

*Biblioteca
620.1 C749 x 96.1*

USO DE CARBONATO DE AMÔNIO COMO AGENTE PRECIPITANTE NO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÓXIDOS DE TERRAS RARAS

Sandra M. Cunha; Cristiane A.B. de Menezes; Fernanda Menezes;
Dolores R. R. Lazar; Júlia S. M. Nobre; José Octavio A. Paschoal
IPEN - CNEN / SP

Caixa Postal 11049 - CEP 05422-970 - Pinheiros / SP - E-mail: Paschoal @ SUP.IPEN.BR

RESUMO

Parte de um programa global de processos de produção de compostos de terras raras por via úmida, este trabalho apresenta os resultados relativos à obtenção de óxidos de lantânio, neodímio, samário e ítrio pela técnica de precipitação com carbonato de amônio. Avaliou-se a influência dos principais parâmetros de processo com relação ao rendimento de recuperação das terras raras, ao comportamento de decomposição térmica dos produtos de precipitação e, finalmente, às características físicas dos compostos obtidos após as operações de secagem e calcinação.

Descritores : compostos de terras raras, precipitação, calcinação.

ABSTRACT

As a part of an overall program of wet processes for rare earth compounds production, this paper presents the results related to the preparation of lanthanum, neodymium, samarium and yttrium oxides by precipitation with ammonium carbonate. It has been evaluated the influence of some important parameters on the rare earth yield recovery, thermal decomposition behaviour of the precipitation products and physical characteristics of the dried and calcined compounds.

Key words: rare earth compounds, precipitation, calcination.

INTRODUÇÃO

A precipitação de carbonatos de terras raras com carbonato de amônio é uma das rotas adotadas, em escala industrial, para obtenção de concentrados desses elementos. Como exemplo desta aplicação, podemos citar a produção, pela Nuclemon, de diversos carbonatos de terras raras, durante a fase de operação da Usina de Santo Amaro, em São Paulo. Dentre os concentrados comercializados, podem ser destacados os carbonatos de terras raras com baixo teor de cério (LCC), o carbonato de didímio-45, o carbonato de ítrio-85 e o carbonato de neodímio-85⁽¹⁾.

Nas etapas finais do processamento de terras raras, relacionadas à obtenção de compostos puros, outros agentes precipitantes, como a uréia e os ácidos oxálico e tricloroacético, são os recomendados⁽²⁻⁴⁾.

No caso da linha de precipitação com carbonato de amônio, é constatada, na literatura, a escassez de dados relativos à caracterização física dos produtos. Entretanto, devido à economicidade deste processo, principalmente no que se refere ao baixo custo deste reagente e a não exigência de temperaturas elevadas de operação, torna-se importante o conhecimento destas características. Além disso, é crescente o número de aplicações tecnológicas nas quais os elementos terras raras podem ser utilizados como misturas, seja como aditivos ou como material base⁽²⁾.

Considerando-se esses aspectos, apresenta-se, neste trabalho, uma avaliação das características de carbonatos e óxidos de terras raras provenientes do processamento com carbonato de amônio. Os produtos obtidos foram caracterizados quanto ao comportamento de decomposição térmica, estrutura cristalina, distribuição granulométrica e morfologia das partículas.

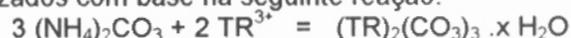
PARTE EXPERIMENTAL

Matérias primas e reagentes

As matérias primas empregadas foram soluções clorídricas de terras raras provenientes do fracionamento por precipitação fracionada (cloreto de lantânio), troca iônica (cloretos de neodímio e samário) e extração com solventes (cloreto de ítrio), sendo os demais reagentes utilizados (carbonato de amônio, álcool etílico e acetona) de grau analítico.

Procedimento Experimental

Na etapa de precipitação, a relação molar $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3:\text{TR}^{3+}$ foi variada na faixa correspondente à 1,2 (20% de excesso de terras raras) até 6 (300% de excesso de carbonato de amônio), sendo os cálculos realizados com base na seguinte reação:



O procedimento adotado consistiu na adição lenta de cada uma das soluções de terras raras de pH 1,0 e concentração 20 g/L, à solução de carbonato de amônio 1 molar, de pH 8,0. No caso do ítrio foi incluída uma série de testes com agente precipitante em pH 10,0.

