

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PRECURSORES À BASE DE LANTÂNIO PARA APLICAÇÃO EM CATALISADORES

Soraya Maria Rizzo da Rocha, Carlos Alberto da Silva Queiroz e Alcídio Abrão

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Av. Lineu Prestes 2.242
05508-900 Butantã, São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

A partir dos carbonatos mistos de terras raras empobrecidos em cério, separa-se o lantânio em sistema de colunas de troca iônica, preenchidas com resina catiônica forte. Obtém-se óxido de lantânio com pureza igual ou superior a 99,9% em uma única operação, por eluição com EDTA amoniacal. Acetato de lantânio é, então, sintetizado para obtenção do precursor catalítico com alta área específica. O uso de precursores à base de terras raras, como o acetato de lantânio, é de grande interesse no desenvolvimento de catalisadores. Os estudos nesta área apontam que a pureza do material inicialmente empregado fornece precursores com alta área específica, melhorando o desempenho de vários sistemas catalíticos.

Keywords: rare-earths, lanthanum acetate, precursors, catalysts.

I. INTRODUÇÃO

Lantânio e outras terras raras são empregados na fabricação de muitos materiais, especialmente na confecção de vidros, lasers, semicondutores, ligas metálicas, materiais cerâmicos e catalisadores. A utilização de terras raras [1,2] no craqueamento do petróleo e escapamento de automóveis vem sendo muito explorada. Seu emprego como promotor estrutural melhora a atividade catalítica e conseqüentemente o desempenho dos catalisadores utilizados para a purificação e redução simultânea dos gases liberados pelo escapamento dos automóveis, como monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos.

Neste trabalho descreve-se a separação do lantânio a partir dos carbonatos mistos de terras raras empobrecidos em cério. Purifica-se o lantânio em sistema de colunas de troca iônica, preenchidas com resina catiônica forte. Obtém-se óxido de lantânio com pureza igual ou superior a 99,9% em uma única operação, por eluição com ácido etilendiaminatetracético (EDTA).

O acetato de lantânio sintetizado em seguida apresenta uma alta área específica e pode ser aplicado sobre um suporte de alumina, conferindo maior estabilidade térmica quando da sua exposição em altas temperaturas. O uso de precursores à base de terras raras, como o acetato de lantânio, é de grande interesse no desenvolvimento de catalisadores. Os estudos nesta área apontam que a adição das terras raras propicia um efeito benéfico evitando a perda da estabilidade em vários sistemas catalíticos.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Tratamento da Fração do Carbonato de Terras Raras.

Dissolveu-se o carbonato de terras raras pobre em cério (LCC low cerium carbonate, uma fração produzida industrialmente no Brasil) em 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 [3], via oxalato e calcinação a óxido. A composição do carbonato (LCC) é apresentada a seguir na Tabela 1.

TABELA 1. Composição do Carbonato LCC

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

Separação de Cério a Partir de Nitratos de Terras Raras. Separou-se o cério na mistura dos nitratos de terras raras por precipitação controlada e simultânea com H₂O₂ e NH₃, sob agitação. Neste experimento usou-se solução de

nitratos de TR (TR_2O_3 100g.L⁻¹ 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 (NH_3) 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. No precipitado determinou-se o teor de cério e a taxa das outras terras raras arrastadas por coprecipitação.

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 de tempo que variaram de 2 a 4 horas de precipitação. Usou-se fluxo de NH_3 obtido pelo arraste de ar comprimido através de solução de NH_4OH 1mol.L⁻¹. Obtiveram-se frações de óxido com teores de 90-95 % em La_2O_3 , as quais foram depois dissolvidas em HCl 1:1 para a purificação final por cromatografia de troca iônica.

Purificação Final do Lantânio. A partir dos concentrados de La_2O_3 90-95 %, preparou-se a solução carga de cloreto de lantânio impuro com TR_2O_3 10g.L⁻¹, que foi percolada em um sistema de troca iônica com capacidade para até 500 gramas de TR_2O_3 . 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.

As condições de eluição e balanço de massa na obtenção do óxido de lantânio $\geq 99,9\%$ são apresentadas na TABELA 2. Na determinação das impurezas do óxido de lantânio obtido foram usadas as técnicas de plasma de argônio [4], análise por ativação com nêutrons térmicos [5,6] e espectrometria de massa com fonte de plasma de argônio [7,8].

