

OBTENÇÃO DE ÓXIDOS DE LANTÂNIO, NEODÍMIO E SAMÁRIO POR DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE OXALATOS

Sandra M. Cunha, Regina B. Ticianelli, Dolores R. R. Lazar, Júlia S.M. Nobre, José O. A. Paschoal

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear
C.P. 11049, Pinheiros, CEP 05499-970, São Paulo, S.P.

RESUMO

Neste trabalho foram avaliadas algumas características físicas de óxidos de lantânio, neodímio e samário obtidos por secagem e calcinação de oxalatos desses elementos. Considerou-se neste caso, a influência da temperatura e tempo de calcinação.

A decomposição térmica dos oxalatos foi observada por análise termogravimétrica e os produtos foram caracterizados por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, determinação da distribuição granulométrica e análise do teor de carbono. Observou-se que a influência das condições de calcinação nas características dos produtos é mais acentuada para os compostos de lantânio, pois as partículas, inicialmente grandes, são desintegradas durante esta etapa. Este efeito é menos intenso para os compostos de neodímio e samário, os quais, mesmo após calcinação, são constituídos por aglomerados grandes e partículas com morfologia irregular.

PREPARATION OF LANTHANUM, NEODYMIUM AND SAMARIUM OXIDES BY THERMAL DECOMPOSITION OF OXALATE SALTS

ABSTRACT

This paper reports the results of an evaluation of some physical characteristics of lanthanum, neodymium and samarium oxides obtained by drying and calcination of oxalates. The influence of temperature and time of calcination has also been investigated.

The thermal decomposition of the oxalates has been examined using thermogravimetric analysis. The products were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, determination of granulometric distribution and carbon contents analysis. It has been found that the effect of the conditions of calcination in the product's characteristics is greater for compounds of lanthanum, since the particles could be desintegrated during this treatment. This effect is smaller for neodymium and samarium compounds. In this case the powder is composed of larger agglomerates and particles with irregular morphology, even after calcination.

I. INTRODUÇÃO

O emprego de óxidos de terras raras tanto como matriz ou como aditivo está relacionado às propriedades elétricas, magnéticas, ópticas, mecânicas, térmicas ou químicas que esses compostos podem conferir a alguns materiais. Deve-se considerar no entanto, que essas propriedades, embora inerentes a esses compostos, são fortemente influenciadas pelas características físicas dos pós empregados. Pode-se citar, por exemplo, que para fabricação de componentes sinterizados de alta densidade são requeridas partículas submicrométricas, enquanto que na obtenção de componentes usados em telas de tubos de raios catódicos, são requeridas partículas com tamanho da ordem de alguns microns. Neste último caso, partículas de maior tamanho possibilitam maior eficiência de catodoluminescência e maior resistência ao bombardeamento eletrônico [1].

Os processos de obtenção de óxidos de terras raras incluem basicamente a calcinação de carbonatos, oxalatos e hidróxidos preparados por via úmida. Os óxidos formados são, na maior parte das vezes, do tipo TR_2O_3 , exceto no caso dos elementos cério, praseodímio e térbio, cujos óxidos obtidos são os seguintes: CeO_2 , Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 [2].

O interesse pela utilização do processo de obtenção de óxidos de terras raras a partir de oxalatos, principalmente como método analítico, é devido à aplicabilidade desta rota na separação de vários elementos presentes como impurezas. Além da interferência do tório, recuperado em etapa anterior do processamento, a co-precipitação também pode ocorrer com os cátions de cálcio, bário, sódio e ferro, embora em quantidades muito pequenas [2].

Estudos termogravimétricos de decomposição ao ar de oxalatos de terras raras indicam que, numa primeira fase ocorre a desidratação do precipitado, seguida pela formação de oxicarbonatos desses elementos e posteriormente dos respectivos óxidos. Nesses estudos verificou-se também que as temperaturas referentes a cada estágio de decomposição térmica são diferentes para os vários oxalatos de terras raras [3].

