



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PRECURSORES PARA
CATALISADORES TERMICAMENTE ESTÁVEIS À BASE DE
LANTANÍDEOS PELO MÉTODO SOL – GEL**

SORAYA MARIA RIZZO DA ROCHA

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientador:
Dr. Alcídio Abrão

**SÃO PAULO
2005**



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PRECURSORES PARA
CATALISADORES TERMICAMENTE ESTÁVEIS À BASE DE LANTANÍDEOS
PELO MÉTODO SOL - GEL**

SORAYA MARIA RIZZO DA ROCHA



**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Alcídio Abrão**

**São Paulo
2005**

Aos meus pais Yolanda e Túllio, pela formação.

Ao Sergio, Cristiane, Rafael e Ricardo, pela compreensão e paciência com que aceitaram se privar de *minha* companhia e atenção, para tornar possível a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Alcídio Abrão pela orientação.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, na pessoa de seu Superintendente, Prof. Dr. Cláudio Rodrigues.

Aos colegas Dr. Carlos Alberto da Silva Queiroz, Dr. Walter Pedreira Filho, Msc. Mari Estela de Vasconcellos, Dra. Christina A.L.G.O.Forbicini e Msc. José Antônio Seneda pelas sugestões, apoio e amizade.

A todos os pesquisadores e técnicos envolvidos na etapa de caracterização dos materiais: Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM), Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA), Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) e ao Instituto de Geologia da Universidade de Brasília (UnB).

A todos os amigos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização desse trabalho.

À FAPESP (processo no. 04929-5/99), ao IPEN pelo suporte financeiro.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PRECURSORES PARA CATALISADORES TERMICAMENTE ESTÁVEIS À BASE DE LANTANÍDEOS PELO MÉTODO SOL – GEL

SORAYA MARIA RIZZO DA ROCHA

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre a síntese e caracterização de acetatos de lantanídeos para a obtenção de produtos puros aplicados na área de pesquisa e desenvolvimento de novos materiais, especialmente catalisadores. O trabalho foi dividido em duas partes. Na primeira prepararam-se acetatos de lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd e Sm), que foram caracterizados quanto à pureza química. Na segunda estudou-se a síntese de suporte para catalisadores à base de alumina, sob a forma de microesferas por uso da técnica sol-gel. O IPEN possui certa quantidade do LCC “Low Cerium Carbonate”, daí o interesse em processar esse material para aplicação em pesquisas. Estes estudos visam o desenvolvimento de suportes catalíticos termicamente estáveis, usando-se acetatos de lantanídeos e a síntese da alumina pelo método sol-gel, estabilizada pela adição de 1, 2 e 5 mol% dos lantanídeos. A presença de dopantes influencia positivamente a estabilização térmica das aluminas de transição. Concluiu-se que o efeito de inibição da sinterização da alumina foi alcançado com sucesso pela adição dos lantanídeos. Este efeito foi observado em temperatura de 1100°C pela adição de teores 2 e 5 mol% dos lantanídeos. Verificou-se experimentalmente que a adição de lantanídeos inibe a transformação da γ -alumina para α -alumina e a sinterização associada a essa transformação.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CATALYSTS PRECURSORS THERMALLY STABLE PREPARED BY THE SOL-GEL TECHNOLOGY

SORAYA MARIA RIZZO DA ROCHA

ABSTRACT

A study for the synthesis and characterization of lanthanide acetates for the preparation of pure compounds to be applied to the research and development of new materials, specially catalysts, was developed. The work has two parts. In the first one the lanthanide (La,Ce,Pr,Nd and Sm) acetates were prepared and chemically characterized. In the second part the synthesis of supports for catalysts based upon alumina, in the shape of microspheres, were prepared by the sol-gel technology. IPEN has stoned a reasonable amount of *low cerium carbonate* (LCC), then the interest to work up this material for application in research. This study was undertake aiming the development of thermally stable supports for catalysts, where the mentioned lanthanide were used and the alumina was prepared and stabilized by the spike of 1, 2 and 5 mol% lanthanide. The presence of the doping lanthanide has a sharp influence in the thermal stabilization of the transition alumina. It was concluded that the alumina sintering inhibition effect was reached successfully by lanthanide spiking. This effect was observed when the alumina containing 2 to 5 mol% lanthanide was fired to 1100°C. It was observed experimentally that the addition of lanthanide inhibited the transformation of γ -alumina to α -alumina and the correspondent sintering associated to this transformation.

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO, OBJETIVO E REVISÃO DA LITERATURA	
1.1– Introdução	1
1.2– Objetivo	3
1.3– Revisão da literatura	4
1.3.1– Conversores catalíticos	4
1.3.1.1– Métodos de preparação de catalisadores suportados	5
1.3.2– Terras Raras	8
1.3.2.1– Minerais de interesse industrial	10
1.3.2.2– Métodos de separação das terras raras	12
1.3.3– Aluminas	14
1.3.3.1– Métodos de obtenção da alumina por via úmida	14
1.3.3.2– Mecanismo de sinterização da alumina de transição	15
1.3.3.3– Efeito de aditivos e a formação de óxidos mistos	18
CAPÍTULO 2 – PARTE EXPERIMENTAL	
2.1– Reagentes e materiais	21
2.2 – Métodos de síntese dos acetatos de lantanídeos	22
2.2.1– Preparação do acetato de lantânio a partir de carbonato de terras raras	23
2.2.1.1– Tratamento da fração de carbonato de terras raras	23

2.2.1.2 – Separação de cério a partir de nitratos de terras raras	24
2.2.1.3 – Enriquecimento do lantânio	25
2.2.1.4 – Purificação do lantânio	25
2.2.1.5 – Síntese do acetato de lantânio	26
2.2.2 – Síntese dos acetatos de cério, praseodímio, neodímio e samário	27
2.3 – Preparação da alumina pelo processo sol-gel	27
2.3.1 – Esquema do equipamento	27
2.3.2 – Preparação do “sol” de alumínio	28
2.3.3 – Injeção da solução na coluna e formação do gel	28
2.3.4 – Filtração e lavagem do gel	29
2.3.5 – Tratamento térmico do gel	29
2.3.6 – Preparação da alumina estabilizada com os acetatos dos lantanídeos	29
2.4 – Métodos de caracterização	34
2.4.1 – Determinação gravimétrica das terras raras	34
2.4.2 – Análise elementar	34
2.4.3 – Espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP- MS)	34
2.4.4 – Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IR)	34
2.4.5 – Difratometria de Raios – X	34
2.4.6 – Análise termogravimétrica (TG/DTG)	35
2.4.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
2.4.8 – Determinação da área superficial específica (BET)	35
2.4.9 – Determinação da distribuição de tamanho de poros	35
2.4.10 – Fluorescência Raios –X (FRX)	35

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS

3.1 – Caracterização dos acetatos dos lantanídeos preparados	36
3.1.1- Análise dos acetatos por espectrometria de massa com plasma induzido (ICP/MS)	36
3.1.2 – Análise elementar dos acetatos de lantanídeos	39
3.1.3 – Análise térmica dos acetatos de lantanídeos (TG/DTG)	39
3.1.3.1 - Análise térmica do acetato de lantânio (TG/DTG)	40
3.1.3.2 - Análise térmica do acetato de cério (TG/DTG)	41
3.1.3.3 - Análise térmica do acetato de praseodímio (TG/DTG)	41
3.1.3.4 - Análise térmica do acetato de neodímio (TG/DTG)	42
3.1.3.5 - Análise térmica do acetato de samário (TG/DTG)	43
3.1.4–Análise por Infravermelho (IR) dos acetatos de lantanídeos preparados	45
3.1.4.1 – Análise por infravermelho (IR) do acetato de lantânio	47
3.1.4.2 – Análise por infravermelho (IR) do acetato de cério	48
3.1.4.3 – Análise por infravermelho (IR) do acetato de praseodímio	49
3.1.4.4 – Análise por infravermelho (IR) do acetato de neodímio	50
3.1.4.5 – Análise por infravermelho (IR) do acetato de samário	51
3.1.5 – Análise por difração de raios-X dos acetatos de lantanídeos	53
3.1.5.1 - Análise por difração de raios-X do acetato de lantânio	55
3.1.5.2 - Análise por difração de raios-X do acetato de cério	55
3.1.5.3 - Análise por difração de raios-X do acetato de praseodímio	56
3.1.5.4 - Análise por difração de raios-X do acetato de neodímio	57
3.1.5.5 - Análise por difração de raios-X do acetato de samário	58
3.2- Análises das Aluminas obtidas pelo método sol – gel	60

3.2.1- Análises por Fluorescência de raios -X (FRX) das aluminas puras	60
3.2.2 – Análise por difração de raios-X (DRX) das aluminas puras	61
3.2.2.1 - Análise por difração de raios-X (DRX) da alumina pura calcinada a 600°C	61
3.2.2.2 - Análise por difração de raios-X (DRX) da alumina pura calcinada a 800°C	62
3.2.2.3 - Análise por difração de raios-X (DRX) da alumina pura calcinada a 950°C	62
3.2.2.4 - Análise por difração de raios-X (DRX) da alumina pura calcinada a 1100°C	63
3.2.3 -Análise da área superficial específica e distribuição de poros das aluminas puras	65
3.3- Análises das aluminas dopadas por lantanídeos	66
3.3.1 – Análise da área superficial específica por (BET) das aluminas dopadas	66
3.3.1.1 – Análise por (BET) das aluminas dopadas com lantânio	67
3.3.1.2 – Análise por (BET) das aluminas dopadas com cério	67
3.3.1.3 – Análise por (BET) das aluminas dopadas com praseodímio	68
3.3.1.4 – Análise por (BET) das aluminas dopadas com neodímio	69
3.3.1.5 – Análise por (BET) das aluminas dopadas com samário	69
3.3.1.6 – Variação das áreas superficiais específicas das aluminas dopadas com lantanídeos	70
3.3.1.7 – Tratamento térmico das aluminas modificadas por 2 e 5 mol% (Amostras C e D)	73
3.3.2 – Análise por difração de raios-X (DRX) das aluminas dopadas com lantanídeos	74
3.3.2.1– Análise por difração de raios-X (DRX) da alumina dopada com lantânio 5 mol% a 1100 °C	74

3.3.2.2–	Análise por difração de raios-X (DRX) da alumina dopada com cério 5 mol% a 1100 °C	75
3.3.2.3–	Análise por difração de raios-X (DRX) da alumina dopada com praseodímio 5 mol% a 1100 °C	76
3.3.2.4–	Análise por difração de raios-X (DRX) da alumina dopada com neodímio 5 mol% a 1100 °C	77
3.3.2.5–	Análise por difração de raios-X (DRX) da alumina dopada com samário 5 mol% a 1100 °C	78
3.3.3 –	Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das aluminas dopadas com lantanídeos	80
3.3.3.1–	Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da alumina dopada com lantânio 2 mol% a 1100 °C	80
3.3.3.2–	Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da alumina dopada com cério 2 mol% a 1100 °C	81
3.3.3.3–	Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da alumina dopada com praseodímio 2 mol% a 1100 °C	82
3.3.3.4–	Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da alumina dopada com neodímio 2 mol% a 1100 °C	83
3.3.3.5–	Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da alumina dopada com samário 2 mol% a 1100 °C	84

CAPÍTULO 4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

4.1 -	Considerações finais	86
4.2 -	Perspectivas de trabalhos futuros	90

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
-----------------------------------	-----------

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.3.3.2a – Seqüência de transformação do hidróxido de alumínio durante a calcinação	17
Figura 1.3.3.2b – Estrutura espinélica ideal para alumina	18
Figura 1.3.3.3 – Modelo representativo de interação entre as duas estruturas	20
Figura 2.2.1.5 – Unidade de fracionamento e purificação das terras raras	26
Figura 2.3.1 – Unidade de geleificação interna para a preparação do suporte de alumina	30
Figura 2.3.1.1 – Aparelhagem utilizada para a lavagem das microesferas	31
Figura 2.3.1.2 – Funil utilizado para a lavagem das microesferas	31
Figura 2.3.1.3 – Principais fases do processo de obtenção do acetato de lantânio	32
Figura 2.3.1.4 - Principais fases do processo de obtenção das aluminas estabilizadas com lantanídeos, pelo processo sol-gel	33
Figura 3.1.3.1 – Curvas TG/DTG do acetato de lantânio	40
Figura 3.1.3.2 - Curvas TG/DTG do acetato de cério	41

Figura 3.1.3.3 - Curvas TG/DTG do acetato de praseodímio	42
Figura 3.1.3.4 - Curvas TG/DTG do acetato de neodímio	43
Figura 3.1.3.5 - Curvas TG/DTG do acetato de samário	44
Figura 3.1.4 – Curvas representativas dos espectros por infravermelho(IR) dos acetatos de lantanídeos sintetizados	46
Figura 3.1.4.1 – Curva representativa do espectro IR para o acetato de lantânio	48
Figura 3.1.4.2 – Curva representativa do espectro IR para o acetato de cério	49
Figura 3.1.4.3 – Curva representativa do espectro IR para o acetato de praseodímio	50
Figura 3.1.4.4 – Curva representativa do espectro IR para o acetato de neodímio	51
Figura 3.1.4.5 – Curva representativa do espectro IR para o acetato de samário	52
Figura 3.1.5 – Difratoograma de raios-X dos cinco acetatos dos lantanídeos sintetizados	54
Figura 3.1.5.1 - Difratoograma de raios-X do acetato de lantânio	55
Figura 3.1.5.2 - Difratoograma de raios-X do acetato de cério	56
Figura 3.1.5.3 - Difratoograma de raios-X do acetato de praseodímio	57
Figura 3.1.5.4 - Difratoograma de raios-X do acetato de neodímio	58

Figura 3.1.5.5 - Difratoograma de raios-X do acetato de samário	59
Figura 3.2.2.1 – Identificação das fases da alumina tratada a 600°C	61
Figura 3.2.2.2 – Identificação das fases da alumina tratada a 800°C	62
Figura 3.2.2.3 – Identificação das fases da alumina tratada a 950°C	63
Figura 3.2.2.4 – Identificação das fases da alumina tratada a 1100°C	64
Figura 3.3.1.6 a - Variação da área superficial específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) das aluminas modificadas pela adição de 1, 2 e 5 mol% dos lantanídeos, submetidas ao aquecimento de 600°C durante 8 horas	72
Figura 3.3.1.6b - Variação da área superficial específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) das aluminas modificadas pela adição de 1, 2 e 5 mol% dos lantanídeos, submetidas ao aquecimento de 1000°C durante 8 horas	72
Figura 3.3.2.1- Difratoograma de raios-X da alumina dopada com lantânio 5 mol% a 1100° C	75
Figura 3.3.2.2- Difratoograma de raios-X da alumina dopada com cério 5 mol% a 1100° C	76
Figura 3.3.2.3- Difratoograma de raios-X da alumina dopada com praseodímio 5 mol% a 1100° C	77
Figura 3.3.2.4- Difratoograma de raios-X da alumina dopada com neodímio 5 mol% a 1100° C	78
Figura 3.3.2.5- Difratoograma de raios-X da alumina dopada com samário 5 mol% a 1100° C	79
Figura 3.3.3.1- Micrografia ampliada 100 vezes da amostra: $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3$	81

- Figura 3.3.3.2- Micrografia ampliada 100 vezes da amostra: $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2$ 82
- Figura 3.3.3.3- Micrografia ampliada 100 vezes da amostra: $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 83
- Figura 3.3.3.4- Micrografia ampliada 100 vezes da amostra: $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Nd}_2\text{O}_3$ 84
- Figura 3.3.3.5- Micrografia ampliada 100 vezes da amostra: $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3$ 85

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1.3.2 – Óxidos de terras raras e suas propriedades	10
Tabela 2.1 – Lista de reagentes e materiais	21
Tabela 2.2 – Acetatos hidratados dos lantanídeos, segundo Molycorp	22
Tabela 2.2.1.1 – Composição do carbonato de terras raras	24
Tabela 3.1.1.1 – Valores para algumas impurezas metálicas em amostras de acetatos de lantanídeos hidratados por ICP/MS	37
Tabela 3.1.1.2 – Valores das impurezas de terras raras nas cinco amostras de acetatos hidratados por ICP/MS	38
Tabela 3.1.2 – Análise elementar dos acetatos de lantanídeos	39
Tabela 3.1.3 – Dados percentuais dos acetatos hidratados obtidos a partir das curvas TG/DTG	44
Tabela 3.1.4.1 – Atribuição das bandas de absorção (IR) dos acetatos de lantanídeos hidratados	47
Tabela 3.2.1 – Valores percentuais dos constituintes das aluminas Puras (Amostra A)	60
Tabela 3.2.3 – Variação da área superficial específica e volume de poros das aluminas puras (Amostra A) pelo aumento de temperatura de calcinação	65

Tabela 3.3.1.1 - Variação da área superficial específica das aluminas modificadas pela adição de 1, 2 e 5 mol% de lantânio, calcinadas em 600 e 1000°C durante 8 horas	67
Tabela 3.3.1.2 - Variação da área superficial específica das aluminas modificadas pela adição de 1, 2 e 5 mol% de cério, calcinadas em 600 e 1000°C durante 8 horas	68
Tabela 3.3.1.3 - Variação da área superficial específica das aluminas modificadas pela adição de 1, 2 e 5 mol% de praseodímio, calcinadas em 600 e 1000°C durante 8 horas	68
Tabela 3.3.1.4 - Variação da área superficial específica das aluminas modificadas pela adição de 1, 2 e 5 mol% de neodímio, calcinadas em 600 e 1000°C durante 8 horas	69
Tabela 3.3.1.5 - Variação da área superficial específica das aluminas modificadas pela adição de 1, 2 e 5 mol% de samário, calcinadas em 600 e 1000°C durante 8 horas	70
Tabela 3.3.1.6a - Variação da área superficial específica das aluminas modificadas pela adição de 1, 2 e 5 mol% dos lantanídeos, calcinadas a 600°C durante 8 horas	70
Tabela 3.3.1.6b - Variação da área superficial específica das aluminas modificadas pela adição de 1, 2 e 5 mol% dos lantanídeos, calcinadas a 1000°C durante 8 horas	71
Tabela 3.3.1.7- Variação da área superficial específica das aluminas dopadas por 2 e 5 mol% dos lantanídeos calcinadas a 1100°C (Amostras C e D)	73
Tabela 3.3.1.8 – Volume de poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) das aluminas dopadas por 2 e 5 mol% dos lantanídeos calcinadas a 1100°C. (Amostras C e D)	73

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO, OBJETIVO E REVISÃO DA LITERATURA

1.1 – INTRODUÇÃO

As cerâmicas à base de alumina têm sido intensamente estudadas por possibilitarem um grande número de aplicações tecnológicas^[1-4].

A finalidade em sintetizar materiais catalíticos que possam ser empregados em escala industrial consiste em obter um produto com alta atividade, seletividade e estabilidade. As tecnologias empregadas só são acessíveis por intermédio de patentes^[5-10].

A gama-alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) é um membro das aluminas de transição com alta área específica. Tem sido amplamente utilizada como suporte de catalisador em processos químicos sob condição moderada de trabalho. Essa condição é importante para manter a área superficial do suporte, livre de sinterização ou fase de transição, caso contrário os componentes do catalisador suportado sobre a alumina perdem a atividade catalítica. Por exemplo, na purificação dos gases liberados pelo escapamento dos automóveis a área superficial do suporte diminui significativamente em altas temperaturas^[11-13].

Relevante pesquisa e desenvolvimento industrial têm procurado fornecer a estabilidade térmica para a alumina como suporte. Modificadores, tais como: alcalinos terrosos e/ou terras raras, têm demonstrado serem eficientes para essas finalidades^[14-18].

Gonzalez et al.^[19] comentam que a eficiência do catalisador é fortemente determinada pela estabilidade térmica da alumina utilizada como suporte. Existem dois procedimentos principais para favorecer a termoestabilidade da alumina como suporte: o primeiro consiste na síntese de alumina termoestável adotando-se metodologia adequada, controlando estrutura e morfologia. O segundo consiste em inibir a sinterização das aluminas ativas pela adição de alguns promotores.

Kilbourn^[20] e Armor^[21] relatam que os óxidos de terras raras são amplamente investigados em catálise como promotores estruturais e eletrônicos, melhorando a atividade, seletividade e estabilidade térmica da alumina.

Os métodos de síntese dos catalisadores antipoluentes requerem uma série de operações combinadas, alguns deles não completamente estudados, como é o caso dos óxidos mistos de terras raras e alumina. Esses óxidos apresentam propriedades catalíticas interessantes como inibidores no processo que envolve a transformação de gama-alumina em alfa-alumina (sinterização). Fundamentalmente, as propriedades catalíticas dependem da composição, da pureza química, da homogeneidade e do método de síntese utilizado.

Neste trabalho pretende-se o desenvolvimento de um suporte catalítico termicamente estável estudando-se a síntese e caracterização de precursores catalíticos, constituídos por acetatos de lantanídeos e a síntese da alumina pelo método sol-gel, estabilizada por adição dos elementos lantanídeos.

Neste quadro se insere este trabalho que, a partir do conhecimento gerado sobre a estabilização térmica de aluminas pela adição dos lantanídeos como promotores estruturais, visa contribuir para a síntese de uma nova geração de catalisadores, com tecnologia de nossa competência.

Os padrões de óxidos de terras raras usados foram obtidos e caracterizados durante o trabalho, baseados em tecnologia estabelecida anteriormente no IPEN^[22-27], contribuindo para o seu progresso com a síntese de padrões de acetatos de lantânio, cério, praseodímio, neodímio e samário, assim como a disponibilidade dos acetatos aqui preparados para uso em pesquisa e desenvolvimento de novos materiais, especialmente catalisadores.

1.2- OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho constitui-se na síntese e caracterização de precursores catalíticos à base de acetatos de lantanídeos, visando maior estabilidade térmica do suporte catalítico.

Na primeira etapa explorou-se a preparação de acetatos de lantanídeos, iniciando-se pela obtenção do acetato de lantânio, a partir de carbonatos mistos comerciais. Usaram-se as técnicas de precipitação fracionada e troca iônica para alcançar pureza da ordem de 99,9% para os acetatos de lantânio, cério, praseodímio, neodímio e samário.

Deu-se grande ênfase ao controle analítico, usando-se a técnica de espectrometria de massa com plasma induzido para a certificação da pureza e a análise termogravimétrica para a caracterização físico-química dos acetatos obtidos, assim como também as técnicas de difratometria de raios - X e espectroscopia de absorção no infravermelho.

Na segunda parte estudou-se a preparação de suporte de catalisadores à base de alumina pelo processo sol-gel e a adição dos acetatos de lantanídeos como estabilizadores. Usaram-se as técnicas de difratometria de raios - x e microscopia eletrônica de varredura para caracterização do suporte. Deu-se grande ênfase aos estudos de estabilidade térmica pela determinação das áreas superficiais segundo o modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET).

O estudo propõe uma linha de trabalho para a obtenção de um suporte catalítico termicamente estável pelo método sol-gel, que não sofra desativação pela redução da área específica da alumina ($\gamma \rightarrow \alpha$ -alumina) e conseqüentemente sinterização quando submetido à alta temperatura.

1.3 – REVISÃO DA LITERATURA

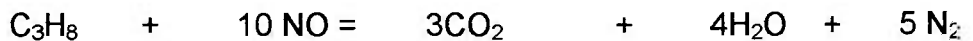
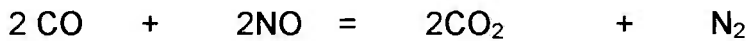
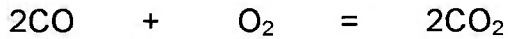
1.3.1 – Conversores Catalíticos

As emissões de poluentes, resultantes da combustão da gasolina ou de combustíveis alternativos em veículos, são limitadas por legislações rígidas^[28], cujo cumprimento, na maioria dos casos, inclui a utilização de catalisadores automotivos. A preocupação com o nível de poluentes atmosféricos tende a aumentar, assim como o número de países que desenvolvem programas de controle de poluição, o que explica a importância econômica dos catalisadores e sua tecnologia.

A necessidade em controlar as emissões gasosas nocivas à saúde está sendo realizada por pesquisas^[29-32] visando o desenvolvimento de sistemas catalíticos. Por exemplo, o catalisador tipo três vias (TWC), conversor catalítico para a purificação dos gases de exaustão em veículos automotivos, em função da necessidade de se atender aos padrões mais rígidos de emissões veiculares, objetiva melhoria na qualidade do ar^[33-37].

Os catalisadores antipoluentes “Three Way Catalyst” (TWC) utilizados nos veículos são confeccionados sobre um suporte ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{SiO}_2$) no qual são depositados metais nobres (Pt, Rh, Pd) e promotores (Ce, La, Ba, Zr). Apresentam uma alta atividade catalítica para a oxidação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e redução simultânea do NO_x (óxidos nitrogenados gasosos). As reações^[38-40] envolvidas no processo de catálise são:





1.3.1.1 – Métodos de preparação de catalisadores suportados

O catalisador comercial deve ser ativo, seletivo e estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato, suficientemente resistente ao atrito, possuir uma atividade durável e se, por qualquer fenômeno, perdê-la, ser possível restaurá-la. A maioria dos catalisadores industriais tem, na sua composição, promotores em pequenos teores, que conferem ao catalisador maior estabilidade térmica^[3,4, 41,42].

A deposição de metais nobres e promotores sobre materiais inertes (suportes) conferem aos catalisadores maior resistência mecânica ou, ainda, permitem uma distribuição homogênea de um componente caro sobre uma grande superfície de um material barato. Como é o caso dos catalisadores automotivos, que utilizam metais nobres (Pt,Pd,Rh) suportados em alumina para promover a oxidação- redução dos gases liberados pelo escapamento^[43-56].

Outros óxidos metálicos,^[57-60] como de Ir e Ru suportados em SiO₂ ou Al₂O₃, têm sido estudados para a oxidação do CO, assim como os óxidos de metais de transição^[61-64] Cu e Co.

Recentemente uma série de catalisadores bimetálicos^[65] como Pd-Cr, suportados sobre uma mistura de óxidos de (Ce/Zr) tem sido avaliada para a redução do CO e NO, assim como a atividade catalítica dos óxidos de ZrO_2/Al_2O_3 em catalisadores automotivos^[66-68].

Para a preparação de catalisadores suportados, utilizam-se diversos métodos, dos quais podemos citar: a precipitação^[5,10,11,45,62,69-71], a co-precipitação^[7,72,73], a impregnação^[8,14,15,18,74-78], a mistura mecânica^[6,18,79,80], a troca iônica^[87] e o processo sol-gel^[9,16,19,46,53,66,81-86].

- a) Precipitação – neste método um ou mais sais solúveis que contenham o metal de interesse são neutralizados pela adição de uma base, geralmente amônia, formando-se um precipitado que posteriormente é lavado, secado e transformado em óxido.
- b) Co-precipitação – é uma técnica muito utilizada pela facilidade de manuseio, na qual o catalisador é co-precipitado ao mesmo tempo com o suporte.
- c) Impregnação – consiste em impregnar o suporte (geralmente alumina comercial) com uma solução do componente ativo, evaporar o solvente e, em seguida, calcinar, a fim de decompor o sal, depositando assim o catalisador em toda a superfície do suporte. Inicialmente uma suspensão é formada, a seguir é aquecida sob rigorosa agitação de maneira a evaporar o solvente e dispersar o elemento desejado sobre o suporte. A quantidade de material poderá ser introduzida por uma única impregnação ou por várias; porém, neste caso, após cada impregnação, o conjunto deve ser calcinado. A técnica de impregnação, apesar de muito empregada, tem como principal desvantagem produzir materiais não uniformes, devido à migração durante a evaporação do material que estava dentro do poro para a superfície. A fim de se evitar parcialmente este fenômeno, a secagem deve ser feita em baixa temperatura.

- d) Mistura mecânica – Este método, geralmente, é o mais utilizado. Consiste na mistura mecânica de óxidos, hidróxidos ou carbonatos dos materiais constituintes e aquecida em temperaturas e pressões elevadas. Apresenta várias desvantagens: requer alta temperatura de reação permitindo a interdifusão das espécies; as reações são geralmente lentas, o tamanho de partículas maiores e limitada homogeneidade química.
- e) Troca iônica - Esse método consiste na troca de grupos OH⁻(hidroxilas) ou H⁺ (prótons) a partir do suporte com espécies aniônicas ou catiônicas em solução. O ajuste de pH é importante de modo a maximizar a interação eletrônica entre o suporte e o metal precursor. É empregada, principalmente, para os zeólitos sintéticos.
- f) Processo sol-gel – Este método envolve várias etapas, tais como: hidrólise, polimerização, secagem e calcinação. Este tema será melhor discutido no item 1.3.3.1.

Constatou-se na literatura especializada uma grande diversificação nos métodos de preparação dos catalisadores de metais suportados. Para o desenvolvimento deste trabalho optou-se pelo método sol-gel uma vez que fornece as seguintes vantagens: maior homogeneidade, pureza química compatível com os suportes comerciais, menor temperatura de processamento.

