



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE CÉRIO COM ALTA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

NELMA ELISA FARIAS KUNRATH ALBANEZ

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear.

Orientador:
Dr. José Carlos Bressiani

São Paulo
1996

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE CÉRIO COM ALTA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

Nelma Elisa Farias Kunrath Albanez

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de Mestre
em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear
Básica

Orientador: Dr. José Carlos Bressiani



São Paulo

1996

**Aos meus pais,
pela formação.
Ao meu marido,
pelo apoio.
Aos meus filhos,
pela compreensão.**

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq/RHAE) pelo apoio financeiro durante parte do trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, à Diretoria de Materiais Nucleares e Coordenadoria de Engenharia e Ciência dos Materiais pela oportunidade de pesquisa e pelas facilidades sem as quais este trabalho não teria sido realizado.

Ao Dr. José Carlos Bressiani pela orientação e incentivo durante a execução deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), em nome do Dr. Jorge Tenório, pelo empréstimo do equipamento AREAMETER.

Aos Drs. Ana Helena Bressiani, Luis Filipe C. P. de Lima e aos MSc. Júlia S. M. Nobre e Afonso Aquino, pelas proveitosas discussões no decorrer do trabalho.

Aos Drs. Célio Xavier, Elisabete Pessini, às MSc. Chieko Yamagata, Eneida Guilherme e Stela Fernandes pela colaboração na redação final da dissertação.

Aos Drs. José O. A. Paschoal e Rubens N. de Faria Jr. por permitirem a utilização do Laboratório de Insumos.

Às técnicas Rosa M. R. Pasotti e Solange da Silva pela colaboração durante os estudos realizados por adsorção gasosa.

Aos amigos Armando Padial, Elisabete dos Santos, Fredner Leitão, Léa Sarita Montagna, Luís Galego, Luís Genova, Marlene Marcelino, Míriam Abreu, Marco Yamaue, Sandra Cunha, Olandir Correa e Ricardo Leal, pela colaboração e incentivo no decorrer do trabalho.

À todos que direta e indiretamente colaboraram para a execução deste trabalho.

OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE CÉRIO COM ALTA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

Nelma Elisa Farias Kunrath Albanez

RESUMO

As principais características para que o óxido de cério (CeO_2) possa ser utilizado em catalisadores de purificação de gases de exaustão, são: alta área superficial específica e estabilidade térmica, mais precisamente, área superficial específica em torno de $30\text{m}^2/\text{g}$ após calcinação a 800°C . Neste trabalho, os processos estudados para a obtenção do CeO_2 com as características acima foram; tratamento térmico, tratamento ácido e precipitação. O tratamento ácido consistiu na lixiviação do material de partida com ácido nítrico. O material de partida foi o hidróxido de cério (90%) proveniente da Nuclemon. As variáveis estudadas foram teor de umidade da matéria-prima, concentração do ácido nítrico e área superficial específica do material de partida. As áreas superficiais específicas foram determinadas por adsorção gasosa (método BET). Os produtos finais foram caracterizados por difração de raios X, fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura e cromatografia gasosa. Entre os métodos de obtenção estudados, o que se mostrou mais eficiente para a obtenção do CeO_2 com alta área superficial específica foi o tratamento ácido. Por este processo conseguiu-se obter pós com área superficial específica maior que $40\text{m}^2/\text{g}$, após tratamento à temperatura de 800°C por duas horas.

OBTENTION OF CERIUM OXIDE WITH HIGH SPECIFIC SURFACE AREA

Nelma Elisa Farias kunrath Albanez

ABSTRACT

The main characteristics required to CeO₂ (cerium oxide) be used in catalysts for purification of exhaust gases are: high specific surface area and thermal stability, more precisely, specific surface about circa 30 m²/g after calcination at 800°C. In this work, the studied processes, for obtain CeO₂ with the above characteristics, were : thermal treatment, acid treatment and precipitation. The acid treatment consisted in the leaching of the starting material with nitric acid. The starting material was cerium hydroxide (90%) originally from Nuclemon. The studied variables were the humidity content of the raw material, nitric acid concentration and specific surface area of the starting material. The specific surface areas were determined by gaseous adsorption (BET method). The final products were characterized by X - ray diffraction, X - ray fluorescence, scanning electron microscopy and gaseous chromatography. Among the obtation methods studied, one that showed more efficient for CeO₂ obtation with high specific surface area was acid treatment. By this process, it was possible to et powder with specific surface area larger than 40 m²/g, after treatment at temperature of 800°C for two hours.

SUMÁRIO

I - INTRODUÇÃO	1
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
II.1 - Terras-Raras	3
II.1.1 - Propriedades químicas e físicas das terras-raras	3
II.2 - Área Superficial Específica	26
II.3 - Catalisadores	28
III - MATERIAIS E MÉTODOS	33
III.1 - Materiais de Partida e Reagentes	33
III.2 - Métodos de Caracterização	33
III.2.1 - Área superficial específica por adsorção gasosa	33
III.2.2 - Espectrometria de fluorescência de raios X	37
III.2.3 - Cromatografia gasosa	37
III.2.4 - Iodometria	37
III.2.5 - Análise termogravimétrica	38
III.2.6 - Espectrografia de emissão óptica	38
III.2.7 - Difractometria de raios X	38
III.2.8 - Microscopia eletrônica de varredura - MEV	38
III.3 - Obtenção do CeO₂	39
III.3.1 - Tratamento Térmico	40
III.3.2 - Precipitação	41
III.3.3 - Tratamento Ácido	42
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
IV.1 - Matéria-Prima	47
IV.1.1 - Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)	47
IV.1.2 - Cromatografia gasosa	48
IV.1.3 - Iodometria	48
IV.1.4 - Análise termogravimétrica	48
IV.1.5 - Espectrografia de emissão óptica	49
IV.1.6 - Difractometria de raios X (DRX)	49

IV.1.6 - Difractometria de raios X (DRX)	49
IV.2 - Óxido de Cério Obtido pelo Tratamento Térmico da Matéria-Prima	51
IV.2.1 - Variação da área superficial específica do óxido de cério	51
IV.3 - Óxido de Cério Obtido por Precipitação do Hidróxido de cério a partir da Solução de Nitrato de Cério com Uréia	54
IV.3.1 - Variação da área superficial específica	54
IV.4 - Caracterização do CeO₂ Obtido pelo Tratamento Ácido do Hidróxido de Cério	56
IV.4.1 - Variação da área superficial específica (ASE), do CeO ₂ , em função do teor de umidade da matéria-prima	56
IV.4.2 - Análise química dos pós de CeO ₂ obtidos pelo tratamento ácido	70
IV.4.3 - Determinação da fase dos pós de CeO ₂ por difratometria de raios X (DRX)	72
IV.4.4 - Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	73
IV.5 - Considerações Gerais	76
V - CONCLUSÕES	80
VI - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	81
VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Representação esquemática da configuração eletrônica dos lantanídeos	21
Figura 2	Desenho esquemático do equipamento area meter II	35
Figura 3	Nomograma utilizado para o cálculo do fator A	36
Figura 4	Fluxograma referente aos métodos de obtenção de CeO_2	39
Figura 5	Fluxograma referente ao tratamento térmico do hidróxido de cério	40
Figura 6	Fluxograma referente a obtenção do CeO_2 por precipitação do hidróxido de cério a partir da solução de nitrato de cério com uréia	41
Figura 7	Fluxograma referente ao tratamento do hidróxido de cério com ácido nítrico	44
Figura 8	Fluxograma referente ao tratamento do hidróxido de cério com peróxido de hidrogênio e ácido nítrico	45
Figura 9	Termograma do $CeO_2 \cdot nH_2O$, atm. ar, fluxo de 100ml/min.; 30 - 900°C; 5°C/min	48
Figura 10	Difratogramas de raios X ($CuK\alpha$) da matéria-prima: a) $CeO_2 \cdot nH_2O$; b) $CeO_2 \cdot nH_2O$ - 500°C/2h)	50
Figura 11	Área superficial específica do óxido de cério, obtido por tratamento térmico de seu hidróxido, em função da temperatura de calcinação	53
Figura 12	Área superficial em função da temperatura de calcinação dos pós de CeO_2 obtidos por precipitação do hidróxido de cério a partir da solução de nitrato de cério com uréia	55
Figura 13	Área superficial em função da temperatura de calcinação dos pós de CeO_2 obtidos pelo tratamento da matéria-prima com ácido nítrico 8M e repolpado com água destilada:	59

Figura 14	Área superficial específica em função da temperatura de calcinação dos pós de CeO_2 obtidos pelo tratamento da matéria-prima com ácido nítrico 1M, peróxido de hidrogênio e repolpamento com água destilada	62
Figura 15	ASE em função da temperatura de calcinação dos pós de CeO_2 obtidos pelo tratamento da matéria-prima com HNO_3 16M, e repolpadas com água destilada	66
Figura 16	ASE em função da temperatura de calcinação dos pós de CeO_2 obtidos pelo tratamento da matéria-prima isenta de água com HNO_3 16M	69
Figura 17	Difratogramas de raios X ($\text{CrK}\alpha$) referente as amostras: a) NDC-H/800; b) NDC-H/NCC/800 e, c) NCC/800	72
Figura 18	Micrografias eletrônicas (MEV) da amostra NCC-A/500 (óxido e HNO_3 16M, ASE de $70\text{m}^2/\text{g}$)	73
Figura 19	Micrografias eletrônicas (MEV) da amostra NCC-A/800 (óxido e HNO_3 16M, ASE de $20\text{m}^2/\text{g}$)	74
Figura 20	Micrografias eletrônicas (MEV) da amostras NDC-A/800 (óxido e HNO_3 8M, ASE de $20\text{m}^2/\text{g}$)	74
Figura 21	Micrografias eletrônicas (MEV) da amostra NDC-H/NCC/800 (óxido, H_2O_2 e HNO_3 1M e 16M, ASE de $42\text{m}^2/\text{g}$)	75
Figura 22	Micrografias eletrônicas (MEV) da amostra NCC/800 (óxido, e HNO_3 16M, ASE de $42\text{m}^2/\text{g}$)	75

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I	Elementos que compõem o grupo de terras-raras, números atômicos (P.A.), seus óxidos, pesos moleculares (P.M.) e raios iônicos	6
Tabela II	Principais minerais que contém os elementos de TR	12
Tabela III	Abundância de alguns elementos na crosta terrestre	13
Tabela IV	Composição média dos minerais; monazita, bastnasita e xenotima encontradas no Brasil.	14
Tabela V	Composição típica do mischmetal	16
Tabela VI	Propriedades físicas dos elementos do grupo de Lantanídeos	25
Tabela VII	Nomenclatura das amostras e resumo dos experimentos referentes ao tratamento da matéria-prima com ácido nítrico (HNO ₃) diluído (8M e 1M) e concentrado (16M)	43
Tabela VIII	Resultado da análise por FRX dos elementos de terras-raras leves presentes na matéria-prima	47
Tabela IX	Resultado da análise de espectrografia de emissão óptica impurezas presentes na matéria-prima	49
Tabela X	Área superficial específica do óxido de cério obtido pelo tratamento térmico da matéria-prima, a várias temperaturas	52
Tabela XI	Área superficial específica do óxido de cério, obtido pelo tratamento térmico do hidróxido de cério previamente desaglomerado	52
Tabela XII	Área superficial específica do CeO ₂ obtido por precipitação do hidróxido de cério a partir da solução de nitrato de cério com uréia	54
Tabela XIII	Área superficial específica do CeO ₂ obtido pelo tratamento ácido do hidróxido de cério (MP 70% H ₂ O) - série ND-A	57

Tabela XIV	Área superficial específica do CeO ₂ obtido pelo tratamento ácido do hidróxido de cério (30% de H ₂ O) - série NDS-A	57
Tabela XV	Área superficial específica do CeO ₂ obtido pelo tratamento do óxido de cério - série NDC-A	58
Tabela XVI	Área superficial específica do CeO ₂ obtido pelo tratamento do hidróxido de cério (30% de H ₂ O) série NDS-H	60
Tabela XVII	Área superficial específica do CeO ₂ obtido pelo tratamento ácido do óxido de cério - série NDC-H	61
Tabela XVIII	Área superficial específica do CeO ₂ obtido pelo tratamento ácido do hidróxido de cério (70% de H ₂ O) - série NC-A	64
Tabela XIX	Área superficial específica do CeO ₂ obtido pelo tratamento ácido do hidróxido de cério (30% de H ₂ O) - série NCS-A	64
Tabela XX	Área superficial específica do CeO ₂ obtido pelo tratamento ácido do óxido de cério - série NCC-A	65
Tabela XXI	Área superficial específica do CeO ₂ obtido pelo tratamento ácido do óxido de cério - série BNCC-A	67
Tabela XXII	Área superficial específica do CeO ₂ obtido pelo tratamento do óxido de cério com ácido nítrico 16M, sem repolpamento	68
TABELA XXIII	Resultados das análises por FRX, técnica EDXRF	70
Tabela XXIV	Resultados das análises FRX, técnica WDXRF	71
Tabela XXV	Teor de nitrogênio analisado por cromatografia gasosa	71
Tabela XXVI	Área superficial específica do CeO ₂ obtido por precipitação do nitrato de cério com uréia	73

I - INTRODUÇÃO

O interesse pela preservação do meio-ambiente se reflete principalmente no controle da poluição atmosférica. Assim a indústria automobilística está tomando providências para minimizar os efeitos tóxicos causados pelos gases liberados após a queima do combustível. As principais medidas são, um melhor desempenho no consumo do mesmo, o que significa combustão mais próxima da completa, e a utilização de um dispositivo que seja capaz de diminuir a liberação de gases nocivos ao homem e ao ecossistema. Este dispositivo consiste nos catalisadores de gases de exaustão. Atualmente, os catalisadores empregados nos sistemas de combustão interna são os que promovem a oxidação e a redução destes gases. Esses catalisadores são do tipo três-vias porque removem, simultaneamente, três tipos de impurezas liberadas durante a combustão da gasolina, que são, os hidrocarbonetos (C_nH_n), o monóxido de carbono (CO) e os óxidos de nitrogênio (NO_x).

Existe uma variedade de composição e de processo de fabricação destes dispositivos, os quais formam um sistema multi-funcional complexo. Porém, de uma forma geral eles podem ser descritos como sendo constituídos por três partes, a saber: suporte físico, catalisador propriamente dito (metais nobres), promotor(es). O suporte físico, normalmente, é constituído por um corpo monolítico cerâmico ou metálico. Os metais utilizados como catalisadores são, a platina (Pt) e o paládio (Pd), que promovem a oxidação do CO e dos C_nH_n e pelo ródio (Rh), cuja função é a redução dos NO_x . Entre os compostos que atuam como promotores, *o óxido de cério* (CeO_2) é o mais utilizado.

O benefício da presença do CeO_2 já foi bem comprovado, porém sua função exata ainda está em discussão. A tese mais aceita é que o alto poder de oxidação/redução permite que este óxido atue como "Regulador de Oxigênio" mantendo o sistema com a quantidade necessária de oxigênio para que ocorra a oxidação ou a redução.

Na incorporação do CeO_2 no catalisador a relação CeO_2 /catalisador varia de acordo com a especificação deste dispositivo. Independente disto, para que a presença do CeO_2 seja efetiva é necessário que este apresente alta área superficial específica. A importância deste requisito está baseada no fato de que a catálise depende essencialmente da área ativa disponível.

A área superficial específica requerida, neste caso, é superior a $30\text{m}^2/\text{g}$ após tratamento térmico a 800°C , por pelo menos 2 horas, pois é a temperatura utilizada no processo de fabricação dos catalisadores. O CeO_2 obtido pelas vias convencionais, como precipitação, apresentam área superficial específica muito baixa, daí a opção de se testar uma rota diferente. Para isto utilizou-se uma técnica, aqui denominada por tratamento ácido, a qual consiste no tratamento do hidróxido de cério com ácido nítrico, e posterior tratamento térmico para obtenção do óxido de cério. A área superficial específica do pó, assim obtido, foi medida pela técnica de adsorção de gases, método BET. Os resultados mostraram que esta rota é bastante promissora.

Conforme o exposto anteriormente, este trabalho tem por objetivo a obtenção do óxido de cério (CeO_2) com alta área superficial específica e boa estabilidade térmica para ser utilizado no catalisador tipo três-vias.

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O enfoque deste trabalho envolve as terras-raras, em particular o elemento cério, na forma de óxido (CeO_2) cujas características devem ser adequadas para este ser utilizado nos catalisadores de purificação dos gases de exaustão dos veículos automotivos. Por isto será feita uma breve revisão sobre a família de elementos conhecida como *terras-raras* (TR).

II.1 - Terras-Raras

Conforme recomendação feita pela Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) o termo **TERRAS-RARAS** é utilizado para designar o lantânio, os lantanídeos, o escândio e o ítrio. Os dois últimos elementos são classificados junto com os lantanídeos, em função das semelhanças nas propriedades químicas destes e também porque normalmente ocorrem nos mesmos minerais que os elementos deste grupo ^{1 a 14}. A tabela I relaciona todos estes elementos, seus números e pesos atômicos, seus óxidos e respectivos pesos moleculares e raios iônicos.

Pode-se afirmar que a expressão terras-raras é inadequada, pois os elementos que compõem este grupo não são terrosos, nem raros. A razão desta denominação é histórica. A descoberta destes elementos ocorreu em minerais que, na época, eram considerados raros e, também porque estavam na forma de óxidos, os quais eram denominados por *terra* ^{1,3,4,7,11,12}.

Segundo a IUPAC o termo **lantanídeos (Ln)** serve para designar os quatorze elementos que seguem o lantânio (La) na tabela periódica e nos quais os quatorze elétrons 4f são sucessivamente adicionados à configuração do lantânio. Por este motivo é que Jean Perrin denominou-os de *falsos isótopos do lantânio, ou lantanídeos*. O termo **série do Lantânio**, serve para designar o elemento lantânio junto com os lantanídeos. Porém, o que se observa na prática é o emprego do termo **lantanídeos** para os quinze elementos entre o lantânio e o lutécio, números atômicos entre 57 e 71. Estes elementos ocupam apenas um lugar no 6° período do grupo IIIB da tabela periódica ^{1,2,13,14,15}.

O escândio (Sc, Z=27), está localizado no 4° período do grupo IIIB, apresenta raio iônico menor que o lutécio (0,81 e 0,88Å, respectivamente) ^{1 e 7,14}.

O ítrio (Y, Z=39), está localizado no 5° período do grupo IIIB, apresenta raio iônico próximo ao do elemento érbio (0,88 e 0,881 Å, respectivamente). Apesar de ser mais leve que muitos lantanídeos ocorre, normalmente associado aos elementos considerados mais pesados da série, que são os elementos entre o térbio e o lutécio, de números atômicos entre 65 e 71 ^{1 e 7, 11,14}.

A família das terras-raras divide-se em dois sub-grupos, que são, terras-raras leves ou céricas e terras-raras pesadas ou ítricas. Os termos leves e pesadas estão relacionados com os pesos atômicos dos elementos e os termos céricas ou ítricas com a ocorrência destes na natureza.

O sub-grupo terras-raras leves ou céricas é composto pelos elementos de número atômico (Z) entre 57 e 64 - lantânio a gadolínio, que são os mais leves entre os lantanídeos. Estes ocorrem associados nos minerais onde a predominância é do elemento cério. O sub-grupo de terras-raras pesadas ou ítricas é composto pelo escândio, Z= 21; ítrio, Z= 39 e pelos lantanídeos de Z entre 65 e 71 - térbio a lutécio, que são considerados pesados. Estes ocorrem associados nos minerais onde a predominância é do elemento ítrio, apesar deste não ser "pesado". Existe uma outra divisão que considera além dos sub-grupos leves e pesadas, também as terras-raras médias. Este sub-grupo seria composto pelos elementos entre samário e gadolínio, Z entre 62 e 64.

A história das Terras-Raras começou em 1750 quando Gronsted descobriu um novo mineral, o qual foi denominado por Tungstéine. Em 1780 Bergman e em 1784 Elhvar, analisaram este mineral e descobriram que ele não continha tungstênio. Eles o identificaram entre a cal e o silicato de ferro e de cálcio. Em 1803, uma nova análise de Klaproth mostrou que o mineral de Gronsted continha um novo elemento, a qual eles denominaram de Ochroïte. Nesta mesma época este mesmo mineral foi examinado pelos pesquisadores Berzelius e Hisinger, que isolaram o mesmo elemento analisado por Klaproth. Eles denominaram aquele mineral, por cérite ou cérine e o novo elemento por céria, em referência ao asteróide céres, descoberto dois anos antes. Foi descoberto, posteriormente, que na realidade o “novo elemento de terras-raras” era uma mistura de óxidos de terras-raras ^{1,3,4,9}.

A química básica e tecnológica das terras-raras teve um grande avanço com o desenvolvimento da energia atômica. A introdução da técnica de troca iônica, que resultou do projeto Manhattan, foi a principal responsável pelo desenvolvimento da tecnologia de separação dos elementos de terras-raras. Isto ocorreu porque estes elementos representam uma considerável fração dos produtos de fissão. Sendo assim, foi necessário o conhecimento e o domínio de métodos químicos que fossem capazes não só de analisar, mas também de separar um elemento do outro ^{11,16}.

A separação destes elementos, incluindo sua purificação posterior, é complicada devido às semelhanças nas suas propriedades químicas. Por isto, não há um processo geral de separação aplicável a qualquer caso. Portanto, o mais adequado é a utilização de vários métodos associados, onde cada um explora a diferença de uma determinada propriedade. Entre os vários métodos pode-se citar os mais clássicos como, oxi-redução, cristalização e precipitação fracionadas e os mais modernos como, extração por solventes e troca iônica ^{11,16 a 19}.

TABELA I - Elementos que compõem o grupo das terras-raras, números atômicos (P.A.), seus óxidos, pesos moleculares (P.M.) e raios iônicos ^{1,13}

Elemento	Número atômico	Símbolo	P.A.	P.M. R ₂ O ₃	outras valências	P.M.	Raio iônico R ³⁺ , Å
Escândio	27	Sc	44,9	137,8			0,81
Ítrio	39	Y	88,9	225,8			0,88
Lantânio	57	La	139,9	325,8			1,061
Cério	58	Ce	140,1	328,8	CeO₂	172,1	1,034
Praseodímio	59	Pr	140,9	329,8	Pr ₆ O ₁₁	1.021,5	1,013
Neodímio	60	Nd	144,2	336,5			0,995
Promécio	61	Pm	147,0				0,979
Samário	62	Sm	150,3	348,6	SmO	166,4	0,964
Európio	63	Eu	151,9	352,0	EuO	168,0	0,950
Gadolínio	64	Gd	157,2	362,5			0,938
Térbio	65	Tb	158,9	365,8	Tb ₄ O ₇	747,6	0,923
Disprósio	66	Dy	162,5	373,0			0,908
Hólmio	67	Ho	164,9	377,8			0,894
Érbio	68	Er	167,2	382,4			0,881
Túlio	69	Tm	168,9	385,8			0,869
Ítérbio	70	Yb	173,0	394,0	YbO	189,4	0,858
Lutécio	71	Lu	174,9	398,4			0,848

Os métodos de oxi-redução são utilizados para separar os elementos que apresentam dois graus de valência, podendo portanto, ser oxidados ou reduzidos. Os compostos com valência diferente de III apresentam propriedades diversas, podendo ser facilmente separados. Os elementos cério, praseodímio e térbio podem ser oxidados à valência IV, sendo que o cério, pode ser facilmente separado dos outros elementos de terras-raras, pela técnica de precipitação ^{17,19}.

Os métodos de cristalização e precipitação fracionadas baseiam-se na diferença de solubilidade dos compostos de terras-raras, a qual decresce com o aumento da temperatura e cresce com o número atômico do lantânio ao lutécio. Consiste na repetição de várias dissoluções e/ou precipitações parciais através das quais a concentração dos elementos menos solúveis cresce na fase sólida e decresce na líquida ^{17,19}.

O processo de separação por resina de troca iônica consiste na fixação dos cátions de lantanídeos sobre uma resina, devido a uma atração eletrostática da parte negativa da resina, sendo que a intensidade depende do raio iônico hidratado. Após a fixação dos cátions, faz-se um deslocamento diferencial dos mesmos por meio de um elemento substituto ^{17,19}.

