

**SÍNTESE DE COMPOSTOS DE ÍTRIO POR PRECIPITAÇÃO
COM OS PRODUTOS DE DECOMPOSIÇÃO DA URÉIA**

Dolores R. R. Lazar, Sandra M. Cunha, Cristiane A. B. de Menezes,
Fernanda Menezes, Júlia S. M. Nobre, José Octavio A. Paschoal

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
Caixa Postal 11049 - Pinheiros - CEP 05422-970
São Paulo, S. P.

RESUMO

Carbonatos e óxido de ítrio, a serem empregados como insumos cerâmicos, foram preparados por secagem e calcinação de compostos sintetizados pela reação com os produtos de decomposição da uréia, a partir de soluções clorídricas desse elemento. A caracterização dos pós foi realizada por termogravimetria, difração de raios - X, microscopia eletrônica de varredura e análises de carbono e de distribuição granulométrica. Os resultados obtidos mostraram que o processo utilizado permite a obtenção de pós constituídos por partículas de morfologia esférica e tamanho médio na faixa de 1 a 2 μm .

**PREPARATION OF YTTRIUM COMPOUNDS BY PRECIPITATION
WITH THE DECOMPOSITION PRODUCTS OF UREA**

ABSTRACT

Yttrium oxycarbonates and yttria, for ceramic applications, have been prepared by drying and calcination of compounds that have been obtained by the reaction of yttrium chloride solutions and the decomposition products of urea. The powders have been characterized by thermal analysis, X - ray diffraction, scanning electron microscopy, analysis of carbon content and granulometric distribution. It has been verified that the process employed allows the preparation of powders in which the particles have spherical morphology and a mean size in the range of 1 and 2 μm .

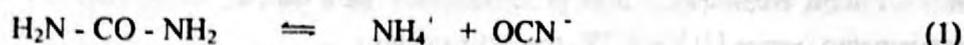
I. INTRODUÇÃO

Compostos de ítrio tem sido empregados como componente base ou aditivo, na obtenção de vários materiais cerâmicos, dentre os quais citamos as cerâmicas de ítria translúcida, as cerâmicas à base de zircônia e à base de nitreto de silício. O desempenho desses materiais apresenta uma forte dependência da microestrutura do corpo sinterizado, cuja homogeneidade é função da qualidade da matéria prima empregada ^{1,2}.

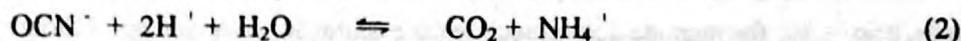
A escolha e otimização dos processos de síntese são fundamentais na obtenção de pós cerâmicos com as especificações desejadas. No caso dos processos de preparação de insumos à base de ítrio, são empregadas técnicas relativamente complexas de separação química, uma vez que o ítrio é encontrado na natureza em associação com os elementos da série dos lantanídeos. Para a obtenção de carbonatos e óxidos, uma das rotas mais adotadas consiste em submeter as soluções de ítrio, em sua maioria purificadas por extração com solventes, às etapas de precipitação, secagem e calcinação^{1,2}.

Dentre os diversos agentes precipitantes mencionados na literatura, a uréia tem se destacado por possibilitar uma precipitação homogênea, ou seja, o agente precipitante é distribuído uniformemente em todo o sistema de reação²⁻⁶.

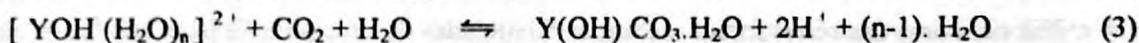
Sabe-se que a decomposição da uréia, em soluções aquosas aquecidas em temperaturas de até 100°C, é dada pela reação⁷:



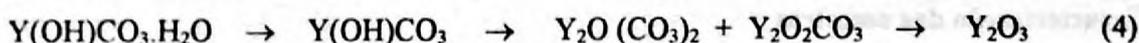
Em meio ácido, os íons OCN^- reagem rapidamente da seguinte maneira:



