UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

CINÉTICA DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DO $La_2(WO_4)_3$ POR TÉCNICAS *IN SITU*

ELIEZER COSTA SILVA

MANAUS - AM
2021

ELIEZER COSTA SILVA

CINÉTICA DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DO $La_2(WO_4)_3$ POR TÉCNICAS *IN SITU*

ORIENTAÇÃO: Profa. Dra. IÇAMIRA COSTA NOGUEIRA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Linha de Pesquisa: Materiais Nanoestruturados

Área de concentração: Cerâmica Avançada

MANAUS - AM
2021

Ficha Catalográfica

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

S586c

Silva, Eliezer Costa
Cinética do processo de cristalização do $La_2(WO_4)_3$ por técnicas in situ / Eliezer Costa Silva. 2021.
77 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Içamira Costa Nogueira
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Cinética de cristalização. 2. DRX in situ. 3. Teoria JMAK. 4. $La_2(WO_4)_3$. I. Nogueira, Içamira Costa. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título.

ELIEZER COSTA SILVA

CINÉTICA DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DO $La_2(WO_4)_3$ POR TÉCNICAS *IN SITU*

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

Aprovado em 24 de fevereiro de 2021**.**

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Içamira Costa Nogueira (Orientadora e Presidente)
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)

Prof. Dr. Edson Roberto Leite
Laboratório Nacional de Nanotecnologia – CNPEM (Membro Externo)

Profa. Dra. Gleice Lorena Gonçalves Botelho
Universidade Federal de Tocantins – UFT (Membro Externo)

A Deus, por mais uma vitória sob sua proteção.

A minha família, Menaide, Elias, Maria de Nazaré, Eliézio, Eloyza, Elizângela, Iolanda, Toinho, Thainá, Thaís, João Elias e Murilo.

E a todos que me ajudaram, apoiaram e incentivaram.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por saber que nEle posso confiar e esperar.

Agradeço imensamente a minha família, por toda ajuda e suporte.

A minha querida orientadora e amiga Profa. Dra. Içamira Costa Nogueira, por todo ensinamento repassado durante a orientação dos 4 projetos até aqui desenvolvidos.

Ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite pela valorosa contribuição no desenvolvimento deste projeto.

Aos integrantes do Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Nanoscopia – LSNN, Vinícius, Antônio, Rodrigo e Ananias.

Aos amigos, colegas e professores (as) do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Agradeço ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais - CNPEM, em especial a equipe do Laboratório Nacional de Nanomateriais - LNNano pelo suporte nas realizações de análises.

E por fim, agradeço aos demais laboratórios e parceiros que colaboraram para a concretização deste projeto de pesquisa.

Que teu coração deposite toda a sua confiança no Senhor! Não te firmes em tua própria sabedoria! Sejam quais forem os teus caminhos, pensa nEle, e Ele aplainará tuas sendas. Não sejas sábio aos teus próprios olhos, teme ao Senhor e afasta-te do mal. Isto será saúde para teu corpo e refrigério para teus ossos.

Provérbios 3:5-8

RESUMO

Compreender os fenômenos cinéticos envolvidos no processo de cristalização é imprescindível na aquisição de materiais cristalinos com propriedades, tamanhos e formas controladas. Este estudo, busca compreender a cinética do processo de cristalização de nanopartículas de tungstato de lantânio $La_2(WO_4)_3$ induzida por aquecimento *in situ* em Difração de Raios X (DRX). As nanopartículas amorfas de $La_2(WO_4)_3$ foram preparadas pelo método químico de precipitação direta. Como característica do método de síntese, aglomerados de nanopartículas com tamanho médio de 20 nm foram observados. O comportamento térmico das nanopartículas amorfas indicou um pico exotérmico referente a transformação de fase (cristalização) em 590 °C. Os tratamentos térmicos realizados em 550 e 600 °C por 2 horas evidenciaram que a 550 °C por 2 horas as nanopartículas não apresentaram ordenamento a longo alcance, como esperado pela análise térmica. A amostra tradada na temperatura de 600 °C por 2 horas apresentou picos de difração referente a fase cristalina do $La_2(WO_4)_3$, e o refinamento pelo método Rietveld confirmou que o sistema é monofásico, com estrutura monoclínica e grupo espacial C2/c. As micrografias das nanopartículas tratadas a 600 °C por 2 horas apresentaram aglomerados de nanopartículas com formato e tamanho médio iguais ao da fase amorfa. Os aspectos vibracionais por espectroscopia Raman mostraram modos vibracionais ativos referentes a geometria tetraédrica WO_4 e à modos externos. As curvas logarítmicas das frações cristalizadas em função do tempo dos difratogramas isotérmicos obtidos a 570, 575, 580 e 585 °C exibiram duas regiões lineares, que por intermédio da equação da teoria JMAK apresentaram valores do expoente de Avrami iguais a 1,72 e 0,52, evidenciando dois mecanismos principais na cinética de cristalização das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$, nucleação e difusão. A energia de ativação das regiões lineares 1 e 2 foram 270,91 e 100,15 KJ/mol, respectivamente, demostrando a necessidade de altas temperaturas para início do processo de cristalização das nanopartículas $La_2(WO_4)_3$. A evolução do tamanho médio dos cristalitos em função do tempo de experimento das nanopartículas de tungstato de lantânio a 585 °C exibiu comportamento cinético diferente nas duas regiões lineares.

Palavras chave: Cinética de cristalização, DRX *in situ*, Teoria JMAK, $La_2(WO_4)_3$.

ABSTRACT

Understanding the kinetic phenomena involved in the crystallization process is essential in the acquisition of crystalline materials with controlled properties, sizes and shapes. This study comprises the kinetics of the crystallization process of lanthanum tungstate nanoparticles $La_2(WO_4)_3$ induced by in situ heating in X-Ray Diffraction (XRD). The amorphous $La_2(WO_4)_3$ nanoparticles were prepared by the basic method of direct exclusion. As a characteristic of the synthesis method, clusters of nanoparticles with an average size of 20 nm were observed. The thermal behavior of the amorphous nanoparticles indicated an exothermic peak referring to the phase transformation (crystallization) at 590 °C. The thermal agreements carried out at 550 and 600 °C for 2 hours showed that at 550 °C for 2 hours as non-ordering nanoparticles at long range, as expected by thermal analysis. The sample translated at 600 °C for 2 hours presented diffraction peaks referring to the crystalline phase of $La_2(WO_4)_3$, and the refinement by the Rietveld method confirmed that the system is monophasic, with monoclinic structure, C2/c spatial group. Heat treatments carried out up to 900 °C to the monoclinic phase of $La_2(WO_4)_3$ are stable. The micrographs of the nanoparticles treated at 600 °C for 2 hours clusters of nanoparticles with an average shape and size equal to that of the amorphous phase. The vibrational aspects by Raman spectroscopy active vibrational modes referring to WO_4 tetrahedron geometry and external modes. The logarithmic curves of the crystallized fractions as a function of the time of the isothermal diffractograms obtain at 570, 575, 580 and 585 °C exhibited two linear regions, which through the equation of the JMAK theory students values of the exponent of Avrami equal to 1,72 and 0,52, showing two main mechanisms in the crystallization kinetics of $La_2(WO_4)_3$ nanoparticles, nucleation and diffusion. The activation energy of linear regions 1 and 2 were 270,91 and 100,15 KJ/mol, respectively, demonstrating the need for high configurations to start the crystallization process of crystalline $La_2(WO_4)_3$ nanoparticles. The size evolution average of the crystallites as a function of the experiment time of the lanthanum nanoparticles at 585 °C exhibited different kinetic behavior in the two linear regions.

Keywords: Crystallization kinetics, XRD in situ, Kinetics, JMAK Theory, $La_2(WO_4)_3$.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagrama esquemático de estados da água 19

Figura 2.2 – Representação das variações das propriedades termodinâmicas na Tt (temperatura de transição) em transições de primeira ordem 21

Figura 2.3 – Representação gráfica do potencial de Gibbs vs volume 22

Figura 2.4 – Representação das variações das propriedades termodinâmicas na Tt (temperatura de transição) em transições de segunda ordem 23

Figura 2.5 – Representação da densidade entre fases como parâmetro de ordem 24

Figura 2.6 – Reagentes e produtos em função do tempo de reação 25

Figura 2.7 – Energia de ativação em uma reação química 26

Figura 2.8 – Equação de Arrhenius 27

Figura 2.9 – Classificação das transformações de fase heterogêneas 28

Figura 2.10 – Etapas do processo de nucleação e crescimento 30

Figura 2.11 – Energia livre volumétrica e interfacial na etapa de nucleação 32

Figura 2.12 – Nucleação homogênea (a), variação de ΔG_T em função do raio do núcleo em nucleação homogênea (b), nucleação heterogênea em superfície de impureza (c) e comportamento de ΔG^* no processo de nucleação homogênea e heterogênea 33

Figura 2.13 – Taxa de nucleação não constante a) núcleos distribuídos aleatoriamente e b) crescimento isotrópico dos núcleos 37

Figura 2.14 – Impedimento/interferência entre os núcleos em crescimento com saturação de sitio 38

Figura 2.15 – Interferência em difração de raios X, a) construtiva e b) destrutiva 40

Figura 2.16 – Ilustração da instrumentação e resultado da difração de raios X 41

Figura 2.17 – Funcionamento da difração de raios X em elevada temperatura 42

Figura 2.18 – Principais componentes de uma câmara de aquecimento de DRX em alta temperatura 43

Figura 2.19 – Vista interior de uma câmara de aquecimento 43

Figura 5.1 – Difratograma das nanopartículas de tungstato de lantânio pós-síntese 51

Figura 5.2 – Micrografias de transmissão das nanopartículas pós-síntese 52

Figura 5.3 – TG/DSC das nanopartículas pós-síntese 52

Figura 5.4 – Difratogramas das nanopartículas após tratamento térmico a 550 e 600 °C por 2 horas 53

Figura 5.5 – Micrografias das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ com tratamento térmico a 600 °C por 2 horas, a) MEV e b) MET 54

Figura 5.6 – Refinamento estrutural pelo método Rietveld das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ com tratamento térmico a 600 °C por 2 horas 55

Figura 5.7 – Representação da célula unitária do $La_2(WO_4)_3$ 56

Figura 5.8 – Espectros vibracionais Rama da amostra tratada a 600 °C por 2 horas 58

Figura 5.9 – Difratogramas *in situ* das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ realizado entre 500 e 600 °C 59

Figura 5.10 – Cálculo das frações cristalizada dos difratogramas isotérmicos em função do tempo 60

Figura 5.11 – Difratogramas isotérmicos *in situ* realizadas nas temperaturas de 570 e 575 °C 61

Figura 5.12 – Difratogramas isotérmicos *in situ* realizadas nas temperaturas de 580 e 585 °C 62

Figura 5.13 – Frações cristalizadas em função do tempo para os difratogramas isotérmicos *in situ*. 63

Figura 5.14 – Curvas logarítmicas das frações cristalizadas em função do tempo 64

Figura 5.15 – Linearização das regiões lineares observas nas curvas logarítmicas, a) região linear 1 e b) região linear 2 65

Figura 5.16 – Linearização da equação de Arrhenius para cálculo de E_a e Ln k_0 para as duas regiões lineares das curvas logarítmicas 66

Figura 5.17 – Tamanho médio dos cristalitos em função do tempo de tratamento térmico em 585 °C 68

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Valores do expoente de Avrami relacionado com o mecanismo de cristalização 39

Tabela 4.1 – Reagentes utilizados na obtenção das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ 47

Tabela 5.1 – Parâmetros de rede, volume da célula e índices de qualidade, obtidos após refinamento 56

Tabela 5.2 – Modos vibracionais das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ ativos na espectroscopia Raman 58

Tabela 5.3 – Percentual de cristalinidade dos difratogramas *in situ* das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ 60

Tabela 5.4 – Dados da linearização das regiões lineares das curvas logarítmicas 65

Tabela 5.5 – Resultados da linearização da equação de Arrhenius 67

LISTA DE SIGLAS E ABREVIAÇÕES

Θ – Ângulo de difração

Å – Angstrom

α – Velocidade média de reação

γ – Energia interfacial

α, β e Υ – Ângulos internos da célula unitária

e^- – Elétron

λ – Comprimento de onda

° – Graus

°C – Graus Celsius

A – Fator de frequência

C – Concentração da fase inicial

CNPEM – Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

Cp – Capacidade calorífica

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DRX – Difração de Raios X

DTA – Calorimetria Térmica Diferencial

E_a – Energia de ativação

FT – Faculdade de Tecnologia

FWHM – Largura à Meia Altura

G – Entalpia de Gibbs

H – Entalpia

ICE – Instituto de Ciências Exatas

ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

JMAK - Johnson e Mehl, Avrami e Kolmogorov

Y_{obs} – Intensidade experimental

Y_{calc} – Intensidade teórica

Y_{obs} - Y_{calc} – Resíduo

k – Constante da taxa de reação

LIEC – Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica

LNNano – Laboratório Nacional de Nanotecnologia

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

N – Número de partículas

N_c – Taxa de nucleação

N_0 – Quantidade de embriões de tamanho crítico

n – Expoente de Avrami

nm – Nanômetro

P – Pressão

PCM – Materiais de mudança de fase

Q – Calor trocado com o meio

R – Constante universal dos gases

R^2 – Constante de determinação linear

S – Entropia

T – Temperatura

t – Tempo

TCN – Teoria Clássica da Nucleação

TG – Termogravimetria

U – Energia interna do sistema

u. a. – Unidade Arbitrária

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

V – Volume

v – Velocidade de reação

SUMÁRIO

RESUMO VIII
ABSTRACT IX
LISTA DE FIGURAS X
LISTA DE TABELAS XII
LISTA DE SIGLAS E ABREVIAÇÕES XIII
1. INTRODUÇÃO 17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 19
2.1. Transformações de fases 19
2.1.1. Transformações de fases de primeira ordem 21
2.1.2. Transformações de fases de segunda ordem 23
2.2. Cinética 24
2.3. Transformações de fases no estado sólido - cristalização 27
2.3.1. Nucleação 31
2.3.1.1. Nucleação homogênea 31
2.3.1.2. Nucleação heterogênea 33
2.3.2. Crescimento e equações da cinética de cristalização 35
2.4. Difração de Raios X *in situ* 40
2.5. Tungstato de Lantânio e aplicações tecnológicas 44
3. OBJETIVOS 46
3.1. Geral 46
3.2. Específicos 46
4. MATERIAIS E MÉTODOS 47
4.1. Síntese das nanopartículas do $La_2(WO_4)_3$ 47
4.2. Caracterizações das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ 48
4.2.1. Análise térmica (TG/DSC) 48
4.2.2. Tratamento térmico das nanopartículas 48
4.2.3. Difração de Raio X *ex situ* 48
4.2.4. Refinamento pelo método de Rietveld 48
4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 49
4.2.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão *ex situ* (MET) 49
4.2.7. Cálculo do tamanho médio dos cristalitos pela equação de Scherrer 49
4.2.8. Espectroscopia Raman (FT-Raman) 50

4.2.9. Difração de Raio X *in situ* 50
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 51
5.1. Obtenção das nanopartículas de Tungstato de Lantânio 51
5.2. Análise estrutural e morfológica do $La_2(WO_4)_3$ após tratamento térmico 53
5.3. Aspectos vibracionais das nanoparículas de $La_2(WO_4)_3$ 57
5.4. Cinética de cristalização do $La_2(WO_4)_3$ por DRX *in situ* 58
6. CONCLUSÃO 69
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 71

1. INTRODUÇÃO

O processo de cristalização ocorre quando átomos, íons ou moléculas de uma fase com baixa ordem estrutural como soluções, líquidos (fundidos), gases ou sólidos se organizam tridimensionalmente a longo alcance com ângulos e distâncias de ligações químicas bem definidos formando cristais com propriedades físico-química substancialmente diferente dos materiais amorfos. A cristalização é um evento que acontece espontaneamente na natureza, porém, é um processo muito difundido e de alta importância no setor industrial.

Toda indústria que produz, separa, purifica ou recupera miligramas ou toneladas de materiais sólidos, utiliza em alguma etapa do processo químico produtivo a cristalização como mecanismo de separação principal ou engenharia de produto final[1, 2]. Compreender as condições e parâmetros operacionais que influenciam diretamente as características finais dos materiais cristalinos seja na escala laboratorial ou industrial nem sempre é tarefa fácil.

Porém, os adventos tecnológicos que possibilitam manipular e caracterizar nanoestruturas em tempo real, exibem enorme importância no cenário científico atual, sobretudo no estudo dos parâmetros cinéticos do processo de cristalização. A microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X *in situ* são importantes ferramentas para analisar em escala local, as mudanças estruturais envolvidas no processo de cristalização de materiais com aplicações tecnológicas como: filmes finos, materiais com memória de forma, sensores de gás, semicondutores fotocatalíticos, filmes poliméricos ultrafinos, baterias recarregáveis, etc. [3-8].

Dentre os materiais utilizados em aplicações tecnológicas atualmente, os que apresentam na sua composição elementos químicos do grupo dos metais de terras raras têm sido escopo de inúmeras pesquisas científicas. Mediante a isto, com intuito de contribuir para o desenvolvimento técnico científico, neste estudo, os parâmetros cinéticos das nanopartículas de um material da família dos tungstatos de metais terras raras o $La_2(WO_4)_3$ serão modelados analiticamente através dos dados experimentais obtidos por técnica *in situ* utilizando a equação da teoria de Johnson e Mehl, Avrami e Kolmogorov (JMAK). O método de síntese de precipitação química direta será utilizado para obter as nanopartículas amorfas. O comportamento térmico e temperatura de cristalização das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ serão analisados por Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial (TG/DSC). A caracterização estrutural das

nanopartículas por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia Raman serão realizados por técnicas *ex situ*, assim como os aspectos morfológicos das nanopartículas de tungstato de lantânio por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Os dados experimentais *in situ* para determinação dos parâmetros cinéticos serão obtidos por DRX.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Transformações de fases

A solidificação de um lingote de alumínio, a fusão de cristalitos em materiais poliméricos, a ebulição da água e a desnaturação de proteínas, são exemplos de transformação de fases. Essas transformações iniciam com o surgimento de pequenos aglomerados de partículas de uma nova fase, que crescem até a transformação de fases ser concluída. Este processo é conhecido como nucleação e crescimento.

Os três estados da matéria diferem entre si nas propriedades ópticas, elétricas, capacidade calorífica, densidade, etc. Quando um material em um dos três estados da matéria é submetido a condições específicas como altas pressões ou elevadas temperaturas, ocorre maior interações entre seus átomos, moléculas ou partículas originando novas formas de arranjos espaciais desses elementos com propriedades diferentes, constituindo transformação de fases ou mudança de estado. A implicação mais espetacular das interações das partículas em um sistema é o surgimento de novas fases tais como supercondutora, magnética, superfluidez, ferroelétrica, dentre outras [9-11].

Em um sistema de partículas interativas é mais conveniente descrever o comportamento coletivo, através de um parâmetro macroscópico que varie lentamente. Por exemplo, esperamos encontrar a água em uma fase que apresente menor energia livre possível, dependendo do parâmetro macroscópico – temperatura (T) [12, 13]. O diagrama de estados da água (Fig. 2.1), apresenta regiões separadas por linhas de coexistência que separam os estados.

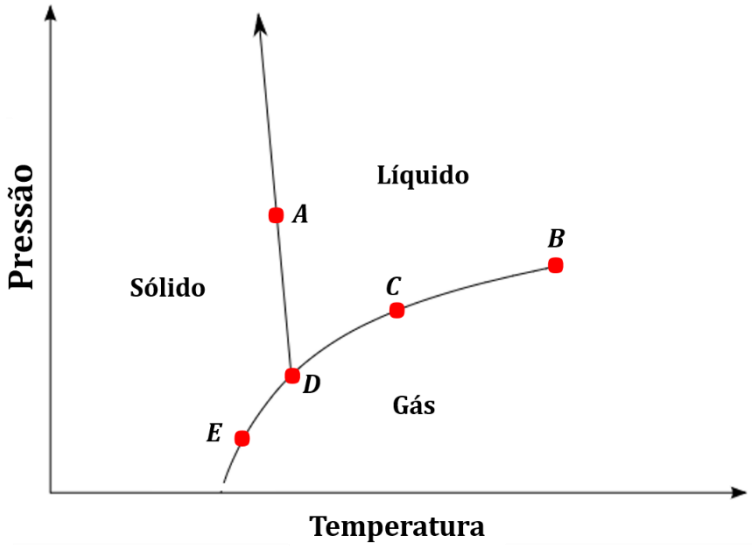

Figura 2.1 – Diagrama esquemático de estados da água. Adaptado [11].

A seta no topo da linha de coexistência (estado sólido e líquido) que contém o ponto *A*, sugere que ela continua infinitamente, e não importa quão grande seja a pressão (*P*) aplicada, sempre haverá os dois estados e uma transformação entre eles, pois a distância média entre os átomos e as ligações de hidrogênio diferem nos dois estados. O estado sólido possui simetria, e ambos são densos e incompreensíveis, porém variações na temperatura determinará em qual estado a água estará neste ponto [10, 13, 14].

Já no ponto de coexistência *C*, por haver diferença entre as densidades, volume e entropia da água nos estados líquido e gasoso, caso mais calor seja adicionado ao sistema a temperatura não mudará enquanto não existir apenas um dos estados. Esse calor extra fornecido nessa situação é denominado calor latente ou calor de formação (*L*). Como as curvas apresentam declives, à medida que a pressão diminuir elas se encontram no ponto *D*, denominado de ponto triplo, onde os três estados possuem energia livre iguais, coexistindo ao mesmo tempo [13-15].

O ponto *B* é chamado de ponto crítico, pois representa o fim da linha de coexistência, ou seja, a partir desse ponto apenas um estado ocorrerá, denominada de fluido supercrítico. Isso ocorre pois, à medida que aumentamos a pressão, o volume e a entropia do estado gasoso vai diminuindo, forçando as moléculas a se unirem. Como resultado do aumento considerável da pressão, a diferença de energia livre entre os dois estados diminui tanto a ponto de chegar a zero, ou seja, não há mais diferença entre os estados. No caso da água, isso ocorre porque nos estados líquido e gasoso as moléculas estão arranjadas aleatoriamente, sem padrão regular (simetria) pré-existente que as deixem inalteradas [14, 15].

Em relação a água, o estado sólido sempre possuirá simetria, independente da pressão e temperatura, diferente do estado líquido, por isso, mudança de estado entre esses dois estados envolve formação ou extermínio de simetria. Diferente da mudança de estados entre líquido e gasoso, que não possuem simetria pré-estabelecida, sendo possível adotar um caminho que muda continuamente de um estado a outro [15, 16].

A principal diferença entre transformações de estados/fases térmicas verdadeiras e relaxações térmicas, é que em uma transformação de estados/fases, próximo ao ponto crítico o material se encontra em equilíbrio termodinâmico, já as relaxações térmicas são fenômenos cinéticos que acontecem quando as moléculas começam a vibrar, porém o sistema geralmente não estará em equilíbrio abaixo nem acima da temperatura de relaxação [17].

2.1.1. *Transformações de fases de primeira ordem*

As transformações de fases térmicas são classificadas como descontínuas (ou de primeira ordem) e contínua (ou de segunda ordem) e podem ser caracterizadas pela entalpia de Gibbs (G) e seus derivados. Nas transições de fases de primeira ordem a absorção ou emissão de uma quantidade fixa de energia por volume (calor latente) sem que a temperatura mude, indica que os arranjos das partículas interativas estão sendo altamente reorientado devido ao aumento da agitação intermolecular. Dessa forma o sistema permanece em um regime de fase mista, até que uma transformação de fases seja concluída [18-20].

As transformações de primeira ordem, estão associadas a uma descontinuidade nas primeiras derivadas. Por exemplo, a derivada de G (equação 01) em relação à T em condições de pressão constante resulta na entropia (S) negativa (equação 02).

$$dG = Vdp - SdT \qquad \text{(eq. 01)}$$

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_p = -S \qquad \text{(eq. 02)}$$

Dessa forma, a inclinação da curva de G pela temperatura para as duas fases envolvida na transformação de fases é negativa (G_I e G_{II} – Fig. 2.2a). Assim, na temperatura de transição de fases (T_t) as curvas se cruzam (Fig. 2.2a), e G muda subitamente a medida que a transição ocorre, resultado na Figura 2.2b.

