

## BIBLIOGRAFIA

1. BRECK, D. W., Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. New York, John Wiley & Sons Inc., 1974, 771 p.
2. CLIFTON, R. A., Natural and Synthetic Zeolites. Bureau of Mines Information Circular. n. 9140, 1987, 21 p.
3. HARBEN, P. W., The Industrial Minerals HandyBook 2nd Edition. Warwick, Warwick Printing Company Limited, 1995, p. 200-203.
4. CLARKE, G., Zeolites: Take off for the Tuff Guys. Industrial Minerals, 1980, 149, p. 21-32.
5. MURAT et al, Synthesis of zeolites from thermally activated kaolinite. Some observations on nucleation and growth. Clay Minerals, 1992, 27, p. 119-130.
6. LUZ, A. B. da, Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1993, 37 p. (Série Tecnologia Mineral, 68).
7. PETRÓLEO BRASILEIRO S. A. e PETROQUÍMICA DO NORDESTE S. A., R. E. Roncolato e E. F. S. Aguiar, Processo de preparação de zeólita 3A, BR n.PI 8704858--2. 22 set 1987; 30 mai 1995.
8. TODOR, D. N., Thermal Analysis of Minerals. Kent, Abacus Press, 1976, 255 p.

# PAINEL 6

## *Precipitação e Caracterização de Oxalatos de Gadolínio e Érbio a partir dos sistemas $GdCl_3$ e $ErCl_3-HCl$ -Ionquest (1 M) em querosene*

**Leonardo de Almeida Magalhães**

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFRJ

**Ronaldo Luiz Correa dos Santos**

Orientador, Eng. Químico, M.Sc.

### 1. INTRODUÇÃO

A aplicação industrial do gadolínio e érbio está bem estabelecida em escala mundial. É de conhecimento a sua utilização, respectivamente, como elemento de liga de aços especiais (proteção contra corrosão e absorção de hidrogênio), em tubos de aparelhos de raios X, em circuitos de memória de computadores (*bubbles*) e como controlador de reações nucleares (captor de neutrons); enquanto que o érbio participa como corante de vidros especiais, na produção de fibras ópticas, na fabricação de lâmpadas especiais e de lasers (1, 2).

Em alguns casos são necessárias partículas muito finas (tamanho da ordem do sub-micron), enquanto que em outros casos admite-se a possibilidade de obtenção de partículas mais grosseiras (da ordem de vários microns) como função de suas aplicações específicas. Variadas técnicas têm sido empregadas para atender a esses requisitos, incluindo-se dentre elas, a precipitação de óxidos, hidróxidos, oxalatos ou carbonatos a

partir de soluções aquosas, e a hidrólise de compostos orgânicos, notadamente alcóxidos (4, 5).

## 2. OBJETIVO

O presente trabalho objetiva estudar, preliminarmente, a precipitação dos oxalatos de gadolínio e érbio, a partir de uma fase orgânica, típica de um processo de extração por solventes. Essa fase obtida a partir do contato de um extratante com uma solução aquosa ácida de seus cloretos para que possa, eventualmente, se traduzir num ganho de qualidade aos pós (oxalatos) e na simplificação dos procedimentos usuais de obtenção de óxidos especiais de aplicação não-cerâmica (3, 4).

## 3. METODOLOGIA

O extratante foi o ácido dietilhexilfosfônico, identificado comercialmente como Ionquest 801 (fornecido pela Albright & Wilson Americas), preparado para a concentração 1,0 M mediante diluição em querosene comercial desaromatizado. As soluções de cloretos, de gadolínio e érbio, foram preparadas a partir de seus respectivos óxidos (pureza mínima de 99%, fornecidos pela China Jiujiang Non-Ferrous Factory), pela dissolução com excesso de HCl 6 M, evaporando-se até a secura, seguida de uma diluição, ajuste para pH=2,00 e padronização com EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético) usando alaranjado de xilenol como indicador (6, 7, 8). Os outros reagentes utilizados são de grau analítico.

