

# CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE TERRAS RARAS OBTIDOS VIA PRECIPITAÇÃO COM URÉIA E ÁCIDO OXÁLICO

Dolores R. R. Lazar; Sandra M. Cunha; Cristiane A.B. de Menezes; Fernanda Menezes;  
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

Apresenta-se, neste trabalho, um estudo comparativo das características físicas dos compostos de lantânio, neodímio, samário e ítrio obtidos pelos processos de precipitação com uréia e ácido oxálico. Os oxalatos e carbonatos de terras raras foram secos e avaliados quanto ao comportamento de decomposição térmica. Após calcinação a óxidos, os pós obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e determinação da distribuição granulométrica. Verificou-se, além da influência do agente precipitante, o efeito do número atômico dos elementos na definição da morfologia e do tamanho médio de partículas dos produtos obtidos.

Descritores : compostos de terras raras, precipitação, calcinação.

## INTRODUÇÃO

Ácido oxálico e uréia são alguns dos agentes precipitantes que podem ser empregados na preparação de produtos intermediários do processo de obtenção de óxidos de terras raras.

A rota de precipitação de oxalatos, utilizada com frequência na área de química analítica, tem como vantagem a seletividade para eliminação de impurezas como ferro, alumínio e níquel, as quais não são coprecipitadas com os elementos de terras raras<sup>(1)</sup>. Sua aplicação na área de processos também é conhecida, mas os estudos de caracterização dos produtos obtidos, abordados na literatura, referem-se, em grande parte, à determinação de curvas de decomposição térmica<sup>(2,3)</sup>.

O interesse pela técnica de precipitação com os produtos de decomposição da uréia surgiu na década de 80, quando alguns pesquisadores verificaram que este procedimento é adequado para obtenção de pós de tamanho uniforme, uma vez que o reagente precipitante é gerado simultaneamente em todo o sistema de reação<sup>(4-7)</sup>. AKINC e colaboradores<sup>(4)</sup>, após preparação de carbonatos de vários elementos de terras raras, observaram que a uniformidade das partículas e o comportamento de decomposição térmica são função das condições experimentais empregadas e do número

## ABSTRACT

This paper reports a comparative study of physical characteristics of lanthanum, neodymium, samarium and yttrium compounds prepared by precipitation with urea and oxalic acid. The oxalates and carbonates were dried and the thermal decomposition behaviour of these compounds have been evaluated. The oxides powders, produced by calcination, have been characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and analysis of granulometric distribution. It has been verified the influence of the precipitation agent and of the element atomic numbers in the definition of the particle morphology and mean size.

Key words: rare earth compounds, precipitation, calcination.

atômico dos elementos de terras raras. Notaram também que a tendência de formação de partículas esféricas é maior para o carbonato de ítrio e de elementos de terras raras pesadas, enquanto que os carbonatos de terras raras leves apresentam morfologia prismática e são de maior tamanho.

Dada à importância das duas rotas, acima citadas, apresenta-se, a seguir, uma comparação das características dos compostos de lantânio, neodímio, samário e ítrio, parte dos quais já haviam sido obtidos em estudos anteriores<sup>(8,9)</sup>. Foram adotadas condições experimentais indicadas na literatura<sup>(1,7)</sup>, e 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

Os experimentos foram realizados utilizando-se, como matéria prima, soluções clorídricas de terras raras, que são provenientes de etapas de purificação por precipitação fracionada (cloreto de lantânio), troca iônica (cloretos de neodímio e de samário) e extração com solventes (cloreto de ítrio). Os reagentes empregados

ácido oxálico, uréia, álcool etílico e acetona foram de grau analítico.

### Procedimento Experimental

O procedimento de precipitação de oxalatos consistiu em se adicionar, na proporção molar ( $2\text{TR}^{3+} : 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), a solução de ácido oxálico 100 g/L às soluções de pH = 1,0 contendo 20 g/L de óxidos de terras raras. Durante a adição do precipitante, os sistemas foram submetidos a agitação e aquecimento em temperaturas de 80 - 90°C, condição esta mantida durante os 15 minutos de digestão. Após 24 horas de repouso, os precipitados foram filtrados a vácuo e lavados com solução de ácido oxálico 30 g/L, visando a eliminação de impurezas adsorvidas na superfície.