O método de extração por solvente baseia-se na transferência preferencial das terras-raras de uma fase aquosa para uma fase orgânica, num sistema contínuo em equilíbrio ^{17,19}.

Industrialmente, o mais comum, é a separação prévia do cério, por precipitação/filtração. O cério precipita, enquanto que os outros elementos da mistura ficam no filtrado. Este filtrado é submetido a outro tipo de tratamento, que pode ser separado em sub-grupos, ou simplesmente em frações enriquecidas de um elemento, que pode ainda ser purificado por métodos específicos.

Ao se escolher o método, ou os métodos, de separação dos elementos de terras-raras e/ou purificação de um elemento, deve-se considerar alguns requisitos como, característica mais relevante para o produto final, reprodutibilidade do processo, custo^{3,11}, etc...

A separação prévia do elemento cério é muito útil, pois, além dele ser o mais abundante, entre todos elementos de terras-raras, apresenta dois estados de oxidação, Ce^{3+} e Ce^{4+} , enquanto que a maioria apresenta apenas o estado trivalente, Ln^{3+} . Esta diferença permite que o cério seja separado dos outros elementos com relativa facilidade. "O método empregado na obtenção do cério é bem conhecido, sendo baseado na facilidade de oxidação do Ce III a Ce IV, mediante tratamentos térmicos ou químicos (agentes oxidantes) ou exposição ao ar"^{12,15 a 24}.

A descoberta da ocorrência de minerais que contêm elementos de terras-raras, no Brasil, ocorreu no final do século passado com a descoberta de depósitos de areias monazíticas (ortofosfato de terras-raras). Porém, foi somente na década de 40 (1949) com a criação da ORQUIMA e com os trabalhos de P. Krumholz que as atividades com as terras-raras foram iniciadas^{3,18}.

No IPEN-CNEN/SP, tem-se trabalhado com a separação dos elementos de terras-raras já há algum tempo. Os métodos adotados foram os de precipitação e troca iônica. A partir de uma mistura natural de todos elementos, separar o cério e então se empregar outras técnicas como; a precipitação dos sulfatos duplos de terras-raras e, metal alcalino ou a precipitação básica controlada. Como resultado obtém-se frações previamente enriquecidas, em alguns elementos. Estas frações são purificadas pelo método de troca iônica²⁴.

Entre as técnicas estudadas, por pesquisadores do IPEN para a obtenção do óxido de cério (CeO_2), estão a precipitação homogênea por hidrólise da uréia e a precipitação oxidante. Em ambos os casos, o CeO_2 obtido apresentou pureza bastante elevada, 90% e 95% que foram elevadas para 99% após tratamento do óxido com ácido nítrico, a quente. Mais trabalhos, envolvendo a separação dos outros lantanídeos, realizados por pesquisadores deste Instituto, são comentados por Abrão em sua obra, Química e Tecnologia das Terras-Raras⁽¹⁾. Outro procedimento consiste na oxidação de Ce III, por hipocloritos, de sódio, cálcio ou potássio, com a precipitação simultânea, em meio básico, dos lantanídeos tripositivos, bem como de Ce IV seguida de uma dissolução fracionada. O CeO_2 , assim obtido apresenta uma pureza próxima de 95% ^{14,19,20,24,25,26,27}.

Atualmente são conhecidos mais de uma centena de minerais que contêm terras-raras associadas em diferentes proporções, porém somente um número limitado é de interesse econômico por terem concentrações elevadas de terras-raras. Normalmente os elementos de terras-raras ocorrem junto a outros elementos, tais como, nióbio, tântalo, zircônio, titânio, vanádio além dos elementos radioativos tório e urânio. Na tabela II estão relacionados os principais minerais que contêm os elementos de terras-raras, suas composições, percentual em óxidos de terras-raras e seus depósitos mais significativos ^{1,3,4,7,14}.

A abundância dos elementos de terras-raras na crosta terrestre representa, praticamente, 1/6 de todos elementos conhecidos. A tabela III apresenta a abundância dos elementos de terras-raras e de outros elementos. Pode-se notar que os elementos de terras-raras são mais abundantes que muitos outros elementos mais conhecidos, como por exemplo, o cério, que é o mais abundante das terras-raras ocorre, na crosta terrestre, em quantidades maiores que o estanho (Sn). O ítrio e o lantânio são mais abundantes que o cobalto (Co) ou o chumbo (Pb). O túlio e o lutécio, que são os mais raros entre as terras-raras, são mais abundantes que a prata (Ag), o mercúrio (Hg) ou o cádmio (Cd) ^{1,4,5,10,12,17,19,22,29,30}.

Normalmente, os minerais que contêm um dos elementos de terras-raras contêm os outros, com exceção do promécio, que é artificial. Isto ocorre devido as semelhanças das propriedades como; raio iônico e estado de oxidação ¹⁰.

Os minerais de terras-raras céricas contêm os elementos leves em maior proporção, enquanto que os de terras-raras ítricas contêm os mais pesados, em maior proporção ¹⁰.

Os principais minerais de terras-raras, de valor comercial, são a Monazita, a Bastnasita e a Xenotima. A Monazita é essencialmente um ortofosfato de terras-raras $[\text{Ln}(\text{PO}_4)]$, o qual contêm uma significativa presença de tório (pode variar de 0,1 a 35%, sendo que em muitos minerais comerciais o teor está entre 6 e 12%) e quantidades menores de urânio (até 1,5%). A Bastnasita é um fluorcarbonato de terras-raras $[\text{TRFCO}_3]$. Sua composição é parecida com a da monazita, exceto que o Th está presente em menor proporção, geralmente <1%. Os elementos de terras-raras predominantes, nos dois minerais, são os leves - lantânio, cério, praseodímio, neodímio e samário, os quais representam cerca de 90%. O restante é constituído pelos pesados. A xenotima é um fosfato de ítrio e terras-raras pesadas, $[\text{TRPO}_4]$, fisicamente muito semelhante à monazita, ocorrendo associada à esta. A diferença entre as duas é a relação porcentual entre os lantanídeos, pois enquanto que na monazita a predominância é do grupo de terras-raras leves, na xenotima é do grupo das terras-raras pesadas. A Xenotima é a melhor fonte de terras-raras pesadas, contêm cerca de 35% de terras-raras pesadas e somente cerca de 16% de terras-raras leves. A tabela IV apresenta a composição típica da monazita, da bastnasita e da xenotima encontradas no Brasil ^{3,19}.

Existem três tipos de monazita, a saber: a) tipo praia, b) tipo rocha e c) tipo minério. A tipo praia é encontrada em depósitos sedimentares, originárias da desagregação de rochas ígneas e metamórficas. Geralmente, ocorre como areia escura devido à presença de minérios tais como, ilmenita, zirconita e rutilo. Este tipo de monazita é o melhor, tanto em qualidade como em quantidade de terras-raras. As reservas brasileiras estão “espalhadas” ao longo do litoral entre o Rio de Janeiro e o Maranhão. Portanto, como estes minerais são economicamente exploráveis, pode-se dizer que a monazita é quase sempre derivada como sub-produto da produção de minerais que contêm titânio e zircônio. A tipo rocha é encontrada nos leitos e aluviões de vários rios do Brasil. Ocorre nos pegmatitos do Nordeste, em Governador Valadares (MG) e na Serra dos Pirineus (GO). A presença de quartzo e outros minerais associados nos mesmos cristais, deste tipo de monazita, tornam seu processamento possível, economicamente, somente pelo ataque ácido. A produção, em bases comerciais, da monazita tipo rocha ou aluvião, é possível somente como sub-produto de outros minerais em que ela ocorra associada. O tipo minério possui baixo teor de terras-raras, cerca de 13% em óxidos de lantanídeos (Ln_2O_3). Está, geralmente, associada a outros minérios como goiazita, goietita, etc. Ocorre em Araxá (MG) ¹⁹.

A China possui os maiores depósitos de terras-raras, sendo responsável por mais de 75%, em óxidos, das reservas conhecidas destes metais. Outros países como os EUA, Austrália, Índia, África do Sul, e o Brasil, também possuem grandes reservas deste mineral.

TABELA II - Principais minerais que contém os elementos de TR ^{3,12,19,29}

Mineral	Composição	TR ₂ O ₃ %		Depósitos
		céricas	ítricas	
Bastnasita	TRFCO ₃	65-70	<1	USA, Suécia, URSS, China, BRASIL
Euxenita	(Ca,TR)(Nb,Ti,Ta) ₂ O ₆	2-8	13-35	Austrália, Escandinávia Canadá, USA
Gadolinita	Be ₂ FeTR ₂ Si ₂ O ₁₀	2-17	35-48	Suécia, Noruega, USA
Monazita	(TR,Th)PO ₄	49-74	1-4	EUA, Índia, África do Sul, URSS, China BRASIL , Austrália, Suécia
Xenotima	TRPO ₄	0,1	54-65	Madagascar, Noruega, Suécia, EUA, BRASIL

TR significa terras-raras

TABELA III - Abundância de alguns elementos na crosta terrestre ^{6,13}

Elemento	Z	Abundância % em peso ⁶	Concentração mg/Kg ¹³	Elemento	Z	Abundância % em peso ⁶	Concentração mg/Kg ¹³
escândio	27	$1,2 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^1$	gadolínio	64	$6,0 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^0$
cobalto	29	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^1$	térbio	65	$1,0 \times 10^{-4}$	$9,0 \times 10^{-1}$
ítrio	39	$3,0 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^1$	disprósio	66	$5,0 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^0$
ródio	45	$1,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-3}$	hólmio	67	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^0$
paládio	46	$1,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-2}$	érbio	68	$3,0 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^0$
prata	47	$6,0 \times 10^{-6}$	$7,0 \times 10^{-2}$	túlio	69	$2,0 \times 10^{-5}$	$4,8 \times 10^{-1}$
cádmio	48	$1,0 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^1$	itérbio	70	$4,0 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^0$
estanho	50	$4,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^0$	lutécio	71	$9,0 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-1}$
lantânio	57	$4,4 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^1$	platina	78	$5,0 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-3}$
cério	58	$5,0 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^1$	ouro	79	$3,0 \times 10^{-7}$	$4,0 \times 10^{-3}$
praseodímio	59	$6,0 \times 10^{-4}$	$8,2 \times 10^0$	mercúrio	80	$1,0 \times 10^{-5}$	$8,0 \times 10^{-2}$
neodímio	60	$3,0 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^1$	chumbo	82	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^1$
samário	62	$7,0 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^0$	bismuto	83	$3,0 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-1}$
europio	63	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^0$	tório	90	$1,0 \times 10^{-2}$	$9,6 \times 10^0$

TABELA IV - Composição média dos minerais; monazita, bastnasita e xenotima encontradas no Brasil ^{17,19,21}.

óxido de	Monazita - %	Bastnasita - %	Xenotima - %
Y	1,37	-	47,7
La	22,4	30	3,7
Ce	47,6	53	7,1
Pr	4,9	3,7	0,8
Nd	18,7	10,4	3,8
Sm	2,2	0,6	2,2
Eu	0,049	0,1	0,3
Gd	1,66	1,2	5,0
Tb	0,15	-	1,0
Dy	0,45	-	11,0
Ho	0,047	-	1,6
Er	0,06	-	8,0
Tm	0,0034	1,0	0,5
Yb	0,015	-	7,1
Lu	-	-	0,3

As principais áreas de aplicação para as terras-raras encontram-se no campo de alta tecnologia, onde o desempenho configura-se como fator mais importante que o custo. Nos últimos anos têm ocorrido um aumento considerável na produção de terras-raras de alta pureza ^{17,19,31}.

O cério encontra aplicação em diversos tipos de indústria como a metalúrgica, a de cerâmica e vidros, de catálise, entre outras ^{12,17,19,30,32,33}.

Entre as formas mais empregadas industrialmente, de cério, temos o óxido e o mischmetal. O mischmetal é uma liga metálica, sendo o cério seu principal constituinte. A tabela V apresenta a composição típica do mischmetal. Os elementos de terras-raras mais empregados são os "leves" - cério, lantânio, neodímio e praseodímio; sendo que os dois primeiros são produzidos com alto grau de pureza em grande escala. Devido a grande variedade de aplicações dos elementos de terras-raras, tanto na sua forma pura quanto natural, restringir-se-á somente a alguns aspectos da aplicação do óxido de cério. Dar-se-á ênfase à área de catálise, principalmente, na utilização deste composto como promotor em catalisadores de exaustão ^{11,28}.

A primeira contribuição do Ce, para a tecnologia química ocorreu em 1891, quando Carl Von Welsbsdch concluiu que a adição de óxido de cério ao óxido de tório melhorava a capacidade de iluminação do lampião a gás. O óxido de cério, 1%, altera a emissão do final do violeta para o visível, que não é prejudicial para os olhos. Além disto, é provável que este atue como catalisador para garantir que a combustão seja completa. Como a monazita, apesar de ser a melhor fonte de tório (Th), é na realidade um mineral de terras-raras, a obtenção do tório originou um sub-produto que, na época, não apresentava nenhuma utilização substancial ^{1,4,7,19}.

Até 1939 a maior aplicação do cério, na forma de mischmetal, era na produção de pedras de isqueiros. Atualmente, o cério como aditivo na forma de mischmetal ou como CeO_2 , encontra muitas outras aplicações em metalurgia como por exemplo em revestimentos protetivos, para aumentar a proteção à corrosão; em ferro fundido para melhorar o controle da morfologia do grafite; em superligas para melhorar a resistência à oxidação; em ligas de alumínio para aumentar a resistência à deformação sob tensão, a resistência à tração em temperaturas elevadas e à corrosão; em ligas de magnésio para melhorar as propriedades mecânicas. A base para estes tipos de aplicações está no fato de que o cério apresenta alta afinidade com o oxigênio e com o enxôfre ^{7,93,105}.

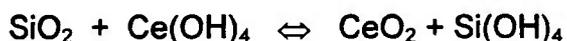
TABELA V - Composição típica do mischmetal ¹⁹

elemento	%
Ce	50-55
La	23-27
Nd	10-14
Pr	4-7
outras TR	1-1,5
Fe	0,4-1
SiO ₂	0,05-0,1
Ca	0,1-0,2
Pb	0,01-0,02
Mg	0,5 (adição deliberada)

Na indústria *cerâmica*, o CeO₂, pode ser utilizado como aditivo para opacificante em azulejos brancos, ou apenas para produzir efeitos estéticos, nos esmaltes que protegem os metais, pois apresenta bom índice de refração, $\cong 2,2$ (ZrO₂ $\cong 2,0$ e TiO₂ $\cong 2,6$), alta estabilidade térmica e, existe somente uma forma cristalográfica. Além disto, ele pode ser utilizado como estabilizador da constante dielétrica de outros óxidos como o óxido de titânio; como estabilizador de fases, para o óxido de zircônio, ZrO₂. A adição de 12mol% de CeO₂, na ZrO₂, produz um material com elevada dureza e boa resistência mecânica. Em materiais vitro-cerâmicos, por exemplo, em restaurações dentárias, as quais devem imitar, o máximo possível, a aparência natural dos dentes. Neste caso, o CeO₂ é adicionado em quantidades muito pequenas, 0,1% em peso, para proporcionar a fluorescência requerida nos materiais de flúor-silicatos ^{7,3 a 36}.

As principais aplicações do CeO_2 , na indústria de **vidros** são a de agente de polimento e de agente de descoloração ^{32, 37 a 41, 101}.

O polimento da superfície do vidro é feito de tal modo que as luzes transmitidas ou refletidas, não sejam interrompidas por irregularidades superficiais. Durante o polimento a região superficial do vidro é modificada, torna-se hidratada e plástica, podendo ser removida. Os abrasivos clássicos produzem um melhoramento na superfície, mas deixam rugosidades permanentes, finas, proporcionais ao tamanho de grão do abrasivo utilizado. Vários óxidos, são agentes de polimento razoáveis e podem remover e/ou modificar a camada hidratada plástica. Em geral, a razão de polimento ótima é a que coincide com a dureza do polidor - em torno de 6,5 na escala Mohs - muito próxima à dureza da maioria dos vidros. O CeO_2 é considerado o melhor agente, tanto em relação à remoção quanto ao polimento final. O potencial de oxi-redução da reação CeIII/CeIV pode favorecer a quebra do silicato cristalino. Além disto, a mobilidade do íon cérico também deve influenciar na aceleração do processo de polimento. Parece que a melhor forma é como hidróxido, Ce(OH)_4 ou $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, precipitado "in situ", na barbotina de polimento, a partir de um sal solúvel de Ce IV, que, provavelmente, está em equilíbrio na reação:



o concentrado de cério, derivado da bastnasita, é uma excelente base para polir. O CeO_2 derivado do cloreto de terras-raras, na proporção natural, pode ser um polidor de vidros adequado, desde que o teor de CeO_2 seja superior a 50%. Os materiais provenientes das primeiras etapas de purificação dos lantanídeos, são os polidores disponíveis mais baratos. E são utilizados para tratar as faces dos televisores, espelhos e outros similares. Para o polimento de vidros ópticos de precisão, deve-se usar CeO_2 de elevado grau de pureza.

Os vidros, com exceção daqueles com alta qualidade óptica, contêm ferro (Fe) suficiente para produzir notável absorção de luz. O Fe é a impureza mais comum, que influencia na coloração em quantidades tão pequenas quanto 0,1%. Se o Fe presente estiver na forma de Fe II, o vidro apresentará uma intensa coloração azul-ésverdeada; quando estiver na forma de Fe III, resultará num tom menos intenso, amarelado. A descoloração será conseguida pela oxidação do Fe II a Fe III, e adição de corante complementar para neutralizar o tom resultante. A oxidação pode ser alcançada adicionando-se CeO_2 puro. As cores complementares podem ser produzidas pela adição de manganês ou selênio ou combinando cobalto, níquel e neodímio, ou titânio. Por exemplo, quando se deseja que o material apresente coloração amarelada adiciona-se a mistura céria/titânia, em pequena quantidade. A pureza requerida para o CeO_2 depende do teor de Fe na matéria-prima, quanto maior for este, mais puro deve ser o CeO_2 ^{7,19}.

Muitos materiais, quando expostos à claridade, sofrem grandes danos, em geral devido a radiação UV, na faixa entre 300 e 400nm. O mecanismo de fotodegradação é complexo e, depende de fatores como, composição do material, impurezas, entre outros. Uma tentativa para diminuir este problema é a blindagem desta radiação pela incorporação de componentes que consigam absorver neste comprimento de onda. O cério consegue absorver, fortemente, abaixo de 400nm, devido às bandas de transferência de carga. Principalmente o Ce IV, torna o vidro opaco na região próxima a UV, não absorve na região visível; o Ce III apresenta o mesmo comportamento, mas com menor intensidade. Esta propriedade é explorada na fabricação de lentes oftálmicas. Um desenvolvimento recente em linhas semelhantes é a fabricação de recipientes de vidros utilizados para colocar alimentos que são afetados pela luz, frascos para medicamentos, vidros para janelas, inclusive janelas para automóveis, etc. O CeO_2 também entra na composição de vidros com boa resistência ao fogo ^{7,32,42,43,44,45,46,95}.

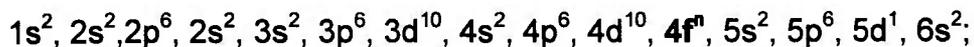
Na área da **catálise** pode-se citar alguns exemplos de catalisadores que incluem o cério em sua composição, como os catalisadores para síntese de compostos orgânicos, os de craqueamento de petróleo (FCC), catalisadores para combustão, catalisadores para oxidação do óxido de enxôfre e os catalisadores para controle dos gases de exaustão de veículos automotivos. Para esta última aplicação, as características do CeO_2 são: alta área superficial específica e boa estabilidade térmica. Outro exemplo interessante da utilização do cério em catálise, é sua aplicação nos revestimentos dos fornos caseiros onde este elemento entra na composição dos catalisadores de oxidação dos hidrocarbonetos ^{6,19,22,48 a 54, 78 a 81}.

Geralmente, a quantidade de cério utilizada em catalisadores é muito pequena, porém muito importante.

II. 1.1 - Propriedades químicas e físicas das terras-raras

Uma característica intrínseca dos elementos de terras-raras é a similaridade das suas propriedades químicas. Estas semelhanças são atribuídas à configuração eletrônica dos mesmos. De fato, para entendermos as propriedades e, conseqüentemente, o por quê da dificuldade na separação destes elementos, precisamos saber um pouco da sua estrutura eletrônica.

A configuração eletrônica dos lantanídeos é:



onde $4f^n$ significa o elétron de diferenciação entre um elemento e o seguinte, na mesma série. O valor de n varia entre **0**, para o lantânio, e **14**, para o lutécio, pois o orbital f só se completa com 14 elétrons ^{1, a 9,14,82}.

O preenchimento da camada ou subnível 4f é feito de tal maneira que os sete primeiros elementos (cério a gadolínio) possuem elétrons com spins paralelos, enquanto que os elementos seguintes (térbio a lutécio) adicionam elétrons com spins antiparalelos. Esta ordem de preenchimento das camadas explica a existência da periodicidade nas propriedades das terras-raras, e promove uma base física para a subdivisão na família em grupos de terras-raras céricas e terras-raras ítricas. Estes dois grupos diferem apreciavelmente em algumas de suas propriedades químicas, especialmente em suas propriedades complexantes e na solubilidade de seus compostos.

A figura 1 representa o esquema geral da configuração eletrônica destes elementos. Ao observarmos este esquema podemos notar que o subnível 4f está na camada interna da estrutura eletrônica, enquanto que os subníveis 5d e 6s estão nas camadas mais externas. Este arranjo proporciona uma “blindagem” ao subnível 4f. Esta “proteção” explica porque as propriedades são parecidas. Qualquer um dos 15 elementos apresenta três elétrons de valência, como os elétrons do subnível 4f não participam da ligação, o número destes não afeta diretamente as propriedades dos elementos. Portanto, todos os lantanídeos são trivalentes, sendo que alguns podem apresentar outro estado de oxidação. Por exemplo, em relação ao cério, o elétron do subnível 4f pode “migrar”, pois possui baixo potencial de ionização, para o subnível 5d, favorecendo assim a existência de duas valências. Por este motivo é que o cério é o único lantanídeo que apresenta estado tetrapositivo suficientemente estável para continuar em soluções aquosas ou em compostos sólidos ^{1,4,7}.

Outra consequência da configuração eletrônica, é a *contração lantanídica*. Com o aumento do número atômico ocorre um decréscimo do raio iônico, pois um aumento da carga nuclear corresponde a um aumento da atração sobre os elétrons dos subníveis mais externos ^{1,4,7}.

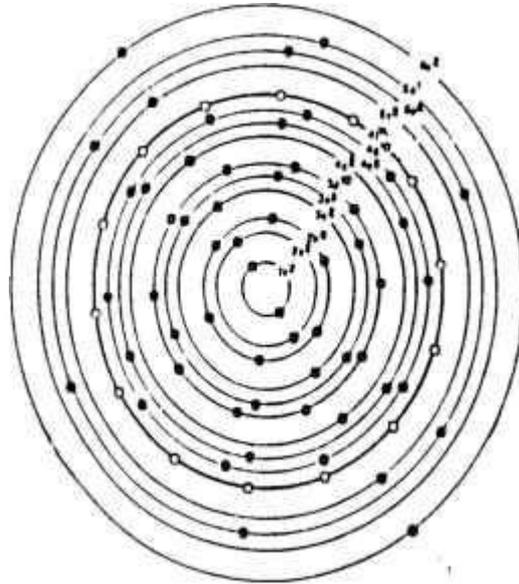


Figura 1 - Representação esquemática da configuração eletrônica dos lantanídeos

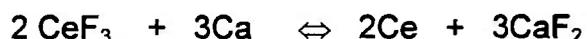
A maioria das propriedades físicas dos lantanídeos, como volume atômico, ponto de fusão, dureza, expansão térmica, calor específico e compressibilidade, sofrem uma pequena e sistemática variação. Somente as propriedades magnéticas e o espectro atômico são inteiramente sensíveis ao número de elétrons $4f$. A tabela VI apresenta algumas propriedades físicas dos elementos do grupo de lantanídeos ^{1,4,6}.