A extração de gadolínio e érbio foi efetuada através de contato 1:3 (50 mL/150 mL), em funis de separação, entre as soluções aquosas de seus cloretos e do extratante, à temperatura de 30° C mediante agitação constante, promovida por *shaker*, durante 10 minutos. Após o equilíbrio, as fases aquosa e orgânica foram separadas e analisadas por titulação direta com EDTA para quantificação da etapa de extração. Os oxalatos de gadolínio e érbio foram gerados através do contato em becheres, por 15 minutos, utilizando-se impelidor de base plana, entre volumes iguais das soluções orgânicas carregadas e de soluções de

ácido oxálico/HCl nas concentrações saturada e estequiométrica calculada para a precipitação completa dos elementos, com acidez variável. Os precipitados foram separados por filtração, lavados com ácido oxálico diluído 3% (p/v) e álcool etílico, secos e pesados e estocados em dessecador para a etapa de caracterização.

O carregamento das soluções orgânicas foi quantificado mediante reextração com HCl 6 M, seguida de titulação complexométrica da fase aquosa com EDTA, usando-se alaranjado de xilenol como indicador.

A caracterização dos oxalatos foi efetuada através da análise da morfologia das partículas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando-se um microscópio Stereoscan 440 de marca Leica-Cambridge.

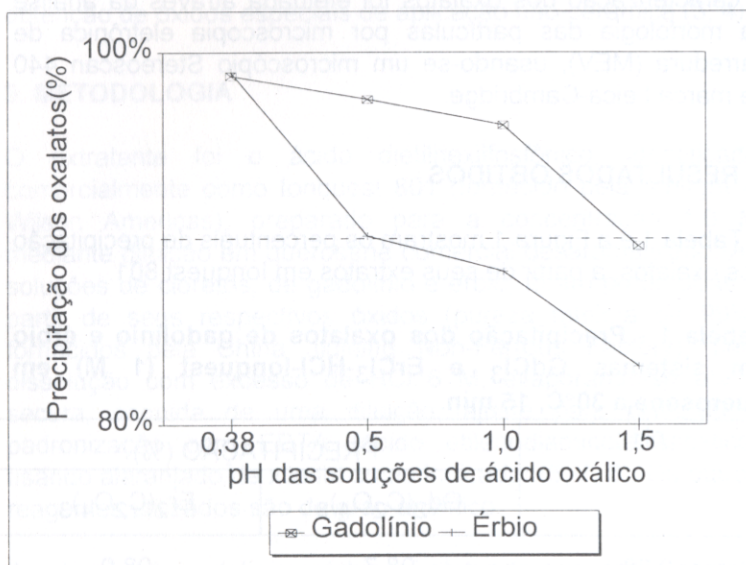
## 4. RESULTADOS OBTIDOS

A Tabela 1 e a Figura 1 mostram os percentuais de precipitação dos oxalatos, a partir de seus extratos em Ionquest 801.

**Tabela 1 - Precipitação dos oxalatos de gadolínio e érbio em sistemas  $GdCl_3$  e  $ErCl_3$ -HCl-Ionquest (1 M) em querosene, a 30°C, 15 min.**

pH	PRECIPITAÇÃO (%)	
	$Gd_2(C_2O_4)_3$	$Er_2(C_2O_4)_3$
0,38	98,7	98,9
0,5	97,5	90,1
1,0	96,1	88,2
1,5	89,6	83,2

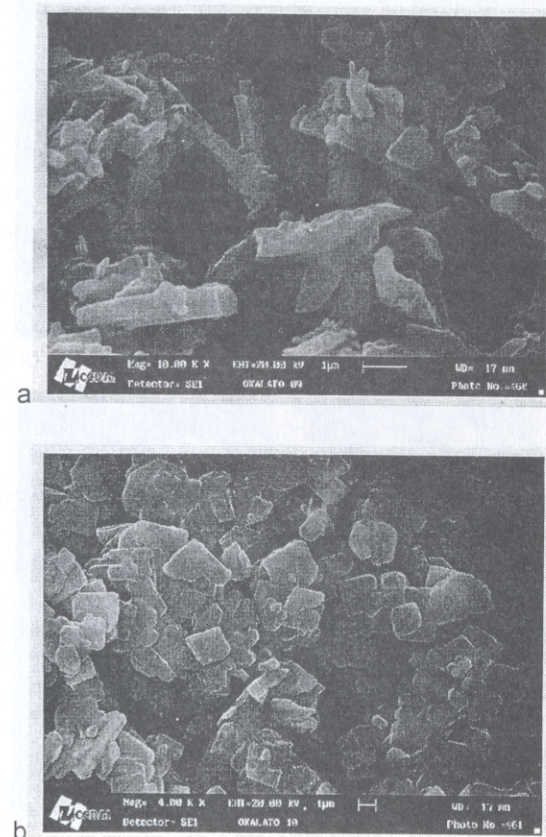
Pode-se observar uma dependência inversamente proporcional do aumento do pH da solução de ácido oxálico com a precipitação. A variação do percentual de precipitação foi tal que, para o gadolínio, correspondeu a uma queda de 98,7% para 89,6%, quando o pH da solução variou de 0,38 (solução saturada de ácido oxálico isento de HCl) para 1,5. No caso do érbio essa variação foi maior (15,7%), correspondendo a uma queda de 98,9% para 83,2% nas mesmas condições de ensaio referentes ao gadolínio. Uma possível explicação para esse comportamento pode ser a basicidade relativa dos elementos de terras-raras (1), que mostra um valor maior para o gadolínio em relação ao érbio.