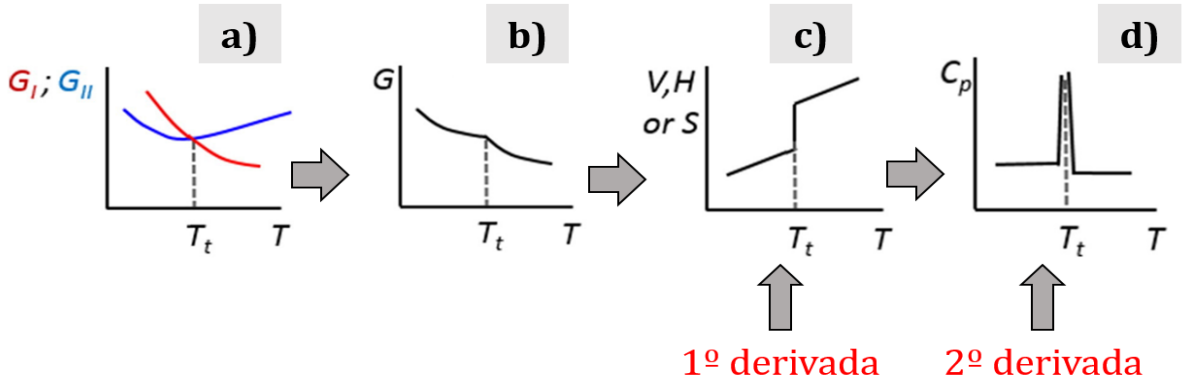

Figura 2.2 – Representação das variações das propriedades termodinâmicas na T_t (temperatura de transição) em transições de primeira ordem. Adaptado [21].

Uma descontinuidade na primeira derivada é observada quando plotamos as derivadas de *V, H ou S* em relação a *T* (Fig. 2.2c). A integral da entropia em relação a temperatura é definida pela equação 03.

$$S = \int \left(\frac{C_p}{T}\right) dT \qquad \text{(eq. 03)}$$

A segunda derivada da S em relação a T (Fig. 2.2d) que é a inclinação da curva da Fig. 2.2c, resulta na capacidade térmica ou calorífica (C_p) em relação a temperatura (Fig. 2.2d). Na segunda derivada, o calor aumenta infinitamente antes da transição de fase, e volta a valores próximos aos antecedentes da transição de fases.

A análise do potencial de Gibbs do sistema, que depende de grandezas como número de partículas (N), T e P também é útil para observar transições de primeira ordem (Fig. 2.3) [19].

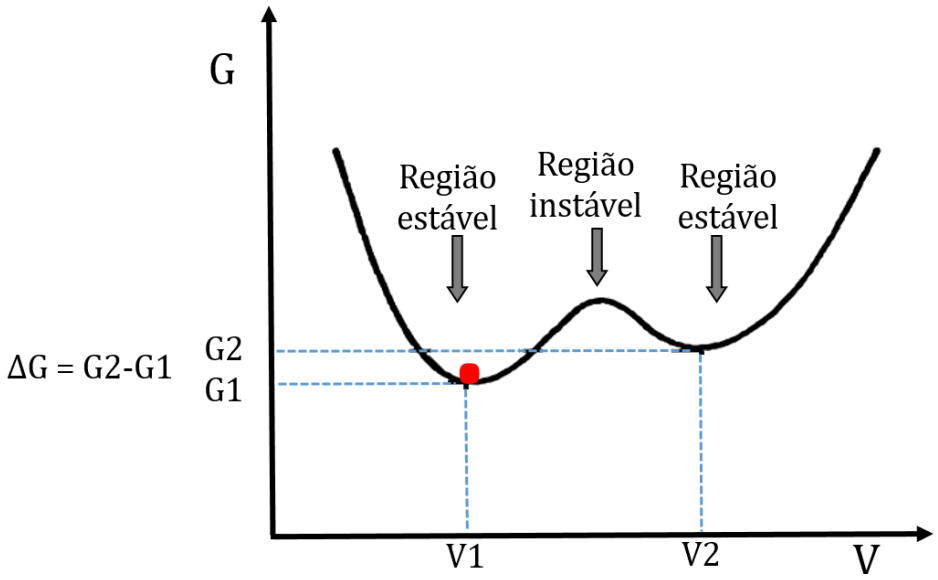

Figura 2.3 – Representação gráfica do potencial de Gibbs *vs* volume. Adaptado [18].

Na Figura 2.3, as duas regiões de estabilidade representam duas fases distintas que se encontram termodinamicamente estáveis (mínimo potencial de Gibbs), sendo a primeira derivada nula e a segunda positiva ou nula. Quando o sistema sai da primeira região de equilíbrio por aumento da temperatura ou variação do volume, ocorre um aumento nas flutuações das variáveis (região instável) termodinâmicas promovendo instabilidade no sistema. Se as flutuações forem fortes o suficiente, o sistema é transformado para uma região mais estável [19, 22]. Em transformações de fases de primeira ordem a região instável está associada a um ponto de coexistência, e na Figura 2.3, a fase termodinamicamente estável (menor potencial de Gibbs) na qual o sistema se encontra nessa temperatura é representada pelo ponto vermelho. Fusão de cristais, ebulição da água, cristalização e sublimação do gelo são exemplos de transições de fases de primeira ordem.

2.1.2. Transformações de fases de segunda ordem

As transições de segunda ordem estão associadas a pontos críticos, sendo impossível distinguir em qual fase o sistema termodinâmico está durante a temperatura de transição de fase. Esses tipos de transições de fases não envolvem calor latente, logo, *G* muda continuamente durante a temperatura de transição de fase (Fig. 2.4a, b), e não há descontinuidade nas suas primeiras derivadas - volume (*V*), entalpia (*H*) ou entropia (*S*), como observado na Figura 2.4c [12, 20, 23]. Porém, suas inclinações comportam-se como a entalpia de Gibbs nas transições de fases de primeira ordem (Fig. 2.2b), modificam-se abruptamente.

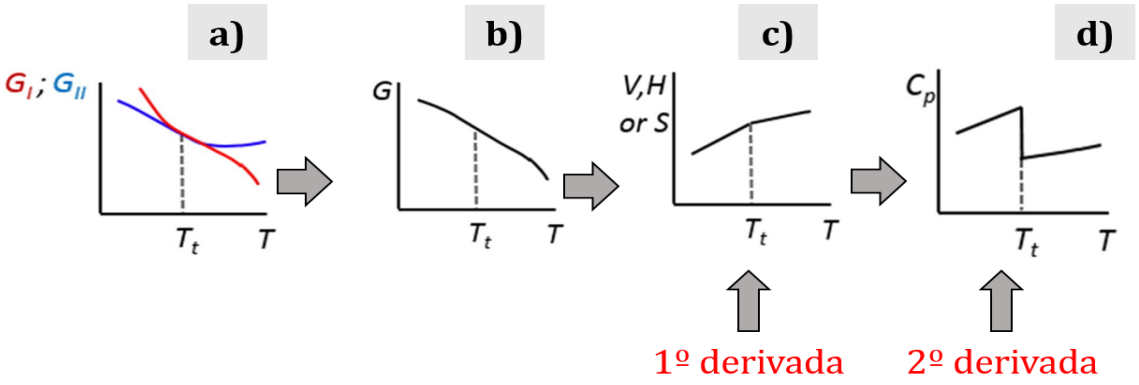

Figura 2.4 – Representação das variações das propriedades termodinâmicas na T_t (temperatura de transição) em transições de segunda ordem. Adaptado [21].

A segunda derivada da entalpia de Gibbs em relação a temperatura – capacidade térmica (Fig. 2.4d), apresenta comportamento semelhante ao da entropia nas transformações de fases de primeira ordem (Fig. 2.2c), exibindo uma descontinuidade.

Como no ponto crítico existe apenas uma fase, na proximidade do ponto crítico, as propriedades físicas das fases se tornam mais semelhantes, e fora do ponto crítico se tornam distintas, devido flutuações em parâmetros de ordem, como a simetria das fases envolvidas.

Dessa forma, as transições de fases de 2° ordem também são representadas por parâmetros de ordem que indicam o grau de ordem nas fases, com dimensionamento de 0 (zero) para fases com menos simetria e 1 (um) para fases com maior simetria. Por exemplo, a densidade entre um líquido e um gás, pode ser usada como um parâmetro de ordem (Fig. 2.5), pois em baixas temperaturas a diferença dessa propriedade entre as fases é não nula, mas à medida que o sistema se aproxima do ponto crítico a diferença tende a zero [24-26].

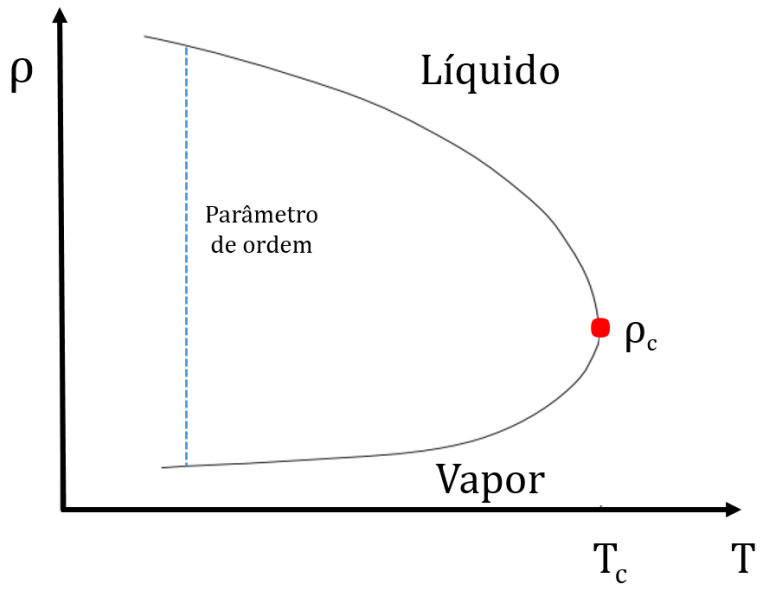

Figura 2.5 – Representação da densidade entre fases como parâmetro de ordem. Adaptado [24].

A magnetização, resistividade, supercondutividade e posições de Bragg são exemplos de variáveis usadas como parâmetro de ordem. Contudo, os diagramas de fases, somente apresentam informações referente aos locais das linhas de coexistências, pontos críticos e condições necessárias para ocorrência das fases em função de variáveis como temperatura e pressão. As transformações de fases são dinâmicas e possuem particularidades em suas cinéticas de reação.

2.2. Cinética

Consideramos uma reação química entre dois reagentes rápida quando os produtos são formados imediatamente, e lenta quando os produtos da reação demoram a serem formados. As mudanças químicas são dinâmicas, dessa forma, podemos definir a cinética reacional como a taxa (velocidade) em que os reagentes são transformados em produtos em um intervalo de tempo.

Determinar as velocidades das reações é importante para estimar o tempo necessário para atingir o equilíbrio químico e/ou termodinâmico. Em uma transformação de fases, inicialmente as concentrações dos reagentes é máxima e as concentrações dos produtos é mínima (Fig. 2.6). Porém com o decorrer da reação, os reagentes vão diminuindo e os produtos aumentando [27, 28].

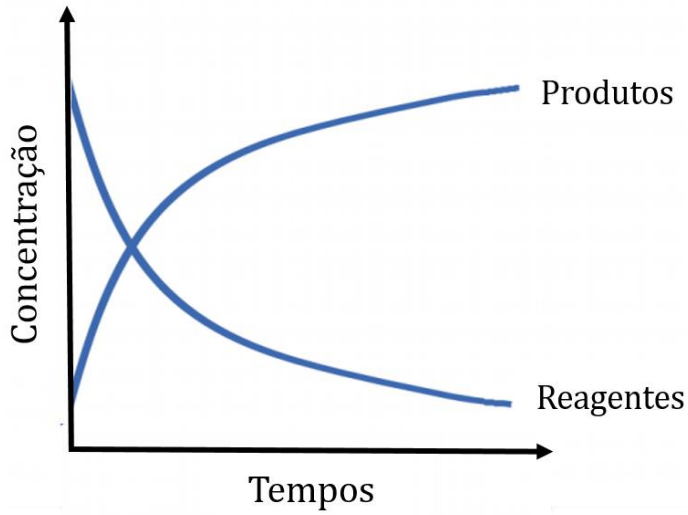

Figura 2.6 – Reagentes e produtos em função do tempo de reação. Adaptado [27].

ATKINS & JONES (2012) [28] definem a velocidade média da reação (v) como a variação da concentração da fase inicial (C) dividida pelo tempo (t) necessário para esta ser transformada (B) (equação 04).

$$v = -\frac{\Delta C}{\Delta t} \qquad \text{(eq. 04)}$$

As velocidades das reações diminuem à medida que os reagentes são consumidos, logo a equação 04 perde significância quando se deseja determinar a velocidade de uma reação em um instante de tempo muito pequeno. Assim, para as velocidades das reações que variam continuamente, é usualmente calculado a taxa instantânea da velocidade (equação 05) através da inclinação da reta tangente no gráfico da Figura 2.6 [29].

$$v = \lim_{t \to 0} -\frac{\Delta C}{\Delta t} \qquad \text{(eq. 05)}$$

Porém, a cinética vai além de determinar a velocidade de uma reação, ela investiga como alguns fatores (temperatura, pressão, natureza dos reagentes, interação entre os reagentes, presença de catalisador, concentração dos reagentes, etc.) influenciam a velocidade das reações [27]. Dentre estes fatores, observa-se uma relação proporcional entre a velocidade cinética da reação e a massa ativa (concentração) dos reagentes (equação 06), já que quanto maior a concentração, maior a possibilidade de colisões efetiva entre os átomos.

$$v = k[A]^n \qquad \text{(eq. 06)}$$

Nessa equação, v é a velocidade da reação, k é a constante da taxa de reação também conhecida como constante de velocidade ou velocidade específica da reação –

que é própria para cada reação, A representa as concentrações dos reagentes e n é a ordem que indicam quanto os reagentes influenciam na velocidade da reação [30]. Caso a equação 06 seja considerada de primeira ordem, e se esta for integrada, onde é possível obter relação entre o logaritmo natural da concentração inicial $\ln[A_0]$ e final $\ln[A]$ e o tempo (t), sendo possível encontrar a constante de velocidade (k) da reação, equação 07.

$$ln[A] = -kt + ln[A]_0 \qquad \text{(eq. 07)}$$

Em uma reação química, há uma sequência de etapas elementares que constitui o mecanismo de transformação dos reagentes em produtos. Os mecanismos envolvem aproximações/colisões com orientações favoráveis suficientemente energéticas entre as moléculas dos reagentes. Essas colisões promovem rupturas de ligações ou alongamentos e dobramento nas moléculas, que enfraquecem as ligações momentaneamente ou expõem suas nuvens eletrônicas tornando-as passíveis de reagirem com outras moléculas [29, 31, 32].

Em algumas reações (Fig. 2.7), as partículas do sistema precisam de uma energia mínima para colidirem energeticamente formando um composto intermediário (desde que as partículas colidam com orientação adequada), que posteriormente se transforma no produto final da reação. Essa energia mínima para formação do composto intermediário, tanto para reação direta quanto reversa é denominada de energia de ativação (E_a). Portanto, as colisões favoráveis e a energia de ativação influenciam a velocidade das reações.

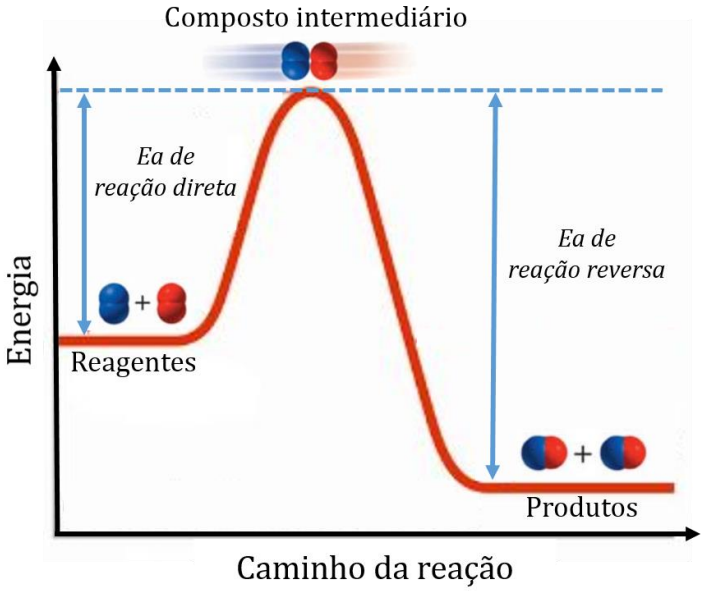

Figura 2.7 – Energia de ativação em uma reação química. Adaptado [31].

Como na maioria das reações químicas que envolve movimentação de partículas, a etapa mais lenta controla a taxa de reação. Muitas reações industriais são viáveis pelo aumento da velocidade promovido pela variação de temperatura, isso porque a temperatura eleva a energia cinética do sistema, aumentando a probabilidade de colisões favoráveis. A dependência da velocidade com a temperatura da reação é relacionada à constante de velocidade (*k*). ARRHENIUS (1889) [33], através de considerações realizadas na equação isocórica de VAN'T HOFF (1884) [34], mostrou como a constante de velocidade é influenciada pela temperatura através da equação na Figura 2.8.

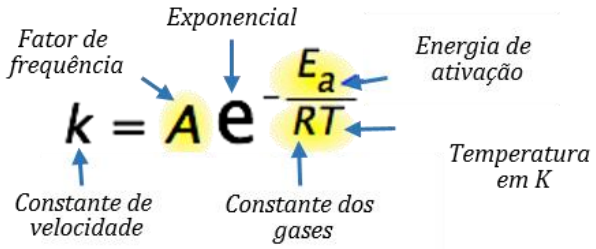

Figura 2.8 – Equação de Arrhenius.

Na equação da Figura 2.8, *RT* está relacionado com a energia cinética média, E_a é a energia necessária para a ocorrência do evento cinético, A é o fator que indica o número de colisões favoráveis entre as partículas. Dessa forma, verifica-se que a constante de velocidade depende principalmente do fator de frequência e o valor da energia de ativação. A exponencial indica que a alta temperatura e baixa energia de ativação os valores da constante de velocidade aumentam.

2.3. Transformações de fases no estado sólido - cristalização

As transformações de fases no estado sólido podem ser classificadas segundo CHRISTIAN (2002) [35] de acordo com a Figura 2.9.

As transformações de fase no estado sólido termicamente ativadas do tipo transporte de curto-alcance podem ocorrer quando a fase primária é submetida a deformações mecânicas, variação de pressão, irradiação e/ou tratamento térmico. Essas transformações de fase são classificadas em subgrupos: polimórfica – quando a fase amorfa é transformada em uma única fase cristalina, porém essa fase pode existir com diferentes arranjos geométricos distintos; recristalização crescimento de grão – quando a fase primária se cristaliza em duas fases cristalinas diferentes ao mesmo tempo; e troca ordem-desordem – onde a fase primária cristaliza em uma única fase [35, 36].

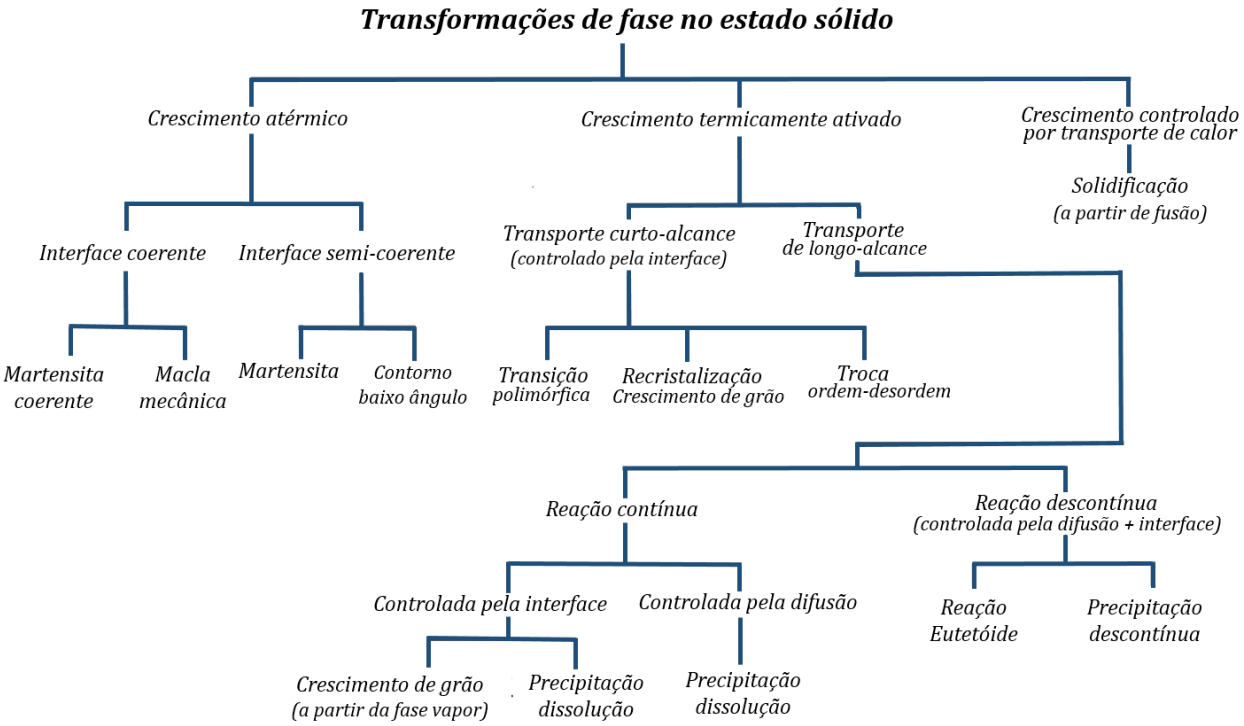

Figura 2.9 – Classificação das transformações de fase heterogêneas. Adaptado [35]

As transformações de fases do tipo troca ordem-desordem (cristalização), envolve duas fases que tem graus de simetrias diferentes, uma possui apenas ligações de curtas distâncias referente a poliedros (clusters) de coordenações particulares, denominada fase amorfa, e a outra com alto grau de ordenação entre as partículas referente a domínios cristalino, conhecida como fase cristalina. O produto da cristalização inclui sólidos monocristalino, policristalino ou quasicristalino. A cristalização pode ser influenciada por parâmetros internos como composição química e tipo de ligação e parâmetros externos como método de preparação da amostra e pressão [24, 36].

Na fase cristalina, o alto grau de ordenamento torna mínima as interações de atração e repulsão entre as partículas, diminuindo a energia livre do sistema. Esse alto grau de ordenamento é responsável por propriedades bem definidas do sistema, tornando o estudo do processo de cristalização imprescindível em aplicações que demandem elevado controle da estrutura e das propriedades, tais como: materiais de mudança de fase (PCM) para aplicações em dispositivo de memória; vidro calcogeneto para aplicações ópticas, holografia e eletrólitos sólidos; materiais termoelétricos para conversão de calor residual em eletricidade e células solares [3, 37-40].

Naturalmente um sistema termodinâmico com alta energia livre (metaestável) evolui para um estado de menor energia livre (estável). Quando ocorre um processo de

cristalização, o sistema migra para um estado de menor energia, ou seja, a redução da energia livre entre a fase inicial e final é a força motriz na cristalização [41].

Levando em consideração que a maioria das transformações de fases ocorrem sob pressão constante, para medir a energia livre de um sistema de partículas interativas, a termodinâmica introduz a função de estado energia livre de Gibbs (G), que é matematicamente definida como (equação 08):

$$G = H - TS \qquad \text{(eq. 08)}$$

onde G é a energia absorvida ou liberada por um corpo, H é a entalpia, T é a temperatura absoluta em (K) e S é a entropia.

