

CARACTERIZAÇÃO TERMOANALÍTICA DE PERÓXIDO DE SAMÁRIO

*Carlos Alberto da Silva Queiroz, **Jivaldo do Rosário
Matos e * Alcídio Abrão.

*Comissão Nacional de Energia Nuclear
** Instituto de Química-Universidade de São Paulo
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - Brasil

RESUMO

Apresentam-se os dados da caracterização de peróxido de samário por análise térmica, determinação do oxigênio ativo e determinação do óxido total por gravimetria e os valores para os elementos, C,H eN por infravermelho.

Por análise térmica (TG), observa-se na amostra de samário uma perda de massa correspondente à evolução de voláteis e água, equivalente a uma perda total de 29% e 26,2 (voláteis e água de cristalização). Este segundo valor concorda com a perda de massa determinada por calcinação do peróxido a 800°C, na obtenção do óxido normal Sm_2O_3 (25,7%).

Pela DTG, observa-se um processo de termodecomposição em multiestágios, correspondendo às perdas de água de umidade (150°C), água de cristalização (220°C), oxigênio do peróxido e parte do CO_2 (400°C) e o restante do CO_2 (800°C), possivelmente derivado do intermediário $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Por microanálise determinou-se os teores de carbono (4,73%) e hidrogênio (1,07%), tendo sido reconhecido a presença de carbonato por espectroscopia de absorção na região do IV.

Os dados permitem concluir que a estequiometria do peróxido de samário corresponde a $\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{CO}_3) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

RESULTADOS

1- Determinação do Oxigênio por iodometria (I)

Oxigênio= 8 %

2- Determinação de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio por microanálise.

Carbono= 4,73 %

Hidrogênio= 1,07 %

Nitrogênio= - 0,54 %

Apresenta-se na figura 1 o espectro obtido para a amostra de peróxido de samário na região do infravermelho.

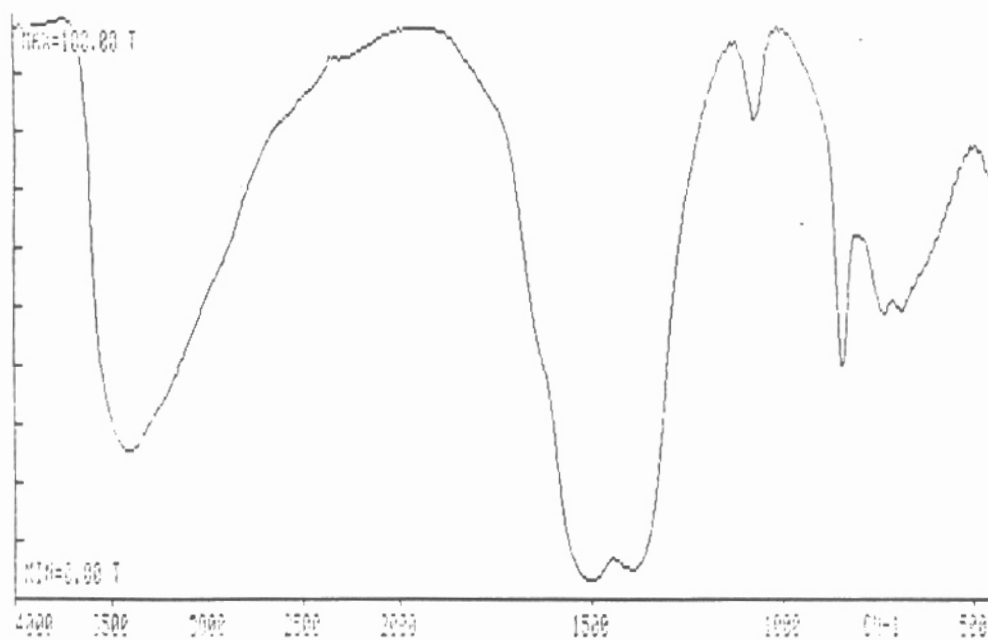


Figura 1: INFRAVERMELHO: amostra de peróxido de samário.

3- DSC

Apresentam-se nas figuras 2 e 3 os dados de entalpia no intervalo de temperatura de 50 a 300°C.