Neste trabalho procurou-se dar uma contribuição no que se refere à caracterização química e física de óxidos de lantânio, neodímio e samário preparados a partir de seus oxalatos. Além da análise termogravimétrica e determinação do teor de carbono residual dos produtos, avaliou-se a influência da temperatura e tempo de calcinação na definição da distribuição granulométrica, morfologia e estrutura cristalina dos pós obtidos.

II. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Preparação das amostras

As amostras de oxalatos de lantânio, neodímio e samário foram preparadas a partir de soluções clorídricas desses elementos, de concentração 20 g TR_2O_3 / L e pH = 1,0.

O procedimento de precipitação adotado consistiu em se adicionar às soluções de partida uma solução de ácido oxálico 100 g/L, sob agitação e aquecimento na faixa de temperatura de 80 a 90°C.

Ao término da adição de agente precipitante, os produtos foram mantidos sob agitação por mais 15 minutos e em seguida submetidos a repouso por 24 horas a temperatura ambiente. Os oxalatos de terras raras foram então separados do líquido sobrenadante por filtração a vácuo, sendo em seguida lavados e repolpados com solução de ácido oxálico 30 g/L.

A secagem dos precipitados foi realizada em estufa a 80°C por 24 horas e a calcinação em temperaturas de 400, 600, 800 e 900°C por 1 e 3 horas.

Caracterização das amostras

Os pós secos de oxalatos de lantânio, neodímio e samário foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (M.E.V.), termogravimetria em atmosfera dinâmica de nitrogênio e determinação do teor de carbono pela detecção da radiação infravermelho do dióxido de carbono gerado após queima da amostra em forno de indução. No caso dos pós calcinados, além da determinação do teor de carbono das amostras e verificação da morfologia por M.E.V., foram realizadas análises de difração de raios-X e de determinação de distribuição granulométrica por sedimentometria.

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise dos difratogramas de raios-X mostrou que os tempos de calcinação investigados não exercem influência significativa na definição da estrutura cristalina dos produtos. Como exemplo, são apresentados na figura 1 os resultados obtidos em amostras calcinadas por 3 horas a 400, 600, 800 e 900°C.

Após calcinação a 400°C, observou-se, nos três casos, o carbonato como fase predominante, sendo em duas formas alotrópicas para neodímio e samário. A 600°C observa-se a presença de carbonato de lantânio, óxido e hidróxido de neodímio e carbonato e óxido de samário. Após calcinação a 800 e 900°C identificou-se as fases óxido e hidróxido de lantânio e de neodímio e, no caso do samário, apenas a fase óxido em duas formas alotrópicas. Esses resultados sugerem uma sequência de decomposição do oxalato a carbonato e posteriormente a óxido. Nos compostos de lantânio e neodímio, constatou-se a presença de hidróxido junto aos óxidos. Esta sequência de decomposição também foi observada nas análises termogravimétricas, cujos resultados são apresentados na tabela I.

TABELA I - Resultados das análises termogravimétricas em oxalatos de lantânio, neodímio e samário

Reação	Temperatura (°C)		
	Oxalato de lantânio	Oxalato de neodímio	Oxalato de samário
Desidratação	20-350	20-380	20-380
Decomposição do oxalato	350-580	380-600	380-640
Decomposição do oxicarbonato	580-680	600-700	640-750

Os resultados das análises de carbono são apresentados nas figuras 2a e 2b, onde pode-se observar uma forte redução do teor de carbono em amostras calcinadas a 400°C, devido a decomposição do oxalato a carbonato. Uma completa decomposição do carbonato a óxido somente foi observada para temperaturas de calcinação superiores a 800°C.

As micrografias obtidas em M.E.V. a partir de amostras na forma de oxalato e de óxido, após calcinação a 900°C por 3 horas, são apresentadas na figura 4. O oxalato de lantânio apresenta uma morfologia prismática, alongada, indicando uma relação preferencial de crescimento. Após calcinação, as partículas de oxalato são desintegradas, formando partículas muito finas. Este comportamento não foi observado nas amostras de neodímio e samário, que, praticamente, não tiveram sua morfologia alterada após calcinação.

