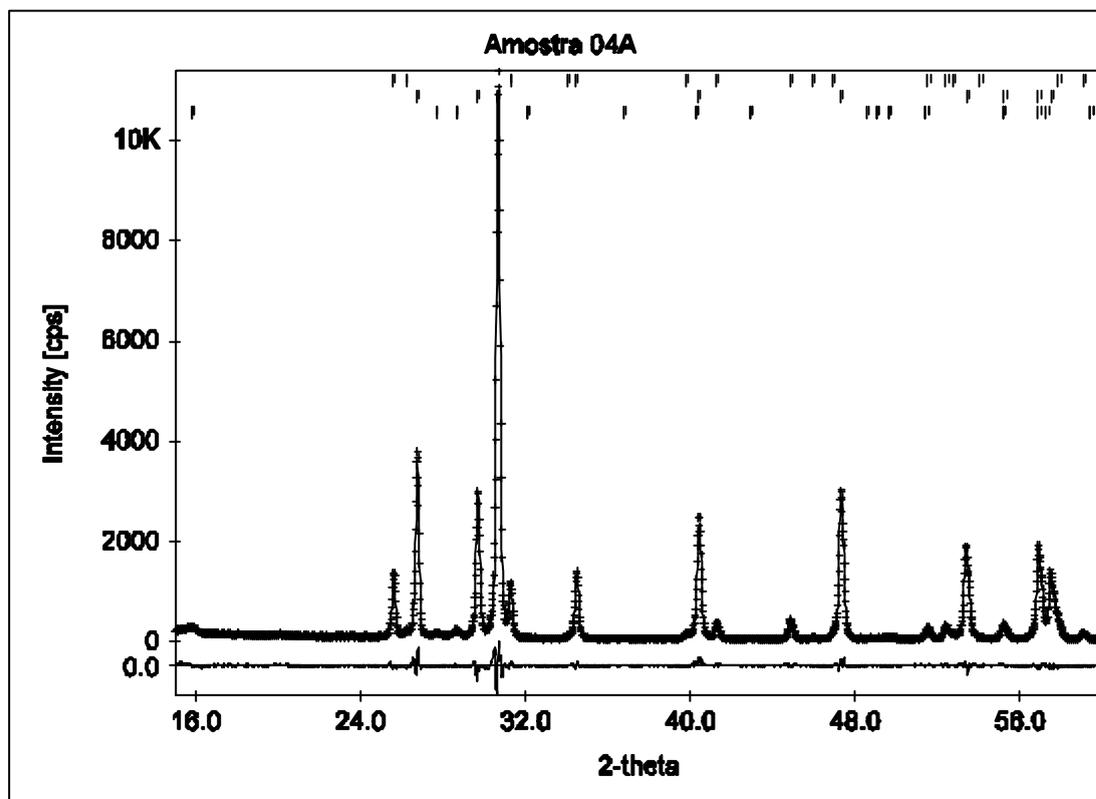


Figura 40. Padrão de Raios-x da amostra de didímio submetida a 1020°C, 60 min.