Os experimentos de precipitação com os produtos de decomposição da uréia foram realizados empregando-se relação molar uréia / terras raras igual a 40. As soluções contendo os cátions de interesse em concentrações de 35 g/L, foram adicionadas, sob agitação, às soluções de uréia 50 g/L, previamente aquecidas a 90 - 95°C. Após a mistura dos reagentes, esta condição foi mantida por mais 1 hora, permanecendo em seguida em repouso durante o período de resfriamento. Os precipitados foram então filtrados, lavados e repolpados com água deionizada, álcool etílico e acetona.

Todos os precipitados obtidos foram secos em estufa a 80°C por 24 horas, desagregados em almofariz de ágata e calcinados em temperaturas de 600, 800 e 900°C por 1 e 3 horas.

### Caracterização das amostras

Os oxalatos e carbonatos de terras raras, obtidos após secagem, foram caracterizados por termogravimetria em atmosfera dinâmica de nitrogênio, enquanto que os produtos calcinados foram avaliados por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e análise das curvas de distribuição granulométrica.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises termogravimétricas, apresentados na tabela I, mostram as várias faixas de temperatura relativas às etapas de decomposição dos compostos de terras raras obtidos. Observou-se que a desidratação dos oxalatos de lantânio, neodímio e samário, com exceção do ítrio, ocorre em temperaturas inferiores à dos hidroxicarbonatos correspondentes. Verificou-se, adicionalmente, uma maior estabilidade dos oxicarbonatos obtidos na rota 1, dado aos valores mais elevados das temperaturas iniciais da etapa de formação dos óxidos. No caso do ítrio, entretanto, observou-se um comportamento distinto, em que o oxalato mostrou-se mais estável que o hidroxicarbonato, que por sua vez apresentou uma menor velocidade de decomposição. O menor valor de temperatura relativo à

formação do oxicarbonato de ítrio na rota 2 pode ser atribuído à presença de partículas cujas características de tamanho e estado de aglomeração facilitam a eliminação da água residual e dos produtos gasosos.

Tabela I: Faixas de temperatura das etapas de decomposição de oxalatos e hidroxicarbonatos.

Solução	Elemento de terra rara presente	Temperatura (°C)		
		Reação envolvida		
		Desidratação	Formação de oxicarbonatos	Formação de óxidos
ácido oxálico (rota 1)	La	20 - 330	330 - 570	570 - 710
	Nd	20 - 360	360 - 580	580 - 720
	Sm	20 - 330	330 - 580	580 - 740
	Y	20 - 320	320 - 520	520 - 780
uréia (rota 2)	La	20 - 370	370 - 510	510 - 730
	Nd	20 - 400	400 - 500	500 - 700
	Sm	20 - 350	350 - 510	510 - 690
	Y	20 - 210	210 - 530	530 - 780

A sequência de formação de oxicarbonato, seguida da conversão a óxido, também foi observada nos resultados de difração de Raios-X das tabelas II e III para todos os elementos, com exceção do ítrio. Esta discrepância é decorrente das diferenças das condições experimentais empregadas nas análises em questão.

Um outro aspecto observado nos resultados de difração de Raios-X refere-se à presença de hidróxido de lantânio e de neodímio devido à grande reatividade dos óxidos de terras raras leves. Considerando esta limitação, as análises granulométricas, apresentadas na tabela IV, foram realizadas logo após a etapa de calcinação, evitando a absorção de umidade durante a estocagem. Notou-se que partículas submicrométricas são obtidas para amostras de óxido de lantânio, enquanto que os demais óxidos apresentam tamanho na faixa de 2 a 4 µm. A morfologia desses óxidos pode ser observada nas micrografias das figuras 1 e 2. Verificou-se que os pós provenientes do processo de precipitação com uréia apresentam maior uniformidade que os pós preparados com ácido oxálico, sendo que os óxidos de samário e ítrio apresentam maior tendência para formação de partículas esféricas. Estes resultados comprovam a vantagem da técnica de precipitação homogênea, nos processos de preparação de pós cerâmicos.