Síntese do Acetato de Lantânio. O precursor catalítico acetato de lantânio foi preparado pela dissolução do óxido de lantânio de alta pureza (99,9%) em ácido acético concentrado, a quente, seguido pela cristalização do acetato, obtido por meio da evaporação em chapa de aquecimento. Os cristais passaram por posterior secagem a 95°C em estufa. A esta amostra chamou-se de número 1. Foram preparadas outras duas amostras do mesmo modo descrito acima. À amostra 2, logo após a cristalização do acetato na solução, adicionou-se por 3 vezes água deionizada até evaporação total da solução e cristalização. A amostra 3 sofreu o mesmo tratamento, sendo lavada finalmente com acetona. As amostras de acetato de lantânio assim obtidas foram submetidas às seguintes análises: Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IR) e Área Superficial Específica (BET).

Na Figura 1 estão mostradas as fases do processo de obtenção do acetato de lantânio.

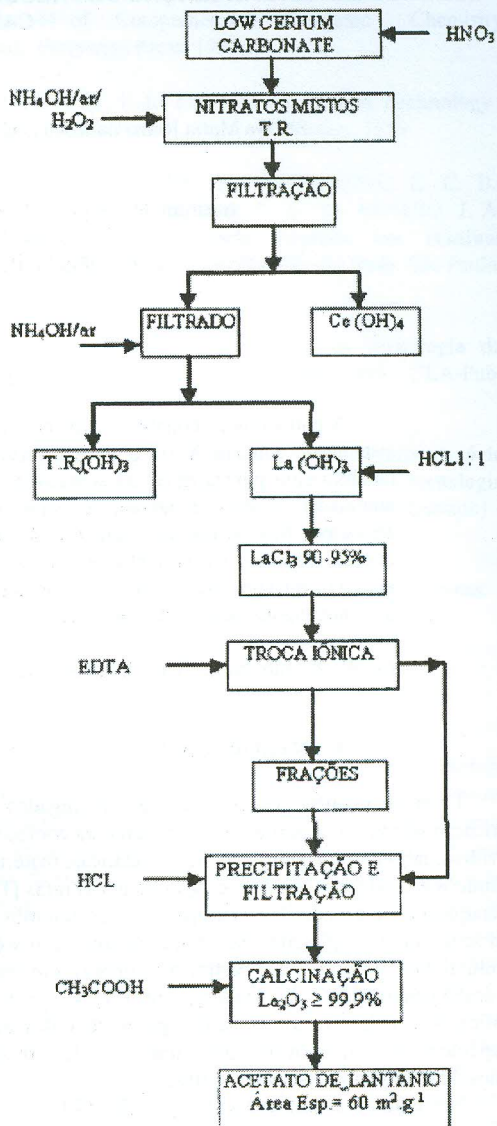


FIGURA 1 Principais Fases do Processo de Obtenção do Acetato de Lantânio.

III. RESULTADOS E CONCLUSÕES

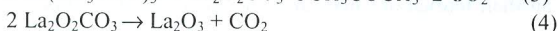
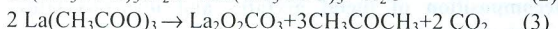
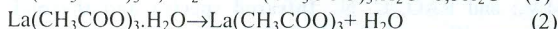
Determinação da Pureza e Caracterização Química. Na Tabela 2 apresentam-se os resultados de um experimento típico para obtenção do La_2O_3 puro. São mostradas as condições de eluição e o balanço de massa na purificação por troca iônica de 340 gramas de óxido de lantânio impuro (95% La_2O_3).

TABELA 2. Condições de Eluição e Balanço de Massa na Purificação por Troca Iônica. Eluente: EDTA Amoniacal, $0,01\text{mol.L}^{-1}$.

Fração nº	Volume EDTA (L)	Tempo eluição (h)	TR_2O_3 (g) acumulado	La_2O_3 (%) pureza
1	8	24	-	-
2	11	24	-	-
3	19	72	4,3	$\leq 95,0$
4	7,5	24	12,3	$\leq 95,0$
5	4,5	24	12,8	$\leq 95,0$
6	9	24	20,3	$\leq 95,0$
7	23	72	42,0	$\leq 95,0$
8	6	24	47,5	$\leq 95,0$
9	7	24	53,9	$\geq 99,9$
10	7	24	58,9	$\geq 99,9$
11	7,5	24	63,5	$\geq 99,9$
12	241	816	328,0	$\geq 99,9$

Caracterização Termogravimétrica (TGA) do Acetato de Lantânio. A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica bem adaptada ao estudo de sistemas gás-sólido, bastante utilizada na área da química do estado sólido para a caracterização das transformações de fase. O equipamento utilizado neste trabalho consiste de uma microbalança com registrador contínuo, um forno e um dispositivo de condicionamento gasoso da marca Shimadzu TGA-50H. As amostras foram analisadas sob atmosfera dinâmica de ar sintético com um fluxo de 50 ml/min e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e variação da temperatura desde a ambiente até 900°C .