Após digestão das suspensões durante 30 minutos, os carbonatos de terras raras obtidos foram filtrados a vácuo, lavados e repolpados com água, álcool etílico e acetona. Os rendimentos de precipitação foram determinados pela análise química dos filtrados.

Os testes de calcinação foram realizados em condições de máxima recuperação de terras raras. Nesta etapa, os precipitados obtidos foram secos em estufa a 80°C por 24 horas e calcinados em temperaturas de 400, 600, 800 e 900°C por 1 e 3 horas.

Caracterização das amostras

Os carbonatos de terras raras, obtidos após secagem, foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (M.E.V.), termogravimetria em atmosfera dinâmica de nitrogênio e determinação do teor de carbono via radiação infravermelho. No caso dos produtos calcinados, além da determinação do teor de carbono e verificação da morfologia por M.E.V., foram realizadas análises de difração de Raios X e determinação das curvas de distribuição granulométrica por sedigrafia.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observando-se os resultados apresentados na figura 1, verifica-se que, utilizando-se carbonato de amônio em pH 8,0, valores máximos de rendimento de precipitação são atingidos em relações molares elevadas, ou seja, superiores a 4,5. Contudo, ajustando-se o pH da solução de carbonato de amônio em 10,0, nota-se, na figura 2, que é possível a total recuperação de ítrio no precipitado usando-se relação molar $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3:\text{TR}^{3+}$ igual a 2.

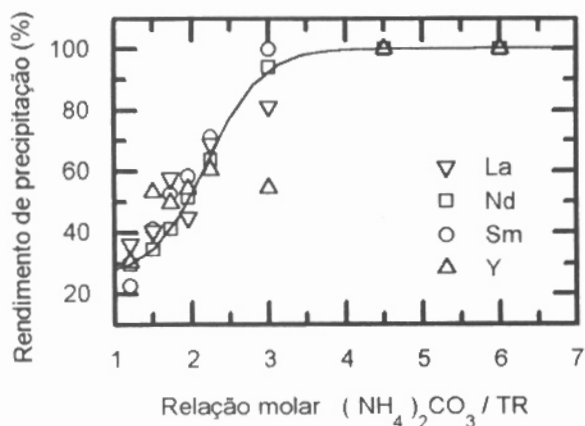


Figura 1- Curva de rendimento de precipitação das terras raras em função da relação molar $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3:\text{TR}^{3+}$, com precipitante em pH 8,0.

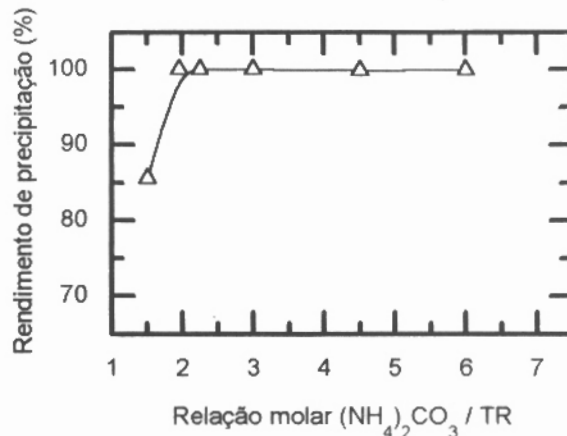


Figura 2 - Curva de rendimento de precipitação de ítrio em função da relação molar $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3:\text{TR}^{3+}$, com agente precipitante em pH 10,0.

O mesmo comportamento foi observado, nessa condição, nos testes de precipitação de lantânio, neodímio e samário. Considerando-se esses resultados, utilizou-se solução de carbonato de amônio ajustada em pH 10,0 e relação molar 2,0 para a preparação das amostras calcinadas.

A tabela I apresenta as faixas de temperatura de decomposição dos carbonatos obtidos após secagem.

Tabela I : Faixas de temperatura das etapas de decomposição de carbonatos.