**Figura 1 - Dependência do pH de soluções de ácido oxálico na precipitação de oxalatos de gadolínio e érbio**

As Figuras 2 e 3 mostram as micrografias dos oxalatos de gadolínio e érbio obtidas a partir de soluções de ácido oxálico de acidez e concentração variável. Os resultados mostram que, aparentemente, há uma dependência entre pH e concentração de ácido oxálico com a morfologia e a dimensão dos

aglomerados de oxalato de gadolínio. Em condições de reação de saturação (pH=0,38 e solução saturada de ácido oxálico) foram obtidos aglomerados sob a forma de bastões/bastonetes conforme a Figura 2a. Por outro lado, a Figura 2b mostra que em pH=1,5, usando-se solução de ácido oxálico preparada em concentração estequiometricamente calculada para precipitação total, os aglomerados apresentam-se sob a forma de placas/plaquetas.



**Figura 2 - Micrografias de  $Gd_2(C_2O_4)_3$  precipitados com (a) ácido oxálico saturado em pH=0,38 e (b) ácido oxálico em pH=1,5.**

As Figuras 3a e 3b revelam que não ocorreu alteração morfológica dos aglomerados de oxalato de érbio com a variação de pH e concentração da solução de ácido oxálico. Houve no entanto, uma variação na distribuição de tamanho das partículas.

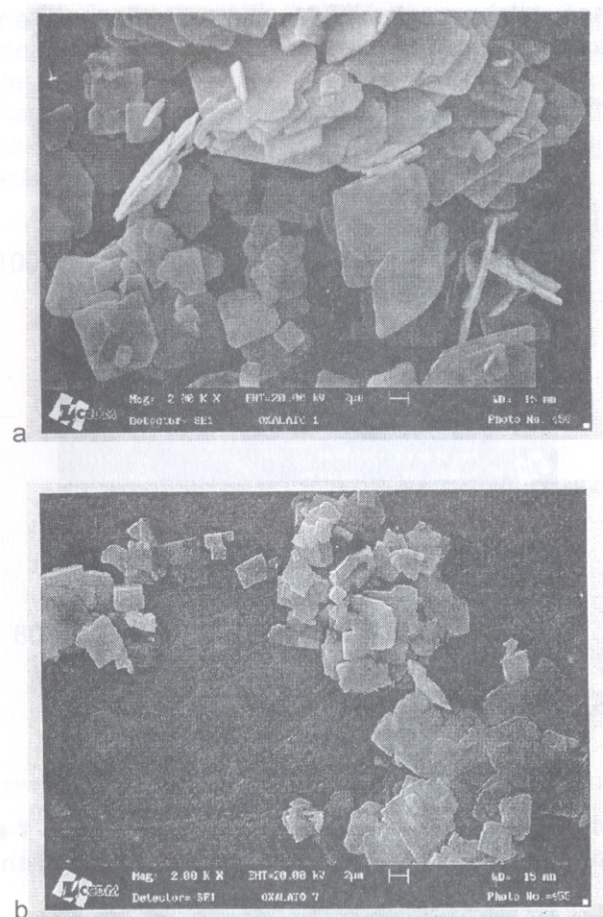


Figura 3 - Micrografias de  $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  precipitados com (a) ácido oxálico saturado em  $\text{pH}=0,38$  e (b) ácido oxálico em  $\text{pH}=1,5$ .

A análise das amostras de aglomerados por difração de raios X, quando comparadas com padrões de oxalatos de gadolínio e érbio, confirmaram a presença dos compostos, embora tenha sido verificada a existência de vários picos de substâncias não-identificadas.