Dada a tendência de hidrólise dos íons de ítrio, constata-se também a presença de hidróxidos hidratados do tipo $[\text{YOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$. Desta forma, os íons gerados pela decomposição da uréia podem reagir com o hidróxido hidratado, com a formação de carbonatos³:



Os carbonatos obtidos, podem, após secagem, apresentar o seguinte mecanismo de decomposição térmica^{2,3}:



HER e colaboradores⁵ verificaram que em temperaturas de 90 - 95°C, a recuperação de ítrio no precipitado pode atingir 100% para valores de relações molares uréia / ítrio entre 32 e 53. Este grande excesso de uréia, em relação à estequiometria, é empregado para compensar a lentidão da reação de decomposição da uréia.

Várias publicações tem demonstrado que a relação uréia / terras raras também exerce grande influência na definição do tamanho e morfologia das partículas^{2,3,6}. Como exemplo podemos citar os estudos realizados por SORDELET e AKINC², onde foram obtidas partículas esféricas e submicrométricas de carbonato de ítrio empregando-se relações molares uréia / ítrio superiores a 5,4.

Considerando-se as informações apresentadas na literatura, os experimentos apresentados neste trabalho tiveram como objetivo verificar as características físicas e químicas de oxicarbonatos e óxidos de ítrio, obtidos pela reação de precipitação com uréia e submetidos a diferentes condições de secagem e calcinação. Na etapa de precipitação foram adotadas as condições sugeridas por HER e colaboradores⁵ levando-se em conta a eficiência de recuperação de ítrio:

- [uréia] = 0,8 mol / L
- [ítrio] = 0,02 mol / L
- temperatura de reação = 90 - 95 °C

II. PARTE EXPERIMENTAL

Matéria prima e reagentes

As amostras foram preparadas empregando-se como matéria prima uma solução clorídrica enriquecida em itrio, a qual foi obtida como produto do fracionamento por extração com solventes, de um concentrado de terras raras médias e pesadas fornecido pela NUCLEMON. Esta solução, constituída por 32,7 g/L de Y_2O_3 , 2,3 g/L de Dy_2O_3 e 0,7 g/L de Ho_2O_3 , teve sua acidez ajustada em pH 0,90 com NH_4OH 3 M. Como agente precipitante empregou-se uréia grau analítico e para lavagem dos precipitados utilizou-se álcool etílico e acetona.

Preparação das amostras

O procedimento de precipitação adotado consistiu em se adicionar a solução clorídrica de itrio de pH 0,90 a solução aquosa de uréia, previamente aquecida a uma temperatura superior a 90°C. Foram empregados dois procedimentos para adição da solução de itrio: adição rápida e gotejamento (séries U1Y e U2Y, respectivamente).

A mistura, apresentando [itrio] = 0,02 M e [uréia] = 0,8 M, ou seja, relação molar uréia/itrio = 40, foi mantida sob aquecimento e agitação vigorosa por 1 hora. Após resfriamento, o precipitado foi filtrado a vácuo, lavado e repulpado com água deionizada, álcool etílico e acetona. O precipitado foi então submetido a secagem em estufa a 80°C por 24 horas e a calcinação em temperaturas de 600, 800 e 900°C por 1 e 3 horas.

Em cada uma das séries foram realizadas 8 bateladas de precipitação para que fosse possível a produção de material suficiente para caracterização. Em cada batelada o volume total de reagentes foi de 2000 mL.

Caracterização das amostras

Para determinação do rendimento de precipitação foi realizada a análise química dos filtrados pela técnica de espectrometria de plasma acoplado indutivamente (ICP). Os pós secos de carbonato de itrio foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (M.E.V.), termogravimetria em atmosfera dinâmica de nitrogênio e análise de carbono pela detecção da radiação infravermelho do dióxido de carbono. Em relação às amostras calcinadas, além da determinação do teor de carbono e observação da morfologia por M.E.V., foram realizadas análises de difração de raios - X e de determinação da distribuição granulométrica por sedimentometria.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As condições experimentais adotadas nas séries U1Y e U2Y permitiram verificar o efeito da vazão de adição da solução contendo itrio na velocidade de filtração do precipitado. Observou-se que o produto obtido na série U1Y, em que a solução de itrio foi adicionada rapidamente ao agente precipitante, apresentou melhor filtrabilidade que o da série U2Y, o qual apresentava aspecto gelatinoso.

