

INFLUÊNCIA DO LANTÂNIO COMO DOPANTE NA ESTABILIDADE TÉRMICA DE ALUMINAS

Rocha, S. M. R.⁽¹⁾, Queiroz, C. A. S.⁽¹⁾, Lobo, R. M.⁽¹⁾, Vasconcellos, M. E.⁽¹⁾,
Forbicini, C.A.L.G. de O.⁽¹⁾, Seneda, J.A.⁽¹⁾, Pedreira, W.R.⁽²⁾

Av. Prof. Lineu Prestes 2242, smrrocha@ipen.br

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP), 05508-900
São Paulo-SP, Brazil

² Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho
(FUNDACENTRO), 05409-002 São Paulo – SP, Brazil

RESUMO

O uso de terras raras como dopantes na preparação de suportes de catalisadores à base de alumina previne a sinterização da alumina, aumentando a vida do suporte. O fenômeno da sinterização se caracteriza por diminuição da atividade dos metais suportados. Deu-se ênfase aqui aos estudos de estabilidade térmica das aluminas pela adição de lantânio. A alumina foi preparada pelo processo sol-gel. A área superficial específica e o volume de poros das aluminas puras, sem adição de lantânio, assim como das aluminas dopadas com teores de 1 a 5 mol% de lantânio, calcinadas a 600, 1000 e 1100°C, foram determinados pela técnica de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Os valores percentuais dos constituintes das aluminas foram determinados por Fluorescência de raios-X (FRX) e as fases de transição por difração de raios-X (DRX). Observou-se que a presença do lantânio, como dopante, influencia positivamente a estabilidade térmica das aluminas de transição. O efeito de inibição da sinterização da alumina foi alcançado com sucesso. O óxido de lantânio diminui a taxa de sinterização da alumina pela formação de uma camada superficial de aluminato de lantânio.

Palavras chaves: catalisadores, aluminas, lantânio, aluminato de lantânio

INTRODUÇÃO

A estabilização térmica de aluminas em presença de dopantes 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^[1].

Os dopantes 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. 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 [2,3].

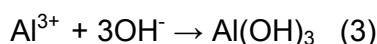
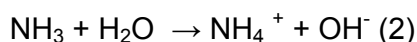
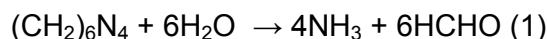
EXPERIMENTAL

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 [4]. 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 presente no interior das gotículas, precipitando o hidróxido de alumínio, que após tratamento térmico é transformado em alumina.

Obtenção das Aluminas

A amônia gerada pela decomposição térmica da hexametileno tetramina (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 [5]. 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.

Caracterização das Aluminas Puras e Dopadas

A área superficial específica e o volume de poros das aluminas puras, sem adição de lantânio, assim como das aluminas dopadas com teores de 1 a

5 mol% de lantânio, calcinadas a 600, 1000 e 1100°C, foram determinados pela técnica de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Os valores percentuais dos constituintes das aluminas foram determinados por Fluorescência de raios-X (FRX) e as fases de transição por difração de raios-X (DRX).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização das aluminas puras analisadas por (FRX) e a área superficial específica e volume de poros são apresentados nas tabelas 1 e 2.

A Influência do lantânio como dopante pela adição de 1,2,3,4 e 5 mol % de lantânio na estabilidade térmica da alumina variando-se a temperatura são apresentadas na tabela 3 e figura 1.

TABELA 1 - Valores percentuais dos constituintes das aluminas puras analisadas por Fluorescência de raios-X.

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

TABELA 2 – Variação da área superficial específica e volume de poros das aluminas puras pelo aumento da temperatura de calcinação.

Temperatura (° C)	Área Específica (m ² .g ⁻¹)	Volume Poros (cm ³ .g ⁻¹)
600	230,20± 0,80	0,386
800	154,00±0,40	0,350
1000	17,07±0,06	0,209
1100	4,14±0,04	0,009

TABELA 3 – Variação da área superficial específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) das aluminas modificadas pela adição de 1, 2 ,3 ,4 e 5 mol % de lantânio, submetidas ao aquecimento de 600°C , 1000°C e 1100°C .

