

Biblioteca

CARACTERIZAÇÃO TERMOANALÍTICA DE PEROXICARBONATO DE SAMÁRIO

CARLOS ALBERTO DA SILVA QUEIROZ e ALCÍDIO ABRÃO
Comissão Nacional de Energia Nuclear

JIVALDO DO ROSÁRIO MATOS
Instituto de Química - Universidade de São Paulo
C.P. 11059, 05499 - São Paulo - Brasil

SYNOPSIS. - Queiroz, C.A.S., Matos, J.R. & Abrão, A. 1995. Characterization of samarium peroxycarbonate by thermal analysis. *An Assoc. Bras. Quím.*, 44(4), 26-31.

In this paper it is outlined a systematic characterization of the first compound of a new series, samarium peroxycarbonate, by thermal analysis, active oxygen determination, total samarium oxide determination, carbon, hydrogen and nitrogen microdetermination as well. The collected data allowed to conclude for the stoichiometric formula $\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Key Words: Rare earth peroxycarbonate, Samarium, Thermal analysis.

(Recebido em 24/10/95. Aceito para publicação em 14/11/95)

RESUMO

Apresentam-se os dados da caracterização de peroxycarbonato de samário, o primeiro de uma nova série de compostos das terras raras, por TG-DTG e DSC, determinação do oxigênio ativo e determinação do óxido total por gravimetria e microanálise de CHN.

Por termogravimetria (TG) observa-se uma perda de massa correspondente à evolução de voláteis e água, equivalente a uma perda total de 29,6%. Este valor concorda com a perda de massa determinada por calcinação do peróxycarbonato a 800°C, na obtenção do óxido normal Sm_2O_3 .

Pela DTG, observa-se um processo de termodecomposição em multiestágios, correspondendo às perdas de água (até 200°C), oxigênio do peróxido e parte do CO_2 (200-550°C) e o restante do CO_2 (800°C), possivelmente derivado do intermediário $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Por microanálise determinaram-se os teores de carbono (4,73%) e hidrogênio (1,07%), tendo sido reconhecida a presença de carbonato por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

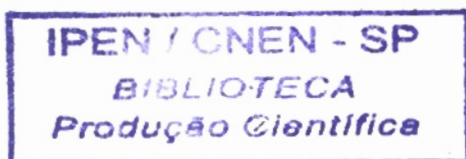
Os dados permitem concluir que a estequiometria do peroxycarbonato de samário corresponde ao composto $\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

INTRODUÇÃO

Recentemente, Queiroz e Abrão [1] sintetizaram uma nova série de compostos de terras raras, os peroxycarbonatos. Estes compostos foram obtidos por precipitação das correspondentes terras raras complexadas como carbonatos [2] aos quais adicionou-se água oxigenada.

Esta nova série de compostos das terras raras vem sendo caracterizada por análises químicas [2] e análise térmica.

No presente trabalho os autores fazem uso da determinação do oxigênio ativo [3], da determinação do óxido total por gravimetria e analisam os elementos C, H e N por microanálise. A partir da análise térmica, por TG-DTG e DSC, procurou-se avaliar a estabilidade térmica, estequiometria e propor o mecanismo do processo de termodecomposição.



Procuram ainda o reconhecimento deste novo composto por meio da espectroscopia de absorção na região do infravermelho, para se estabelecer finalmente a correspondência estequiométrica.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

- Peróxido de hidrogênio 30%
- Solução de cloreto de samário 70 g/L.

Obtida a partir de óxido de samário 99,9% purificado no IPEN [4,5,6].

- Solução de carbonato de samário

Obtida a partir do cloreto de samário, adicionando-o sobre solução de carbonato de amônio 400 g/L.

- Hidróxido de Amônio
- Carbonato de Amônio

PROCEDIMENTO

Preparação do Peroxicarbonato de Samário

Sob agitação constante, temperatura ambiente, adicionou-se água oxigenada a uma solução de carbonato de samário [1].

Observou-se que o precipitado de peróxido de samário, após secagem a 80°C em estufa, durante 4 horas, apresentou uma coloração amarela. O óxido de samário 99,9% de partida era de cor creme.

Determinação de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

A porcentagem destes elementos no composto foi determinada no laboratório da Central Analítica do IQ-USP, utilizando o Elemental Analyser 2400 CHN da Perkin Elmer.