## CONCLUSÕES

Os dados obtidos mostraram comportamentos diferenciados para os elementos de terras raras estudados, frente aos agentes precipitantes testados. Verificou-se que os compostos precipitados com uréia, com exceção do hidroxicarbonato de ítrio, apresentam moléculas de água mais fortemente ligadas do que os preparados com ácido oxálico, gerando entretanto, oxicarbonatos mais instáveis e favoráveis à decomposição a óxido.

Tabela II : Compostos e fases identificadas por Difração de Raios X referentes aos produtos obtidos no processo de precipitação de terras raras com ácido oxálico.

Condições de calcinação		Compostos e fases identificadas			
T(°C)	tempo (h)	La	Nd	Sm	Y
600	1	La <sub>2</sub> CO <sub>5</sub> [T + H]	Nd <sub>2</sub> CO <sub>5</sub> [H]	Sm <sub>2</sub> CO <sub>5</sub> [H] + Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [C]	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [C]
	3		Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [H] + Nd(OH) <sub>3</sub> [H]		
800	1	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [H] + La(OH) <sub>3</sub> [H]	Nd <sub>2</sub> CO <sub>5</sub> [H]	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [C]	
	3		Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [H] + Nd(OH) <sub>3</sub> [H]		
900	1			Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [H] + Nd(OH) <sub>3</sub> [H]	
	3				

C= cúbica H= hexagonal M=monoclínica T= tetragonal

Tabela III: Compostos e fases identificadas por Difração de Raios-X referentes aos produtos obtidos no processo de precipitação de terras raras com uréia.

Condições de calcinação		Compostos e fases identificadas				
T(°C)	tempo (h)	La	Nd	Sm	Y	
600	1	La <sub>2</sub> CO <sub>5</sub> [T + H]	Nd <sub>2</sub> CO <sub>5</sub> [H]	Sm <sub>2</sub> CO <sub>5</sub> [H]	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [C]	
	3		Nd <sub>2</sub> CO <sub>5</sub> [H] + Nd(OH) <sub>3</sub> [H]			
800	1	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [H] + La(OH) <sub>3</sub> [H]	Nd(OH) <sub>3</sub> [H] + Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [H]	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [C]		
	3		Nd <sub>2</sub> CO <sub>5</sub> [H]			Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [C+M]
900	1		La(OH) <sub>3</sub> [H]	Nd(OH) <sub>3</sub> [H]		
	3					

C= cúbica H= hexagonal M=monoclínica T= tetragonal

Tabela IV : Faixas granulométricas e valores de diâmetro médio, determinados por sedigrafia, referentes aos óxidos de terras raras, calcinados a 900°C /3 horas.

Precipitante empregado	Óxido formado	Faixa granulométrica (µm)	Diâmetro médio (µm)
ácido oxálico	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8 - < 0,2	0,7
	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 - 1	4,3
	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 - 0,3	2,4
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25 - 0,3	4,0
uréia	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 - < 0,2	0,7
	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 - 1	4,2
	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8 - 0,6	2,4
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8 - 0,2	2,1

Os resultados de caracterização mostraram também que a precipitação com uréia permite a obtenção de pós de óxidos de terras raras com maior uniformidade, destacando-se a maior tendência de formação de partículas esféricas para os elementos samário e ítrio.