1.3.2 - Terras Raras

As terras raras compreendem um grupo de 17 elementos da tabela periódica com propriedades químicas semelhantes: escândio (Sc), de número atômico 21, ítrio (Y), de número atômico 39, e a série de 15 elementos, chamados “lantanídeos”: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprosio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu), de números atômicos 57 a 71, respectivamente [88].

Segundo recomendação da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), utilizam-se os termos lantanídeos para designar os elementos do Lantânio (La) ao Lutécio (Lu) e terras raras quando aos lantanídeos são incluídos o Escândio (Sc) e o Ítrio (Y).

A expressão “terras raras” está relacionada à origem desses elementos na natureza como óxidos de aparência terrosa, e, além disso, considerados raros. Atualmente sabe-se que o cério, o elemento mais abundante entre os lantanídeos, ocorre em quantidades maiores que o cobre; o túlio, mesmo considerado raro, é mais abundante que a prata [89].

Os elementos terras raras são conhecidos como metais de transição interna, devido aos seus elétrons f estarem internos e protegidos da interação direta com o meio pelos elétrons que se encontram nos orbitais 5s e 5p, localizados externamente [90].

A química das terras é predominantemente iônica e determinada principalmente pelo tamanho de seus cátions trivalentes. Os potenciais de ionização são relativamente baixos, de modo que as terras raras são altamente eletropositivas e seus compostos essencialmente iônicos. Formam cátions trivalentes (TR^{3+}), mas alguns lantanídeos podem apresentar estados de valência +2 e +4, mas, estes íons são sempre de menor estabilidade. Estes estados existem quando o conjunto de orbitais do subnível 4f encontra-se vazio no Ce^{4+}

(f^0), semipreenchido no Tb^{4+} e Eu^{2+} (f^7) ou totalmente preenchido no Yb^{2+} (f^{14}). Os cátions trivalentes são os mais estáveis tanto em estado sólido como em solução, apresentando a configuração do xenônio, $[Xe] 4f^n$ ^[91].

O preenchimento gradativo dos orbitais $4f$ aumenta a carga nuclear, conduzindo ao decréscimo do raio atômico dos elementos, do mais leve La^{3+} ao mais pesado Lu^{3+} . Este efeito é chamado de *contração lantanídica*, sendo o resultado da blindagem imperfeita da atração nuclear de um elétron $4f$ por um outro elétron $4f$. A *contração lantanídica* consiste numa significativa diminuição de tamanho dos átomos e dos íons com o aumento do número atômico. É caracterizada por um decréscimo gradual na atividade dos metais e basicidade das terras raras. Deste modo, lantânio é o mais básico da série e apresenta o maior raio iônico, e o lutécio o de menor basicidade e, portanto, possui o menor raio iônico. Essa diferença de basicidade ao longo da série influencia a hidrólise dos íons, a solubilidade dos sais, a formação de espécies complexas e a decomposição dos sais^[88,89,91].

As terras raras são classificadas em dois grupos: o primeiro denominado elementos leves das terras raras ou *grupo do cério* ($Z=57-63$) e o segundo referindo-se aos elementos pesados das terras raras ou *grupo do ítrio* ($Z= 39, 64-71$). Os termos leves e pesados estão relacionados com as massas atômicas dos elementos e os termos céricas ou ítricas à ocorrência na natureza^[91,92].

As principais características e propriedades dos elementos lantanídeos e seus óxidos são apresentados na TAB. 1.3.2.

TABELA 1.3.2 – Óxidos de terras raras e suas propriedades^[121].

Óxidos	Massa Molecular	% Elemento	Coloração	Valências	Tipo de Estrutura	Densidade g.cm ⁻³	Ponto de Fusão °C
Y ₂ O ₃	225,8	78,7	branco	3	C	5,0	2430
La ₂ O ₃	325,8	85,3	branco	3	A	6,6	2305
CeO ₂	172,1	81,4	amarelo-claro	3 4	Fluorita	7,3	~2600
Pr ₆ O ₁₁	1021,5	82,8	preto	3 4	Fluorita	6,9	~2200
Nd ₂ O ₃	336,5	85,7	lilás	3 3	A	7,3	2320
Sm ₂ O ₃	348,8	86,2	creme	2 2	B/C	7,1	2335
Eu ₂ O ₃	351,9	86,4	branco	3	B/C	7,3	2350
Gd ₂ O ₃	362,5	86,8	branco	3 3	B/C	7,6	2420
Tb ₄ O ₇	747,7	85,0	castanho-escuro	4	Fluorita	7,7	~2410
Dy ₂ O ₃	373,0	87,1	branco	3	C	8,2	2408
Ho ₂ O ₃	377,9	87,3	branco	3	C	8,4	2415
Er ₂ O ₃	382,5	87,5	róseo	3	C	8,6	2418
Tm ₂ O ₃	385,9	87,6	verde-claro	3 3	C	8,9	2425
Yb ₂ O ₃	394,1	87,8	branco	2	C	9,2	2435
Lu ₂ O ₃	397,9	87,9	branco	3	C	9,4	2490

A= hexagonal, B= monoclinica, C = cúbica

1.3.2.1 - Minerais de interesse industrial

As terras raras apresentam-se associadas em diferentes proporções a vários minerais, porém somente um número limitado é de interesse comercial^[91-94]. Entre os principais minerais de terras raras que apresentam interesse econômico podem ser mencionados: a monazita, a bastnaesita e a xenotima. Os dois primeiros são os principais portadores dos elementos leves das terras raras. A xenotima é a principal fonte de ítrio e de outros elementos que compõem a fração pesada das terras raras.

A *monazita* é essencialmente um ortofosfato de terras raras [Ln(PO₄)], onde predominam os elementos leves (Ln = La, Ce, Pr, Nd , Sm e Eu). Apresenta teores variáveis: 40-50% de cério, 20-36% de lantânio, 8-16% de neodímio, 0,5-3% de samário e 0,1-3% de ítrio. Cerca de 90% constituem os elementos leves. Outros elementos, como o tório e o urânio, também se encontram no mineral, tornando-o radioativo. Contém significativa presença de tório, podendo oscilar (0,1-30%) e quantidades menores de urânio (até 1,5%).

A *bastnaesita* é um fluorcarbonato de terras raras, contém majoritariamente os elementos da fração leve das terras raras. A sua fórmula química é [(Ce,La)(F,OH)CO₃]. Esse mineral apresenta teores variáveis de elementos de terras raras: 40-54% de cério, 25-40% de lantânio, 8-16% de neodímio e 35% de praseodímio. Sua composição é parecida à da monazita , exceto o conteúdo de tório menor (1,0%).

A *xenotima* é um fosfato de ítrio e outros elementos da fração pesada das terras raras [YPO₄], apresentando teores variáveis desses elementos, 40-69% de ítrio, 4-19% de érbio, 5-14% de disprósio e 1-8% de gadolínio. É a mais importante fonte de ítrio, apresentando em média um teor de 60%.

Estima-se que as reservas totais de minérios de terras raras (medidas e indicadas) sejam de 112,6 milhões de toneladas. Desse total, a China possui mais de 40%, sendo que a maior parte encontra-se no depósito de Baiyun Ebo (bastnaesita). A Rússia é apontada como o país que possui a segunda maior reserva (18%), composta em sua maioria por loparita e Apatita. Os EUA ocupam o terceiro lugar, com 12,4% sendo que as maiores reservas de bastnaesita encontram-se em Mountain Pass. Seguem-se depois a Austrália (5,1%), Índia (1,2%), Canadá (<1%), África do Sul, Brasil, Malásia, Sri-lanka, Tailândia, Zaire e outros países^[92].

Os elementos de terras raras são amplamente utilizados na obtenção de produtos^[95-100] de alta tecnologia, indústrias metalúrgicas, cerâmicas, vidros, iluminação, eletrônica, química fina, fabricação de supermagnetos, dispositivos

nucleares, indústria automotiva, catalisadores, supercondutores, lasers, medicina, entre outros.

Para suas diversas aplicações, somente uma pequena parte das indústrias é grande consumidora de terras raras. A grande maioria consome pequenas quantidades. O maior consumo (99%) é para terras raras não separadas, e somente 1% do total é utilizado como elementos individuais. A distribuição percentual dos setores industriais que consomem terras raras é: catalisadores para o craqueamento do petróleo (36%), metalurgia (31%), vidro/cerâmica (30%) e outros usos (3%).

O maior uso dos cloretos de terras raras ainda continua sendo no craqueamento do petróleo. Atualmente existe um grande interesse nos compostos de terras raras para a fabricação de eletrocatalisadores para células a combustível.

A produção nacional de terras raras é proveniente da INB (Indústria Nuclear Brasileira). A produção restringe-se à separação das terras raras totais na forma de cloretos mistos, produção de compostos de cério e alguns concentrados enriquecidos.

1.3.2.2 - Métodos de Separação das Terras Raras

O interesse na obtenção de elementos das terras raras individuais vem crescendo nos últimos anos. Especialmente a obtenção de óxidos puros aplicados na área de alta tecnologia. Em virtude do desenvolvimento tecnológico, as terras raras passaram a ganhar novos mercados. A diversificação de suas aplicações fez com que aumentasse a sua demanda, bem como o interesse na obtenção das terras raras individuais^[101-108].

Atualmente, o universo de suas aplicações é praticamente ilimitado, as áreas mais abrangentes são: a química de coordenação, compostos organometálicos, compostos luminescentes, química do estado sólido, química

ambiental, aplicações industriais, catálise e também na área de medicina, como é o caso do gadolínio, aplicado em diagnóstico da osteoporose.

Os elementos constituintes das terras raras apresentam uma acentuada semelhança de comportamento físico e químico, o que dificulta muito a sua separação. Portanto, o mais adequado é a associação de vários métodos, onde cada um explora a diferença de uma determinada propriedade.

Entre os vários métodos de separação individual das terras raras, classificados por Spedding e Daane^[88], pode-se citar os mais clássicos: a oxirredução, a cristalização e precipitação fracionada e os mais modernos, a troca iônica e extração com solventes. As técnicas de extração com solventes e troca iônica são as mais utilizadas.

A separação de alguns elementos de terras raras que possuem dois estados de valência é bastante utilizado pelo método de oxirredução. O cério (III) é facilmente oxidado a cério (IV), torna-se mais hidrolisável que as outras terras raras, o que facilita a separação.

Os métodos de cristalização e precipitação fracionadas baseiam-se na diferença de solubilidade dos compostos de terras raras, a qual diminui com o aumento da temperatura e aumenta com o número atômico do lantânio ao lutécio. Consiste na repetição de várias dissoluções e/ou precipitações parciais das quais a concentração dos elementos menos solúveis aumenta na fase sólida e diminui na líquida.

O processo de separação por resina de troca iônica consiste na fixação dos cátions de lantanídeos numa resina, devido a uma atração eletrostática da parte negativa da resina, sendo que a intensidade depende do raio iônico hidratado.

O método de extração com solvente baseia-se na transferência seletiva, preferencial, das terras raras de uma fase aquosa para uma fase orgânica, em um sistema contínuo, líquido-líquido, em equilíbrio.

1.3.3 – Aluminas

1.3.3.1 - Métodos de obtenção da alumina por via úmida

São descritos na literatura vários métodos por via úmida para a preparação de aluminas a partir de diferentes sais e hidróxidos. Os processos^[87,109-111] podem ser subdivididos nas seguintes categorias:

a) Reações coloidais - Processo em que um sol transforma-se em gel . Esse processo pode ser classificado como geleificação interna ou externa. A geleificação é realizada em um meio orgânico, sendo externa quando a amônia é difundida da fase orgânica para a aquosa e interna quando ocorre o contrário.

b) Precipitação do gel – precipitação do material pela ação da amônia, formando-se óxidos coloidais ou hidróxidos.

c) Hidrólise homogênea – este método é uma variação do processo de geleificação interna e baseia-se na hidrólise sob aquecimento da hexametilenotetramina (HMTA) no interior da gotícula, também conhecido como processo hidrolítico.

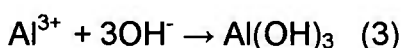
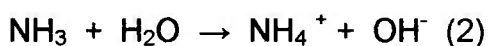
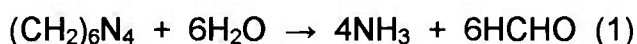
O processo sol-gel é aquele que envolve primeiramente a preparação de um sol, em fase aquosa^[112]. Este sol é uma dispersão das partículas do composto contendo o sal, que em seguida são convertidas por geleificação interna ou externa em partículas do gel sólido, com tamanho e forma controlada. As partículas do gel assim obtidas são calcinadas em temperatura controlada, para a transformação em partículas densas ou porosas dos óxidos metálicos.

O processo de precipitação é aquele em que as partículas sólidas do gel, de forma e tamanho controlados, são preparadas diretamente em uma solução aquosa precipitante (NH_4OH).

O processo hidrolítico é um simples método de tensão superficial para preparar microesferas diretamente de soluções aquosas concentradas de sais metálicos. Baseia-se na aplicação da técnica de hidrólise homogênea e geleificação interna, por intermédio de reagentes complexantes e geleificantes como é o caso da uréia e do HMTA. O gel é preparado, partindo-se do nitrato de alumínio nonahidratado $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, uréia $[(NH_2)_2CO]$, hexametilenotetramina $[(CH_2)_6N_4]$ e água.

O nome sol-gel é dado ao processo devido ao aumento característico na viscosidade que ocorre em um ponto particular numa seqüência de etapas, ocasionado pela matriz coloidal, que se modifica de sol para gel. Um aumento abrupto na viscosidade é uma característica comum no processo sol-gel, indicando o início da formação do gel.

A amônia gerada pela decomposição térmica da hexametilenotetramina (HMTA) reage com o metal dissolvido na gotícula, produzindo um composto final na forma de um gel, segundo as reações



Posteriormente o gel é lavado, secado e calcinado para obtenção da alumina. As características importantes do produto obtido pelo processo sol-gel são: melhor homogeneidade, pureza e distribuição uniforme de fases, menor temperatura de processamento, controle do tamanho e forma das partículas^[19,85,113,114].

1.3.3.2 - Mecanismo de sinterização da alumina de transição

Boemita (γ - $AlOOH$), um dos precursores mais utilizados da alumina, sob aquecimento sofre decomposição e produz alumina de transição, a qual muda de fase cristalina na seguinte seqüência com o aumento da temperatura : $\gamma \rightarrow \delta$

→ θ → α . Considera-se que a transição final (α -alumina) é a principal causa na perda de área superficial^[115-118].

Pode-se descrever a sinterização como um processo complexo no qual, pós cristalinos ou não, são tratados termicamente, em uma temperatura abaixo de sua temperatura de fusão, envolvendo uma mudança na microestrutura desse material^[119].

Assumindo-se que durante as reações químicas no estado sólido os íons se difundem pelo cristal, seu movimento está relacionado com o movimento das vacâncias, que são substituídas pelos íons móveis. O salto dos íons de uma posição da rede para a próxima é dependente de uma certa quantidade de energia que é requerida para que a barreira de energia seja vencida, chamada de energia de ativação.

Quando a temperatura aumenta, o número de íons (vacâncias) que podem vencer a barreira aumenta exponencialmente, facilitando as reações no estado sólido. A temperatura é sem dúvida o principal parâmetro que controla o curso dessas reações, que também são afetadas pela pureza, estequiometria, estrutura do material, valência dos íons que se difundem e suas dimensões.

Essas aluminas, quando obtidas a partir de diferentes métodos e tratadas em diferentes temperaturas, perdem hidroxilas, alterando suas propriedades texturais e estruturais, caminhando para a única fase estável termodinamicamente, a α -Al₂O₃.

A seqüência das transformações dos hidróxidos durante a calcinação pode ser descrita de maneira genérica por : *Diáspora*(α -AlOOH), *Boemita* (γ -AlOOH), *Baierita* (α -Al(OH)₃), *Gibbsita* (γ -Al(OH)₃) e *Nordstrandita* Al(OH)₃ . De acordo com vários autores^[115-118], as temperaturas aproximadas dessas transformações na seqüência de cristalização são apresentadas na FIG. 1.3.3.2a.

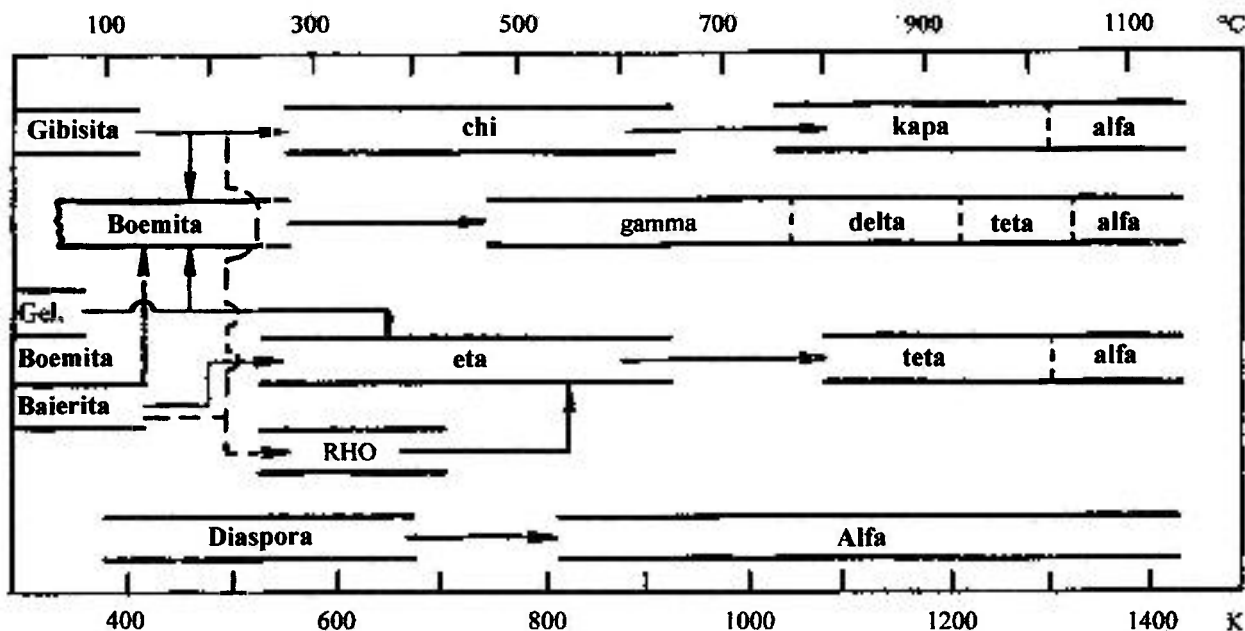


FIGURA 1.3.3.2a – Seqüência de transformação do hidróxido de alumínio durante a calcinação^[115].

As aluminas ativadas ou modificadas são sólidos porosos, material bastante utilizado em processos catalíticos, como catalisadores e suporte de catalisadores. Em virtude de sua alta área superficial específica, superfície ácida e defeitos em sua estrutura cristalina, as aluminas de transição são importantes ferramentas no campo da catálise.

As aluminas podem ser classificadas em dois tipos: aluminas de transição (γ -, δ -, θ -, η -, ρ -, κ -, χ) e a α -alumina. Quanto à classificação estrutural das aluminas de transição, é um assunto contraditório. Considera-se que essas aluminas possuam uma estrutura cristalina espinélica distorcida, cujos íons oxigênio formam um arranjo cúbico de faces centradas, onde os interstícios tetraédricos são ocupados pelos íons metálicos bivalentes(A) e os interstícios octaédricos são ocupados pelos íons trivalentes (B), FIG. 1.3.3.2 b.

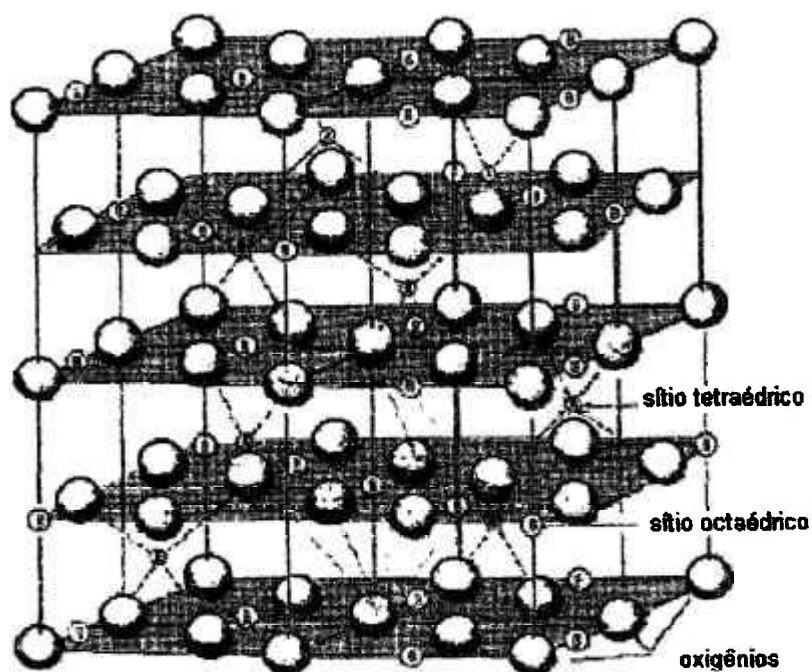


FIGURA 1.3.3.2 b – Estrutura espinélica ideal para alumina.

1.3.3.3 – Efeito de aditivos na estabilidade da alumina e a formação de óxidos mistos.

A estabilização térmica de aluminas em presença de aditivos é um assunto de interesse na prevenção da sinterização, fenômeno esse que se caracteriza por diminuição na área superficial específica, bem como na diminuição da atividade dos metais suportados, em processos que requerem altas temperaturas^[120].

Os aditivos são eficientes em manter altas áreas superficiais, porque os cátions desses aditivos ocupam os sítios superficiais ou a grande parte dos sítios, prevenindo a difusão atômica que influencia a transformação para a fase α .

Certos cátions, quando adicionados à alumina, funcionam como inibidores na transformação das aluminas de transição (γ , δ , θ) para α -alumina,

fenômeno esse relacionado à perda de área superficial específica, em virtude da sinterização.

As transformações dependem fortemente da estrutura do precursor, tais como condições de preparação da alumina, métodos de dopagem dos vários aditivos, como também as impurezas presentes e as condições do tratamento térmico e a atmosfera envolvida.

Muitos aditivos influenciam termodinamicamente na estabilização da alumina inibindo a sinterização, como é o caso dos óxidos de Ba, La, Zr, Ca, Si, Li, K e Th ^[14-16,76,78,82,120], que mantêm alta área superficial específica da alumina pela ocupação desses cátions em sítios superficiais ou em grande parte desses sítios prevenindo a transição de fase para α – alumina. Outros aditivos indesejáveis como: In, Ga, Mg, Cu e Fe ^[16,120] produzem efeito inverso, isto é, aceleram a transição de fase para α – alumina.

Dos vários cátions citados o lantânio é o mais amplamente utilizado como aditivo em catalisadores automotivos ^[14,71,77,78,120]. O interesse na utilização dos óxidos de lantanídeos como catalisadores ou suporte de catalisadores metálicos consiste em certas vantagens: não são tão caros comparados com os elementos do grupo da platina, além de possuir alta capacidade de redução dos NOx. Portanto, sua utilização deve fornecer propriedades interessantes para o catalisador, diminuindo o teor de metais nobres ao mesmo tempo ^[14,18,71].

O estado químico dos aditivos nas aluminas e a sua influência sobre a sinterização e transformação de fases são ainda contraditórios. Muitos estudos têm sido feito sobre a influência do lantânio ^[14,71,77,78,83,120] em manter alta área superficial acima de 900°C, pois o óxido de lantânio tornou-se um dos estabilizadores mais utilizados nos conversores tipo três vias (TWC).

O comportamento dos elementos lantanídeos como dopantes em aluminas de transição foi pesquisado ^[73,75,76]. Observou-se que os cátions desses elementos percorriam para dentro das posições intersticiais na rede da alumina e a concentração de vacâncias de oxigênio iam diminuindo, até que um aumento na temperatura ocorria, facilitando a formação de uma nova fase. Ao mesmo tempo,

o tamanho dos cátions dos elementos lantanídeos ($\sim 1\text{\AA}$), portanto, bem maiores do que Al^{3+} ($\sim 0,5\text{\AA}$), produzindo o efeito de inibir o transporte de Al^{3+} e O_2^- e diminuindo a sinterização do suporte, assim como a fase de transformação para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A estabilidade térmica da alumina de transição é atingida pela nucleação da estrutura cúbica LnAlO_3 ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd e Sm}$) sobre a superfície do suporte de alumina. A transição estrutural para α -alumina é inibida por fortes interações superficiais envolvendo o composto perovisquita, termicamente estável, LnAlO_3 e alumina. Evita-se a sinterização da alumina para a fase α .

A forte interação é o resultado de analogia estrutural apresentada entre as duas estruturas (LnAlO_3 e Al_2O_3), ambas relacionadas à quantidade de oxigênio na estrutura cúbica de face centrada, devido à similaridade de acomodação do oxigênio nas vacâncias. O modelo representativo da interação entre os íons das duas estruturas é apresentado na FIG. 1.3.3.3.

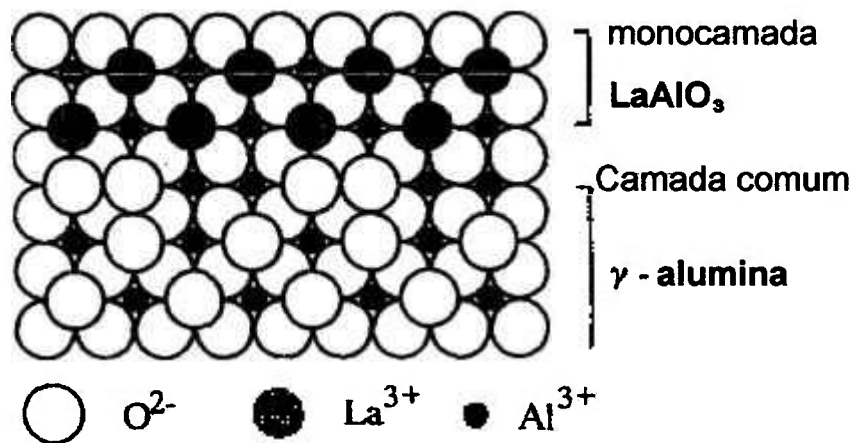


Figura 1.3.3.3—Modelo representativo de interação entre os íons das duas estruturas^[73].

CAPÍTULO 2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – Reagentes e materiais

Na TAB. 2.1 apresenta-se a lista de reagentes e materiais usados durante o desenvolvimento deste trabalho.

TABELA 2.1 - Lista de reagentes e materiais usados durante o desenvolvimento deste trabalho.

REAGENTES	PROCEDÊNCIA	PUREZA Técnica
Carbonato de Terras Raras	Nuclemon / INB	composição na TAB.2.2.1.1
Acido Acético Glacial	Merck	P. A .
Acido Clorídrico	Merck	P. A .
Acido Nítrico	Merck	P. A .
Acido Oxálico	Merck	P. A .
HMTA	Carlo Erba	P. A .
EDTA	Merck	P. A .
Nitrato de Alumínio	Aldrich	P. A .
Resina de Troca Iônica	Bayer	
Catiônica forte	S-100, 50-100 mesh	
Uréia	Carlo Erba	P. A .
Tetracloroeto de Carbono	Carlo Erba	P. A .
Óleo de Silicone	Formiquimica	P. A .
Óxidos Puros de Terras Raras:	IPEN	Alto grau pureza:
Ce, Pr, Nd e Sm		99,9%
Peróxido de Hidrogênio 30%	Carlo Erba	P. A .

Nuclemon - INB: Indústria Nuclear Brasileira

IPEN: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

HMTA: hexametileno-tetramina

EDTA: ácido etilenodiamintetra-acético

2.2 – Métodos de síntese dos acetatos de lantanídeos

Os acetatos dos elementos lantanídeos podem ser preparados pela dissolução do óxido, ou carbonato, em ácido acético concentrado. O carbonato dissolve muito mais facilmente, mas forma-se uma espuma. A facilidade pela qual os óxidos reagem vai depender da reatividade da fase sólida, como também o tipo de estrutura dos óxidos. A partir das soluções, vários sais hidratados podem ser cristalizados. A TAB. 2.2 apresenta os acetatos hidratados dos lantanídeos obtidos por processo industrial ^[121].

TABELA 2.2 – Acetatos hidratados dos lantanídeos, segundo Molycorp^[121].