Os valores de rendimento de precipitação mostram que a recuperação de itrio foi da ordem de 45%, enquanto que os valores encontrados para os elementos disprósio e holmio foram de aproximadamente 75%. Isto ocorreu pois após o término da reação de precipitação, o valor de pH atingido foi de 6,50, inferior ao necessário para a completa formação dos carbonatos. Segundo SORDELET e AKINC², o rendimento de precipitação pode ser melhorado, aumentando-se para 40

valor do pH inicial da solução de ítrio, de maneira a reduzir o consumo da amônia gerada pela decomposição da uréia nas reações de neutralização. As diferenças nos resultados de rendimento de recuperação dos elementos, devem-se ao fato de que os valores de produtos de solubilidade dos carbonatos de disprósio e holmio são menores em relação ao do ítrio.

As curvas termogravimétricas apresentadas na figura 1, as quais referem-se à amostra obtida na série UIY, após secagem a 80°C por 24 horas, permitem diferenciar três etapas de decomposição do carbonato de ítrio. Essas etapas podem ser interpretadas da seguinte maneira:

- até 200°C: perda de massa correspondente à perda de água de hidratação;
- de ~200°C até ~500°C: a perda de massa pode ser devido à liberação de água de coordenação e início da liberação de dióxido de carbono (formação de carbonatos intermediários);
- de ~500°C até ~750°C: decomposição do carbonato à óxido.

Os resultados de teor de carbono das amostras secas e calcinadas, apresentados na figura 2, também permitem a observação da decomposição dos carbonatos em função da temperatura. Grande parte da liberação de carbono presente nas amostras ocorre até 600°C, permanecendo um teor de carbono residual inferior a 0,5%.

As curvas de distribuição granulométrica, apresentadas na figura 3, mostram que a etapa de calcinação não interferiu na definição do tamanho das partículas. Também não foi observada influência da velocidade de adição da solução de ítrio à solução contendo uréia (etapa de precipitação). Todos os pós obtidos apresentam tamanho médio na faixa de 1 a 2 µm e são constituídos por partículas esféricas cuja morfologia pode ser observada na micrografia da figura 4.

Os resultados de difração de raios - X mostraram que os pós obtidos após calcinação a 600, 800 e 900°C apresentam estrutura cúbica característica do óxido de ítrio.

IV. CONCLUSÕES

Os resultados de caracterização dos carbonatos e óxidos de ítrio obtidos pela rota de precipitação com os produtos de decomposição da uréia, mostraram que é possível a obtenção de pós constituídos por partículas finas que apresentam morfologia esférica. Na etapa de precipitação, a velocidade de adição da solução clorídrica de ítrio não provocou modificações significativas nas características dos pós, embora tenha alterado a filtrabilidade do precipitado. Como este aspecto é fundamental, quando se visa uma ampliação de escala, recomenda-se que a solução de ítrio seja adicionada rapidamente ao agente precipitante. Dando continuidade a esse estudo, será avaliada a influência de outros parâmetros da etapa de precipitação, como o pH inicial da solução de partida, a relação molar ítrio / uréia e o tempo de envelhecimento do precipitado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FINEP - PADCT pelos recursos financeiros concedidos e aos colegas Alder S. A. Pereira, Celso V. Morais, Daniela M. Ávila, Edson G. Moreira, Luis Carlos P. Reino, Marilene M. Serna, Rosa M.R. Pasotti, Sérgio C. Moura e Yone V. França pela realização das análises de caracterização.