A entalpia é a grandeza física que mede a quantidade de calor interno que um sistema possui (equação 09).

$$H = U + PV \qquad \text{(eq. 09)}$$

Na equação 09, U é a energia interna do sistema, P é a pressão e V o volume. A energia interna é a soma das energia cinética e potencial das partículas do sistema. Caso ocorra uma transformação ou reação, o calor absorvido ou liberado depende da mudança da energia interna. Quando se trata de transformações de fases em sólidos a variação de PV é muito pequena em relação a U, tornando-se muitas vezes desprezível [41, 42].

Já a entropia, é uma função de estado que medi o grau de liberdade (desordem) das partículas interativas de um sistema, e é determinada pela razão entre o calor trocado com o meio (Q) e a temperatura absoluta (T) (equação 10).

$$S = \frac{Q}{T} \qquad \text{(eq. 10)}$$

Termodinamicamente, um sistema está em equilíbrio quando apresenta o menor valor possível de energia livre de Gibbs. A termodinâmica clássica prediz se uma transformação irá ocorrer ou não, porém não determina a cinética do processo de transformação de cristalização. A cinética na cristalização é determinada por dois fenômenos principais nucleação e crescimento. Segundo a Teoria Clássica da Nucleação (TCN), a nucleação é o evento onde as partículas do sistema se agrupam formando núcleos termodinamicamente estáveis da nova fase, e crescimento é o evento no qual os núcleos crescem formando cristais com fronteiras bem definidas, resultando no desaparecimento total ou em parte da fase inicial.

A forma mais didática para observar esse fato é durante a nucleação de uma fase sólida a partir de uma fase líquida. De forma simples e concisa, LEITE & RIBEIRO (2012)

[43] asseguram que o processo de nucleação e crescimento pode ser dividido em V (cinco) passos (Fig. 2.10).

O I passo envolve reações das partículas interativas (monômeros) dos reagentes que formará o composto almejado. O II passo consiste na interação dos monômeros, resultando no crescimento de um cluster (aglomerados de partículas). Entretanto os passos I e II são reversíveis, pois o mecanismo que causa o crescimento de clusters ainda não está constituído. No passo III, ΔG aumenta à medida que o cluster cresce até atingir um raio crítico (*r**) termodinamicamente estável, tornando-se núcleo. Quando o núcleo é formado, o processo passa a ser irreversível, ΔG diminui dando início ao mecanismo de crescimento de cristais. Controlando parâmetros termodinâmicos e/ou utilizando estabilizadores os tamanhos dos cristais nucleados podem ser controlados (passo IV). Na última etapa (passo V) os cristais formados interagem produzindo estruturas com dimensões maiores diminuindo ainda mais a energia do sistema.

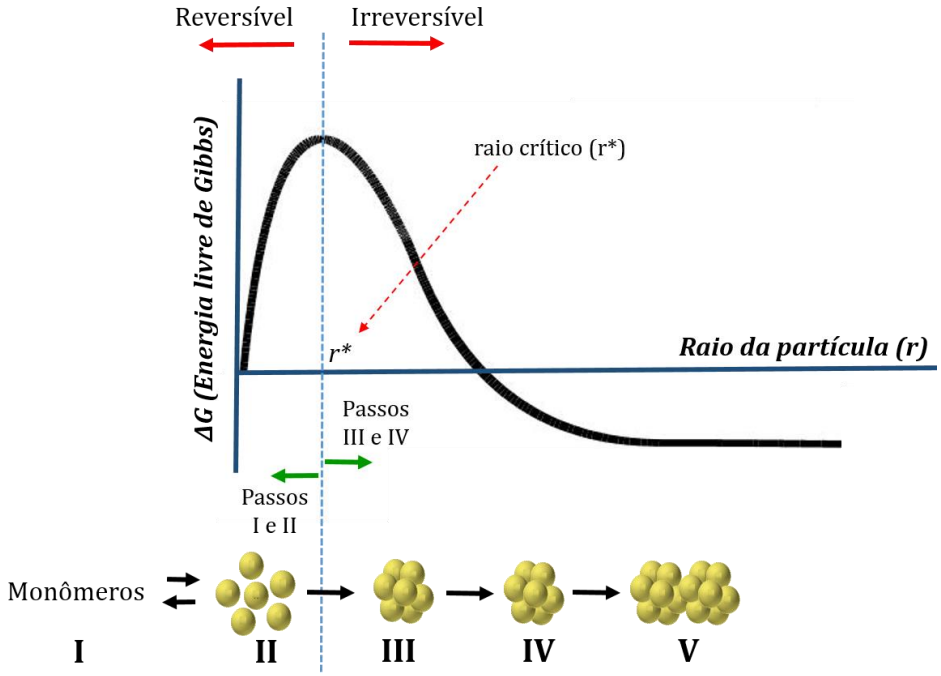

Figura 2.10 – Etapas do processo de nucleação e crescimento. Adaptado [43].

Ainda, segundo CAMPOS (2002) [44] o processo de nucleação e crescimento podem ser divididos em etapas secundárias. As etapas secundárias da nucleação envolvem: (I) difusão (transporte de massa), (II) mudanças estruturais nos compostos intermediários e (III) formação dos núcleos estáveis. Já as etapas secundárias do processo de crescimento abrangem: (I) difusão de massa por meio da fase antiga, (II) difusão de massa através da interface formada, no caso da cristalização interface amorfo/núcleos e (III) difusão de massa no interior da fase em formação. Como em todo processo cinético,

a etapa secundária mais lenta de cada processo determinará a velocidade cinética de cada um dos processos.

2.3.1. Nucleação

O processo de nucleação de fase ocorre em pequenas escalas, seguindo uma abordagem *bottom-up* (debaixo para cima), onde as partículas do sistema se juntam formando um sólido. Dois mecanismos de nucleação são conhecidos, homogêneo e heterogêneo. A principal diferença entre os mecanismos está relacionada ao sítio/local que ocorrem os eventos de nucleação. Na nucleação homogênea o núcleo forma-se em torno dos próprios átomos ou moléculas constituintes do sistema. Em contrapartida, na nucleação heterogênea os núcleos surgem envoltos de partículas estranhas ao sistema de origem, como poeiras, impurezas insolúveis, discordâncias, contornos de grãos ou paredes dos recipientes [41, 45].

O processo de cristalização é caracterizado pela diminuição da energia livre de Gibbs no volume da fase cristalizada, entretanto, o início deste processo, etapa de nucleação, é termodinamicamente desfavorável devido o surgimento de interface entre as fases amorfa e cristalina. Energia livre interfacial, defeitos superficiais, deformações elásticas e plásticas, ligações quebradas, forças interativas e repulsivas elevam a energia livre de Gibbs do sistema, desestabilizando a etapa de nucleação.

2.3.1.1. Nucleação homogênea

Na etapa de nucleação, a variação da energia livre de Gibbs total (ΔG_T) é a soma de dois fatores: a diminuição da energia livre volumétrica referente a formação de núcleo de raio r (ΔG_V), e aumento da energia livre da superfície interfacial (γ) formada entre o núcleo e a fase amorfa (ΔG_S), como mostrado na equação 11.

$$\Delta G_T = \Delta G_V + \Delta G_S = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma \qquad \text{(eq. 11)}$$

A Figura 2.11 apresenta o comportamento da G do sistema em função do raio do núcleo. Quando o cluster tem raio < r^* é considerado embrião e tende a dissolver, e quando possui raio > r^* torna-se núcleo e cresce. Em um sistema de partículas interativas, quando os embriões possuem raio < r^* a razão superfície/volume é muito alta e aumenta a energia livre total do sistema, devido as partículas da superfície do embrião estarem

menos ligadas a outras partículas, comparadas com as partículas do bulk do embrião. Porém, após os embriões alcançarem o tamanho de raio crítico, a barreira energética (ΔG^*) é superada e a razão superfície/volume diminui, a energia livre volumétrica torna-se suficientemente alta em relação a energia interfacial e a cada nova partícula adicionada ao núcleo a variação da energia livre de Gibbs total (ΔG_T) diminui [46].

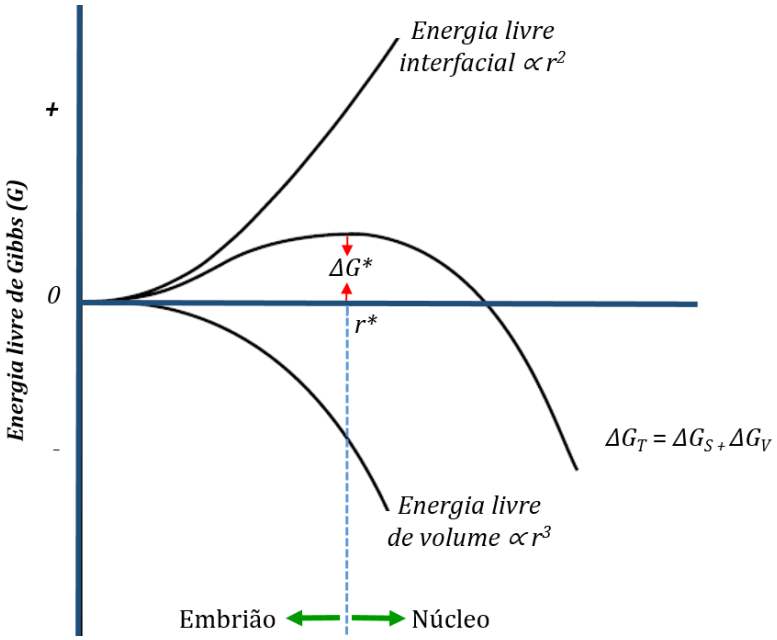

Figura 2.11 – Energia livre volumétrica e interfacial na etapa de nucleação. Adaptado [46].

Derivando a equação 11 em relação ao raio e igualando a zero, obtém-se o valor do raio crítico (equação 12).

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_V} \qquad \text{(eq. 12)}$$

E substituindo a equação 12 na equação 11, encontra-se o valor da barreira energética da etapa de nucleação (equação 13).

$$\Delta G^* = \frac{16r\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2} \qquad \text{(eq. 13)}$$

Como o raio crítico (eq. 12) é inversamente proporcional a ΔG_V, em temperatura próxima a temperatura de transição de fase a nucleação não pode ocorrer, porém se o grau de agitação das partículas interativas do sistema aumentar, a barreira energética diminui e o raio do núcleo aumenta.

A taxa de nucleação (N_c) nas transformações de fase homogênea é o produto da quantidade de embriões de tamanho crítico (N_0), e sua conversão em núcleos estáveis [exp ($\Delta G^* / kT$)], como exposto na equação 14.

$$N_c = N_0\, e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}} \qquad \text{(eq. 14)}$$

2.3.1.2. Nucleação heterogênea

Como expresso pela equação 14, em um processo de transformação de fases a barreira energética para o início da etapa de nucleação pode ser reduzida se houver decréscimo da energia livre interfacial. Quando esse evento ocorre, a nucleação é classificada como heterogênea, e na prática esse tipo de nucleação acontece mais frequentemente do que a nucleação homogênea.

A energia superficial diminui quando um embrião é formado em torno de um substrato facilmente "molhável". Isso ocorre porque esses substratos (impurezas, poeiras, contorno de grão, paredes do recipiente, etc.) são termodinamicamente estáveis acima da temperatura em que ocorre a transformação de fases.

Para facilitar a compreensão, consideremos o processo de nucleação de uma fase sólida a partir de uma fase líquida, como mostrado na Figura 2.12.

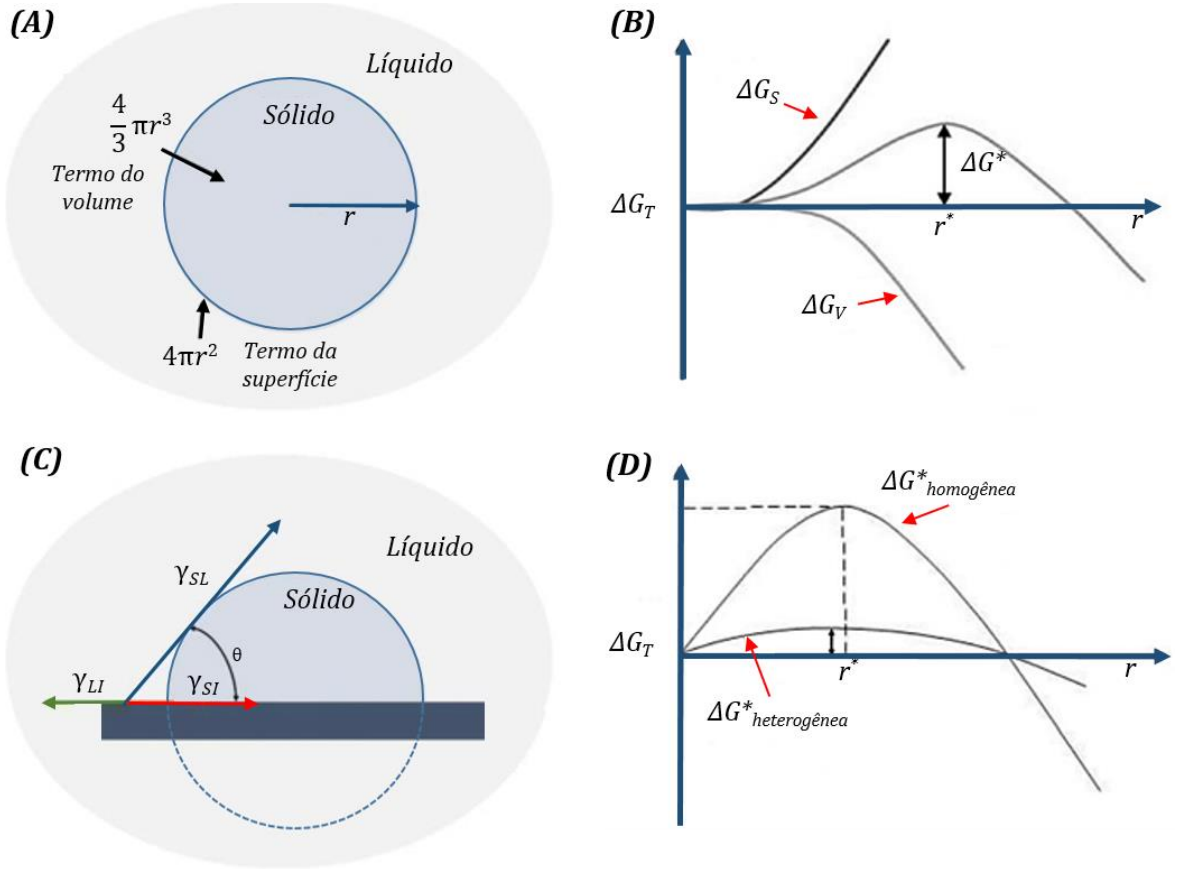

Figura 2.12 – Nucleação homogênea (a), variação de ΔG_T em função do raio do núcleo em nucleação homogênea (b), nucleação heterogênea em superfície de impureza (c) e comportamento de ΔG^* no processo de nucleação homogênea e heterogênea. Adaptado [47].

A nucleação homogênea (Fig. 2.12a) ocorre quando flutuações térmicas no sistema de partículas interativas leva a formação espontânea de um embrião que cresce e torna-se núcleo, sem o envolvimento de impurezas. A Figura 2.12b mostra o comportamento de ΔG_T e ΔG^* em função do raio crítico do núcleo no processo de nucleação homogênea. Agora, considerando o caso onde um embrião é formado em substrato (Fig. 2.12c), e assumindo que a energia interfacial sólido/líquido (γ_{SL}) é homogênea e isotrópica, observa-se que se um pequeno volume sólido formado tiver a forma de uma capa esférica a energia interfacial total do sistema é minimizada e consequentemente ΔG^* diminui (Fig. 2.12d). Isso evidencia que o embrião molha a parede do substrato. Quanto menor o valor do ângulo θ maior o molhamento, e com isso a taxa de nucleação torna-se maior que na nucleação homogênea [46, 47].

O equilíbrio das forças superficiais do sistema (Fig. 2.12c) é dado pela equação 15, onde γ_{SL} é a energia superficial entre o sólido formado (núcleo) e a fase líquida, γ_{SI} é a energia superficial entre o núcleo e o substrato, e γ_{LI} é a tensão superficial entre a fase líquida e o substrato e θ é o ângulo de molhamento que descreve a afinidade físico-química entre embrião e substrato.

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SI} + \gamma_{LI} \cdot \cos\theta \qquad \text{(eq. 15)}$$

Para nucleação heterogênea a variação da energia livre de Gibbs total é determinada pela equação 16.

$$\Delta G_T = S_{SL}\gamma_{SL} + S_{SI}(\gamma_{SI} - \gamma_{LI}) + V\Delta G_V \qquad \text{(eq. 16)}$$

Onde:

S_{SL} – superfície núcleo/líquido = $2\pi r^2 (1 - \cos\theta)$;

S_{SI} – superfície núcleo/substrato = $\pi r^2 (1 - \cos^2\theta)$;

V – volume da capa esférica = $1/3\ \pi r^3 (2 - 3\cos\theta + 3\cos^3\theta)$;

ΔG_V – variação da energia livre por unidade de volume solidificado;

Substituindo os dados acima na equação 16, derivando a equação em relação ao raio e igualando a zero, assim como na nucleação homogênea, é possível encontrar o valor do raio crítico. Da mesma forma que na nucleação homogênea, se o valor do raio crítico for substituído na equação 16, encontra-se o valor da barreira energética para nucleação heterogênea.

A equação da taxa de nucleação heterogênea é análoga a equação 14 da nucleação homogênea, porém o valor do ângulo de molhamento θ atua reduzindo a barreira energética em função do ângulo de contato.

A aproximação de que os núcleos gerados são esféricos é bem razoável para o estudo da etapa de nucleação, pois nesse caso a energia interfacial é isotrópica em todas as direções. Porém pode ocorrer situações bem mais complexas nas quais uma série de considerações e manipulações nas equações precisam ser realizadas, como por exemplo: o efeito da variação da energia interfacial derivada da cristalografia do núcleo; efeito da tensão quando o núcleo assume morfologias não esféricas e a junção da tensão e cristalografia.

2.3.2. Crescimento e equações da cinética de cristalização

Como observado na Figura 2.11, a variação da energia livre de Gibbs diminui constantemente com o crescimento do raio do núcleo, ou seja, a etapa de crescimento evolui pelo caráter espontâneo do sistema. Os núcleos crescem a medida que monômeros/compostos da fase amorfa são transferidos para estes. Nesse processo a taxa de crescimento dos núcleos é a frequência com que os monômeros/compostos da fase amorfa são transferidos para o núcleo (cristal) formado.

Algumas teorias, dentre as quais: da difusão, da camada de adsorção, da energia superficial e do deslocamento em espiral foram propostas para avaliar o mecanismo e a taxa de crescimento dos cristais nucleados. Na teoria de adsorção a etapa de crescimento é baseado na existência de uma camada de adsorção frouxa dos monômeros/compostos da fase amorfa na superfície dos cristais, estabelecendo um equilíbrio dinâmico entre ambas. Já na teoria da difusão o crescimento de um cristal nucleado é baseado na existência de um gradiente de concentração na camada superficial que é responsável pela deposição de monômeros na superfície dos núcleos. A teoria da energia superficial propõe que o crescimento dos cristais acontecem nas direções dos planos cristalinos que possuem os menores valores de energia de superfície. Se a superfície do cristal possuir degraus ou protuberâncias, a teoria do crescimento em espiral afirma que a adição de massa no cristal ocorre preferencialmente por essas regiões [36, 42, 48].

Mesmo não tendo necessariamente uma base física, algumas equações genéricas consagradas são utilizadas para descrever a cinética de transformação de fases, e apresentam resultados satisfatórios em algumas aplicações. As curvas cinéticas sigmoidais obtidas por essas equações são importantes ferramentas para avaliar o progresso da transformação de fases em função do tempo [49]. A equação 17, apresenta uma equação cinética de primeira ordem simplificada.

$$\left(\frac{df}{dt}\right) = -k\,(1-f) \qquad \text{(eq. 17)}$$

Nessa equação, a taxa de fração transformada/cristalizada (f) em relação ao tempo (t) é proporcional a constante de velocidade (k) e a taxa de fração não transformada ($1 - f$). A equação 17 pode ser escrita na forma integrada (equação 18).

$$f = (1 - e^{-kt}) \qquad \text{(eq. 18)}$$

Através de modificações e ajustes, a equação 17 pode ser utilizada para estudar a fração de recristalização, progresso de transformação, processo autocatalítico, concentração de lacunas, etc. Porém, esse tipo de equação não leva em considerações parâmetros como: taxa de nucleação, velocidade de crescimento, localização e geometria dos núcleos.

As partículas no estado sólido possuem pouca mobilidade, portanto eventos físico-químicos como número de átomos por unidade de volume da fase primária na interface dos núcleos, frequência de vibração das partículas na interface, probabilidade de que as vibrações direcionem as partículas da interface para a fase transformada, etc. passam a governar a cinética das transformações de fases [21]. Modelos cinéticos que levam em consideração esses fatores são de suma importância.

As regiões preferenciais onde ocorrem a nucleação são chamadas de sítios. Quando a taxa de nucleação é considerada não constante, a nucleação ocorre de forma rápida e todos os sítios são ocupados por núcleos que crescem no mesmo tempo (t=0), essa condição é conhecida como saturação de sítios.

Analisando o efeito de saturação de sítios, VANDERMEER & RATH (1989) [50] estudaram a recristalização de um monocristal de ferro, e observaram que na recristalização os núcleos podem ser considerados esféricos e aleatoriamente distribuídos no espaço.

Mediante a isto, supondo uma transformação de fase de α para β controlada por nucleação e crescimento, o volume total da amostra é a soma dos volumes de α para β (equação 19), e a fração da fase transformada (x) é representada pela equação 20.

$$V = V_\alpha + V_\beta \qquad \text{(eq. 19)}$$

$$x = \frac{V_\beta}{V} \qquad \text{(eq. 20)}$$

Considerando que no volume ocorra saturação de sítios com núcleos distribuídos aleatoriamente (Fig. 2.13a) a taxa de crescimento dos núcleos (G) em relação ao tempo (t) pode ser considerada isotrópica (Fig. 2.13b).

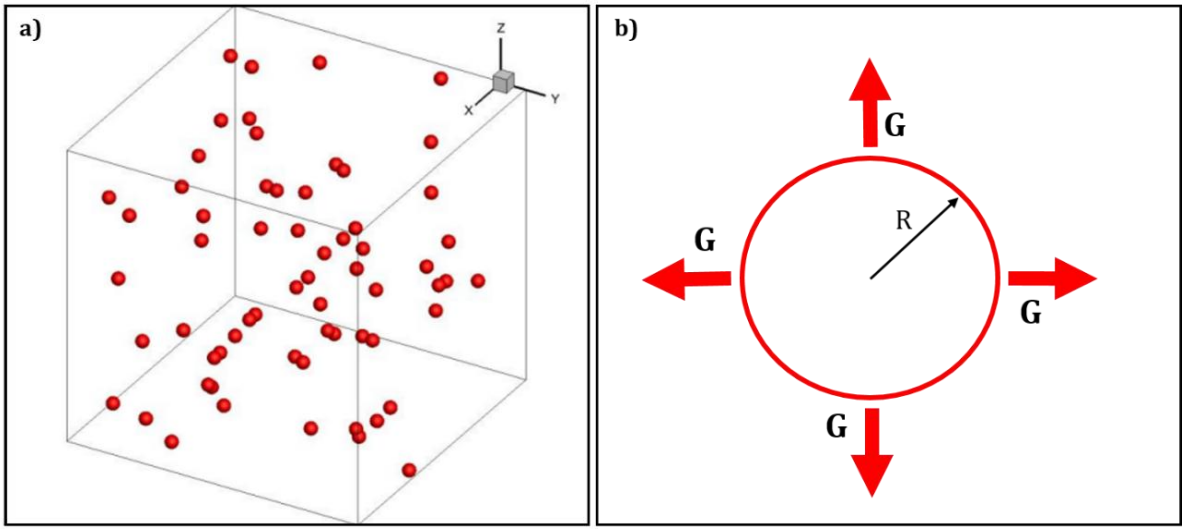

Figura 2.13 – Taxa de nucleação não constante a) núcleos distribuídos aleatoriamente e b) crescimento isotrópico dos núcleos. Adaptado [51, 52].