As curvas termogravimétricas são apresentadas nas Figuras 2 e 3. Observou-se que a decomposição térmica das amostras de acetato de lantânio [9-11] ocorre em várias etapas:



As duas primeiras perdas de massa correspondem à liberação de 0,5 mol e 1 mol de água coordenada, conforme representadas pelas equações 1 e 2. A etapa de decomposição térmica entre 300 e 500°C está representada pela equação 3. A última etapa corresponde à liberação de CO_2 e a formação do óxido de lantânio (La_2O_3) representada pela equação 4.

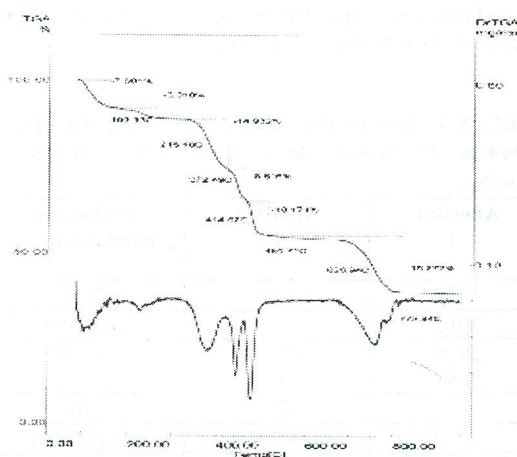


FIGURA 2. Curvas Termogravimétricas da Amostra 1 sob Atmosfera Dinâmica de Ar Sintético.

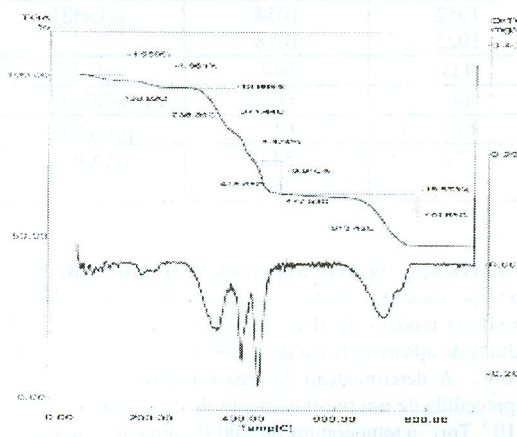


FIGURA 3. Curvas Termogravimétricas da Amostra 2 sob Atmosfera Dinâmica de Ar Sintético.

Caracterização por Infravermelho do Acetato de Lantânio (IR). A espectroscopia de infravermelho é uma técnica amplamente utilizada em catálise, e permite de maneira simples a obtenção de informações sobre a natureza do catalisador segundo interações entre adsorbato-adsorvente e intermediários reacionais. O equipamento utilizado neste trabalho consiste de um espectrofotometro da marca "Bomem", modelo MB-100. As amostras foram analisadas sob a forma de pastilhas contendo KBr e a faixa de frequência variando de 4000 a 200cm^{-1} . Na Tabela 3 estão listados os resultados segundo as bandas de atribuição dos espectros de absorção por infravermelho das amostras analisadas. O precursor catalítico, acetato de lantânio, apresenta várias possibilidades de coordenação [12]. Os estudos efetuados segundo Karkner, sugerem que o

desdobramento das bandas vs da carboxila é indicativo de diferentes modos de coordenação do grupo acetato, possibilitando o grupo acetato agir como ânion iônico, monodentado, bidentado e polimérico.

TABELA 3. Registro das Bandas de Adsorção, Para Duas Amostras de Acetato de Lantânio Sintetizado Neste Trabalho.

