

## BIBLIOGRAFIA

1. BUSINESS COMMUNICATIONS COMPANY, INC. *Rare Earths: Worldwide Markets, applications, Technologies*. Ed. Business Communications Company, INC, 1989.
2. *TEMA - Tecnologia e Materiais*, n. 3, Rio de Janeiro: CETEM/CNPq. 1994.
3. RITCEY, G.M., ASHBROOK, A.W. *Solvent extraction principles and applications to process metallurgy (part I)*. N.Y., 1984.
4. MIYATA, T. et al., Novel synergistic agent for selective separation of yttrium from other rare earth metals. *Separation Sc. and Tech.*, v.30, nov 1995.
5. KUBOTA, F., GOTO, M. et al. Extraction kinetics of rare earth metals with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexil ester using a hollow fiber membrane extractor *Separation Sc. and Tech.*, v.30, p.777-92, may 1995.
6. FLASCHKA, H. A. *EDTA titrations*, Pergamon Press, 2 ed, 1964.
7. MENEZES, M.F., GOES, M.A., SANTOS, R.L.C. *Avaliação e comparação de dois métodos de titulação complexométrica para determinação de lantânio em soluções clorídricas*. In: 18º Simpósio Anual da Academia de Ciências do Estado de São Paulo, nov.1993.

## Síntese de Pós Monodispersos de Ítria por Precipitação Homogênea

Ana Paula Mora Tavares

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UERJ

Plínio Eduardo Praes

Orientador, Engenheiro de Materiais, M.Sc.

### RESUMO

A Ítria com microestrutura uniforme é utilizada em sistemas de alta temperatura, como estabilizadora da zirconia e em aplicações ópticas. A ítria foi obtida por precipitação homogênea em meio aquoso através da decomposição térmica da uréia. O precipitado obtido foi calcinado com e sem adição de carbono. Os resultados indicaram que a adição de carbono reduz a formação de aglomerados e produz partículas melhor definidas e uniformes.

### 1. INTRODUÇÃO

De maneira geral, um pó cerâmico é definido, em primeiro lugar, pela sua composição química e suas características físicas (fases presentes, tamanho e distribuição de tamanho de partícula, área superficial) e em segundo lugar pelas suas propriedades de aplicação. O objetivo é a produção de cerâmicas livres de poros e com microestruturas uniformes. Alta densidade e microestrutura uniformes são requisitos para otimizar resistência mecânica, propriedades elétricas e térmicas e estabilidade química, aplicações em altas temperaturas e condições ambientais severas (1).

Os óxidos de terras-raras e suas soluções sólidas têm sido bastante estudados ultimamente por atenderem a essas condições, onde, geralmente, os materiais tradicionais apresentam falhas. Entre esses óxidos, o de ítrio ( $Y_2O_3$ ) tem grande potencial de aplicação em sistemas de alta temperatura, por ser material refratário e não sofrer transformação de fase durante o processamento e em condições de uso. O ítrio é o elemento mais comumente utilizado

para estabilizar as fases cúbica e tetragonal da zircônia. A ítria tem, além disso, aplicações ópticas, devido ao seu comprimento de onda infravermelho, maior do que os outros óxidos, e pode ser utilizada, também, para a produção de corpos cerâmicos opticamente transparentes (2).

Os pós de ítria comercialmente disponíveis consistem de partículas de formas irregulares e grosseiras, que não permitem a obtenção de materiais cerâmicos de alta densidade e com microestrutura uniforme.

A precipitação química tem sido bastante usada como técnica de síntese de pós monodispersos, com alto controle da morfologia e pureza, sendo sua principal característica a habilidade para obter um alto grau de homogeneidade pela otimização de ânions e cátions com um processamento adequado do precursor. A base teórica da precipitação de cátions é a lenta introdução de ligantes ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$ ) dentro do sistema até exceder o limite de solubilidade (3). Neste estudo, a uréia foi utilizada como elemento fornecedor do ligante. A hidrólise da uréia inicia-se em temperatura próxima de  $90^\circ\text{C}$ , decompondo-se em dióxido de carbono e amônia, conforme a reação [1]:



Durante a hidrólise, as moléculas de amônia liberadas na reação contribuem para um aumento gradativo de pH, causando, assim, a precipitação de hidróxidos e hidróxi-carbonatos (4). Como a supersaturação com a decomposição de uréia, segundo alguns autores (5), não é muito alta, as partículas formadas inicialmente crescerão uniformemente.