Teor La_2O_3 (%mol)	Área Específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)		
	600°C	1000°C	1100°C
0	$230,20 \pm 0,80$	$17,07 \pm 0,06$	$4,14 \pm 0,04$
1,0	$261,00 \pm 0,90$	$78,60 \pm 0,20$	$4,88 \pm 0,02$
2,0	$327,20 \pm 2,80$	$177,40 \pm 0,30$	$94,80 \pm 0,30$
3,0	$294,10 \pm 0,20$	$169,60 \pm 0,39$	$85,97 \pm 0,32$
4,0	$270,40 \pm 0,15$	$165,30 \pm 0,44$	$75,07 \pm 0,30$
5,0	$252,00 \pm 0,60$	$157,80 \pm 0,30$	$60,45 \pm 0,32$

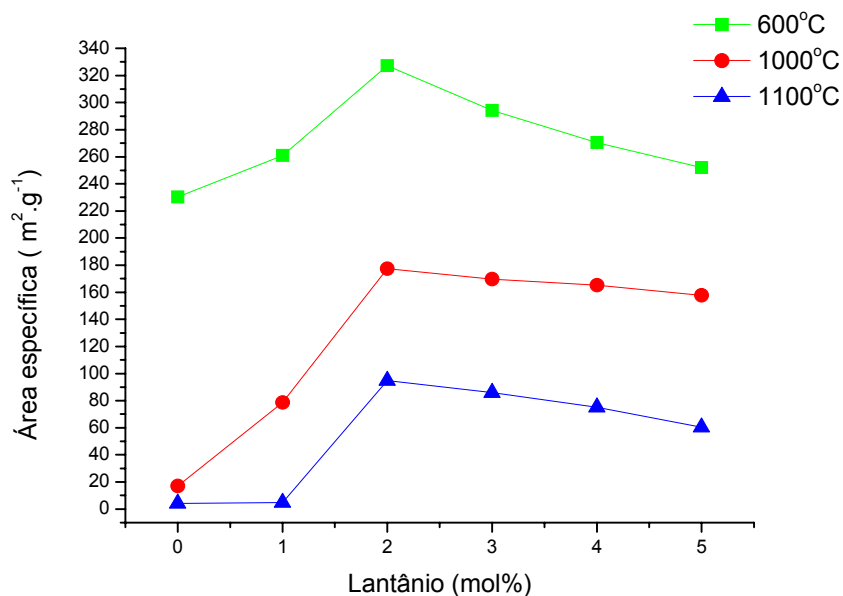


FIGURA 1 – Influência do lantânio (1-5 mol%) como dopante na estabilidade da alumina variando-se a temperatura.

CONCLUSÃO

O comportamento do lantânio^[6] como dopante em aluminas de transição foi estudado. 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.

A estabilidade térmica da alumina de transição é atingida pela nucleação da estrutura cúbica LnAlO_3 ($\text{Ln}=\text{La}$) 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. Evitando a sinterização da alumina para a fase α .

A presença do lantânio, como dopante, influencia positivamente a estabilidade térmica das aluminas de transição. O efeito de inibição da sinterização da alumina foi alcançado com sucesso. O óxido de lantânio diminui a taxa de sinterização da alumina pela formação de uma camada superficial de aluminato de lantânio.

REFERÊNCIAS

1. HOGMEI, D.; DUAN, W.; XIAODONG, W. 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.
2. 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.
3. CHEN, X.; LIU, Y.; NIU, G.; YANG, Z.; BIAN, M.; ADI, H. High temperature thermal stabilization of alumina modified by lanthanum species. **Applied Catalysis A: General** v.205, p.159-172, 2001.
4. 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.
5. ROCHA, S.M.R.; QUEIROZ, C.A. da S.; ABRÃO, A. Síntese de suporte catalítico termicamente estável à base de lantânio pelo emprego do método sol-gel. **V Encontro Regional de Catálise**, 2002, Maringá, p.48-53, 2003.
6. ERCAN, T.; CUNEYTS, T.A. Low temperature chemical synthesis of lanthanum monoaluminate. **Journal American Ceramic Society** v.80, n.1,p.133-141, 1997.

THE INFLUENCE OF LANTHANUM ON THE THERMAL STABILITY OF ALUMINAS

ABSTRACT

The use of rare earth as doping in the preparation of alumina-based catalysts prevents sintering of alumina, increasing the life of the stand. The phenomenon of sintering is characterized by decreasing the activity of the supported metals. It has given emphasis here for the aluminas's thermal stability studies by addition of lanthanum. The alumina was prepared by the sol-gel process. The specific surface area and pure aluminas's pores volume, without the addition of lanthanum, as well as the doped aluminas with levels of 1 to 5 mol% of lanthanum, calcined at 600, 1000 and 1100°C, were determined by Brunauer-Emmet - Teller (BET) technique. The aluminas's constituents percentages were determined by X-Ray Fluorescence (FRX) and the stages of transition by X-ray diffraction (XRD). It was observed that the presence of lanthanum, such as doping, had positively influence on the thermal stability of the transitional aluminas. The effect of aluminas's sintering inhibition was achieved successfully. The lanthanum oxide reduces the aluminas's sintering rate by forming a surface layer of lanthanum aluminate.

Key words: catalysts, aluminas, lanthanum, lanthanum aluminate