O cério é um metal pesado, cinza brilhante, dúctil e instável ao ar, oxida facilmente a temperatura ambiente, especialmente na presença de umidade. Possui quatro isótopos estáveis. São conhecidas quatro modificações alotrópicas no estado elementar ^{1,6,83}.

α - cério -196°C β - cério -23°C δ - cério 726°C δ - cério

O cério, depois do európio, é o mais reativo dos lantanídeos e se inflama com um leve aumento energético, decompõem lentamente em água fria e reage rapidamente em água quente; é atacado por soluções alcalinas e ácidas, tanto diluídas quanto concentradas ^{1,2,3,6}.

O cério metálico pode ser preparado por redução calciotérmica do fluoreto, CeF_3 .



Utiliza-se um leve excesso de cálcio para que a reação ocorra, $T \cong 900^\circ\text{C}$. O Cério também pode ser obtido pela redução eletrolítica do cloreto fundido.

O mischmetal é a mistura dos lantanídeos, na forma metálica, sendo que o cério é seu principal constituinte, em torno de 50%. É produzido por eletrólise do cloreto ⁷.

O hidróxido de cério III, $\text{Ce}(\text{OH})_3$, oxida a hidróxido de cério IV, $\text{Ce}(\text{OH})_4$, facilmente na presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou simplesmente em ar. O precipitado é amorfo, difícil de filtrar, convertendo-se a óxido de cério IV hidratado, $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, durante o processo de secagem. Este é o material comercial conhecido como "óxido de cério hidratado", e é disponível em vários graus de pureza. Comporta-se essencialmente como o óxido de cério IV ⁷.

O carbonato de cério, $\text{Ce}(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=8$, pode ser obtido a partir da decomposição do tricloroacetato. O produto comercial com $n=3$, pode ser obtido a partir do carbonato de sódio. As condições de precipitação e do processo de secagem determinam o teor de água que estará contido no sólido. A sua decomposição térmica formará primeiro as espécies hidróxi-carbonato, oxicarbonato e, em temperatura próxima a 550°C , o óxido de cério (CeO_2).

O nitrato de cério, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, é o sal de cério mais comum. Decompõe a óxido por calcinação. Uma das aplicações do nitrato é a impregnação de sólidos porosos, para obtenção do óxido de cério "in situ". O nitrato é muito solúvel em água ($\cong 65\%$ em peso) e em alguns solventes orgânicos como, cetonas, alcoóis e éteres.

O fluoreto de cério hidratado pode ser preparado por precipitação. O sal anidro pode ser obtido por desidratação controlada do $\text{CeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n \approx 1/2$. Uma rota alternativa para a obtenção do CeF_3 , $\text{PF} = 1432^\circ\text{C}$ é a reação de um precursor adequado como o carbonato, com bifluoreto de amônio (NH_4HF_2). O fluoreto anidro é um dos precursores do cério metálico.

O óxido de cério III (Ce_2O_3), pode ser preparado em condições fortemente redutoras, porém é instável em ar, água e equivalentes, convertendo-se facilmente a óxido de cério IV (CeO_2)⁷.

O óxido de cério IV, CeO_2 é o mais estável entre os lantanídeos; possui uma das mais altas energias de formação para um óxido. Pode ser obtido pela calcinação do hidróxido de cério III ou qualquer dos vários sais de cério e oxiácido, como o oxalato, o carbonato ou o nitrato. A coloração do óxido varia, sendo que esta variação deve estar relacionada com alguns fatores como; pureza, tamanho e formato da partícula. Quando muito puro pode ser branco, obtido pela rota do sulfato básico, utilizado como padrão de difração de raios X. Quando puro pode ser bege claro, podendo variar para amarelo ou amarelo escuro, especialmente quando aquecido ou devido a traços de praseodímio. É cristalino e muito difícil de solubilizar com ácidos ou hidróxidos. Pode ser dissolvido por ácidos na presença de agentes redutores como H_2O_2 ou SnCl_2 , ou hidroxilamina. O ácido sulfúrico concentrado e quente transforma o óxido em $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, sendo uma das maneiras de se obter Ce IV em solução. Pode-se oxidar o Ce III com persulfato, óxido de chumbo, bismutato de sódio ou ácido nítrico concentrado. O Cloreto cérico só é conhecido em solução e é instável. Pode-se reduzir o Ce IV com H_2O_2 , nitritos, ácido nitroso, sulfitos ou ácido sulfuroso, iodetos ou etanol. O óxido de cério hidratado, $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, é amarelo, gelatinoso, obtido pelo tratamento de soluções de Ce IV com hidróxidos e se dissolve facilmente em ácidos^{3,7}.

O CeO_2 apresenta estrutura fluorita. Esta estrutura possui grande energia reticular cristalina, o que influencia a estabilização dos cátions tetravalentes mais fortemente do que sua forma trivalente. Alguns complexos de fluoretos e óxidos são estabilizados de maneira semelhante. Outros compostos de cério, são menos estáveis, mas podem ser preparados. Os compostos obtidos mais facilmente incluem os sulfatos, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, certos sais duplos, como o nitrato de cério e amônio, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4(\text{NO}_3)_2$, ou o sulfato duplo de cério e amônio, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_4(\text{SO}_4)$.

TABELA VI - Propriedades Físicas dos Elementos do Grupo de Lantanídeos ^{1,8}

Número atômico	Símbolo	Densidade (g/cm ³)	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Raio Atômico (nm)	Raio Iônico (nm)	Potencial de Ionização (1°)
57	La	6,27	920	3469	0,1690	0,1040	5,61
58	Ce	6,773	798	3257	0,1825	0,1034	6,54
59	Pr	6,475	935	3017	0,1820	0,1013	5,76
60	Nd	7,003	1016	3127	0,1814	0,0995	6,31
61	Pm	7,22	1068	2730	0,1810	0,0981	-
62	Sm	7,536	1072	1900	0,1802	0,0964	5,6
63	Eu	5,245	826	1439	0,1995	0,0950	5,67
64	Gd	7,886	1312	3000	0,1787	0,0938	6,16
65	Tb	8,253	1356	2480	0,1763	0,0923	6,74
66	DY	8,559	1407	2335	0,1752	0,0908	6,82
67	Ho	8,78	1470	2720	0,1743	0,0894	-
68	Er	9,045	1522	2510	0,1734	0,0881	6,08
69	Tm	9,318	1545	1725	0,1724	0,0869	5,81
70	Yb	6,972	816	1193	0,1940	0,0858	6,22
71	Lu	9,8404	1675	3315	0,1718	0,0848	6,15

II.2 - Área Superficial Específica

A determinação da área superficial específica (ASE, área superficial por unidade de massa) é feita a partir da medida da área superficial de um grande número de partículas. Esta medida é de muita utilidade porque está frequentemente relacionada com várias características cinéticas e geométricas. Quando se trata de atividade química, catálise, fricção, adsorção, contaminação, prensagem e sinterização, a superfície específica fornece informações importantes sobre o comportamento dos pós ⁸⁴.

A relação entre a área superficial específica e o tamanho de partícula não é direta, pois outros fatores, como, formato, rugosidade e estrutura dos poros (morfologia) devem ser considerados. Por exemplo, dois pós com partículas esféricas, de tamanhos diferentes, terá maior área superficial específica aquele que apresentar menor tamanho. Porém, se um deles apresentar partículas com superfície mais irregular ou um maior número de poros, esta dedução já não é tão simples. Desta forma, a escolha da técnica a ser utilizada para a determinação da área superficial específica torna-se fundamental.

Entre as técnicas utilizadas para a determinação da área superficial específica dos pós pode-se citar a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a permeabilidade de gases (método Fischer) e a adsorção de gases (método BET), que foi a técnica utilizada neste trabalho. Por este método, uma determinada quantidade de gás adsorvida na superfície das partículas, forma uma camada monomolecular, por este valor, o qual está muito mais relacionado com o formato da partícula do que com o seu tamanho, obtém-se a medida da área superficial específica ^{84,85,85,94}.

A importância de se obter sólidos com alta área superficial, no campo da catálise, é que a razão catalítica (moléculas produzidas por segundo) é proporcional à área ativa disponível. Assim, os materiais empregados, em catalisadores heterogêneos, deverão sempre ter alta área superficial ^{88,102}.

Outro aspecto que deve ser considerado é a estabilidade termodinâmica. Dois compostos, quimicamente iguais, podem apresentar área superficial específica diferente. Isto ocorre porque o composto que apresenta maior área superficial específica possui energia livre superficial maior. Acredita-se que este seja um dos motivos que dificulta a obtenção do CeO_2 com alta área superficial específica ⁸⁶.

Para ilustrar o que foi dito acima, pode-se citar os trabalhos de Le Loarer ⁵³ que obteve CeO_2 com área superficial específica entre 100 e $150\text{m}^2/\text{g}$, por autoclavagem do hidróxido de cério, seguida de calcinação a 350°C e 450°C , a qual diminui para $15\text{m}^2/\text{g}$ quando a temperatura de calcinação aumenta para 900°C . Powell ⁵¹ obtiveram um produto, por "spray dryer", que após calcinação a 800°C apresentou área superficial específica de $20\text{m}^2/\text{g}$. Alvero ⁸⁹ obteve CeO_2 a partir da precipitação do nitrato de cério com amônia, seguida de calcinação a 600°C , com superfície específica de $30\text{m}^2/\text{g}$. Gênova e col. ⁵² obtiveram CeO_2 com área superficial específica de $23\text{m}^2/\text{g}$, quando o sulfato duplo de cério foi submetido a um tratamento por "freeze dryer" e calcinado a 800°C . E área superficial específica de $22,5\text{m}^2/\text{g}$ quando o mesmo sulfato foi submetido a um tratamento por "spray dryer" e calcinado a 600°C . Fierro ⁹⁰ obteve CeO_2 por decomposição térmica, que apresentou área superficial específica de $60\text{m}^2/\text{g}$, quando tratado a 600°C e $14\text{m}^2/\text{g}$ para temperatura de 800°C . Hsu ⁹¹ obteve CeO_2 , por hidrólise forçada, que apresentou área superficial específica de $19\text{m}^2/\text{g}$ após secagem a 110°C .

Ao se observar os valores das áreas superficiais específicas obtidos, nas pesquisas relacionadas acima, e as temperaturas, utilizadas nos tratamentos térmicos, nota-se que, quando a temperatura é menor que 500°C , a área superficial específica é bastante elevada. Porém, quando a temperatura é maior que 500°C , ocorre um decréscimo bastante acentuado.

II.3 - Catalisadores

Os catalisadores são de extrema importância para a indústria moderna, dentre eles a indústria química (solventes, detergentes, fibras sintéticas e outros produtos químicos) e petroquímica. Os catalisadores são muito empregados em várias etapas do processo de produção da gasolina e, também, após o consumo da mesma, com o objetivo de controlar o teor dos gases de exaustão, isto é, “transformar” os gases considerados nocivos em outros que não sejam tóxicos^{80,86,87}.

O início da história dos catalisadores, para purificação dos gases de exaustão, começou entre as décadas de 60 e 70 quando houve a comprovação da necessidade de se diminuir o teor dos gases tóxicos, presentes na atmosfera, e que eram, entre outras fontes, emitidos após o consumo do combustível dos automóveis. Os gases, que então eram considerados nocivos, eram o monóxido de carbono (CO) e os hidrocarbonetos (C_nH_n). Concluiu-se, também, neste mesmo período, que os catalisadores existentes no mercado não preenchiam os requisitos necessários, tais como, atividade e durabilidade. Assim sendo, em função das exigências de alguns países, como Estados Unidos e Japão, as grandes empresas iniciaram projetos para o desenvolvimento de um novo tipo de catalisador, visando atender esta nova aplicação^{47,86}.

Os investimentos foram elevados. Um exemplo, citado por Hegedus⁸⁶ serve para ilustrar o montante envolvido. É o caso da General Motors. Somente esta empresa testou mais de 1500 formulações diferentes destes dispositivos, o que envolveu 82 fabricantes. Tudo isto, antes da comercialização do catalisador de oxidação, que ocorreu no final de 1974.

Após o desenvolvimento do dispositivo descrito anteriormente, surgiu uma nova regulamentação ambiental. Esta exigia que, além do controle dos teores de monóxido de carbono (CO) e de hidrocarbonetos (C_nH_n) fosse controlado, também, os teores dos óxidos de nitrogênio (NO_x). Desta forma, desenvolveu-se o catalisador tipo três-vias, que está sendo utilizado até hoje. Entretanto, a tendência é aprimorar cada vez mais este dispositivo, em relação ao seu desempenho, custo e durabilidade ⁸⁶.

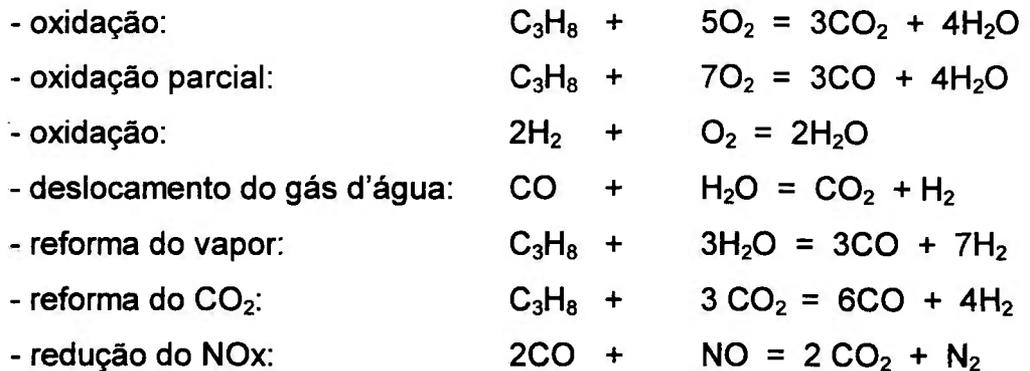
Para que a utilização, em veículos automotivos, seja possível, os catalisadores devem apresentar, baixa densidade, alta difusividade, elevado desempenho, alta durabilidade em condições severas, tais como: atmosfera oxidante e altas temperaturas, além de alta área superficial específica ⁹¹.

O catalisador é denominado "tipo três-vias", porque remove, simultaneamente, os três tipos de impurezas através da oxidação dos C_nH_n e CO e da redução dos NO_x . Entretanto, a produção deste tipo de catalisador apresenta dificuldades, pois inclui vários tipos de metais depositados ou dispersos sobre um corpo monolítico cerâmico ou metálico ^{49,53 a 78,91}.

O catalisador tipo três-vias é um sistema multi-funcional complexo, consiste de um corpo monolítico, o qual pode ser cerâmico (cordierita, alumina, zeólitos, etc) ^{48,49,55,56,57,61,95} ou metálico (ligas à base de ferro, cromo e alumínio, ou aço contendo alto teor de alumínio) ^{48,49,61,64,65,66,68 a 74}, com formato de favo de abelha, de paredes finas, que oferece pouca resistência ao fluxo dos gases, e alta superfície de contato. Esta superfície pode ser aumentada pela aplicação de revestimento ("washcoat", que pode ser de alumina modificada com pequenas quantidades de lantânia, bária ou céria) de um material de alta área superficial específica ^{95,96}.

Além dos metais nobres, platina (Pt) e paládio (Pd), são incluídos na composição do catalisador o ródio cuja função é converter o NO_x em nitrogênio e, o óxido de cério, que atua como promotor catalítico ^{48,49}.

As reações envolvidas no processo de catálise, podem incluir:



A função exata do CeO_2 no catalisador, ainda hoje é alvo de investigações. É certo que o entendimento do papel deste óxido no catalisador será muito útil, pois pode acarretar na melhoria do controle da emissão dos gases, pela otimização da incorporação do CeO_2 na microestrutura do catalisador ^{84,91}. Algumas funções foram sugeridas, como:

- atuação como componente de estocagem do oxigênio ⁸⁶;
- estabilização da área superficial da alumina (Al_2O_3) ⁵⁰;
- intensificação da capacidade de redução dos óxidos de nitrogênio (NO_x) pelo ródio (Rh) ^{84,96,103};
- promoção do deslocamento do gás d'água ^{84,96};
- reforma do vapor ⁸⁴;
- inibição do envenenamento do paládio (Pd) ^{84,96}.

Acredita-se que a principal função do CeO_2 seja a primeira, componente de estocagem do oxigênio, pois este atua como regulador do teor de oxigênio da mistura ar-combustível, permitindo que o catalisador tenha uma maior eficiência.

Para que a oxidação do CO e dos C_nH_n ocorra simultaneamente com a redução dos NO_x , é necessário que a relação estequiométrica da mistura ar-combustível (λ) esteja dentro de uma faixa estreita. Quando esta relação é menor que 1 ($\lambda < 1$) os níveis de C_nH_n e CO, após purificação, são muito elevados e o nível dos NO_x baixos; para $\lambda > 1$ ocorre o contrário. É necessário que este valor seja o mais próximo de 1 para que a eficiência do catalisador se mantenha. O problema é que a composição do gás varia muito rapidamente, o valor de λ fica entre 0,9 e 1,1, o que reduz drasticamente a atividade média do catalisador. A solução encontrada para este caso foi a adição de um componente que atue como um "estocador de oxigênio". O papel deste composto é "estocar" quando o oxigênio estiver em excesso ($\lambda > 1$), liberando-o em condições contrárias ($\lambda < 1$). A existência de várias formas do CeO_x ($1,5 < x < 2$) tornam-o capaz de ser este composto, pois a transição $Ce^{4+} \rightleftharpoons Ce^{3+}$ ocorre muito rapidamente via transferência de elétrons sem mudar significativamente o retículo cristalino ^{91,96,103}.

A alumina (Al_2O_3) pode ser utilizada tanto como suporte físico, quanto como "washcoat". Em ambos os casos é possível que a adição de pequenas quantidades de CeO_2 possa retardar a tendência da alumina de perder área superficial, quando submetida a temperaturas elevadas, por sinterização ⁵⁰.

No caso da intensificação da capacidade de redução dos óxidos de nitrogênio pelo ródio, a função do CeO_2 é manter o ródio na forma metálica. O mesmo acontece em relação ao paládio, uma vez que estes elementos perdem sua atividade catalítica quando oxidam ^{84,96,103}.

Nos casos de promoção do deslocamento do gás d'água e reforma do vapor acredita-se que o catalisador, carregado com CeO_2 , na presença de vapor d'água e em condições ricas de combustível, intensifique a conversão do CO ^{84,96}.

Independente da função do CeO_2 no catalisador um requisito é bem conhecido, é necessário que este CeO_2 apresente área superficial bastante elevada e que esta seja estável na temperatura de funcionamento do catalisador, maior que 500°C . Por isto a temperatura de estudo será aquela utilizada na produção do catalisador, isto é, 800°C .

Como todo catalisador, o de três-vias, também está sujeito ao envenenamento. Um dos fatores que pode provocar a perda de atividade deste dispositivo é presença de chumbo (Pb) no combustível. Assim sendo, recomenda-se que a gasolina, utilizada nos automóveis com este tipo de dispositivo, apresente um nível de Pb, inferior a 6mg/galão. O óxido de enxôfre (SO_2) também é considerado como sendo veneno para o metais nobres que compõem o catalisador. Acredita-se que seja devido a formação do sulfato na superfície do metal. Este sulfato decompõem a temperaturas entre 500 e 700°C . Como a temperatura de operação do catalisador é maior que 500°C , este tipo de envenenamento talvez não seja muito crítico ^{85,96,97}.

III - MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho procurou-se obter o óxido de cério com a maior área superficial específica possível após tratamento a 800°C, a partir do hidróxido ou óxido hidratado de cério. Para isto empregou-se três tipos de tratamentos; a) tratamento térmico da matéria-prima, b) tratamento da matéria-prima com ácido nítrico e, c) precipitação do hidróxido de cério a partir da solução de nitrato de cério com uréia.

III. 1 - Materiais de Partida e Reagentes

A matéria-prima utilizada foi o hidróxido ou óxido hidratado de cério fornecido pela NUCLEMON, com pureza superior a 90%. Os demais reagentes, tais como, ácido nítrico (HNO_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e uréia $\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}$ eram todos grau analítico.

III.2 - Métodos de Caracterização

A seguir são apresentadas algumas das técnicas de caracterização utilizadas.

III.2.1 - Área superficial específica por adsorção gasosa

Determinou-se a área superficial específica dos pós das amostras submetidas a tratamento térmico a 100, 500 e 800°C.

O método mais utilizado para esta medida é o BET, assim denominado em homenagem aos pesquisadores Brunauer, Emmett e Teller. A medida é feita a partir da quantidade de gás adsorvida na superfície do pó. O equipamento utilizado foi o AREA METER II da STRÖHLEIN INSTRUMENTS; seu desenho esquemático está representado na figura 2.

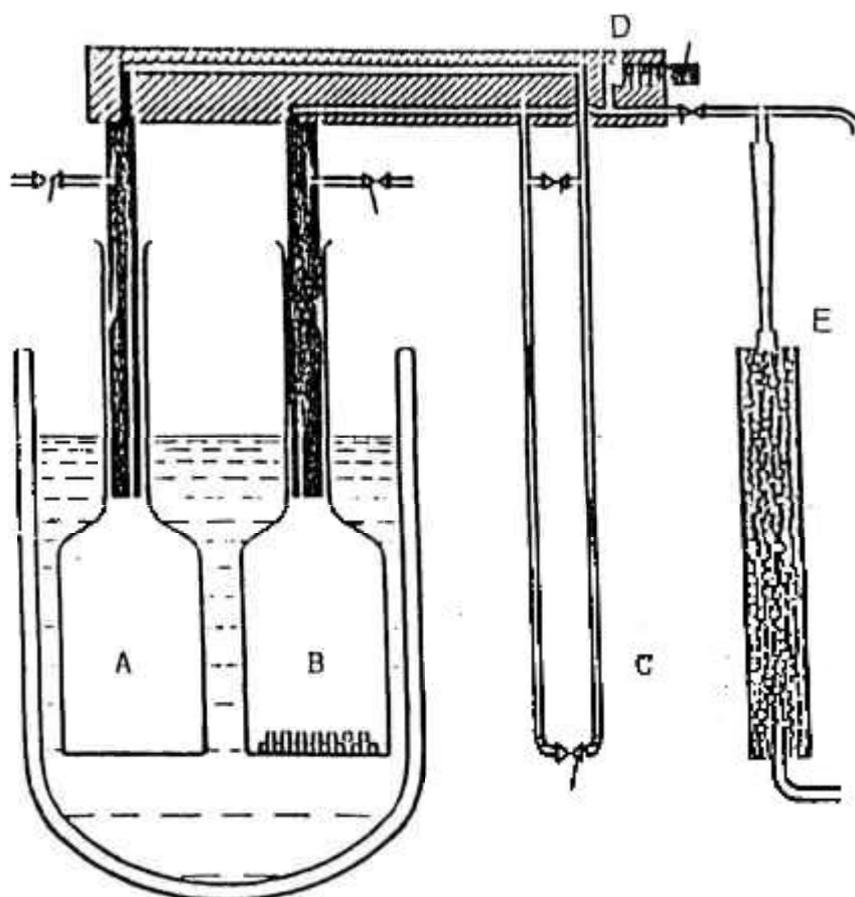
Este equipamento permite a determinação da área superficial específica na faixa de 0,1 a 1000m²/g ^{10⁴}. Para a realização do ensaio utiliza-se nitrogênio, como gás de medição e nitrogênio líquido como refrigerante.

Os materiais sólidos têm a propriedade de adsorverem moléculas de gás em sua superfície. A curva obtida a temperatura constante, relacionando a quantidade de gás homogeneamente adsorvida em função da pressão é conhecida como *isoterma de adsorção*. A partir desta isoterma é possível calcular o número de moléculas que podem formar uma camada monomolecular completa sobre a superfície do sólido, e, através deste dado, calcular a área superficial específica ^{83,84,85,93,101}.

O princípio de medição baseia-se no emprego de dois recipientes de vidro, com o mesmo volume, em um dos quais se coloca a amostra (recipiente de medição), enquanto o outro permanece vazio (recipiente de comparação). Os dois recipientes são purgados com nitrogênio gasoso, para retirar possíveis moléculas de gases estranhos adsorvidas, sob pressão atmosférica e a temperatura ambiente. Em seguida são resfriados até a temperatura do nitrogênio líquido (-196°C). A adsorção do nitrogênio gasoso pela amostra, provoca uma diferença de pressão entre os recipientes de medição e comparação, que é indicada pelo manômetro diferencial do aparelho.