Os resultados das análises de distribuição de tamanho de partículas são apresentados na figura 3. Para os óxidos de neodímio e samário, calcinados em diferentes condições de tempo e temperatura, não foram observadas mudanças significativas nas curvas de distribuição de tamanho de partículas, seguindo o comportamento apresentado na figura 3a. O mesmo não foi observado para as amostras de óxido de lantânio que apresentaram diferentes curvas de distribuição granulométrica, quando calcinadas a 800 e 900°C durante 1 e 3 horas (figura 3b). Com o aumento da temperatura de calcinação observou-se um acréscimo no diâmetro do aglomerado. O aumento no tempo de calcinação acarretou um efeito contrário. Como observado nas micrografias da figura 4, a calcinação do oxalato de lantânio provoca uma desintegração e, conseqüentemente, formação de partículas muito finas, que, devido a grande reatividade tendem a uma maior aglomeração e formação de hidróxido de lantânio.

IV. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho confirmam a seqüência de decomposição de oxalatos de terras raras a oxicarbonato e óxido, como indicado na literatura.

Durante a calcinação do oxalato de lantânio, a eliminação de carbono, na forma de gás, provoca uma acentuada diminuição no tamanho das partículas, cuja reatividade induz à formação de hidróxido. Este comportamento foi menos acentuado para o neodímio e, praticamente, inexistente para o samário, sugerindo a necessidade de operações de moagem desses materiais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FINEP-PADCT pelos recursos financeiros concedidos e aos colegas Celso V. Morais, Daniela M. Avila, M. Alice S. Januário, Marilene M. Serma, Rosa M. R. Pasotti, Sérgio C. Moura e Yone V. Franca pela caracterização dos produtos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AKINC, M. & SORDELET, D. Preparation of yttrium, lanthanum, cerium and neodymium basic carbonate by homogeneous preparation. *Adv. Ceram. Mater.*, 2(3A):232-8, 1987.
- [2] MOELLER, T. *The chemistry of the lanthanides*. Oxford, Pergamon, 1973.
- [3] SUBBA RAO, V.V.; RAO, R.V.G.; BISWAS, A.B. Thermogravimetric analysis of La, Ce, Pr and Nd oxalates in air and carbon dioxide atmosphere. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27:2525-31, 1965.