Curvas TG/DTG do Composto

No estudo de termodecomposição utilizou-se uma termobalança TGA-50 Shimadzu. A curva TG foi obtida na faixa de temperatura de 25 a 900°C sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo de 50 mL/min.), massa de amostra de 2,603 mg, cadinho de platina e razão de aquecimento de 10°C/min. A curva DTG foi obtida extraindo a 1ª derivada da curva TG.

Curva DSC

A curva DSC foi obtida a partir de uma célula DSC-25 pertencente ao sistema TA 4000 Mettler, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo de 50 mL/min) utilizando massa de amostra de 8,404 mg, cadinho de alumínio e razão de aquecimento de 10C/min.

Espectro de Absorção na Região do Infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho foi obtido no Laboratório da Central Analítica do IQ-USP, utilizando o espectrofotômetro 1750 Perkin Elmer com transformada de Fourier. A amostra foi preparada em pastilha de KBr. A faixa sondada foi de 4000 a 500 cm⁻¹.

Reconhecimento do Peroxicarbonato

Um ensaio qualitativo para o reconhecimento deste peroxicarbonato foi feito pela reação com iodeto de potássio em meio levemente ácido. Observou-se a rápida e flagrante geração de iodo elementar. Este teste pode ser feito em microtubo de ensaio e mesmo sobre um papel de filtro (reação de toque).

RESULTADOS

A partir dos dados analíticos obtidos para %Sm (termogravimetria), %O (iodometria), %C, %H (microanálise), %H₂O (termogravimetria) compôs-se a Tabela 1, chegando-se à fórmula mínima do provável composto - o peroxicarbonato de samário.

TABELA 1
Dados Analíticos

%Ln		%O		%C		%H		%H ₂ O		COMPOSTO PROVÁVEL
teor.	exp.	teor.	exp.	teor.	exp.	teor.	exp.	teor.	exp.	
61,5	61,0	6,6	6,4	4,9	4,7	0,8	1,0	7,4	7,7	Sm ₂ O ₂ (CO ₃) ₂ ·2H ₂ O

Na Tabela 2 apresentam-se os resultados obtidos nas curvas TG-DTG do composto de samário, sob atmosfera de

nitrogênio, compatível com a estequiometria $\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ proposta na Tabela 1.

TABELA 2

Resultados obtidos pelas curvas TG-DTG do composto de samário sob atmosfera de nitrogênio

Amostra	Massa inicial (mg)	ΔT (TG-DTG) (°C)	Perda de massa (mg)	Perda de massa (%)	Atribuição
Peroxicarbonato de Samário	2,603	0-100	0,09	3,64	H ₂ O
		100-200	0,11	4,07	H ₂ O
		200-550	0,46	17,80	CO ₂ + O ₂
		550-800	0,11	4,33	CO ₂

Na Figura 1 apresentam-se as curvas de perda de massa TG-DTG para a amostra de peroxicarbonato de samário

no intervalo de temperatura ambiente até 850°C (temperatura de formação do óxido de samário estável).