#### AGRADECIMENTOS

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

#### REFERÊNCIAS

- (1) MOELLER, T. The chemistry of the lanthanides. Oxford, Pergamon, 1973.
- (2) GLASNER, A.; STEINBERG, M. Thermal decomposition of the light rare earth oxalates. J. Inorg. Nucl. Chem., V.22, p.39-48, 1961.
- (3) SUBBA RAO, V.V.; RAO, R.V.G.; BISWAS, A.B. Thermogravimetric analysis of La, Ce, Pr and Nd oxalates in air and in carbon dioxide atmosphere. J. Inorg. Nucl. Chem., V.27, p.2525-2531, 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.
- (5) AKINC, M.; SORDELET, D.J.; MUNSON, M. Formation, structure, and decomposition of lanthanide basic carbonates. Adv. Ceram. Mat., V.3, n.3, p.211-216, 1988.
- (6) MATIJEVIC, E. Colloid science of ceramic powders. Pure & Appl. Chem., V.60, p.1479-1491, 1988.
- (7) HER, Y.S.; MATIJEVIC, E.; WILCOX, W.R. Continuous precipitation of monodispersed yttrium basic carbonate powders. Part III: Kinetics. J. Mater. Res., V.7, n.8, p.2269-2272, 1992.
- (8) CUNHA, S.M.; TICIANELLI, R.B.; LAZAR, D.R.R.; NOBRE, J.S.M.; PASCHOAL, J.O.A. Obtenção de óxidos de lantânio, neodímio e samário por decomposição térmica de oxalatos. In: 38° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 18-21 de junho, 1994, Blumenau. V. 1. Anais, São Paulo, S.P.:1994.p.360 -365.
- (9) USSUI, V.; LAZAR, D.R.R.; NOBRE, J.S.M.; CUNHA, S.M.; TICIANELLI, R.B.; LEITÃO, F.; PASCHOAL, J.O.A. Pós cerâmicos com características físicas controladas. In: 11° CBECIMAT, 11-14 de dezembro, 1994, Águas de São Pedro. V.2. Anais. São Paulo, S.P.: 1994. p.885-888.
- (10) LAZAR, D.R.R.; CUNHA, S.M.; MENEZES, C.A.B.; NOBRE, J.S.M.; PASCHOAL, J.O.A. Síntese de compostos de ítrio por precipitação com os produtos de decomposição da uréia. In: 39° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 10-13 de junho, 1995, Águas de Lindóia. V.1: Anais. São Paulo, S.P.: 1995. p. 352-357.