A massa da amostra a ser analisada é inversamente proporcional à área superficial específica estimada, ou seja, um material com alta área superficial específica requer uma quantidade menor de massa, ao passo que um material com baixa área superficial específica requer uma quantidade maior de massa.

A quantidade de amostra ideal é determinada de acordo com a diferença de pressão obtida pelo manômetro diferencial do aparelho. *A diferença de pressão ideal está em torno de 150mmHg, que é a faixa de maior precisão.*



A - Recipiente de comparação

B - Recipiente de medição

C - Manômetro diferencial - contém o líquido dibutilftalato

D (1 a 4) - Válvulas para controle da vazão de entrada N_2 gasoso

E - Coluna com sílica - para garantir que o N_2 gasoso esteja super-seco

Figura 2 - Desenho esquemático do equipamento AREA METER II ¹⁰⁴

Com o valor da diferença de pressão e o da pressão barométrica, obtém-se o fator A (através de um nomograma, mostrado na figura 3 que possibilita calcular o valor da área superficial específica do pó. O Fator A é obtido traçando-se uma reta entre as linhas relativas a diferença da altura lida no manômetro diferencial (Δh) e a pressão atmosférica (P).

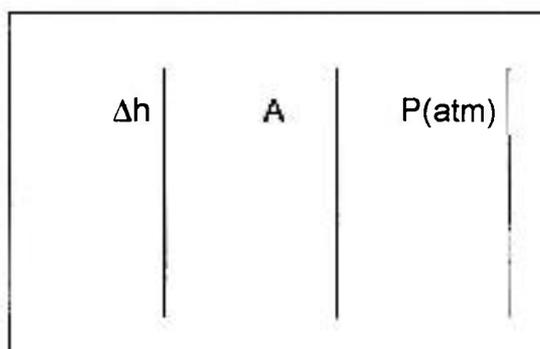


Figura 3 - Nomograma utilizado para o cálculo do fator A

Após o aquecimento e purga da amostra com nitrogênio gasoso, a válvula de interconexão é fechada (item D 1 a 4 - figura 2). A amostra é imersa em nitrogênio líquido e ao atingir o equilíbrio, a pressão diferencial é medida. A área superficial específica é calculada a partir da equação:

$$ASE = \frac{A \times \Delta h}{m}$$

onde.:

ASE = área superficial específica

A = fator obtido no nomograma

Δh = diferença da altura lida no manômetro diferencial

m = massa da amostra em gramas

III.2.2 - Espectrometria de fluorescência de raios X

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios X foi utilizada para a determinação do teor de cério e das outras terras-raras adjacentes presentes na matéria-prima e, em algumas amostras que apresentaram coloração diferente.

Os equipamentos utilizados foram um “espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda Rigaku, modelo 3063P” (WDXRF) e um “espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia Philips, modelo PV 9550” (EDXRF).

III.2.3 - Cromatografia gasosa

Esta técnica foi empregada para se determinar o teor de nitrogênio da matéria-prima e das amostras tratadas com ácido nítrico. O equipamento utilizado foi o determinador de gases de Leybold-Haraeus modelo Evolograph VH-9.

III.2.4 - Iodometria

Utilizou-se este método para se determinar o teor de cério presente no hidróxido de cério utilizado como matéria-prima e, também, para se determinar a concentração da solução de nitrato de cério utilizada na etapa de precipitação.

A base desta técnica de análise química via úmida, é a capacidade de alguns elementos apresentarem estados de oxidação diferentes. Estes podem ser levados a um estado de oxidação superior para efetuar a sua titulação com um agente redutor ou a um estado de oxidação inferior para efetuar a titulação com um agente oxidante.

III.2.5 - Análise termogravimétrica

O objetivo desta análise foi a obtenção de temperatura de decomposição do hidróxido de cério, utilizado como matéria-prima. O equipamento utilizado foi um Dupont 2000 Thermal Analysis - TGA, o qual foi operado em atmosfera de ar com fluxo de 100ml/min na faixa de temperatura de 30-900°C, taxa de aquecimento de 5°C por minuto.

III.2.6 - Espectrografia de emissão óptica

A técnica de espectrografia de emissão óptica foi empregada para determinar o teor de impurezas presentes na matéria-prima. O equipamento utilizado foi um espectrógrafo de emissão Jarrel-Ash com 3,4 m de comprimento de caminho óptico.

III.2.7 - Difractometria de raios X

Utilizou-se a difratometria de raios X para identificar qualitativamente a fase presente na matéria-prima, e nos materiais processados.

A identificação da fase cristalina nos difratogramas das amostras foram realizadas por comparação com as fichas PDF (Powder Diffraction File), ficha nº 4.593. O equipamento utilizado foi o difratômetro Rigaku, radiação $\text{CuK}\alpha$ e $\text{CrK}\alpha$.

III.2.8 - Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Para a análise morfológica das amostras tratadas com ácido nítrico, na forma de pós, empregou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro em "sputtering" Balzers Union SCD.040. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura marca JEOL JXA 6400 acoplado com EDS LORANZ série II.

III.3 - Obtenção do CeO_2

Estudou-se a variação da área superficial específica dos pós de óxido de cério (CeO_2) obtidos por três métodos distintos. Para melhor entendimento do texto, dividiu-se a parte experimental em três etapas, conforme fluxograma mostrado na figura 4.

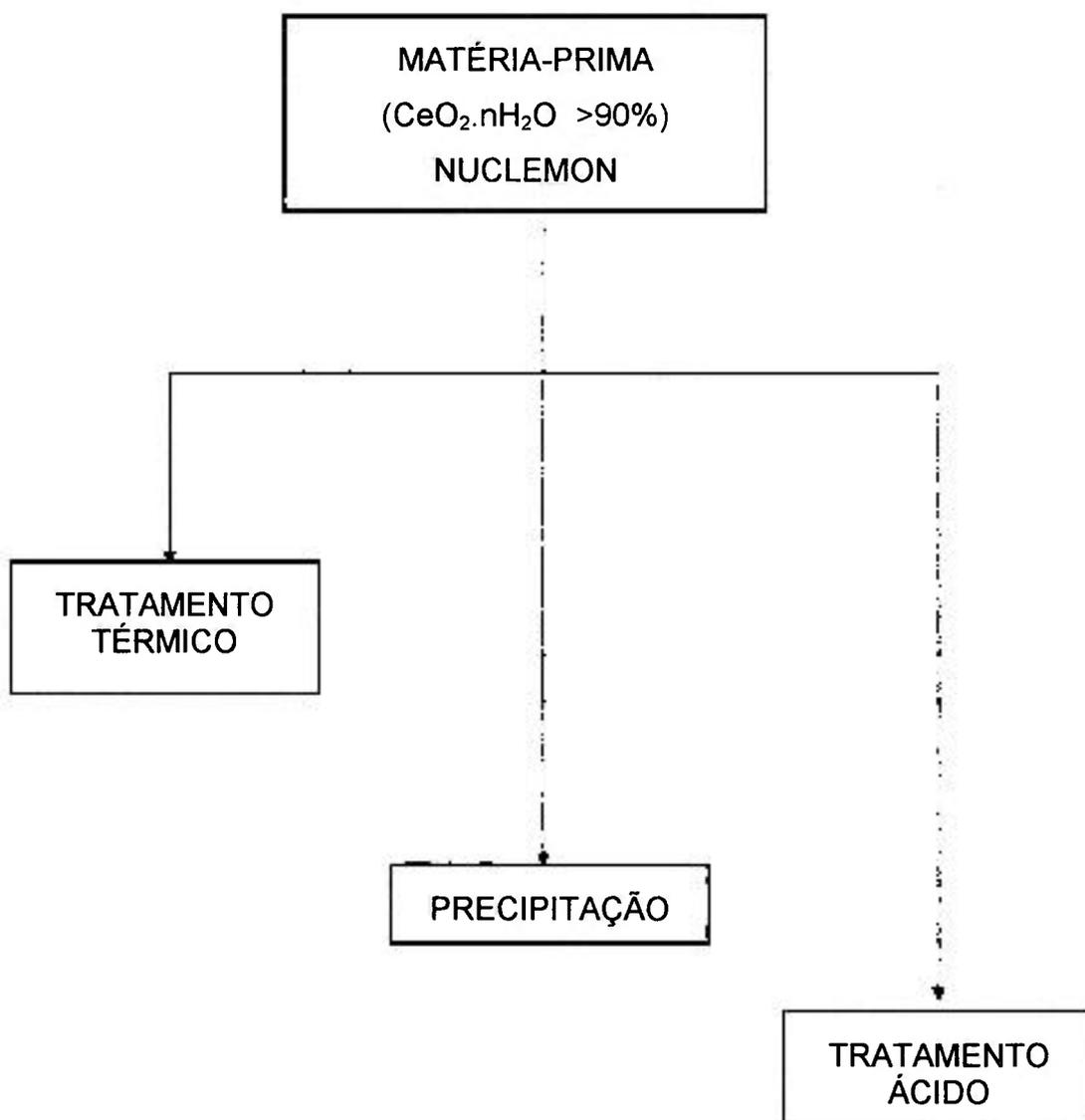


Figura 4 - Fluxograma referente aos métodos de obtenção de CeO_2 .

III.3.1 - Tratamento Térmico

A matéria-prima, desaglomerada em meios diferentes foi calcinada a várias temperaturas. Secou-se as amostras em estufa, a 100°C, por 24 horas e, calcinou-se as mesmas a 800°C, por 2 horas. Mediu-se a área superficial específica. A figura 5 apresenta o fluxograma referente a este procedimento.

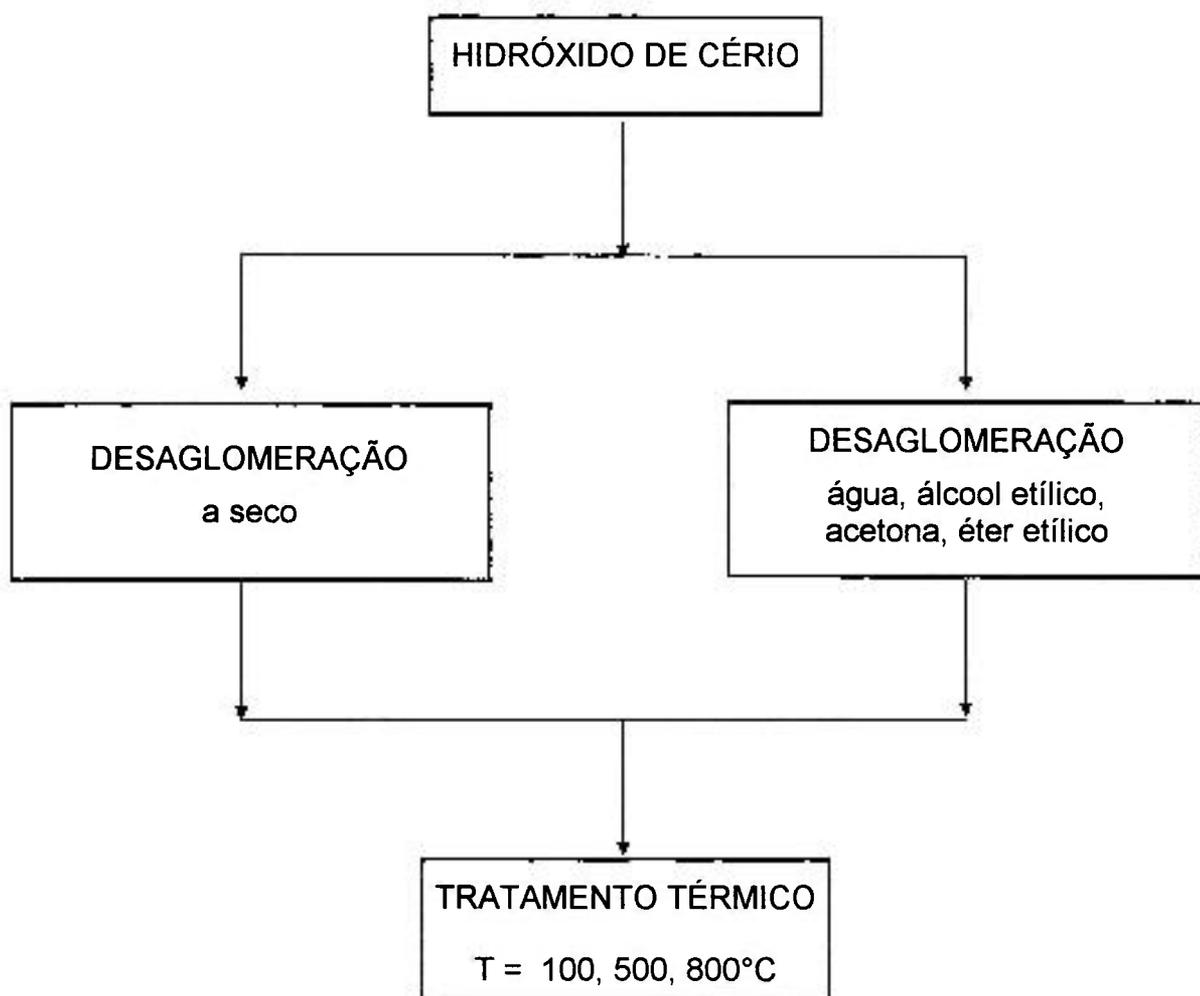


Figura 5 - Fluxograma referente ao tratamento térmico do hidróxido de cério.

III.3.2 - Precipitação

Obeve-se o óxido de cério, a partir da dissolução da matéria-prima com ácido nítrico, seguida de precipitação com uréia e tratamento térmico posterior.

Adicionou-se uréia (10g/L, 50g/L ou 80g/L) na solução de nitrato de cério (27,6g/L em CeO_2), sob aquecimento ($T= 90^\circ\text{C}$) e agitação constante. O precipitado foi repolpado com água e, posteriormente submetido ao tratamento térmico. A figura 6 apresenta o fluxograma referente a este procedimento.

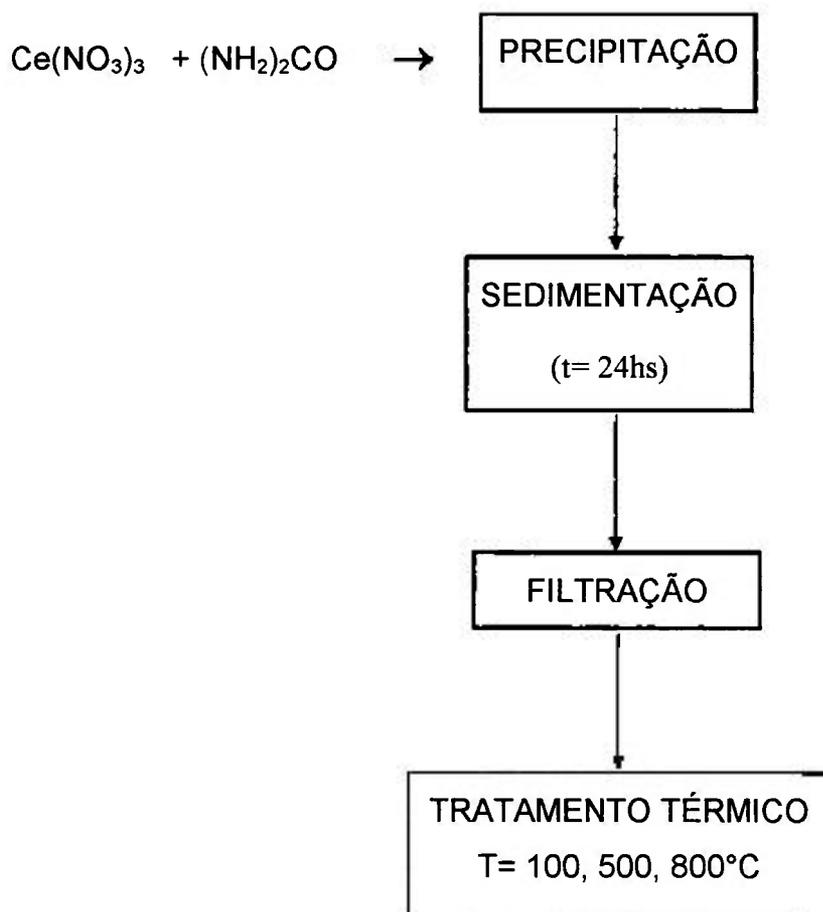


Figura 6 - Fluxograma referente a obtenção do CeO_2 por precipitação do hidróxido de cério a partir da solução de nitrato de cério com uréia

III.3.3 - Tratamento Ácido

Para a obtenção do óxido de cério misturou-se o hidróxido de cério com água destilada e/ou ácido nítrico, em alguns casos utilizou-se peróxido de hidrogênio, sob aquecimento e agitação constantes. Deixou-se sedimentar e separou-se as duas fases por filtração. O material sólido, em alguns casos, foi repolpado com água destilada ou ácido nítrico, 3 molar (M). Esta parte sólida foi submetida ao tratamento térmico. Algumas amostras foram secas em estufa a 100°C por 24 horas e, posteriormente tratadas a temperaturas maiores, 500°C ou 800°C por 2 horas. Outras foram submetidas ao tratamento térmico a 800°C por 2 horas, ainda úmidas.

Nestes experimentos variou-se os seguintes parâmetros:

- a) concentração do Ácido Nítrico - 16 M, 8M e 1M;
 - b) teor de umidade da matéria-prima (MP) - 70%, 30% e matéria prima isenta de água (óxido de cério);
 - c) área superficial específica da matéria-prima - 150 m²/g, 50 m²/g e 5 m²/g;
 - d) repolpamento* do material sólido - com água ou ácido nítrico, 3M, e sem repolpamento;
- * repolpamento - adicionou-se a água ou o ácido nítrico no material sólido, agitou-se, deixou-se sob aquecimento e filtrou-se o mesmo material.
- e) adição de peróxido de hidrogênio H₂O₂, 130 Volumes.

Além destes parâmetros variou-se, também, o procedimento, da seguinte forma:

- I) adicionou-se o ácido nítrico sobre uma barbotina formada entre a matéria-prima e a água;
- II) adicionou-se a matéria-prima sobre o ácido nítrico.

A tabela VII mostra a maneira como os parâmetros foram variados, as figuras 7 e 8 apresentam os fluxogramas referentes a estes experimentos.

Tabela VII - Nomenclatura das amostras e resumo dos experimentos referentes ao tratamento da matéria-prima com ácido nítrico (HNO₃) diluído (8M e 1M) e concentrado (16M)

matéria -prima		sem repolpamento		com repolpamento		H ₂ O ₂
teor umidade	ASE (m ² /g)	8M	16M	8M	16M	1M
CeO ₂ .nH ₂ O 70%H ₂ O	150	ND	NC	ND-A	NC-A	
CeO ₂ .nH ₂ O 30%H ₂ O	150	NDS	NCS	NDS-A	NCS-A	NDS-H
CeO ₂	50	NDC	NCC	NDC-A	NCC-A	NDC-H
CeO ₂	5	-	-	-	BNCC-A*	-

*BNCC-A: esta série foi repolpada com HNO₃ 3M, enquanto que as outras foram repolpadas com H₂O destilada.

SÉRIE NDC-H/NCC: esta série foi obtida pelo tratamento do CeO₂ com HNO₃ 1M e adição de H₂O₂ e posterior tratamento com HNO₃ 16M.

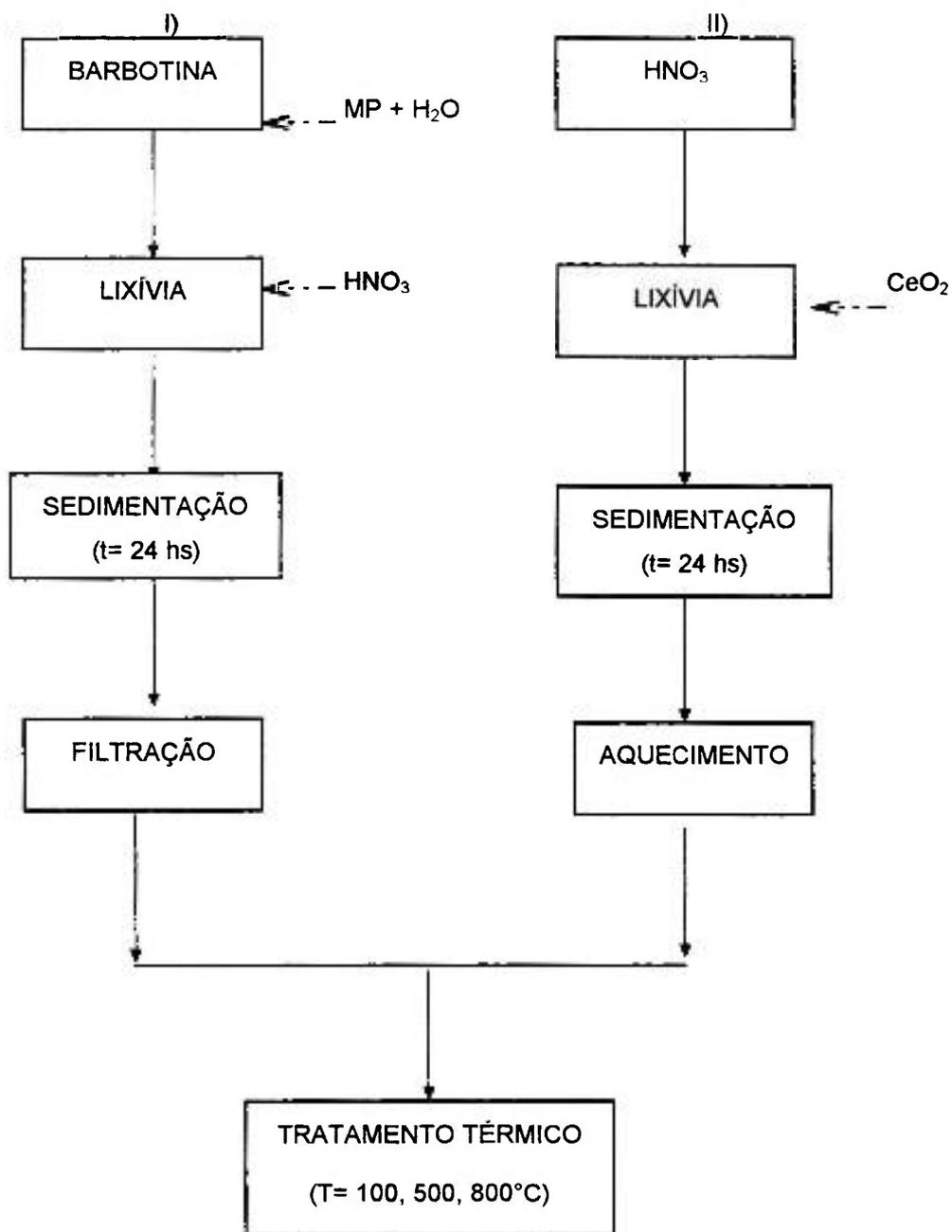


Figura 7 - Fluxograma referente ao tratamento do hidróxido de cério com ácido nítrico.

Procedimento I -

adicionou-se o ácido nítrico sobre o hidróxido de cério previamente misturado com água.

Procedimento II -

adicionou-se o hidróxido de cério sobre o ácido nítrico.