Composto	H ₂ O cristalização	M.M.	%H ₂ O	%O	%E	Cor
Y(CH ₃ COO) ₃	4	338,1	21,3	33,4	26,3	-
La(CH ₃ COO) ₃	1,5	343,1	7,9	47,5	40,5	-
Ce(CH ₃ COO) ₃	1,5	344,3	7,8	50,0	40,7	-
Pr(CH ₃ COO) ₃	3	372,1	14,5	45,8	37,9	verde
Nd(CH ₃ COO) ₃	3	375,4	14,4	44,8	38,4	lilás
Sm(CH ₃ COO) ₃	3	381,5	14,2	45,7	39,4	creme
Eu(CH ₃ COO) ₃	4	401,2	17,9	43,8	37,9	branco
Gd(CH ₃ COO) ₃	4	406,4	17,7	44,6	38,7	-
Tb(CH ₃ COO) ₃	4	408,1	17,6	45,8	38,9	-
Dy(CH ₃ COO) ₃	4	411,7	17,5	45,3	39,5	creme
Ho(CH ₃ COO) ₃	4	414,3	17,4	45,6	39,8	creme
Er(CH ₃ COO) ₃	4	416,5	17,3	45,9	40,2	rosa
Tm(CH ₃ COO) ₃	4	418,1	17,2	46,1	40,4	verde
Yb(CH ₃ COO) ₃	4	423,2	17,0	46,6	40,9	-
Lu(CH ₃ COO) ₃	4	424,2	17,0	46,9	41,2	-

% O : porcentagem óxido

% E : porcentagem elemento

Além desses compostos listados na TAB. 2.2, sais com outro grau de hidratação são conhecidos para muitos elementos. Neodímio, por exemplo, apresenta variadas formas hidratadas^[122-125], tais como 4, 3, 2, 1,5 ou 1 água de cristalização. O sal anidro também foi preparado. Conseqüentemente, quando preparados em escala comercial, para os quais considerações econômicas são exigidas, um longo período de secagem acarreta maiores custos. Para viabilizar a produção dos compostos, a maioria apresenta-se com maior número de moléculas de água.

O grau de hidratação varia junto à série dos lantanídeos e está associado com mudanças estruturais na geometria de coordenação ao redor dos átomos dos lantanídeos. Como o volume dos átomos torna-se menor do La ao Lu, existe uma flexibilidade considerável no rearranjo estrutural devido ao íon acetato, que pode ser monodentado, bidentado ou polimérico^[125].

2.2.1 - Preparação do acetato de lantânio a partir de carbonato misto de terras raras (LCC)

O acetato de lantânio foi preparado a partir de um carbonato de terras raras adquirido da INB. Para a separação e purificação do acetato de lantânio, utilizou-se a unidade de processamento de terras raras individuais^[26,27], instalado no laboratório de terras raras, sol-gel e catálise do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN. As etapas envolvidas no processo de separação são detalhadas nos itens a seguir.

2.2.1.1– Tratamento da fração de carbonato de terras raras

Dissolveu-se o carbonato de terras raras^[27], uma fração produzida industrialmente no Brasil, com HNO₃ 1:1, adicionando-se, controladamente, em pequenas porções, o carbonato ao ácido, a quente, sob agitação constante. Terminada a dissolução, filtrou-se para a separação de materiais insolúveis e determinou-se a concentração total das terras raras por gravimetria, via oxalato e

calcinação a óxido. A composição do carbonato de terras raras é apresentada a seguir na TAB. 2.2.1.1.

TABELA 2.2.1.1 - Composição do carbonato de terras raras (Nuclemon)

Constituinte	Conteúdo(%)
La ₂ O ₃	45,9
CeO ₂	3,7
Pr ₆ O ₁₁	8,4
Nd ₂ O ₃	33,6
Sm ₂ O ₃	4,6
Eu ₂ O ₃	0,1
Gd ₂ O ₃	2,2
Tb ₄ O ₇	0,1
Dy ₂ O ₃	0,3
Ho ₂ O ₃	<0,05
Er ₂ O ₃	< 0,05
Yb ₂ O ₃	<0,05
Y ₂ O ₃	1,1

2.2.1.2 – Separação de cério a partir de nitratos de terras raras

Separou-se o cério na mistura dos nitratos de terras raras por precipitação do cério (IV) com adição controlada e simultânea de H₂O₂ e NH₃, sob agitação. O cério (III) é oxidado a cério (IV) pela adição de peróxido de hidrogênio. O cério (IV) formado hidrolisa e precipita. Neste experimento usou-se solução de nitratos de terras raras^[27] de concentração 100g.L⁻¹ TR₂O₃ (óxidos totais de terras raras) e pH 6.

Elevou-se a temperatura da solução a 60°C, iniciando-se então o gotejamento do peróxido de hidrogênio 30%. Gerou-se um fluxo de amônia (NH₃) pela passagem controlada de ar comprimido na solução de hidróxido de amônio. Terminada a precipitação do cério, observada periodicamente para verificar se a reação estava completa, separou-se o precipitado por filtração.

2.2.1.3 – Enriquecimento do lantânio

Usando-se o filtrado do cério, procedeu-se à separação do lantânio, empregando-se a mesma técnica que para o cério, mas sem a adição de peróxido de hidrogênio. Obtiveram-se várias frações separadas em períodos que variaram de 2 a 4 horas de precipitação. Usou-se fluxo de NH₃ obtido pelo arraste com ar comprimido através de solução de NH₄OH 1mol.L⁻¹. Obtiveram-se frações de óxido com teores de 90-95 % em La₂O₃, as quais foram depois dissolvidas com HCl 1:1 para a purificação final por cromatografia de troca iônica^[27].

2.2.1.4 – Purificação do lantânio

A partir dos concentrados de La₂O₃ 90-95%, preparou-se a solução carga de cloreto de lantânio impuro com TR₂O₃ 10g.L⁻¹, que foi percolada em um sistema de troca iônica com capacidade para até 500 gramas de TR₂O₃. Usou-se um conjunto de quatro colunas de acrílico em série. Cada coluna mede 100 cm de altura x 5 cm de diâmetro, com leito de resina catiônica tipo forte, S-100 (Bayer), 50-100 mesh. Fez-se a eluição com solução diluída de EDTA amoniacal. Separaram-se as terras raras do EDTA por acidificação com HCl 1:1 e precipitaram-se as terras raras com H₂C₂O₄ 15% levadas posteriormente a óxido em mufla a 900°C. Obteve-se o óxido de lantânio com alto grau de pureza^[27]. A unidade para o fracionamento e purificação das terras raras individuais é apresentada na FIG. 2.2.1.5.



FIGURA 2.2.1.5– Unidade de fracionamento e purificação das terras raras individuais.

2.2.1.5– Síntese do acetato de lantânio

O acetato de lantânio foi preparado pela dissolução do óxido de lantânio de alta pureza preparado como descrito acima, em ácido acético concentrado, a quente, seguido pela cristalização por evaporação controlada em chapa de aquecimento. Os cristais passaram por posterior secagem a 95°C em estufa e armazenados em frascos de vidro no dessecador.

2.2.2 – Síntese dos acetatos de cério, praseodímio, neodímio e samário

A síntese dos acetatos de cério, praseodímio, neodímio e samário foi realizada a partir dos óxidos puros obtidos anteriormente no IPEN^[24-27].

Os acetatos de lantanídeos, $\text{Ln}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [$\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ e Sm], foram preparados pela dissolução dos respectivos óxidos puros com ácido acético concentrado, a quente, em proporções estequiométricas. Os óxidos de Nd e Sm são facilmente dissolvidos em ácido acético. Os óxidos de Ce e Pr, inicialmente, foram dissolvidos pela adição de pequena quantidade de ácido nítrico a quente e algumas gotas de água oxigenada, seguida pela evaporação total da solução e eliminação dos vapores ácidos, seguidos pela adição de água desionizada por 2 vezes até *secura*. Traços de NO_3^- foram detectados em teste qualitativo. Finalmente, quantidade suficiente de ácido acético concentrado é adicionada à solução e mantida sob aquecimento até obtenção dos cristais dos respectivos acetatos. Os cristais passaram por posterior secagem a 95°C em estufa e armazenados em frascos de vidro no dessecador.

2.3- Preparação da alumina pelo processo sol-gel

Alumina com morfologia esférica, destinada ao uso como suporte para catalisadores, foi preparada pelo processo de geleificação interna de pequenas gotículas contendo os reagentes em suspensão em meio aquoso. Baseia-se na hidrólise de substâncias, tais como uréia e hexametilenotetramina, no interior das gotículas, nas quais são gerados NH_3 e NH_4OH correspondentes, que reagem com o alumínio (Al^{3+}) presente no interior das gotículas, precipitando o hidróxido de alumínio, que após tratamento térmico é transformado em alumina.

2.3.1 – Esquema do equipamento

A unidade de geleificação interna^[109], em vidro, encamisada, é composta de um cabeçote e uma coluna de geleificação (FIG. 2.3.1). O cabeçote encamisado é mantido à temperatura de 5°C com o auxílio de um banho de

refrigeração, onde é colocada a solução dos reagentes. A extremidade superior da coluna de geleificação possui um alargamento em forma de funil com a função de receber as gotículas de solução e dar início ao processo de síntese do suporte catalítico. A coluna está localizada na parte central e tem a finalidade de dar prosseguimento ao processo de geleificação. Esta coluna é aquecida por intermédio de um banho termostatizado entre 90-100 ° C, para manter o meio orgânico aquecido. Na extremidade inferior encontra-se um béquer de 2000 mL no qual são recolhidas as microesferas.

2.3.2. - Preparação do “sol” de alumínio

A síntese da alumina é realizada pela adição controlada dos reagentes^[109-111]. Em um béquer contendo o nitrato de alumínio nonaidratado adiciona-se, sob agitação, água destilada para dissolução do sal. A seguir adiciona-se a uréia em pequenas quantidades. Após dissolução total de ambos reagentes, a solução resultante é resfriada até atingir uma temperatura entre 0 e 5,0°C. A seguir adiciona-se lentamente, sob agitação, a hexametenotetramina. A mistura resultante é mantida nessas condições por aproximadamente 2 horas. A mistura dos reagentes adicionados foi de 100g de nitrato de alumínio nonaidratado, 32g de uréia, 60g de hexametenotetramina e 40ml de água.

2.3.3 – Injeção da solução na coluna e formação do gel

Injeta-se a solução na coluna de óleo, mantida aquecida a uma temperatura entre 90 -100°C, fazendo-se o uso de um bico injetor confeccionado em teflon e com o auxílio de um vibrador com a finalidade de fracionar o fluxo da solução em pequenas gotículas. Após atingir a parte inferior da unidade de geleificação, as esferas formadas são recolhidas em béquer e posteriormente lavadas.

2.3.4 - Filtração e lavagem do gel

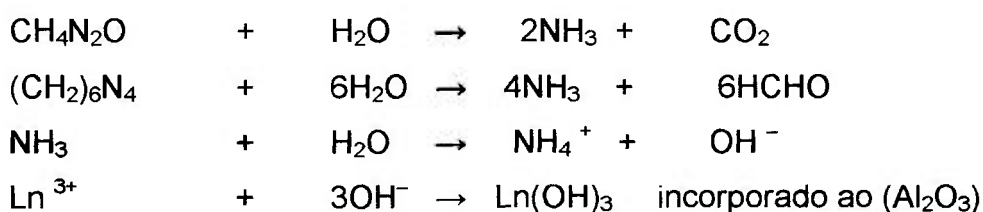
Após filtração, as microesferas formadas nessas condições são lavadas inicialmente com tetracloreto de carbono, para eliminar o óleo empregado na geleificação. Em seguida, lavadas com água destilada para retirada de produtos residuais, e posteriormente secadas.

2.3.5-Tratamento térmico do gel

As microesferas são submetidas a um tratamento térmico programado, que consiste em três etapas: a) secagem ao ar por 12h; b) secagem a 120°C por 24h e c) calcinação a 600°C durante 8h.

2.3.6- Preparação da alumina estabilizada com os acetatos dos lantanídeos

O sol, solução coloidal de alumínio, uréia, hexametilenotetramina, água e o respectivo lantanídeo (1-5 mol%), é mantido a cerca de 5°C, sob agitação, durante 2 horas para formação dos complexos. Posteriormente, este sol é transferido para um sistema de injeção sob pressão, com temperatura controlada. A solução coloidal é injetada em banho de óleo de silicone, a 95°C, contido em coluna de vidro, mediante a utilização de um bico injetor apropriado e provido de um sistema de vibração eletromagnética. Este sistema facilita a formação das microesferas que finalmente são recolhidas em béquer, lavadas e submetidas a tratamento térmico para obtenção do suporte. As reações envolvidas na preparação dessas aluminas são:



Apresenta-se na FIG. 2.3.1, o equipamento utilizado para a síntese da alumina como material suporte para catalisadores.



FIGURA 2.3.1 – Unidade de geleificação interna para preparação do suporte de alumina.

Nas FIG. 2.3.1.1 e 2.3.1.2 apresenta-se à aparelhagem utilizada para a lavagem das microesferas.



FIGURA 2.3.1.1 – Aparelhagem utilizada para a lavagem das microesferas



FIGURA 2.3.1.2 – Funil utilizado para a lavagem das microesferas.

Nas FIG. 2.3.1.3 e 2.3.1.4 apresentam-se os diagramas de blocos mostrando as etapas de obtenção do acetato de lantânio e das aluminas dopadas com lantanídeos, pelo processo sol-gel.

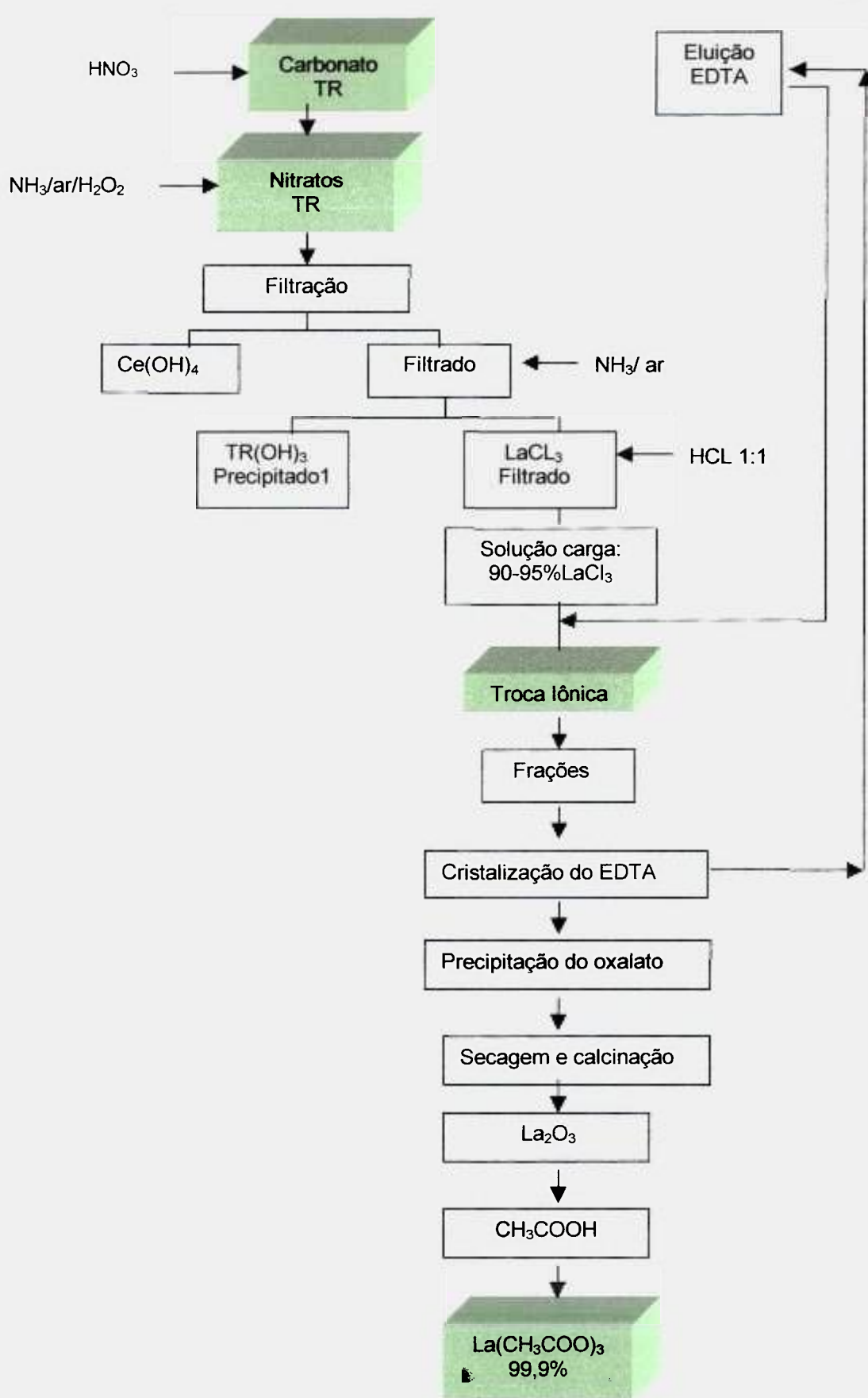


FIGURA 2.3.1.3- Principais fases do processo de obtenção do acetato de lantânio.

O esquema de preparação da alumina estabilizada pela adição de 1, 2 e 5 mol % dos lantanídeos: La, Ce, Pr, Nd e Sm é apresentado na FIG. 2.3.1.4.

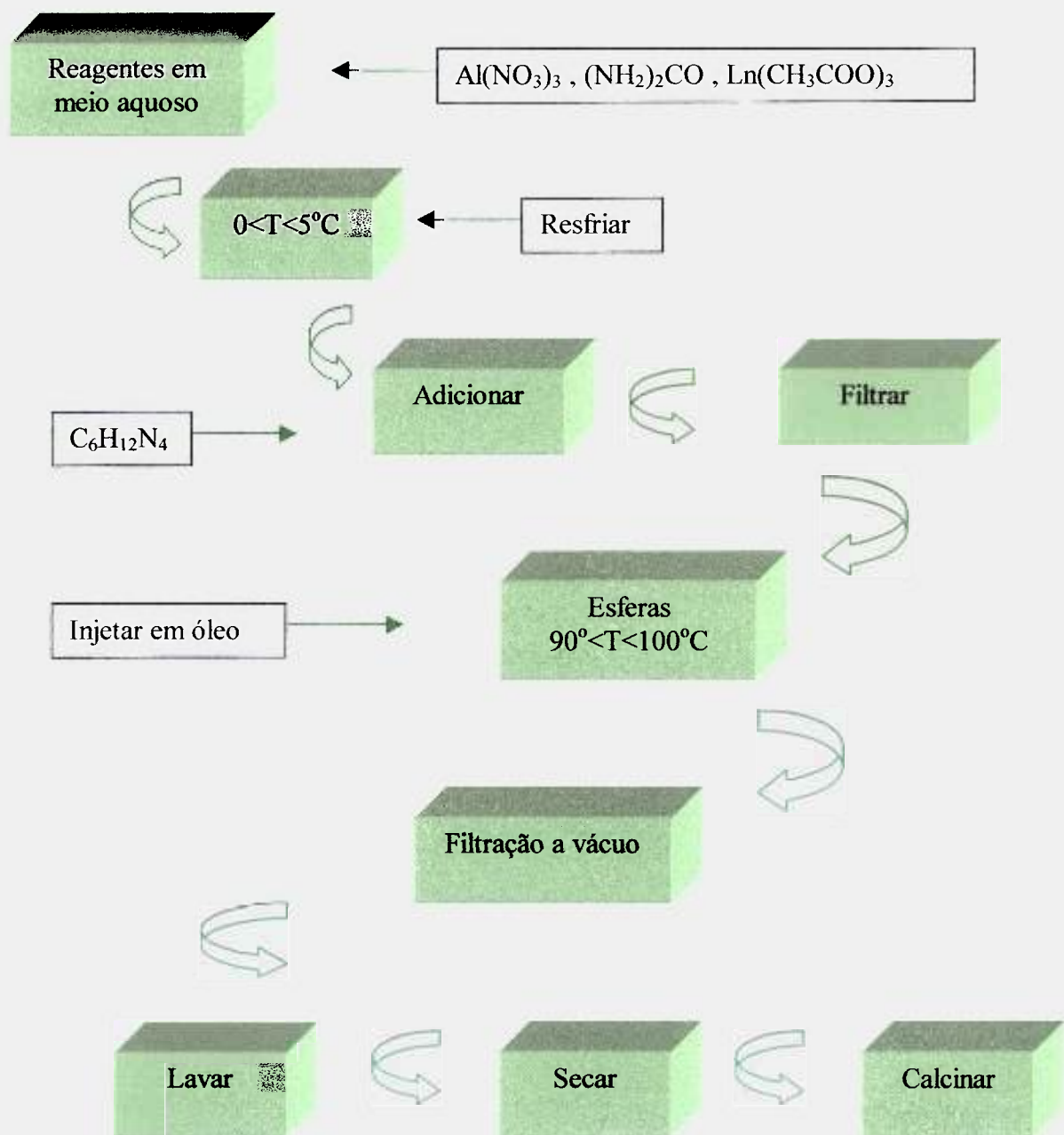


FIGURA 2.3.1.4 – Principais fases de obtenção das aluminas estabilizadas com lantanídeos, pelo processo sol-gel.

2.4 - Métodos de caracterização

Os métodos de análise para a caracterização dos compostos sintetizados são descritos a seguir.

2.4.1- Determinação gravimétrica das terras raras

Tomar uma alíquota conhecida da solução de terras raras, evaporar até próximo da secura. Adicionar HNO_3 1:1 e evaporar novamente até próximo a secura. Retomar os nitratos em 100ml de água desionizada. Aquecer e adicionar solução de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 15% até completar a precipitação. Calcinar a 900°C por 1 hora. Deixar esfriar em dessecador e pesar.

2.4.2- Análise elementar

O teor de carbono e hidrogênio nas amostras dos acetatos foi determinado por um analisador de elementos (CHN), utilizando o equipamento Elemental Analyser 2400 , Perkin Elmer.

2.4.3 – Espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP- MS)

A pureza química dos acetatos de lantânio, praseodímio, neodímio, samário e cério foi determinada pela técnica de espectrometria de massa com fonte de argônio (ICP-MS) usando-se o equipamento Finningan Mat , Bremen.

2.4.4- Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho para os acetatos dos lantanídeos foram registrados na faixa de 4000 a 400cm^{-1} . As amostras foram misturadas em KBr e prensadas na forma de pastilhas. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro modelo FTIR 670 Nexus, Nicolet.

2.4.5 – Difratometria de Raios – X

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando o difratômetro equipado com monocromador e filtro de Ni, de marca Philips PW-1710.

2.4.6 – Análise termogravimétrica (TG/DTG)

As curvas TG/DTG foram obtidas utilizando uma termobalança modelo Shimadzu /TGA-50 para o acetato de lantânio e Mettler Toledo, TGA/SDTA 851e para os acetatos de cério, praseodímio, neodímio e samário.

2.4.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A inspeção visual das amostras de alumina dopada foi realizada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JXA 6400.

2.4.8 – Determinação da área superficial específica (BET)

As superfícies específicas das amostras foram determinadas pelo método de absorção de nitrogênio, utilizando-se um medidor de área superficial Área meter II, Strohlein Instruments.

2.4.9– Determinação da distribuição de tamanho de poros

A distribuição do tamanho de poros das amostras foi efetuada utilizando-se um porosímetro de mercúrio Micromeritics, modelo Autopore II 9220.

2.4.10- Fluorescência Raios –X (FRX)

Com a finalidade de quantificar o teor das impurezas presentes na alumina sintetizada pelo método sol-gel, usou-se a técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X. O equipamento usado é da marca Philips, modelo PW 1480.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS

3.1 – Caracterização dos acetatos dos lantanídeos preparados

Os resultados da síntese, processamento e caracterização dos acetatos dos lantanídeos foram obtidos com o auxílio das técnicas de espectrometria de massa por plasma de argônio induzido (ICP/MS) para o controle da pureza do material sintetizado. Fez-se a análise elementar de C, H, Ln e análise térmica para obter informações sobre a estequiometria dos sais. Fez-se a análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e difratometria de raios-X para a avaliação da coordenação dos acetatos.

3.1.1- Análise dos acetatos por espectrometria de massa por plasma induzido (ICP/MS)

O controle da pureza química dos acetatos de lantanídeos sintetizados e utilizados como dopantes foi avaliado pela técnica de espectrometria de massa por plasma induzido (ICP/MS), para se conhecer a pureza do material empregado como precursor.

Em estudos de estabilidade térmica das aluminas a pureza do material empregado é de fundamental importância, uma vez que certos cátions contaminantes poderiam estar presentes e inibiriam o efeito de estabilização térmica do catalisador.

A técnica de espectrometria de massa por plasma de argônio induzido permite obter resultados precisos e reprodutíveis dos contaminantes na faixa de $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Na TAB. 3.1.1.1 são apresentados os valores para algumas impurezas metálicas nas cinco amostras de acetatos de lantanídeos realizados em triplicata [$(\mu\text{g.g}^{-1}) \pm \sigma$].

Tabela 3.1.1.1 – Valores para algumas impurezas metálicas em amostras de acetatos de lantanídeos hidratados [$(\mu\text{g.g}^{-1}) \pm \sigma$].

Elemento	La(CH ₃ COO) ₃ ($\mu\text{g.g}^{-1}$) $\pm \sigma$	Ce(CH ₃ COO) ₃ ($\mu\text{g.g}^{-1}$) $\pm \sigma$	Pr(CH ₃ COO) ₃ ($\mu\text{g.g}^{-1}$) $\pm \sigma$	Nd(CH ₃ COO) ₃ ($\mu\text{g.g}^{-1}$) $\pm \sigma$	Sm(CH ₃ COO) ₃ ($\mu\text{g.g}^{-1}$) $\pm \sigma$
B	0,73 \pm 0,10	0,53 \pm 0,10	0,66 \pm 0,11	0,96 \pm 0,21	0,42 \pm 0,01
Ti	0,60 \pm 0,01	0,15 \pm 0,01	0,13 \pm 0,12	0,80 \pm 0,11	0,24 \pm 0,02
V	0,64 \pm 0,03	0,44 \pm 0,03	2,22 \pm 0,09	0,96 \pm 0,18	0,50 \pm 0,02
Cr	0,59 \pm 0,04	0,49 \pm 0,04	0,34 \pm 0,05	1,40 \pm 0,10	0,18 \pm 0,01
Mn	2,35 \pm 0,12	9,35 \pm 0,12	0,45 \pm 0,17	2,84 \pm 0,23	0,37 \pm 0,01
Fe	39,50 \pm 0,50	41,50 \pm 0,50	30,90 \pm 0,80	52,80 \pm 0,47	25,10 \pm 0,10
Co	2,81 \pm 0,08	0,81 \pm 0,08	0,81 \pm 0,41	2,95 \pm 0,41	0,38 \pm 0,01
Ni	8,90 \pm 0,90	18,90 \pm 0,90	22,40 \pm 0,80	8,27 \pm 0,55	4,26 \pm 0,11
Cu	2,51 \pm 0,04	3,51 \pm 0,04	1,85 \pm 0,24	4,51 \pm 0,12	1,44 \pm 0,11
Zn	4,65 \pm 0,07	4,85 \pm 0,07	2,05 \pm 0,27	5,87 \pm 0,19	1,13 \pm 0,01
Sr	0,68 \pm 0,05	0,63 \pm 0,05	0,23 \pm 0,05	1,84 \pm 0,25	0,09 \pm 0,01
Nb	0,76 \pm 0,05	0,85 \pm 0,05	0,16 \pm 0,15	2,99 \pm 0,23	0,17 \pm 0,01
Mo	0,42 \pm 0,02	0,82 \pm 0,02	0,39 \pm 0,32	1,67 \pm 0,55	0,10 \pm 0,01
Pd	0,59 \pm 0,06	0,58 \pm 0,06	0,59 \pm 0,36	2,61 \pm 0,47	0,57 \pm 0,01
Sn	0,90 \pm 0,05	0,82 \pm 0,05	0,96 \pm 0,65	2,87 \pm 0,44	1,49 \pm 0,01
Cd	0,66 \pm 0,09	0,56 \pm 0,09	0,67 \pm 0,19	3,95 \pm 0,25	2,76 \pm 0,02
Sb	0,94 \pm 0,05	0,84 \pm 0,05	0,92 \pm 0,15	2,80 \pm 0,26	2,85 \pm 0,01
Pb	4,00 \pm 0,19	3,98 \pm 0,09	2,36 \pm 0,19	4,02 \pm 0,27	1,57 \pm 0,01
Bi	0,89 \pm 0,13	0,59 \pm 0,05	0,92 \pm 0,11	3,01 \pm 0,98	0,14 \pm 0,01
Th	2,51 \pm 0,04	2,71 \pm 0,04	2,87 \pm 0,44	2,21 \pm 0,41	1,51 \pm 0,01
U	3,45 \pm 0,05	3,95 \pm 0,07	3,05 \pm 0,17	3,05 \pm 0,38	2,92 \pm 0,01

Na TAB. 3.1.1.2 são apresentados os valores das impurezas de terras raras nas cinco amostras de acetatos, análises realizadas em triplicata [($\mu\text{g.g}^{-1}$) $\pm \sigma$].