Dessa forma, a fração volumétrica transformada (V_V^{β}) é proporcional ao número de núcleos por unidade de volume (N_V) e o volume de cada região (núcleo), conforme a equação 21.

$$V_V^{\beta} = N_V \left(\frac{4\pi}{3}\right) R^3 \qquad \text{(eq. 21)}$$

Se houver saturação de sítios, a derivada do raio em relação ao tempo é igual a velocidade de crescimento, então temos:

$$V_V^{\beta} = N_V \left(\frac{4\pi}{3}\right) G^3 t^3 \qquad \text{(eq. 22)}$$

A modelagem cinética utilizando a equação 22 é falha, somente é válida para frações volumétricas muito baixa $V_V \approx 10\%$, pois no caso de nucleação com saturação de sítios e taxa de crescimento dos núcleos isotrópico ocorre impedimento/interferência entre os núcleos (Fig. 2.14), e a geometria dos núcleos não é mais esferoidal [51].

Para contornar o problema do impedimento/interferência, a teoria de Johnson e Mehl, Avrami e Kolmogorov (JMAK) introduz o conceito de fração volumétrica estendida na equação 20 para compensar o impedimento/interferência.

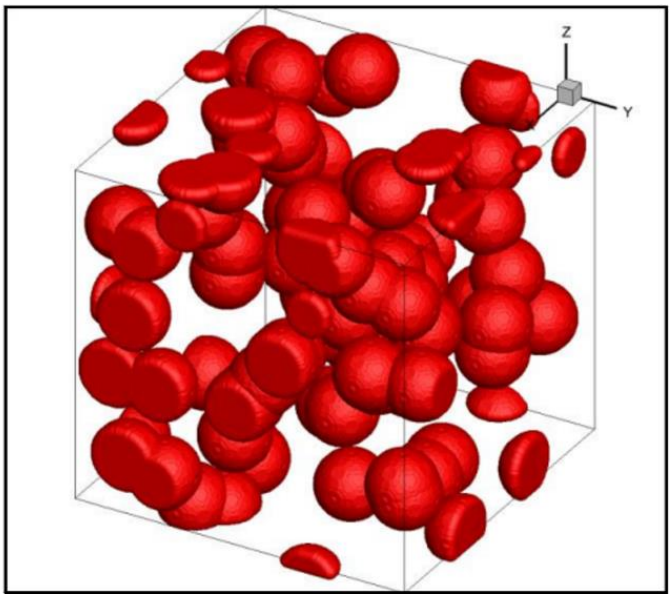

Figura 2.14 – Impedimento/interferência entre os núcleos em crescimento com saturação de sítio [52].

A teoria não considera o contato entre os núcleos em crescimento, e estes continuam a crescer com morfologia esferoidal (equação 23).

$$V_{VE}^{\beta} = N_V \left(\frac{4\pi}{3}\right) G^3 t^3 \qquad \text{(eq. 23)}$$

Mas como mencionado, o volume total é a soma dos volumes de α para β (eq. 19) e a fração transformada é $x = V_\beta/V$, temos:

$$\frac{V_\alpha}{V} = 1 - \frac{V_\beta}{V} = 1 - x \qquad \text{(eq. 24)}$$

Assim, a fração volumétrica da fase β formada (dV^β), é a fração de fase α vezes o volume estendido de β (dV_{VE}^{β}) (equação 25).

$$dV^\beta = \left(1 - \frac{V_\beta}{V}\right) dV_{VE}^{\beta} \qquad \text{(eq. 25)}$$

Integrando a equação 25, tem-se:

$$V_{VE}^{\beta} = -V \ln\left(1 - \frac{V_\beta}{V}\right) = -V \ln(1 - x) \qquad \text{(eq. 26)}$$

Substituindo a equação 23 na equação 26, obtém-se:

$$N_V \left(\frac{4\pi}{3}\right) G^3 t^3 = -V \ln(1 - x) \qquad \text{(eq. 27)}$$

Considerando G e N_V constantes, e aplicando o logaritmo natural, a fração transformada proposta para saturação de sítios pela teoria de JMAK relacionando a taxa de crescimento e o tempo é expressa pela equação 28. E para taxa de nucleação (I) constante assume a forma da equação 29.

$$V_V = 1 - e^{\left(-\frac{4\pi}{3} N_V G^3 t^3\right)} \quad \text{(eq. 28)}$$

$$V_V = 1 - e^{\left(-\frac{4\pi}{3} N_V I G^3 t^4\right)} \quad \text{(eq. 29)}$$

Em geral essa equação é simplificada como:

$$x = 1 - e^{(-kt^n)} \quad \text{(eq. 30)}$$

Na equação 30, x é a fração volumétrica transformada em função do tempo t, n é a constante de Avrami que está relacionado a geometria do núcleo formado e k é a constante cinética dependente da taxa de nucleação e crescimento, sendo esta fortemente influenciada pela temperatura [46, 53].

Para determinação dos valores de n e k a determinada temperatura (tratamento isotérmico), pode-se aplicar o duplo logaritmo natural na equação 30, e reorganizando os termos a equação coincide com a equação de uma reta (equação 31).

$$\ln[-\ln(1 - x)] = \ln k + n \ln t \quad \text{(eq. 31)}$$

O coeficiente angular e linear da reta obtida graficamente quando plotado $\ln[-\ln(1 - x)]$ em relação ao $\ln t$ fornece os valores de n e k, respectivamente. E aplicando o logaritmo natural na equação de Arrhenius (Fig. 08) e posterior regressão linear é possível encontrar a energia de ativação (E_a) e o fator de frequência (A). E a taxa de cristalização em tratamento isotérmico é obtida pela diferenciação da equação 30 em relação ao tempo (equação 32).

$$\frac{dx}{dt} = nk\,(1 - x)[-ln(1 - x)]^{\frac{n-1}{n}} \quad \text{(eq. 32)}$$

O expoente de Avrami (n) é função combinada do intervalo de tempo na nucleação e o número de dimensões em quais ocorrem o crescimento dos núcleos. A Tabela 1 relaciona n à dimensão de crescimento do núcleo (1, 2 ou 3) e o crescimento (0 ou 1).

Tabela 1 – Valores do expoente de Avrami relacionado com o mecanismo de cristalização [54].

Mecanismo de Cristalização	***n***
Crescimento esférico a partir de núcleos esporádicos	3+1 = 4
Crescimento esférico a partir de núcleos instantâneos	3+0 = 3
Crescimento em forma de disco a partir de núcleos esporádicos	2+1 = 3
Crescimento em forma de disco a partir de núcleos instantâneos	2+0 = 2
Crescimento cilíndrico a partir de núcleos esporádicos	1+1 = 2
Crescimento cilíndrico a partir de núcleos instantâneos	1+0 = 1

Estudos cinético de transformações de fases utilizando a teoria JMAK têm sido extensivamente analisados utilizando Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Térmica Diferencial (DTA), Difração de Raios X *ex situ* (DRX) e Difração de Raios X *in situ* (DRX *in situ*), pois essas técnicas possibilitam analisar as mudanças estruturais que ocorrem nos materiais pelas modificações dos picos nos resultados [4, 55-59].

2.4. Difração de Raios X *in situ*

A difração de raios X (DRX) é uma técnica não destrutiva amplamente utilizada na caracterização de materiais nanoestruturados, sendo muito importante para complementar estudos por microscopia eletrônica, métodos ópticos, análises termogravimétricas, etc.

As primeiras aplicações da técnica de DRX foram limitadas a determinação da estrutura cristalina e composição de fases de materiais, porém, nos últimos anos a técnica é utilizada cada vez mais para caracterizar semicondutores, catalisadores, relações de tensão e deformação, dispositivos de multicamadas, materiais termoelétricos e transformações de fases [4, 37, 39, 59, 60].

Os raios X são considerados ondas planas, que ao interagirem com um material que possui estrutura com ordem de longo alcance geram interferência construtiva (Fig. 2.15a) ou destrutiva (Fig. 2.15b) da radiação difratada pelos átomos da estrutura.

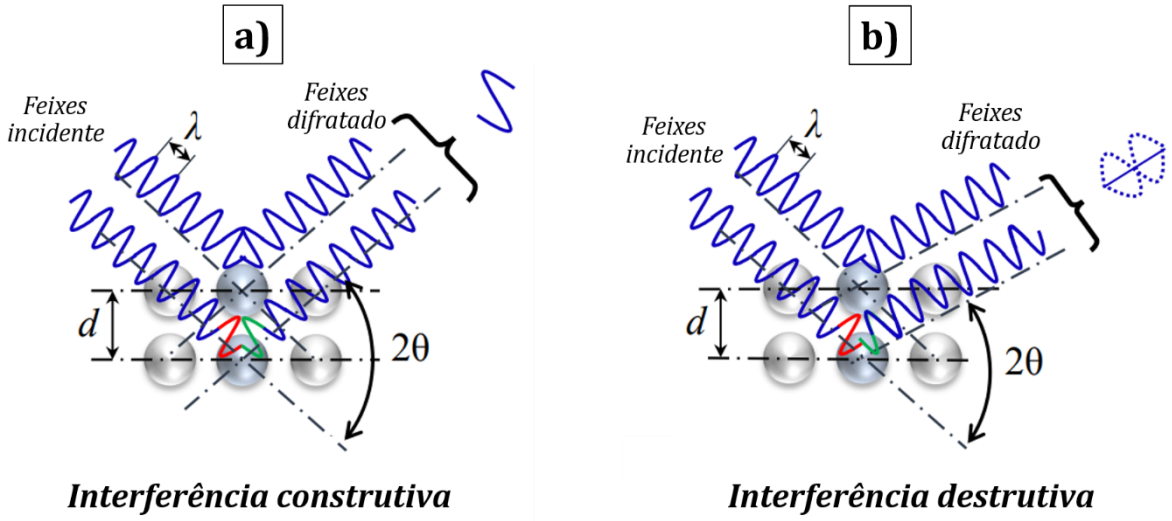

Figura 2.15 – Interferência em difração de raios X, a) construtiva e b) destrutiva. Adaptado [61].

A interferência construtiva ocorre quando a diferença dos caminhos percorridos pelos feixes de raios X difratados pelo espaçamento perpendicular entre os planos

cristalinos da estrutura (d_{hkl}) for um múltiplo inteiro do comprimento de onda (n), essa condição é conhecida como Lei de Bragg (eq. 33).

$$n\lambda = 2d \cdot sen\theta \qquad \text{(eq. 33)}$$

O ângulo θ dos raios X difratados fornecem informações sobre os parâmetros e tipo de rede cristalina, determinação de tamanho de cristalitos, tensão residual, orientação preferencial, defeitos na estrutura, transição de fases, análise quantitativa e qualitativa de fases, etc [60].

As duas vertentes principais de estudo de DRX são difração de raios X em pó e de monocristais. A difração de monocristais garante maior precisão dos parâmetros estruturais, no entanto, muito materiais não podem ser preparados em forma de monocristal, devido o custo-benefício, demora, estabilidade dimensional dentre outros fatores. Por isso, a difração de raios X em pó é uma técnica essencial na caracterização de muitos materiais [62, 63].

Na difração de raios X em pó, cada partícula comporta-se como um pequeno cristal, com orientação em relação ao feixe incidente. Como cada composto cristalino detém seu padrão difratométrico característico, através das posições angulares (picos de Bragg) e intensidade relativa dos picos difratados em um difratograma é possível identificar e quantificar os materiais que compõem determinada amostra.

A instrumentação de um difratômetro de raios X (Fig. 2.16) consiste de uma fonte de raios X que contém um cátodo (filamento de tungstênio) que é a fonte de elétrons.

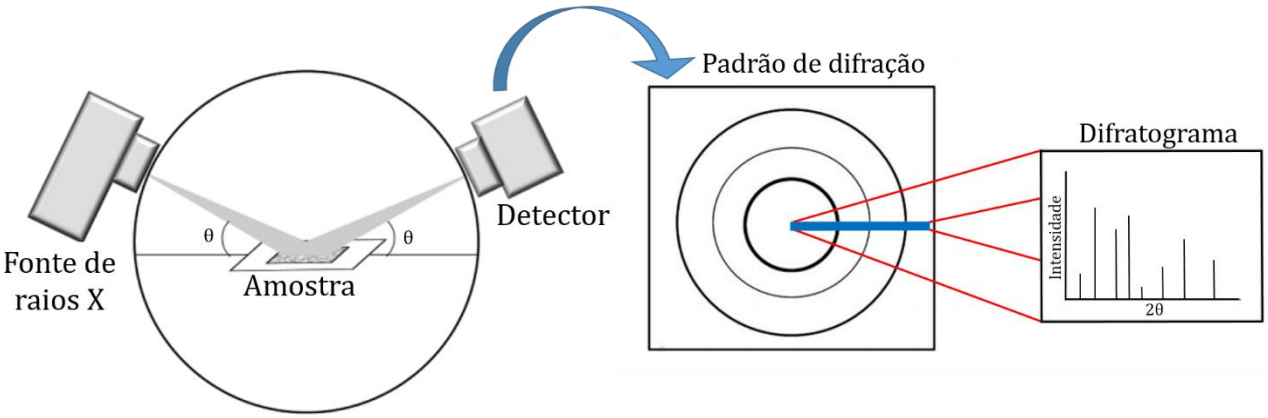

Figura 2.16 – Ilustração da instrumentação e resultado da difração de raios X. Adaptado [64].

O cátodo é aquecido e libera elétrons que são acelerados e atingem o ânodo, a colisão resulta em produção de radiação eletromagnética de alta energia (raios X). A radiação passa por um monocromador que filtra a radiação de interesse e esta é direcionada à amostra. O resultado da interação entre radiação e matéria é coletado por

um detector, que por transformada de Fourier da intensidade difratadas pelo espaço direto (cristal) gera o difratograma com as posições dos picos de Bragg da amostra em análise.

Por muito tempo a caracterização microestrutural por difração de raios X era limitada a estudo de eventos *ex situ*, não sendo possível estudos de eventos dinâmicos com alta velocidade cinética *in situ*, sobretudo eventos ativados termicamente. A principal limitação era obter os padrões de difração da amostra no curto espaço de tempo em que os eventos ocorriam. Porém, os avanços no campo da instrumentação científica permitiram o surgimento detectores sensíveis de posição (DSP) e fontes intensas de raios X, possibilitando o uso da difração de raios X em estudos *in situ* sob diferentes condições especiais (temperatura, pressão, umidade relativa, carga mecânica, ambiente de gás, vácuo, campo elétrico ou magnético) [65-67].

A princípio, o funcionamento e obtenção dos padrões de difração pelas técnicas *ex situ* e *in situ* são o mesmo, a principal diferença entre as duas técnicas são as características das instrumentações. A instrumentação utilizada para análises de difração de raios X em elevadas temperaturas (Fig. 2.17) necessita de câmara para aquecimento da amostra e detectores especiais, capacidade de suportar elevadas temperaturas, tolerar elevadas taxas de aquecimento, conter sistema de refrigeração e atmosfera inerte [65].

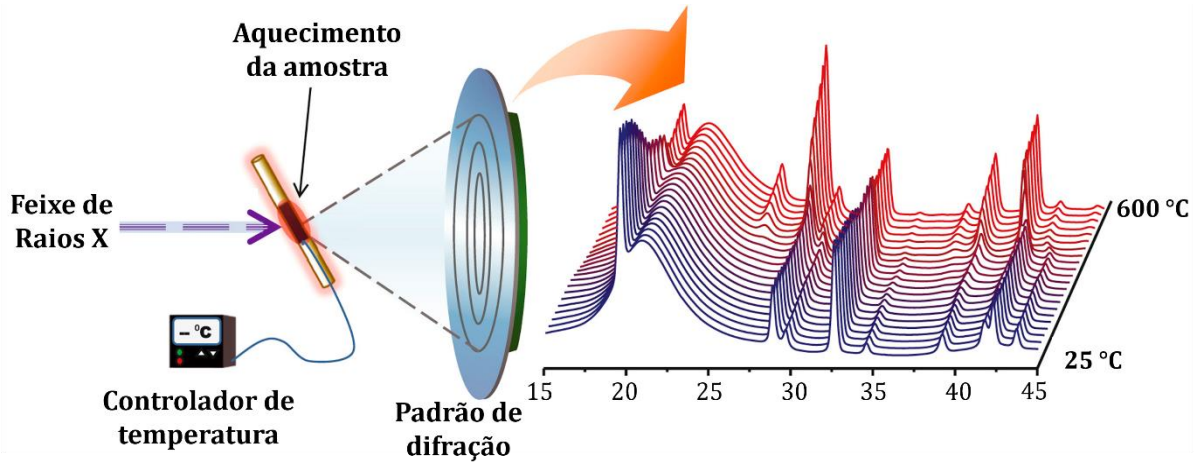

Figura 2.17 – Funcionamento da difração de raios X em elevada temperatura. Adaptado [66].

Em análise de DRX em altas temperaturas o design da câmara de aquecimento tem que garantir excelente uniformidade da temperatura da amostra e tempos razoáveis de aquecimento e resfriamento, a Figura 2.18 exibe os principais acessórios de uma câmara de aquecimento.

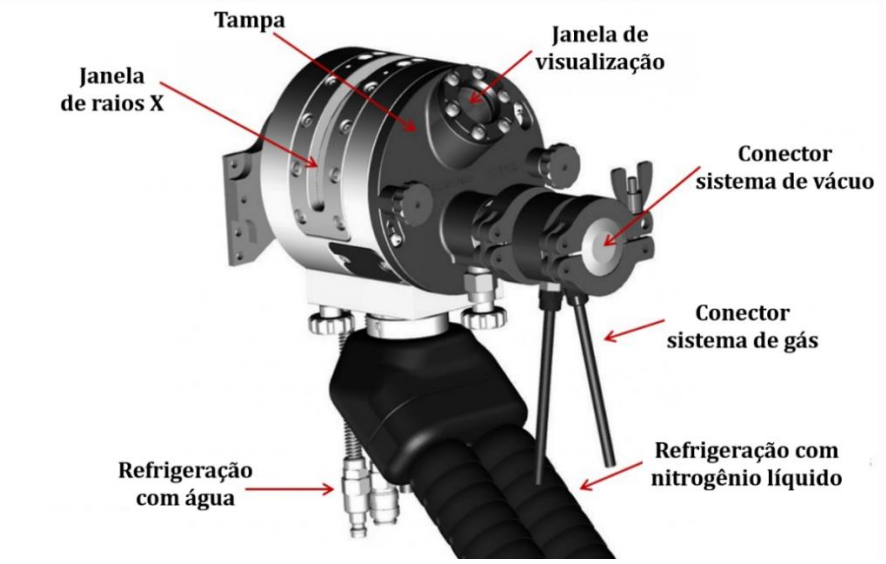

Figura 2.18 – Principais componentes de uma câmara de aquecimento de DRX em alta temperatura [67].

No interior da câmara (Fig. 2.18) localiza-se o porta amostra. A geometria circular permite que o caminho do feixe de raios X incidente seja constante na amostra em todos os ângulos através da janela de raios X. O arrefecimento da câmara pode ser realizado por água ou nitrogênio líquido. A câmara permite acoplamento de sistema de gás e vácuo para medidas experimentais [67].

Para que a variância dos resultados experimentais seja mínima o sensor de temperatura encontram-se na parte de interna da câmara (Fig. 2.19).

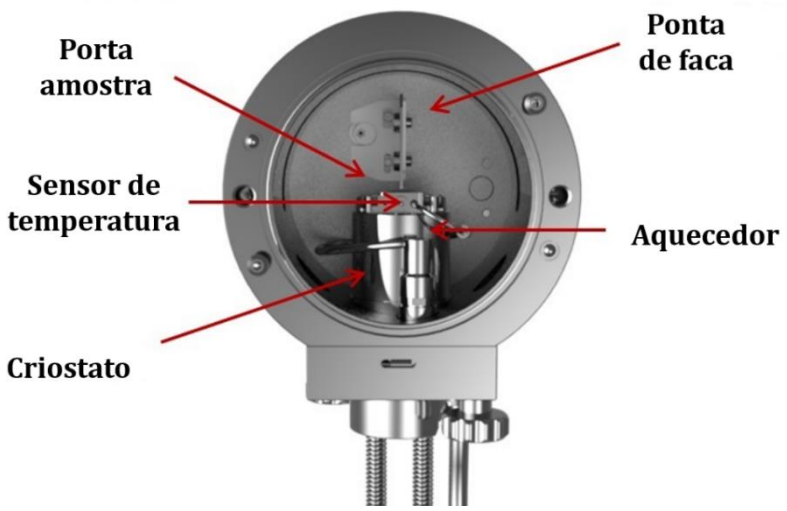

Figura 2.19 – Vista interior de uma câmara de aquecimento [67].

Os detectores de posição sensível apresentam aumento no background, principalmente em 2θ menores que 20° devido ao espalhamento incoerente dos componentes do forno. As câmaras de aquecimento possuem uma ponta de faca disposta acima da amostra para reduzir a ocorrência de espalhamento incoerente pelos

componentes do forno. O sistema de criostato permite resfriamento da amostra quando utilizado aquecedor de resistência direta [65, 67].

A difração de raios X *in situ* é utilizada para avaliar várias propriedades em materiais, como: estabilidade térmica, deformação biaxial, deformações por fadiga, transição de fase polimórfica, seletividade aprimorada, dinâmica de oxidação e cristalização no estado sólido [5-8, 66-70].

2.5. Tungstato de Lantânio e aplicações tecnológicas

Os avanços tecnológicos nos campos da instrumentação científica e técnicas de caracterização em conjunto com as excelentes propriedades físico-química dos nanomateriais, tornam a nanotecnologia uma área de estudo multidisciplinar. Diagnóstico de cânceres, produção de energia renovável, agricultura alimentar, biossensores clínicos, indústria aeroespacial, embalagem para conservação de alimentos, são exemplos da aplicação que utilizam materiais nanoestruturados [71-77].

Dentre as famílias de materiais nanoestruturados com potenciais aplicações tecnológicas atualmente, encontram-se os tungstatos de metais terras raras do tipo ($A_2W_3O_{12}$), (A_2WO_6); (A_6WO_{12}); ($A_2W_2O_9$); ($A_{10}W_{22}O_{81}$); (A_2WO_4), onde A são elementos terras raras com número atômico entre 57 e 71. São vários os campos de aplicações dos tungstatos de metais terras raras: células solares sensibilizadas, materiais fotoluminescência, sensores de gás, cintiladores, supercapacitores, atividade fotocatalítica, condutores de prótons [78-83].

Dentre os tungstatos de metais terra raras, o $La_2(WO_4)_3$ (tungstato de lantânio) é uma wolframita com estrutura monoclínica e grupo espacial C2/c. Apresenta alto rendimento espectroscópico, boa estabilidade química e térmica, alta condutividade elétrica e condutividade protônica. É conhecido que a variação das propriedades físico-química dos materiais é diretamente afetada pelo seus tamanhos e formas, e os métodos de sínteses desempenham papel fundamental na modificação das propriedades dos materiais. Diversas rotas de sínteses têm sido utilizadas para produção dos tungstatos de metais terras raras como precipitação, reação do estado sólido, sol-gel, cristalização assistido por sal fundido, crescimento de cristal método Czochraski, sonoquímico, precursores poliméricos, hidrotermal [78-80, 84, 85].

Dentre alguns trabalhos recentes na literatura do tungstato de lantânio podemos citar, o de KURIAKOSE e colaboradores (2020) [84] que sintetizaram $La_2(WO_4)_3$ por

precipitação química e trataram termicamente as amostras a 600, 700 e 800 °C, e obtiveram nanopartículas com tamanho médio de 36,88, 95,43 e 157,63 nm, respectivamente. A temperatura de tratamento térmico influenciou no tamanho médio e consequente desempenho fotocatalítico das nanopartículas frente ao corante têxtil azul de metileno, com degradação de 82, 85 e 83% após 120 minutos de exposição a irradiação.

Nanopartículas de tungstato de lantânio com alta pureza, morfologia uniforme e tamanho médio de 40 nm foram sintetizadas pelo método sonoquímico por SUNDARESAN *et al* (2019) [81] e exibiram excelente comportamento eletrocatalítico quando empregadas no desenvolvimento de um eletrocatalisador aprimorado para determinação eletroquímica seletiva de difenilamina.