## 2. OBJETIVO

Preparar e caracterizar pós monodispersos de ítria, obtidos por precipitação homogênea com decomposição térmica da uréia em meio aquoso, investigando a influência da utilização de carbono na morfologia das partículas durante o processo de calcinação.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1 Materiais

O óxido de ítrio utilizado neste estudo foi obtido da Merck, com pureza de 99,99%. Outros reagentes utilizados no processo, tais como ácido nítrico, uréia, etanol, acetona e grafite foram todos reagentes P.A., e usados sem purificação.

#### 3.1.1 Precipitação

A solução de ítrio foi preparada pela dissolução de 45,2 g de ítria em quantidade estequiométrica de ácido nítrico e diluída para 1 L. A solução final teve concentração 0,4 M em relação ao ítrio e pH entre 4-5. Para a precipitação do óxido foi feita a adição de 50 mL da solução de ítrio 0,4 M e 13 g de uréia a uma quantidade de água suficiente para completar 800 mL. A solução foi aquecida até o ponto de ebulição, sob agitação constante e, permanecendo por 1 h nessas condições. A suspensão foi filtrada e o precipitado lavado com etanol e seco em estufa. Os testes de calcinação foram realizados à temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ , pelo tempo de 4 h, utilizando dois tipos de materiais: *pó A* (precipitado puro) e *pó B* (precipitado com adição de carbono).

#### 3.1.2 Caracterização do pó

Tamanho e forma das partículas foram analisados a partir de micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Tamanho da partícula foi medido por sedigrafia, segundo a lei de Stokes. A área superficial foi medida pela técnica de absorção de gás usando a equação Brunauer-Emmett-Teller (BET). Decomposição e análise térmica diferencial foram conduzidas em um analisador térmico, com aquecimento a  $1000^\circ\text{C}$ , à taxa de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  em ar. Padrões de difração de raios X foram obtidos para um precipitado seco, bem como para os precipitados calcinados a  $500^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$ . Foi feita, ainda, determinação do ponto de carga zero do precipitado seco em um medidor de potencial zeta.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Ponto de Carga Zero

Medidas do potencial zeta do  $Y_2O_3$  indicaram que o ponto de carga zero ocorre em pH entre 8,0 e 8,5, de acordo com a Figura 1. Dessa forma, os testes de precipitação foram realizados em pH ácido, onde ocorre repulsão eletrostática das partículas do óxido, carregadas positivamente, em meio ácido. Essa medida é importante pois permite otimizar um parâmetro (pH) que exerce influência na formação de aglomerados.

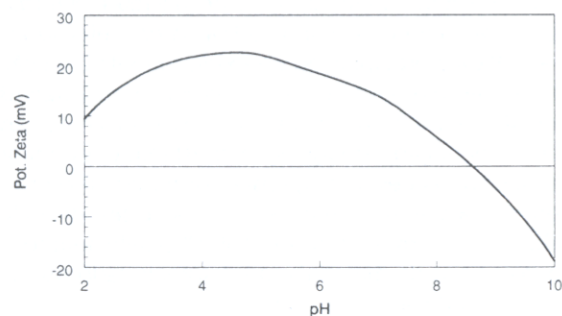


Figura 1 - Medidas do Potencial Zeta do  $Y_2O_3$

### 4.2 Decomposição Térmica dos Precursores

As curvas de termogravimetria e termoanálise do precipitado estão representadas na Figura 2. Pode-se observar uma contínua perda de peso do precursor de ítria, desde a temperatura ambiente,  $25^\circ C$ , até  $660^\circ C$ , aproximadamente. Na curva DTA observa-se três picos endotérmicos, em 100, 200 e  $650^\circ C$ . O primeiro pico, em  $100^\circ C$ , corresponde, provavelmente, à evaporação da água do precipitado. O segundo, em  $200^\circ C$ , corresponde à decomposição do hidroxicarbonato a oxicarbonato, e o último, em  $650^\circ C$ , à decomposição de oxicarbonato a óxido. Não se verifica mudança significativa acima de  $700^\circ C$ , indicando que, a partir desse valor, a decomposição é completa, sendo, portanto, essa temperatura suficiente para a calcinação. Outros pesquisadores (6), seguindo o mesmo

procedimento, sugerem os seguintes mecanismos de decomposição:

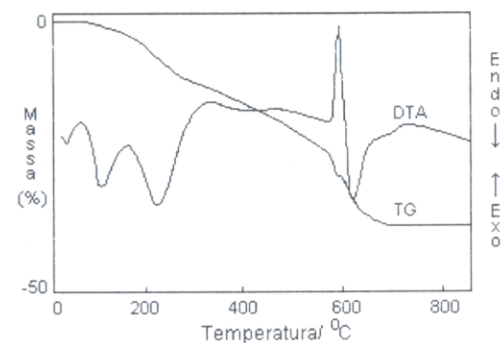


Figura 2 - Espectro de TG-DTA do precursor aquecido à taxa de  $20^\circ C/min$

### 4.3 Análise de Raios X

Os padrões de raio X do precipitado, antes e após a calcinação a  $500$  e  $900^\circ C$ , estão representados na Figura 3. O precipitado antes da calcinação é de natureza amorfa. A  $900^\circ C$  é possível identificar o padrão como sendo  $Y_2O_3$  na fase cúbica, de acordo com a equação [3]. Nota-se que, segundo o espectro TG-DTA da Figura 2, a cristalização da fase cúbica da ítria ocorre numa faixa de temperatura próxima a  $700^\circ C$ .

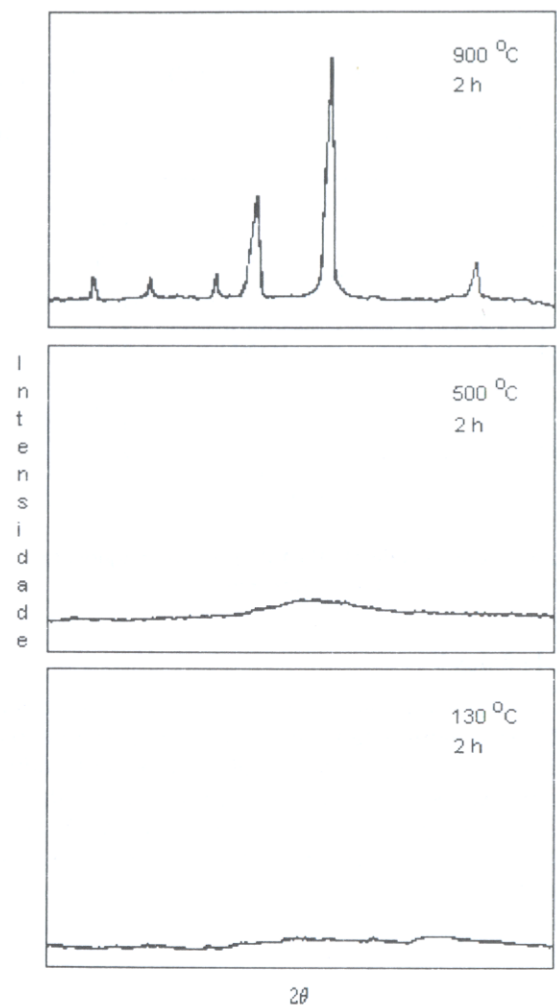


Figura 3 - Difração de raio X do precursor de ítria

#### 4.4 Distribuição de Tamanho de Partícula

As distribuições do tamanho de partícula dos pós A e B são dadas na Figura 4. Pode-se observar que o precursor calcinado a 1000°C com a presença de carbono apresenta 50% de partículas com diâmetro inferior a 1 µm. Por sua vez, o precursor calcinado sem carbono apresenta apenas 19% de partículas com diâmetro inferior a 1 µm. As curvas indicam, ainda, que ambos os precursores possuem 100% de partículas menores que 5 µm. As áreas superficiais específicas foram de 14,43 m<sup>2</sup>/g para o precursor B, e 11,74 m<sup>2</sup>/g para o precursor A.