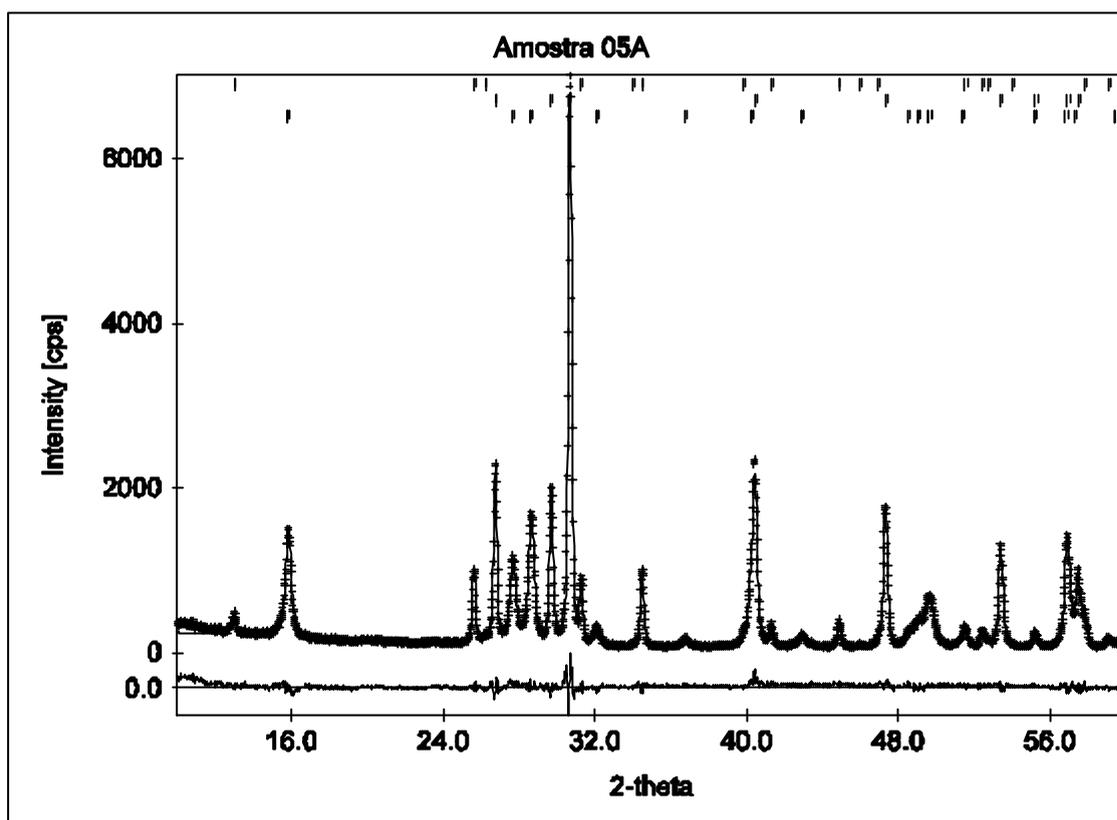


Figura 41. Padrão de Raios-x da amostra de didímio submetida a 1050°C, 30 min.