TABELA 3.1.1.2 – Valores das impurezas de terras raras nas cinco amostras de acetatos hidratados.

Elemento	La(CH ₃ COO) ₃ ($\mu\text{g.g}^{-1}$) $\pm \sigma$	Ce(CH ₃ COO) ₃ ($\mu\text{g.g}^{-1}$) $\pm \sigma$	Pr(CH ₃ COO) ₃ ($\mu\text{g.g}^{-1}$) $\pm \sigma$	Nd(CH ₃ COO) ₃ ($\mu\text{g.g}^{-1}$) $\pm \sigma$	Sm(CH ₃ COO) ₃ ($\mu\text{g.g}^{-1}$) $\pm \sigma$
Y	0,10 \pm 0,02	4,07 \pm 0,02	20,20 \pm 0,20	0,89 \pm 0,52	11,80 \pm 0,10
Sc	17,90 \pm 0,20	15,40 \pm 0,20	18,20 \pm 0,22	5,09 \pm 0,22	20,90 \pm 0,20
La	-	32,40 \pm 0,80	6,75 \pm 0,81	0,98 \pm 0,21	3,36 \pm 0,02
Ce	30,40 \pm 0,38	-	26,10 \pm 0,70	6,12 \pm 0,34	1,87 \pm 0,01
Pr	1,17 \pm 0,37	14,60 \pm 0,70	-	5,61 \pm 0,39	1,28 \pm 0,01
Nd	12,70 \pm 0,61	65,40 \pm 0,60	3,31 \pm 0,63	-	2,98 \pm 0,01
Sm	6,56 \pm 0,08	9,68 \pm 0,08	18,30 \pm 0,80	12,80 \pm 0,30	-
Eu	0,50 \pm 0,09	5,25 \pm 0,09	17,00 \pm 0,90	1,12 \pm 0,46	17,70 \pm 0,10
Gd	97,50 \pm 0,04	9,24 \pm 0,04	19,40 \pm 0,40	15,40 \pm 0,40	84,30 \pm 0,20
Tb	1,25 \pm 0,05	6,54 \pm 0,05	16,30 \pm 0,50	29,30 \pm 0,50	1,41 \pm 0,01
Dy	0,35 \pm 0,05	5,14 \pm 0,05	16,90 \pm 0,50	5,15 \pm 0,24	1,92 \pm 0,01
Ho	0,09 \pm 0,01	0,08 \pm 0,01	17,90 \pm 0,10	7,39 \pm 0,26	2,85 \pm 0,01
Er	0,48 \pm 0,07	0,99 \pm 0,07	18,40 \pm 0,70	14,60 \pm 0,20	1,49 \pm 0,01
Tm	0,06 \pm 0,01	0,21 \pm 0,01	16,90 \pm 0,10	0,31 \pm 0,11	2,96 \pm 0,01
Yb	24,60 \pm 0,61	20,50 \pm 0,60	17,60 \pm 0,60	2,48 \pm 0,18	19,90 \pm 0,20
Lu	2,97 \pm 0,07	2,31 \pm 0,05	17,70 \pm 0,50	0,96 \pm 0,16	1,18 \pm 0,01

Os cálculos realizados usando-se os resultados analíticos para os cinco acetatos de lantanídeos sintetizados permitem concluir que o material obtido pelo processo desenvolvido nesta tese apresenta uma pureza de 99,9%.

3.1.2 – Análise elementar dos acetatos de lantanídeos

Na TAB. 3.1.2 são apresentados os resultados de análise elementar (C,H,Ln) para os acetatos sintetizados. Os teores dos lantanídeos foram obtidos a partir da determinação gravimétrica das terras raras. A hidratação dos acetatos foi obtida a partir das curvas TG/DTG.

Tabela 3.1.2 - Resultados de análise elementar para os acetatos dos lantanídeos.

Composto	% Calculada			% Experimental		
	C	H	Ln	C	H	Ln
$\text{Ln}(\text{Ac})_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$						
$\text{La}(\text{Ac})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	21,00	3,52	40,49	20,80	3,50	40,50
$\text{Ce}(\text{Ac})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	20,93	3,51	40,70	20,70	3,50	40,80
$\text{Nd}(\text{Ac})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	20,68	3,47	41,40	20,50	3,40	41,00
$\text{Pr}(\text{Ac})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	20,88	3,51	40,84	20,60	3,50	40,90
$\text{Sm}(\text{Ac})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	18,04	4,28	37,63	18,00	4,30	37,50

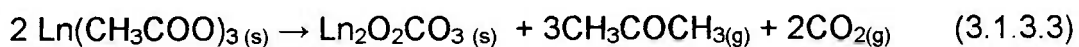
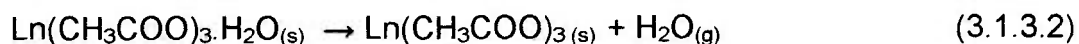
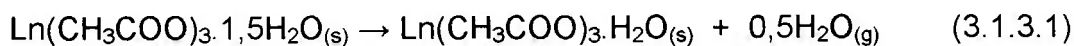
x = grau de hidratação , $\text{Ln}(\text{Ac})_3$ = acetato de lantanídeos

Os resultados de análise mostram que os acetatos dos lantanídeos foram obtidos como sais hidratados.

3.1.3- Análise térmica dos acetatos de lantanídeos

A análise termogravimétrica dos acetatos sintetizados foi realizada utilizando-se as seguintes condições operacionais: atmosfera dinâmica de ar e nitrogênio, fluxo de $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, cápsula de alumínio e aproximadamente 5mg de amostra. As curvas TG/DTG foram registradas utilizando-se uma termobalança modelo TGA-50 (Shimadzu) e TGA/SDTA 851-e da marca Mettler Toledo.

O processo de decomposição térmica dos acetatos ocorreu em vários estágios^[128] e são representadas pelas seguintes equações 3.1.3.1 a 3.1.3.4.



3.1.3.1 - Análise térmica do acetato de lantânio

Na FIG. 3.1.3.1 estão apresentadas as curvas TG/DTG obtidas em atmosfera dinâmica de ar, para o acetato de lantânio.

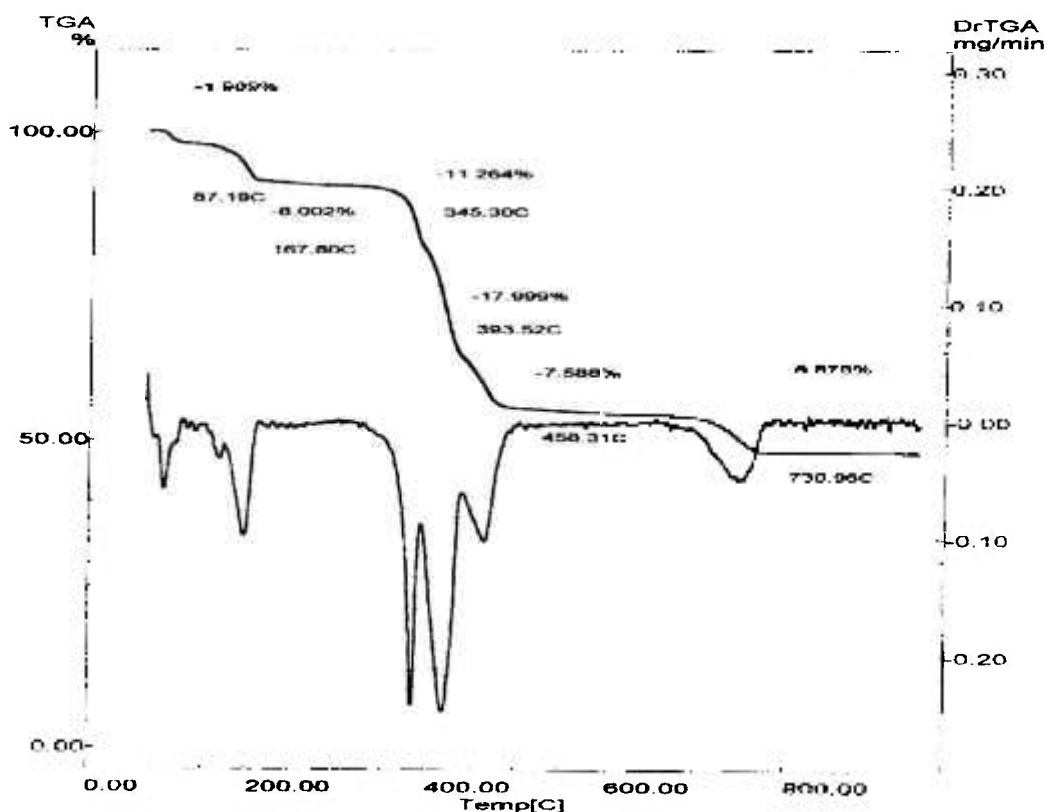


FIGURA 3.1.3.1–Curvas TG/DTG do $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50mLmin^{-1}).

3.1.3.2. Análise térmica do acetato de cério

Na FIG. 3.1.3.2 estão apresentadas as curvas TG/DTG obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio, para o acetato de cério.

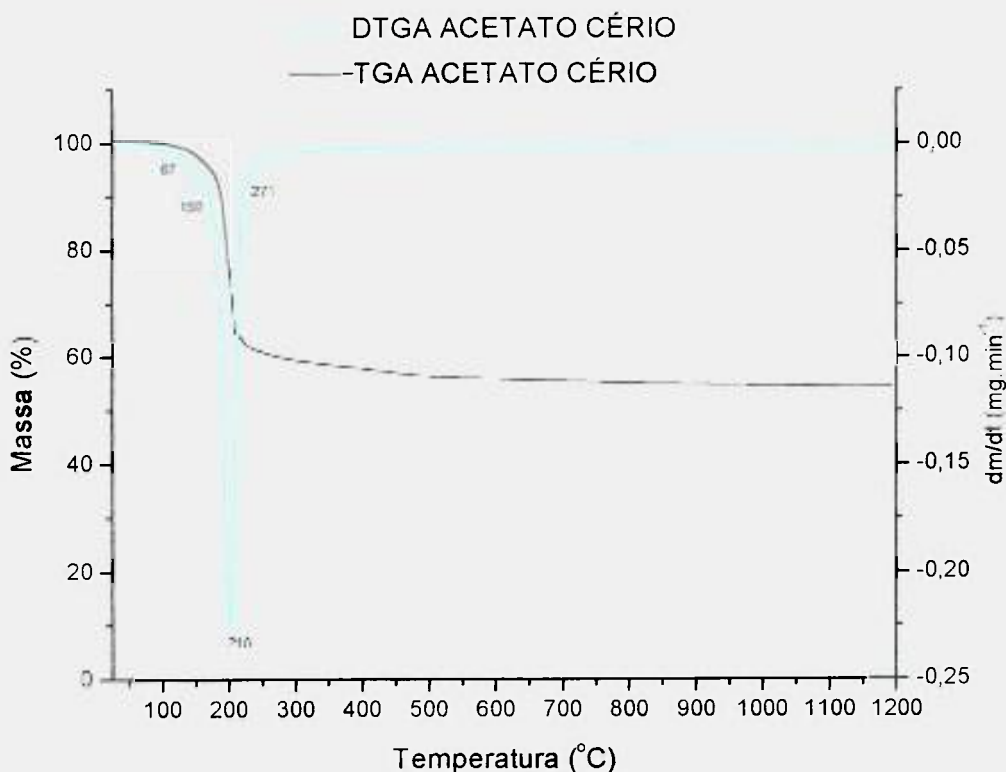


FIGURA 3.1.3.2—Curvas TG/DTG do $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50mLmin^{-1}).

3.1.3.3-Análise térmica do acetato de praseodímio

Na FIG. 3.1.3.3 estão apresentadas as curvas TG/DTG obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio, para o acetato de praseodímio.

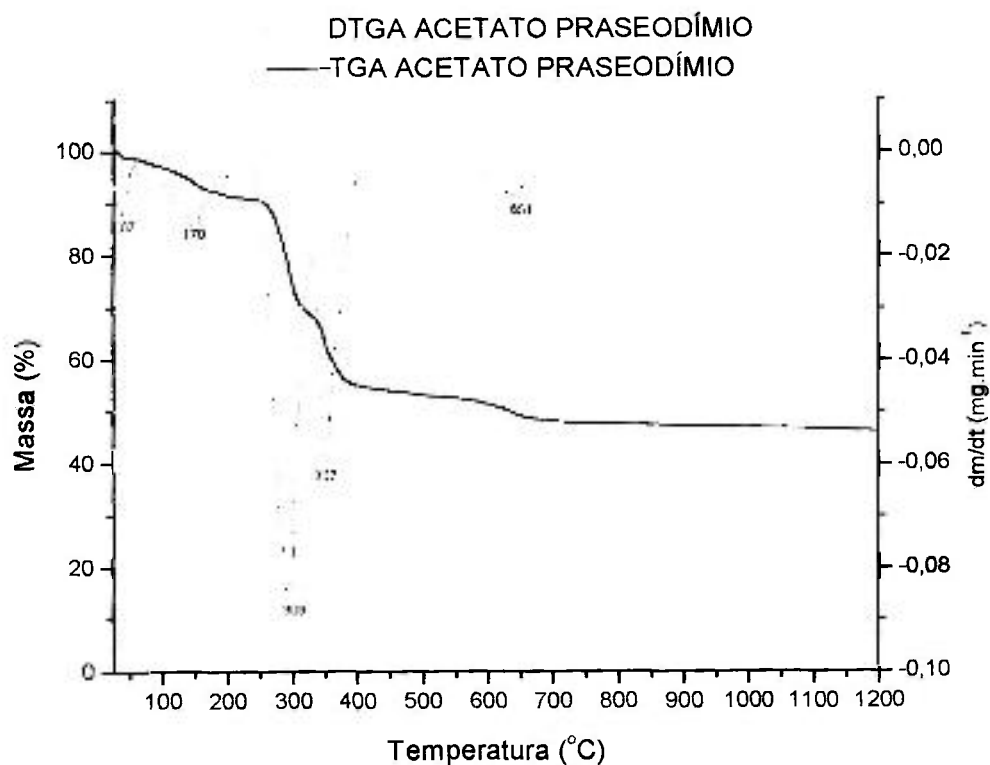


FIGURA 3.1.3.3–Curvas TG/DTG do $Pr(CH_3COO)_3 \cdot 1,5H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mLmin^{-1}).

3.1.3.4 - Análise térmica do acetato de neodímio

Na FIG. 3.1.3.4 estão apresentadas as curvas TG/DTG obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio, para o acetato de neodímio.

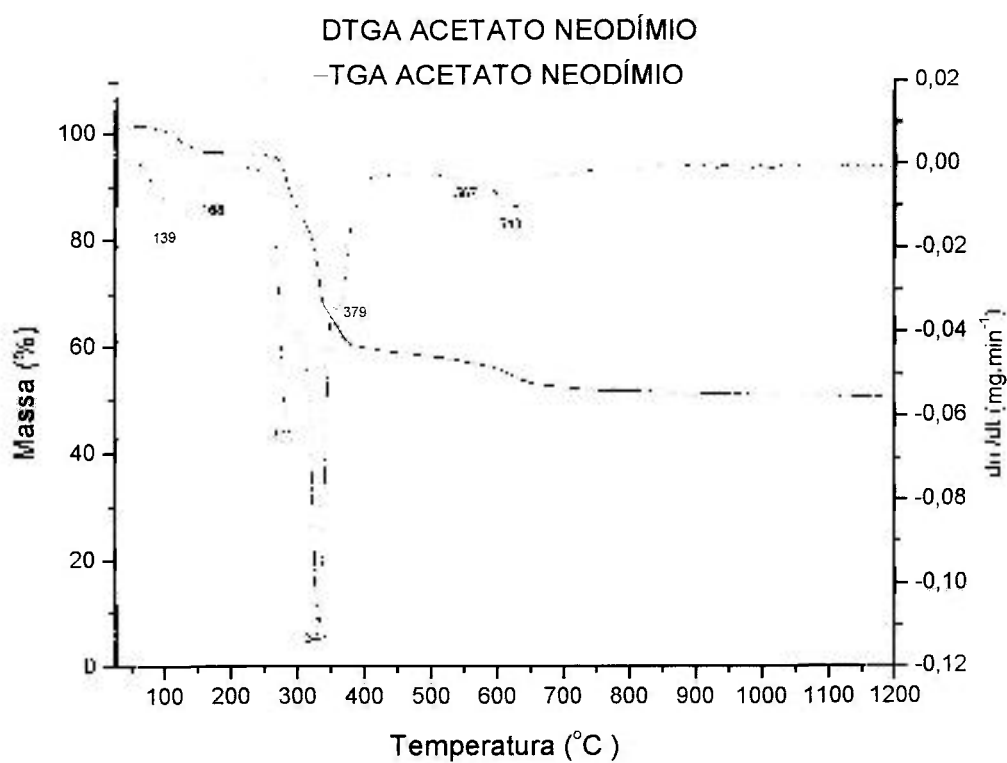


FIGURA 3.1.3.4 – Curvas TG/DTG do $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

3.1.3.5 - Análise térmica do acetato de samário

Na FIG. 3.1.3.5 estão apresentadas as curvas TG/DTG obtidas em atmosfera de nitrogênio, para o acetato de samário.

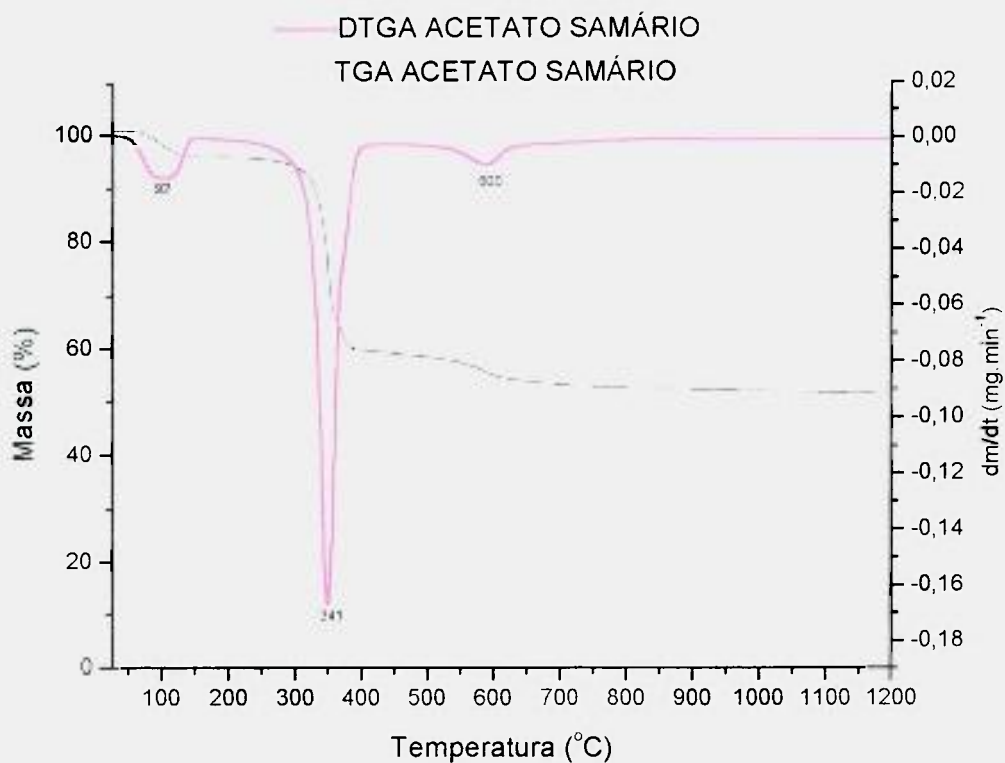


FIGURA 3.1.3.5 – Curvas TG/DTG do $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mLmin^{-1}).

Os valores percentuais calculados e obtidos experimentalmente para os acetatos hidratados a partir das curvas TG/DTG, são apresentados na TAB. 3.1.3.

TABELA 3.1.3 – Dados percentuais dos acetatos hidratados obtidos a partir das curvas TG/DTG.

Composto: $\text{LnAc}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$		% H_2O		Atmosfera dinâmica ar / N_2
Ln	x	%Calculada	%Experimental	
La	1,5	7,87	7,98	Ar
Ce	1,5	7,85	7,88	N_2
Pr	1,5	7,82	7,85	N_2
Nd	1,5	7,75	7,80	N_2
Sm	4,0	18,03	17,80	N_2

3.1.4-Análise por Infravermelho (IR) dos acetatos de lantanídeos preparados

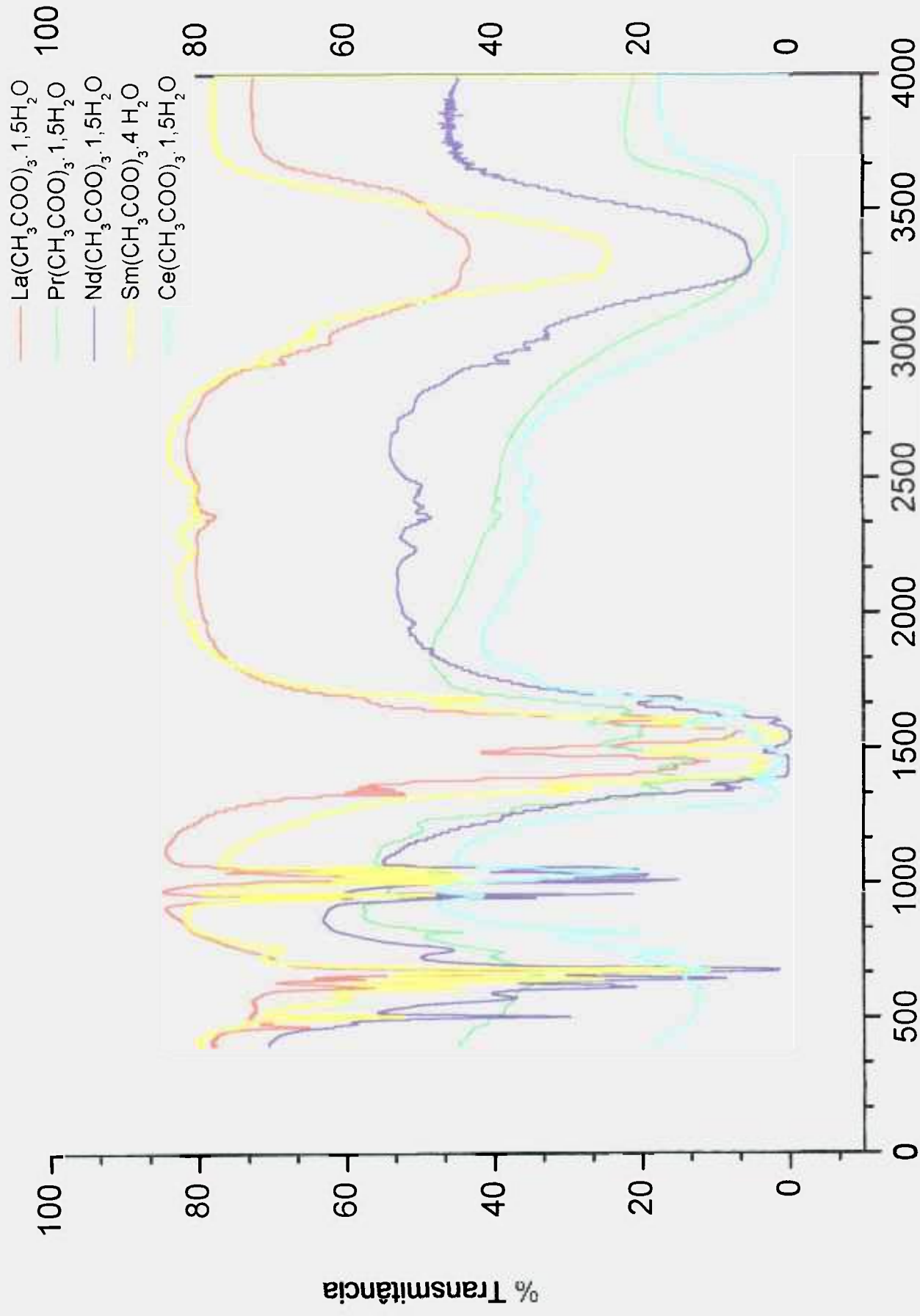
Em estudos estruturais a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma ferramenta bastante utilizada para a verificação da coordenação do íon acetato livre, o qual possui simetria C_{2v} e apresenta 15 modos fundamentais ativos no infravermelho. Possibilita a verificação do grupo carboxila (COO^-), apresentando-se de modo assimétrico (as.) e simétrico (s.).

Para os estudos dos acetatos metálicos, duas técnicas têm sido utilizadas: difração de raios X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho, apontando que o grupo acetato pode agir como ânion não coordenado (iônico), ligante monodentado, bidentado ou ponte entre dois átomos metálicos e como ligante polimérico^[125].

A coordenação do acetato e a avaliação dos valores de $\Delta\nu$ foram estudadas por Deacon e Phillips^[127]. Eles concluíram que valores de $\Delta\nu$ substancialmente maiores do que o valor iônico ($\Delta\nu = 164\text{cm}^{-1}$) indicavam coordenação monodentada para o acetato, enquanto valores delta significativamente menores do que o valor iônico, indicavam coordenação bidentada ou polimérica, embora o inverso não seja verdadeiro. Isto é, a correlação básica somente pode ser válida sob condições especiais e a relação entre a coordenação do grupo acetato e as frequências do grupo carboxilato podem não ser facilmente explicadas.

Segundo Edwards e Hayward^[126], o modo de coordenação bidentada é atribuída aos acetatos de terras raras leves (La-Eu), onde os valores de $\Delta\nu$ observados eram significativamente menores que o valor iônico, enquanto coordenação monodentada foi atribuída aos acetatos de terras raras pesadas (Dy-Lu e Y), os quais apresentaram valores de $\Delta\nu$ muito maiores que o valor iônico.

Os espectros dos cinco acetatos preparados são apresentados na FIG. 3.1.4 e a atribuição das bandas de absorção encontram-se sumariados na TAB. 3.1.4.1 a seguir.



Número de ondas (cm⁻¹)

Figura 3.1.4-Curvas representativas dos espectros IR dos acetatos de lantanídeos sintetizados.

Os espectros registrados pela análise de espectrometria dos acetatos na região do infravermelho foram obtidos com a finalidade de estudar a natureza da ligação metal-acetato. A atribuição das bandas de absorção encontram-se sumariados na TAB. 3.1.4.1.

TABELA 3.1.4.1– Atribuição das bandas de adsorção no Infravermelho (número de ondas, cm^{-1}). Acetatos dos lantanídeos hidratados.

Atribuição	La(CH ₃ COO) ₃	Ce(CH ₃ COO) ₃	Pr(CH ₃ COO) ₃	Nd(CH ₃ COO) ₃	Sm(CH ₃ COO) ₃
ν (O-H)	3345,56	3416,16	3417,34	3299,43	3319,19
δ (OH ⁻)	1680,10			1682,25	1683,32
ν_{as} (COO ⁻)	1560,20	1550,10	1570,19	1563,80	1590,57
ν_{s} (COO ⁻)	1450,06 1425,04	1447,32	1456,55 1448,00	1457,47	1410,63
δ_{s} (CH ₃)	1351,33 1335,17	1384,44 1330,14	1384,44 1333,73	1351,24	1351,82
ρ (CH ₃)	1054,13 1019,29	1041,65	1044,19 1018,72	1053,42 1025,90 1007,17	1053,40 1026,19 1006,72
ν (C-C)	958,60 944,24			956,51 943,56	958,60 944,38
δ (COO ⁻)	668,78	676,98	664,26	676,09	676,79
ρ (COO ⁻) fora plano	615,31	611,60		612,24	612,24
π (COO ⁻) no plano	469,48				

3.1.4.1 – Análise por infravermelho (IR) do acetato de lantânio

Na FIG. 3.1.4.1 apresenta-se a curva representativa do espectro IR para o acetato de lantânio.