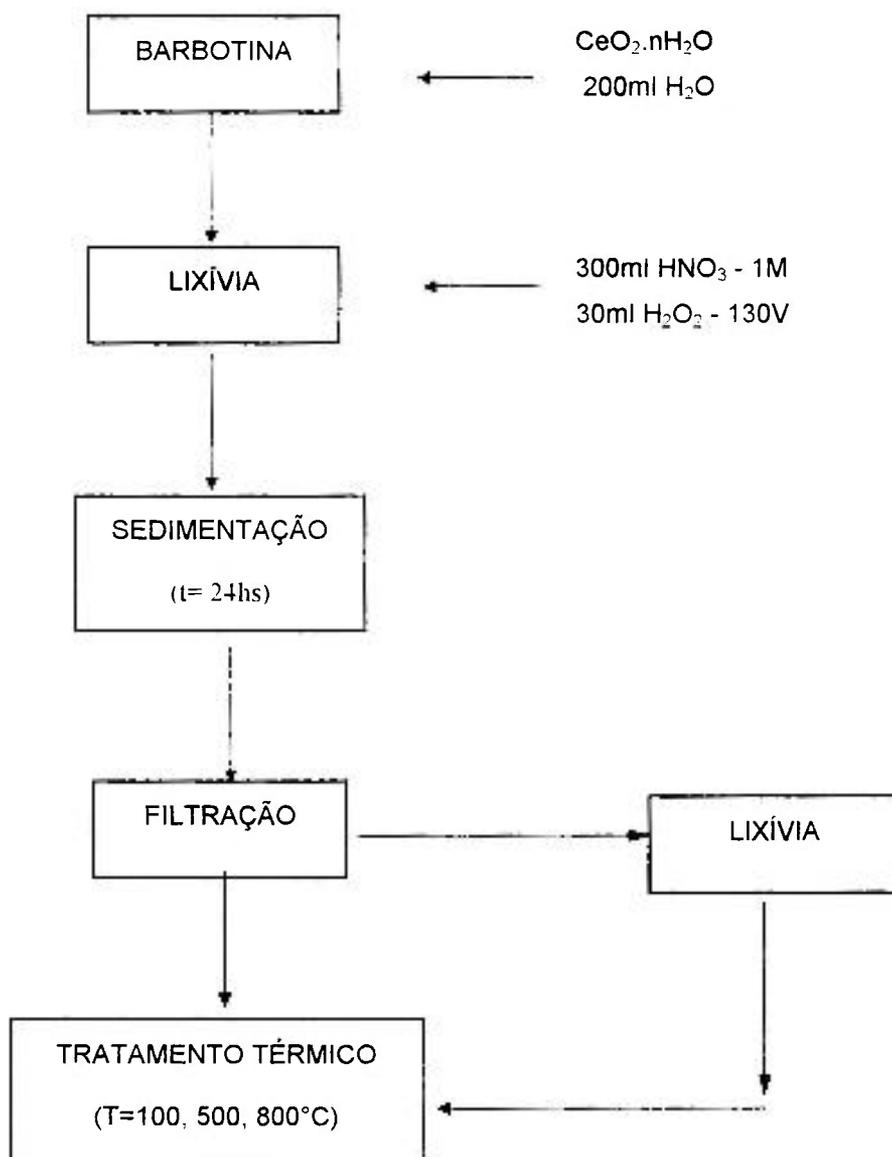


Figura 8 - Fluxograma referente ao tratamento do hidróxido de cério com peróxido de hidrogênio e ácido nítrico

Para o tratamento térmico adotou-se como critério a colocação da amostra na mufla à temperatura ambiente, elevar-se a temperatura até o valor desejado e, a partir daí contar o tempo de calcinação. Calcinou-se algumas amostras em mufla pré-aquecida.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 - Matéria-Prima

A matéria-prima empregada neste trabalho foi fornecida pela NUCLEMON. Utilizou-se a espectrometria de fluorescência de raios X (EDXRF e WDXRF), cromatografia gasosa, iodometria, análise termogravimétrica, espectrografia de emissão óptica e difratometria de raios X para sua caracterização.

IV.1.1 - Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

A tabela VIII apresenta os resultados da análises por FRX, técnicas EDXRF e WDXRF, que foi utilizada para determinar o teor dos óxidos de terras-raras presentes na matéria-prima.

Tabela VIII - Resultado da Análise por FRX dos elementos de terras-raras leves presentes na matéria-prima

TR ₂ O ₃	EDXRF -%	WDXRF -%
La	0,6	1,2
Pr*	0,6	1,4
Nd	1,6	2,2
Ce**	97,2	95,2

* Pr₂O₇ ; **CeO₂.

TR₂O₃ %= TR₂O₃ / ΣTR₂O₃

IV.1.2 - Cromatografia gasosa

A matéria-prima, calcinada a 500°C por duas horas, foi analisada por cromatografia gasosa para se determinar o teor de nitrogênio. O resultado obtido foi de 308ppm.

IV.1.3 - Iodometria

O teor de cério, na matéria-prima, foi determinado por iodometria. O resultado, expresso como CeO_2 , foi superior a 94%.

IV.1.4 - Análise termogravimétrica

A figura 9 apresenta o termograma da matéria-prima. Observa-se que na temperatura de 250°C, o CeO_2 já está formado.

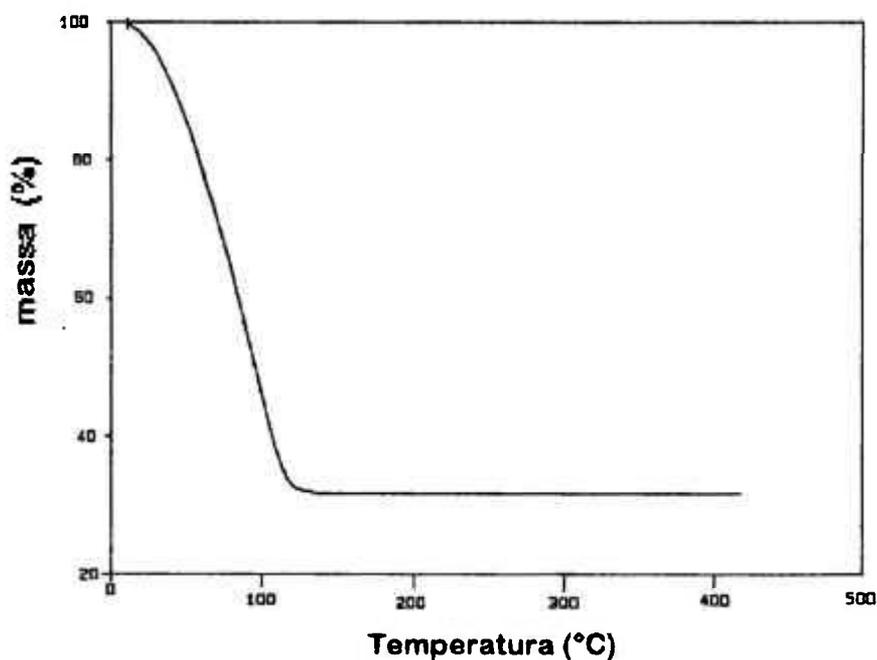


Figura 9 - Termograma do $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, atm. ar, fluxo de 100ml/min.; 30-900°C; 5°C/min.

1.5 - Espectrografia de emissão óptica

Na tabela IX apresentam-se os resultados da análise por espectrografia de emissão óptica, que foi empregada para determinar o teor de impurezas presentes. O resultado desta análise indica que a matéria-prima contém um teor de impurezas inferior a 1,2%.

Tabela IX - Resultado da análise de espectrografia de emissão óptica impurezas presentes na matéria-prima

Impureza	Teor (%)	Impureza	Teor (%)
B ₂ O ₃	<0,019	P ₂ O ₅	<0,678
Fe ₂ O ₃	0,0715	Cr ₂ O ₃	<0,013
NiO	<0,006	ZnO	<0,187
SiO ₂	0,016	Al ₂ O ₃	0,017
MnO	0,004	MgO	<0,008
PbO	0,011	SnO	0,003
Bi ₂ O ₃	0,003	V ₂ O ₅	<0,011
CuO	<0,006	BaO	0,022
CoO	<0,006	CaO	0,098
Sb ₂ O ₃	<0,012	total	< 1,2%

IV.1.6 - Difractometria de raios X (DRX)

Na figura 10 são apresentados os difratogramas de raios X da matéria-prima como recebida e submetida a tratamento térmico de 500 e 800°C, por duas horas.

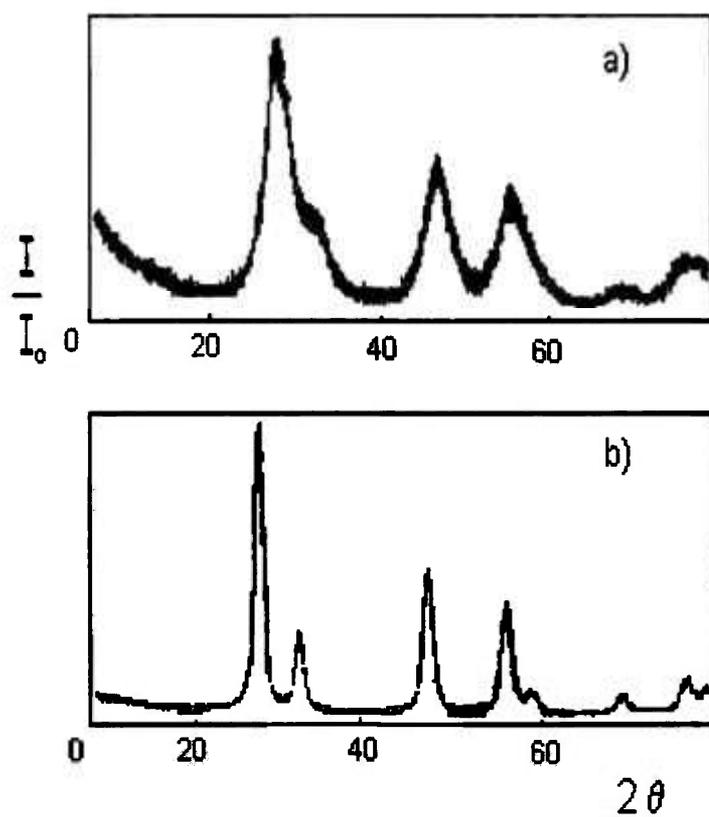


Figura 10 - Difratogramas de raios X ($\text{CuK}\alpha$) da matéria-prima:
a) $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;
b) CeO_2 ($\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 500^\circ\text{C}/2\text{h}$);

IV.2 - Óxido de cério obtido pelo tratamento térmico da matéria-prima

Tendo-se como finalidade a comparação da área superficial específica dos pós de CeO_2 obtidos pelo tratamento da matéria-prima com ácido nítrico, e, por precipitação com uréia, mediu-se a área superficial específica do pó de CeO_2 a partir do tratamento térmico do hidróxido de cério.

IV.2.1 - Variação da área superficial específica do óxido de cério

Na tabela X apresentam-se as áreas superficiais específicas dos pós de CeO_2 , obtido por tratamento térmico do hidróxido de cério. Nota-se que o hidróxido de cério submetido apenas à etapa de secagem, 100°C por 24 horas, apresenta uma alta área superficial específica, $150\text{m}^2/\text{g}$. Porém, quando a temperatura do tratamento térmico é maior este valor decresce muito. Para tratamentos à temperatura de 500°C por 2 horas a área superficial específica é de $50\text{m}^2/\text{g}$. Para temperatura de 800°C por 2 horas a área superficial específica é de $5\text{m}^2/\text{g}$ e, para 900°C por 2 horas é de $3\text{m}^2/\text{g}$. Por meio da figura 11 pode-se observar, uma queda brusca da área superficial específica com o aumento da temperatura. Este comportamento está em concordância com a literatura. A explicação para tal fato é que as partículas do óxido de cério são muito finas o que favorece o início do processo de sinterização. Portanto, quando a temperatura utilizada no tratamento térmico for elevada, isto é, para temperaturas superiores a 500°C , as partículas tendem a se aglomerar. Acredita-se que o decréscimo da área superficial específica seja relacionado com este fato. Observou-se, também, que a coloração do pó muda de acordo com a variação da temperatura. Conforme literatura, a cor deve estar associada com a pureza química do composto, e com a morfologia.

Tabela X - Área superficial específica do óxido de cério obtido pelo tratamento térmico da matéria-prima, a várias temperaturas

Amostra	TT (°C/h)	Aspecto	ASE (m ² /g)
CeO ₂ .xH ₂ O	100/24	pó bege amarelado	150
CeO ₂ -500	500/2	pó bege	50
CeO ₂ .100/500	100/24 e	pó bege rosado	40
	500/2		
CeO ₂ .500/500	500/2 e	pó bege rosado	35
	500/2		
CeO ₂ .800	800/2	pó bege rosado	5
CeO ₂ .800 *	800/2	pó bege rosado	5
CeO ₂ .900	900/2	pó bege rosado	3

* - multa pré aquecida

Tabela XI - Área superficial específica do óxido de cério, obtido pelo tratamento térmico do hidróxido de cério previamente desaglomerado

Amostra	Meio Líquido	TT (°C/h)	Aspecto	ASE (m ² /g)
1	água	100/24	pó bege claro	157
1.a		800/2	pó bege rosado	6
2	álcool etílico	100/24	pó bege claro	153
2.a		800/2	pó bege rosado	5
3	acetona	100/24	pó bege claro	157
3.a		800/2	pó bege rosado	5
4	éter etílico	100/24	pó bege claro	150
4.a		800/2	pó bege rosado	7

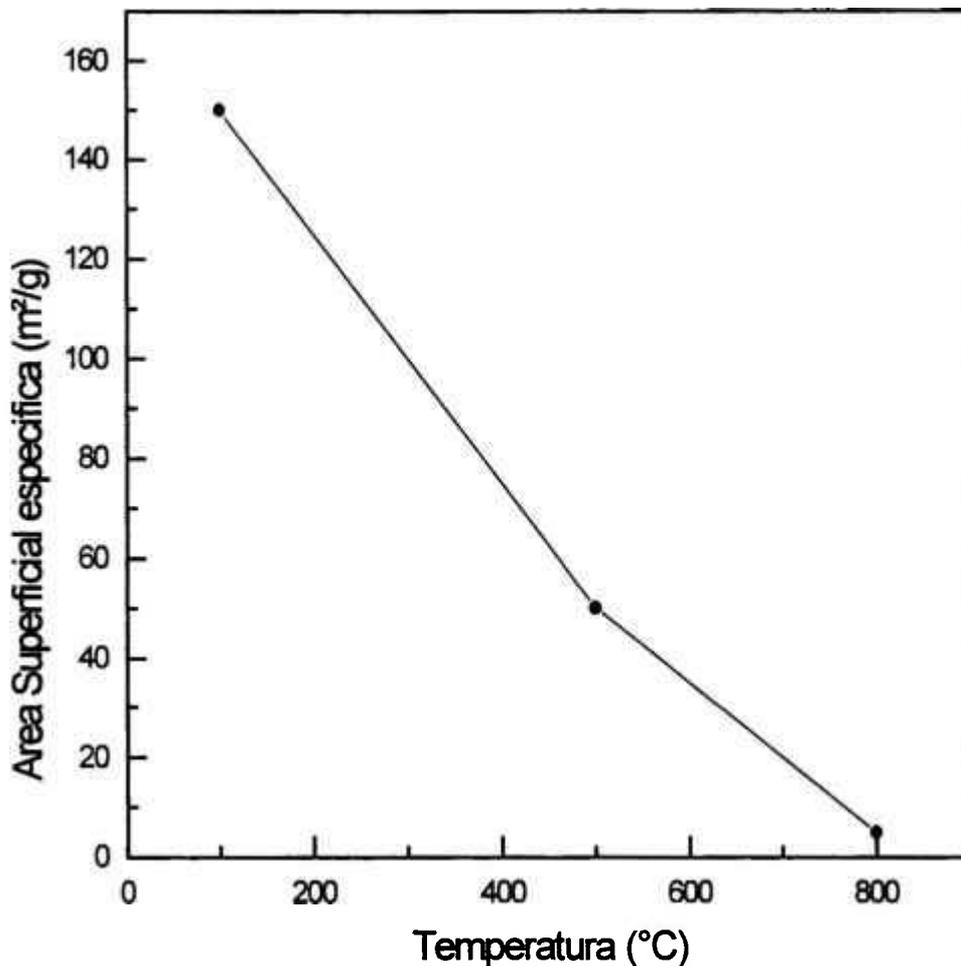


Figura 11 - Área superficial específica do óxido de cério, obtido por tratamento térmico de seu hidróxido, em função da temperatura de calcinação

Comparando-se os resultados apresentados na tabela X com os da tabela XI nota-se que o comportamento é o mesmo. Portanto, a adição de um líquido na etapa de desaglomeração não deve exercer nenhuma influência sobre a área superficial específica.

IV.3 - Óxido de cério obtido por Precipitação do Hidróxido de cério a partir da Solução de Nitrato de Cério com Uréia

A técnica precipitação é bastante utilizada para a obtenção de pós de óxidos de terras-raras. Assim sendo, utilizou-se esta técnica com a finalidade de se comparar a área superficial específica dos pós de óxido de cério assim obtido com os do tratamento ácido. Segundo dados de literatura a ASE dos óxidos de terras-raras preparados por precipitação e submetidos a tratamento térmico à temperatura de 800°C é em torno de 8m²/g^{105,106,107}.

IV.3.1 - Variação da área superficial específica

Na tabela XII pode-se observar os resultados das medidas de área superficial específica dos pós obtidos por precipitação com uréia.

Tabela XII - Área superficial específica do CeO₂ obtido por precipitação do hidróxido de cério a partir da solução de nitrato de cério com uréia

amostra	TT (°C/h)	aspecto	ASE (m ² /g)
U-I/100	100/24	pó bege amarelado	150
U-I/500	500/2	pó bege amarelado	50
U-I/800	800/2	pó bege claro	10
U-II/800	800/2	pó bege rosado	8
U-III/800	800/2	pó bege rosado	7
U-IV/800	800/2	pó bege claro	10

Analisando-se os resultados mostrados na tabela XII e na figura 12 percebe-se que os pós de óxido de cério obtidos por precipitação com uréia apresentam área superficial específica relativamente altas.

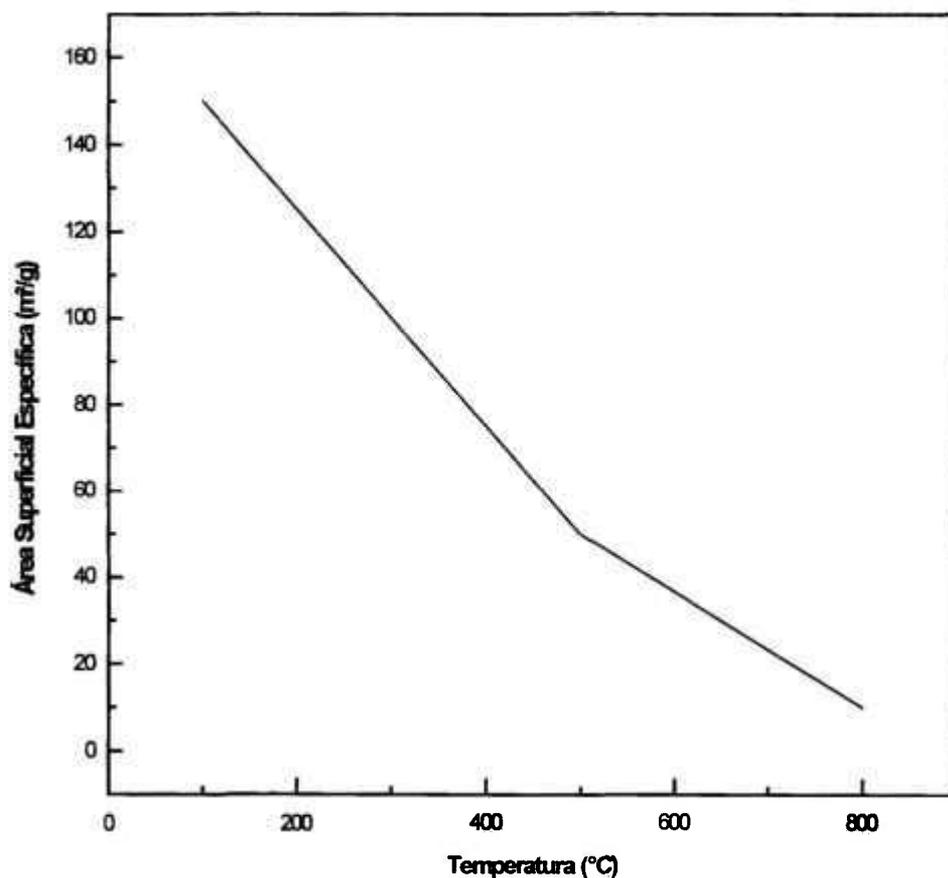


Figura 12 - Área superficial em função da temperatura de calcinação dos pós de CeO_2 obtidos por precipitação do hidróxido de cério a partir do nitrato de cério, com uréia

IV.4 - Caracterização do CeO₂ obtido pelo Tratamento Ácido do Hidróxido de Cério

A vantagem deste método é que não há necessidade de se executar a etapa de precipitação pois o material sólido já existe, isto é, o ácido utilizado não dissolve totalmente a matéria-prima, apenas promove uma *lixívia* da parte sólida. Esta técnica está baseada no fato de que o emprego de um ácido pode favorecer a “quebra das partículas do composto”.

IV.4.1 - Variação da área superficial específica (ASE), do CeO₂, em função do teor de umidade da matéria-prima

Nas tabelas XIII, XIV e XV e na figura 13 são apresentados os resultados das medidas de área superficial específica dos pós de CeO₂ obtidos pelo tratamento da matéria-prima (com teores de umidade diferentes) com ácido nítrico 8M e repolpadas com água destilada.

Comparando-se os valores da área superficial específica apresentados nas tabelas XIII, XIV e XV e na figura 13, observa-se que:

- a) a série ND-A (MP com 70% de água) apresentou valores menores de ASE, independente da temperatura de calcinação;
- b) a série NDC-A (MP isenta de água) apresentou as maiores ASE, independente da temperatura de calcinação;

Tabela XIII - Área superficial específica do CeO₂ obtido pelo tratamento ácido do hidróxido de cério (MP 70% H₂O) - série ND-A

Amostra	TT (°C/h)	Aspecto	ASE (m ² /g)
ND-A/MP	—	pó bege amarelado	150
ND-A	—	pasta bege	—
ND-A/100	100/24	pó bege claro	20
ND-A/500	100/24 e 500/24	pó bege rosado com pontos mais claros	14
ND-A/800	100/24, 500/2 e 800/2	idem anterior, porém levemente mais escuro	10

Tabela XIV - Área superficial específica do CeO₂ obtido pelo tratamento ácido do hidróxido de cério (MP 30% de H₂O) - série NDS-A

Amostra	TT (°C/h)	Aspecto	ASE (m ² /g)
NDS-A/MP	100/2	pó bege amarelado	150
NDS-A	—	pasta bege	—
NDS-A/100	100/24	aglomerado poroso ; desaglomerado pó bege claro, fino	62
NDS-A/500	100/24 e 500/2	idem ao anterior, levemente mais escuro	55
NDS-A/800	100/24 e 800/2	idem ao anterior	16

Tabela XV - Área superficial específica do CeO₂ obtido pelo tratamento do óxido de cério - série NDC-A

Amostra	TT (°C/h)	Aspecto	ASE (m ² /g)
NDC-A/MP	500/2	pó bege	50
NDC-A	—	pasta escura	—
NDC-A/100	100/24	aglomerado poroso duro, marrom chocolate	—
	100/24 e	aglomerado poroso, duro, marrom claro com pontos mais claros, difícil de moer, porém quando	
NDC-A/500	500/2	"moído"pó muito fino, marrom claro	70
NDC-A/800*	100/24 e	idem ao anterior, porém mais difícil de moer e	
	800/2	marrom escuro → pó marrom	20

* a amostra NDC-A/800 foi caracterizada por MEV.