Terra rara	Temperatura (°C)		
	Reação envolvida		
	Desidratação	Formação de oxicarbonatos	Formação de óxidos
La	30-315	315-590	590-765
Nd	30-300	300-565	565-680
Sm	30-320	320-575	575-690
Y	30-240	240-650	650-810

Os resultados das análises termogravimétricas são confirmados pelas análises de carbono dos pós (figura 3). Observa-se que a partir de 800°C o teor de carbono residual é inferior a 0,3% em peso.

Os resultados obtidos por difração de Raios X, cujo resumo é apresentado na tabela II, mostram que, a 600°C, as fases predominantes nos compostos de lantânio e neodímio são os carbonatos desses elementos, embora já seja observada a presença de picos referentes a óxidos e hidróxidos. Nesta mesma temperatura, o óxido de samário é a fase predominante e o composto de ítrio já se encontra totalmente na forma de óxido. Após calcinação a 900°C foram identificados picos de óxidos nas amostras de samário e ítrio, e de óxidos e hidróxidos no caso de lantânio e neodímio.

A distribuição granulométrica de algumas amostras de óxidos e as micrografias, obtidas por M.E.V., dos carbonatos secos e respectivos óxidos estão apresentadas nas figuras 4 a 6.

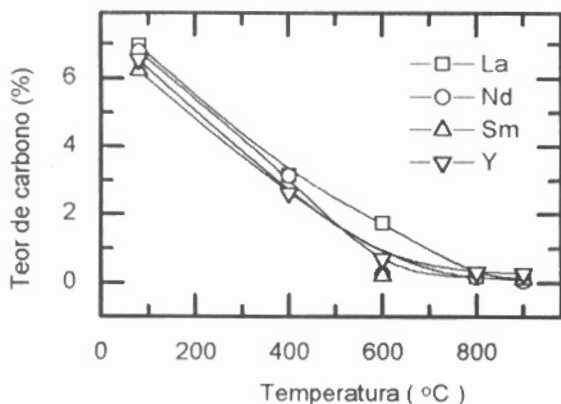


Figura 3 - Curvas de teor de carbono residual dos compostos de terras raras em função da temperatura de calcinação por 3 horas.

Tabela II : Compostos e fases identificadas por difração de Raios X, nos pós calcinados a 600 e 900°C.

Condições de calcinação		Compostos e fases identificadas			
T(°C)	tempo (h)	La	Nd	Sm	Y
600	1	La ₂ CO ₅ [T] +La ₂ O ₃ [H]	Nd ₂ CO ₅ [M,H]	Sm ₂ CO ₅ [H]	Y ₂ O ₃ [C]
	3	+La(OH) ₃ [H]	+Nd ₂ O ₃ [H] +Nd(OH) ₃ [H]	+Sm ₂ O ₃ [C]	
900	1	La ₂ O ₃ [H]	Nd ₂ O ₃ [H]	Sm ₂ O ₃ [C]	
	3	+La(OH) ₃ [H]	+Nd(OH) ₃ [H]		

C=cúbico H= hexagonal M=monoclinico T= tetragonal

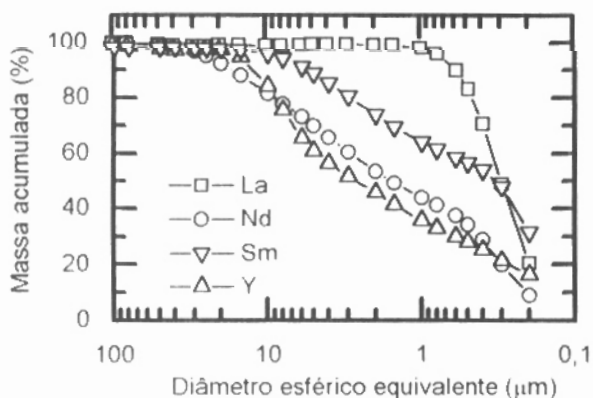


Figura 4 - Curvas de distribuição granulométrica dos óxidos calcinados a 900°C por 3 horas.

Nota-se que os óxidos de neodímio, samário e ítrio são constituídos por aglomerados com tamanho na faixa de 30 a 0,2 µm, embora as partículas primárias

sejam submicrométricas. O óxido de lantânio, por sua vez, apresenta distribuição na faixa de tamanho entre 1 e 0,1 µm, pois provavelmente é constituído por aglomerados de fácil dispersão em meio aquoso.