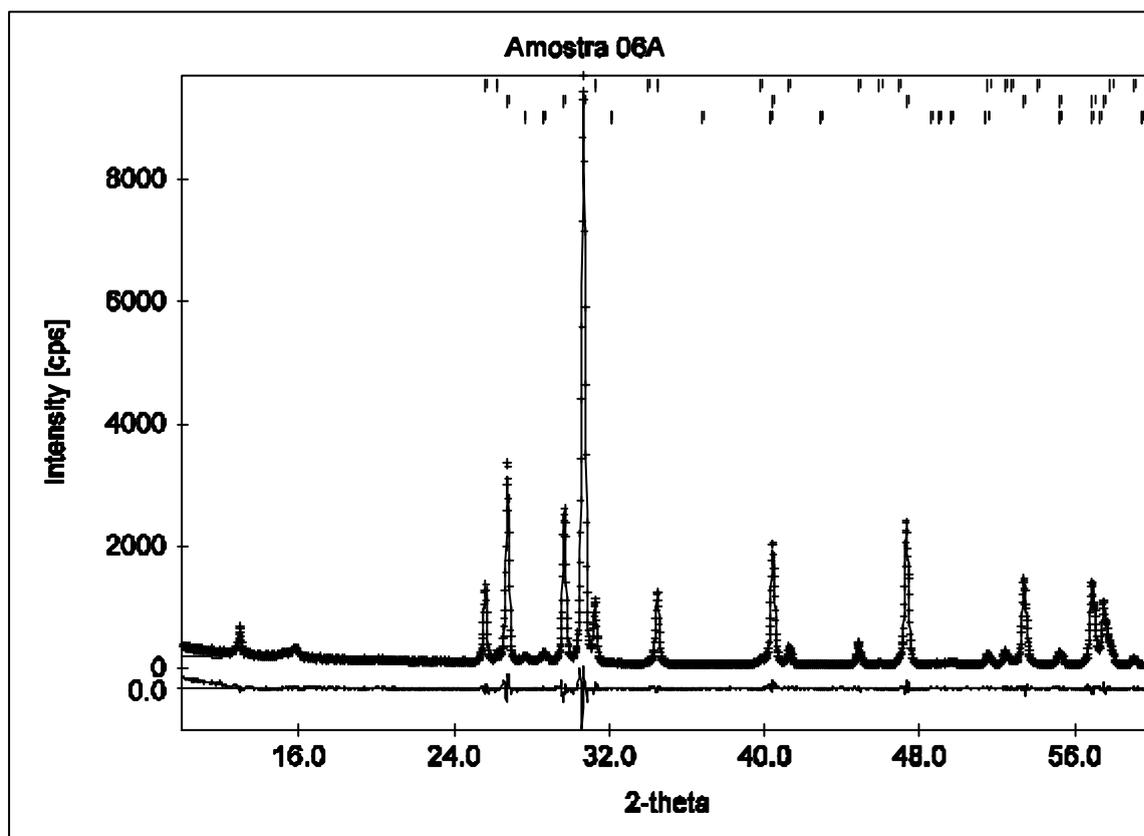


Figura 42. Padrão de Raios-x da amostra de didímio submetida a 1050°C, 60 min.

Capítulo 6: CONCLUSÕES

6. Conclusões

1. O uso do didímio, que provem do beneficiamento de minério de TR, nos dá a possibilidade de trabalhar com um material mais barato para fornecer à indústria de óxidos para fabricação de ligas metálicas. Hoje muitas indústrias ainda trabalham com elementos puros como matéria-prima para seus processos, quando o óxido é mais barato e de mais fácil produção.
2. A composição do didímio se confirma na maior parte das técnicas utilizadas.
3. Os experimentos nos permitem concluir que a temperatura e o tempo influenciam no tamanho de cristalito do óxido obtido nos ensaios de tratamento térmico por plasma.
4. Houve redução do tamanho de cristalito das amostras do didímio, atingindo valores médios da ordem de 31 nm, quando o material foi submetido a tratamento térmico em plasma, em atmosfera de hidrogênio.
5. As partículas de óxido obtidas através do tratamento térmico por plasma com tempo elevado e temperaturas a partir de 600°C se encontram na faixa de nanoestruturas, o que facilita bastante sua aplicação na área de materiais eletrônicos e ímãs permanentes. A necessidade do mercado está em materiais cada vez mais potentes e compactos.
6. O tratamento térmico de melhor resultado foi o plasma, que se mostrou mais eficiente que a fonte de aquecimento convencional (forno resistivo). A vantagem do Plasma se concentra principalmente no fato de ser uma técnica não poluente e de fácil uso e instalação. O processo via úmida hidrometalúrgico seguido de extração por solventes, visando o aproveitamento dos elementos Nd e Pr, é muito mais oneroso, necessita de inúmeras fases para obtenção de elementos TR, e enfrenta aspectos ambientais relacionados ao uso de solventes cancerígenos, sendo de difícil recuperação o solvente usado no processo de extração.
7. O didímio submetido a tratamento, tendo o plasma como fonte de aquecimento, a 700°C, apresentou mistura de fases correspondente aos compostos Nd_2O_3 e $\text{Nd}(\text{OH})_3$, conforme resultados dos espectros de difração de raios-X
8. A tabela a seguir apresenta as perdas de massa (%) de todos os ensaios realizados. Ela mostra que a maioria dos experimentos teve perda por volta de 30%.

Tipo de aquecimento	Atmosfera	Perda de massa (%)
Forno resistivo	Ar ambiente	28,29
Forno resistivo	Hidrogênio	28,24
Plasma	Hidrogênio	34,08
TG-DTA	Ar ambiente	45,95
TG-DTA	Hidrogênio	27,30

9. Pode-se sugerir para trabalhos futuros fazer experimentos com didímio em ambiente com plasma com temperaturas maiores que 700°C para se obter resultado final com maior percentual de óxido.

REFERÊNCIAS

ABRÃO, A. *Química e tecnologia das terras-raras*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, p.22-23, 1994.

ALVES, C. *Nitreção a plasma*. 2000. 126f. Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas e da Terra - CCET, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN. Natal-RN, Brasil.

CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear. Disponível em:

http://www.cnpq.br/gpesq2/gareal/apg106/reg_se/uf_sp/i_cnen/g_4496/gp4496.htm

Acesso em: 17 Junho 2004.

Departamento de Prospeção de Minérios metálicos. Projectos em curso. Instituto Geológico e Mineiro. Portugal. Disponível em:

<http://www.igm.pt/departam/metalicos/projectos/monfortinho.htm> . Acesso em: 04 Abril

2004.