CHEN *et al* (2003) [86] utilizando o método de Czochraski obtiveram um cristal único de $La_2(WO_4)_3$ dopado com íons de Nd^{3+} e observaram que os parâmetros espectroscópios eram superiores ao do cristal não dopado, sendo este um excelente candidato para aplicações tecnológicas em laser de estado sólido.

Contudo, apesar das interessantes propriedades apresentadas pelo $La_2(WO_4)_3$, na literatura existem poucos estudos abordando os métodos de síntese desse composto, sendo que até o presente momento, não existe nem um trabalho científico centrado no estudo do processo cinético de cristalização deste material. Dessa forma, este trabalho apresentará os resultados de um estudo experimental do processo de cristalização do $La_2(WO_4)_3$ por difração de raios X *in situ* utilizando a teoria de JMAK.

3. OBJETIVOS

3.1. Geral

O objetivo geral deste estudo baseia-se na obtenção de nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ pelo método químico de precipitação direta a temperatura ambiente para análise dos parâmetros cinéticos do processo de cristalização utilizando a teoria de Johnson e Mehl, Avrami e Kolmogorov (JMAK) por Difração de Raios X *in situ.*

3.2. Específicos

- ✓ Sintetizar nanopartículas amorfas de tungstato de lantânio pelo método de precipitação química a temperatura ambiente;
- ✓ Analisar o comportamento térmico e os parâmetros estruturais das nanopartículas;
- ✓ Descrever os aspectos morfológicos das nanopartículas antes e após tratamento térmico por microscopia *ex situ*;
- ✓ Avaliar os modos vibracionais das nanopartículas do $La_2(WO_4)_3$ ativos na espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman);
- ✓ Analisar a evolução dos parâmetros estruturais no processo de cristalização das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ através de difratogramas isotérmicos *in situ*;
- ✓ Determinar os parâmetros cinéticos do processo de transformação de fases e o mecanismo de cristalização por intermédio do expoente de Avrami.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Síntese das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$

As nanopartículas de tungstato de lantânio foram obtidas pelo método de precipitação química a temperatura ambiente utilizando tungstato de sódio di-hidratado, carbonato de lantânio octa-hidratado e ácido nítrico, os fornecedores e respectivos graus de pureza são exibidos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Reagentes utilizados na obtenção das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$.

Reagentes	Fórmula molecular	Fornecedor	Pureza (%)
Tungstato de sódio	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	Stream chemical	99,0
Carbonato de lantânio	$La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$	Alfa Aesar	98,0
Ácido Nítrico	HNO_3	Isofar	65,0

O primeiro passo para obtenção das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ é produzir $1{,}0 \times 10^{-2}$ mols de carbonato de lantânio que é insolúvel em água, em 100 ml de nitrato de lantânio (equação 34), com auxílio do ácido nítrico sob agitação térmica entre 60 e 75 °C.

$$La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O_{(s)} + 6HNO_{3\,(l)} \rightarrow 2La(NO_3)_{3\,(l)} + 3CO_{2\,(g)} + XH_2O_{(l)} \qquad \text{(eq. 34)}$$

A próxima etapa é solubilizar $1{,}5 \times 10^{-2}$ mols de Na_2WO_4 em 100 ml de água destilada em agitação constante (equação 35).

$$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O_{(s)} \rightarrow 2Na^+_{(aq)} + WO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \qquad \text{(eq. 35)}$$

Para obtenção das nanopartículas de tungstato de lantânio, a solução de nitrato de lantânio foi adicionada na solução contendo o tungstato de sódio, (equação 36) e permaneceu em agitação por 30 minutos para garantir que ocorresse reações entre todos os íons da solução.

$$2La(NO_3)_{3\,(l)} + 3Na_2WO_4 \rightarrow La_2(WO_4)_3 + 6NaNO_{3(l)} \qquad \text{(eq. 36)}$$

Após o período determinado de agitação constante, a suspensão formada foi mantida em repouso para precipitação das nanopartículas de tungstato de lantânio. O precipitado foi lavado com água destilada e acetona em centrífuga para remoção dos íons Na^+ e NO^{3-} residuais, e seco a 70 °C em estufa por 8h. Após isso o precipitado foi tratado termicamente em 550 e 600 °C para obtenção dos nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$.

4.2. Caracterizações das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$

4.2.1. Análise térmica (TG/DSC)

As Análise Termogravimétrica e de Calorimetria Exploratória Diferencial (TG/DSC) foram utilizadas para avaliar o comportamento térmico das nanopartículas amorfas, acompanhando as perdas de massa e identificando as transições que acompanham as liberações e/ou absorção de calor.

A medida de TG/DSC foi realizada em uma célula da *TA Instrument,* modelo *SDT Q600*, operando sob fluxo de N_2, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C por minuto, na faixa de 25 a 900 °C. Foi empregado cadinho de alumina de 90 microlitros sem tampo e 10 mg de amostra. A medida foi realizada no Laboratório de Ensaios Físico-Químico da Faculdade de Tecnologia da UFAM, Manaus-AM.

4.2.2. Tratamento térmico das nanopartículas

O tratamento térmico das nanopartículas obtidas pelo método químico de precipitação para alterar sua microestrutura foram realizados em um forno mufla modelo *3000 3P* da *EDG* com 1700 W de potência e taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, nas temperaturas de 550 e 600 °C por 2 horas. O tratamento térmico foi realizado no Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Nanoscopia (LSNN), do departamento de Beiotecnologia da UFAM, Manaus-AM.

4.2.3. Difração de Raios X ex situ

As caracterizações estruturais das amostras foram realizadas por meio da técnica de DRX, em um Difratômetro de Raios X modelo *Empyrean* da *PANalytical*, com radiação CuKα1 de 1,5406 Å. O equipamento foi operado sob as condições de 50 kV e 100 mA, e taxa de varredura de 0,02 °/s, para intervalo de 2θ de 10 a 90°. Os difratogramas obtidos foram analisados a partir dos padrões de difração encontrados nas fichas cristalográficas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais (LabMat), do Instituto de Ciências Exatas da UFAM, Manaus-AM.

4.2.4. Refinamento pelo Método de Rietveld

Os padrões de difração de raios X foram analisados por refinamento de Rietveld, para determinação de fases cristalográficas, parâmetros de rede e volume da célula

unitária. O programa utilizando para aplicação do Método Rietveld foi desenvolvido por LARSON & DREELE e denomina-se GSAS (*General Structure Analysis System*) com interface gráfica EXPGUI [87]. Os parâmetros refinados foram: os parâmetros de perfil (largura à meia altura, parâmetro de assimetria, parâmetro de orientação preferencial) e os parâmetros estruturais (fator de escala, parâmetros de rede, posições atômicas, deslocamentos atômicos e fatores de temperatura). O padrão difratométrico usado no refinamento foi retirado do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para poder estimar a morfologia das nanopartículas em estudo foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta análise foi realizada por intermédio de um microscópio eletrônico com canhão de elétrons por filamento de tungstênio modelo *VEGA 3 EasyProbe* (*TESCAN*) operado com um feixe de elétrons incidentes de 30kV. As medias foram realizadas no Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica (LTMOE) do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA), Manaus-AM.

4.2.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão ex situ (MET)

Uma ferramenta indispensável na caracterização de nanoestruturas é a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão *JEOL JEM 2100F* com fonte de elétrons LaB_6, com resolução de ponto de 0,25 nm, operado a 200 kV. As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), Campinas-SP.

4.2.7. Cálculo do tamanho médio dos cristalitos pela equação de Scherrer

A equação de Scherrer [88] é amplamente utilizada quando se deseja determinar o tamanho médio de cristalitos através da largura a meia altura dos picos presentes nos difratogramas dos materiais policristalinos, equação 37.

$$TMC = \frac{k\,\lambda}{\beta\,cos\theta} \qquad \text{(eq. 37)}$$

Nessa equação, k é a constante de Scherrer, que varia de acordo com a simetria do cristal, λ é comprimento de onda da radiação utilizada no experimento de difração de

raios X, β é a largura a meia altura (FWHM) do pico de difração e θ é o ângulo de Bragg onde o pico de difração analisado se encontra.

4.2.8. Espectroscopia Raman (FT-Raman)

Na Espectroscopia Raman, os fótons que ao interagirem com uma amostra perdem energia por vibrações excitantes e são espalhamento de forma inelástica fornecem informações poderosas no estudo de materiais nanoestruturados.

As medidas de espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman) das nanopartículas tratadas termicamente foram realizadas a temperatura ambiente com o auxílio de um espectrômetro modelo *XploRA PLUS* (*HORIBA Scientific*), equipado com laser Nd:YAG (λ = 532 nm) operando em 100 mW. A medida foi coletada na região de 50 a 1100 cm^{-1}, com 5 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1}.

Os espectros Raman das amostras foram realizados no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), Campinas-SP.

4.2.9. Difração de Raios X in situ (DRX in situ)

Atualmente experimentos com resolução temporal são de suma importância para obter informações estruturais de inúmeros materiais em estudos. Para aquisição dos padrões de raios X em condições isotérmicas e não isotérmica foi utilizado um difratômetro Bruker D8 Advance, com tubo de raios X de cobre Kα de 1,5406 Å e um detector de semicondutor ultrarrápido PIXcel. O equipamento foi operado sob as condições de 40 kV e 25 mA, incremento de 0,02°, tempo de 0,3 segundos por passe, no intervalo de 2θ de 18,5 a 35°. Foram realizados difratogramas nas temperaturas de 500, 520, 540, 560, 570, 575, 580, 585, 590, 595 e 600 °C para determinação das temperaturas nas quais as curvas isotérmicas seriam realizadas. Os difratogramas isotérmicos foram realizados nas temperaturas de 570, 575, 580 e 585 °C nas mesmas condições operacionais citadas anteriormente. Todos os difratogramas foram adquiridos no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), Campinas-SP.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Obtenção das nanopartículas de Tungstato de Lantânio

O difratograma das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ pós-síntese de precipitação química direta é apresentado na Figura 5.1.

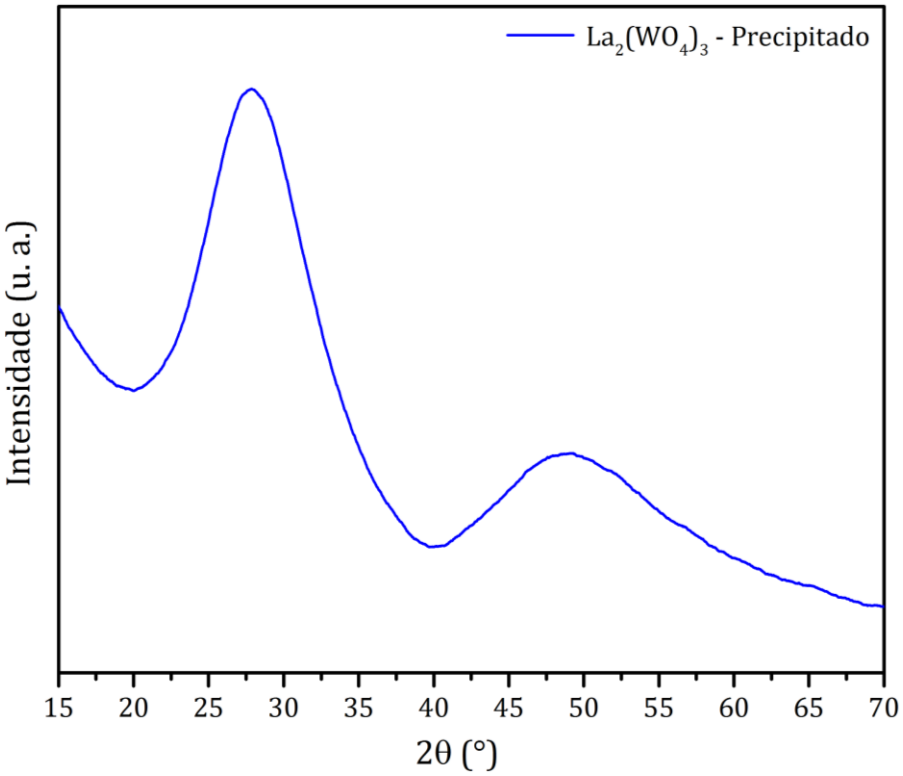

Figura 5.1 – Difratograma das nanopartículas de tungstato de lantânio pós-síntese.

O perfil do padrão de difração das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ precipitadas apresentou características de material amorfo. Para estimar o tamanho e morfologia das superfícies das nanopartículas, foi realizado imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (Fig. 5.2).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostram a presença de nanopartículas aglomeradas e com boa homogeneidade morfológica com forma pseudoesférica. A presença de aglomeração entre as nanopartículas é característico do método de síntese químico de precipitação direta. A magnificação apresentada na Figura 5.2 mostra que as nanopartículas com tamanhos médio de aproximadamente 20 nm não apresentam a presença de planos cristalinos que são característicos de materiais nanoestruturados.

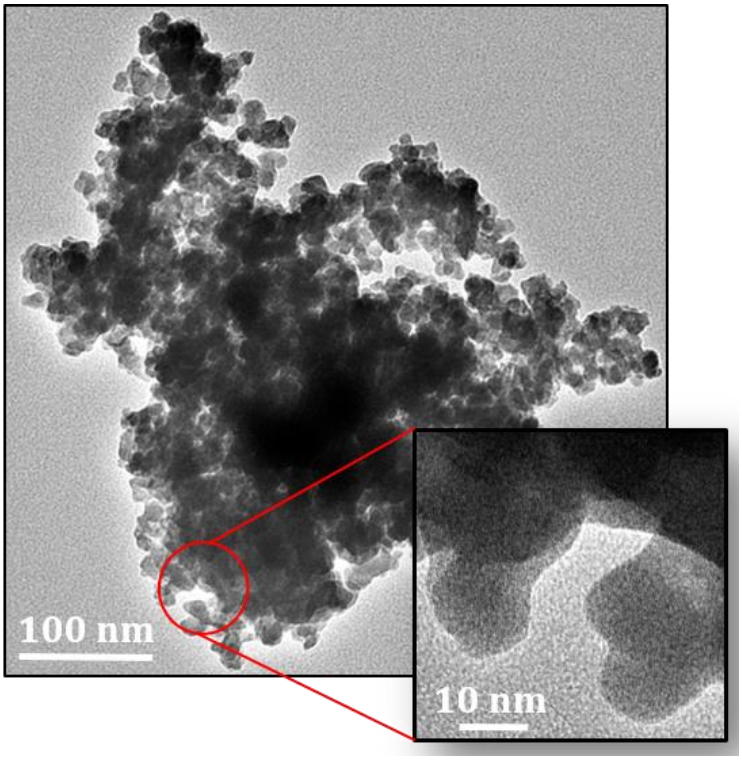

Figura 5.2 – Micrografias de transmissão das nanopartículas pós-síntese.

Como a transição da fase amorfa para a fase cristalina de $La_2(WO_4)_3$ é um evento termicamente ativado, foram realizadas análises termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial (Fig. 5.3) entre 25 e 900 °C na amostra pós-síntese para compreender os eventos térmicos decorrente do processo de cristalização.

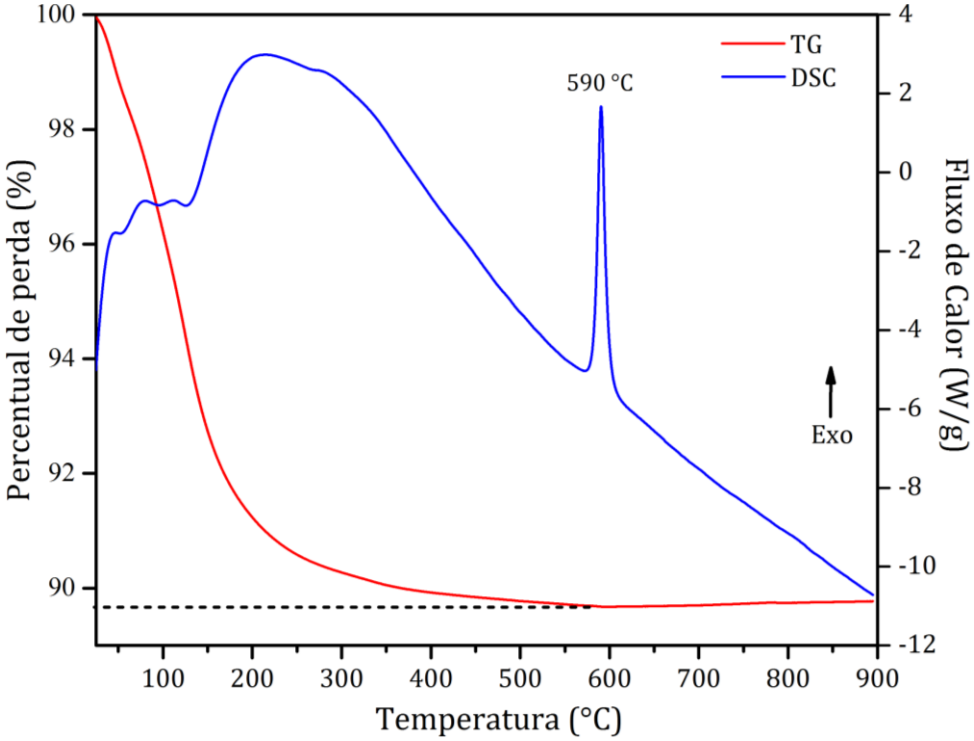

Figura 5.3 – TG/DSC das nanopartículas pós-síntese.

A curva termogravimétrica indica que a amostra de $La_2(WO_4)_3$ sofreu perda de massa de aproximadamente 11% até cerca de 570 °C, referente a evaporação de água residual, materiais orgânicos e gases adsorvidos nas superfícies das nanopartículas, após essa temperatura a amostra mostra-se estável. A análise térmica diferencial apresentou um pico exotérmico bem definido, com centro em 590 °C, característico de transformação de fase de primeira ordem, onde ocorrem variação da entalpia, possivelmente referente a cristalização das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$.

Portanto, com base na curva de DSC acredita-se que a transformação de fase no estado sólido termicamente ativada do tipo troca ordem-desordem (cristalização) das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ ocorre em temperatura em torno de 590 °C. Para confirmar a cristalização, as nanopartículas pós-síntese foram tratadas termicamente em 550 e 600 °C por duas horas.

5.2. Análise estrutural e morfológica do $La_2(WO_4)_3$ após tratamento térmico

Os padrões de difração mostrando ao grau de ordem-desordem estrutural das nanopartículas que foram tratadas termicamente a 550 e 600 °C por 2 horas são apresentados na Figura 5.4.

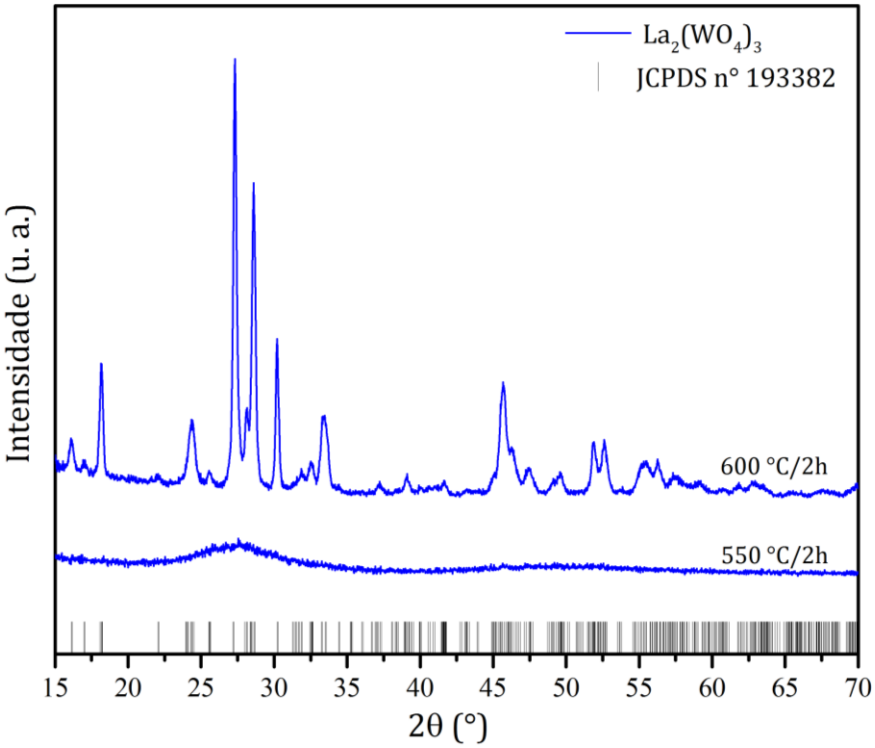

Figura 5.4 – Difratogramas das nanopartículas após tratamento térmico a 550 e 600 °C por 2 horas.

Como observado, o difratograma das nanopartículas tratadas termicamente a 550 °C não apresentou picos de difração referente à ordenamento a longo alcance. O difratograma das nanopartículas a 600 °C apresentou picos de difração definidos e alargados, característicos de materiais nanocristalinos, indexados a fase cristalina monoclínica, grupo espacial C2/c de $La_2(WO_4)_3$ de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS n° 193382 [89].

De acordo com o padrão de difração, a 600 °C por 2 horas a fase cristalina do $La_2(WO_4)_3$ já é obtida, dessa forma, essa temperatura e tempo de tratamento térmico foram adotados para tratar as nanopartículas e realizar as demais caracterizações *ex situ*.

Os aspectos morfológicos das nanopartículas tratadas termicamente a 600 °C por 2 horas, são apresentados nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Fig. 5.5a) e microscopia eletrônica de transmissão (Fig. 5.5b).

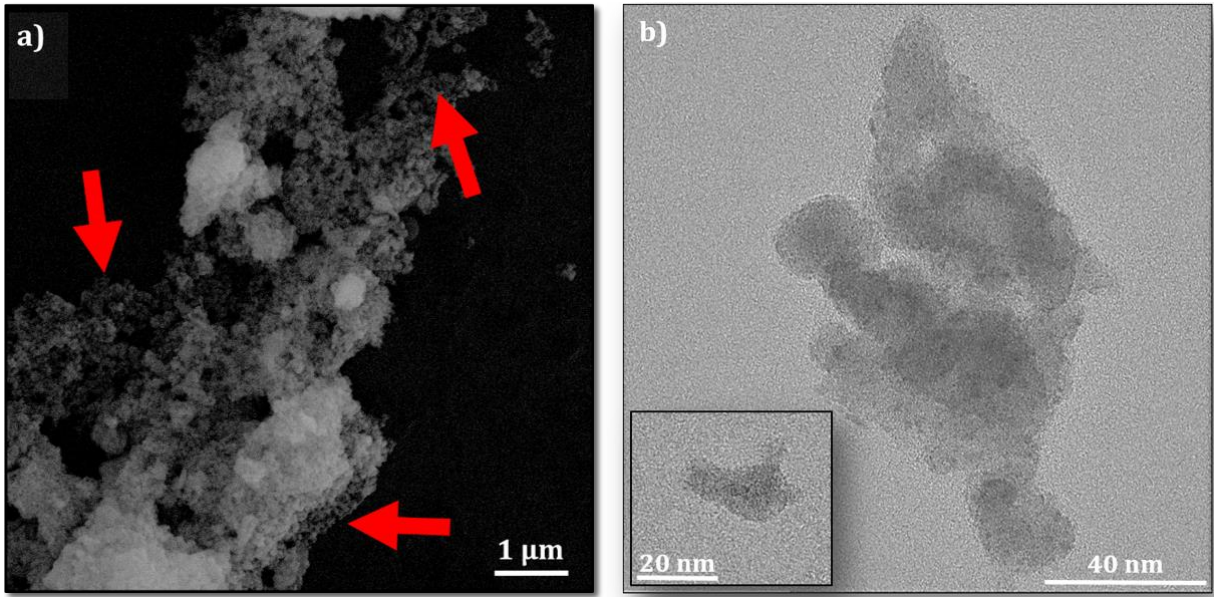

Figura 5.5 – Micrografias das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ com tratamento térmico a 600 °C por 2 horas, a) MEV e b) MET.