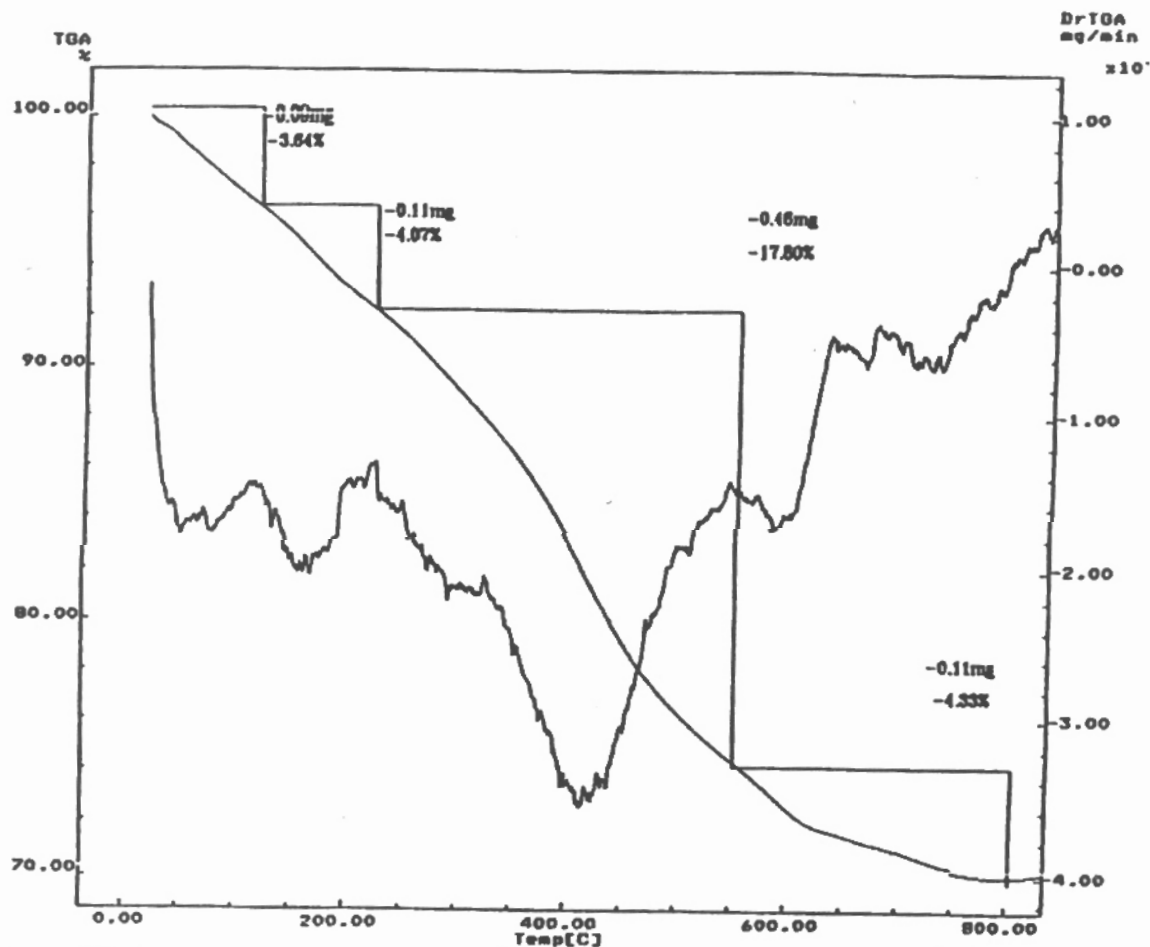


FIG. 1 - Curvas TG e DTG do peroxicarbonato de samário sob atmosfera dinâmica de N₂ e razão de aquecimento de 10°C/min.

A Figura 2 apresenta a variação de entalpia no intervalo de temperatura de 50-550°C para a amostra de peróxido de samário.

Apresenta-se na Figura 3 o espectro obtido para a amostra de peroxicarbonato de samário na região do infravermelho.