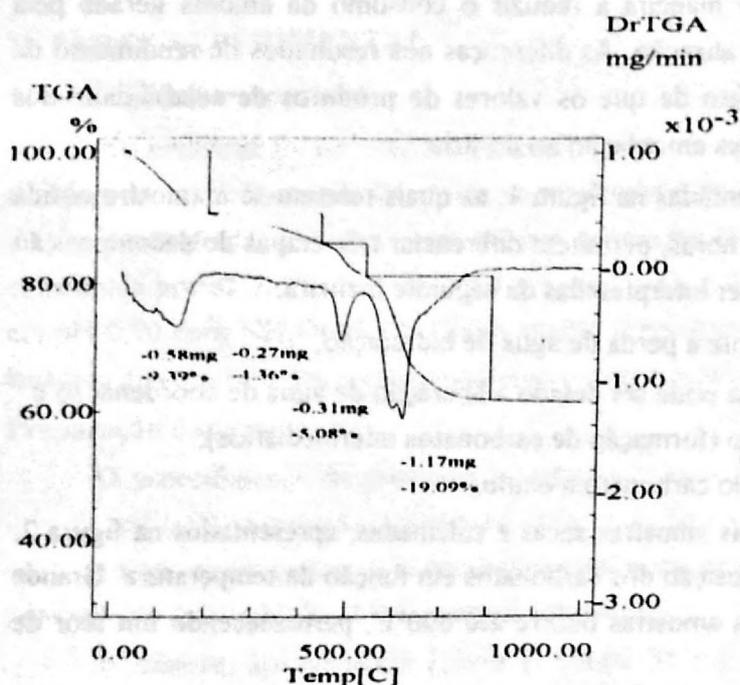


Figura 1: Curvas termogravimétricas do pó seco de carbonato de ítrio preparado na série UIY.

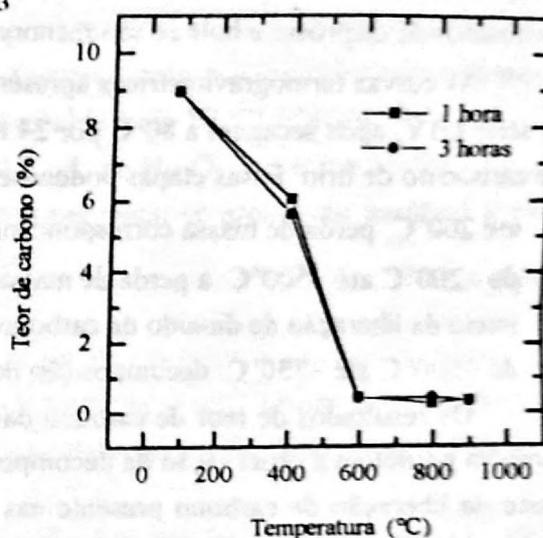


Figura 2: Curvas de teor de carbono em função da temperatura de calcinação do pó de carbonato de ítrio preparado na série UIY.