A micrografia da Figura 5.5a exibe presença de aglomerados de nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ semelhante à amostra amorfa, não sendo possível determinar o formato e tamanho exato das nanopartículas. Entretanto, como demonstrado pelas setas na micrografia, existe a presença de muitas partículas em escala nanométricas.

A micrografia realizada em MET (Fig. 5.5b) confirma a presença de nanopartículas aglomeradas, com regiões similares a pontos esféricos com coloração mais escura (embriões) característicos do mecanismo de nucleação e crescimento decorrente do processo de cristalização. A imagem em anexo na micrografia, mostra que as

nanopartículas continuam com tamanho médio de aproximadamente 20 nm, como as nanopartículas amorfas.

O refinamento estrutural pelo método de Rietveld foi realizado para analisar os parâmetros de rede, posições e coordenadas atômicas e volume das células unitárias das nanopartículas tratadas a 600 °C por 2 horas. O gráfico da Figura 5.6 apresenta graficamente o refinamento Rietveld realizado.

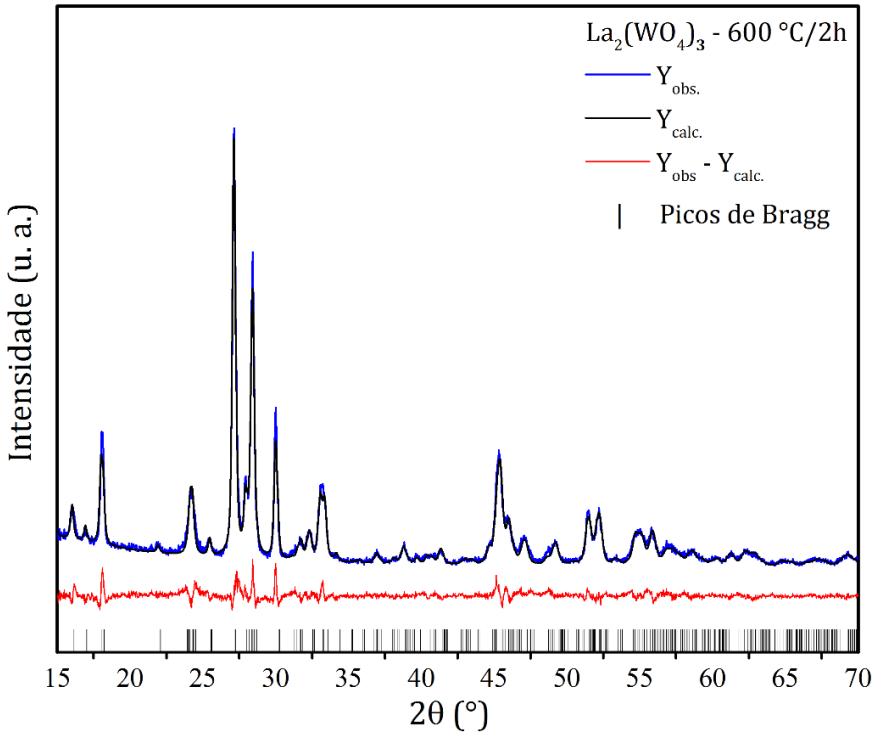

Figura 5.6 – Refinamento estrutural pelo método Rietveld das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ com tratamento térmico a 600 °C por 2 horas.

A representação gráfica (Fig. 5.6) apresenta a sobreposição do padrão de difração observado sob o padrão calculado, localização dos picos de Bragg representados pelas linhas verticais, a diferença entre os padrões observados e calculado do $La_2(WO_4)_3$.

O padrão *Inorganic Crystal Strucuture Database* (ICSD) n° 193382 [89] foi utilizado para ajustar a intensidade dos picos de difração. A sobreposição entre os picos observados e calculados foram bem ajustadas, e a diferença na escala de intensidade (linha Y_{Obs}-Y_{Calc}) foi pequena, evidenciando que as nanopartículas apresentam fase pura de $La_2(WO_4)_3$ com estrutura monoclínica.

Os parâmetros de rede e os valores estatísticos (R_p, R_{wp}, R_{Bragg} and X^2) do refinamento Rietveld são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Parâmetros de rede, volume da célula e índices de qualidade, obtidos após refinamento.

$La_2(WO_4)_3$	Parâmetros de Rede					*Volume* (A)^3	R_{Bragg} (%)	X^2	R_{wp} (%)	R_p (%)
	a (Å)	***b*** (Å)	***c*** (Å)	***α=γ*** (°)	***β*** (°)					
600 °C/2h	7,90(4)	11,94(6)	11,77(3)	90	109,09(5)	1048,9(8)	7,70	1,39	10,71	8,25
(ICSD 84540) [89]	7,87(3)	11,83(5)	11,64(6)	90	109,28(7)	1023,2	-	-	-	-

Os valores dos parâmetros estruturais e volume da célula unitária estão em acordo com valores da literatura [89] e os valores dos índices estatísticos são valores aceitáveis, mostrando boa qualidade do refinamento. A leve expansão observada para o volume da célula unitária pode estar relacionada aos diferentes métodos de sínteses utilizados para obter o tungstato de lantânio, precipitação química – neste estudo, e reação do estado sólido [89].

Através dos dados obtidos após o refinamento pelo Método de Rietveld e com o auxílio do programa Diamond Crystal and Molecular Structure Visualization (Versão 3.2 para Windows) [90], foi possível simular a estrutura cristalina da célula unitária do Tungstato de Lantânio (Fig. 5.7).

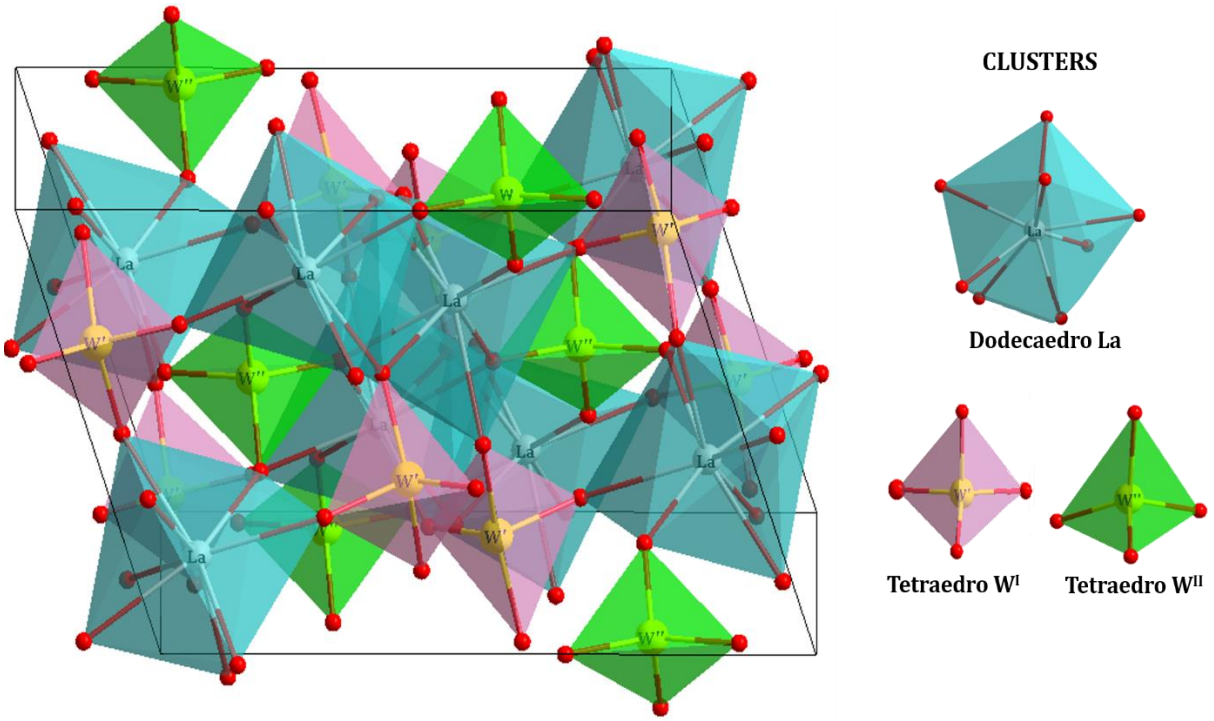

Figura 5.7 – Representação da célula unitária do $La_2(WO_4)_3$ com os dados obtidos após refinamento.

A célula unitária do $La_2(WO_4)_3$ é composta por cátions de La coordenados a 8 átomos de oxigênio formando 8 clusters dodecaédricos de LaO_8 com 12 faces, 20 vértices,

e 30 arestas, e cátions de W coordenados a 4 átomos de oxigênio formando 14 clusters tetraédricos de WO_4 com 4 faces, 4 vértices e 6 arestas.

Os clusters tetraédricos de WO_6 são do tipo W^I, mais regulares, e clusters do tipo W^{II} mais distorcidos [91].

5.3. Aspectos vibracionais das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$

A espectroscopia Raman das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ foi realizada para analisar a ordem-desordem estrutural a curta distância através dos modos vibracionais ativos.

De acordo com a teoria dos grupos, a estrutura monoclínica do $La_2(WO_4)_3$ apresenta 102 modos vibracionais, sendo 51 ativos no Raman (R), 48 ativos no Infravermelho (IR) e 3 acústicos (equação 38).

$$\Gamma = 25A_g\ (R) + 24A_u\ (IR) + 26B_g\ (R) + 24B_u\ (IR) + A_u + 2B_u \qquad \text{(eq. 38)}$$

Entretanto, entre 50 e 1200 cm^{-1} grande parte dos modos vibracionais ativos no Raman estão relacionados as unidades tetraédricas WO_4, atribuídos a simetria de grupo de ponto do tipo T_d. De acordo com BURCHAM & WACHS (1998) [91] o tungstato de lantânio é isomorfo do $Eu_2(WO_4)_3$ com quatro unidades de fórmula por célula unitária, onde o átomo de W reside em dois tipos de locais (W^IO_4 e $W^{II}O_4$). A geometria tetraédrica do W^IO_4 é mais regular, enquanto o tetraedro do $W^{II}O_4$ é mais distorcido.

O espectro Raman das nanopartículas tratadas termicamente na temperatura de 600 °C por 2 horas apresentou bandas bem definidas e intensas, características de cristais com boa ordem estrutural (Fig. 5.8).

Os modos vibracionais ativos no Raman para geometria tetraédrica WO_4 com grupo de ponto T_d é descrito pela equação 39 [92].

$$\Gamma_{tetraédrica} = A_1(\nu_1) + E(\nu_2) + F_2(\nu_3) + F_2\ (\nu_4) \qquad \text{(eq. 39)}$$

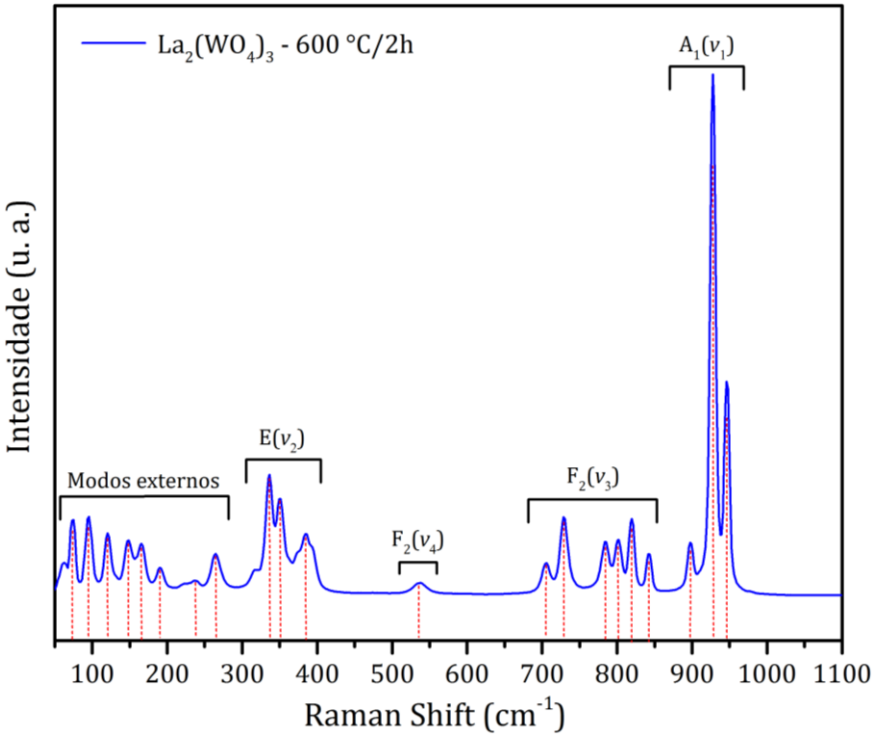

Figura 5.8 – Espectros vibracionais Raman da amostra tratada a 600 °C por 2 horas.

As vibrações do tipo $A_1(v_1)$ estão relacionadas com vibrações simétricas, $F_2(v_3)$ são os tipos de vibrações assimétricas, e $E(v_2)$ e F_2 (v_4) são os modos vibracionais do tipo flexão, como mostra a Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Modos vibracionais dos nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ ativos na espectroscopia Raman.

Cm^{-1}	945	927	897	841	818	801	785	728	705	536	387	350	336
Tipo	$A_1(v_1)$	$A_1(v_1)$	$A_1(v_1)$	$F_2(v_3)$	$F_2(v_3)$	$F_2(v_3)$	$F_2(v_3)$	$F_2(v_3)$	$F_2(v_3)$	$E(v_2)$	$E(v_2)$	$E(v_2)$	$E(v_2)$
WO_4	W^IO_4	$W^{II}O_4$	W^IO_4	W^IO_4	$W^{II}O_4$	W^IO_4	W^IO_4	$W^{II}O_4$	$W^{II}O_4$	$W^{II}O_4$	W^IO_4	$W^{II}O_4$	$W^{II}O_4$

Os modos externos em 75, 121, 160 e 192 cm^{-1} são atribuídos a vibrações simétricas e modos localizados em 95, 150, 236 e 265 cm^{-1} equivalem vibrações assimétricas [89, 91, 92].

5.4. Cinética de cristalização do $La_2(WO_4)_3$ por DRX *in situ*

Para determinar as temperaturas ideais para realização dos difratogramas isotérmicos *in situ* para estudo dos parâmetros cinéticos e mecanismos de nucleação e crescimento do processo de cristalização das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ utilizando a teoria JMAK, foram realizados difratogramas *in situ* (Fig. 5.9) nas temperaturas 500, 520,

540, 560, 570, 575, 580, 585, 590, 595 e 600 °C, na faixa angular 2θ de 18,5 a 35°, com taxa de aquecimento de 300 °C/min, *delay* de 5 minutos entre as varreduras, incremento de 0,02° e tempo de permanência de 0,3 segundos.

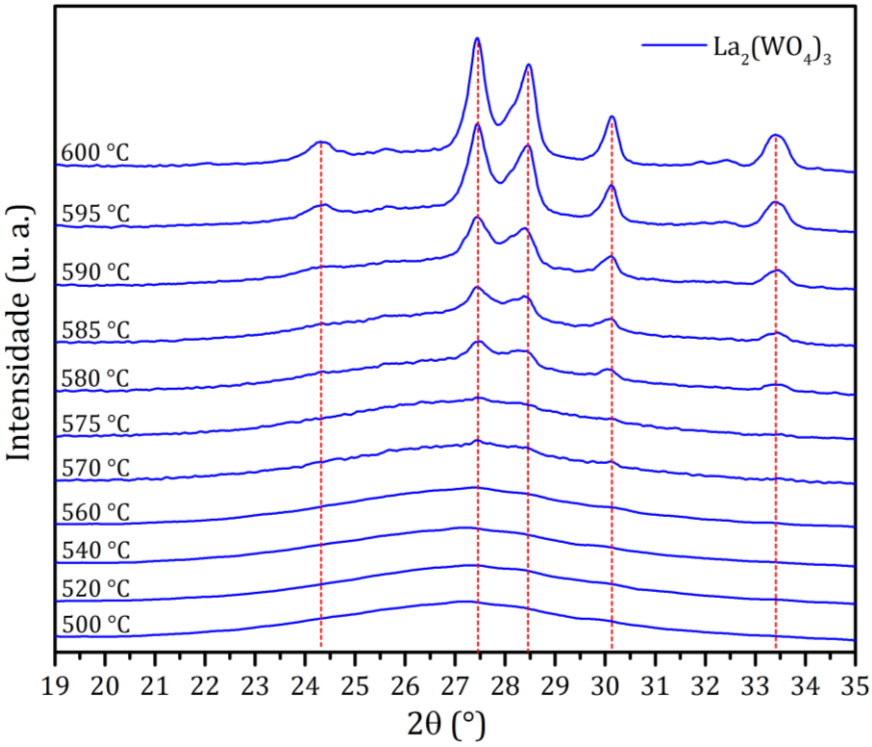

Figura 5.9 – Difratogramas *in situ* das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ realizados entre 500 e 600 °C.

Como observado, os difratogramas *in situ* das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ realizados entre 500 e 560 °C apresentaram característica de sólido amorfo. Como indicado pelo resultado da análise de DSC (Fig. 5.3), o pico exotérmico referente ao processo de cristalização começa em torno de 570 °C, e de acordo com os difratogramas da Figura 5.9, a partir da temperatura de 570 °C ocorre o processo de transformação de fase das nanopartículas $La_2(WO_4)_3$, identificado pelo surgimento de picos de difração de menores intensidades da fase cristalina de $La_2(WO_4)_3$. E de acordo com a análise de TG (Fig. 5.3), após o processo de cristalização o material aparentemente não sofre perda de massa, isso evidencia que a fase amorfa e cristalina têm os mesmos elementos químicos, e isso justifica a realização de cálculos analíticos de áreas, para determinar os percentuais das frações cristalizadas em função do tempo.

Dessa forma, as frações cristalizadas (X) em função do tempo (t) para os difratogramas isotérmicos *in situ* das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ realizados nas temperaturas de 570, 575, 580, 585, 590, 595 e 600 °C foram calculadas por intermédios da equação 40.

$$X = [\ (\text{área cristalina}) / (\text{área total})\ ] \times 100 \qquad \text{(eq. 40)}$$

A Figura 5.10 exemplifica como os cálculos das frações cristalizadas foram realizados.

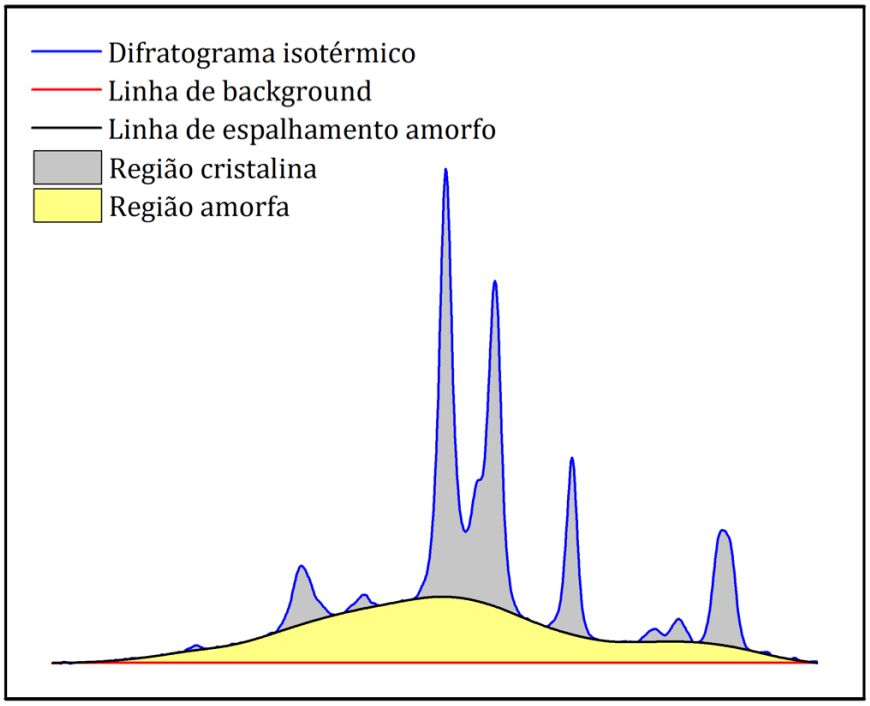

Figura 5.10 – Cálculos das frações cristalizadas dos difratogramas isotérmicos em função do tempo.

Primeiramente, foram realizadas as correções das linhas de background (linha vermelha), em seguida calculou-se as linhas de espalhamento amorfo (linha preta), e posteriormente foram realizados os cálculos das integrais das áreas cristalinas e das áreas totais (região cristalina + região amorfa).

A tabela 5.3 apresenta os resultados das frações cristalizadas em função do tempo para os difratogramas isotérmicos *in situ* realizados nas temperaturas de 570, 575, 580, 585, 590, 595 e 600 °C.

Tabela 5.3 – Percentual de cristalinidade dos difratogramas *in situ* das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$.

Temperatura (°C)	**Cristalinidade** (%)
570 °C	5,40
575 °C	6,01
580 °C	11,35
585 °C	17,06
590 °C	25,90
595 °C	34,92
600 °C	51,27

Na tabela 5.3 observa-se um aumento gradual do percentual de cristalinidade em função da temperatura de tratamento térmico das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$. Como a

cristalização no estado sólido é um processo termicamente ativado, as partículas constituintes do sistema necessitam de uma energia mínima de ativação para colidirem energeticamente dando início ao processo de transformação de fase. Dessa forma, a velocidade de cristalização cresce com o aumento da temperatura, pois como proposto pela equação de Arrhenius (Fig. 28), a energia de ativação diminui como o aumento da temperatura.

Mediante ao exposto, para o estudo do processo de transformação de fase no estado sólido definiu-se realizar difratogramas isotérmicos *in situ* nas temperaturas de 570, 575, 580 e 585 °C, na faixa angular 2θ de 18,5 a 35°, com incremento de 0,02°, tempo de permanência de 0,3 segundos, taxa de aquecimento 300 °C/min, *delay* de 5 minutos entre cada difratograma. Os difratogramas realizados em 570 e 575 °C são apresentados na Figura 5.11, e os difratogramas em 580 e 585 °C são expostos na Figura 5.12.

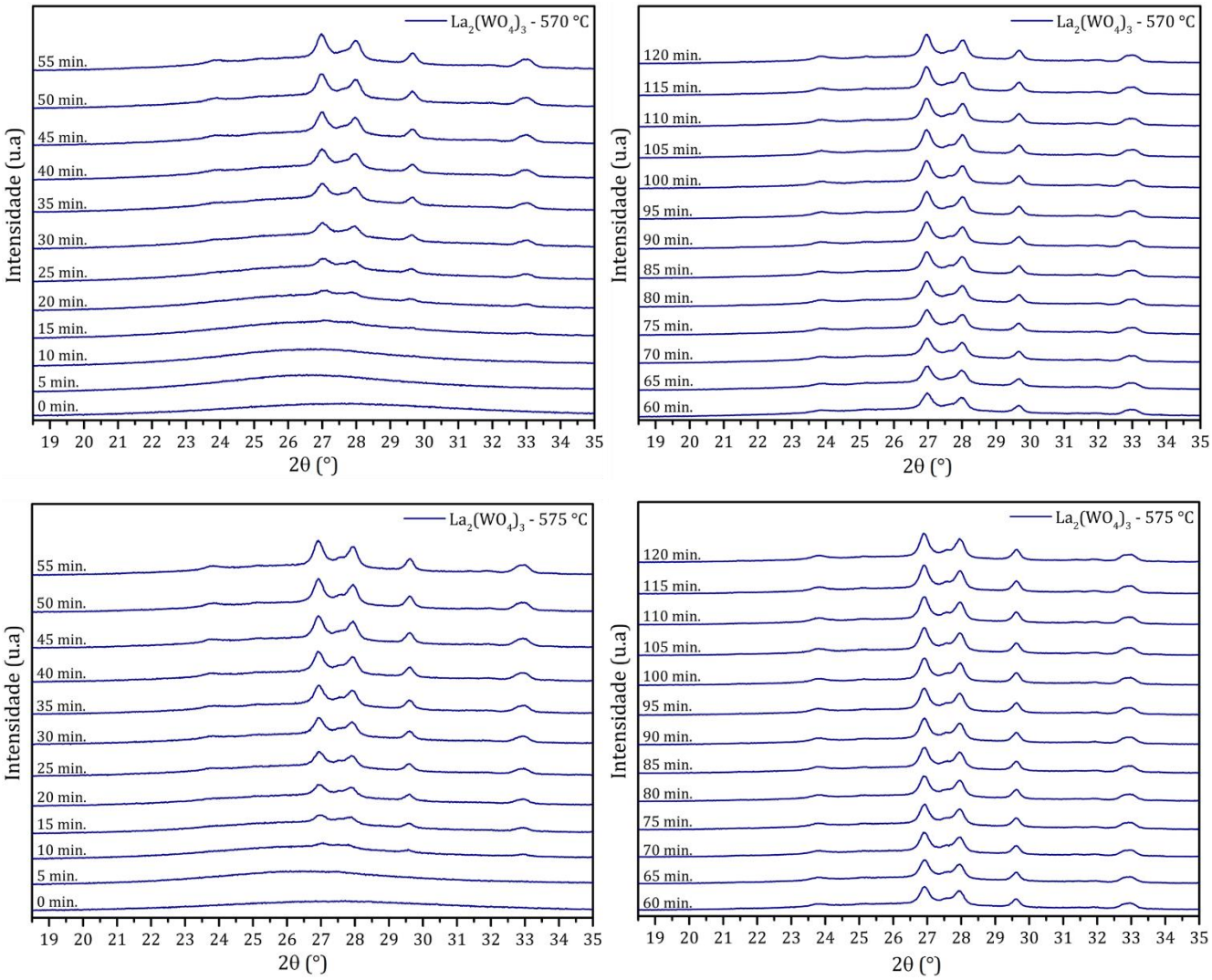

Figura 5.11 – Difratogramas isotérmicos *in situ* realizadas nas temperaturas de 570 e 575 °C.