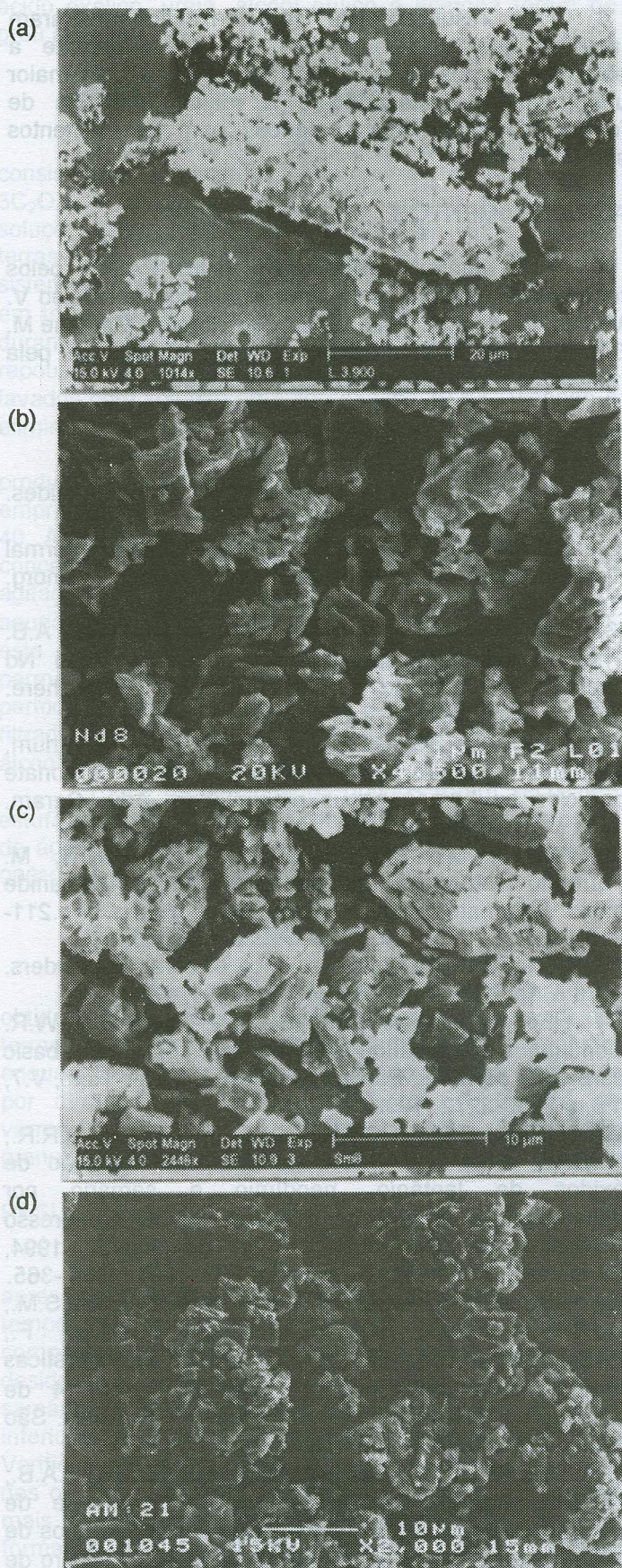


Figura 1 - Micrografias, obtidas por M.E.V., de óxidos de lantânio (a), neodímio (b), samário (c) e ítrio (d), provenientes do processo de precipitação com ácido oxálico.

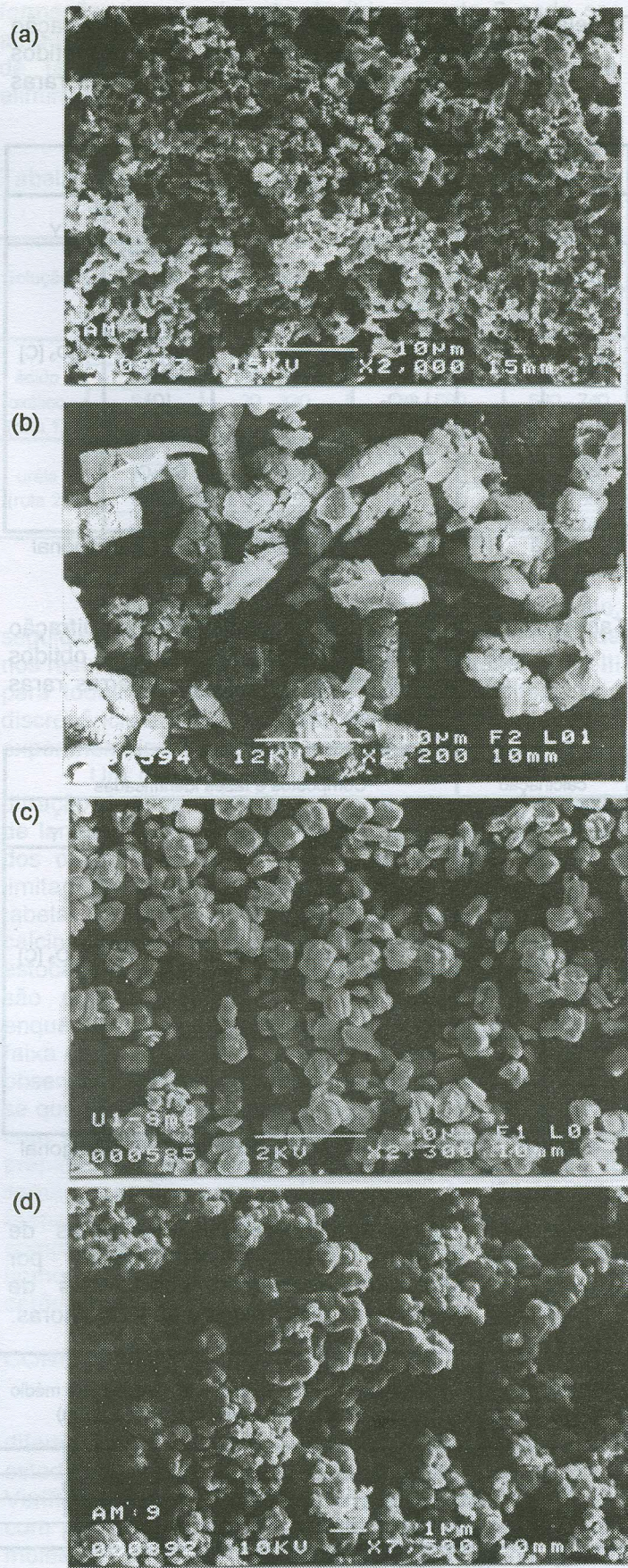


Figura 2 - Micrografias, obtidas por M.E.V., de óxidos de lantânio (a), neodímio (b), samário (c) e ítrio (d), provenientes do processo de precipitação com uréia.