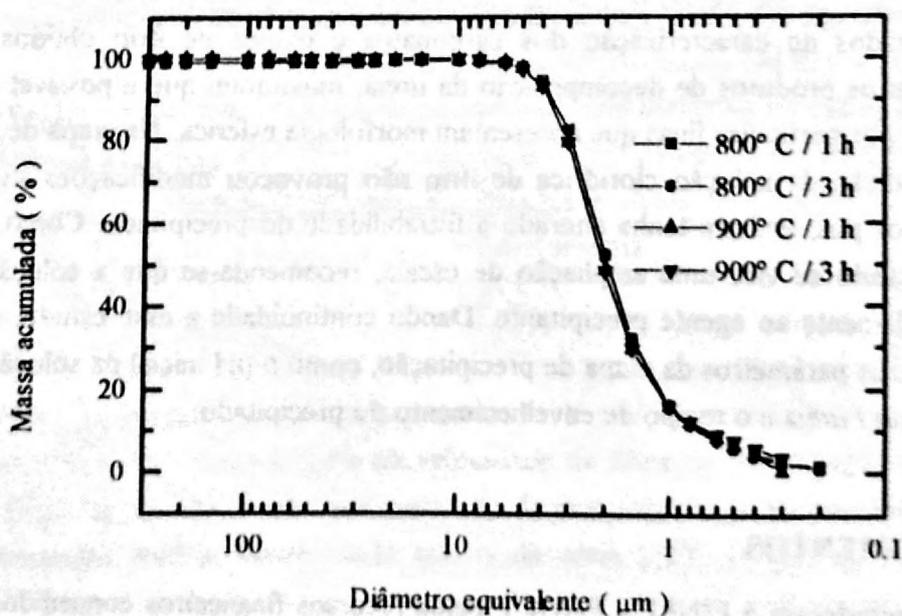


Figura 3: Curvas de distribuição granulométrica de pós de óxido de ítrio obtidos pela calcinação de carbonatos preparados na série UIY.

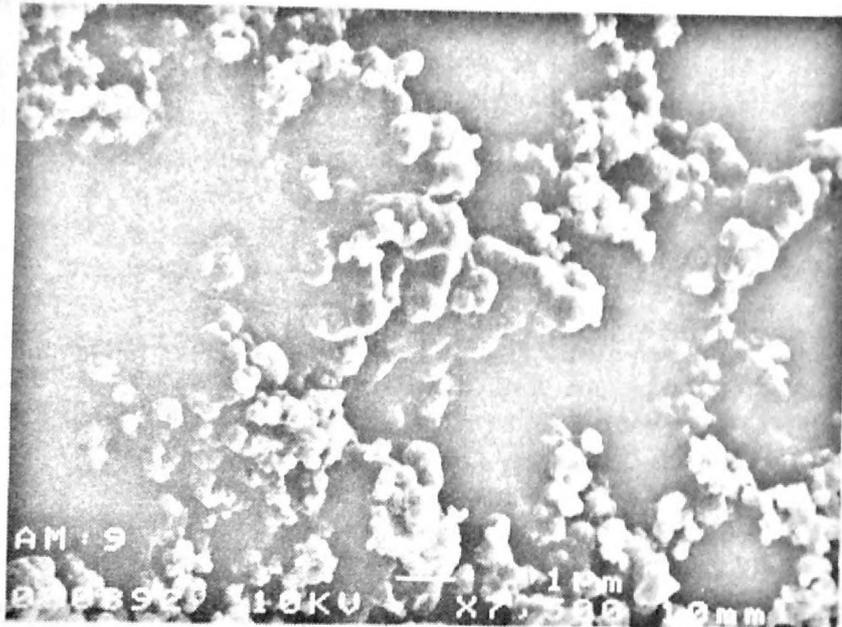


Figura 4: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra de óxido de itrio, calcinada a 900°C por 1 hora, a qual é proveniente do carbonato preparado na série UIY.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BROOK, R. J. *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*. Cambridge, Pergamon, 1986. p. 521-22.
2. SORDELET, D. & AKINC, M.. Preparation of spherical, monosized Y_2O_3 precursor particles. *J. Colloid and Interface Sci.*, 122 (1) : 47 - 59, 1988.
3. AIKEN, B.; HSU, W. P.; MATIJEVIC, E. Preparation and properties of monodispersed colloidal particles of lanthanide compounds: III, yttrium (III) and mixed yttrium (III)/cerium (III) systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(10) : 845 - 53, 1988.
4. AKINC, M.; SORDELET, D.J.; MUNSON, M. Formation, structure, and decomposition of lanthanide basic carbonates. *Adv. Ceram. Mat.*, 3(3) : 221 - 16, 1988.
5. HER, Y.S.; MATIJEVIC, E.; WILCOX, W.R. Continuous precipitation of monodispersed yttrium basic carbonate powders. Part III : Kinetics. *J. Mater. Res.*, 7(8) : 2269 - 72, 1992.
6. MATIJEVIC, E. Colloid science of ceramic powders. *Pure & Appl. Chem.*, 60(10) : 1479-91, 1988.
7. SHAW, W.H.R. & BORDEAUX, J.J. The decomposition of urea in aqueous media. *J. Am. Chem. Soc.*, 77 : 4729 - 33, 1955.