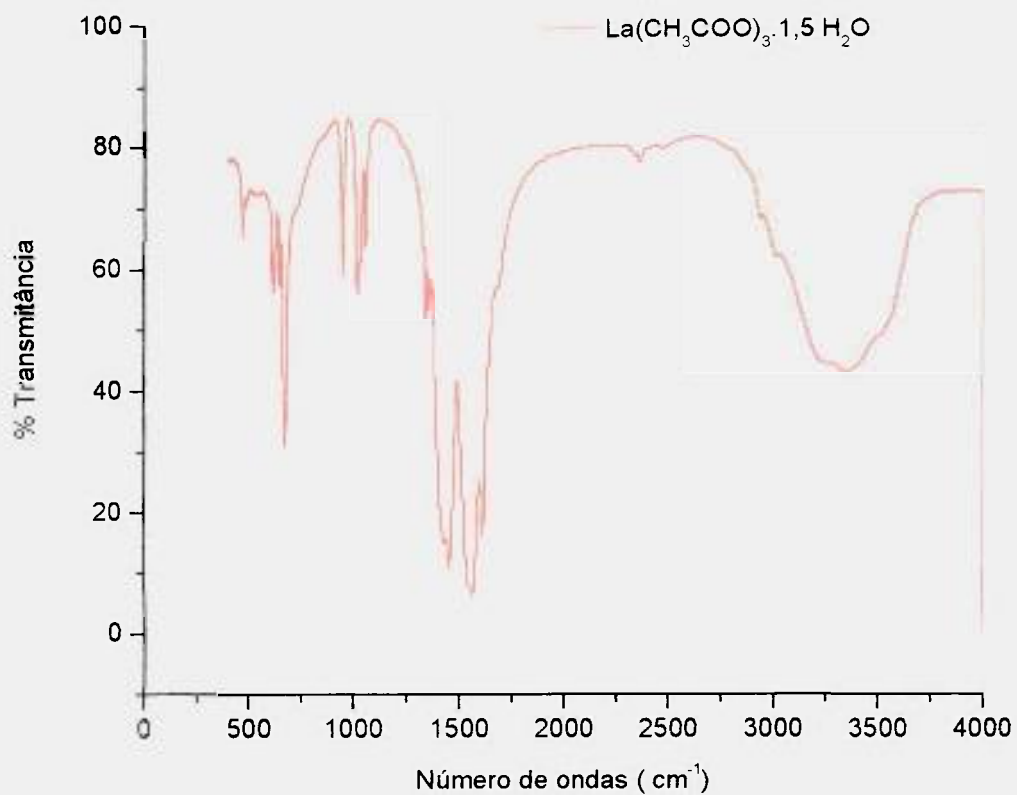


FIGURA 3.1.4.1 - Curva representativa do espectro IR para o acetato de lantânio .

3.1.4.2 – Análise por infravermelho (IR) do acetato de cério

Na FIG. 3.1.4.2 apresenta-se a curva representativa do espectro IR para o acetato de cério.

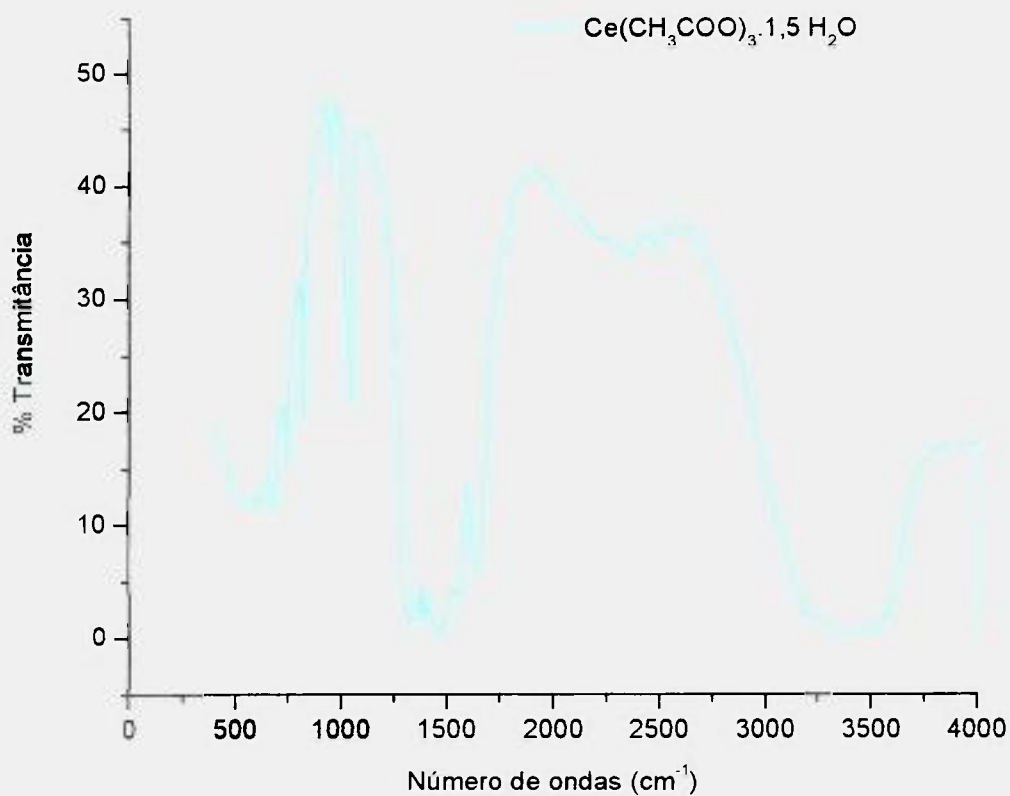


FIGURA 3.1.4.1 - Curva representativa do espectro IR para o acetato de cério.

3.1.4.3 – Análise por infravermelho (IR) do acetato de praseodímio

Na FIG. 3.1.4.3 apresenta-se a curva representativa do espectro IR para o acetato de praseodímio.

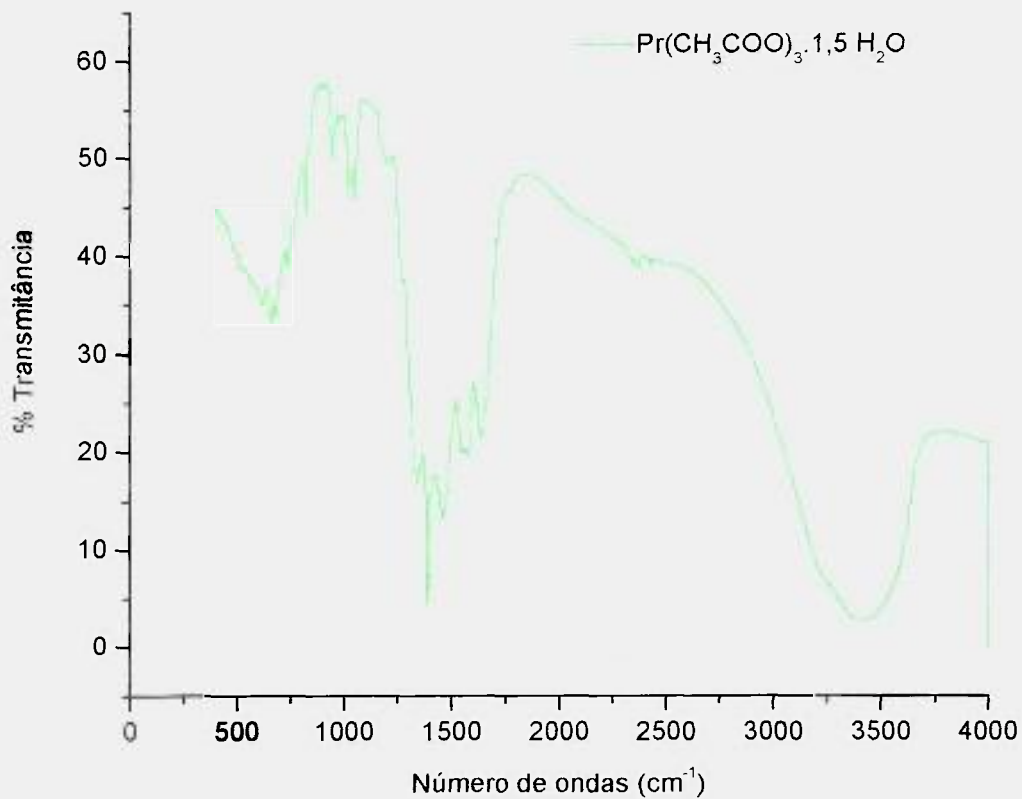


FIGURA 3.1.4.3 - Curva representativa do espectro IR para o acetato de praseodímio.

3.1.4.4 – Análise por infravermelho (IR) do acetato de neodímio

Na FIG. 3.1.4.4 apresenta-se a curva representativa do espectro IR para o acetato de neodímio.

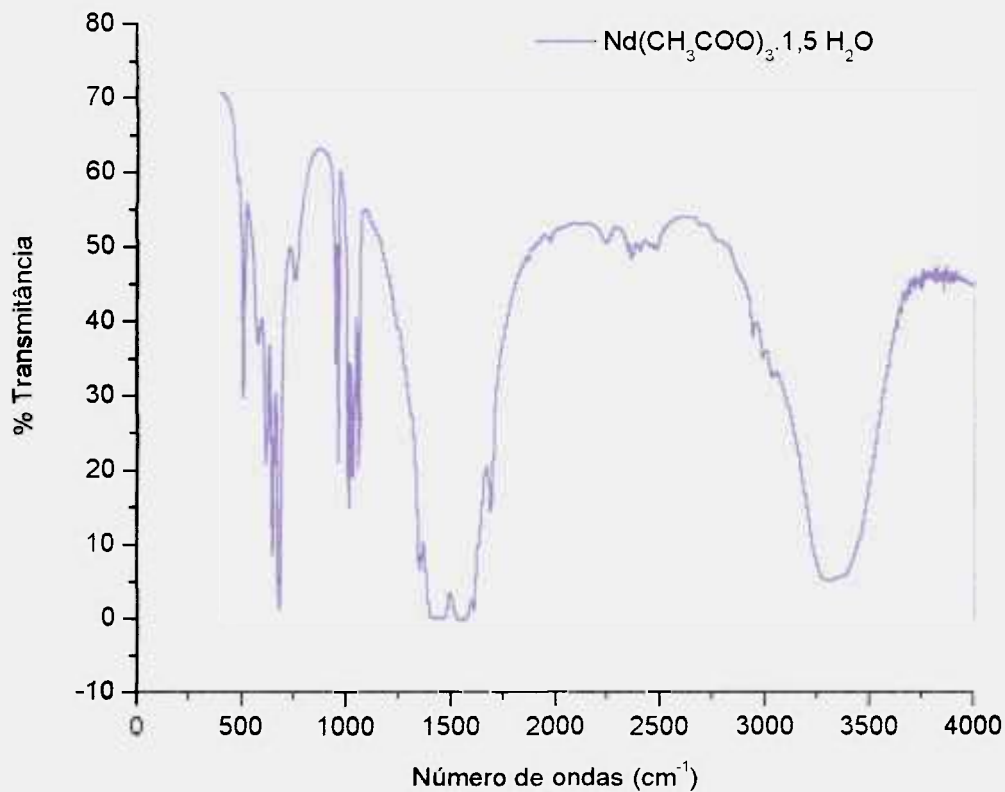


FIGURA 3.1.4.4 - Curva representativa do espectro IR para o acetato de neodímio.

3.1.4.5 – Análise por infravermelho (IR) do acetato de samário

Na FIG. 3.1.4.5 apresenta-se a curva representativa do espectro IR para o acetato de samário.

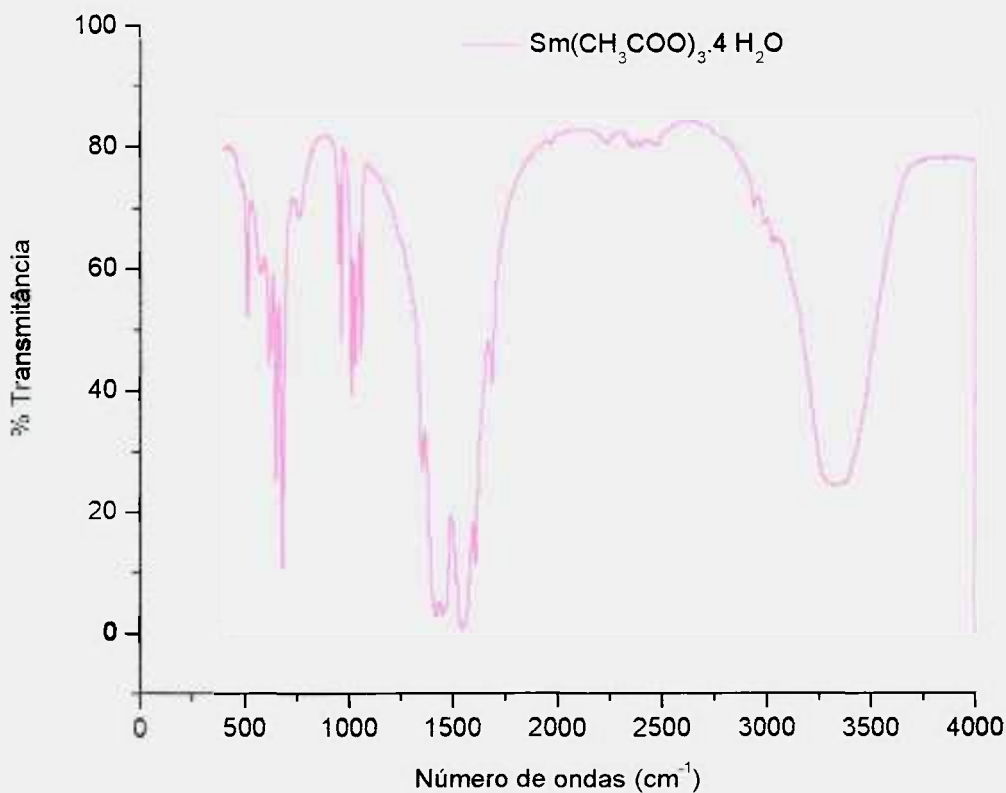


FIGURA 3.1.4.5 - Curva representativa do espectro IR para o acetato de samário.

Observou-se que todos os acetatos dos lantanídeos apresentam-se sob a forma hidratada, correspondendo à vibração de moléculas de água ν (O-H), na região de comprimento de onda de 3600-3200 cm^{-1} . O lantânio, neodímio e samário apresentaram banda característica de δ (OH) correspondente à água coordenada respectivamente em 1680,10 cm^{-1} , 1682,25 cm^{-1} e 1683,32 cm^{-1} .

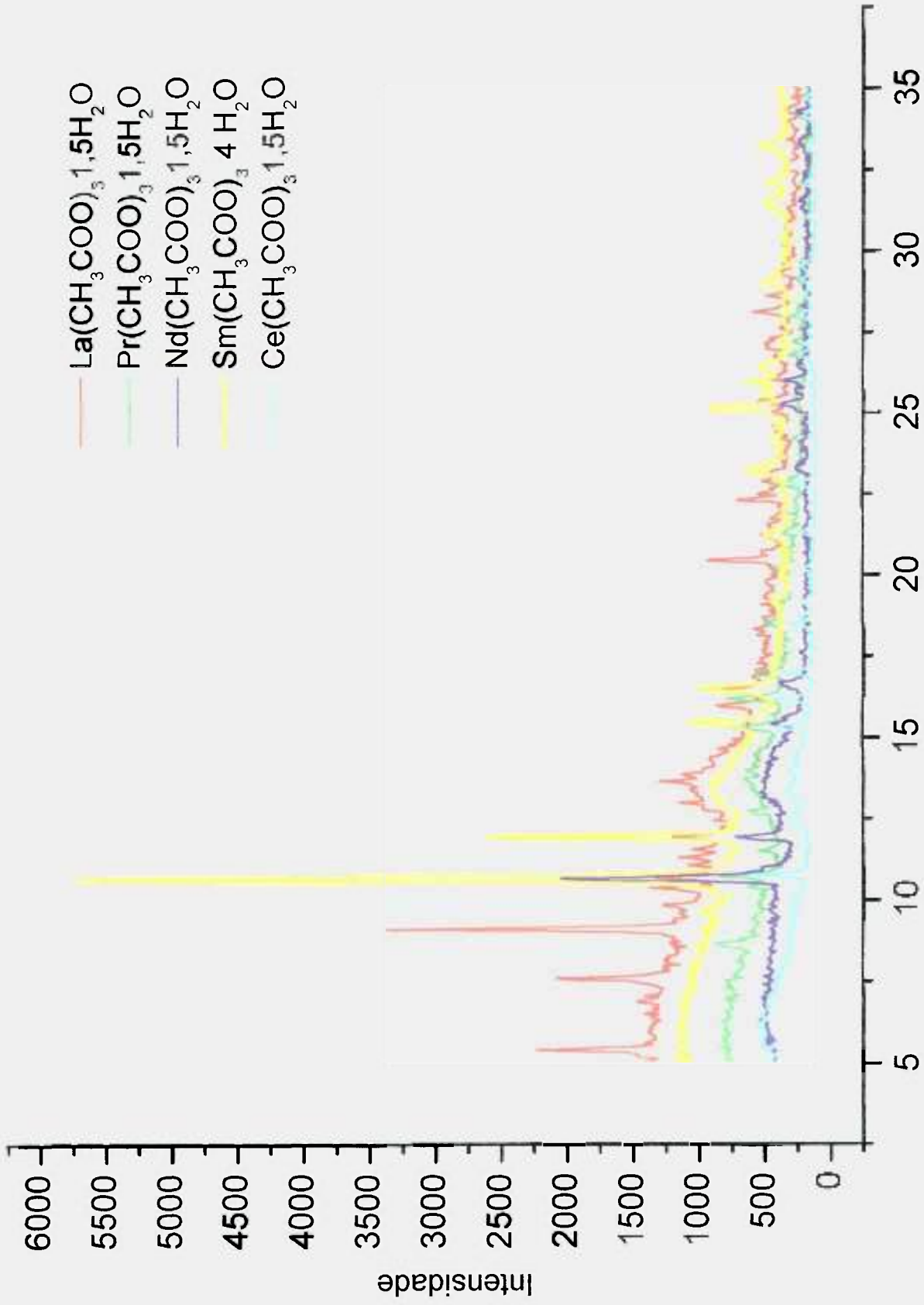
Os valores de $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ do grupo CO_2^- fornecem uma indicação da natureza de coordenação dos grupos acetatos^[123,125,126], a qual sugere que o íon acetato presente nos acetatos de Nd e Ce, apresenta coordenação bidentada e o Sm como ligante monodentado. Para os acetatos de La e Pr o aparecimento de um desdobramento $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ indica a presença de dois modos de coordenação: bidentada e polimérica.

3.1.5 - Análise por difração de raios-X dos acetatos de lantanídeos preparados

A difração de raios X é uma técnica fundamental na caracterização de materiais. As amostras na forma de pó foram fixadas em graxa de silicone em um porta-amostra de vidro. A interpretação dos resultados foi realizada a partir de comparações com as fichas do banco de dados JCPDS, correspondentes a cada composto. A coincidência dos valores conduz à possível identificação do composto. A partir desta análise é possível determinar os dados cristalográficos, isto é, sistema cristalino, grupo espacial e índices de Miller de um composto conhecido.

As fichas consultadas foram: 26-810 para o composto $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (*acetato de lantânio hidratado*); 26-345 para o composto $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (*acetato de cério hidratado*); 27-829 para o composto $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (*acetato de neodímio hidratado*); 26-1345 para o composto $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (*acetato de praseodímio hidratado*) e 27-0572 $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*acetato de samário hidratado*). Permitiu a identificação do sistema triclinico para os cinco acetatos, grupo espacial $P1(2)$ para os La, Ce, Nd e Pr $(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ e $P1(1)$ para $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4,0 \text{H}_2\text{O}$ ^[122,124-125].

O gráfico representativo dos difratogramas para os cinco acetatos sintetizados encontra-se na FIG. 3.1.5.



2 Theta

Figura 3.1.5 - Difratoograma de Raios-X dos acetatos de lantanídeos sintetizados.

3.1.5.1- Análise por difração de raios-X do acetato de lantânio

Na FIG. 3.1.5.1 apresenta-se o difratograma de raios-X do acetato de lantânio sintetizado neste trabalho.

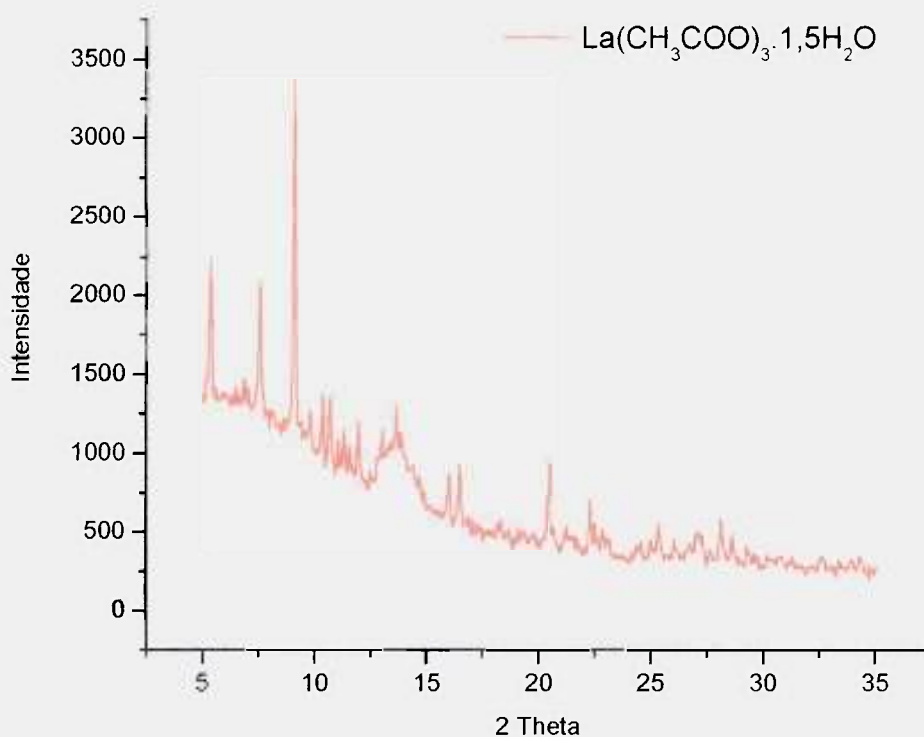


FIGURA 3.1.5.1– Difratograma de raios – X do acetato de lantânio.

3.1.5.2 - Análise por difração de raios-X do acetato de cério

Na FIG. 3.1.5.2 apresenta-se o difratograma de raios-X do acetato de cério.

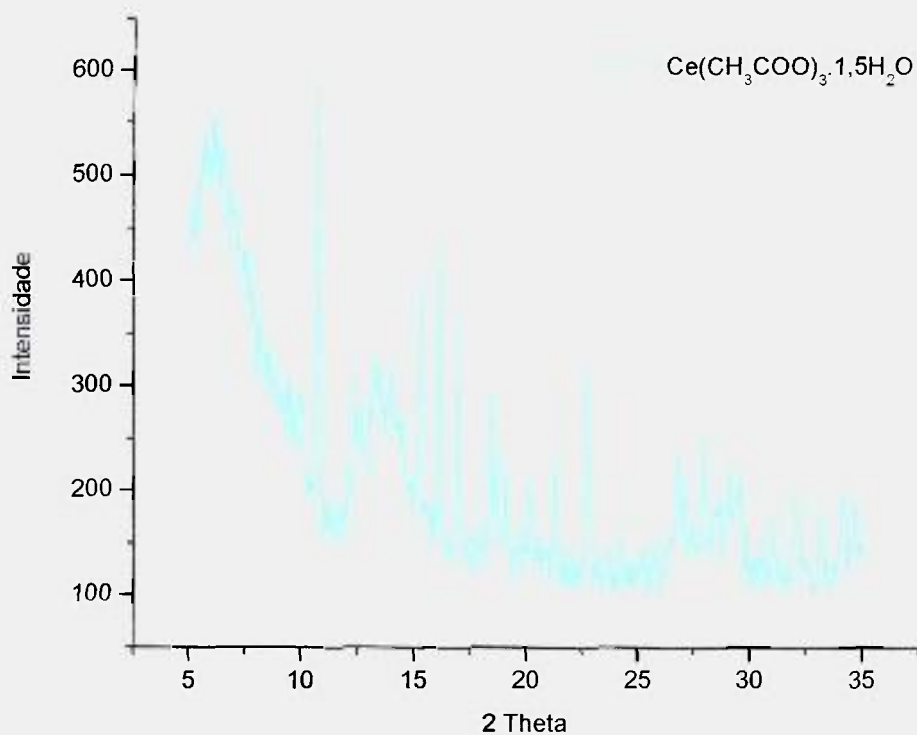


FIGURA 3.1.5.2 – Difratoograma de raios – X do acetato de cério.

3.1.5.3 - Análise por difração de raios-X do acetato de praseodímio

Na FIG. 3.1.5.3 apresenta-se o difratograma de raios-X do acetato de praseodímio.

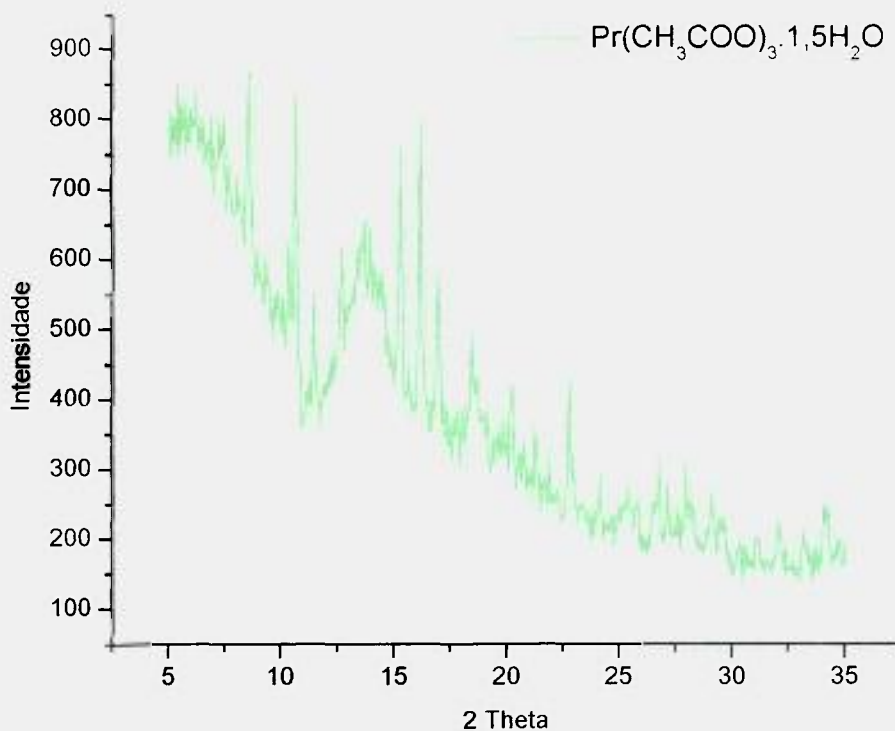


FIGURA 3.1.5.3 – Difratoograma de raios – X do acetato de praseodímio.

3.1.5.4 - Análise por difração de raios-X do acetato de neodímio

Na FIG. 3.1.5.4 apresenta-se o difratograma de raios-X do acetato de neodímio.

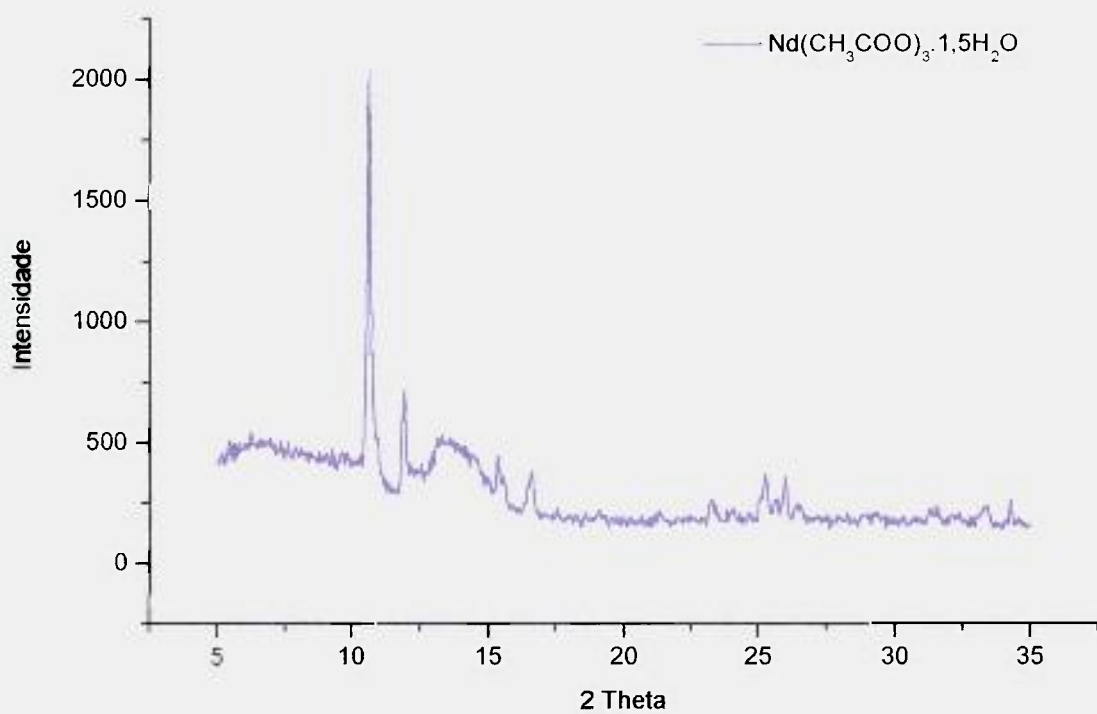


FIGURA 3.1.5.4 – Difratoograma de raios – X do acetato de neodímio.