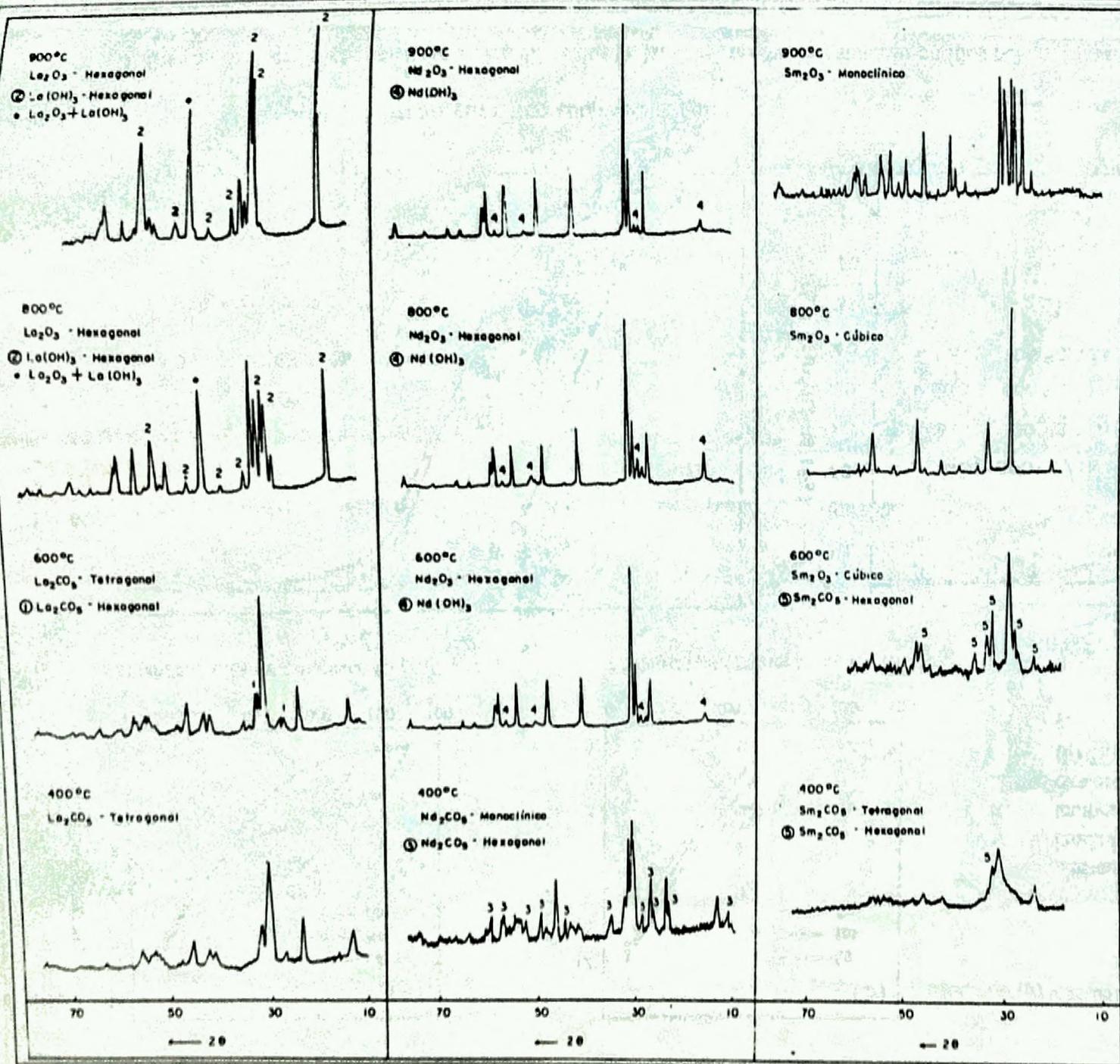


Figura 1 :
 Difratoigramas dos compostos de
 lantânio, neodímio e samário
 obtidos pela calcinação de oxalatos
 em temperaturas na faixa de 400
 a 900°C por 3 horas.