Quanto à morfologia desses pós, verificou-se que, dentre os óxidos obtidos, os de lantânio e ítrio são constituídos por partículas de aspecto mais irregular que as demais. Observou-se também que carbonatos secos e os respectivos óxidos apresentam tamanho da mesma ordem de grandeza e semelhança na morfologia.

CONCLUSÕES

Os dados obtidos de rendimento de recuperação das terras raras mostram a viabilidade do uso de carbonato de amônio na produção de óxidos desses elementos, sendo o controle de pH um dos fatores determinantes da eficiência do processo. De uma maneira geral, os carbonatos apresentaram-se na forma de aglomerados constituídos de partículas submicrométricas. As mesmas características foram mantidas nos respectivos óxidos após liberação dos gases na calcinação. Finalmente, os resultados de estrutura cristalina evidenciaram a elevada tendência de absorção de água dos elementos mais leves lantânio e neodímio, enfatizando a necessidade de tratamentos térmicos prévios à sua utilização como precursores.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- (1) QUEIROZ, C.A.S.; ABRÃO, A. Comportamento dos carbonatos de terras raras (La,Ce,Pr,Nd,Sm) em meios de carbonato de amônio e carbonato de amônio/hidróxido de amônio. In: XVIII Simpósio Anual da ACIESP, V.1. Anais, São Paulo,S.P.:1994.p.187-200.
- (2) KILBOURN, B.T. A lanthanide lanthology. Part I, A-L, White Plains, Molycorp, 1993.
- (3) CHARLES, R.G. Rare-earth carbonates prepared by homogeneous precipitation. J.Inorg.Nucl.Chem.,V.27, p.1489-1493,1965.
- (4) AKINC, M.; SORDELET, D. Preparation of yttrium, lanthanum, cerium, and neodymium basic carbonate particles by homogeneous precipitation. Adv. Ceram. Mat., V.2, n.3A, p.232-238, 1987.

