**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Programa de Pós-Graduação em Química

MAURO FRANCISCO PINHEIRO DA SILVA

**“Óxidos de lantanídeos a partir da
calcinação de citratos: síntese,
morfologia e teste catalítico”**

Versão Corrigida da Tese Conforme Resolução CoPGr 5890.

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação
do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

11/07/2011

Mauro Francisco Pinheiro da Silva

**“Óxidos de lantanídeos a partir da
calcinação de citratos: síntese, morfologia
e teste catalítico”**

*Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do título Doutor em
Ciências.*

Orientador: Prof. Dr. Paulo Celso Isolani

São Paulo

2011

Silva, Mauro Francisco Pinheiro da
S586o Óxidos de lantanídeos a partir da calcinação de citratos: síntese,
morfologia e teste catalítico / Mauro Francisco Pinheiro da Silva, --
São Paulo, 2011.
212p.

Tese de (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Isolani, Paulo Celso

1. Óxido de Lantanídeo 2. Síntese : Química inorgânica 3. Catálise :
Tecnologia Química 4. Microscopia eletrônica 5. Raio x : Cristalografia
6. Termoanálise : Química inorgânica 7. Lantanídeo : Sal I. T. II.
Isolani, Paulo Celso, orientador.

546.41 CDD

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**“Óxidos de lantanídeos a partir da calcinação de citratos:
síntese, morfologia e teste catalítico”**

MAURO FRANCISCO PINHEIRO DA SILVA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área:
Química Inorgânica.

Aprovado (a) por:

Prof. Dr. Paulo Celso Isolani
Orientador e Presidente

Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito
IQ-USP

Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos
IQ-USP

Prof. Dr. Flávio Machado de Souza Carvalho
IGC-USP

Prof. Dr. Carlos Alberto Alves de Carvalho
UFOP

SÃO PAULO
12 de maio de 2011

Ao meu amor Débora...

À memória de meu pai, à minha mãe...

Dedico este trabalho a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para o término deste trabalho.

Algumas merecem atenção especial:

Ao professor Paulo Celso Isolani:

Exemplo de profissionalismo, sempre atuando de forma segura, decisiva e construtiva no trilhar deste trabalho, meu sincero muito obrigado.

Ao professores:

Geraldo Vicentini...

Jivaldo cujas diretrizes foram determinantes para o andamento deste trabalho.

Ao Professor Hermi pelas valiosas dicas

Mário José Politi pelos momentos de aprendizado e descontração

Aos Professores do GPVA:

Renato, Reinaldo, Paola e Cassius pelos momentos informais de descontração.

À Profa. Maria Lúcia Pereira da Silva e ao LSI Laboratório de Sistemas Integrado (Escola Politécnica).

Aos amigos:

Antônio e Omara, Alfred

Eduardo Rezende Triboni, José Carlos Toledo Filho

Décio, Cristina

Aos companheiros do GPQVA:

Pedro, Thiago, Jean, Ervin, Luciana, Geórgia, Beatriz, Lígia, Larissa, Thiago II, Fernando, Dani, Armando, Tati, Luis Américo, Denise, Alberto pelos anos de convivência na bancada.

Aos Companheiros do Semi-industrial:

Marilda, Bira, Denis,

À Petrobras:

pela infra-estrutura disponibilizada ao longo do trabalho,

Ao **Centro de Engenharia e de Sistemas Químicos (CESQ)** e ao **Laboratório de Simulação e Controle de Processos (LSCP)** pela infra-estrutura prontamente disponibilizada durante o trabalho.

Ao IQ-USP

à FOC:

pelo contínuo desafio e incentivo durante os anos em que lá leciono.

Ao Prof. Paulo Roberto Miele pela chance, contínuo incentivo e suporte na FOC.

Em especial aos companheiros:

Nara, Maria Helena, Vanessa, Andrea, Margot, Marisa, Julia, Dna. Rosângela, Weber, Sr. Lineu e a todos alunos.

Um agradecimento especial à **Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)** pela bolsa de doutorado e suporte financeiro.

“Óxidos de lantanídeos a partir da calcinação de citratos: síntese, morfologia e teste catalítico”

da Silva, M. F. P., 2010, 190p.