PEAK INTEGRATION

21-AUG-94 23:40

21-AUG-94 22:15 **

PEAK INTEGRATION

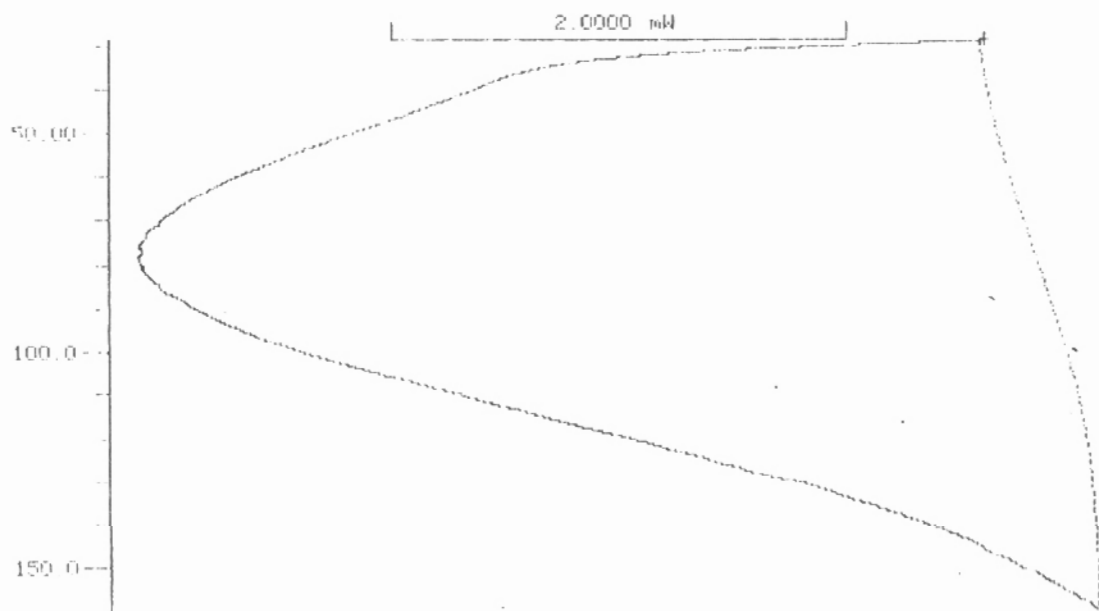
DYN/ISO	1/2	1
AUTOLIMIT	0/1	1
START		29
END		160
BASELINE TYPE		B
PLOT	CM	10
PLOT MODE		101
IDENT. NO.		140.12
RATE	K/MIN.	10
WEIGHT	mg	8.404

AUTOLIMITS

WARNING	8
WARNING	9

TEMPERATURE °C

HEAT FLOW
EXOTHERMAL-->



ΔH ENDO	mJ	1877.5
ΔH	J/g	223.40
PEAK TEMP.	°C	79.3

Figura 2: Variação de entalpia no intervalo de temperatura de 50 - 150°C para a amostra de peróxido de samário.