3.1.5.5 - Análise por difração de raios-X do acetato de samário

Na FIG. 3.1.5.5 apresenta-se o difratograma de raios-X do acetato de samário.

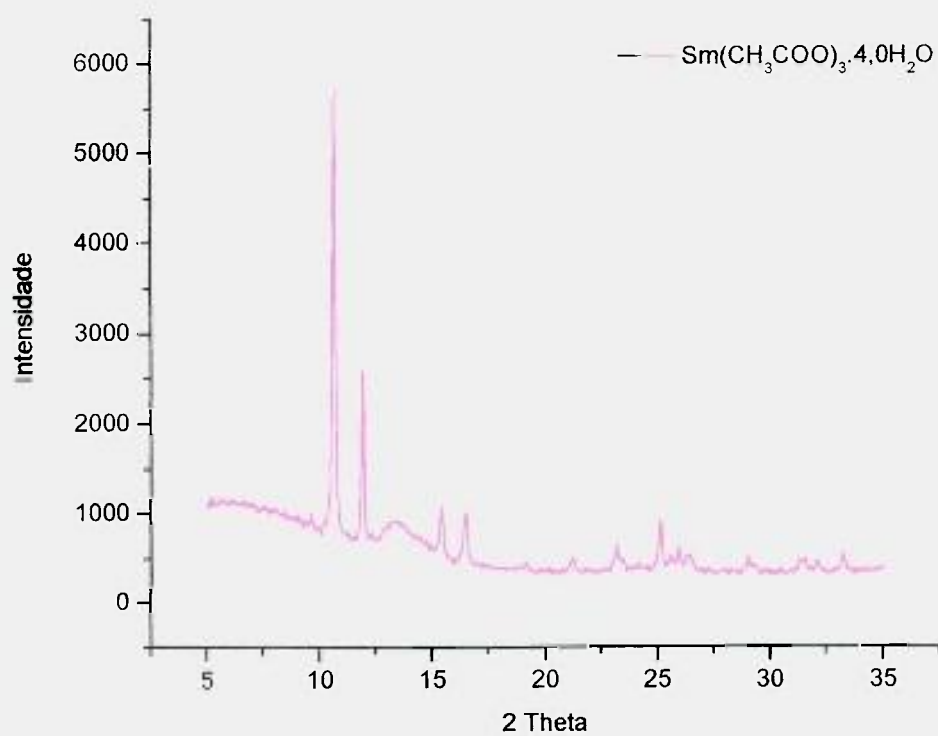


FIGURA 3.1.5.5 – Difratoograma de raios – X do acetato de samário.

3.2- Análises das aluminas obtidas pelo método sol - gel

As amostras das aluminas puras preparadas neste trabalho : Amostra A, foram analisadas pelas técnicas de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX) e Brunauer-Emmet-Teller (BET). Os resultados para as amostras de aluminas puras são apresentados detalhadamente nos próximos itens.

3.2.1- Análise por fluorescência de raios –X (FRX) das aluminas puras

A espectrometria de fluorescência de raios – X é uma técnica rápida e não destrutiva, realizada em amostras sólidas ou líquidas.

Essa técnica tornou-se útil na determinação dos elementos constituintes das amostras de alumina preparadas. Os resultados das análises são apresentados na tabela 3.2.1.

TABELA 3.2.1 - Valores percentuais dos constituintes das aluminas puras (amostra A).

Componente	%
Al ₂ O ₃	99,7
CaO	0,11
SiO ₂	0,09
SO ₃	0,02
Fe ₂ O ₃	0,01
Cr ₂ O ₃	0,02
Cl	< 0,01

Observou-se que as amostras de aluminas apresentaram um alto grau de pureza, compatível com as aluminas comerciais^[1,2,115-116]. O método sol – gel mostrou-se adequado para a síntese de suporte para catalisadores, obtendo-se um material puro e homogêneo^[112].

3.2.2- Análise por difração de raios –X (DRX) das aluminas puras

As amostras das aluminas puras calcinadas a 600, 800, 950 e 1100° C foram analisadas pela técnica de difração de raios – X. A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras calcinadas em variadas temperaturas visa a obtenção de parâmetros para acompanhar a sinterização e, conseqüentemente, a transição da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.2.2.1- Análise por difração de raios –X (DRX) da alumina pura calcinada a 600°C

Na FIG. 3.2.2.1 apresenta-se o difratograma de raios-X da alumina calcinada a 600°C.

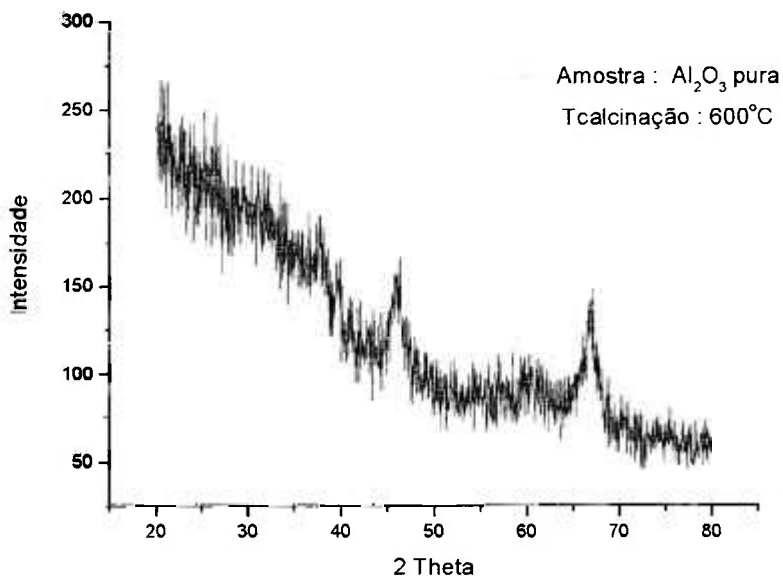


FIGURA 3.2.2.1 – Identificação das fases da alumina tratada a 600°C ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ficha: 10-0425).

3.2.2.2- Análise por difração de raios -X (DRX) da alumina pura calcinada a 800°C

Na FIG. 3.2.2.2 apresenta-se o difratograma de raios-X da alumina calcinada a 800°C.

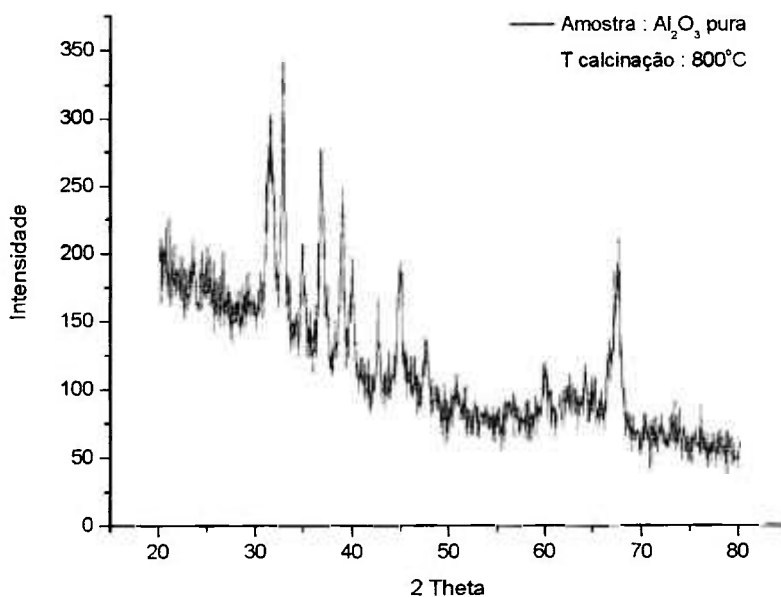


FIGURA 3.2.2.2 – Identificação das fases da alumina tratada a 800°C ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, ficha:46-1131).

3.2.2.3 - Análise por difração de raios -X (DRX) da alumina pura calcinada a 950°C

Na FIG. 3.2.2.3 apresenta-se o difratograma de raios-X da alumina calcinada a 950°C.

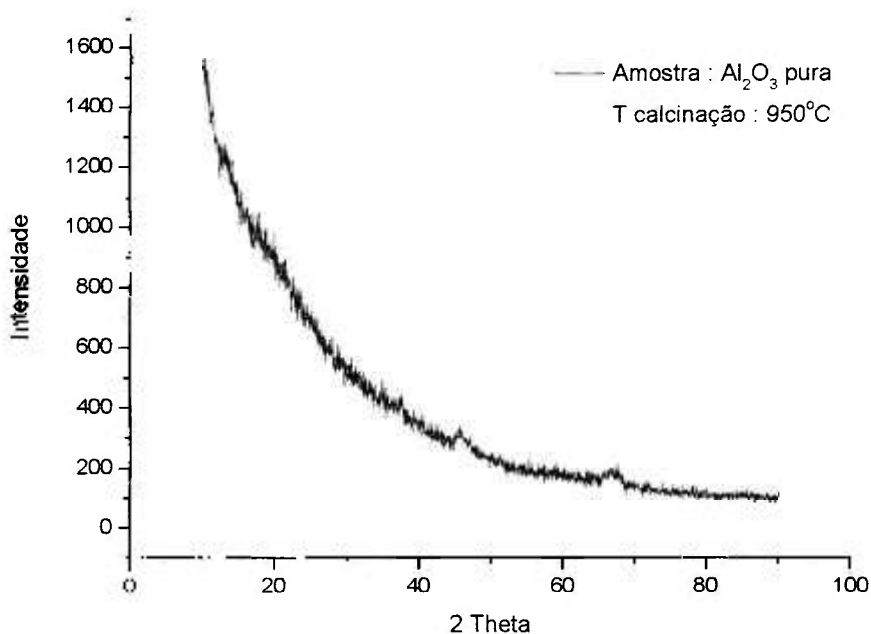


FIGURA 3.2.2.3 – Identificação das fases da alumina tratada a 950°C ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, ficha:35-0121).

3.2.2.4 - Análise por difração de raios -X (DRX) da alumina pura calcinada a 1100°C

Na FIG. 3.2.2.4 apresenta-se o difratograma de raios-X da alumina calcinada a 1100°C .

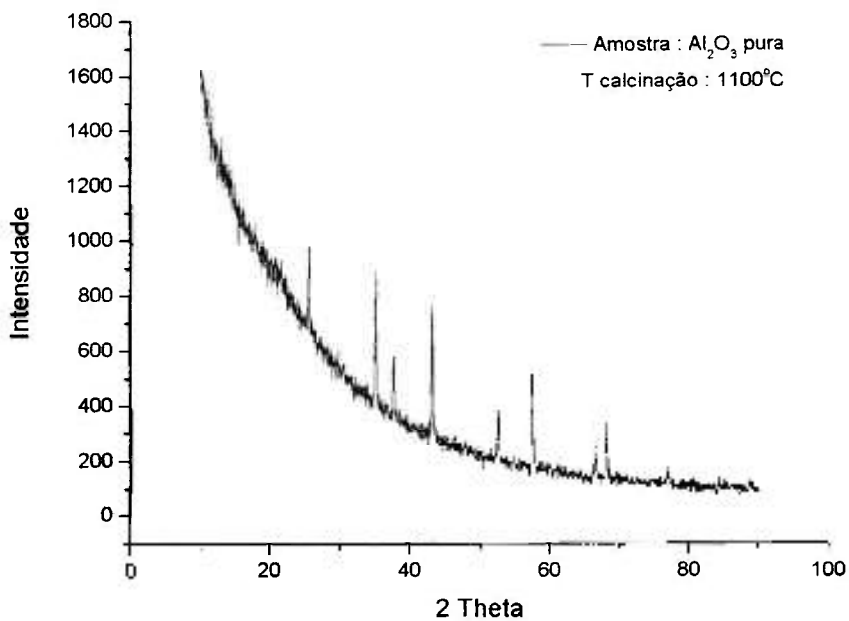


FIGURA 3.2.2.4 – Identificação das fases da alumina tratada a 1100°C (α -Al₂O₃, ficha:46-1212).

A identificação das fases cristalinas foi realizada em consulta ao banco de dados do equipamento (JCPDS). Identificaram-se as fases de transição da alumina (γ -, δ -, θ - e α -Al₂O₃) por intermédio das fichas: 10-0425, 46-1131, 35-0121 e 46-1212, respectivamente.

3.2.3 - Análise da área superficial específica e distribuição de poros das aluminas puras

As amostras das aluminas puras (Amostra A), foram analisadas pela técnica de BET e distribuição do volume de poros, na qual, significativas mudanças na fase de transição das aluminas ocorrem pelo aumento na temperatura de calcinação. As amostras foram calcinadas durante 8 horas e as temperaturas estudadas foram de 600, 800, 950 e 1100°C. Esse efeito pode ser visto na TAB. 3.2.3, a seguir.

TABELA 3.2.3 – Variação da área superficial específica e volume de poros das aluminas puras (Amostra A) pelo aumento da temperatura de calcinação.

Temperatura (° C)	Fases da alumina (γ - δ - θ - α)	Área Específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume Poros($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
600	γ	230,20± 0,80	0,386
800	δ	154,00±0,40	0,350
950	θ	17,07±0,06	0,209
1100	α	4,14±0,04	0,009

As fases de transição para as aluminas estudadas foram observadas variando-se a temperatura. Inicialmente, numa faixa entre 550-600°C, obtendo-se a γ -Al₂O₃. Posteriormente, nas temperaturas 750-800°C, tem-se a δ -Al₂O₃, e entre 900-950°C, obtenção da θ -Al₂O₃, e, chegando-se à única fase estável da alumina, α -Al₂O₃, nas temperaturas entre 1050-1100°C.

Observa-se que as aluminas de transição apresentam alta área superficial específica. Principalmente γ -Al₂O₃ e δ -Al₂O₃, seguidas por θ -Al₂O₃. A única fase estável α -Al₂O₃, apresenta baixa área superficial específica e também baixo volume de poros.

Foi possível observar que uma acentuada diminuição na área superficial específica ocorreu nessas aluminas. Esse efeito é mais pronunciado na

faixa de temperatura entre 600 e 1100°C. A área superficial específica do material diminuiu de $230,20 \pm 0,80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para $4,14 \pm 0,04 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, assim como o volume de poros de $0,386 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para $0,009 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, indicando a sinterização e obtenção da alfa-alumina. Em virtude dos baixos valores tanto de área superficial específica quanto o volume de poros apresentados por $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, as aluminas de transição são preferidas em estudos de catálise, segundo dados de literatura ^[3,4,112].

Desse modo, realizou-se um estudo para estabilização térmica da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pela adição de acetatos de lantanídeos, visando evitar a perda de ambos área superficial e volume de poros, os quais acarretam a sinterização do catalisador.

3.3- Análises das aluminas dopadas por lantanídeos

As amostras de aluminas dopadas por lantanídeos (1 , 2 e 5 mol%) foram analisadas pelas técnicas de Brunauer-Emmet-Teller (BET), Difratomia de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados para as amostras de aluminas dopadas são apresentados detalhadamente nos próximos itens.

3.3.1 – Análise da área superficial específica por (BET) das aluminas dopadas

Os experimentos de síntese em aluminas dopadas por íons lantanídeos foram realizados com o objetivo de se estudar a influência de 1 ,2 e 5 mol% desses elementos na estabilidade térmica do suporte para catalisador, a $\gamma\text{-alumina}$. Os íons dopantes foram: La^{3+} , Ce^{4+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} e Sm^{3+} . Prepararam-se 8 lotes de microesferas, em duplicata. O primeiro lote (A) foi preparado sem a adição dos íons lantanídeos. Os demais lotes (B, C, D) tiveram a adição dos íons lantanídeos, respectivamente 1, 2 e 5 mol %.

3.3.1.1- Análise por (BET) das aluminas dopadas por lantânio

Os estudos de estabilização térmica das aluminas dopadas foram realizados pela adição de 1, 2 e 5 mol% de acetato de lantânio. As amostras foram submetidas ao tratamento térmico nas temperaturas de 600 e 1000°C. As áreas superficiais dos 8 lotes foram determinadas segundo o modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET) e encontram-se na TAB. 3.3.1.1.

TABELA 3.3.1.1 – Variação da área superficial específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) das aluminas modificadas pela adição de 1, 2 e 5 mol % de lantânio, submetidas ao aquecimento de 600°C e 1000° C durante 8 horas.

Amostra	Teor La_2O_3 (%mol)	Área Específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	
		600°C	1000°C
A	0	230,20± 0,80	4,98± 0,02
B	1,0	261,00± 0,90	133,50± 1,90
C	2,0	327,20± 2,80	177,40± 0,30
D	5,0	252,00± 0,60	157,80± 0,30

3.3.1.2- Análise por (BET) das aluminas dopadas por cério

As amostras foram submetidas ao tratamento térmico nas temperaturas de 600 e 1000°C. As áreas das superfícies dos 8 lotes foram determinadas segundo o modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET) encontra-se na TAB. 3.3.1.2.

TABELA 3.3.1.2 – Variação da área superficial específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) das aluminas modificadas pela adição de 1, 2 e 5 mol % de cério, submetidas ao aquecimento de 600°C e 1000°C durante 8 horas.

Amostra	Teor CeO_2 (%mol)	Área Específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	
		600°C	1000°C
A	0	$223,60 \pm 0,90$	$4,88 \pm 0,02$
B	1,0	$210,10 \pm 9,60$	$126,80 \pm 0,30$
C	2,0	$258,10 \pm 0,50$	$150,60 \pm 1,20$
D	5,0	$101,10 \pm 0,30$	$75,07 \pm 1,40$

3.3.1.3 - Análise por (BET) das aluminas dopadas por praseodímio

As amostras foram submetidas ao tratamento térmico nas temperaturas de 600 e 1000°C . As áreas das superfícies dos 8 lotes foram determinadas segundo o modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET) e apresentadas na TAB. 3.3.1.3.

TABELA 3.3.1.3 – Variação da área superficial específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) das aluminas modificadas pela adição de 1, 2 e 5 mol % de praseodímio, submetidas ao aquecimento de 600°C e 1000°C durante 8 horas.

Amostra	Teor Pr_6O_{11} (%mol)	Área Específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	
		600°C	1000°C
A	0	$227,91 \pm 0,34$	$5,61 \pm 0,04$
B	1,0	$260,20 \pm 2,20$	$126,40 \pm 0,30$
C	2,0	$314,60 \pm 1,30$	$169,60 \pm 0,40$
D	5,0	$218,60 \pm 0,50$	$143,80 \pm 0,40$

3.3.1.4 - Análise por (BET) das aluminas dopadas por neodímio

As amostras foram submetidas ao tratamento térmico nas temperaturas de 600 e 1000°C. As áreas das superfícies dos 8 lotes foram determinadas segundo o modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET) e apresentadas na TAB. 3.3.1.4.

TABELA 3.3.1.4 – Variação da área superficial específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) das aluminas modificadas pela adição de 1, 2 e 5 mol % de neodímio, submetidas ao aquecimento de 600°C e 1000° C durante 8 horas.

Amostra	Teor Nd_2O_3 (%mol)	Área Específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	
		600°C	1000°C
A	0	225,60± 0,40	4,98± 0,02
B	1,0	252,10± 0,50	126,30± 0,10
C	2,0	271,10± 0,90	165,30± 0,40
D	5,0	215,80± 9,70	141,70± 0,30

3.3.1.5 - Análise por (BET) das aluminas dopadas por samário

As amostras foram submetidas ao tratamento térmico nas temperaturas de 600 e 1000°C. As áreas das superfícies dos 8 lotes foram determinadas segundo o modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET) e apresentadas na TAB. 3.3.1.5.

TABELA 3.3.1.5 – Variação da área superficial específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) das aluminas modificadas pela adição de 1, 2 e 5 mol % de samário, submetidas ao aquecimento de 600°C e 1000°C durante 8 horas.

Amostra	Teor Sm_2O_3 (%mol)	Área Específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	
		600°C	1000°C
A	0	$230,10 \pm 0,50$	$5,43 \pm 0,02$
B	1,0	$252,20 \pm 0,60$	$126,10 \pm 0,60$
C	2,0	$260,20 \pm 2,20$	$160,40 \pm 1,90$
D	5,0	$113,80 \pm 0,80$	$85,97 \pm 0,32$

3.3.1.6 – Variação das áreas superficiais específicas das aluminas dopadas com lantanídeos.

Os resultados da variação das áreas superficiais específicas das aluminas modificadas pela adição de 1, 2 e 5 mol% dos lantanídeos e das aluminas puras, aquecidas a 600 e 1000°C por 8 horas encontram-se sumariados nas TAB. 3.3.1.6a e 3.3.1.6b, respectivamente.

TABELA 3.3.1.6a - Variação da área superficial específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) das aluminas modificadas pela adição de 1, 2 e 5 mol % dos lantanídeos La^{3+} , Ce^{4+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} e Sm^{3+} , calcinadas a 600°C por 8 horas.

mol(%)	La^{3+}	Ce^{4+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}
0	$230,20 \pm 0,80$	$223,60 \pm 0,90$	$227,90 \pm 0,30$	$225,60 \pm 0,40$	$230,10 \pm 0,50$
1	$261,00 \pm 0,90$	$210,10 \pm 9,60$	$260,20 \pm 2,20$	$252,10 \pm 0,50$	$252,20 \pm 0,60$
2	$327,20 \pm 2,80$	$258,10 \pm 0,50$	$314,60 \pm 1,30$	$271,10 \pm 0,90$	$260,20 \pm 2,20$
5	$252,00 \pm 0,60$	$101,10 \pm 0,30$	$218,60 \pm 0,50$	$215,80 \pm 9,70$	$113,80 \pm 0,80$

TABELA 3.3.1.6b – Variação da área superficial específica das aluminas ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) modificadas pela adição de 1, 2 e 5 mol% dos lantanídeos: La^{3+} , Ce^{4+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} e Sm^{3+} calcinadas a 1000°C por 8 horas.

mol(%)	La^{3+}	Ce^{4+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}
0	$4,98 \pm 0,02$	$4,88 \pm 0,02$	$5,61 \pm 0,04$	$4,98 \pm 0,02$	$5,43 \pm 0,02$
1	$133,50 \pm 1,90$	$126,80 \pm 0,30$	$126,40 \pm 0,30$	$126,30 \pm 0,10$	$126,10 \pm 0,60$
2	$177,40 \pm 0,30$	$150,60 \pm 1,20$	$169,60 \pm 0,40$	$165,30 \pm 0,40$	$160,40 \pm 1,90$
5	$157,80 \pm 0,30$	$75,07 \pm 0,30$	$143,80 \pm 0,40$	$141,70 \pm 0,30$	$85,97 \pm 0,32$

As amostras das aluminas puras (sem dopantes) calcinadas em 600°C apresentam alta área superficial específica; contudo quando calcinadas a 1000°C apresentam baixa área superficial específica em virtude da sinterização e transição de fase.

As amostras das aluminas modificadas pela adição de 2mol% dos lantanídeos apresentaram melhores resultados, tanto em 600 quanto em 1000°C , com uma alta área superficial mantida. As amostras contendo 5mol% dos lantanídeos apresentaram uma pequena diminuição na área superficial específica.

A drástica diminuição na área superficial específica das aluminas puras (sem adição de dopantes), quando submetidas ao tratamento térmico em alta temperatura, ocorre em virtude da transição de fase da alumina, de $\gamma \rightarrow \alpha$ e por sinterização.

No entanto, pode-se observar o efeito de inibição da sinterização nas aluminas dopadas. Não ocorreu acentuada perda de área superficial nas amostras modificadas por adição dos lantanídeos quando calcinadas a 1000°C . As amostras apresentaram alta área superficial específica, devido à presença dos lantanídeos como estabilizadores da alumina. A adição desses dopantes preveniu o efeito de sinterização e transformação para alfa-alumina.

Nas FIG. 3.3.1.6a e 3.3.1.6b apresentam-se os gráficos da variação das áreas superficiais específicas das aluminas modificadas.

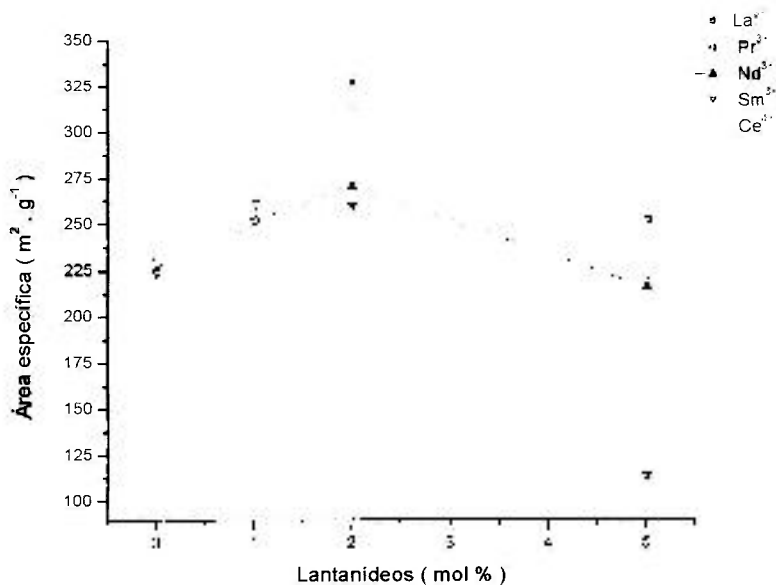


Figura 3.3.1.6a - Variação da área superficial específica das aluminas modificadas pela adição de 1, 2 e 5 mol% dos lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd e Sm) calcinadas a 600°C por 8 horas.

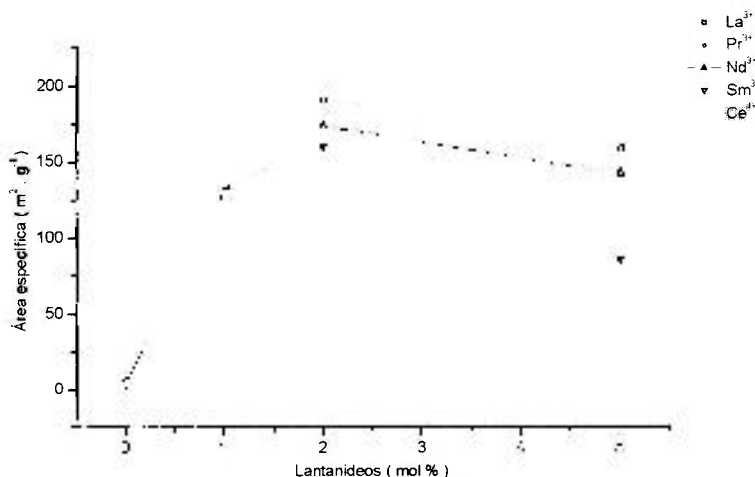


Figura 3.3.1.6b - Variação da área superficial específica das aluminas modificadas pela adição de 1, 2 e 5 mol% dos lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd e Sm) calcinadas a 1000°C por 8 horas.

Nesses experimentos foi possível observar que a adição dos lantanídeos como estabilizadores da alumina efetivamente evitaram a perda de área superficial. O resultado da área superficial específica indica que o melhor teor é de 2 mol% dos lantanídeos.

3.3.1.7 – Tratamento térmico das aluminas modificadas por 2 e 5 mol%

Fez-se ainda um último tratamento térmico em novos lotes das aluminas dopadas por 2 e 5 mol % dos lantanídeos. As amostras (C e D) foram calcinadas durante 8 horas a 1100°C. Nesses experimentos mediu-se a área superficial específica e o volume de poros. Mostram-se na tabela 3.3.1.7, os resultados de BET, para a variação da área superficial específica das aluminas modificadas pela adição de 2 e 5mol% dos lantanídeos La³⁺, Ce⁴⁺, Pr³⁺, Nd³⁺ e Sm³⁺. A distribuição do volume de poros é apresentada na TAB 3.3.1.8.

TABELA 3.3.1.7 –Variação da área superficial específica (m².g⁻¹) das aluminas dopadas por 2 e 5 mol% dos lantanídeos (Amostra C e D) calcinadas a 1100° C.

Amostras dopadas	La ³⁺	Ce ⁴⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺
C	94,80±0,30	57,80±0,40	68,60±0,20	65,30±0,10	63,30±0,20
D	60,45± 1,25	25,59± 0,07	34,49± 1,07	32,47± 0,08	30,31± 0,37

TABELA 3.3.1.8 – Volume de poros (cm³.g⁻¹) das aluminas dopadas por 2 e 5 mol% dos lantanídeos. Amostras C e D calcinadas a 1100° C.

Amostras dopadas	La ³⁺	Ce ⁴⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺
C	0,335	0,262	0,321	0,319	0,312
D	0,281	0,165	0,188	0,183	0,180

Os resultados desses experimentos sugerem que as duas amostras apresentam estabilidade térmica. Possuem ainda significativa área específica e volume de poros, viabilizando a utilização das aluminas dopadas com lantanídeos como catalisador.