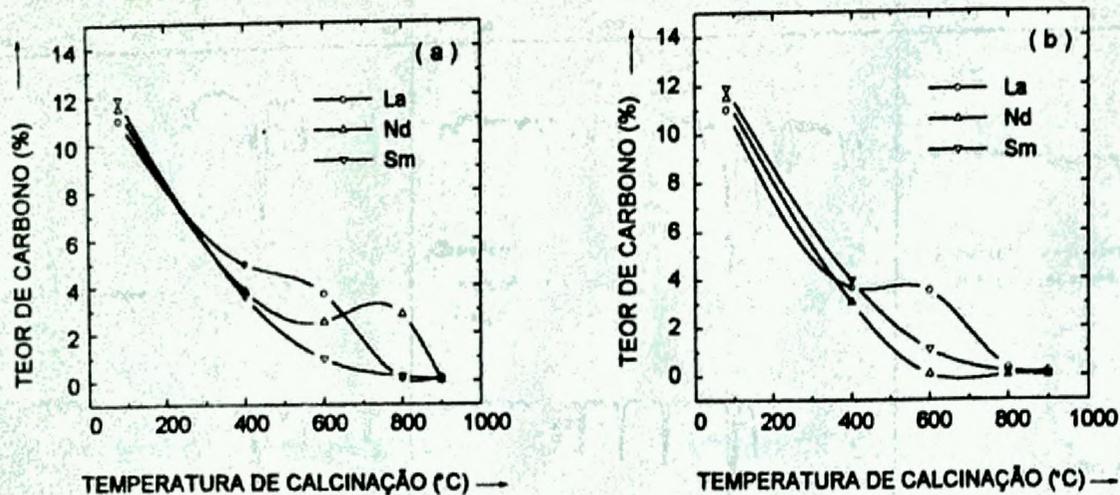


Figura 2 :
 Curvas de teor de carbono em compostos de lantânio, neodímio e samário em função da temperatura de calcinação dos respectivos oxalatos. Tempo de calcinação : (a) 1 hora (b) 3 horas.

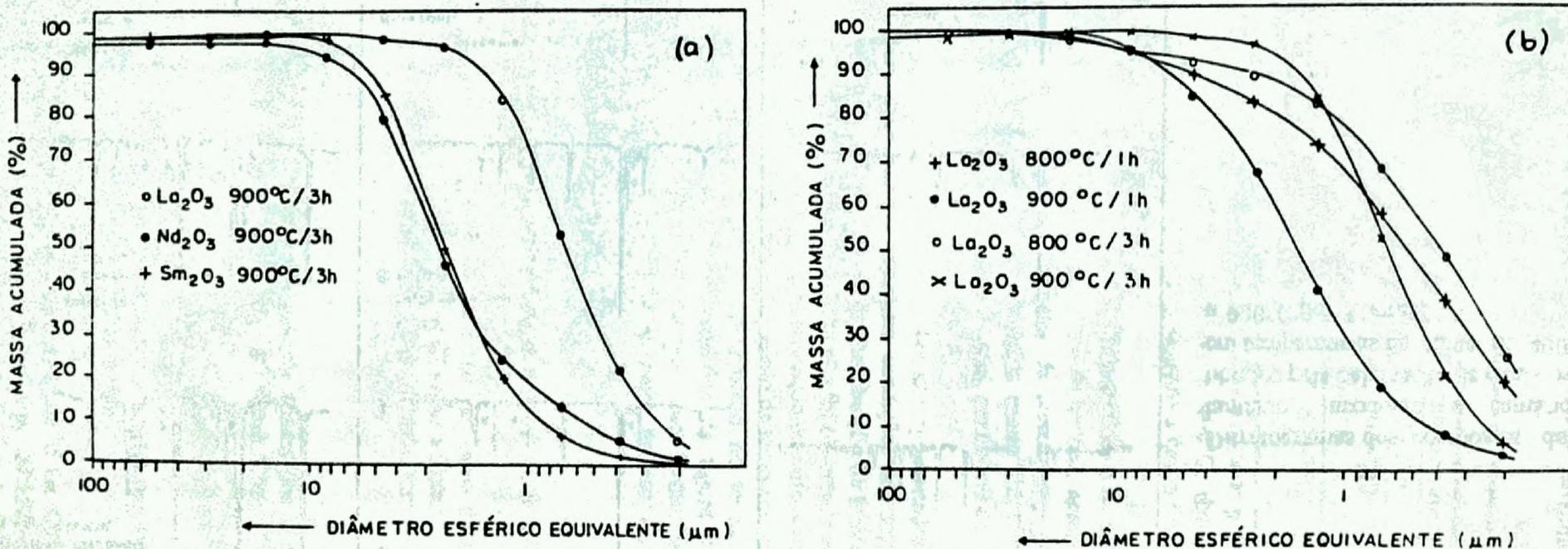


Figura 3: Curvas de distribuição granulométrica de óxidos de lantânio, neodímio e samário obtidos pela calcinação de oxalatos desses elementos.