Amostra 1	Amostra 2	Atribuição bandas (cm ⁻¹)
3375	3319	v(O-H)
3012		vas(C-H)
2929	2926	vs(C-H)
2853	2853	
	1741	δOH
1566	1555	vas(COO-)
1432	1450	vs(COO-)
	1404	δas(CH ₃)
1344	1336	δs(CH ₃)
	1352	
	1107	
1052	1054	ρ(CH ₃)
1022	1018	
944	944	v(C-C)
665	668	δ(COO-)
615	613	ρ(COO-)
472	542	π(COO-)
	462	

Caracterização da Área Superficial Específica (BET). A área específica dos acetatos sintetizados foi determinada segundo o modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET). As medidas de adsorção física de nitrogênio foram realizadas a -196°C. A determinação da área específica das amostras foi precedida de um pré-tratamento de dessorção sob vácuo de 10⁻¹ Torr, à temperatura de 200°C, durante 2 horas. A medida de área superficial específica foi de 60 m².g⁻¹, valor relativamente alto, indicando tratar-se de um bom precursor, quando adicionado sobre um suporte e submetido a altas temperaturas.

AGRADECIMENTOS

Ao técnico químico Divino M. M. do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA/IPEN) pela colaboração e à FAPESP processo (99/04929-5).

REFERÊNCIAS

- [1] TROVARELLI, A., **Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials**, Catalysis Reviews: Science and Engineering, vol.38, 1-4, p.439-509, 1996.
- [2] HARRISSON, P.G., BAILEY, C., and AZELEE, W., **Modified Tin (IV) Oxide (M/SnO₂ M=Cr, La, Pr, Nd, Sm, Gd) Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide and Propane**, Journal of Catalysis, vol.186, p.147-159, 1999.
- [3] QUEIROZ, C.A.S. e ABRÃO, A., **Alguns aspectos do controle analítico aplicado ao processo de separação das terras raras**. In: Vicentini, G. e Zinner, L.B., Coord, Química dos lantanídeos e actinídeos. Anais do XV Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, p.157-189, 1989.
- [4] REINO, L.C.P. e LORDELLO, A. R., **Determinação de elementos lantanídicos em óxidos puros de lantânio, de samário e de gadolínio por espectrometria de emissão com plasma**, publicação IPEN-317, 1990.
- [5] SAIKI, M. e LELLIS, L.O., **Aplicação do método de análise por ativação à determinação de impurezas em óxidos de terras raras produzidos no IPEN-CNEN/SP**, publicação IPEN-173, 1988.
- [6] QUEIROZ, C.A.S., FIGUEIREDO, A. M. e ABRÃO, A., **Obtenção de óxidos de lantânio e neodímio para uso como padrões espectroquímicos**. In: VICENTINI, G. E ZINNER, L.B., Química dos lantanídeos e actinídeos. Anais do XVIII Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, 1994.
- [7] SARKIS, J.E.S., **Relatório de atividades de estágio no "National Environmental Reserch Concl. Royal Holloway and Bedford College University of London**, 1994, Processo n°.000460568/93, IPEN/CNEN/SP.
- [8] PEDREIRA FILHO, W. R., SARKIS, J.E.S., TOMIYOSHI, I. A.; RODRIGUES, C.; QUEIROZ, C.A.S. and ABRÃO, A., **Determination of rare earth impurities in lanthanum oxide by resolution inductively coupled plasma mass spectrometry high efficiency liquid chromatography (HPLC/HR-ICP/MS)**, Journal of Alloys and Compounds, aprovado para publicação.
- [9] PATIL, K.C., CHANDRASHEKHAR, G.V., GEORGE M.V.; and RAO, C. N., **Infrared spectra and thermal decomposition of metal acetates and dicarboxylates**, Canadian Journal of Chemistry, vol. 46, p.257-265, 1968.
- [10] EDWARDS D.A., HAYWARD, R.N., **Transition metal acetates**, Canadian Journal of Chemistry, vol. 46, p.3443-3446, 1968.
- [11] HUSSEIN, G.A.M., **Spectrothermal Investigation of the Decomposition Course of Lanthanum Acetate Hydrate**, Journal of Thermal Analysis, vol. 42, p.1091-1102, 1994.

[12] KARRAKER, D.G., **Coordination of Lanthanide Acetate.**, Journal Inorganic Nuclear Chemistry, vol. 33, p. 2815-2832,1969.

ABSTRACT

The use of precursors based upon the rare earths has considerable interest for the manufacture of catalysts. Starting with a rare earths fraction depleted in cerium (a low cerium carbonate, LCC) produced locally by the industrial processing of monazite sand as raw material, a very pure concentrate of lanthanum was prepared. The rare earth chloride solution was loaded into a strong cationic ion exchange resin and next elution was made using ammonium salt of EDTA. No barrier ion was used. The lanthanum fraction was separated from EDTA and then precipitated as oxalate and fired to lanthanum oxide. This oxide was dissolved with acetic acid and the solution evaporated to crystallize the pure lanthanum acetate.