3.3.2- Análise por difração de raios-X (DRX) das aluminas dopadas com lantanídeos

A investigação da estabilidade térmica das aluminas dopadas pela adição de 2 e 5 mol% dos lantanídeos foi realizada pela técnica de difratometria de raios – X (DRX) e também por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Analisaram-se as amostras contendo 2 mol% dos lantanídeos em 1000°C e 1100°C. As medidas de DRX falharam na detecção de qualquer estrutura contendo os lantanídeos dopantes. Todas as amostras analisadas por DRX apresentaram o mesmo tipo de estrutura cristalina, característica da δ -alumina.

Já as amostras dopadas por 5 mol% dos lantanídeos e submetidas ao tratamento térmico de 1100°C apresentaram uma nova fase cristalina. Pela observação dos difratogramas foi possível identificar a presença de picos característicos de LnAlO_3 na maior parte das amostras dopadas, exceto para a amostra dopada com cério. Detectou-se a fase CeO_2 na alumina modificada pela adição de 5 mol% Ce, calcinada a 1100° C por 8 horas.

Os difratogramas das amostras dopadas por 5 mol% dos lantanídeos e submetidas ao tratamento térmico de 1100°C são apresentados nos itens abaixo.

3.3.2.1 - Análise por difração de raios-X (DRX) da alumina dopada com lantânio 5 mol% a 1100°C

Na FIG. 3.3.2.1 apresenta-se o difratograma de raios-X obtido para amostra de alumina dopada por lantânio 5 mol% a 1100°C.

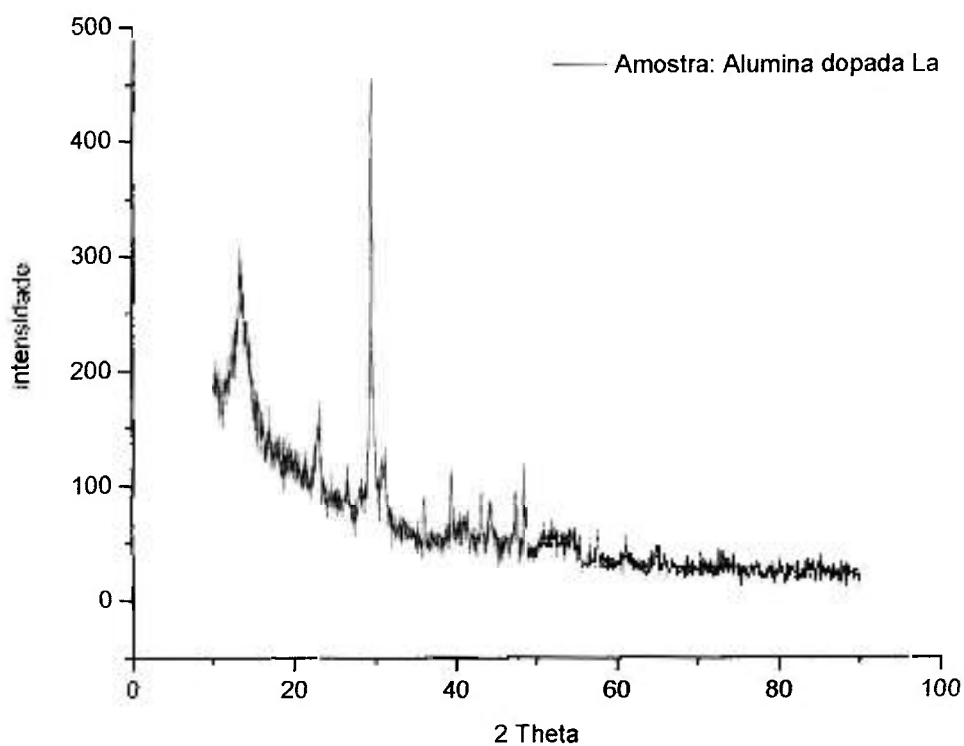


FIGURA 3.3.2.1 – Difratoograma de Raios-X da alumina dopada com lantânio 5 mol% a 1100°C.

3.3.2.2 - Análise por difração de raios-X (DRX) da alumina dopada com cério 5 mol% a 1100°C

Na FIG. 3.3.2.2 apresenta-se o difratograma de raios-X obtido para amostra de alumina dopada com cério 5 mol% a 1100°C.

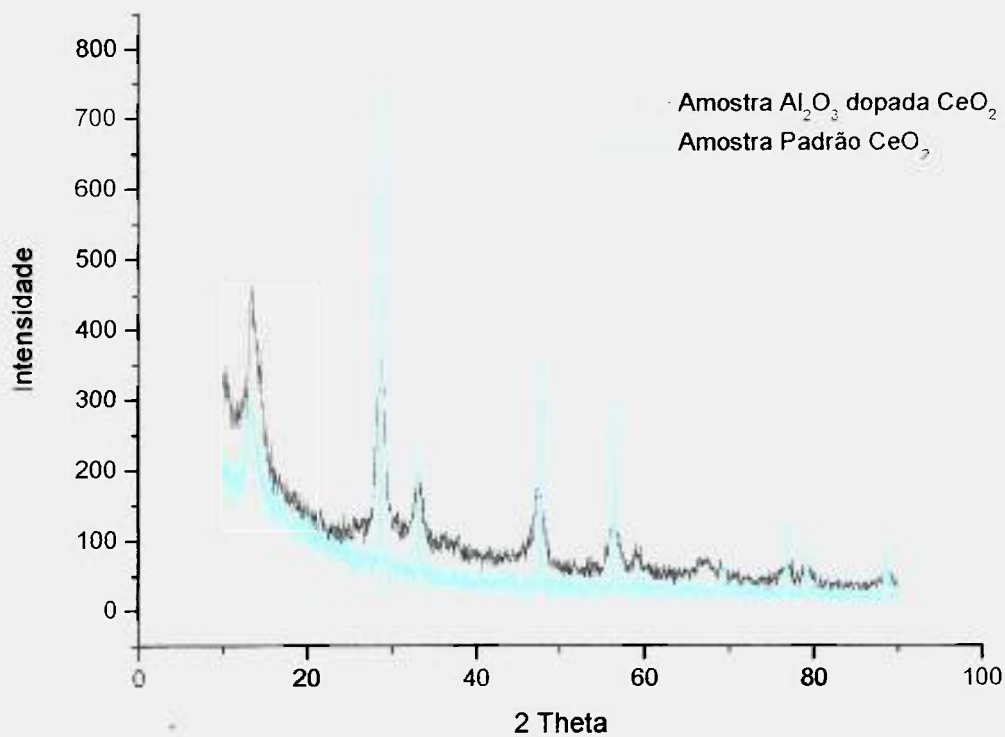


FIGURA 3.3.2.2 -Difratograma de Raios-X da alumina dopada com cério 5 mol% a 1100°C.

3.3.2.3 - Análise por difração de raios-X (DRX) da alumina dopada com praseodímio 5 mol% a 1100°C

Na FIG. 3.3.2.3 apresenta-se o difratograma de raios-X obtido para amostra de alumina dopada com praseodímio 5 mol% a 1100°C.

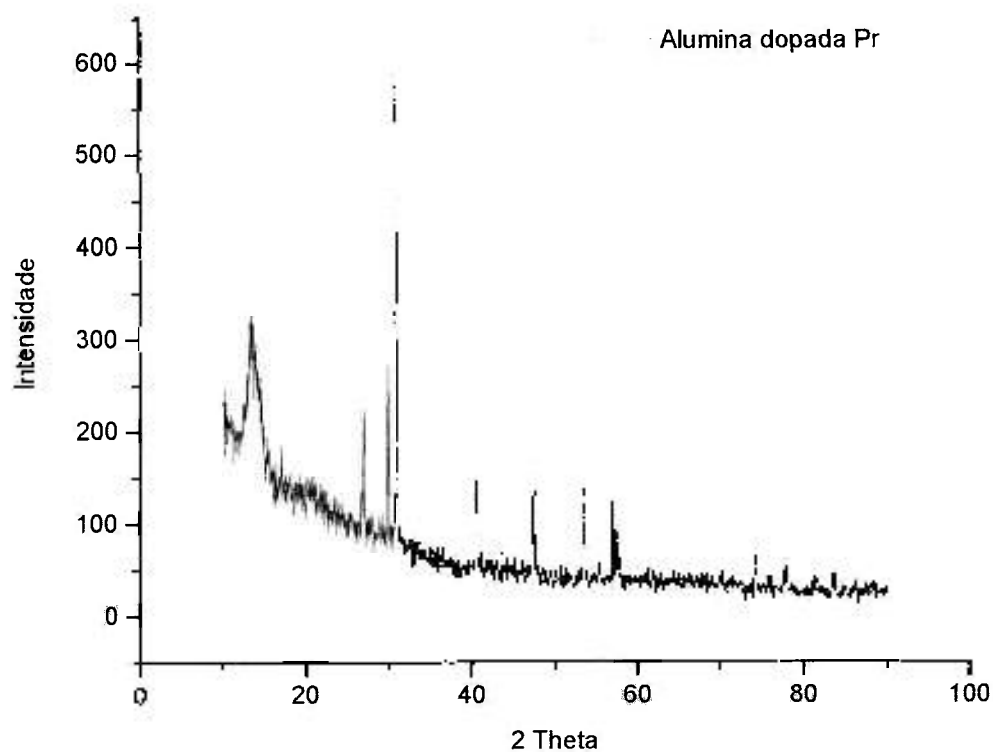


FIGURA 3.3.2.3 – Difratoograma de raios-X da alumina dopada com praseodímio 5 mol% a 1100°C

3.3.2.4 - Análise por difração de raios-X (DRX) da alumina dopada com neodímio 5 mol% a 1100°C

Na FIG. 3.3.2.4 apresenta-se o difratograma de raios-X obtido para amostra de alumina dopada com neodímio 5 mol% a 1100°C.

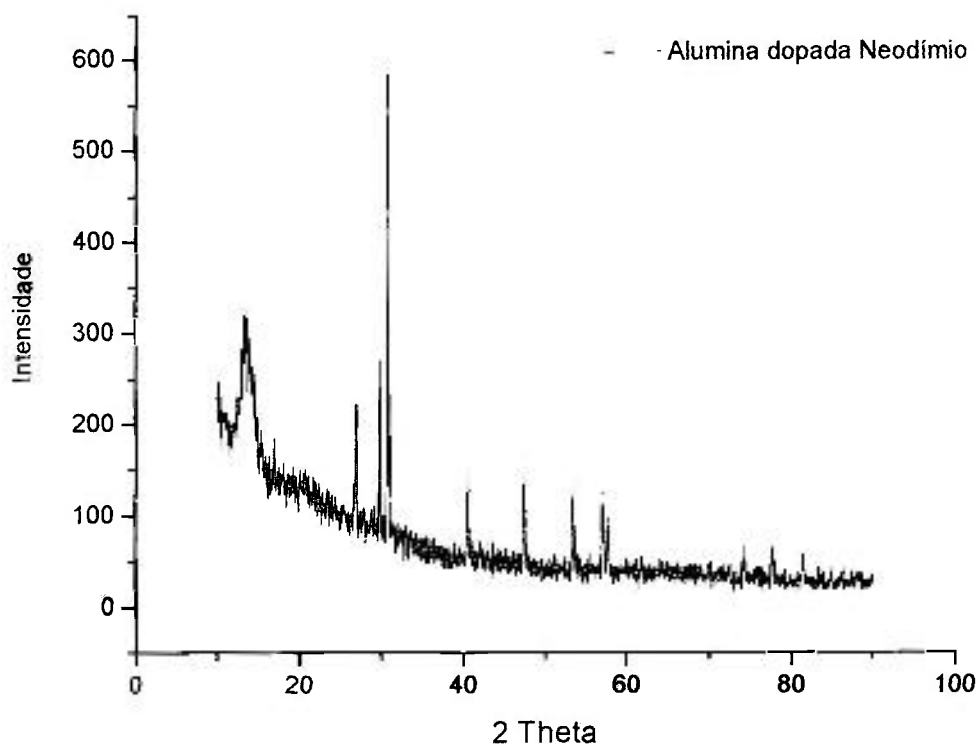


FIGURA 3.3.2.4 – Difratoograma de Raios-X da alumina dopada com neodímio 5 mol% a 1100°C .

3.3.2.5 - Análise por difração de raios-X (DRX) da alumina dopada com samário 5 mol% a 1100°C

Na FIG. 3.3.2.5 apresenta-se o difratograma de raios-X obtido para amostra de alumina dopada com samário 5 mol% a 1100°C.

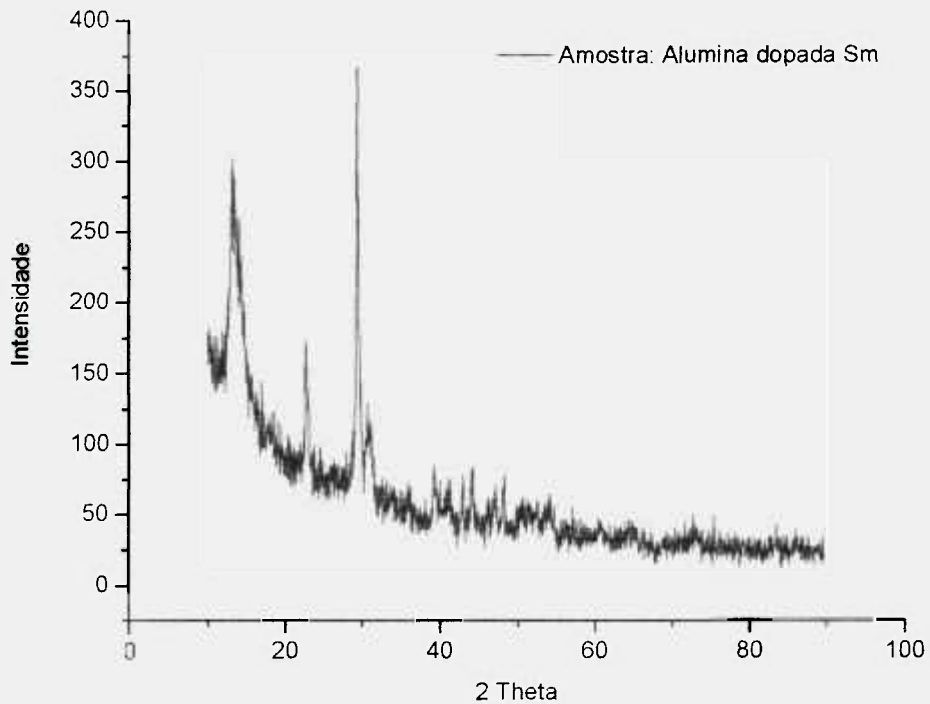


FIGURA 3.3.2.5 – Difratoograma de Raios-X da alumina dopada com samário 5 mol% a 1100°C

Pela interpretação dos difratogramas obtidos foi possível identificar a presença de picos maiores, apresentando intensidades características da fase LnAlO_3 e alguns poucos picos menores referentes à fase delta-alumina. Isto indica que um pequeno teor dos íons lantanídeos La, Pr, Nd e Sm, responsável pela formação de LnAlO_3 , pode efetivamente evitar a fase de transformação de gama para alfa-alumina. Fichas consultadas: 31-0022, 09-0072, 10-0425, 46-1131, 35-0121 e 46-1212. No caso do cério identificou-se a fase CeO_2 .

Dos resultados obtidos sobre a estabilidade térmica das aluminas de transição, sugerem, que a presença de óxidos de lantanídeos, com estrutura tipo perovisquita, é responsável pela estabilidade térmica dessas aluminas.

Verificou-se experimentalmente que a adição de lantanídeos inibe a transformação da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a sinterização associada a essa transformação, além da viabilidade de utilização do material sintetizado como catalisador.

3.3.3- Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das aluminas dopadas com lantanídeos

A existência de interações entre os lantanídeos e a alumina foi avaliada por intermédio da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A inspeção visual das amostras de aluminas dopadas com 2 mol% dos lantanídeos e calcinadas a 1100°C foi realizada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JXA 6400, com detector de elétrons secundários, acelerados por uma tensão de 15 KV.

Identificou-se a presença de pequenos aglomerados de outras partículas sobre a superfície do suporte de alumina.

Uma criteriosa observação na superfície das amostras evidenciou a presença de elementos dopantes sobre a superfície da alumina.

As amostras foram colocadas em porta-amostras e recobertas por filme fino de ouro. Finalmente as amostras, adequadamente recobertas, foram fotografadas.

As micrografias foram observadas e as imagens representativas dessas amostras são apresentadas nos itens a seguir.

3.3.3.1- Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da alumina dopada com lantânio 2 mol % a 1100°C

Na FIG. 3.3.3.1 apresenta-se a micrografia obtida para amostra de alumina dopada com lantânio 2 mol% a 1100°C.



FIGURA 3.3.3.1 – Micrografia ampliada 100 vezes da amostra: $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3$.

3.3.3.2- Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da alumina dopada com cério 2 mol % a 1100°C

Na FIG. 3.3.3.2 apresenta-se a micrografia obtida para amostra de alumina dopada com cério 2 mol% a 1100°C.



FIGURA 3.3.3.2– Micrografia ampliada 100 vezes da amostra: Al₂O₃+CeO₂.

3.3.3.3- Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da alumina dopada com praseodímio 2 mol % a 1100°C

Na FIG. 3.3.3.3 apresenta-se a micrografia obtida para amostra de alumina dopada por praseodímio 2 mol% a 1100°C.



FIGURA 3.3.3.3 – Micrografia ampliada 100 vezes da amostra: $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Pr}_6\text{O}_{11}$.

3.3.3.4- Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da alumina dopada por neodímio 2 mol % a 1100°C

Na FIG. 3.3.3.4 apresenta-se a micrografia obtida para amostra de alumina dopada por neodímio 2 mol% a 1100°C.



FIGURA 3.3.3.4 – Micrografia ampliada 100 vezes da amostra: Al₂O₃+Nd₂O₃.

3.3.3.5 - Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da alumina dopada por samário 2 mol % a 1100°C

Na FIG. 3.3.3.5 apresenta-se a micrografia obtida para amostra de alumina dopada por samário 2 mol% a 1100°C.

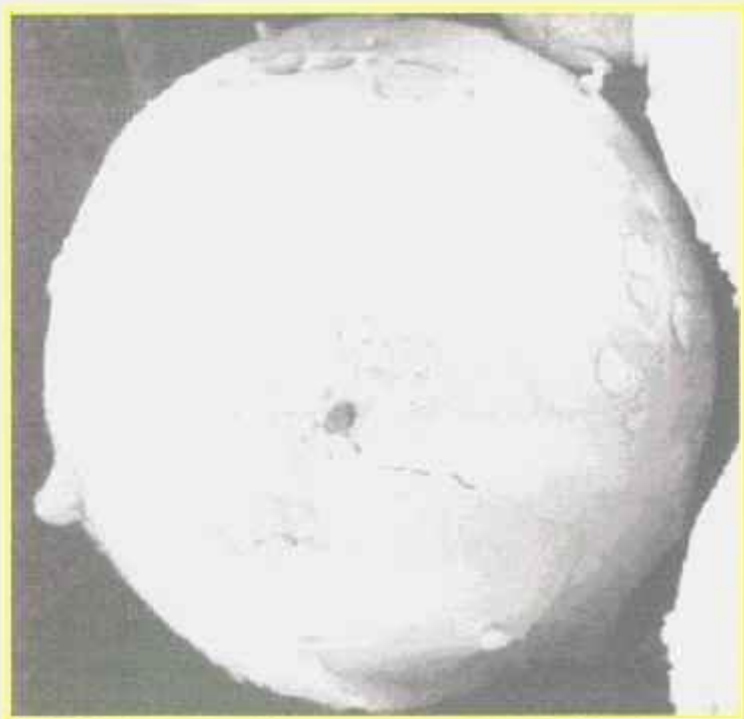


FIGURA 3.3.3.5 – Micrografia ampliada 100 vezes da amostra: $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3$.

Essas análises permitiram observar a formação de uma monocamada de aluminato de lantanídeos (LnAlO_3) sobre a superfície da alumina.

A alumina de transição pode ser termodinamicamente estabilizada por interações superficiais entre os óxidos de estrutura tipo perovisquita, LnAlO_3 ($\text{Ln}=\text{La}^{3+},\text{Ce}^{4+},\text{Pr}^{3+},\text{Nd}^{3+}$ e Sm^{3+}). Esse composto termicamente estável, depositado sobre a superfície da alumina possui um efeito de neutralização sobre as áreas de nucleação, inibindo a formação da alfa-alumina e sinterização do catalisador.

A forte interação entre LnAlO_3 e Al_2O_3 fornece a estabilidade pela formação de uma camada comum entre os dois óxidos evitando a transição de fases da alumina, principal causa da sinterização do catalisador e perda da atividade catalítica.

CAPÍTULO 4 – Considerações finais e perspectivas de trabalhos futuros

4.1- Considerações finais

O trabalho foi dividido em duas partes. Na primeira prepararam-se acetatos de lantanídeos, que foram caracterizados quanto à pureza. Na segunda estudou-se a síntese de suporte de catalisadores à base de alumina, sob a forma de microesferas por uso da técnica sol-gel.

Usaram-se as técnicas de precipitação fracionada e troca iônica na obtenção do acetato de lantânio de alta pureza a partir de carbonatos mistos comerciais. Os demais acetatos de lantanídeos: Ce, Pr, Nd e Sm foram preparados dando continuidade ao programa de desenvolvimento de compostos de terras raras para uso em pesquisa e desenvolvimento (P&D), em andamento no laboratório de terras raras, com o apoio FAPESP(99/04929-5). Contou também com o apoio do Instituto de Geologia da Universidade de Brasília, com o desenvolvimento de controle analítico de impurezas nos óxidos de terras raras e nos acetatos preparados, fundamental na certificação de pureza dos compostos sintetizados.

Os óxidos e acetatos de terras raras foram obtidos a partir de carbonatos mistos de terras raras comerciais produzidas pela então Nuclemon. O IPEN possui certa quantidade do LCC (Low Cerium Carbonate) adquirido da INB – Indústria Nuclear Brasileira, daí o interesse em processar esse material para aplicação em pesquisas. Ainda, para a complementação dos estudos de síntese dos demais lantanídeos Ce, Pr, Nd e Sm fez-se a dissolução dos respectivos óxidos puros em meio ácido acético concentrado, a quente, em proporções estequiométricas para obtenção dos acetatos de cério, praseodímio, neodímio e samário.

A certificação da pureza desses precursores foi realizada por intermédio da técnica de espectrometria de massa com plasma de argônio induzido, assim como a caracterização físico-química dos acetatos por análise elementar de carbono e hidrogênio e análise termogravimétrica, que revelaram a estequiometria dos sais obtidos.

O resultado das análises demonstrou uma pureza química igual a 99,99% nos acetatos sintetizados. Os resultados das caracterizações físico-químicas revelaram a estequiometria para os acetatos dos lantanídeos, onde $\text{Ln}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ para [Ln= La, Ce, Pr e Nd] e para o acetato de samário: $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$. O processo de decomposição térmica desses acetatos ocorre de maneira semelhante, pela formação de um composto intermediário, oxicarbonato de lantanídeos, exceto para o acetato de cério(III), para o qual o único produto obtido pela decomposição do acetato anidro é o óxido de cério(IV) CeO_2 .

Foi possível observar ainda que a formação dos respectivos óxidos ocorre em temperaturas relativamente baixas, pelo emprego dos acetatos como precursores e, conseqüentemente, a liberação de CO_2 .

Realizaram-se estudos estruturais nos acetatos dos lantanídeos por mais duas técnicas: espectroscopia de absorção na região do infravermelho e difratometria de raios-X, para a verificação da natureza da ligação metal-acetato. Pela análise dos espectros registrados no infravermelho os valores apresentados entre as frequências $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ foi possível verificar a coordenação do ânion acetato, a qual sugere que este ânion presente nos acetatos de La e Pr apresenta coordenação bidentada e polimérica. Para os acetatos de Nd e Ce como um ligante bidentado e para o samário como ligante monodentado.

O método escolhido para a preparação da alumina como suporte para catalisador foi o processo sol-gel, já bastante explorado no IPEN para a fabricação de microesferas para elemento combustível e aluminas como trocador inorgânico. O interesse aqui constituiu-se em processar aluminas puras para a realização dos estudos aplicados em catálise.

A utilização de dopantes como estabilizadores da alumina é um assunto de grande interesse nos processos que envolvem altas temperaturas. Especialmente em aplicações industriais onde há grandes investimentos. Nos estudos de estabilidade térmica das aluminas por dopantes a pureza química, tanto do material suporte quanto do precursor sintetizado, é muito importante, visto que o efeito de estabilidade das aluminas pode ser atingido pela adição de pequenas quantidades de material puro.

A constatação de que o método sol-gel utilizado nesses experimentos fornece material altamente puro foi realizado pela técnica de fluorescência de raios γ , na qual o alto grau de pureza é compatível com as aluminas comerciais. As fases de transição das aluminas puras foram submetidas aos tratamentos térmicos em 600, 800, 1000 e 1100°C e analisadas por difratometria de raios-X. A identificação das fases cristalinas foi realizada em consulta ao banco de dados do equipamento (JCPDS). Identificaram-se as fases da alumina (γ -, δ -, θ - e α -Al₂O₃) por intermédio das fichas: 10-0425, 46-1131, 35-0121 e 46-1212 respectivamente.

O efeito de inibição da sinterização da alumina como suporte estabilizado pela adição de 1, 2 e 5 mol% dos lantanídeos foi alcançado. Este efeito foi observado em temperatura de 1100°C pela adição de diferentes concentrações molares (2 e 5 mol%) dos lantanídeos, Ln=(La, Ce, Pr, Nd e Sm).

Segundo as análises de área superficial específica por BET e microscópio eletrônico de varredura (MEV) a estabilidade térmica da alumina como suporte foi fornecida pela adição de apenas 2 mol% dos lantanídeos. Os valores da área superficial analisados foram de: $94,8 \pm 0,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para a alumina modificada por La; $57,8 \pm 0,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para a alumina modificada por Ce; $68,6 \pm 0,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para a alumina modificada por Pr; $65,3 \pm 0,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para a alumina modificada por Nd e $63,3 \pm 0,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para a alumina modificada por Sm. Um declínio gradual na área superficial foi observado com o aumento no conteúdo dos lantanídeos (5 mol%).

Os valores da área superficial analisados foram de : $60,45 \pm 1,25 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para a alumina modificada por La; $25,59 \pm 0,07 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para a alumina modificada por Ce; $34,49 \pm 1,07 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para a alumina modificada por Pr; $32,47 \pm 0,08 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para a alumina modificada por Nd e $30,31 \pm 0,37 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para a alumina modificada por Sm. A análise por difratometria de raios-X detectou a formação de uma nova fase LnAlO_3 para as amostras dopadas por La, Pr, Nd e Sm, e para a amostra dopada por Ce detectou-se a presença de fase CeO_2 .

As amostras quando modificadas pela adição de cério e calcinadas em presença de ar em altas temperaturas (1100°C), uma segregação de CeO_2 é observada pela técnica de difratometria de raios-X em vez do composto Ce-Al-O. Acredita-se que o íon cério estabiliza termicamente as aluminas de transição por inserção das espécies Ce(III) nas vacâncias catiônicas da estrutura espinélica dessas aluminas, pela formação de uma fase superficial dispersa. Esta é destruída quando exposta a altas temperaturas por longo tempo, conduzindo à formação do óxido de cério, cério no estado de oxidação 4+, pois esse é termodinamicamente mais estável nessas condições.

Por outro lado, pela técnica de DRX observou-se que quanto maior o conteúdo do lantanídeo adicionado, menor é a área superficial específica do material. Isto é devido à formação de uma nova fase LnAlO_3 não somente na superfície, como é o caso das amostras modificadas pela adição de 2 mol% dos lantanídeos observadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), mas também no interior do suporte pela estabilização da fase δ -alumina.

Como os picos de LnAlO_3 só foram detectados para maiores teores de lantanídeos, os resultados sugerem que LnAlO_3 também está presente nas amostras modificadas por 2 mol% dos Ln, mas abaixo do limiar de detecção por difratometria de raios-X. Usou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para auxiliar na determinação desses resultados. A partir das micrografias ficou evidenciada a presença dos elementos dopantes sobre a superfície das aluminas (Ln-Al-O).

Deste modo observou-se que a estabilidade térmica das aluminas de transição foi alcançada pela nucleação da estrutura cúbica LnAlO_3 ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd e Sm}$) sobre a superfície do suporte da alumina. A transição estrutural para α -alumina é inibida por fortes interações superficiais envolvendo o composto perovisquita termicamente estável, LnAlO_3 e Al_2O_3 , evitando a sinterização da alumina para fase α .

Os estudos realizados nesta tese, síntese e caracterização de materiais visam contribuir para uma nova geração de catalisadores, mais baratos, por uma tecnologia de nossa competência.