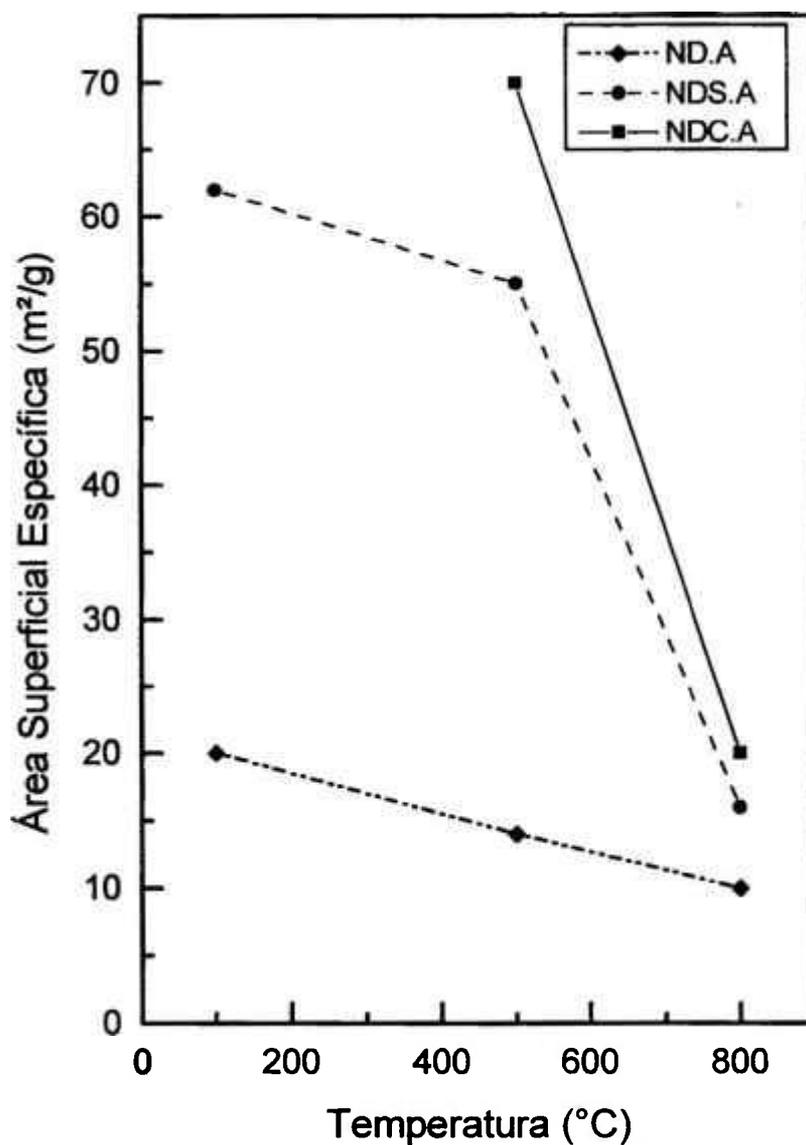


Figura 13 - Área superficial em função da temperatura de calcinação dos pós de CeO_2 obtidos pelo tratamento da matéria-prima com ácido nítrico 8M e repolpado com água destilada:

- série ND-A (MP 70% H_2O);
- série NDS-A (MP 30% H_2O);
- série NDC-A (MP isenta de H_2O)

Nas tabelas XVI e XVII e na figura 14 são mostrados os valores medidos para as ASE das séries NDS-H e NDC-H. Estas amostras foram obtidas pelo tratamento da matéria-prima (30% e isenta de água) com ácido nítrico 1M, peróxido de hidrogênio 130V e sem repolpamento.

Tabela XVI - Área superficial específica do CeO_2 obtido pelo tratamento do hidróxido de cério (MP 30% de H_2O) série NDS-H

Amostra	TT ($^{\circ}\text{C}/\text{h}$)	Aspecto	ASE (m^2/g)
NDS-H/MP	100/24	pó bege amarelado	150
NDS-H	—	creme bege amarelado	—
NDS-H/100	100/24	pó bege amarelado	120
NDS-H/500	500/2	pó bege claro rosado	50
NDS-H/800	800/2	pó bege rosado com pontos claros	10

Na série onde a matéria-prima foi o hidróxido de cério com 30% de água (NDS-H), a adição do peróxido de hidrogênio provocou uma grande liberação de vapores castanho e uma grande formação de espuma. Este fato deve ter sido proveniente da liberação de oxigênio e de nitratos. A cor da barbotina mudou de amarelo claro para mostarda. Nos casos onde a matéria-prima utilizada foi o óxido de cério (NDC-H), a liberação de vapores e a formação de espuma foi menos intensa. A variação da cor foi diferente, a cor da barbotina foi mais escura, provavelmente porque o hidróxido de cério foi submetido ao tratamento térmico antes do tratamento ácido.

Nas séries NDS-H e NDC-H o filtrado, obtido após a sedimentação foi mais límpido que nas outras séries. Isto se deve provavelmente porque peróxido de hidrogênio oxidou o Ce III a Ce IV, que é insolúvel.

Tabela XVII - Área superficial específica do CeO₂ obtido pelo tratamento ácido do óxido de cério - série NDC-H

Amostra	TT (°C/h)	Aspecto	ASE (m ² /g)
NDC-H/MP	500/24	pó rosado	50
NDC-H	—	pasta rosada escura	—
NDC-H/100	100/24	pó bege	50
NDC-H/100	100/24	pó bege	50
NDC-H/500	500/2	pó bege	50
NDC-H/80*	800/2	pó bege rosado	20
NDC-H/801*	800/2	pó bege rosado	20
NDC-H/NCC/800**	800/2	pó marrom brilhante	42
NDC-H/NCC/800**	800/2	mesma anterior, desaglomerada	45

* A amostra NDC-H/800 foi caracterizada por FRX, DRX e análise de gases;

** A amostra NDC-H/NCC/800 foi caracterizada por FRX, DRX e MEV.

* NDC-H/800 e NDC-H/801 - amostras calcinada em fornos com taxa de aquecimento diferente.

NDC-H/NCC - a amostra foi submetida duas vezes ao tratamento com ácido nítrico sendo que na primeira vez a concentração do ácido foi 1M e na segunda 16M. A ASE desta amostra foi medida logo após a obtenção. Um ano depois ela foi repetida. Seu resultado foi o mesmo.

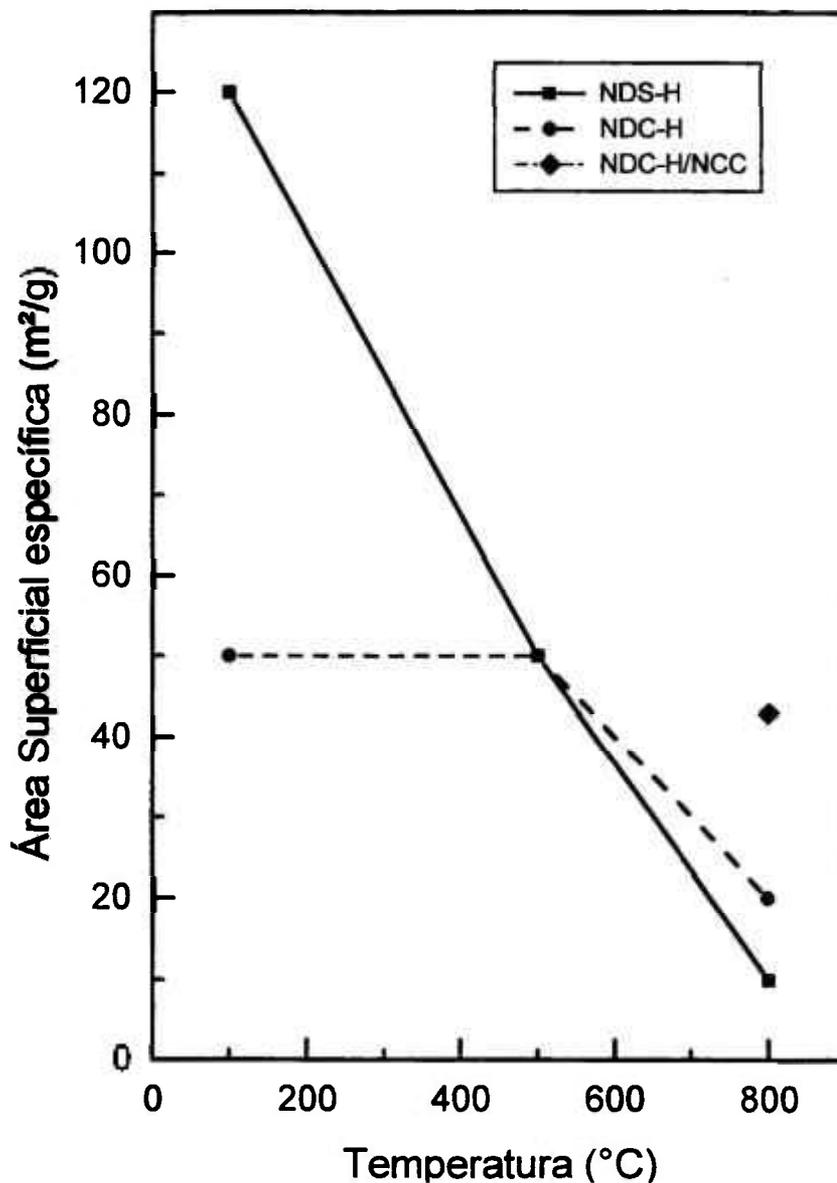


Figura 14 - Área superficial específica em função da temperatura de calcinação dos pós de CeO_2 obtidos pelo tratamento da matéria-prima com ácido nítrico 1M, peróxido de hidrogênio e repolpamento com água destilada:

- série NDS-H (MP 30% H_2O);
- série NDC-H (MP isenta H_2O);
- série NDC-H/NCC (MP 30% H_2O , HNO_3 1M e 16M)

Pelos valores das ASE dos pós de CeO_2 mostrados nas tabelas XVI e XVII e na figura 14, nota-se que:

- a) as amostras de CeO_2 obtidos após tratamento térmico à temperatura de 500°C por 2 horas apresentaram os mesmos valores, independente do teor de umidade da matéria-prima;
- b) as amostras de CeO_2 obtidos após tratamento térmico à temperatura de 800°C por 2 horas apresentaram os valores diferentes, sendo;
 - b.1) os melhores resultados foram apresentados pela amostra NDC-H/NCC/800 (MP isenta de água e HNO_3 1M e 16M) - $42\text{m}^2/\text{g}$, quando a medida foi feita com a amostra como obtida e, $45\text{ m}^2/\text{g}$, quando a mesma amostra foi desaglomerada;
 - b.2) as amostras NDC-H/800, NDC-H e NDC-H/801 (MP isenta de água, HNO_3 1M) apresentaram bons resultados ($20\text{m}^2/\text{g}$) apesar de serem inferiores aos da amostra NDC-H/NCC/800;
 - b.3) a amostra NDS-H/800 (MP 30% de água e HNO_3 1M) apresentou ASE relativamente baixa ($10\text{m}^2/\text{g}$).
- c) a coloração das amostras calcinadas a 800°C mudou de bege rosado com pontos claros (NDS-H/800 - $10\text{m}^2/\text{g}$), para bege rosado (NDC-H/800 - $20\text{ m}^2/\text{g}$) a marrom brilhante (NDC-H/NCC - $42\text{ m}^2/\text{g}$).

Os resultados das áreas superficiais específicas dos pós de óxido de cério obtidos pelo tratamento da matéria-prima (70%, 30% e isenta de água) com ácido nítrico 16M e repolpamento com água destilada são mostrados nas tabelas XVIII, XIX e XX e na figura 15.

Tabela XVIII - Área superficial específica do CeO_2 obtido pelo tratamento ácido do hidróxido de cério (MP 70% de H_2O) - série NC-A

Amostra	TT ($^{\circ}\text{C}/\text{h}$)	Aspecto	ASE (m^2/g)
NC-MP	—	pó bege amarelado	150
NC-A	—	pasta bege claro	—
NC-A/100	100/24	pó bege claro esbranquiçado	10
NC-A/500	100/24 e 500/2	pó bege claro esbranquiçado	10
NC-A/800	100/24, 500/2 e 800/2	pó bege claro esbranquiçado levemente mais escuro que os anteriores	10

Tabela XIX - Área superficial específica do CeO_2 obtido pelo tratamento ácido do hidróxido de cério (30% de H_2O) - série NCS-A

Amostra	TT ($^{\circ}\text{C}/\text{h}$)	Aspecto	ASE (m^2/g)
NCS - MP	100/24	pó bege amarelado	150
NCS-A/100	100/24	pó bege claro	62
NCS-A/500	100/24 e 500/2	pó bege	38
NCS-A/800	100/24, 500/2 e 800/2	pó bege	10

Tabela XX - Área superficial específica do CeO₂ obtido pelo tratamento ácido do óxido de cério - série NCC-A

Amostra	TT (°C/h)	Aspecto	ASE (m ² /g)
NCC-MP	500/2	pó bege	50
NCC-A	—	pasta marrom	—
NCC-A/100	100/24	aglomerado chocolate, desaglomerado pó marrom claro	86
NCC-A/500*	100/24 e 500/2	aglomerado marrom brilhante	70
NCC-A/800*	100/24, 500/2 e 800/2	aglomerado marrom escuro brilhante, quase preto, desaglomerado pó marrom escuro	20

* As amostras NCC-A/500 e NCC-A/800 foram caracterizadas por MEV.

Por meio dos resultados das tabelas XVIII, XIX e XX e da figura 15, pode-se observar que:

- a) a série NC-A (MP 70% de água) apresentou resultados inferiores aos das séries NCS-A (30% H₂O) e NCC-A (isenta de H₂O);
- b) a série NCC-A apresentou bons resultados;
- c) a coloração das amostras mudou com a temperatura de calcinação, para uma mesma série e, com o valor da ASE, para séries diferentes.

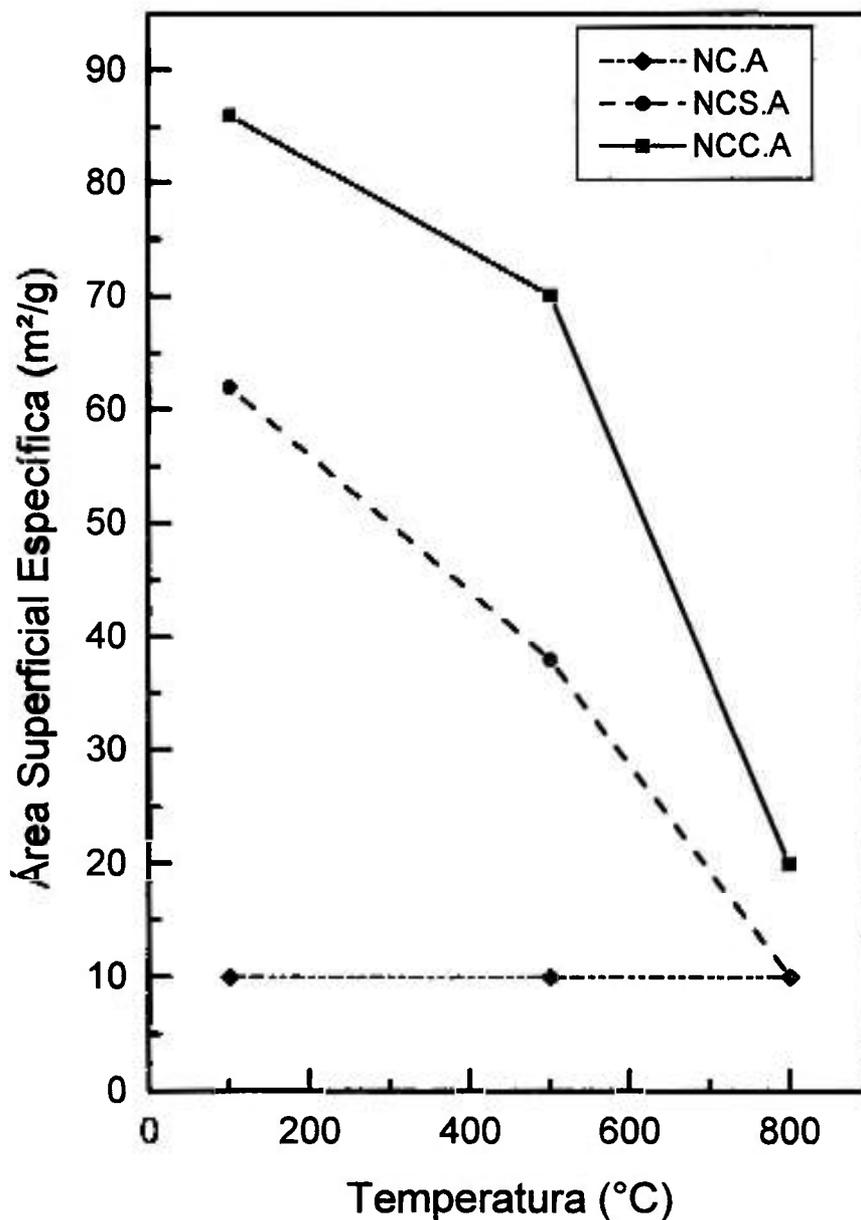


Figura 15 - ASE em função da temperatura de calcinação dos pós de CeO_2 obtidos pelo tratamento da matéria-prima com HNO_3 16M, e repolpadas com água destilada:

- série NC-A (70% H_2O);
- série NCS-A (30% H_2O);
- série NCC-A (isenta de H_2O).

Nas tabelas XXI e XXII e na figura 16 são apresentados os valores da ASE dos pós de CeO_2 referentes as séries BNCC-A e NCC. O material de partida utilizado para a série BNCC-A apresentava uma área superficial específica de $5 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto que o utilizado para a série NCC apresentava $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabela XXI - Área superficial específica do CeO_2 obtido pelo tratamento ácido do óxido de cério - série BNCC-A

Amostra	TT - °C/h	Aspecto	ASE - m^2/g
BNCC-AMP	800/2	pó bege rosado	5
BNCC-A/100	100/24	pó bege claro rosado	—
BNCC-A/500	500/2	pó bege claro rosado	4,0
BNCC-A/500S	100/24 e	pó bege claro rosado	4,0
	500/2		
BNCC-A/800	800/2	pó bege claro rosado	4,0

* Estas amostras foram caracterizadas por DRX.

A partir dos resultados obtidos nas tabelas XXI e XXII, referentes as séries BNCC-A e NCC, podemos observar que;

A coloração da série NCC variou de bege para marrom enquanto que para a série BNCC não houve variação na tonalidade do produto final.

A área superficial específica do produto final (CeO_2) depende fundamentalmente da ASE do material de partida. Isto é, quando a matéria-prima foi submetida a tratamento térmico de 500°C por duas horas (série NCC) a ASE obtida foi de $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Entretanto quando a 800°C por duas horas (série BNCC) a ASE foi dez vezes menor ($5 \text{ m}^2/\text{g}$). Este comportamento também foi observado após o tratamento ácido nas duas séries.

Tabela XXII - Área superficial específica do CeO_2 obtido pelo tratamento do óxido de cério com ácido nítrico 16M, sem repolpamento

Amostra	TT (°C/h)	Aspecto	ASE (m ² /g)
NCC-MP	800/2	pó bege rosado	50
NCC	—	pasta chocolate	—
NCC/800	800/2	pó marrom brilhante	42
NCC/800*	800/2	mesmo anterior, desaglomerado	45
NCC-R/800	800/2	aglomerado chocolate	30
NCC-R/500	500/2	idem anterior	60
NCC-R/800	800/2	idem anterior	25

* A amostra NCC/800 foi caracterizada por FRX, DRX, MEV e analisada por extração a vácuo acoplada a cromatografia gasosa (análise de gases).

* A ASE da amostra NCC/800 foi medida logo após sua obtenção e, também um ano mais tarde. Seu valor permaneceu bastante próximo após novo tratamento térmico (800°C por quatro horas).

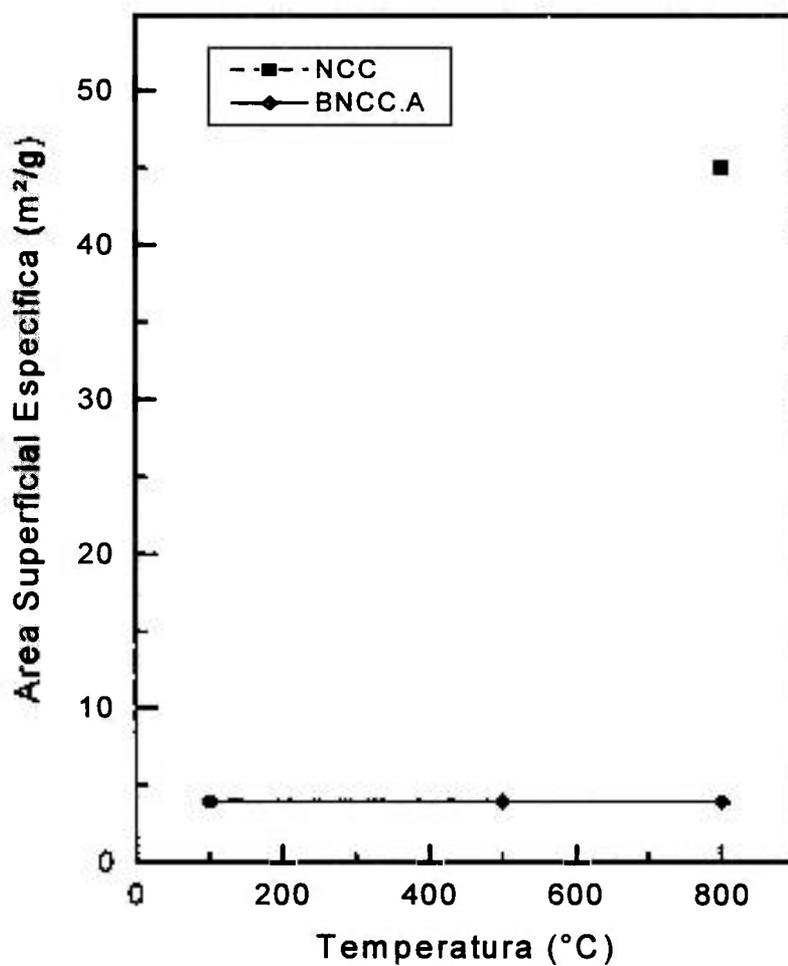


Figura 16 - ASE em função da temperatura de calcinação dos pós de CeO_2 obtidos pelo tratamento da matéria-prima isenta de água com HNO_3 16M:

- série BNCC-A (MP $5\text{m}^2/\text{g}$) e
- série NCC (MP $50\text{m}^2/\text{g}$)

IV.4.2 - Análise química dos pós de CeO₂ obtidos pelo tratamento ácido

As amostras provenientes da série NDC-H/800 (pó bege rosado, ASE 20m²/g), NDC-H/NCC/800 (pó marrom brilhante, ASE 42m²/g) e NCC/800 (pó marrom brilhante, ASE 42 m²/g) foram submetidas às análises espectrometria FRX e cromatografia gasosa a fim de se verificar a diferença de coloração.

A FRX foi realizada para verificar se o teor de praseodímio influenciava na coloração do CeO₂. Pelos resultados apresentados nas tabelas XXIII e XXIV podemos observar que o teor de Pr não influenciou na coloração deste óxido.

A cromatografia gasosa foi executada para verificar se a tonalidade dos pós provenientes das séries NDC-H/800 e NCC/800 era função do teor de nitrogênio presente nas amostras.

Esperava-se que a amostra proveniente da série NCC/800 apresentasse um teor de nitrogênio maior que a NDC-H/800, uma vez que a primeira é mais escura. Entretanto isto não foi observado conforme pode-se notar na tabela XXV.

Tabela XXIII - Resultados das análises por FRX, técnica EDXRF

Amostra	Composto	Teor (%)	Amostra	Composto	Teor (%)
NDC-H/ 800	La ₂ O ₃	0,6	NCC/ 800	La ₂ O ₃	0,6
	CeO ₂	97,4		CeO ₂	97,0
	Pr ₂ O ₇	1,29		Pr ₂ O ₇	1,35
	Nd ₂ O ₃	1,22		Nd ₂ O ₃	1,21

Tabela XXIV - Resultados das análises FRX, técnica WDXRF

Amostra	Elemento	Teor(%)	Amostra	Elemento	Teor (%)
NDC-H/ 800	Ce	>constituente	NDC-H/ NCC/800	Ce	>constituente
	Nd	<1%		Nd	<1%
	La	<1%		La	<1%
	Pr	<1%		Pr	<1%
	Dy	<0,1%		Dy	<0,1%
	Fe	<0,1%		Fe	<0,1%
	Cu	<0,1%		Cu	<0,1%

Tabela XXV - Teor de nitrogênio analisado por cromatografia gasosa

amostra	aspecto	N (ppm)
NDC-H/800	pó bege rosado	495
NCC/800	pó marrom brilhante	215

V.4.3 - Determinação da fase dos pós de CeO_2 por difratometria de raios X (DRX)

A figura 17 apresenta os difratogramas de raios X de algumas amostras obtidas pelo tratamento ácido e submetidas ao tratamento térmico à temperatura de 800°C por duas horas.