DTA (Análise Térmica Diferencial) <http://www.materiais.ufsc.br/~atermicas/dta.htm>

Acesso em: 24 abril 2005.

Espectrometria de Absorção Atômica. USP.

http://www.iqsc.usp.br/iqsc/ensino/graduacao/disc_online/bacharel/ana_inst_i/absorcao_atmica_chama.pdf Acesso em: 29 dezembro 2003

FALCONNET, P. Rare Earth applications – Past and Future. *Rare Metals 90*, v. B3-04, p.419-422, 1990.

FERREIRA, Adauto. Descoberta acidental: RAIOS X

<http://inforum.insite.com.br/teoriaquantica/418091.html> . Acesso em: 20 outubro 2003.

GUILHERME, E.G., PASCHOAL, J.O.A. Estudo do processo de obtenção da liga magnética $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ por redução-difusão (R/D) calciotérmica. *ABM ANNUAL CONGRESS*, 47, v.2, p. 219-233, 1992.

- HABASHI, F. The Rare earth metals and their position in the periodic table. *Rare Metals* 90, v. A2-01, p.47-52, 1990.
- JURCZYK, M. Magnetic and crystallographic properties of substituted DIDYMIUM₂Fe_{12-x}T_xCo₂B compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 73, p. 367-371, 1998.
- JURCZYK, M. Effect of substitution of Al and Mo on the magnetic properties of R₂Fe_{12-x}T_xCo₂B (R=synthetic mischmetal, didymium and neodymium). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 73, p. 199-204, 1998.
- LIN, J. et al. Synthesis of Nd₂Fe₁₇ by reduction-diffusion process. *Journal of Alloys and Compounds*, v.238, p. 113-115, 1996.
- LIU, T.Y. et al. Effect of NdF₃ and NdCl₃ substitution for Nd₂O₃ on the reduction-diffusion process of Nd-Fe-B powders. *Journal Appl. Physics*, v. 70, n^o. 10, 1991.
- LOUREIRO, F.E.V.L. *Terras-raras no Brasil – Depósitos, recursos identificados, reservas*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
- LU, D.; HORNG, J. S.; HOH, Y. C. The separation of Neodymium by quaternary amine from Didymium nitrate solution. *Journal of the Less-Common Metals*, v.149, p.219-224, 1989.
- MANNHEIMER, W. A. A evolução da Microscopia no Século XX. *Matéria/97*. Montevideo, Outubro 1997. Disponível em: http://www.coppe.ufrj.br/~notimat/materia/Vol2N2/artigo1/micxx_0.htm . Acesso em: 23 Fevereiro 2004.
- MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C. Terras Raras: aplicações industriais e biológicas. *Quím. Nova*. V. 28, n^o. 1, p.111-117, 2005.

MIRANDA, P. E. V. de , BARTHEM, V. T. *Novos ímãs Permanentes de Alta Coercividade*. Apresentação do Laboratório de Hidrogênio - COPPE – UFRJ Pós-graduação e pesquisa de Engenharia. COPPE – Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia – UFRJ. Disponível em: <http://www.coppe.ufrj.br/pesquisa/imagem/mostra7.jpg> Acesso em: 09 Junho 2003.

MISSEL, F. P. et al. Caracterização de ímãs sinterizados de Nd-Dy-Fe-B. *Metalurgia-ABM*, v.45, p.122-125, 1989.

OKADA, M. et al. Didymium-Fe-B sintered permanent magnets. *J. Appl. Phys.*, v.57, n.1, p.4146-4148, 1995.

PAIK, C. R. et al. Improvement of coercive force in Fe-Ce.Didymium-B powder prepared by conventional powder techniques. *IEEE Transactions on Magnets*, v.23, nº. 5, p.2512-2514, 1997.

PANDITA, S. et al. Dielectric characteristics of gel grown mixed rare earth (didymium) heptamolybdate crystals. *Materials Science and Engineering*. v. B87, p. 122-129, 2001.

QI, B.G.; HINO, M.; YAZAWA, A.. Experimental Study on the Reduction-Diffusion Process to produce Fe-Nd, Fe-Sm, Co-Nd and Co-Sm alloys. *Materials Transactions*, v.31, nº.6, p. 463, 1990.