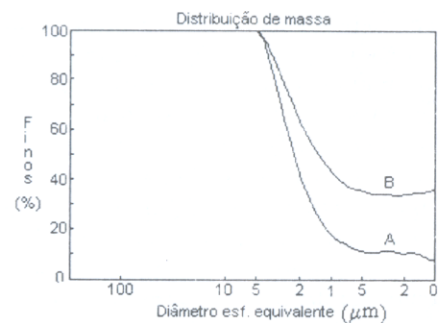


Figura 4 - Distribuição do tamanho de partículas dos precursores A e B

#### 4.5 Tamanho de Partícula

A Figura 5 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do pó comercial (antes da síntese) e dos precursores A e B.

O pó comercial, como era de se esperar, é constituído de partículas disformes e muito grandes. O precursor A, calcinado a 1000°C por 4 h, apresenta partículas de forma esférica, ultrafinas, porém com forte presença de aglomerados. Observa-se o início de crescimento de grão, provavelmente devido à redução da energia de ativação através de mecanismos de transporte de massa entre partículas que se tocam. O estado energético da interface curva é maior do que o da interface plana. Como o

sistema busca atingir o estado de equilíbrio, ou seja, o estado de energia mínima (objetivo principal da sinterização), ele o faz buscando reduzir a energia de ativação do sistema. Nesse caso, em temperaturas elevadas, há uma tendência de tornar as interfaces curvas o mais planas possíveis, e isso ocorre aumentando-se o tamanho de grão, fazendo com que os grãos maiores absorvam os grãos menores. O precursor B apresenta partículas bem definidas, esféricas, ultrafinas e com distribuição de tamanho bastante homogênea. Esse resultado pode indicar que a presença de carbono, misturado ao precursor antes da calcinação, inibe a colagem de partículas e a formação de aglomerados grosseiros ao recobrir as partículas de ítria, reduzindo o contato físico entre elas. Observa-se, no entanto, que, embora em menor grau, o precursor B também contém aglomerados. Isso pode ser verificado com auxílio das Figuras 4 e 5. Embora sejam observadas partículas esféricas, bem definidas e ultrafinas, os resultados da distribuição de tamanho indicaram que apenas 50% são menores que  $1\ \mu\text{m}$ . Duas hipóteses podem ser consideradas nesse caso: a quantidade de carbono foi insuficiente para promover uma completa separação física das partículas do precursor de ítria, ou parte do carbono foi consumida pela reação com ar. Acredita-se que esses aglomerados, por serem da forma *soft*, normalmente formados em processos de precipitação aquosa, podem ser facilmente quebrados durante o processo de compactação do precursor.

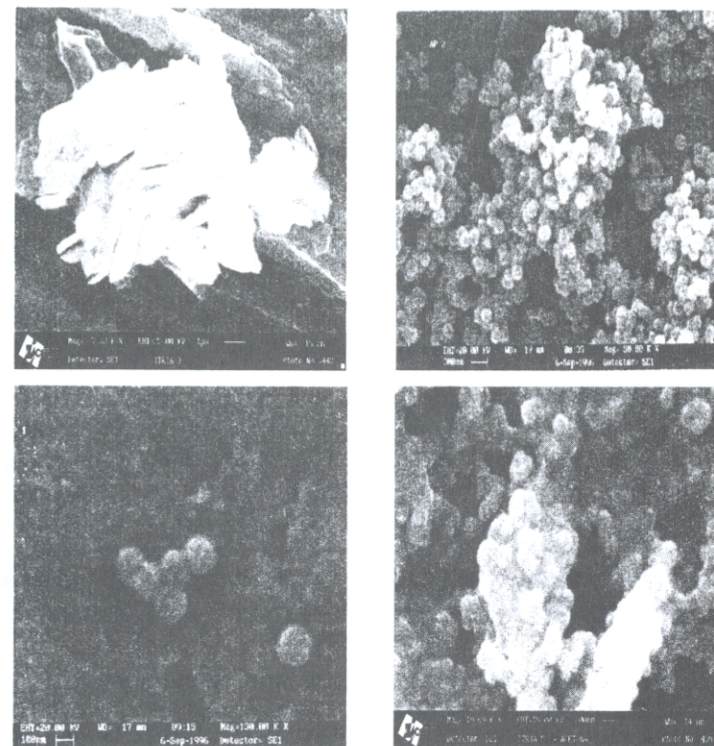


Figura 5 - Micrografias de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  preparado em diferentes condições: (a) pó comercial; (b) e (c) precipitado puro calcinado a  $1000^\circ\text{C}$  por 4 h com adição de carbono; e (d) precipitado puro calcinado a  $1000^\circ\text{C}$  por 4 h sem adição de carbono