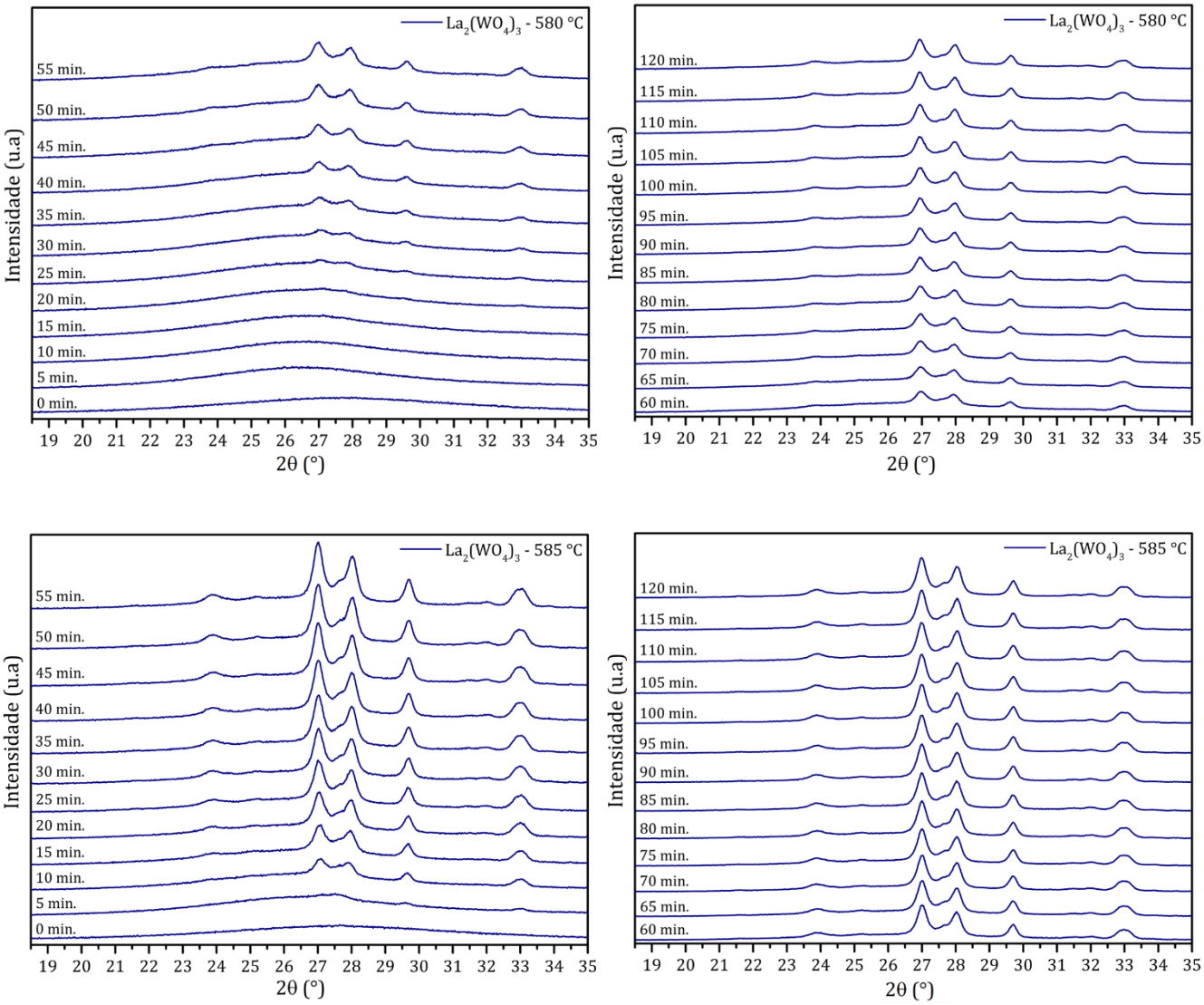

Figura 5.12 – Difratogramas isotérmicos *in situ* realizadas nas temperaturas de 580 e 585 °C.

Verifica-se que os difratogramas isotérmicos *in situ* (Fig. 5.11 e 5.12) apresentaram evolução do percentual de cristalinidade em função do tempo de experimento em todas as temperaturas analisadas, evidenciado pelo aumento da intensidade e definição dos picos de difração referente a fase monoclínica de $La_2(WO_4)_3$.

A Figura 5.13 apresentar o resultado gráfico dos cálculos das frações cristalizadas em função do tempo para os difratogramas isotérmicos *in situ* das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$.

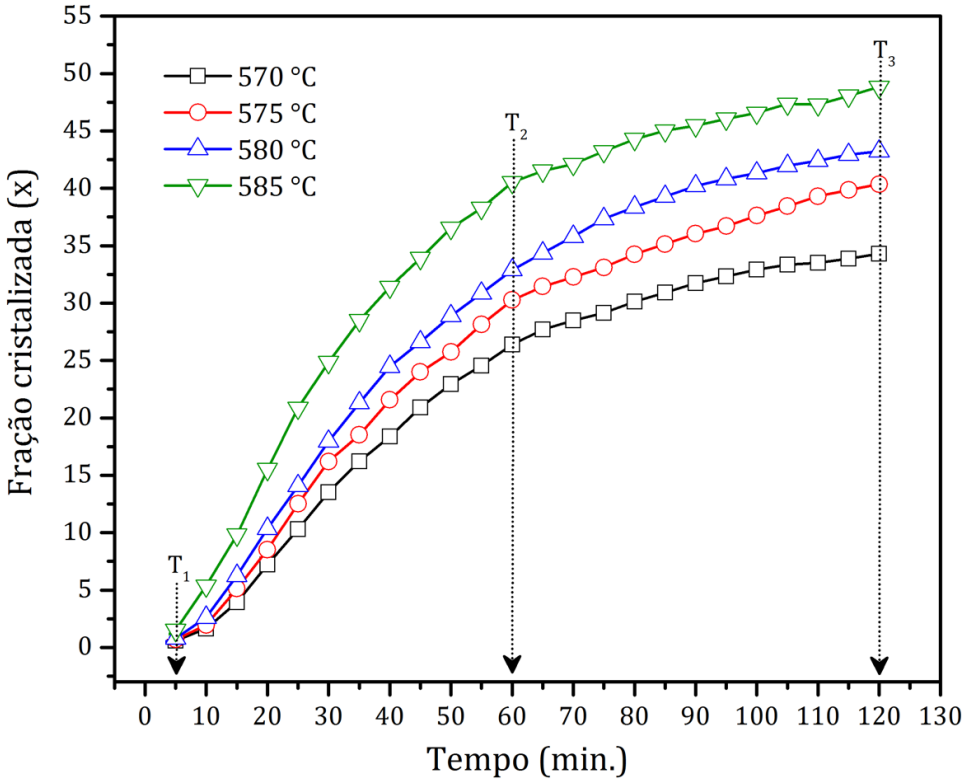

Figura 5.13 – Frações cristalizadas em função do tempo para os difratogramas isotérmicos *in situ*.

As curvas sigmoidais das frações cristalizadas em função do tempo (Fig. 5.13) indicam 2 estágios. No primeiro estágio (região entre T_1 e T_2), ocorre aumento das frações cristalizadas que está associada ao aumento do número de núcleos ou crescimento dos núcleos, evidenciado pela taxa de inclinação das curvas sigmoidais. O segundo estágio (região entre T_2 e T_3) é caracterizado pelo processo de impedimento, onde o crescimento dos cristais ocupam quase todo o volume do sistema, nesse estágio diminui o crescimento dos núcleos diminuindo a taxa das frações cristalizadas em função do tempo. Além disso, os perfis das curvas das frações cristalizadas em função do tempo para as temperaturas em estudo não apresentaram variações com a temperatura, evidenciando que o mecanismo de crescimento não é influenciado pela temperatura, na faixa de temperatura em estudo.

Para determinação dos parâmetros cinéticos utilizando a equação proposta pela teoria JMAK, as curvas sigmoidais das frações cristalizadas em função do tempo foram linearizadas (Fig. 5.14) utilizada a equação 31, obtendo-se curvas logarítmicas.

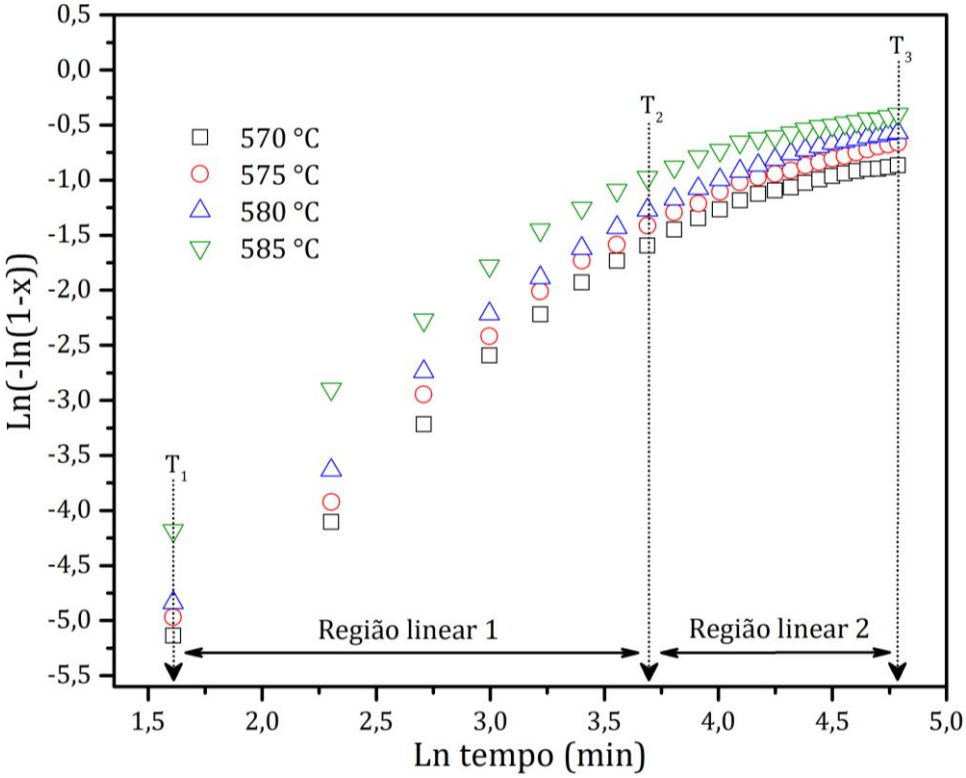

Figura 5.14 – Curvas logarítmicas das frações cristalizadas em função do tempo.

Os valores de k (constante cinética) e n (expoente de Avrami) são adquiridos pelo coeficiente linear e coeficiente angular, respectivamente, após linearização. Porém, as curvas logarítmicas das frações cristalizadas em função do tempo (Fig. 5.14) apresentaram duas regiões lineares. Segundo ZHOU *et al* (2010) mudanças na inclinação da reta são decorrentes de alterações no mecanismo cinético.

Dessa forma, admite-se que o mecanismo cinético de transformação de fases é influenciado pelo tempo de tratamento térmico e a inclinação da curva pode indicar a existência de dois mecanismos cinéticos do processo de transformação de fase das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$.

À vista disso, realizou-se estudo das duas regiões lineares observadas nas curvas logarítmicas, e os resultados gráficos das linearizações são apresentados na Figura 5.15.

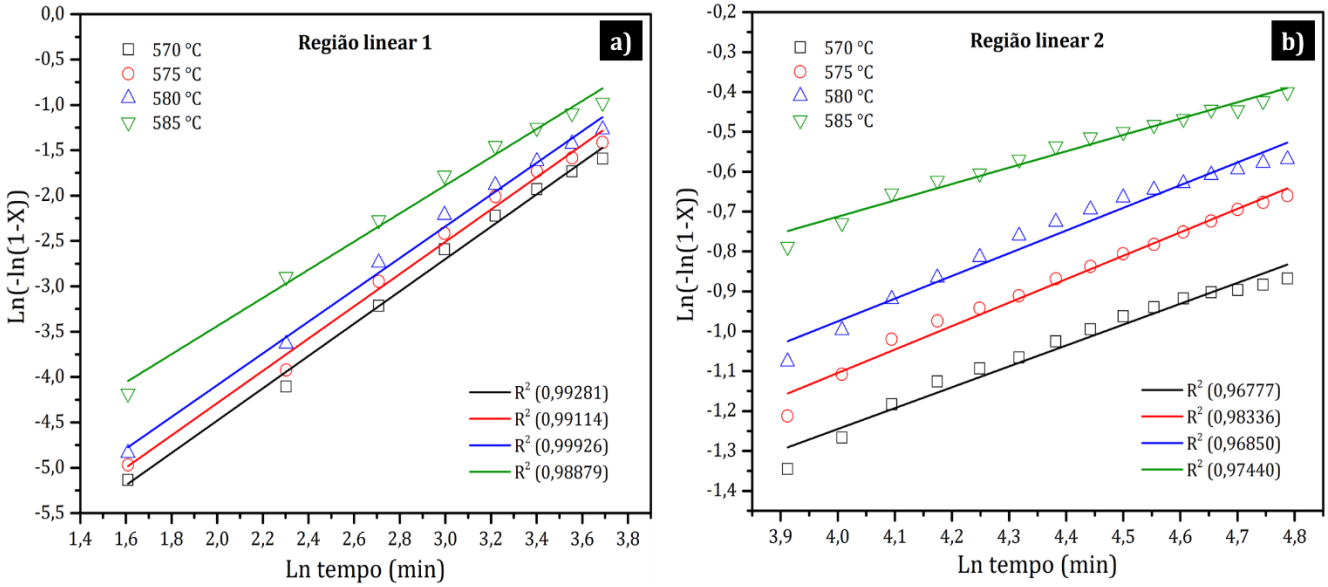

Figura 5.15 – Linearização das regiões lineares observas nas curvas logarítmicas, a) região linear 1 e b) região linear 2.

Os valores de Ln k, n e R^2 (coeficiente de determinação linear) das duas regiões lineares observadas nas curvas isotérmicas são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Dados da linearização das regiões lineares das curvas logarítmicas.

	Região Linear 1			**Região Linear 2**		
Temperatura	***n***	***Ln k***	***R²***	***n***	***Ln k***	***R²***
570 °C	1,78	-8,0436	0,99	0,52	-3,3391	0,97
575 °C	1,78	-7,8446	0,99	0,59	-3,4555	0,98
580 °C	1,75	-7,5905	0,99	0,57	-3,2513	0,97
585 °C	1,55	-6,5409	0,99	0,41	-2,3524	0,97

A região linear 1 apresentou em média valores de coeficiente de Avrami igual a 1,72 e elevados valores de R^2. Em contrapartida, a região linear 2 apresentou valores de R^2 menores, porém satisfatórios, com valores de n em média igual a 0,52. MILLANGE, F.; WALTON, I. R. & O'HARE, D. (2000) [93] analisando a cinética do hidróxido em camada dupla Mg^{2+}/Al^{3+} tratado isotermicamente a 60 e 120 °C também observaram duas regiões lineares com n em média de 1,30 e 0,53, que podem estar relacionados a mecanismos controlados por eventos de nucleação (região linear 1) e mecanismo controlado por difusão (região linear 2). Mediante a isto, nesse estudo supõem-se que na região linear 1 ocorra mecanismo controlado por nucleacao e na região linear 2 mecanismo controlado por difusão.

YAN *et al* (2017) [94] investigando a transição de fase induzida por pressão do ZrW_2O_8 também observaram a divisão da reta logarítmica em dois segmentos, essa variação do expoente de Avrami foi atribuída a existência da nucleação de uma nova fase, que produz mudança na cinética de cristalização.

Para as duas regiões observou-se que os dados relacionados aos difratogramas isotérmicos *in situ* realizados em 585 °C apresentaram valores de n diferentes em relação as demais temperaturas em estudo. Esses desvios podem estar atrelados a possíveis erros na preparação da amostra, onde a quantidade depositada sobre o porta amostra pode alterar a cinética, ou ainda a erros nos cálculos analíticos das frações cristalizadas em função do tempo. Diante ao exposto, os dados referentes a curva isotérmica de 585 °C não foram considerados na realização dos cálculos das energias de ativação.

A determinação dos valores das energias de ativação (E_a) necessárias para os inícios dos mecanismos cinéticos e dos termos pré-exponenciais denominado de fator de frequência (k) foram realizados através da linearização da equação de Arrhenius (Figura 2.8), como mostrado pela equação 41.

$$Ln\ k = Ln\ k_0 - \frac{E_a}{R}\frac{1}{T} \qquad \text{(eq. 40)}$$

Nessa equação, o coeficiente angular e linear são $-E_a/R$ e $Ln\ K_0$, respectivamente. A Figura 5.16 apresenta os resultados gráficos para as duas regiões lineares das curvas logarítmicas isotérmicas das frações cristalizadas em função do tempo, obtidas por difração de raios X *in situ*.

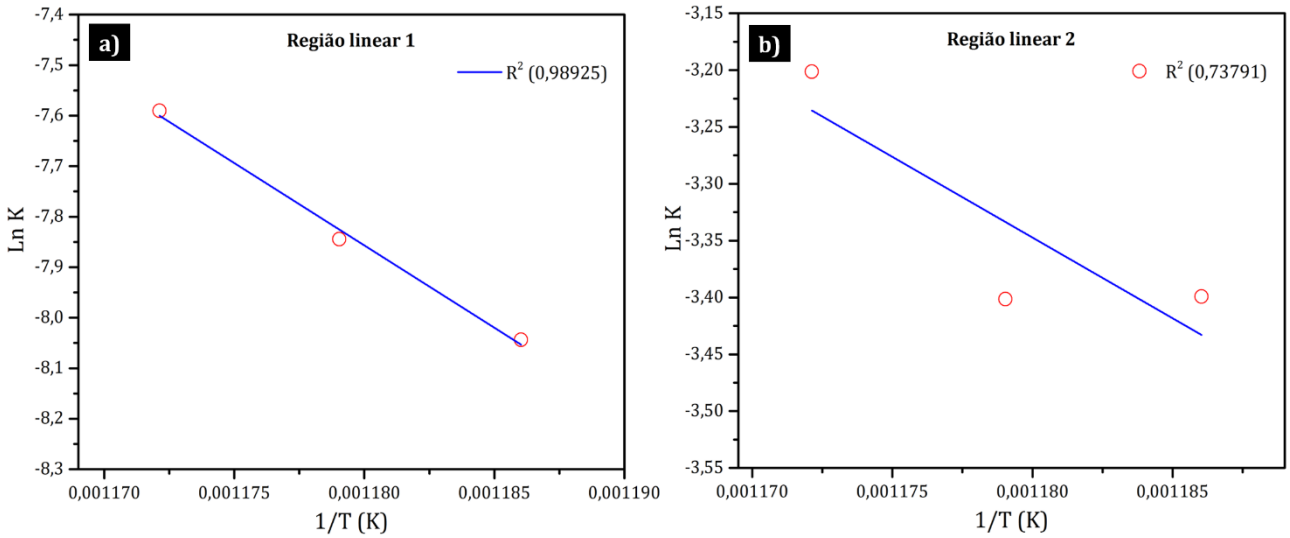

Figura 5.16 – Linearização da equação de Arrhenius para cálculo de E_a e $Ln\ k_0$ para as duas regiões lineares das curvas logarítmicas.

Os valores de Ln k_0, Ea/R, R, Ea e R^2 obtidos pela linearização das duas regiões lineares das curvas logarítmicas das frações cristalizadas em função do tempo para as temperaturas isotérmicas são expostas na tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Resultados da linearização da equação de Arrhenius.

	Ln K_0	***Ea/R***	***R***	***E_a*** *(KJ/mol)*	***R^2***
Região linear 1	30,59	- 32584,86	0,008314	270,91	0,99
Região linear 2	10,86	- 12046,36	0,008314	100,15	0,74

Com as soluções das linearizações das equações de Arrhenius e da Teoria JMAK utilizando os resultados das curvas isotérmicas é possível determinar a dependência de k com a temperatura nas regiões lineares 1 e 2 das curvas logarítmicas através das equações 41 e 42, respectivamente.

$$Ln\ k = 73{,}34 - 32584{,}86\,\frac{1}{T} \qquad \text{(eq. 41)}$$

$$Ln\ k = 50{,}52 - 12046{,}36\,\frac{1}{T} \qquad \text{(eq. 42)}$$

Utilizando a equação proposta pela teoria JMAK, as energias de ativação para as regiões lineares 1 e 2 encontradas foram 270,91 e 100,15 KJ/mol, respectivamente. Esses valores demostram que são necessárias elevadas temperaturas para que os elementos constituintes da fase amorfa do tungstato de lantânio sofram aproximações/colisões com orientações favoráveis para formação das nanopartículas cristalinas de $La_2(WO_4)_3$.

Neste estudo, muito provavelmente a nucleação das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ ocorre com predominância heterogênea, devido o contato das nanopartículas com o porta amostra.

Para avaliar como o tamanho dos cristalitos variam em função das frações cristalizadas, foram realizados os cálculos dos tamanhos médios dos cristalitos através da equação de Scherrer (eq. 37), da amostra tratada isotermicamente *in situ* a 585 °C. A Figura 5.17 apresenta o resultado do cálculo dos tamanhos médios dos cristalitos em função do tempo.