Raios-X. <http://www.on.br/glossario/alfabeto/r/r.html#radiacaoeletromagnetica>
Acesso em: 25 dezembro 2005.

REZENDE, S. M. *Magnetismo e Materiais Magnéticos no Brasil* (Texto revisto em relação ao publicado no Boletim da SBF, N° 3, Setembro/1998). Disponível em: http://www.if.ufrgs.br/pes/lam/Brasil/S_Rezende.html . Acesso em: 01 Junho 2003.

SARAVIA, D.C.; HAMAGUCHI, H.; ONO, L.K. Reprodução do Experimento de Raios-x: Difração, Emissão, Fluorescência e Absorção. Disponível em: <http://socrates.if.usp.br/~lkono/grad/fnc313/raios-x.doc> Acesso em: 01 agosto 2004.

SANUKI, S. et al. Precipitation stripping of Nd (III) carbonate from Nd (III) – loaded D2EHPA with NH_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ solution. *Hidrometallurgy*, v.57, p. 253-261, 2000.

SILVA, M. B. F. da. *Terras Raras*. DNPM/SEDE, 2001. Disponível em:
http://www.dnpm.gov.br/dnpm_legis/suma2000/TERRAS%20RARAS.doc. Acesso em:
01 Setembro 2004.

SUBBARAO, E.C. et al. *Experiências de Ciência dos Materiais*. Editora Edgard Blücher, 1973.

SUN, G. et al. The synthesis of Nd-Fe-B by reduction-diffusion and its magnetic properties. *Journal Appl. Physics*, v.64, nº. 10, p. 5519, 1988.

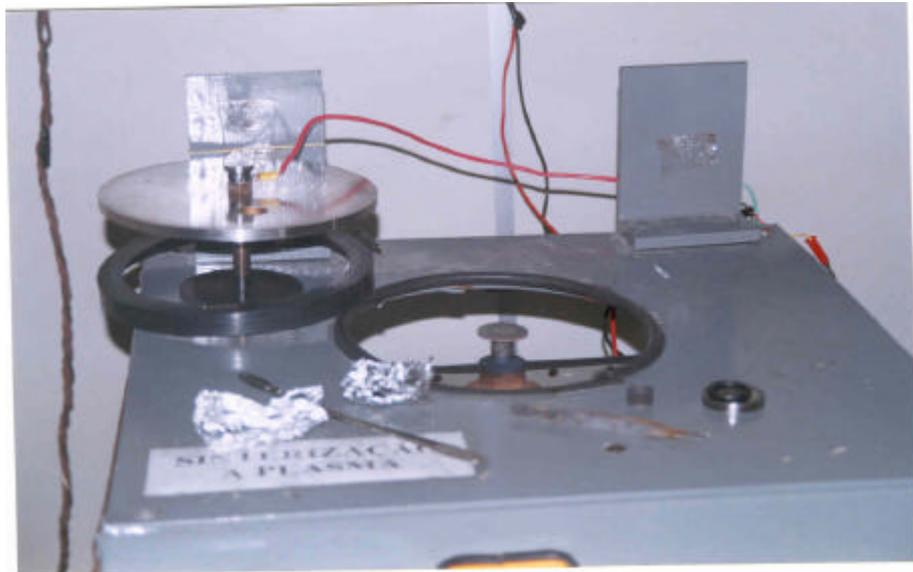
TG (Análise Termogravimétrica) <http://www.materiais.ufsc.br/~atermicas/tg.htm>
Acesso em: 24 abril 2005.

VIEIRA, E. V.; LINS, F.A.F. Concentração de minérios de terras-raras: uma revisão. *CETEM / CNPq*, v.73, p.03, 1997.

ANEXOS



Anexo 1. Preparo para o tratamento térmico por plasma



Anexo 2. Vista da bancada do aparato do tratamento térmico por plasma



Anexo 3. Vista da Câmara utilizada para o tratamento térmico por plasma



Anexo 4. Vista da bancada de preparação para ensaios Absorção Atômica e Plasma



Anexo 5. Vista da câmara de redução com medidor de corrente elétrica em foco



Anexo 6. Vista da fonte para realização ensaios com Plasma



Anexo 7. Vista frontal do equipamento usado no tratamento térmico por Plasma



Anexo 8. Vista frontal da fonte de alta tensão para ensaios com o Plasma

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)