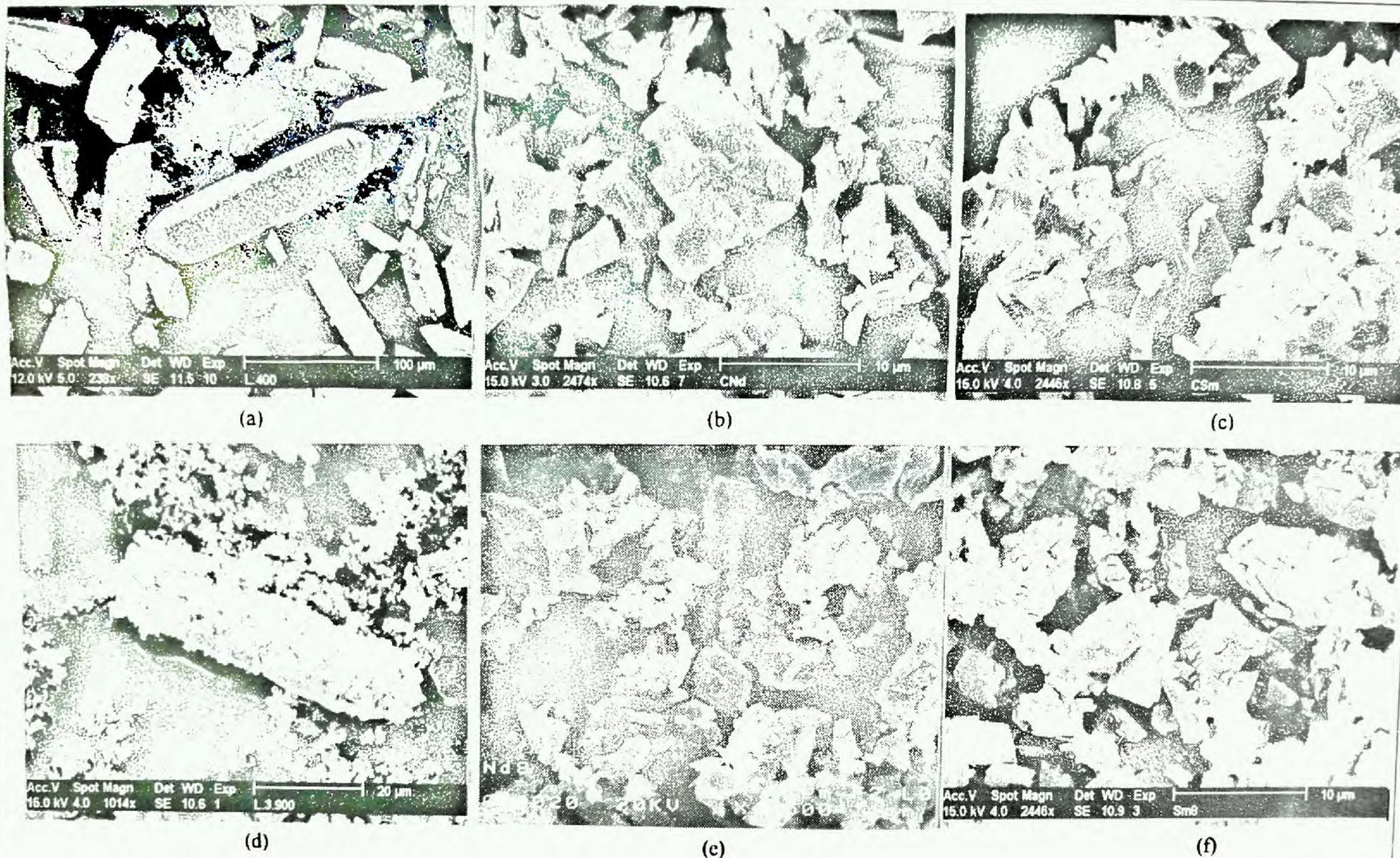


Figura 4 : Micrografias obtidas por M.E.V. para amostras de oxalatos secos de lantânio (a), neodímio (b) e samário(c) e de óxidos de lantânio (d), neodímio (e) e samário (f) calcinados a 900°C por 3 horas.