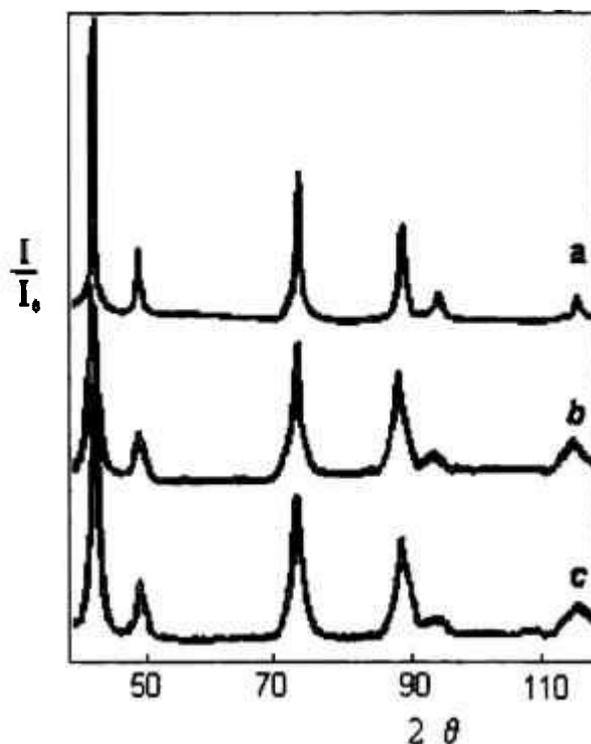


Figura 17 - Difratogramas de raios X ($\text{CrK}\alpha$) referente as amostras:
a) NDC-H/800 (óxido e HNO_3 1M e H_2O_2) - ASE de $16\text{m}^2/\text{g}$;
b) NDC-H/NCC/800 (óxido e HNO_3 1M, H_2O_2 e HNO_3 16M) - ASE de $42\text{m}^2/\text{g}$;
c) NCC/800(óxido e HNO_3 16M) - ASE de $42\text{m}^2/\text{g}$.

Por meio dos difratogramas de raios X observamos que todas as amostras, inclusive do material de partida, apresentaram a fase CeO_2 majoritária, independentemente da concentração do ácido nítrico. Isto indica que o composto já está formado e que não sofreu qualquer modificação.

IV.4.4 - Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As figuras 18, 19, 20, 21 e 22 apresentam as micrografias eletrônicas de varredura (MEV) de algumas amostras de óxido de cério obtidas pelo tratamento com ácido nítrico e calcinadas a 500°C e 800°C .

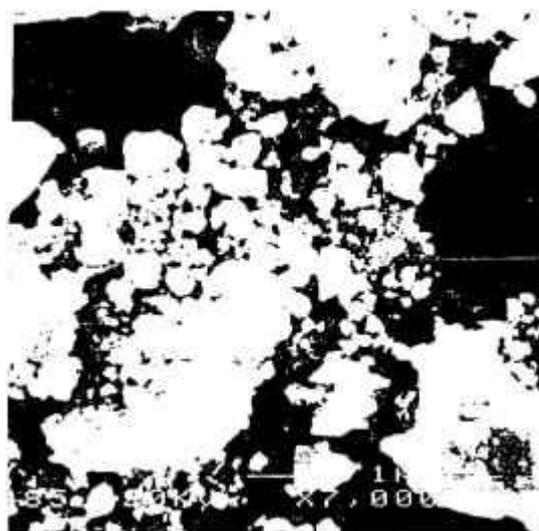
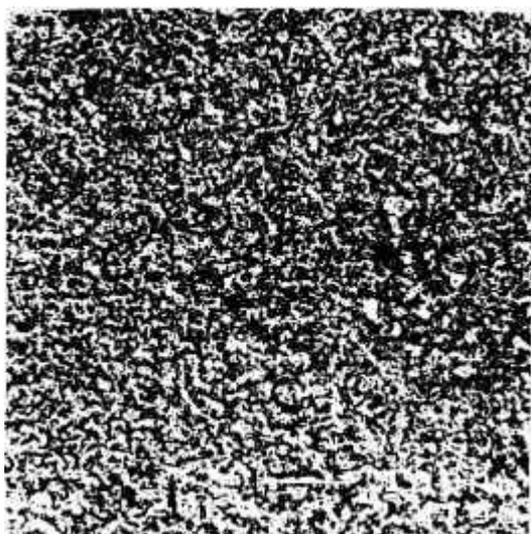


Figura 18 - Micrografias eletrônicas (MEV) da amostra NCC-A/500 (óxido e HNO_3 16M, ASE de $70\text{m}^2/\text{g}$)

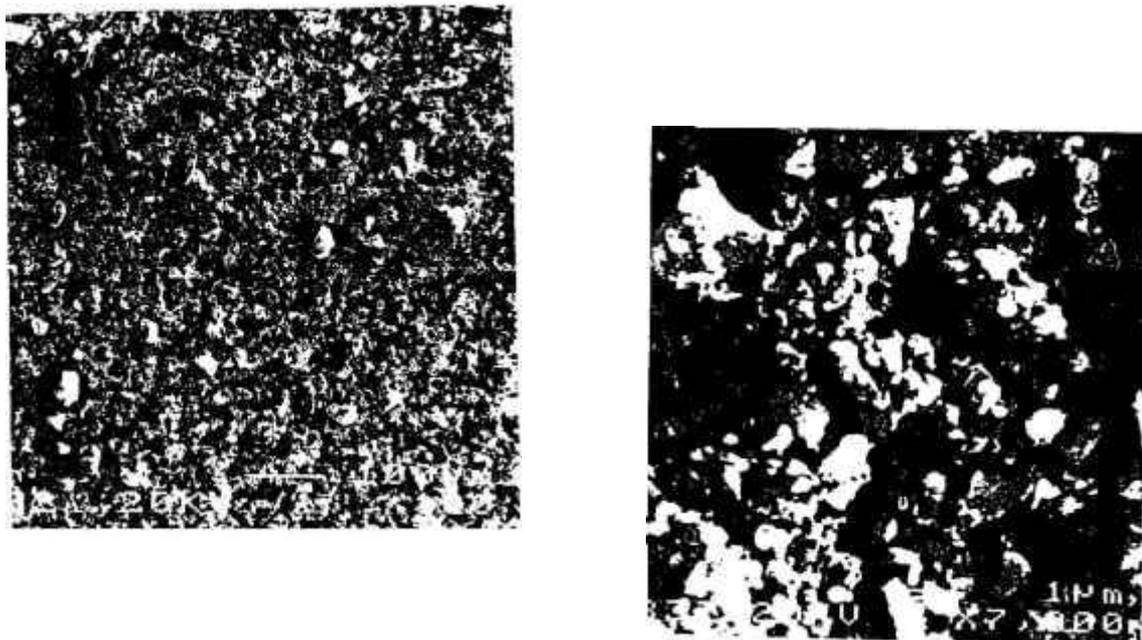


Figura 19 - Micrografias eletrônicas (MEV) da amostra NCC-A/800 (óxido e HNO_3 16M, ASE de $20\text{m}^2/\text{g}$)

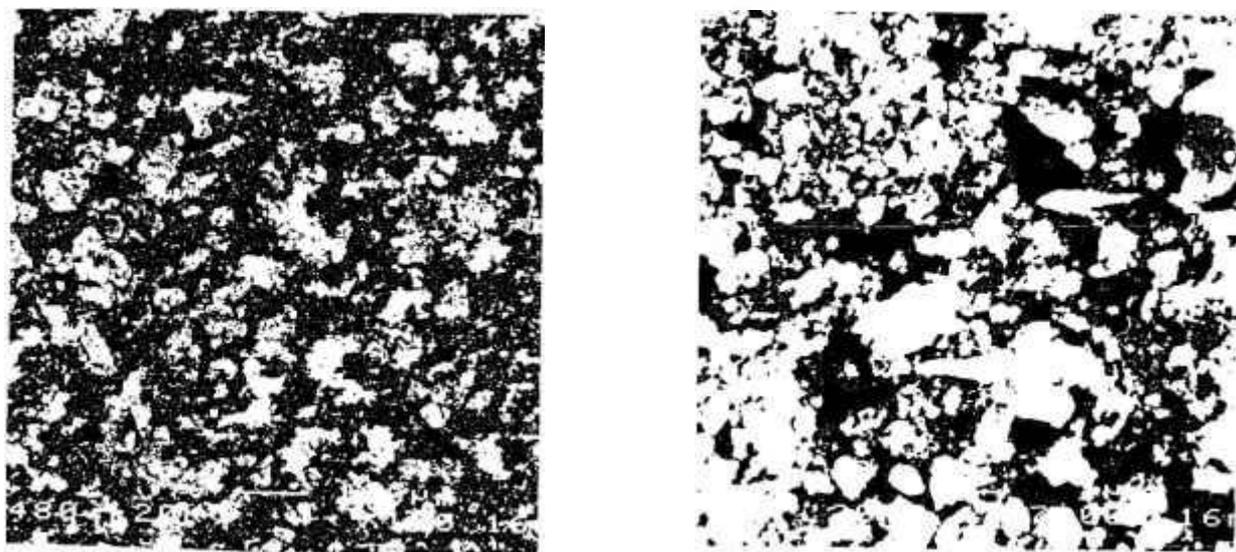


Figura 20 - Micrografias eletrônicas (MEV) da amostras NDC-A/800 (óxido e HNO_3 8M, ASE de $20\text{m}^2/\text{g}$)

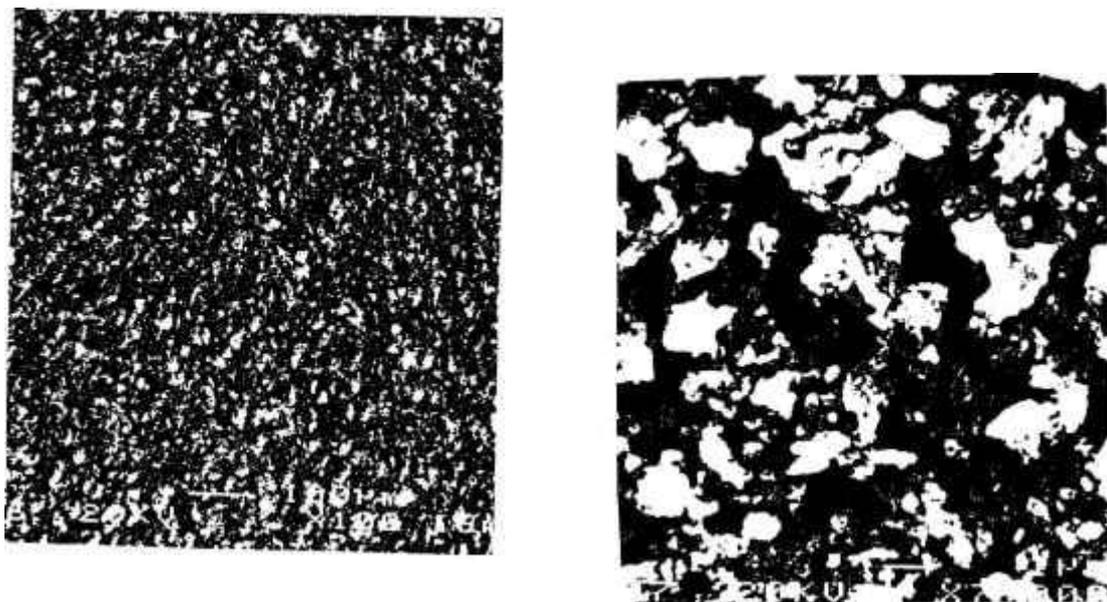


Figura 21 - Micrografias eletrônicas (MEV) da amostra NDC-H/NCC/800 (óxido, H_2O_2 e HNO_3 1M e 16M, ASE de $42\text{m}^2/\text{g}$)

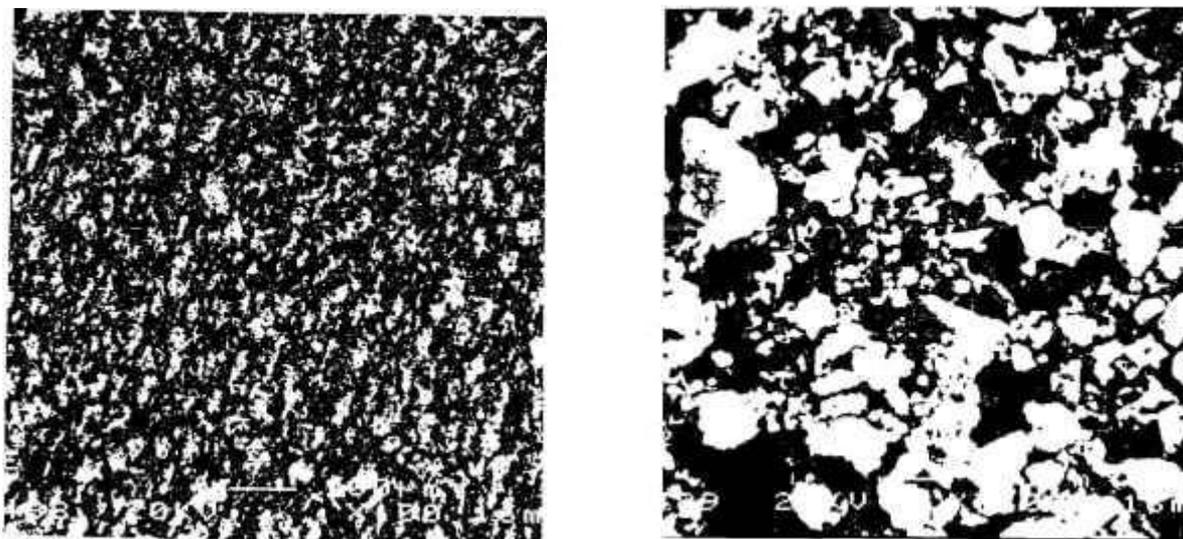


Figura 22 - Micrografias eletrônicas (MEV) da amostra NCC/800 (óxido, e HNO_3 16M, ASE de $42\text{m}^2/\text{g}$)

Observando-se as micrografias eletrônicas de varredura nota-se que:

- a) Ao se comparar as amostras da série NCC-A (material de partida: CeO_2 , HNO_3 16M, repolpamento com água) a que foi calcinada a 500°C apresentou uma quantidade menor de aglomerados que a que foi submetida a 800°C (vide figuras 18 e 19);
- b) para as amostras calcinadas a 800°C por duas horas, as das séries NCC-A e NDC-A, apresentaram um número maior de aglomerados que as das séries NDC-H/NCC e NCC (vide figuras 19 a 22).

IV.5 - Considerações gerais

a) *Tratamento Térmico*

As amostras submetidas somente ao tratamento térmico apresentaram baixos valores de área superficial específica quando a temperatura de calcinação foi superior a 500°C . A área superficial específica do CeO_2 obtido por calcinação do $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a 800°C por duas horas foi em torno de $6\text{m}^2/\text{g}$.

b) *Tratamento ácido*

b.1) Área superficial específica

As amostras obtidas pelo tratamento ácido apresentaram comportamento diferente, sendo que:

- a) os melhores resultados foram obtidos pelas séries NDC-H/NCC e NCC ($42\text{m}^2/\text{g}$, para temperatura de 800°C por duas horas);

b) nas duas séries a matéria-prima utilizada foi o CeO_2 , obtido por tratamento térmico do $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a 500°C , por duas horas, e com área superficial específica de $50\text{m}^2/\text{g}$. A concentração do ácido nítrico utilizado foi de 16M. Nenhuma das duas séries foi submetida à etapa de repolpamento;

c) as amostras submetidas ao tratamento térmico à temperatura de 800°C , por duas horas, provenientes das séries onde a matéria-prima foi o hidróxido de cério, com 70% ou 30% de umidade, apresentaram área superficial específica entre $10\text{m}^2/\text{g}$ e $20\text{m}^2/\text{g}$. Estes resultados podem ser considerados relativamente altos, quando comparados com o tratamento térmico ou a precipitação. Todavia, quando a comparação é feita com os resultados obtidos por algumas amostras (item a) do tratamento ácido ($\cong 42\text{m}^2/\text{g}$) pode-se afirmar que estes são relativamente baixos;

d) a adição do peróxido de hidrogênio não alterou a área superficial específica dos pós. Isto é visto ao se comparar os resultados de área superficial específica das séries onde houve a adição do H_2O_2 com as séries, preparadas nas mesmas condições, porém sem a adição de peróxido.

A princípio acreditou-se que o fator preponderante para que a obtenção do CeO_2 , com alta área superficial específica, fosse a concentração do HNO_3 durante o tratamento térmico. Porém, a continuidade dos testes demonstrou que este poderia não ser o único motivo.

Na série BNCC, onde a matéria-prima tinha $5\text{m}^2/\text{g}$, os valores da área superficial específica foram muito baixos ($4\text{m}^2/\text{g}$, para qualquer temperatura). Este fato mostrou que a área superficial específica do material de partida também é uma variável importante para a obtenção do CeO_2 com alta área superficial específica.

b.2) Coloração das amostras

A coloração dos pós de CeO_2 obtidos pelo tratamento do material de partida com ácido nítrico variou bastante, como pode ser visto nas tabelas XII a XXII. Notou-se que os pós que apresentaram área superficial maior foram os mais escuros.

Como forma de se comprovar este fato, algumas amostras, de cores diferentes, foram analisadas por fluorescência de raios X e cromatografia gasosa.

A fluorescência de raios X foi utilizada para determinar se o teor de praseodímio, cujo óxido é preto, era mais alto nas amostras mais escuras.

A cromatografia gasosa foi empregada para se determinar o teor de nitrogênio. Apesar da temperatura utilizada para o tratamento térmico ser bastante elevada (800°C), chegou-se a acreditar na possibilidade da presença de resíduos de nitrogênio no pó.

Os resultados de fluorescência de raios X mostram que o teor do praseodímio é muito próximo nas amostras analisadas, independente da coloração das mesmas. Isto descarta a hipótese de que este elemento seria o responsável pela diferença na tonalidade dos pós.

Quanto ao nitrogênio, os resultados foram baixos, além de próximos ao da matéria-prima, que não foi submetida ao tratamento com ácido nítrico, (495 ppm para o pó mais claro, 308 ppm na matéria-prima e 215 ppm para o pó mais escuro).

Segundo dados da literatura, a coloração do óxido de cério pode estar associada com a pureza química, teor de praseodímio, morfologia do pó. A análise morfológica, por microscopia eletrônica de varredura, também não mostrou diferença tão acentuada que pudesse justificar a mudança na coloração dos pós.

Portanto, não foi possível se chegar a uma explicação razoável para a diferença nas tonalidades dos pós.

b.3) procedimento experimental

Para a mistura da matéria-prima com o ácido nítrico utilizou-se dois tipos de procedimentos (vide figura 5), sendo; i) adicionou-se o ácido nítrico sobre uma barbotina formada entre a matéria-prima e a água, ii) a matéria-prima foi adicionada sobre o ácido. O primeiro foi empregado quando a matéria-prima tinha maior teor de água. Quando o material de partida era o próprio óxido de cério a opção foi para o segundo procedimento.

c) *Precipitação*

Os pós de CeO_2 obtidos por precipitação de seu hidróxido a partir da solução de nitrato com uréia apresentaram bons resultados de área superficial específica. Entre $7\text{m}^2/\text{g}$ e $10\text{m}^2/\text{g}$ para os pós submetidos a tratamento térmico, à temperatura de 800°C por duas horas. Entretanto, estes valores são menores que os requeridos para a aplicação deste óxido em catalisadores para purificação de gases de exaustão (ASE maior que $30\text{m}^2/\text{g}$, à temperatura de 800°C por pelo menos duas horas).

V - CONCLUSÕES

a) A obtenção de pós de CeO_2 , com alta área superficial específica (maior que $30\text{m}^2/\text{g}$ à temperatura de 800°C) é possível pelo tratamento ácido aqui proposto. Além disto, os pós assim obtidos apresentam boa estabilidade térmica;

b) as condições experimentais mais adequadas para a obtenção do CeO_2 com alta área superficial específica, foram; i) material de partida com baixo teor de umidade e área superficial específica relativamente alta, ii) ácido nítrico concentrado (16M);

c) o CeO_2 obtido a partir do tratamento térmico do $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ à temperatura de 800°C por duas horas, apresentou área superficial específica muito baixa ($6\text{m}^2/\text{g}$);

d) o método de precipitação com uréia permitiu a preparação de pós com área superficial específica relativamente alta (até $10\text{m}^2/\text{g}$ para temperatura de 800°C por duas horas). Entretanto, este resultado é inadequado para a aplicação do CeO_2 em catalisadores de purificação de gases de exaustão;

e) o tratamento com ácido nítrico provocou alteração na coloração dos pós de CeO_2 . Os pós com maior área superficial específica e submetidas a temperaturas mais elevadas apresentaram tonalidades mais escuras.

VI - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- a) Otimização das condições experimentais para a obtenção do óxido de cério via tratamento ácido;
- b) estudo sobre o mecanismo de atuação do ácido nítrico no pó de óxido de cério;
- c) estudo do mecanismo de mudança da coloração do pó de óxido de cério obtido via tratamento ácido;
- d) estudo da forma e distribuição de tamanho dos poros do pó de óxido de cério antes e após o reprocessamento;
- e) repetição dos testes utilizando como matéria-prima o hidróxido de cério ou óxido de cério com maior grau de pureza.

VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TROMBE, F.; LORIERIS, J.; GAUME-MAHN, F. LA BLANCHETAIS, H. **Nouveau Traité de Chimie Minérale. VIII - Scandium-Yttrium-Éléments des Terres Rares - Actinium.** Paul Pascal. Masson, Paris, 1959.
2. LANGE, N.A.; FORKER, G.M. **Handbook of chemistry.** 10. ed. New York, McGraw-hill, 1961.
3. ABRÃO, A. **Química e tecnologia das TR.** Série Tecnologia Mineral n°66. CETEM/CNPq. 1994.
4. GSCHNEIDNER, K. **Rare earths. The fraternal fifteen.** Série Understanding the Atom. U.S. Atomic Energy Commission. 1970.
5. SNEED C.M.; BRASTED R.C. **Comprehensive inorganic chemistry.** V.4, Van Nostrand, N.Y., 1953.
6. BREUER, H. Química generale e inorgánica. In **Atlas de química.** V. 1. Alianza Editorial, Madrid, 1987.
7. KILBOURN, B.T. **A guide to its role in chemical technology.** Molycorp Inc. White Plains, N.Y. 1990.
8. RYABCHIKOV, D.I.; RYABUKHIN, V.A. **Analytical Chemistry of the Elements. Yttrium and the Lanthanides Elements.** Arbor-Humphrey, 1970.
9. MOELLER, T. The Lanthanides. In: J.C. Bailar. **Comprehensive inorganic chemistry.** v. 44, N.Y. 1973.
10. KAUFFMAN, G. B.; TAKAHASHI, L.T. The Lighter lanthanides. A laboratory experiment in rare earths chemistry. **J. of Chemical Education**, Proceeding of the California Association of Chemistry Teachers, v. 40, n. 8. p. 433-437, agosto 1963.
11. KRUMHOLZ, P.; BRIOL, K.; BRIL, S.; BEHMOIRAS, J.; LIMA, F. W.; GOTTDENKER, F. Brazilian Practice in the Separation of Rare Earths. 184-195.
12. NURSE, M. Not so rare - but still expensive. rare earth metal. **Metal Bulletin Monthly**, p. 52-55. 1990.
13. WEAST, R.C.; ASTLE, J. M. **Handbook of chemistry and physics.** Flórida, CRC Press, 1990.