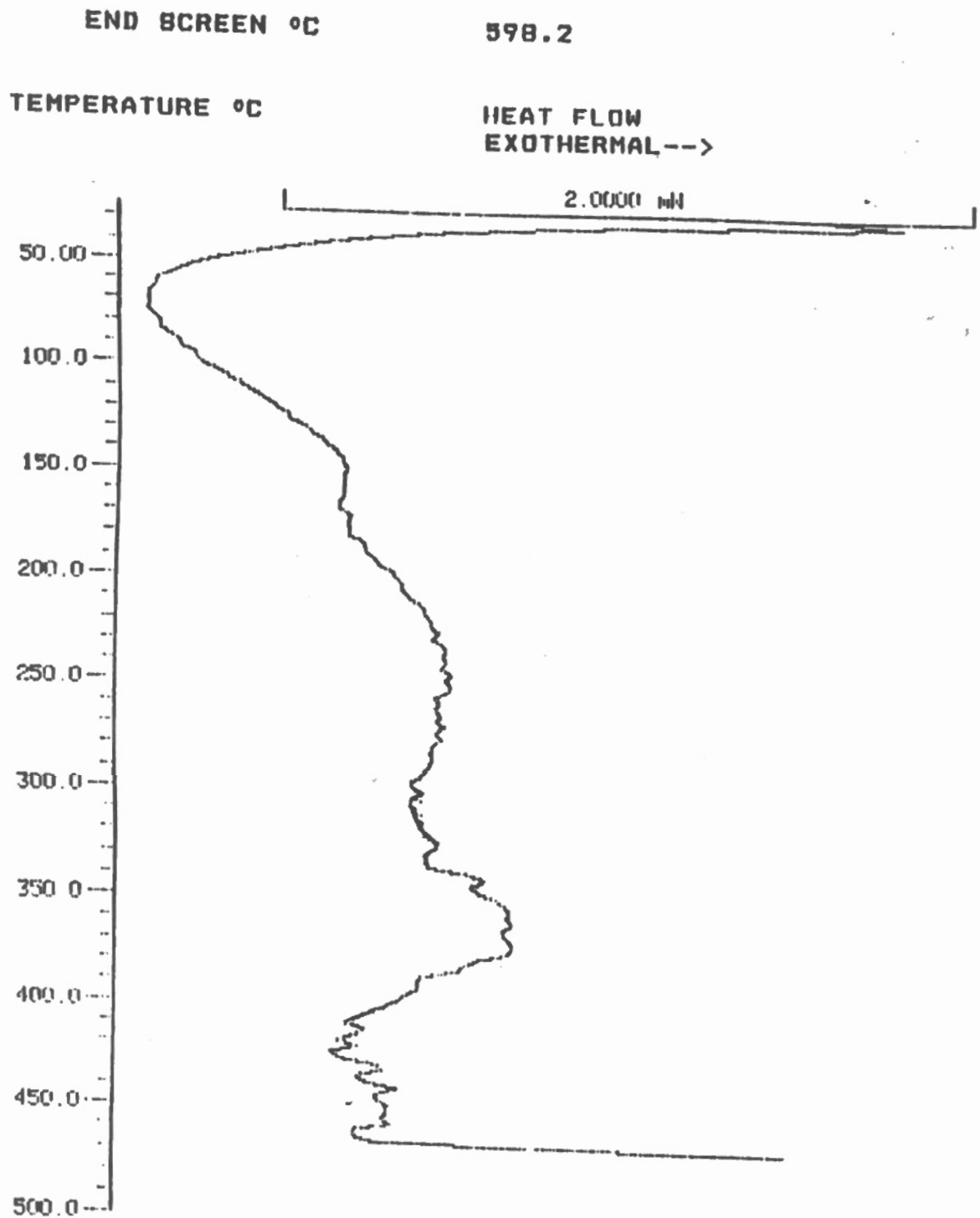


FIG. 2 - Curva DSC do peroxicarbonato de samário sob atmosfera dinâmica de N₂ e razão de aquecimento de 10°C/min.

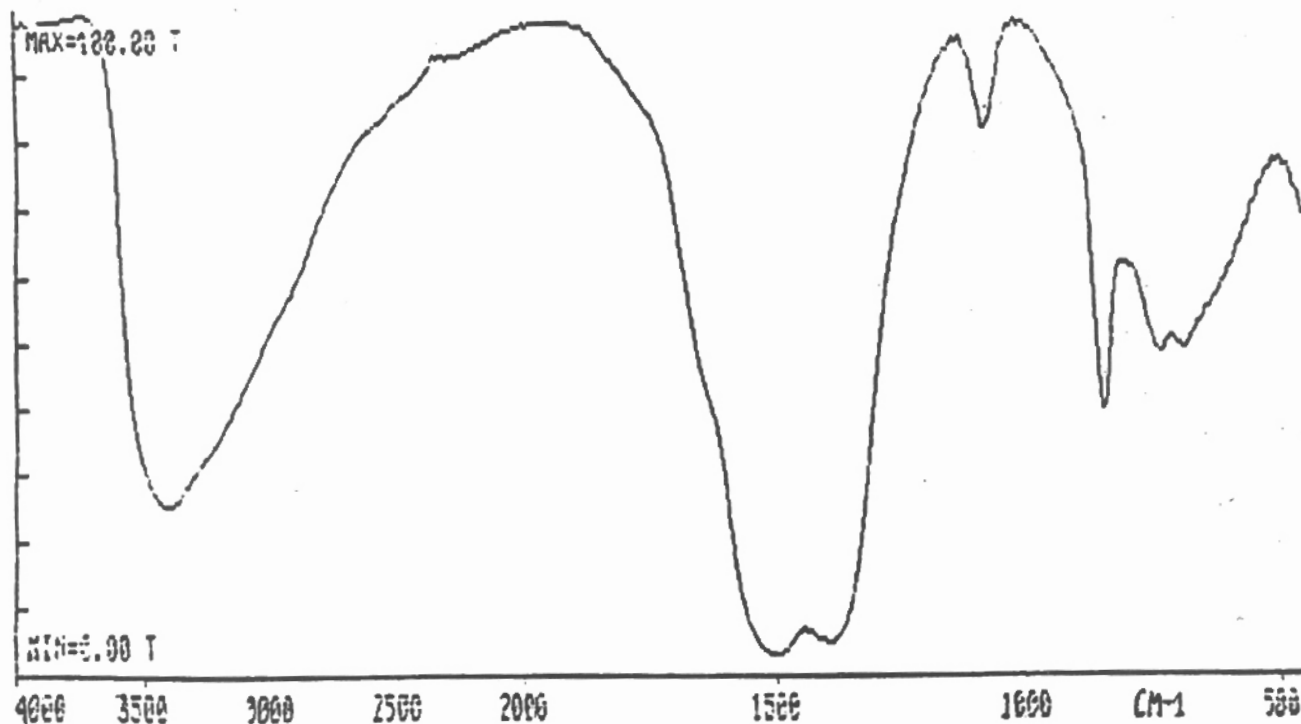


FIG. 3 - Espectro de absorção do peroxicarbonato de samário na região do infravermelho

COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES

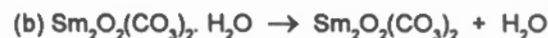
Observando-se a curva DSC na Figura 2, nota-se um evento endotérmico no intervalo de temperatura ambiente até 150°C, característico de desidratação. No intervalo de temperatura de 300°C a 400°C aparece um evento exotérmico, que foi interpretado como sendo devido à decomposição do peroxicarbonato com a consequente liberação de O₂. No entanto, na mesma faixa de temperatura há decomposição do CO₃²⁻ que é um evento endotérmico, porém prevalece o efeito da outra decomposição. Na Figura 1, a curva TG apresenta uma perda de massa contínua. Na curva DTG, observa-se um pico entre 200°C e 550°C com uma perda de massa de 17,80%, que foi atribuída à soma das perdas de massa devidas ao oxigênio e ao CO₂. Entre 600°C e 880°C o processo de termodecomposição é devido à liberação de CO₂ com a formação do respectivo óxido, Sm₂O₃.

Subtraindo o oxigênio determinado por iodometria (6,4%) de 17,80% tem-se o percentual de CO₂ emitido no intervalo de temperatura (200-550°C), que é de 11,4%. Somando-se o valor encontrado com o CO₂ que se desprende

entre 550-800°C tem-se a massa do CO₂ total, que está de acordo com o percentual de carbono (4,73%) determinado experimentalmente por microanálise. Este percentual de carbono corresponde a duas moléculas de CO₂ no peroxicarbonato de samário.

O espectro no infravermelho mostra uma banda de absorção larga e de alta intensidade na região de 3500 cm⁻¹, característica de estiramento OH. Na região de 1500 cm⁻¹ observa-se uma banda larga e desdobrada de alta intensidade atribuída à presença de íons CO₃²⁻ na espécie.

Com base nos dados obtidos, sugere-se, para explicar as etapas de perda de massa na Figura 1, as seguintes equações, características das etapas (a), (b), (c) e (d):



Como resultado final, propõe-se a estequiometria do peróxicarbonato de samário como sendo $\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

REFERÊNCIA BIBLIOGRAFIA

1. Queiroz, C.A.S. & Abrão, A. 1995. "Peróxicarbonatos de terras raras"- a ser publicado.
2. Queiroz, C.A.S. & Abrão, A. 1994. "Determinação de oxigênio em peróxido de terras raras". In: Vicentini, G. e Zinner, L.B., coord.. Química dos Lantanídeos e Actinídeos. Anais do XVIII Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, ACIESP, p.181.
3. Queiroz, C.A.S. & Abrão, A. 1994. "Comportamento dos carbonatos de terras raras (La,Ce,Pr,Nd,Sm) em meio carbonato de amônio e carbonato de amônio/hidróxido de amônio". In: Vicentini, G. e Zinner, L.B., coord.. Química dos Lantanídeos e Actinídeos. Anais do XVIII Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, ACIESP, p.187.
4. Queiroz, C.A.S. & Abrão, A. 1982. "Separação de cério e fracionamento das terras raras a partir dos cloretos mistos". In: Vicentini, G. e Zinner, L.B., coord.. Química dos Lantanídeos e Actinídeos. Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, ACIESP, p. 200.
5. Queiroz, C.A.S. & Abrão, A. 1986. "Obtenção de gadolínio e samário puros a partir de uma mistura de carbonatos de terras raras por troca iônica. In: Vicentini, G. e Zinner, L.B., coord.. Química dos lantanídeos e actinídeos. Anais do X Simpósio anual da ACIESP, São Paulo, ACIESP, p. 33.
6. Queiroz, C.A.S. & Abrão, A. 1987. "Separação e purificação de samário a partir de carbonatos mistos de terras raras. In: Sociedad Chilena de Química. Congreso Latinoamericano y 17 Jornadas Chilenas de Química. Santiago, Pontificia Univ. Católica, Facultad de Economía y Administración, v.2, p. 459.