## 5. COMENTÁRIOS GERAIS

Os resultados obtidos confirmam a eficiência da precipitação homogênea com a decomposição térmica da uréia para a síntese de partículas ultrafinas de ítria. Resultados preliminares parecem indicar que a adição de carbono no precipitado, antes da calcinação, pode ser uma boa técnica para minimizar a colagem das partículas, que, devido a alta área superficial, aumenta com a elevação de temperatura. Obteve-se, nesse caso, partículas melhor definidas, mais uniformes e com menor presença de aglomerados do que as partículas preparadas sem a adição de carbono.

## BIBLIOGRAFIA

1. RASMUDSSEN, M.D., ALKIC, M., HUNTER JR., O. Processing of yttria powders derived from hydroxide precursors. *Ceramics International*, v.11, n.2, 1995.
2. RHODES, W.H. Agglomerate and particle size on sintering yttria-stabilized zirconia. *J. Amer. Ceram. Soc.*, v.64, n.1, 1981.
3. SORDELET, D., AKINC, M. Preparation of spherical monosized Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precursors particles. *J. Colloids and Int. Sci.* v.122, n.1, p.47-59, 1988.
4. UMEDA, K., ABRÃO, A. Obtenção de óxido de cério puro a partir dos cloretos de terras raras: precipitação homogênea com uréia-água oxigenada. Rio de Janeiro: IEN, 1975. (Instituto de Energia Atômica, 382).
5. CORNILSEN, B., REED, J. Sintering of monosized, spherical yttria powders. *J. Amer. Ceram. Soc. Bull.*, v.63, 1989, p.1199.
6. AKING, M., SORDELET, D. Preparation of yttrium, lanthanum, cerium, and neodymium basic carbonate particles by homogeneous precipitation. *Advanced Ceramics Materials*, v.2, n.3A, p.232-38, 1987.

## Estudos Preliminares Sobre a Vinculação da Técnica de Fotorredução do Európio à Extração Líquido-Líquido

Flavia Carvalho do Carmo  
Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UFF  
Maurício Moutinho da Silva  
Orientador, Químico Industrial, M.Sc.

## RESUMO

A purificação do európio foi estudada por técnicas fotoquímicas isoladas ou combinadas com extração líquido-líquido. Na fotorredução direta de európio em meio aquoso, foi obtido um rendimento de 8%. Com adição de acetona, o rendimento aumentou para 90,1%. Com a vinculação desta técnica à extração por solventes, a eficiência de extração foi superior a 99%. Na reextração fotorredutiva, a eficiência foi de 2,4%. Além do európio, (NH<sub>4</sub>)ClO<sub>4</sub> e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> foram identificados.

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a fotoquímica tem sido objeto de estudos bem sucedidos em várias vertentes tecnológicas, de forma que suas utilizações foram aperfeiçoadas e aplicadas numa grande variedade de áreas. Algumas dessas áreas têm grande valor comercial, como, por exemplo, a mineralização de poluentes orgânicos, purificação da água, interpolação e clivagem de DNA; sínteses orgânicas em larga escala (halogenações, oxidações), fotografia, reprografia, catálises (oxigenação heterogênea, hidrogenação, oxidações homogêneas), em química de polímeros, entre outros (1).

Nesse contexto desenvolvem-se os atuais trabalhos sobre a fotoquímica dos lantanídeos, que, embora tenham sido iniciados já no final da década de 40, só permitiram a obtenção de resultados consistentes com o avanço da tecnologia eletro-eletrônica ocorrido durante a década de 70 e seu conseqüente aperfeiçoamento das técnicas de análises (2).