14. POLITI, E. Química: Curso completo. Moderna, S.P. 1986.
15. LEE, J.D. Elementos do bloco f. In: *Química Inorgânica*. p. 395,407, 1989.
16. RICCI, D. R.; PASCHOAL, J.O.A. CASTRO, A.R.M. *Relatório Interno IPEN*. abril 1987.
17. POWELL, J. E.; SPEDDING, F. H.; JAMES, D. B. The Separation of rare earths. A project for high school chemistry students. *Journal of Chemical Education*, v. 37, n. 12, p. 629-633, 1960.
18. ZINNER, L.B. Produção e aplicações das TR. Um campo pouco explorado no Brasil. In: **ANAIS DO VI SIMPÓSIO ANUAL DA ACIESP**. v. I Química das TR. 1982.
19. QUEIROZ, C.A.S; SOOD, S.P.; ABRÃO, A. Separação de cério. Fracionamento de terras-raras a partir de cloretos mistos. In: **ANAIS DO VI SIMPÓSIO ANUAL DA ACIESP**. v. 3, 1982.
20. PAVANIN, L. A.; TFOUNI, E. E SERRA, O. A. Separação de TR pelo método de TI: Ions retentores Zn(II) e Cu (II) e resinas Dowex-50. In: **ANAIS DO VI SIMPÓSIO ANUAL DA ACIESP**. v. I, Química das TR. p. 225-241, 1982
21. OIWA, I. T. High-Purity Rare Earth Products. Their production and application. *Chem. Econ. Engng. Rev. Japan*, p. 29-33. june, 1970.
22. CARNEIRO, C.C.B.S.; RODRIGUES, J.C. A New possible method of rare earth separation. *Química Nova*, v.1, p.47-48, 1984.
23. ROBARDS, K.; CLARKE, S. Advances in the analytical chromatography of the lanthanides. *Analytical*, v. 133, p. 1757-1759, 1988.
24. ABRÃO, A. Obtenção e caracterização de Lns do Ipen. *Cerâmica*, v. 34, n. 220, p. 79-82, maio, 1988.
25. VICKERY, R.C. Some reactions of cerium and other rare earths with chlorine and hypochlorite. *J. of Society of Chemical Industry*, v. 69, p. 122-125, 1959.
26. VICKERY, R.C. Oxidation of cerium by potassium chlorate in chloride solutions. *J. the Society of Chemical Industry*, v. 69, p. 122-125, 1959.
27. IVAKIN, A.A. Reactions of cerium of hypochlorites. *J. of Applied Chemistry of the USSR*. v.35, n. 1, p. 231-235, 1962.
28. POWELL, J.E. Separation Chemistry. In: K.A. Gschneidner; L. Eyring. *Handbook of the physics and chemistry of rare earths*. v. 3. Non metallic compounds - I. North-Holland, p.81-109, 1979.

29. AMORIM, H.A.L. Tório, Terras-Raras e Plutônio. Min. das Minas e Energia/CNEN. Depto de Ensino e Pesquisa, 1978.
30. KANG, Z.C.; EYRING, L. Nanonstructure evolution during chemical processing of gels: A high-resolution electron microscope study. 1. Rare earth oxide and hydroxycarbonate colloids. *J. of Solid States Chemistry*, v. 88, p. 303-23, 1990.
31. MAESTRO, P. Rare Earths and color: Properties and industrial applications. *Journal of the Less-Common Metals*, v. 111, p. 43-48, 1985.
32. YOLDJIAN, G. The use of Rare Earths in Ceramics. *Journal of the Less-Common Metals*, v. 111, p. 17-22, 1985.
33. KIM, B. H. E LEE, K. H. Crystalization and sinterability of cordierite-based glass powders containing CeO₂. *Journal of Materials Science*, v. 29, p. 6592-6598, 1994.
34. DUH, J.G.; WAN, J.U. Developments in highly toughened CeO₂-Y₂O₃-ZrO₂ ceramic system. *Journal of Materials Science*, v. 27, p. 6197-6203, 1992.
35. SCARDI, P.; DIMAGGIO, R.; LUTTEROTTI, L. Thermal expansion anisotropy of ceria-stabilized zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 75, n. 10, p. 2828-2832, 1992.
36. UKAEA HEADQUARTERS; J. L. Woodhead. *Improvements in or relatings to dispersions*. UK Patent Document n° 1 603 794/A/ Int. Cl. C01F17/00; B01J13/00, B12, B23, 5p. nov. 25, 1981.
37. UKAEA HEADQUARTERS; J. L. Woodhead. *Production of ceria*. United States Patent n° 3 761 571/B/ Int. Cl. C22B59/00, B23, 10p., s3pt. 18, 1973.
38. UKAEA HEADQUARTERS; J. L. Woodhead. *Improvements in or relating to the production of ceria*. UK Patent Document n° 1 342 893, Int. Cl. C01F17/60, B23, 8p., jan. 3, 1974.
39. FURUKAWA ELETRIC CO., LTD. X. Jil; K. Suzuki. *Polishing optic fiber and face in a connector*. Brit. UK Pat. Appl. GB 2,281,788 (Cl.G02B6/25), mar. 15, 1995. JP Appl. 93/224,213. set. 09, 1993. Apud *Chemical Abstracts*, v. 122, n. 326027g, 1995.
40. MITSUI MINNING & SMELTING CO. K. Hanawa; M. Yamazaki; M. Ishii. *Polishing agents for glass*. Jpn Tokkyo Koho JP 06 330,025 [94 330,025]. CIC09K3/14. nov. 29, 1994. Appl. 93/138,948. may. 18, 1993. Apud *Chemical Abstracts*, v. 122, n. 194953u, 1995.

41. CENTRAL GLASS CO LTD; NISSAN MOTOR. H. Iida; T. Tomika; I. Shibata; R. Nishide; M. Shinoda. **UV and IR reflective windows**. Jpn Tokkyo Koho JP 07 43,524 [94 43,524]. CIG02B5/22. feb. 14, 1994. Appl. 93/185,095. jul. 27, 1993. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, n. 302598t, 1995.
42. PPG INDUSTRIES INC. J.A. Gulotta; L.J. Shelestak. **Green-tinted UV-absorbing soda-lime glass for windows**. US 5,385,872, (CI501,71; C03C3/087), jna. 31, 1995. US Appl. 559,915. jul. 30, 1990. cont.-in-part of US 5,240,886. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, n. 194975c, 1995.
43. SCHOTT GLASWERKE. P. Brix; W. Kieter; R. Leroux. Eur. Pat. Appl. EP 638,526 (CIC03C3/093), feb. 15, 1995. DE Appl. 4,325,656. jul. 30, 1993. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, n. 194971y, 1995.
44. GENERAL ELECTRIC. **Fluorescent lamps**. Jpn Tokkyo Koho JP 06 243,835 [94 243,835]. CIH01J61/54. set. 02, 1994. US Appl. 996,988. dec. 28, 1992. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, n. 172900J, 1995.
45. JELENIOGORSKIE ZAKLADY OPTYCZNE. J. Wisniewski; S. Gacon. **Colorless optical glass**. Pol. PL 160,711 (CIC03C3/076) apr. 30, 1993. Appl. 266,623. jun. 22, 1987. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, n. 37152q, 1995.
46. CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS; UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA. A. C. Canos; E. G. Palomares; F. R. Garcia. **Catalyst for removing sulfur oxides and nitrogen oxides from gases, especially in FCC units, and process for the preparation thereof**. PCT Int. Appl. WO 95 03,876 (CIB01D53/60), feb. 09, 1995. ES Appl. 9,301,712. jul. 29, 1993. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, n. 297799c, 1995.
47. JIANHUI, L. Studies of the surface behaviour and catalytic properties of Pt-Ce- δ -Al₂O₃. *Journal of the Less-Common Metals*, v. 148, p. 405-411, 1989.
48. EUROPÄIS HES PATENTAMT EUROPEAN PATENT OFFICE. Arne, F. e Sören, A. **Catalyst for purifying exhaust gases and preparation and use thereof**. European Patent Application Publication number 0335 847 A1, 8 feb., 1989.
49. EUROPEAN PATENT OFFICE. Tomohisa, O.; Kazuo, T. e Shinya, K. **Catalyst for Purifying exhaust gas and method for Production thereof**. European Patent Publication. Publication number 0337 809 A2. out 18, 1989.

50. POWELL, B.R.; BLOINK, R.L.; EICKEL, C.C. Preparation of cerium dioxide powders for catalyst supports. *Journal of the Am. Cer. Soc.* v. 71, n. 2, p. C-104/6, 1988.
51. GENOVA, L.; BRESSIANI, A.H.A.; BRESSIANI, J.C.; MARTINELLI, J.R.; MUCCILLO, E.N.S.; MUCCILLO, R.; SANTOS, W.R.; ASSIS, G.; LAMEIRAS, F.S. Obtenção de óxido de cério com alta área superficial específica. Anais do 9º CBCIMAT, realizado em Águas de São Pedro, SP, p. 348-350, dez. 1990.
52. INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE; Le Loarer, Jean Luc. *Procédé d'obtention d'oxyde cérique et oxyde cérique à nouvelles caractéristiques morphologiques.* Paris, République Française., Patente Francesa n° 2 617 154 A1 87 09 122. 29 jun, 1987.
53. NISSAN MOTOR. S. Yamamoto; T. Sekiba. *Catalyst for purification of waste gases from internal combustion systems.* Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 07 16,466 [95 16,466] (Cl.B01J23/89). jan. 20, 1995. Appl. 93/150,604. jun. 22, 1993. Apud *Chemical Abstracts*, v. 122, n. 195712b, 1995.
54. TOYODA CHIO KENKYUSHO Kk; TOYOTA MOTOR Co Ltd. *Apparatus for removal of nitrogen oxides - containing exhaust gases from internal combustion systems.* Jpn Tokkyo Koho JP 07 08,755 [95 08,755] (Cl.B01D53/94). jan. 13, 1995. Appl. 93/179,758. jun. 25, 1993. Apud *Chemical Abstracts*, v. 122, n. 195710z, 1995.
55. INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE. D. Duran; G. Mabilon; I. Guibard. *Preparation process of supported catalysts for exhaust gas treatment including a centrifugation step of the support after impregnation.* Eur. Pat. Appl. EP 636,412 (ClB01J37/02), feb. 01, 1995, FR Appl. 93/9,482. jul. 29, 1993. Apud *Chemical Abstracts*, v. 122, n. 195707d, 1995.
56. MITSUBISHI HEAVY IND. Ltd. T. Imai; I. Tsukuda; S. Yasutake. *Catalytic combustion of combustile gases.* Jpn Tokkyo Koho JP 06 331,112 [94 331,112]. ClF23D14/18. nov. 29, 1994. Appl. 93/122,340. may 25, 1993. Apud *Chemical Abstracts*, v. 122, n. 218350y, 1995.
57. MITSUBISHI HEAVY IND. Ltd. T. Imai; I. Tsukuda; S. Yasutake. *Catalytic combustion of combustile gases.* Jpn Tokkyo Koho JP 06 331,113 [94 331,113]. ClB01J35/04. set. 20, 1994. Appl. 93/50,869. mar. 11, 1993. Apud *Chemical Abstracts*, v. 122, n. 218351z, 1995.
58. NISSAN MOTOR. H. Kanesaka; N. Kachi. *Catalysts for automotive exhaust gas treatment.* Jpn Tokkyo Koho JP 06 262,089 [94 262,089]. ClF23D14/18. nov. 29, 1994. Appl. 93/122,340. may 25, 1993. Apud *Chemical Abstracts*, v. 122, n. 37829r, 1995.

59. MITSUBISHI MOTORS CORP. T. Dogahara; K. Koga; Y. Danno; D. Mitsuhashi. **Catalytic converter for automotive exhaust gas treatment.** Jpn Tokkyo Koho JP 06 241,029 [94 241,029]. CIB01N3/20. aug. 30, 1994. 20, 1994. Appl. 93/25,354. feb. 15, 1993. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, n. 37828m, 1995.
60. NISSAN MOTOR. M. Kamijo; G. MASUDA; H. KANESAKA. **Waste gas purification catalysts.** Jpn Tokkyo Koho JP 26 269,668 [94 269,668]. CIB01J23/62. set. 27, 1994. Appl. 93/58,214. mar. 18, 1993. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, n. 37839u, 1995.
61. INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE. D. Duran; G. Mabilon; I. Guibard. **Preparation process of a three-way catalysts suitable for treating exhaust gas from internal combustion engines.** Eur. Pat. Appl. EP 624,399. (CIB01J23/76), nov. 17, 1994, FR Appl. 93/5,947. may. 14, 1993. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, n. 16297w, 1995.
62. NISSAN MOTOR. K. Suga; T. Sekiba. **Three-way catalysts for exhaust gases.** Jpn Tokkyo Koho JP 06 296,869 [94 296,869]. CIB01J23/89. oct. 25, 1994. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, n. 88162q, 1995.
63. PETROLEUM ENERGY CENTER FOUND; COSMO OIL CORP. Ltd; SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO; KOGYO GIJUTSUIN. T. Nakatsuji; M. Shimizu; H. Tsuchida; Y. Kindaichi; M. Sasaki. **Reduction catalysts for No_x removal from automotive exhaust gases.** Jpn Tokkyo Koho JP 06 315,634 [94 315,634]. CIB01J29/36. nov. 15, 1994. Appl. 92/332,759. dec. 14, 1992. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, n. 88161z, 1995.
64. USUI KOKUSAI SANGYO Kk. J. Tsukiide; H. Serizawa. **Honeycomb body in metallic catalyst support for purification of exhaust gases.** Jpn Tokkyo Koho JP 06 246,176 [94 246,176]. CIB01J35/04. set. 06, 1994. Appl. 93/56,351. feb. 23, 1993. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, n. 88195r, 1995.
65. GENERAL MOTORS RESEARCH, USA. D.D. Beck; D.R. Monroe; C.L. DiMaggio; J.W. Sommers. **The performance of Pd, Pt and Pd-Pt catalysts in lean exhaust.** Soc. Automotive Eng. [Spec. Publ.] SP 1993, SP 957 (US and European Automotive Emissions Technology), 71-83. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, n. 16036q, 1995.
66. SHINNIPPON SHITETSU Kk. Y. Ishikawa; T. Nagawa; S. Toshima. **Metallic honeycomb supports for catalytic converter in automotive exhaust gas treatment.** Jpn Tokkyo Koho JP 06 304,484 [94 304,484]. CIB01J35/04. nov. 01, 1994. Appl. 93/99,851. abr. 26, 1993. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, n. 168860s, 1995.

67. KAO CORP. K. Takemura; K. Yamaguchi. **Purification of waste gases and catalysts for the process.** Jpn Tokkyo Koho JP 06 343,831 [94 343,831]. CIB01D53/36. dec. 26, 1994. Appl. 93/137,139. jun. 08, 1993. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, n. 168921n, 1995.
68. MITSUBISHI HEAVY IND. LTD. T. Imai; I. Tsukuda; S. Yasutake. **Oxidation catalysts for gas combustion.** Jpn Tokkyo Koho JP 06 304,477 [94 304,477]. CIB01J23/56. nov. 01, 1994. Appl. 93/93,970. abr. 21, 1993. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, n. 84850a, 1995.
69. NGK INSULATORS LTD. F. Abe; N. Noda; I. Suzuki. **Catalysts for automotive exhaust gas.** Jpn Tokkyo Koho JP 06 233,918 [94 233,918]. CIB01J35/04. aug. 30, 1994. Appl. 93/26,684. feb. 16, 1993. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, n. 16185n, 1995.
70. TOYOTA MOTOR CO LTD; NIPPON SOKEN; SHINNIPPON SEITETSU Kk. M. Sonoda; T. Yoshinaga; O. Fujishiro. **Metallic catalysts support for exhaust gases from automobiles.** Jpn Tokkyo Koho JP 06 238,175 [94 238,175]. CIB01D53/36. aug. 23, 1994. Appl. 93/22,980. feb. 10, 1993. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, n. 16187q, 1 995.
71. SHINNIPPON SHITETSU Kk; TOYOTA MOTOR CO LTD. M. Yashiro; H. Oota; Y. Ogura. **Manufacture of tandem-type metal support for purification of exhaust gases.** Jpn Tokkyo Koho JP 06 238,174 [94 238,174]. CIB01J35/04. aug. 30, 1994. Appl. 93/24,334. feb. 22, 1993. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, n. 16188r, 1995.
72. SHINNIPPON SHITETSU Kk; TOYOTA MOTOR CO LTD. M. Yashiro; H. Oota; Y. Ogura. **Manufacture of tandem-type metal support for purification of exhaust gases.** Jpn Tokkyo Koho JP 06 238,173 [94 238,173]. CIB01J35/04. aug. 30, 1994. Appl. 93/24,233. feb. 12, 1993. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, n. 16189s, 1995.
73. SHINNIPPON SHITETSU Kk. M. Yashiro; H. Oota. **Method for soldering as metallic support for purification of exhaust gases.** Jpn Tokkyo Koho JP 06 238,172 [94 238,172]. CIB01J35/04. aug. 30, 1994. Appl. 93/20,889. feb. 09, 1993. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, 16190k, 1995.
74. USUI KOKUSAI; SANGYOKk. J. Tsukiide; H. Shizawa. **Metallic catalyst support for purification of exhaust gases.** Jpn Tokkyo Koho JP 06 246,173 [94 246,173]. CIB01J35/04. set. 06, 1994. Appl. 93/56,352. feb. 23, 1993. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, 16194q, 1995.

75. MITSUBISHI HEAVY IND. LTD. T. Iwao; T. Imais; S. Yasutake. **Heat-resistant oxidation catalysts for combustible gas.** Jpn Tokkyo Koho JP 06 292,828 [94 292,828]. CIB01J23/56. oct. 21, 1994. Appl. 93/83,306. abr. 09, 1993. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, 65513b, 1995.
76. MITSUBISHI HEAVY IND. LTD. T. Iwao; T. Imais; S. Yasutake. **Manufacture of heat-resistant oxidation catalysts for combustible gas.** Jpn Tokkyo Koho JP 06 292,829 [94 292,829]. CIB01J23/56. oct. 21, 1994. Appl. 93/83,307. abr. 09, 1993. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, 65514c, 1995.
77. PETROLEUM ENERGY CENTER FOUND; COSMO OIL CO LTD; SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO; KOGYO GIJUTSUIN. T. Nakatsuji; H. Shimizu; R. Yasukawa; T. Yoshinari; F. Sukanuma; K. Hyamoto; T. Ito; H. Hamada. **Reduction catalysts for No_x removal from automotive exhaust gases.** Jpn Tokkyo Koho JP 06 315,635 [94 315,635]. CIB01J31/26. nov. 15, 1994. Appl. 92/332,758. dec. 14, 1992. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, 63130a, 1995.
78. SAKAMOTO, R.G.; ALDEIA, W.; POÇO, J.G.R.; FAHMY, S.L.; GOMES, W.A. Redução por temperatura programada. Efeito nos parâmetros cinéticos em função do teor de cério no catalisador Pt,Ce/ Al_2O_3 . 6º Seminário Brasileiro de Catálise, 1992.
79. DUCROS, P. Organo rare earths: the newcomers in the organo-metallic world. **J. of the Less-Common Metals**, v. 111, p. 37-42, 1985.
80. KILBOURN, B. T. The role of the lanthanides in applied catalysis. **J. of the Less-Common Metals**, v. 126, p. 101-106, 1986.
81. R.C. VICKERY. **Analytical chemistry of the rare earths.** 1970.
82. AHMANN, D.H. Metallurgy of the rare earths with particular emphasis on cerium. Technical Information Service, Oak Ridge, Tennessee. feb. 14, 1950.
83. FERREIRA, R.A.N.; MIRANDA, O.; DOS REIS, S.C. Desenvolvimento de um equipamento para medição de área específica de pós. **Cerâmica**, v. 36, n. 246, p. 139-42, nov/dez, 1990.
84. BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layer. **J. Amer. Chem. Soc.** v. 60, p. 309-319, 1938.

85. NELSEN, F.H.; EGGERTSEN, F.T. Determination of surface area. Adsorption measurements by a continuous flow methods. *Analytical Chemistry*, v. 30, n. 8, p. 1387-1390, 1958.
86. HEGEDUS, L.L. *Catalyst design. progress and perspectives*. Ed. John Wiley & Sons, Inc. EUA, 1987.
87. WIEŃKOWSKA, J. Process of adsorption and catalysis. *Catalysis Today*, v. 24, p. 405-465, 1995.
88. ALVERO, R.; ODRIOZOLA, J. A.; TRILLO, J.M. Lanthanides oxides: preparation and ageing. *J. Chem. Soc. Trans.*, v. 1, p. 87-91, 1984.
89. FIERRO, J.L.G.; MENDIOROZ, S.; OLIVAN, A.M. Surface chemistry of cerium oxide prepared by an isobaric thermal procedure. *J. of Colloid and Interface Science*, v. 107, n. 1, set. 1985.
90. HSU, W.P.; RÖNQUIST, L.; MATIJEVIC, E. Preparation and properties of monodispersed colloidal particles of Ln compounds. 2 - cerium IV. *Langmuir*, v.4, p. 31-37, 1988.
91. SAUVION, G.N.; DUCROS, P. Catalysis: A Growing market for rare earths. *Journal of Less-Common Metals*, v. 111, p. 23-35, 1985.
92. NELSON, R.L; RAMSAY, J.D.F; WOODHEAD, J. L.; CAIRNS, J.A.; CROSSLEY, A.A. The Coatings of metals with Ceramic oxides via colloidal intermediates. *Thin Solid Films*, v. 81 p. 329-337, 1981.
93. AHMADZAI, H. Surface area measurements of solids employing gaseous adsorption and volumetric methods. Part I: Theory. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, v. 16, p.80-87, 1987.
94. KIRK, N.B.; WOOD, J.V. The effect of the calcination process on the crystallite shape of sol-gel cerium oxide used for glass polishing. *Journal of Materials Science*, v. 30, p. 2171-2175, 1995.
95. YAO, H. C.; STEPEEN, H. K.; GANDHI, H. S. Metal-support in automotive exhaust catalysts: Rh - washcoat Interaction. *Journal of Catalysis*, v. 61, p. 547-550, 1980.
96. WHITTINGTON, B. I.; JIANG, C. J. E TRIMM, D. L. Vehicle exhaust catalysis: I. The relative importance of catalytic oxidation, steam reforming and water-gas shift reactions. *Catalysis Today*, v. 26, p. 41-45, 1995.
97. YAO, H. C.; STEPEEN, H. K.; GANDHI, H. S. The Effects of SO₂ on the oxidation of hydrocarbons and carbon monoxide over Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts. *J. of Catalysis*, v. 67, p. 231-236, 1981.

98. INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE. J.F. Le Page; G. Mabilon. **Exhaust gas catalysts supported on a metal textile.** Eur. Pat. Appl. EP 634,213 (CIB01J35/06), jan. 18, 1995, FR Appl. 93/8,742. jul. 13, 1993. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, 195706c, 1995.
99. ENGELHARD CORP. B.O. Yariz; K.E. Voss; M. Deeba; J.R. Adomaitis; R.J. Ferrauto. **Improve zeolite-cointaining oxidation catalyst and use.** PCT Int. Appl. WO 94 22,564 (Cl.B01D53/36). oct. 13, 1994. US Appl. 38,378. mar. 29, 1993. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, n. 16192n, 1995.
100. RODEL INC. Jiun-Fang Wang. **Manufacture of chemically active ceric oxide particles for polishing, and the submicron particles obtained.** US 5,389,352 (Cl423,263;C01F17/00) feb. 14, 1995. Appl. 95,749. jul. 21, 1993. Apud **Chemical Abstracts**, v. 122, n. 164359n, 1995.
101. INNES, W. B. Determination of Surface Area and Pore Structure of Catalysts. In: Anderson, R.B. **Experimental methods and catalyst research.** Academic Press, 1968.
102. RAO, V.V.S.; RAO, R.V.G.; BISWAS. A.B. Thermal decomposition of Nd oxalate and changes in surface areas of the products. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 28, p. 415-420, 1966.
103. SILVESTON, P.L. Automotive Exhaust Catalysis under periodic operation. **Catalysis Today**, v. 25, p. 175-195, 1995.
104. Manual do equipamento Area Meter II - Ströhlein Instruments.
105. HIRSCHHORN, I.S. Trends in the industrial use for mischmetal. In: G.J. Mccarthy; J.J. Rhyne, H.B. Silber. **The rare earths in modern science and technology.** v.2, Plenum, N.Y., 1980.
106. CHEN, PEI-LIN, CHEN, I-WEI. Reactive cerium (IV) oxide powders by the homogeneous precipitation method. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 76, n.6, p. 1577-1583, 1983.
107. HEINTZ, J.M.; BERNIER, J.C. Synthesis and sintering properties of cerium oxide powders prepared from oxalate precursors. **Journal de Physique.** Colloque C1; supplément au n°2, tome 47, p. C1-25, février, 1996.