Tese

Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Resumo

Com o objetivo do entendimento do modo pelo qual são formadas as diferentes morfologias dos óxidos de lantanídeos obtidos a partir da calcinação de citratos, neste trabalho foram sintetizados óxidos de lantanídeos (La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 e Eu_2O_3) a partir da calcinação dos respectivos citratos. Durante a síntese da série dos sais $[\text{LnCit}.x\text{H}_2\text{O}]$, uma nova série de sais com a composição $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$ foi isolada e caracterizada para ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$). Em contraste com os sais amorfos $[\text{LnCit}.x\text{H}_2\text{O}]$ configurando agregados irregulares, os sais $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$ são cristalinos com hábitos cristalinos fibrosos. Os estudos térmicos destes sais mostraram perfis distintos de decomposição térmica em atmosfera de ar. A decomposição da espécie amorfa fornece itaconatos de lantanídeos, seguido pela formação do oxicarbonato de lantanídeo e finalmente o respectivo óxido. A espécie cristalina, por sua vez, se decompõe, formando oxalato de lantanídeos seguido pela formação de oxicarbonato e posteriormente óxido.

A morfologia dos óxidos de lantanídeos foi investigada utilizando microscopia eletrônica de varredura. Esta técnica mostrou a correlação entre as morfologias dos óxidos e as dos respectivos precursores obtidos a partir da calcinação dos diferentes citratos. Enquanto a calcinação dos sais amorfos formado por partículas irregularmente formadas resultou em óxidos com partículas irregulares, a calcinação dos citratos cristalinos, com partículas fibrosas, resultou na formação de óxidos com partículas fibrosas. Isso sugere fortemente que a morfologia dos precursores age como molde na

formação dos óxidos dando origem a partículas com morfologias hierarquicamente similares.

Foram conduzidos testes catalíticos de ozonização de fenol em meio ácido utilizando, as diferentes morfologias do CeO_2 . Todos os tipos morfológicos do CeO_2 mostraram excelente atividade, proporcionando taxas de mineralização de aproximadamente 100%, contra 60% da ozonização na ausência de catalisador. O óxido tipo 2, proveniente do precursor $[\text{Ce}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ mostrou a mais alta ela foi de 5,1 unidade de $(K_{\text{corr}} / \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 10^{-3})$ atividade. As diferentes atividades apresentadas pelas diferentes morfologias dos óxidos foram atribuídas às quantidades de Ce(III) como centro ativo na superfície os óxidos. Estas diferentes quantidades de Ce(III) , estimadas por luminescência óptica e o Uv/Vis, foram atribuídas aos diferentes teores de carbono nos precursores que competem pelo oxigênio durante a calcinação. Isso leva à estabilização de Ce(III) e vacâncias de oxigênio na superfície dos óxidos.

Palavras chave: Citrato de lantanídeos, óxidos de lantanídeos, morfologia de óxidos de lantanídeos, ozonização catalítica, catalisador CeO_2 .

“Lanthanide oxides obtained by calcining citrates: synthesis morphology and catalytic test.”

da Silva, M. F. P., 2010, 190p.

Thesis.

Pos-graduation program in Chemistry, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Abstract

With the aim of understanding the way that the morphologies of lanthanide oxides are influenced by precursors two series of lanthanide citrates were synthesized, characterized and used as precursors in the synthesis of these oxides through calcinations (La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 e Eu_2O_3). A new series of lanthanide citrates with formula $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ was synthesized and characterized. Compared to amorphous $[\text{LnCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, these new salts have a fibrous morphology pointed out by SEM analysis. Thermal analysis show that $[\text{LnCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ decompose through two major steps: itaconates, oxycarbonates and finally lanthanide oxides. $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, on the other hand, decompose through two distinct steps: oxalates, oxycarbonates and lanthanide oxides.

The morphology of lanthanide oxides was investigated using scanning electron microscopy. A correlation between the morphologies of the oxides and their precursors could be found. While amorphous citrates consisting of irregular shaped particles give rise to irregular shaped oxides particles, calcinations of fibrous crystalline salts series led to fibrous crystalline oxide shaped particles. These results strongly suggest that the

morphology of a citrate polymeric precursor acts as a template, producing to hierarchically similar particles.