4.2 – Perspectivas futuras

O interesse na obtenção de concentrados de terras raras individuais vem crescendo nos últimos anos. Em virtude do desenvolvimento tecnológico, as terras raras passaram a ganhar novos usos, a diversificação de suas aplicações fez com que aumentasse a sua demanda, bem como o interesse na obtenção das terras raras individuais, principalmente para a obtenção de produtos de alta tecnologia.

Verificou-se a grande potencialidade desses concentrados na área de catálise. Outras propriedades também podem ser exploradas, como por exemplo, o efeito sinérgico entre as terras raras e os metais nobres.

Pretende-se continuar o fracionamento do LCC (Low Cerium Carbonate) para obtenção de lantanídeos de alta pureza. Deve-se ainda prosseguir na preparação de alumina dopada para uso em catálise, especialmente na forma de microesferas, pois o IPEN domina esta tecnologia. Procurar-se a realização de ensaios catalíticos utilizando os catalisadores preparados nesta tese.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 . GITZEN, H.W., Alumina as a Ceramic Material. *Am.Ceram. Soc.*, Columbus, OH, 1970.
- 2 . DÖRRE, H.H.E., *Alumina*. New York, Tokyo : Springer Verlag Berlin, Heidelberg , 1984.
- 3 . BOND, G.C. *Heterogeneous Catalysis*, Principles and Applications, 2a. Ed., Oxford, 1981.
- 4 . CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. EDUSP, 1981.
- 5 . ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION. Hindin,S.G.; Detting,S.G. Rare earth containing catalyst composition, *US patent no.3993572*,Nov.23,1976.
- 6 . OLIN CORPORATION, Ford J.A., Butt, S.H. Catalyst for the diminution of automobile exhaust gases, *US patent no.3944504*, Mar 16,1976.
- 7 . FORD MOTOR COMPANY , Gandhi, H.S., Watkins, W.L.H. Construction, Method of Making and Method of using alumina, *US patent no.4906443*,Mar 6,1990.
- 8 . NISSAN MOTOR COMPANY,LIMITED, Sawamura, K. Method of impregnating spheres of activated alumina for use in catalyst support with cerium, *US patent no.4407735*,Oct.4,1983.
- 9 . KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENYUSCHO, Kimura,M.; Ozawa , M.,Isogai, A. Alumina catalyst supports, *US patent no.4722920*,Feb.2,1988.
- 10 . SAMSUNG Electro-Mechanics Co., Ltda, Pak, C.;Park, S. Catalyst for purifying automobile exhaust, *US patent no.5916839*, June 29, 1999.
- 11 . CHUAH G.K.; JAENICKE S.; T.H.XU. The effect of digestion on the surface area and porosity of alumina. *Microporous and Mesoporous Materials* v.37, p.345-353, 2000.

- 12 . PUTNA, E.S.; SHERECK B.; GORTE, R.J. Adsorption and reactivity of lanthana with CO. ***Applied Catalysis B : Environmental*** ,v.17, p.101-106, 1998.
- 13 . KASPAR J., FORNASIERO P. Nanostructured materials for advanced automotive de-pollution catalysts. ***Journal of Solid State Chemistry***, v.171,1.1-2,p.19-29, 2003.
- 14 . OZAWA M.; KIMURA M. ; ISOGAI, A. Thermal stability and characterization of gamma alumina modified with rare earths. ***Journal of the Less Common Metals***, v.162, p.297-308, 1990.
- 15 . CHURCH J. S.; NOEL W. CANT. Surface area stability and characterization of a novel sulfate based alumina modified by rare earth and alkaline earth ions. ***Applied Catalysis A : General***, v.107, p.267-276, 1994.
- 16 . KUMAR, K.N.P.; TRANTO J.; KUMAR J.; ENGELL J.E. Pore structure stability and phase transformation in pure and M-doped (M=La, Ce, Nd, Gd, Cu, Fe) alumina membranes and catalyst supports. ***Journal of Materials Science Letters***, v.15, p.266-270, 1996.
- 17 . ZHUXIAN YANG; XIAOYIN CHEN; GUOXIN NIU; YONG LIU; MIANYIN BIAN; A-DI HE. Comparison of effect of La-modification on the thermostabilities of alumina and alumina-supported Pd catalysts prepared from different alumina sources. ***Applied Catalysis B : Environmental*** , v.29, p.185-194, 2001.
- 18 . HONGMEI DING; DUAN WENG; XIAODONG WU. Effects of rare earth on the thermostability and surface area of auto catalyst washcoats. ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 311,p.26-29, 2000.
- 19 . GONZALEZ R.D., LOPEZ T., GOMEZ, R. Sol-gel preparation of supported metal catalyst. ***Catalysis Today***, v.35, p.293-317,1997.
- 20 . KILBOURN, B. T. The role of the lanthanides in applied catalysis. ***Journal of the Less-Common Metals***, v.126, p.101-106, 1986.
- 21 . ARMOR, J.N. Catalytic solutions to reduce pollutants. ***Catalysis Today***, v.38, p.163-167, 1997.
- 22 . BRILL, J.K.; FEDERGRÜN, L. e LOURENÇO, S.A. Obtenção de ítrio, európio e terras raras a partir da monazita. S.P.: Instituto de Energia Atômica, ***IEA-Publ.116***,1965.

- 23 . UMEDA, K. ; ABRÃO, A. Separação dos elementos lantanídeos individuais por associação das técnicas de precipitação fracionada com uréia e troca iônica. S.P: Instituto de Energia Atômica , **IEA- Publ.** 315,1975.
- 24 . QUEIROZ, C.A.S.; SOOD, S.P.;ABRÃO,A. Separação de cério e fracionamento das Terras Raras a partir dos cloretos mistos. In: Vicentini, G. E Zinner, L. B.; Coord., Química das TR: **Anais ACIESP**, p. 200-24, 1982.
- 25 . QUEIROZ, C.A.S.; ABRÃO, A . Obtenção de Nd e La de alta pureza a partir de uma mistura de cloretos de TR. In: Vicentini, G. E Zinner, L. B.;Coord., Química das TR: **Anais ACIESP**, p. 57-75,1984.
- 26 . QUEIROZ, C.A.S. **Terras Raras: fracionamento, purificação e controle analítico**. 1988. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 27 . QUEIROZ, C.A.S. **Terras Raras: obtenção de padrões espectroquímicos, estudo dos carbonatos e síntese dos peroxicarbonatos - uma nova serie de compostos**. 1996. Tese (Doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 28 . CONAMA. Resolução 7/93. Poluição de veículos. Limites de emissão de poluentes para veículos leves. Disponível em:
http://www.feema.rj.gov.br/limites_poluentes.html.
Acesso em : 12 abr. 2004.
- 29 . K.NIKOLAOU. Emissions reduction of high and low polluting new technology vehicles equipped with a CeO₂ catalytic system. **The Science of the Total Environmental**, v.235, p.71-76, 1999.
- 30 . MENON, P.G . Monolithic Honeycombs in Industrial Catalysis.**Kinetics and Catalysis**, v.39, n.5, p.670-681, 1998.
- 31 . FARRAUTO, J.R. ; HECK, R.M. Catalytic converters: state of art and perspectives . **Catalysis Today** , v.51, l.3-4, p.351-360, 1999.
- 32 . ARMOR, J.N. Catalytic removal of nitrogen oxides: where are the oportunities? **Catalysis Today**, v. 26, p.99-105, 1995.
- 33 . PERRY, R., SLATER, D.H. **Química e Poluição** 2^a.ed. São Paulo, Edusp, 1993.
- 34 . CORREA P. E. C., YUKIO, SACAMOTO ; ANAN M., Contribuições dos veículos na poluição atmosférica - **Saneamento Ambiental**, 24, 1991.

- 35 . SCHMAL, M., Catálise para um ar mais puro. *Revista de Química Industrial*, v.701, p.6-10, 1995.
- 36 . CHAMA C. I. Catálise: a experiência brasileira. *Revista de Química Industrial*, v.705, p.17-21, 1996.
- 37 . SCHMAL, M., A catálise no Brasil. *Ciência Hoje Suplemento*, v.16, p.9-10, 1991.
- 38 . VANNICE M.A.; ARDEN B. W. and X. ZHANG. The kinetics of NO_x decomposition and NO reduction by CH₄ over La₂O₃ and Sr/La₂O₃. *Journal of Catalysis*, v.159, p.119-126, 1996.
- 39 . BOTAS J. A., GUTIÉRREZ-ORTIZ M. A., GONZALEZ M. M., GONZALEZ-M. J. A., GONZALEZ-VELASCO. J. R. Kinetic considerations of three-way catalysis in automobile exhaust converts. *Applied Catalysis B : Environmental*, v.32, p.243-256, 2001.
- 40 . GONZALEZ-VELASCO. J. R., BOTAS J. A., GUTIÉRREZ-ORTIZ M. A., GONZALEZ M. M. Contribution of cerium/zirconium mixed oxides to the activity of a new generation of TWC. *Applied Catalysis B : Environmental*, v.22, p.167-178, 1999.
- 41 . GALLEI E., SCHWAB, E. Development of technical catalysts. *Catalysis Today*, v.51, l.3-4, p.535-546, 1999.
- 42 . PINNA, F. Supported metal catalysts preparation. *Catalysis Today*, v.41, l.1-3, p.129-137, 1998.
- 43 . LI FENGYI, LI XIANCAI ; LUO LEITAO. Studies of the surface behavior and catalytic properties of Pt-Ce gamma-Alumina. *Journal of the Less Common Metals*, v.144, p. 405-411 , 1989.
- 44 . MATYSHAK, V.A.; KHOMENKO, T.I.; BONDAREVA N.K.; PANCHISHNYI, V.I. ; KORCHAK V. N. Effect of Support Properties on the state of platinum in Pt/Al₂O₃ catalysts. *Kinetics and catalysis*, v.39, n.1, p.93-100, 1998.
- 45 . KILI, K.; LE NORMAND F. Modification of the catalytic properties of palladium by rare earth (La, Ce) addition. Catalytic activity and selectivity in hydrocarbon conversion. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v.140, p.267-285, 1999.
- 46 . BOGDANCHIKOVA, N.E.; FUENTES, S.; M. AVALOS-BORJA; M.H.FARÍAS; A. BORONIN; G. DIAZ. Structural properties of Pd catalysts supported on Al₂O₃-La₂O₃ prepared by sol-gel. *Applied Catalysis B : Environmental*, v.17, p.221-231, 1998.

- 47 . KALAKKAD, D.S.; DATYE, A.K; ROBOTA, H.J. - Pt-CeO₂ Contact and Its Effect on CO Hydrogenation Selectivity. *Journal of Catalysis* , v.148, p.729-736, 1984.
- 48 . TAGLIAFERRI, S.; KÖPPEL, R. A.; BAIKER, A. Influence of rhodium and ceria promotion of automotive palladium catalyst on its catalytic behaviour under steady-state and dynamic operation. *Applied Catalysis B : Environmental* , v.15, p.159-177,1998.
- 49 . GARY J.; LEANN W.; USCHI G.; SPARKS D. ; BURTRON H. D. Low-temperature water-gas shift : In Situ DRIFTS- Reaction study of a Pt/CeO₂ catalyst for cell reformer applications. *J.Phys.Chem B*, 2003.
- 50 . MASANORI, I. , TERUOKI, T., MASAHIRO K. ; KATSUHIKO W., Thermal stability of Pt particles of Pt/Al₂O₃ catalysts prepared using microemulsion and catalytic in NO-CO reaction *Catalysis Communications*, v.2, l.8, p.261-267,2001.
- 51 . GONZÁLEZ-VELASCO J. R., BOTAS J. A., GUTIÉRREZ-ORTIZ M. A., GONZALEZ M. M. Thermal aging of Pd/Pt/Rh automotive catalysts under a cycled oxidizing-reducing environment .*Catalysis Today*, v.59,p.395-402,2000.
- 52 . CANT N. W.;ANGOVE D.E.;CHAMBERS D.C. Nitrous oxide formation during the reaction of simulated exhaust streams over rhodium, platinum and palladium catalysts. *Applied Catalysis B : Environmental* , v.17, p.63-73,1998.
- 53 . BALAKRISHNAN, K. , GONZALEZ R.D., Preparation of Pt/Alumina catalysts by the sol-gel method. *Journal of Catalysis*, v.144, l.2, p.395-413, 1993.
- 54 . PISANU, A . M. , GIGOLA, E. NO decomposition and NO reduction by CO over Pd/ α -Al₂O₃. *Applied Catalysis B : Environmental* , v.20, l.3, p.179-189, 1999.
- 55 . CHIOU-HWANG L., YU-WEN C. Effect of additives on Pd/Al₂O₃ for CO and propylene oxidation at oxygen-deficient conditions. *Applied Catalysis B : Environmental*, v. 17, p.279-291, 1998.
- 56 . ANDERSON J. A. Infrared study of CO oxidation over Pt-Rh/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, v.142,p.153-165, 1993.
57. SAYMED, R. A. ; GONZALEZ, R. D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over Ir/SiO₂. An In situ infrared and kinetic study. *J.Phys.Chem.* , v.90, p.622-628, 1986.
- 58 . KISS, J. T. ;GONZALEZ , R. D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over Rh/SiO₂. An In situ infrared and kinetic study. *J.Phys.Chem.*,v.88,p.898-904,1984.
- 59 . KISS, J. T. ; GONZALEZ , R. D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over Ru/SiO₂. An In situ infrared and kinetic study. *J.Phys.Chem.*v.88, p.892-897,1984.

- 60 . NAWDALI M. ; BIANCHI D. The impact of the Ru precursor on the adsorption of CO on Ru/Al₂O₃: amount and reactivity of the adsorbed species. **Applied Catalysis A : General** , v.231, n.1-2, p.45-54,2002.
- 61 . LIN P.-Y.; SKOGLUNDH M.; LOWENDAHL L.; OTTERSTEDT J.-E.; L.DAHL; JANSSON K.; NYGREN M. Catalytic purification of car exhaust over cobalt- and copper-based metal oxides promoted with platinum and rhodium. **Applied Catalysis B : Environmental** , v.6 , p.237-254,1995.
- 62 . WANG J. B.; DE-HAO TSAI and TA-JEN HUANG. Synergistic catalysis of carbon monoxide oxidation over copper oxide supported on samaria-doped ceria. **Journal of Catalysis** , v.208, n.2, p.370-380, 2002.
- 63 . AVGOUROPOULOS G., IOANNIDES T. Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via urea-nitrate combustion method. **Applied Catalysis A : General**, v.244, l.1, p.155-167, 2003.
- 64 . DALLAGO R.M., PICININI C., MARTINEZ-ARIAS A . ; SORIA J., Caracterização de catalisadores Cu/CeO₂/Al₂O₃ por redução à temperatura programa e atividade para oxidação de CO. **Quim. Nova** ,v.24, n.1, 2001.
- 65 . GARCIA M. F., MARTINEZ-ARIAS A., IGLESIASJ. A; HUNGRIA ., A. B., ANDERSON J.A., CONESA J.C. ; SORIA J. Behavior of bimetallic Pd-Cr/Al₂O₃ and Pd-Cr/(Ce,Zr)Ox/ Al₂O₃ catalysts for CO and NO elimination. **Journal of Catalysis**,v.214, l.2, p.220-223, 2003.
- 66 . MORÁN-PINEDA M. ; CASTILLO S., LÓPEZ T., GÓMEZ R., BORBOA C., NOVARO O. Synthesis characterization and catalytic activity in the reduction of NO by CO on alumina-zirconia sol-gel derived mixed oxides. **Applied Catalysis B : Environmental**, v.21, l.2, p.79-88, 1999.
- 67 . GONZÁLEZ-VELASCO J. R., GUTIÉRREZ-ORTIZ M. A., JEAN-LOUIS M., BOTAS J. A., GONZÁLEZ M.M.P., BLANCHARD G. Effects of redox thermal treatments and feedstream composition on the activity of Ce/Zr mixed oxides for TWC applications. **Applied Catalysis B : Environmental**, v.25,p.19-29,2000.
- 68 . OZAWA M. Role of cerium-zirconium mixed oxides as catalysts for car pollution: A short review. **Journal of Alloys and Compounds**, v.275-277,p.886-890, 1998.
- 69 . ERCAN T., CUNEYTS TAS A. Low temperature chemical synthesis of lanthanum monoaluminate. **Journal American Ceramic Society** , v.80 ,n.1, p.133-141, 1997.
- 70 . CHUAH G.K., JAENICKE S., T.H.Xu, The effect of digestion on the surface area and porosity of alumina. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 37, p.345-353, 2000.

- 71 . OZAWA M., NISHIO Y. Thermal stabilization of gamma-alumina with modification of lanthanum through homogeneous precipitation. *Journal of Alloys and Compounds* , v.374, p.397-400, 2004.
- 72 . PHILIP G. HARRISON; CRAIG BALLEY , WAN AZELEE. Modified tin(IV) oxide (M/SnO₂ M=Cr,La,Pr,Nd,Sm,Gd) catalysts for the oxidation of carbon monoxide and propene. *Journal of Catalysis*, v.186, p.147-159,1999.
- 73 . OUDET, F., COURTINE, P. , VEJUX A., Thermal stabilization of transition alumina by structural coherence with LnAlO₃ (Ln= La, Pr, Nd). *Journal of Catalysis* , v.114, p.112-120,1988.
- 74 . OZAWA M.; KIMURA M.; ISOGAI A. Thermal stability and characterization of gamma Alumina modified with lanthanum or cerium. *Journal of Materials Science Letters*, v. 9, p.709-711, 1990.
- 75 . BÉGUIN B.; GARBOWAKI E. ; PRIMET M. Stabilization of alumina by addition of lanthanum. *Applied Catalysis*, v.75, p.119-132 , 1991.
- 76 . SCHAPER H.; DOESBURG E.B.M. , VAN REIGEN L.L.. The influence of lanthanum oxide on the thermal stability of gamma-alumina catalyst supports. *Applied Catalysis* , v.7, p.211-220,1983.
- 77 . BETTMAN M.;CHASE R.E.;OTTO K.; WEBER W.H. Dispersion studies on the system La₂O₃/gamma-alumina.*Journal of Catalysis*, v. 117, p.447-454, 1989.
- 78 . CHEN X.; LIU Y.; NIU G.; YANG Z.; BIAN M.; ADI HE. High temperature thermal stabilization of alumina modified by lanthanum species. *Applied Catalysis A : General* , v.205,p.159-172, 2001.
- 79 . HUANG S.J; WALTERS A. B.; VANNICE M.A. The adsorption and reaction of NO, CH₄ and O₂ on La₂O₃ and Sr-promoted La₂O₃. *Applied Catalysis B : Environmental*, v.17, p.183-193, 1998.
- 80 . QIWU Z.; FUMIO S. Mechanochemical synthesis of lanthanum aluminate by grinding lanthanum oxide with transition alumina. *Journal Am. Ceram. Soc.*, v.83,2,p. 439-441,2000.
- 81 . LIN Y.S.; VRIES K.J.; BURGGRAF A.J. Thermal stability and its improvement of the alumina membrane top-layers prepared by sol-gel methods. *Journal of Materials Science*, v.26, p.715-720, 1991.
- 82 . LAFARGA D.; LAFUENTE A.; MENÉNDEZ M.; SANTAMARÍA J. Thermal stability of γ -alumina / α -alumina mesoporous membranes. *Journal of Membrane Science* , v.147, p.173-185 , 1998.
- 83 . LOONG C.K.; RICHARDSON JR J.W.; OZAWA M. Structural phase transformation of rare-earth modified transition alumina to corundum. *Journal of Alloys and Compounds* , v.250, p.356-359, 1997.

- 84 . ADAK A.K., PRAMANIK P. Synthesis and characterization of lanthanum aluminate powder at relatively low temperature. **Materials Letters**, v. 30, p.269-273,1997.
- 85 . CANO E., GARCIA M.A.; VILLEGAS M.A. Surface characterization of cerium-doped silica coatings obtained by sol-gel. **Journal of Sol-Gel Science and Technology** , v.27, p.293-299, 2003.
- 86 . LECLOUX A. J., PIRARD J. P. High temperature catalysts through sol-gel synthesis. **Journal of Non crystalline Solid** , v. 225, 146-152, 1998.
- 87 . SANTOS W.R., ABRÃO A. Preparação de microesferas de alumina. Aplicação como trocador inorgânico. In: ASSOC. BRAS. QUIM., **Anais ABQ** Rio de Janeiro, v.31 (3/4): p.41-46, 1980.
- 88 . SPEDDING, F.H.; DAANE, A . H. (Eds) **The rare earths**. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1961.
- 89 . MOELLER, T. **The chemistry of the lanthanides**. New York, N.Y.: Pergamon 1975.
- 90 . LEE, J.D. **Química Inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgar Blucher, 1999.
- 91 . ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. Série: Tecnologia Mineral n. 66, CETEM/CNPq, 1994.
- 92 . VIEIRA, E.V.; LINS, F.F. **Concentração de minérios de terras raras**. Série: Tecnologia Mineral n. 73, CETEM, 1997.
- 93 . ZINNER, L.B. Produção e aplicação das terras raras. Um campo pouco explorado no Brasil. In: VI SIMPÓSIO ANUAL DA ACADEMIA DE CIÊNCIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO,1982, São Paulo, S.P. **Anais** São Paulo, S.P ACIESP,1982, Química das terras raras, v.1, p110-150, 1982.
- 94 . FIGUEIREDO FILHO, P.M.; TOREZAN, M.J. Terras raras. **Minérios**, set., p.80-82, 1988.
- 95 . MAESTRO P. Rare earths and color: Properties and industrial applications. **Journal of the Less-Common Metals**, v.111,p.43-48, 1985.
- 96 . YOLDJAN G. The use of rare earths in ceramics. **Journal of the Less-Common Metals** , v.111, p.17-22, 1985.
- 97 . CENTI G., CIAMBELLI P., PERATHONER, S. , RUSSO, P . Environmental catalysis: trends and outlook. **Catalysis Today** , v.75, p.3-15, 2002.
- 98 . ARMOR J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. **Applied Catalysis A : General** , v.176,I.2,p.159-176, 1999.

- 99 . SAUVION, G.N , DUCROS, P. Catalysis: A growing market for rare earths. *Journal of the Less-Common Metals* , v.111, p.23-25,1985.
- 100 . MAESTRO, P.; HUGUENIN, D. Industrial applications of rare earths: which way for the end of the century? *Journal of Alloys and Compounds*, v.225, p.520-528,1995.
- 101 . ROCHA, S. M. R.; QUEIROZ, C.A.S.; ABRÃO, A. Synthesis and characterization of lanthanum acetate for application as a catalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, v.344 , p.389-393, 2002.
- 102 . ROCHA, S. M. R.; QUEIROZ, C.A.S.; ABRÃO, A. Síntese de suporte catalítico termicamente estável à base de lantânio pelo emprego do método sol-gel. In: V ENCONTRO REGIONAL DE CATÁLISE (*VERCat*), Maringá, Dez.12-14, 2002.
- 103 . ROCHA, S. M. R.; ABRÃO, A.; QUEIROZ, C.A.S. Resurgence of an old test for identification of lanthanum. In : *Congress Rare Earths'2001*, Campos do Jordão, SP, 2001.
- 104 . VASCONCELLOS, M.E.; QUEIROZ, C.A.S.; ROCHA, S. M. R.; SENEDA, J.A.; PEDREIRA, W.R. ; SARKIS, J.E.S.; FORBICINI, C.A.L.G.O.; ABRÃO, A. Produção de lantânio de alta pureza para aplicação em P&D.*Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento*, v.4,n.3,parte2, 2002.
- 105 . QUEIROZ, C.A.S.; PEDREIRA, W.R. ; VASCONCELLOS, M.E.; ROCHA, S. M. R.; SENEDA, J.A.; SARKIS, J.E.S.; FORBICINI, C.A.L.G.O.; ABRÃO, A. Pure cerium dioxide preparation for use as spectrochemical standard. In Congresso: 23rd Rare Earth Research Conference (*23rd RERC*), USA, July 13-18, 2002.
- 106 . QUEIROZ, C.A.S.; MATOS, J. R.; VASCONCELLOS, M.E.; PEDREIRA, W.R. ; ROCHA, S. M. R.; SENEDA, J.A. ; ABRÃO, A. Synthesis and thermoanalytical characterization of samarium peroxycarbonate. *Journal of Alloys and Compounds*, v.374, p.401-404, 2004.
- 107 . ROCHA, S. M. R.; QUEIROZ, C.A.S.; VASCONCELLOS, M.E.; SENEDA, J.A.; PEDREIRA, W.R.; FORBICINI, C.A.L.G.O.; ABRÃO, A.- Produção experimental de acetato de lantânio em resina de troca iônica à base de estireno e divinilbenzeno. In : V Encontro Regional de Polímeros, (*VERPOL*) Out. 2004.
- 108 . QUEIROZ, C.A.S., ÁVILA, D.M., ABRÃO, A, MUCCILLO, E.N.S. Síntese e caracterização de precursores de cério de alta pureza. *Cerâmica* v.47, p.301, 2001.
- 109 . SANTOS, W.R. *Preparação de microesferas de alumina por processo hidrolítico. Aplicação como trocador inorgânico em cromatografia de coluna*, dissertação (Mestrado), Ipen,1981.

- 110 . RODRIGUES, J.A.J., ZACHARIAS, M.A.; ROCHA, S.M.R. ; AQUINO, A.R. ,
Preparação de microesferas de alumina pelo processo Sol-Gel. Relação entre o
teor dos reagentes e suas propriedades. *Eclética Química*, São Paulo, v.15,p.41-
50, 1990.
- 111 . RODRIGUES J.A.J.; ZACHARIAS, M. A.; AQUINO, A. R.; ROCHA, S.M.R.
Preparação de microesferas de alumina.In: XXX CONGRESSO BRASILEIRO DE
QUÍMICA, *AnaisABQ* , Rio de Janeiro, Out 1990.
- 112 . BRINKER, C.J.; SCHERER, G. W., *Sol-Gel science*, Academic Press, San
Diego, 1990.
- 113 . MURRELL, L.L.. Sols and mixtures of sols as precursors of unique oxides.
Catalysis Today , v.35, p.225-245, 1997.
- 114 . RODEGHIERO, E.D.,MOORE ,B.C.; WOLKENBERG B.S; WUTHENOW M.;
TSE O.K; GIANNELIS E.P. Sol-gel synthesis of ceramic matrix composites.
Materials Science and Engineering A , v.244, p.11-21,1998.
- 115 . OTHMEIR K. *Encyclopedia of chemical technology* , John Wiley & Sons:
New York, 4^a ed., v.2, p.252-267, 1992.
116. ULLMANN'S Encyclopedia – *Industrial inorganic chemicals and products*,
Willey – VHC: Weinhein, v.1, p.25-83, 1998.
- 117 . SARASWATI, G. V.N.R.; Rama Rao, G.V., *J. Mater Sci.*, v.22, p.259-262,
1987.
- 118 . DWIVEDI, M.I.F., BERTAN, C.A., *Mater. Sci. Lett.* , v.4, p.331-335, 1985.
- 119 . CALVIN H. BARTHOLOMEW, Mechanisms of catalyst deactivation.
Applied Catalysis A : General , v.212, p.17-60, 2001.
- 120 . ARAI H., MACHIDA M. Thermal stabilization of catalyst supports and their
application to high-temperature catalytic combustion. *Applied catalysis A:
General*, v. 138,p.161-176, 1996.
- 121 . MOLYCORP MANUAL. A lanthanide lanthology: Part I, A-L. Disponível em:
[http //www.molycorp.com/lanthologya-l/pdf](http://www.molycorp.com/lanthologya-l/pdf)
Acesso em: 5 Março 2001.
- 122 . VADURA R., KVAPIL J. Growth and lattice parameters of the lanthanide
carboxylates III. Hydrated neodymium acetates. *Mat. Res. Bull.*, v.8, p.813-
816,1973.

123 . PATIL K.C., CHANDRASHEKHAR G.V., GEORGE M.V., RAO,N.R. Infrared spectra and thermal decompositions of metal acetates and dicarboxylates. **Canadian Journal of Chemistry**, v.46,p.257-265 , 1968.

124 . KVAPIL J. , VADURA R. Growth and lattice parameters of the lanthanide carboxylatesII. Sesquihydrated lanthanide acetates. **Mat. Res. Bull.**, v.8,p.807-812,1973.

125 . KARRAGER D.G. Coordination of lanthanide acetates. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v.31,p.2815-2832,1969.

126 . EDWARDS D.A ., HAYWARD R.N. Transition metal acetates. **Canadian Journal of Chemistry**, v.46, p.3443-3446,1968.

127 . DEACON B.G; PHILIPS R.J. **Coord. Chem. Rev.**, v.33,p.227-230,1980.

128 . HUSSEIN G.A .M. Spectrothermal investigation of the decomposition course of lanthanum acetate hydrate. **Journal of Thermal Analysis**, v.42,p.1091-1102, 1994.