PEAK INTEGRATION

21-AUG-94 23:27

21-AUG-94 22:15 **

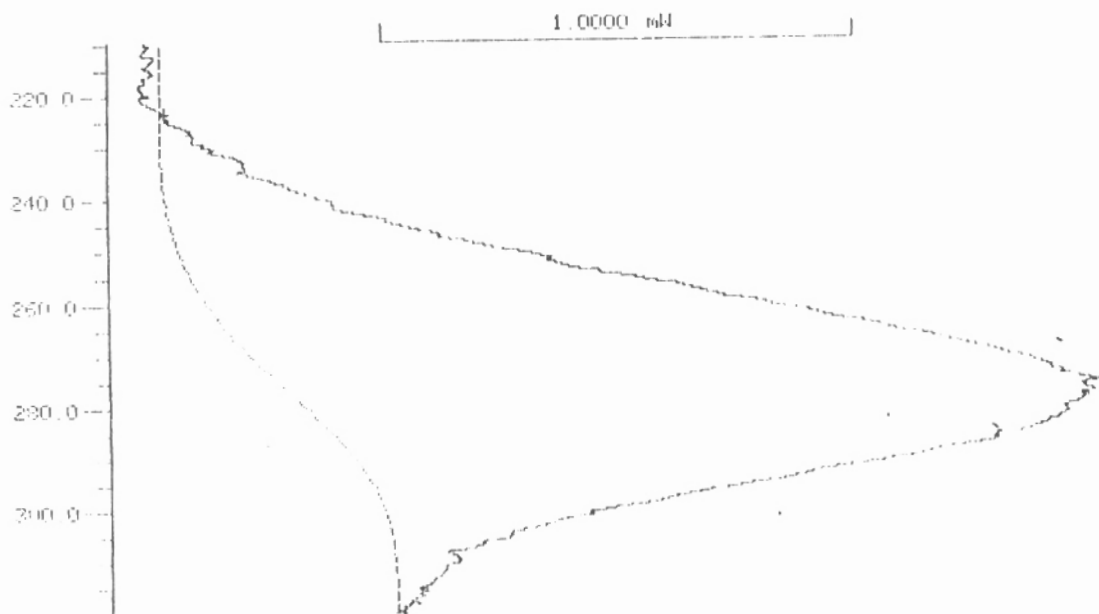
PEAK INTEGRATION

DYN/ISO	1/2	1
AUTDLIMIT	0/1	1
START		210
END		320
BASELINE TYPE		8
PLOT	CM	10
PLOT MODE		101
IDENT. NO.		140.12
RATE	K/MIN.	10
WEIGHT	mG	8.404

OVERTEMP. °C	223.3
WARNING	9

TEMPERATURE °C

HEAT FLOW
EXOTHERMAL-->



ΔH EXO	mJ	437.76
ΔH	J/G	52.089
PEAK TEMP.	°C	276.3

Figura 3: Variação de entalpia no intervalo de temperatura de 220 - 350°C para amostra de peróxido de samário.

4- TGA e DrTGA

Na figura 4 apresentam-se as curvas de perda de massa TG e DrTG para a amostra de peróxido de samário no intervalo de temperatura ambiente até 850 C (formação de óxido de samário estável).

LABORATORIO DE ANALISE TERMICA PROF. DR. IVO GIOLITO

File Name: QUEIROSM.D60
Collected Date: 94/08/20
Collected Time: 07:17:09
Sample Name: Sm₂O₆
Weight: 2.603[mg]
Cell: Platinum
Atmospher: Nitrogen
Gas Flow: 50.00[mL/min]
Comment: Exploração