## 5. CONCLUSÃO

Os resultados preliminares indicaram a viabilidade de precipitar gadolínio e érbio diretamente de uma fase orgânica a partir do contato com soluções de ácido oxálico/HCl.

A precipitação de oxalatos é dependente do pH e da concentração relativa de ácido oxálico, sendo que soluções saturadas em ácido oxálico permitem atingir elevados percentuais de precipitação (cerca de 99%).

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura mostrou que há uma dependência, relacionando morfologia e distribuição do tamanho de partículas dos aglomerados de oxalato de gadolínio e érbio, com as condições de acidez e concentração de ácido oxálico.

## AGRADECIMENTOS

O autor expressa seus agradecimentos ao CETEM pelas facilidades oferecidas à execução do trabalho; ao CNPq/PBIC pelo suporte financeiro; à Profa. Dra. Dulcina Ferreira de Sousa (DEMA/UFSCar), ao engenheiro Clever Ricardo Chinaglia pelas micrografias realizada no CCDM/UFSCar; aos geólogos Reiner Neumman e Arnaldo Neto (CETEM) pelas análises de difração de raios X e MEV; aos pesquisadores Ronaldo Santos, Plínio Praes e ao bolsista Maurílio Menezes (CETEM) pelas orientações e discussões teóricas; e ao pessoal do lab. 01 DME pelo ambiente harmônico e de cooperação.

## BIBLIOGRAFIA

1. ABRÃO, A. Química e Tecnologia das Terras-Raras, Série Tecnologia Mineral n. 66, CETEM/CNPq, 1994.
2. *TEMA - Tecnologia e Materiais*, n. 3, outubro de 1994 publicado no CETEM/CNPq.
3. LEE, Jae-chun and DOYLE, Fiona M. , Precipitation of yttrium oxalate from di-2-ethylhexyl phosphonic acid solution. The Minerals, Metals & Materials Society, 1991.
4. AKINC, M. and SORDELET, D. , Preparation of yttrium, lanthanum, cerium and neodymium carbonate particles by homogeneous precipitation. Advanced Ceramic Material, 2 (3A), p. 232-238, 1987.
5. AIKEN, B., HSU, W. P. and MATIJEVIC, E., Preparation and Properties of monodispersed colloidal particles of lanthanide compounds :III, yttrium(III) and mixed yttrium(III)/ cerium(III ) systems. J. Am. Ceram. Soc., 71 (10), p. 8445-853, 1988.
6. SANTOS, R. L. C. dos Santos, Pesquisa básica na extração de terras-raras, CETEM/CNPq, RI 05/92.
7. FLASCHKA, H. A., EDTA titrations., Pergamon Press, 2ª ed., 1964.
8. MENEZES, M. F.; GOES, M. A. de Goes e SANTOS, R. L. C. dos Santos, Avaliação e comparação de dois métodos de titulação complexométrica para determinação de lantânio em soluções clorídricas. 18º Simpósio Anual da Academia de Ciências do Estado de São Paulo, novembro de 1993.

# PAINEL 7

## *Estudos Preliminares sobre Propriedades Estruturais de Zeólitas NaY Trocadas com Terras-raras.*

**Carlos Roberto Thurler Scheidegger**

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UERJ

**Fátima Maria Zanon Zotin**

Eng<sup>a</sup>. Química, D.Sc.

**Ronaldo Luiz Correa dos Santos**

Eng<sup>o</sup>. Químico, M.Sc.

**Eduardo Falabella Souza Aguiar**

Eng<sup>o</sup>. Químico, D.Sc.

## DESTAQUE

### 1. INTRODUÇÃO

As zeólitas Y são largamente usadas em catalisadores de craqueamento industrial. Sua estrutura corresponde à do mineral faujasita, tendo como unidade fundamental a sodalita (cavidade  $\beta$ ), que é um octaedro truncado constituído de unidades tetraédricas de  $AlO_4$  e  $SiO_4$  (1). A união das unidades sodalita através de prismas hexagonais conduz a um poliedro que encerra uma grande cavidade denominada supercavidade  $\alpha$ , de diâmetro interno de 12,4 Å. A combinação das supercavidades com as cavidades  $\beta$  origina a estrutura final da zeólita Y, formando um sistema de canais interconectados, a saber: um sistema formado pela união das supercavidades  $\alpha$ , ao qual se ingressa por aberturas de 7,8 Å; e um sistema de