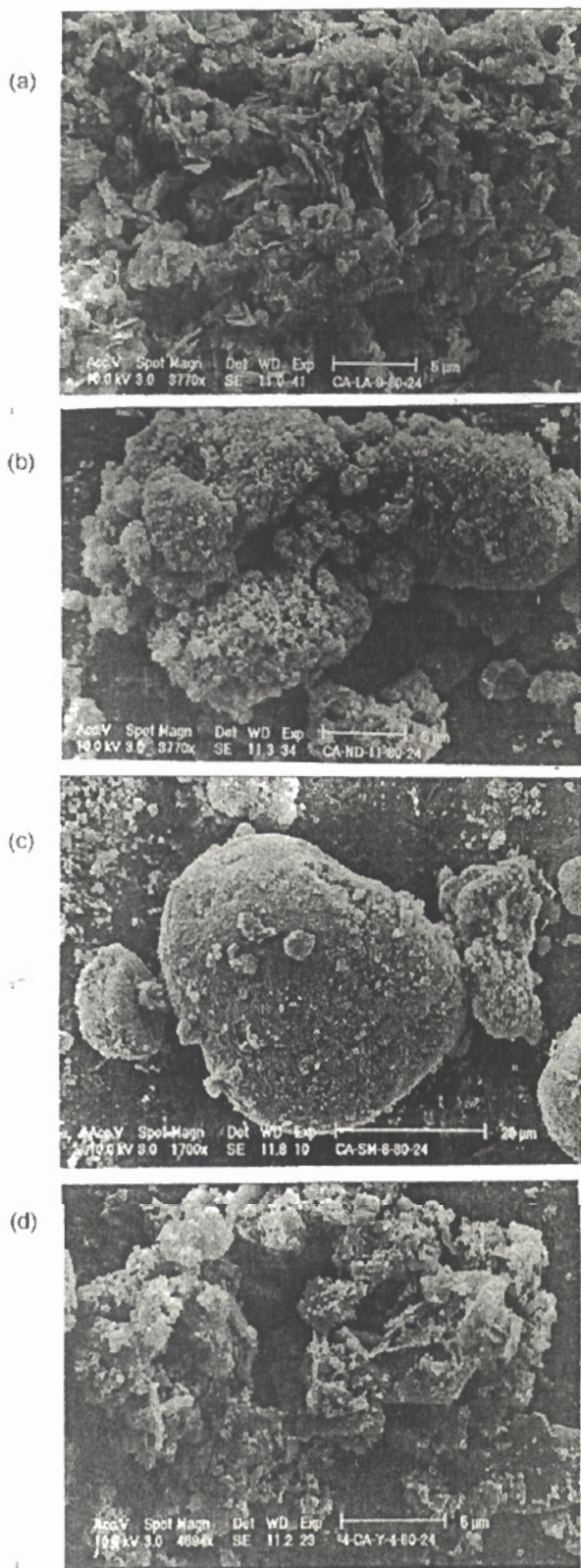


Figura 5 - Micrografias, obtidas por M.E.V., de carbonatos de lantânio (a), neodímio (b), samário (c) e ítrio (d), obtidos após secagem a 80°C por 24 horas.

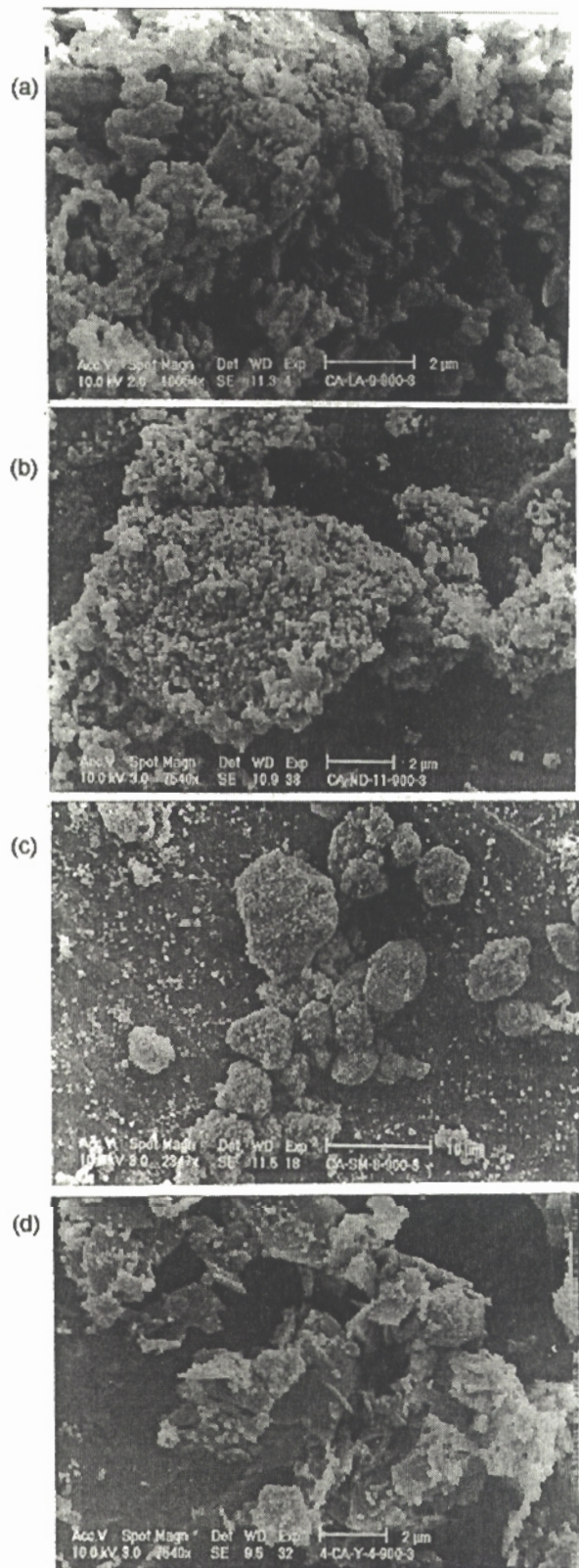


Figura 6 - Micrografias, obtidas por M.E.V., de óxidos de lantânio (a), neodímio (b), samário (c) e ítrio (d), obtidos após calcinação a 900°C por 3 horas.