Temp Program
Rate Hold Temp Hold Time
[C/min] [C] [min]
10.0 920.0 0.0

Figura 6

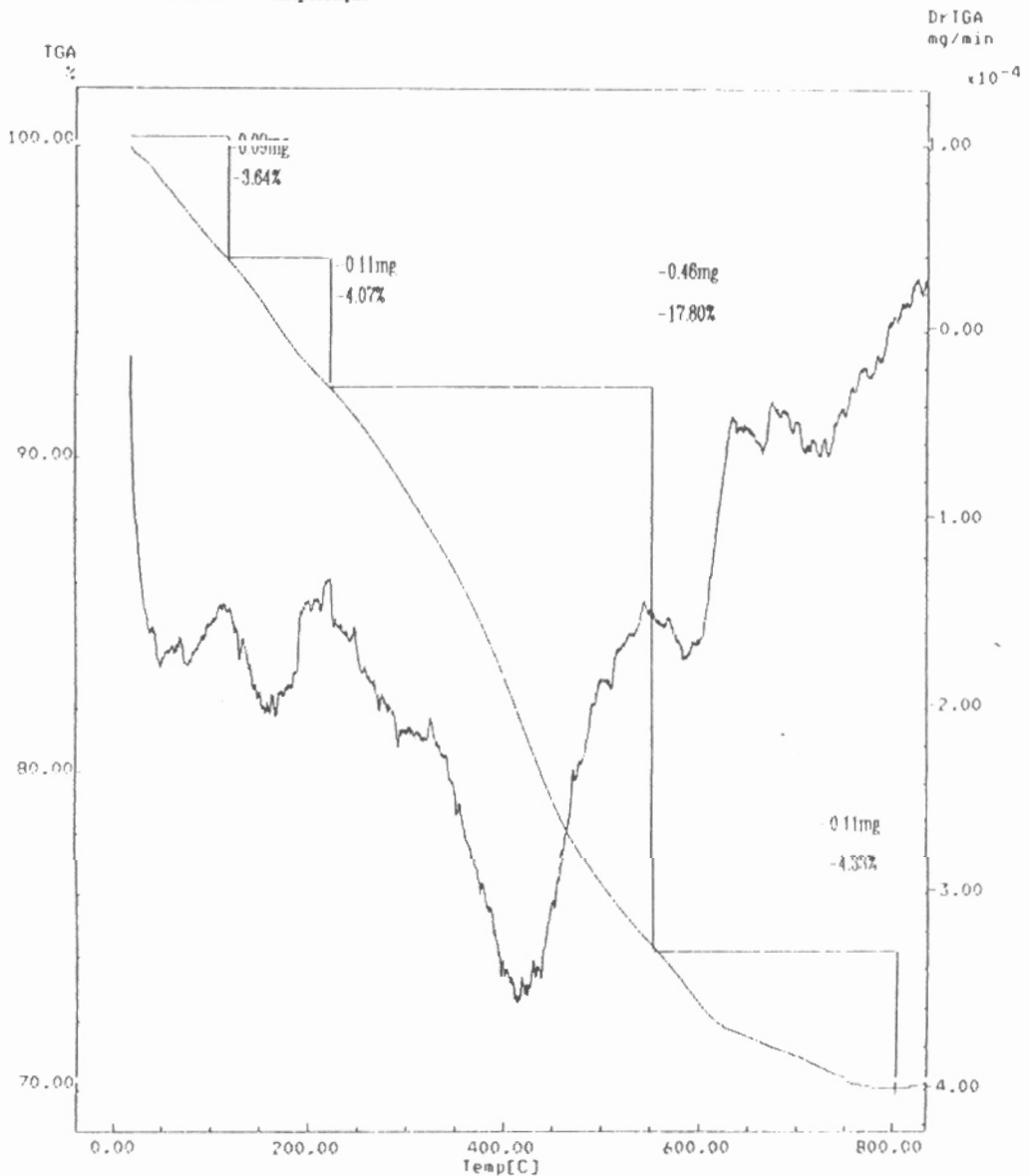


Figura 4- Curvas de perda de massa TG e DrTG para a amostra de peróxido de samário.

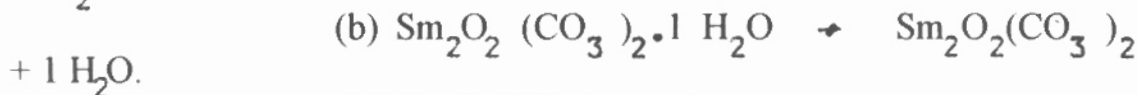
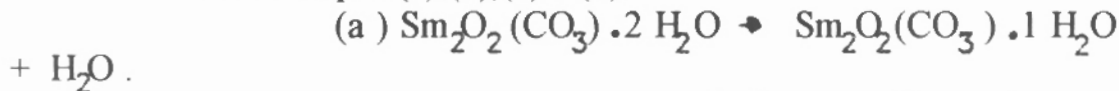
Comentários e Conclusões

Observando-se as curvas DSC na figura 2, nota-se um AH endotérmico no intervalo de temperatura ambiente até 150°C, característico de perda de água da amostra. Na figura 3, para o intervalo de temperatura de 220 a 300°C aparece um AH endotérmico, que foi interpretado como sendo devido a perda de oxigênio da amostra.

Na figura 4, a curva TG apresenta uma perda de massa contínua. Na curva DrTG, aparece um pico em 400°C, indicando uma perda de massa de 17,8%, que indica a soma de perda de massa devido ao oxigênio e ao CO₂. A perda entre 600°C e 800°C também foi atribuída a saída de CO₂.

Subtraindo o oxigênio determinado por iodometria (8%) de 17,8% tem-se o percentual de CO₂ que saiu no intervalo de temperatura (400°C-550°C), que é de 9,8%. Somando-se o valor achado com o resto de CO₂ que sai entre 550°C e 800°C, tem-se 14,13%, que corresponde ao CO₂ total, que em massa está de acordo com o percentual de carbono de 4,73% achado por microanálise. Este percentual de carbono corresponde a duas moléculas de CO₂ no peróxido.

Com base nos dados obtidos, sugere-se para explicar as etapas de perda de massa na figura 4, as seguintes equações, características das etapas (a),(b),(c) e (d).



Sendo provavelmente a estequiometria do peróxido de samário analisado correspondente a $\text{Sm}_2\text{O}_3(\text{CO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.