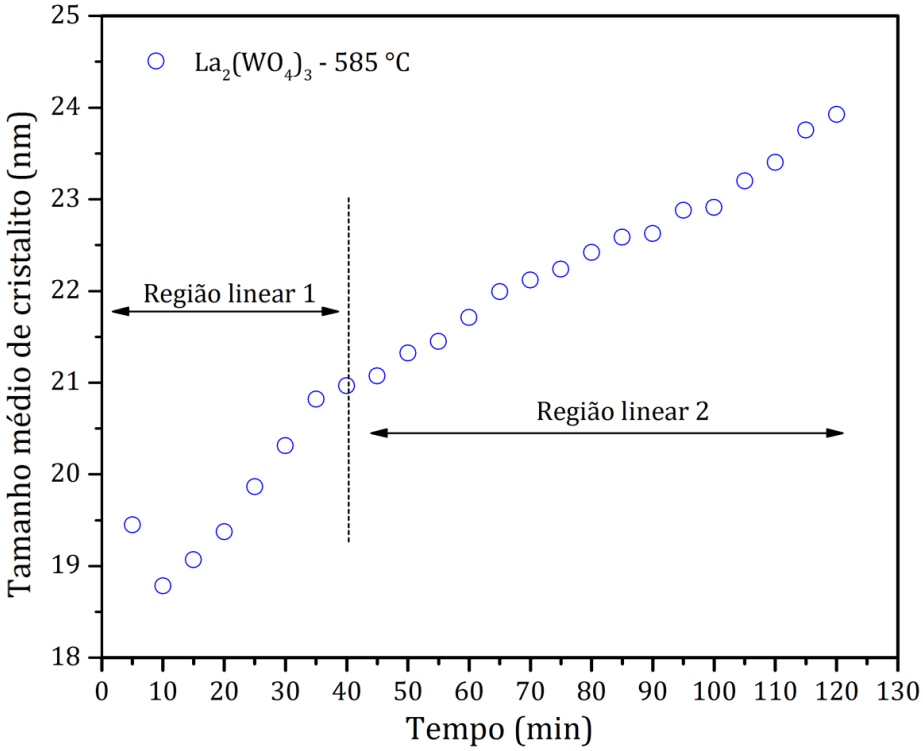

Figura 5.17 – Tamanho médio dos cristalitos em função do tempo de tratamento térmico em 585 °C.

O resultado demonstra que os tamanhos médios dos cristalitos crescem em função do tempo de tratamento térmico, esse resultado condiz com os dados de difração de raios X da amostra tratada termicamente a 585 °C, onde observa-se que os picos de difração se tornam mais definidos e intensos em relação ao tempo de tratamento térmico. É interessante ressaltar no gráfico da Figura 5.17 que ocorre variação na taxa de crescimento médio dos cristalitos, essa variação é notada na mesma região onde observa-se a mudança entre as regiões lineares 1 e 2 no gráfico logarítmico (Fig. 5.13), fortalecendo a evidência de que há dois mecanismos cinéticos de cristalização das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$.

O desvio apresentado no início da curva é referente a erros analíticos nos cálculos dos dados, pois quanto mais próximo do tempo zero menor é a fração cristalizada, em decorrência disso, os difratogramas apresentam picos poucos intensos, dificultando a realização mais precisa dos cálculos.

6. CONCLUSÃO

Um estudo estrutural e morfológico preliminar *ex situ* das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ foi realizado, evidenciando que o método químico de precipitação direta permitiu obter nanopartículas amorfas que se cristalizam diretamente na fase cristalina monoclínica de $La_2(WO_4)_3$ sem a presença de fases intermediárias quando tratadas termicamente a 600 °C. A boa estabilidade das nanopartículas amorfas quando expostas ao feixe de elétrons por MET aliado a transição direta da fase amorfa para fase cristalina monoclínica de $La_2(WO_4)_3$ torna este material favorável para realizar estudo dos parâmetros cinéticos das etapas de nucleação e crescimento por DRX *in situ.*

Nas análises *ex situ*, observou-se que as nanopartículas amorfas obtidas pelo método químico de precipitação direta apresentaram elevado grau de homogeneidade morfológica com partículas tendo em média 20 nm. Os difratogramas das nanopartículas tratadas termicamente a 600 °C por 2 horas mostrou que todos os picos observados pertencem a fase cristalina do $La_2(WO_4)_3$. O espectro Raman apresentou modos vibracionais relacionados as unidades tetraédricas de WO_4 com simetria de grupo de ponto do tipo T_d.

O estudo cinético dos difratogramas isotérmicos *in situ* nas temperaturas de 570, 575, 580 e 585 °C utilizando a teoria JMAK mostrou a existência duas regiões lineares com expoente de Avrami em médias iguais a 1,72 e 0,52. De acordo com os valores de n, a cinética de cristalização é regida por dois mecanismos. O primeiro mecanismo (região linear 1) é controlado por nucleação, tendo esse o menor tempo de duração nos experimentos, cerca 40 minutos, enquanto o segundo mecanismo (região linear 2) é controlado por difusão, com 80 minutos de duração nos experimentos.

As energias de ativação para as regiões lineares 1 e 2 determinadas através da equação de Arrhenius foram 270,91 e 100,15 KJ/mol, respectivamente. Os cálculos dos tamanhos médios dos cristalitos em função do tempo de tratamento térmico da amostra tratada termicamente a 585 °C, apresentaram variação na taxa de crescimento quando se passa da região linear 1 para região linear 2.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Calcular as frações cristalizadas em função do tempo dos difratogramas isotérmicos *in situ* realizados a 570, 575, 580 e 585 °C por deconvolução de picos, para comparar os dados obtidos pela metodologia utilizada nesse estudo, com a finalidade de avaliar a existência de possíveis erros analíticos;
- ✓ Avaliar analiticamente o raio crítico dos núcleos, barreia energética e taxa de nucleação instantânea e não instantânea para todas as curvas sigmoidais das frações cristalizadas em função do tempo;
- ✓ Calcular o tamanho médio de cristalito em função do tempo para todas as temperaturas isotérmicas deste estudo;
- ✓ Realizar estudo estrutural e morfológico isotérmicos das nanopartículas de $La_2(WO_4)_3$ nas temperaturas 570, 575, 580 e 585 °C abordando os estágios lineares 1 e 2 e correlacionar os resultados com os mecanismos de nucleação e difusão, e possíveis ocorrência de fases intermediárias que alterem a cinética de cristalização;
- ✓ Realizar ajustes matemáticos na equação de Avrami afim de adquirir resultados mais satisfatórios.

REFERÊNCIAS

[1] BECKMANN, W. ***Crystallization: Basic concepts and industrial applications***. Ed. Wiley, 2013.

[2] SURRIS. ***What is a crystallization?***. Disponível em: <https://www.syrris.com/applications/what-is-crystallization-and-what-are-the-methods-of-crystallization/>. Acessado em: 12 de set. de 2020.

[3] WANG, R. Y. *et al*. ***A generalized Avrami equation for crystallization kinects of polymers with concomitante double crystallization processes***. Crystal Growth & Design, v. 17, p.5908-5917, 2017.

[4] GILLE, T.; DE MEYER, K. & WOUNTERS, D. J. ***Amorphous-crystalline phase transitions in chalcogenide materials for memory applications***. Journal Phase Transitions, v. 81, p. 773-790, 2008.

[5] KOH, H-J. *et al.* ***Enhanced selectivity of MXene gas sensors through metal ion intercalation: in situ X-ray diffraction study***. ACS Publications, v. 4, 1365-1372, 2019.

[6] DOGAN, G. *et al.* ***In situ X-ray diffraction and spectra-microscopic study of ALD protected copper films***. ACS Publications, v. 12, p. 33377-33385, 2020.

[7] ZHOU, Y. *et al.* ***In situ X-ray diffraction study of the hydrothermal crystallization of hierarchical Bi_2WO_6 nanostructures***. Nanoscale, v. 2, p. 2412-2417, 2010.

[8] HAOXIANG, Y. *et al.* ***Morphological, electrochemical and in-situ XRD study of $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.1}Al_{0.1}O_2$ as high potential cathode material for rechargeable lithium-ion batteries***. Journal of Alloys and Compounds, v. 15, p. 58-64, 2016.

[9] KOCHAROVSKY, V. V. & KOCHAROVSKY, V. V. ***Microscopic theory of phase transitions in a critical region***. The Royal Swedish Academy of Sciences, v. 90, p. 01-23, 2015.

[10] PAPON, P.; LEBLOND, J. & MEIJER, P. H. E. ***The physics of phase transitions***. Ed., Springer - Verlag Berlin Heidelberg, 2ª ed., 2006.

[11] GITTERMAN, M. & HAPERN, V. ***Phase transitions: a brief account with modern applications***. Ed., World Scientific Publishing, 2004.

[12] NISHIROMI, H. & ORTIZ, G. ***Elements of phase transitions and critical phenomena***. Ed., Oxford Graduate Texts, 2015.

[13] CHEUNG, A. ***Phase transitions and collective phenomena***. University of Cambridge, 2011. Disponível em: <https://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~achc2/ phase/notes.pdf>.

[14] PETER, E. ***Introduction to statistical mechanics – Phase transitions***. Web.stafond.edu, 2015. Disponível em: <https://web.stanford.edu/~peastman/statmech/phasetransitions.html>.

[15] SINGH, N. ***Thermodynamical phase, the mean-field theories, and the renormalization (semi)group: A pedagogical introduction***. Arxiv - Cornel University, 2014.

[16] DROZ, M. & BENA, I. ***Statistical mechanics of equilibrium and nonequilibrium phase transitions: The Yang-Lee formalism***. International Journal of Modern Physics B, v. 19, p. 4269-4329, 2005.

[17] ISENMANN, A. ***Processos industriais - Da análise térmica ao diagrama das fases***. CEFET-MG, 2018. Disponível em: <http://sistemas.timoteo.cefetmg.br/nos/_media/bd: artigotecnico:quimica:analise_termica_diagrama_das_fases_08_2018.pdf>.

[18] SIMÕES, L. F. de L. ***Estudo do comportamento termodinâmico de sistemas físicos com interação de longo alcance na proximidade da região crítica***. Dissertação – PPGF/UNB, 2017.

[19] CALLEN, H. B. ***Thermodynamics and na introduction to thermostatistics***. Ed., Paperback, 2º ed., 1985.

[20] WINTER, R. ***Thermodynamics phase equilibria – Phase diagrams***. Aber.ac.uk, Prifysgol Aberystwyth University, 2003. Disponível em: <https://users.aber.ac.uk/ruw/teach/215/phases.php>.

[21] FAGHRI, A. & ZHANG, Y. ***Fundamentals of multiphase heat transfer and flow***. Ed., Springer, 2020.

[22] ANWAR, J. & ZAHN, D***. Polymorphic phase transitions: Macroscopic theory and molecular simulation***. Advanced Drug Deliery Reviews, v. 117, p. 47-70, 2017.

[23] FAGHRI, A. & ZHANG, Y. ***Transport phenomena in multiphase systems***. Ed., Elsevier Inc., 2006.

[24] BAUS, M. & TEJERO, C. F. ***Equilibrium statistical physics – Phases of matter and phase transitions***. Ed., Springer, 2008.

[25] LANDAU, L. D. ***On the theory of phase transitions***. Zh. Eksp. Teor, p. 19-32, 1937.

[26] STANLEY, H. E. ***Introduction to phase transitions and critical phenomena***. Oxford, Oxford University Press, 1987.

[27] CEJA – Centro de Educação de Jovens e Adultos. ***Ciências da natureza e suas tecnologias – química***. Fundação CECIERJ, 2016.

[28] ATKINS, P. & JONES, L. ***Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente***. Ed. Bookman, 5ª ed. 2012.

[29] LOWER, S. ***General chemistry***. Chemistry – LibreTexts, 2020. Disponível em: <https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_Chem1_(Lower)/17%3A_Chemical_Kinetics_and_Dynamics/17.01%3A_Rates_of_reactions_and_rate_laws>.

[30] KOTZ, J. C. ***Química geral e reações químicas***. Ed. Cengage Learning, 6ª ed, v. 1, 2010.

[31] RUSSELL, J. B. ***Química geral***. Ed. Makron, v. 1 e 2, 1996.

[32] OLIVEIRA, O. M. M. de F; JUNIOR, K. S. & SCHLUNZEN, E. T. M. ***Química: coleção temas de formação***. Ed. Cultura Acadêmica, v. 3, São Paulo - SP, 2013.

[33] ARRHENIUS, S. A. ***Über die Dissociationswärme und den Einfluß der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte***. Z. Phys. Chem., v. 4, p. 96-116, 1889.

[34] VAN'T HOFF, J. H. ***Estudes de dynamique chimique***. F. Muller & Company, Amsterdam, 1884.

[35] CHRISTIAN, J. W. ***Phase transformation in metals and alloys***. Ed. Pergamon, 2002.

[36] MASTAI, Y. ***Advances in crystallization processes***. Ed., Interchopen, 2012.

[37] PENG, S. *et al*. ***Uncovering β-relaxations in amorphous phase-chage materials***. Science Advances, v. 6, p. 01-08, 2020.

[38] TIWARI, R. S.; KUMAR, D. & MEHTA, N. ***Amorphous to crystalline phase transitions in glassy $Se_{65}Te_{20}Ag_{15}$ alloy***. Journal Phase Transitions, v. 82, p.75-86, 2008.

[39] CIFTCI, Y. O. & EVECEN, M. ***First principle study of structural, eletronic, mechanical, dynamic and optical properties of half-Heusler compound LiScSi under pressure***. Joural Phase Transitions, v. 91, p. 1206-1222, 2018.

[40] ZHU, L. *et al*. ***One-step room temperature rapid synthesis of Cu_2Se nanostructures, phase transformation, and formation of p-Cu_2Se/p-$CuSe_2$ heterojunctions.*** CrystEng Comm, v. 18, p. 5202 – 5208, 2016.

[41] KULKARNI, S. K. ***Nanotechnology: principles and practices***. Ed., Springer International Publishing, 3ª ed., 2015.

[42] PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. & SHERIF, M. Y. ***Phase transformations in metals and alloys***. Ed., CRC Press - Taylor & Francis Group, 3ª ed., 2009.

[43] LEITE, E. R. & RIBEIRO, C. ***Crystallization and growth of coloidal nanocrystals***. Ed., Springer International Publishing, 2012.

[44] CAMPOS, A. L. ***Cinética de cristalização de mulita pelo método de avrami, utilizando nucleação controlada***. Tese, PPGFQMA/ITA, São José dos Campos - SP, 2002.

[45] CALLISTER, W. D. ***Ciência e engenharia de materiais: uma introdução***. Ed., LTC-GEN, 8ª ed., 2015.

[46] JACKSON, K. A. ***Kinetic processes: Crystal growth, diffusion, and phase transitions in materials***. Ed. Wiley-VCH, v. 1, 2004.

[47] KANG, T.; YOU, Y. & JUN, S. ***Supercooling preservation technology in food and biological samples: a review focused on electric and magnetic field applications***. Food Science and Biotechnology, v. 29, p. 303-321, 2020.

[48] MEHRANPOUR, H.; ASKARI, M. & GHAMSARI, M. S. ***Nucleation and growth of TiO_2 nanoparticles***. Nanomateriais, InTech, 2011.

[49] RIOS, P. R. ***Cinética formal – equações genéricas***. (20m21s), 2017. Disponível em: <https://www.youtu.be/yG6BpFjgVR4>.

[50] VANDERMEER, R. A & RATH, B. B. ***Microstructural modeling of recystallization in deformed iron single crystals***. Metallurgical Transactions A, v.20, p. 1933-1942, 1989.

[51] RIOS, P. R. ***Transformações de fase – cinética global (Phase transformations – formal kinects)***. (16m34s), 2017. Disponível em: <https://www.youtu.be/0ntOGwPOcUM>.

[52] ALVES, A. L. M. et al. ***Simulação de reações com nucleação e crescimento de fases sequenciais pelo método do cone causal***. 69º Congresso Anual da ABM, São Pualo – SP, 2104.

[53] ÇELIKBILEK, M.; ERSUNDU, A. E. & AYDM, S. ***Crystallization kinects of amorphous materials - Advances in crystallization rocesses***. Ed. IntechOpen, 2012.

[54] SHARPLES, A. ***Overall kinectics of crystallization,*** *in Introduction to polymer crystallization*, edited by A. SHARPLES, Ed. Edward Arnold Ltd., 1966.

[55] KRUGER, S. & DEUBENER, J. ***The TTT curves of the heterogeneous and homogeneous crystallization of lithium disilicate – a stochastic approach to Crystal nucleation***. Frontiers in Materials, v. 3, p. 1-9, 2016.

[56] AN, J. *et al.* ***Effect of different nucleating agents on crystallization kinetics and morphology of polypropylene***. E-Polymers, v. 19, p. 32-39, 2019.

[57] ROY, A.; DUTTA, B. & BHATTACHARYA, S. ***Electroactive phase nucleation and non-isothermal crystallization kinetics study in [DEMM][TFSI] ionic liquid incorporated P(VDF-HFP) co-polymer membranes***. Journal of Materials Science, v. 51, p.7814-7830, 2016.

[58] KOUSSEIFI, M. E. *et al*. ***Nucleation and lateral growth kinects of the NiSi phase at the epitaxial θ-Ni2Si/Si interface***. Acta Materialia, v. 198, p. 100-110, 2020.

[59] SVODOBA, R. ***Reaction/crystallization kinects studied via in situ XRD: experimental conditions versus methods of kinetic analysis***. Philosophicl Magazine, v. 99, p. 2941-2956, 2019.

[60] KCICK, A. ***X-Ray diffraction, materials Science applications***. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, p. 648-655, 2017.

[61] PEREIRA, L. G. G. ***Difração de raios X***. Disciplina Física Experimental IV, Escola de Engenharia de Lorena – EEL-USP. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4139679/mod_resource/content/1/Aula%204_Difra%C3%A7%C3%A3o%20de%20Raios%20X.pdf>. Acessado em: 28 de ago. de 2020.

[62] HARRIS, K. D. M.; TREMAYNE, M. & KARIUKI, B. M. ***Contemporary advances in the use of poder X-ray diffraction for structure determination***. Angew Chem Int Ed Engl., v. 40, p. 1626-1651, 2001.

[63] QINGQING, P. *et al.* ***Comparative Crystal structure determination of griseofulvin: poder X-ray diffraction versus single-crystal X-ray diffraction***. Chinese Science Bulletin, v. 57, p. 3867-3871, 2012.

[64] UNRUH, D. & FORBES, T. ***X-ray diffraction techniques***. In VEERAMANI, K, H. & ALESSI, D. ***Analytical Geomicrobiology: A handbook of instrumental techniques***. Cambridge: Cambridge University, p. 215-237, 2019.

[65] CHUNG, D. D. L. *et al.* ***X-ray diffraction at elevated temperatures: A method for in situ process analysis***. Ed. Wiley, 1993.

[66] MUHAMMAD, S. *et al.* ***Deciphering the thermal behavior of lithium rich cathode material by in situ X-ray diffraction technique***. Journal of Power Sources, v. 285, p. 156-160, 2015.

[67] ANTON PAAR. ***X-ray diffraction (XRD)***. Disponível em: <https://wiki.anton-paar.com/ en/x-ray-diffraction-xrd/>. Acessado em: 27 de ago. de 2020.

[68] COLLINS, D. M. et al. ***A synchrotron X-ray diffraction study of in situ biaxial deformation***. Acta Materialia, v. 90, p. 46-58, 2015.

[69] CONNOLY, M. *et al.* ***In situ high energy X-ray diffraction measurement of strain and dislocation density ahead of crack tips grown in hydrogen***. Acta Materialia, v. 180, p. 272-286, 2019.

[70] HERNÁNDEZ, A. M. *et al.* ***High temperature orthorhombic/tetragonal transition and oxygen contente of $Pr_{2-x}Nd_xNiO_{4+\delta}$ (x = 0, 0.3, 1, 1.7 and 2) solid solutions***. Journal of Solid State Chemistry, v. 276, p. 210-216, 2019.

[71] JOHNSON, S. M. ***In situ transmission electron microscopy study of nanostructure mixed oxides at high temperature.*** Tese, PPGCEM/UFSCar, São Carlos – SP, 2018.

[72] STEPHEN, B. J. *et al.* ***Cancer nanotechnology in medine: A promissing approach for câncer detection and diagnosis***. Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems, v. 36, p. 375-405, 2019.

[73] AHMADI, M. H. *et al.* ***Renewable energy harvesting with the application of nanotechnology: A review***. International Journal of Energy Research, v. 43, p. 1387-1410, 2018.

[74] HE, S.; DENG, H. & HWANG, H. ***The current application of nanotechnology in food and agriculture***. Journal of Food and Drug Analysis, v. 27, p. 1-21, 2019.

[75] ZHANG, Y. & CHEN, X. ***Nanotechnology and nanomaterial-based no-wash electrochemical biosensors: from design to application***. Nanoscale – The Royal Society of Chemistry, v. 11, p. 19105-19118, 2019.

[76] IQBAL, A.; SAEED, A. & UL-HAMID, A. ***A review featuring the fundamentals and advancements of polymer/CNT nanocomposite application in aerospace industry***. Polymer Bulletin, p. 1-19, 2020.

[77] SÁNCHEZ, I. J. R. *et al.* ***Electrospinning of ultra-thin membranes with incorporation of antimicrobial agentes for applications in active packaging: a review***. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, p. 1-25, 2020.

[78] SHI, X. *et al.* ***Selective crystallization of four tungstates ($La_2W_3O_{12}$, $La_2W_2O_9$, $La_{14}W_8O_{45}$, and $La_6W_2O_{15}$) via hydrothermal reaction and comparative study of Eu^{3+} luminescence***. Inorganic Chemistry, v, 57, p. 6632–6640, 2018.

[79] MAGRASÓ, A. *et al.* ***Complete structural model for lanthanum tungstate: a chemically stable high temperature próton conductor by means of instrinsic defects***. Journal of Materials Chemistry, v. 22, p. 1762-1764, 2012.

[80] SUNDARESAN, P. *et al.* ***Simple sonochemical synthesis of lanthanum tungstate ($La_2(WO_4)_3$) nanoparticles as an enhanced electrocatalyst for the selective electrochemical determination of anti-scald-inhibitor diphenylamine***. Ultrasonics Sonochemistry, v. 58, p. 1-10, 2019.

[81] SUNDARESAN, P.; KRISHNAPANDI, A. & CHEN, S. M. ***Design and investigation of ytterbium tungstate nanoparticles: Na eficiente catalyst for the sensitive and selective electrochemical detection of antipsychotic drug chlorpromazine***. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Enginners, v. 96, p. 509-519, 2019.

[82] MANI, S. *et al.* ***Hydrothermal synthesis of $NiWO_4$ crystals for high performance non-enzymatic glucose biosensors***. Scientific Reports, v. 6, p. 1-8, 2016.

[83] NASAB, A. S. *et al.* ***Evaluation of supercapacitive behavior of samarium tungstate nanoparticles synthesizes via sonochemical method***. Journal of Materials Science in Electronics, v. 28, p. 8588-8595, 2017.

[84] KURIAKOSE, S. *et al.* ***Structural and optical characterization of lanthanum tungstate nanoparticles synthesized by chemical precipitation route and their photocatalytic activity***. Optical Materials, v. 99, p. 1-10, 2020.

[85] KALLAND, L. E. *et al.* ***Local Structure of Proton-Conducting Lanthanum Tungstate La28–xW4+xO54+δ: a Combined Density Functional Theory and Pair Distribution Function Study***. Chemistry of Materials, v. 25, p. 2378-2384, 2013.

[86] CHEN, Y. *et al.* ***Spectroscopic properties of Nd^{3+} ions in $La_2(WO_4)_3$ crystal***. Chemical Physics Letters, v. 381, p. 598-604, 2003.

[87] LARSON, A. C. & VON DREELE, E. R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (1994).

[88] SCHERRER, Von P. ***Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen***. Göttinger Nachrichten Gesell., v. 2, p. 98, 1918.

[89] SABALISCKS, N. P. *et al.* ***Effect of pressure on $La_2(WO_4)_3$ with a modulated scheelite-type structure***. Physcal Review B, v. 89, p. 1-11, 2014.

[90] BRANDENBURG, K; PUTZ, H. **Diamond**. Version 3.2. University of Bonn, Mechemich, Germany.

[91] BURCHAM, L, J. & WACHS, I, E. ***VIbrational analysis of the two non-equivalent, tetrahedral tungstate (WO_4) units in $Ce_2(WO_4)_3$ and $La_2(WO_4)_3$***. Spectrochimica Acta Part A, v. 54, p. 1355-1368, 1998.

[92] NAKAMOTO, K. ***Infrared and Raman sprectra of inorganic and coordination compounds***. Ed. Wiley, 4º ed., 1986.

[93] MILLANGE, F.; WALTON, I. R. & O'HARE, D. ***Time-resolved in situ X-ray diffraction study of the liquid-phase reconstruction of Mg-Al-carbonate hydrotalcite-like compounds***. Journal of Materials Chemistry, v. 10, p. 1713-1720, 2000.

[94] YAN, X. *et al*. ***Kinets of a first-order crystalline-amorphous transformation in zirconium tungstate***. Physical Review B, v. 95, p. 224205, 2017.