Acid catalytic ozonation of phenol using three morphologies of CeO_2 were carried out. All tested oxides show high activity providing 100% of mineralization of phenol, whereas without catalyst only 60% of mineralization was observed. The oxide synthesized from $[\text{Ce}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ shows the higher activity per surface area. CeO_2 synthesized from $[\text{CeCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ shows intermediary activity per surface area. The internal combustion synthesized CeO_2 showed the worst activity. The different activities showed by the three morphological forms of CeO_2 were attributed to the presence of different Ce(III) amounts in the surface of catalysts. The quantities of Ce(III) were estimated by luminescence and the results agreed very well with the activity of catalysts. The different Ce(III) contents in the precursors were attributed to different carbon contents in the precursor, which competes for oxygen of environment during calcinations, leading to stabilization of Ce(III) and vacancies in the oxides.

Keywords: Lanthanide citrates, lanthanide oxide morphologies, catalytic ozonation and CeO_2 catalyst.

Sumário

Capítulo 1	1
Introdução ao Trabalho	2
1.1 Revisão Bibliográfica	4
1.1.1. Introdução	4
1.1.2. Aspectos Gerais	4
1.1.3. Aspectos Eletrônicos	5
1.1.4. Aspectos Químicos	6
1.1.5. Aspectos Científico-tecnológicos Recentes	6
1.1.5.1. Catálise	6
1.1.5.2. Eletroquímica	9
1.1.5.3. Fósforos	11
1.1.5.4. Sínteses	15
1.1.6. Objetivos Gerais	18
1.1.7. Referências	19

Capítulo 2

Citratos de lantanídeos: Síntese, Caracterização e Análise Térmica

2.1. Introdução	26
2.2. Objetivos	27
2.3. Materiais e Métodos	27
2.3.1 Reagentes	27
2.3.2 Preparação dos Precursores	27
2.3.2.1 Hidroxicarbonatos de Lantanídeos	27
2.3.2.2 $[\text{LnCit}.x\text{H}_2\text{O}]$, Sal; P1.	29
2.3.2.3 $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$; P2	29
2.3.2.4 $[\text{CeCit}_x\text{Nit}_y.2\text{H}_2\text{O}]$; P3	30
2.3.3. Caracterização	31
2.3.3.1. Instrumentos de Análise	31
2.4. Resultados e Discussão	32
2.4.1. Aspectos Gerais	32
2.4.2. Síntese e Caracterização dos Citratos de Lantanídeos	32
2.4.2.1. Sínteses	32
2.4.2.2. Análise Elementar de CHN	33
2.4.2.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho	35
2.4.2.4. Espectro de Emissão na Região do Visível dos Citratos de Európio.	40
2.4.2.5. Difractometria de Raios X (método do pó).	43
2.4.2.6. Análise Térmica	45
2.4.2.6.1. Análise Térmica de $[\text{LnCit}.x\text{H}_2\text{O}]$	45
2.4.2.6.2. Análise Térmica de $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$	50
2.4.2.6.3. Análise Térmica de Citratos de Cério:	53

2.4.2.6.4.	Comparação entre os resultados das análises: térmica e elementar (CHN) dos sais sintetizados	57
2.5.	Conclusão	59
2.6.	Referências	60

Capítulo 3

A influência dos citratos de lantanídeos 1:1 e 2:3 na morfologia dos óxidos obtidos por calcinação

3.1	Introdução	63
3.2.	Objetivos	64
3.3.	Materiais e Métodos	65
3.3.1	Síntese e Caracterização dos Precursores dos Óxidos de Lantanídeos	65
3.3.2	Preparação dos Óxidos de Lantanídeos	65
3.3.3	Caracterização	65
3.3.3.1.	Difratometria de Raios X	66
3.3.3.2.	Espectroscopia de Espalhamento Raman dos CeO_2	67
3.3.3.3.	Isotermas de Adsorção de N_2 e Método BET)	68
3.3.3.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	68
3.4.	Resultados e Discussão	68
3.4.3.	Preparação dos Óxidos de Lantanídeos	68
3.4.4.	Caracterização dos Óxidos de Lantanídeos	69
3.4.4.1.	Difratometria de raios X (DRX)	69
3.4.4.2.	Espectroscopia de Espalhamento Raman dos CeO_2 .	80
3.4.4.3.	Isotermas de Adsorção de N_2 .	84
3.4.4.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	97
3.5.	Conclusão	100
3.6.	Referências	101

Capítulo 4

Ozonização do Fenol Catalisada por CeO_2 : A influência de diferentes citratos de cério como precursores do CeO_2

4.1.	Introdução	106
4.2.	Objetivos	107
4.3.	Parte Experimental	108
4.3.1.	Materiais e Métodos	108
4.3.2.	Síntese e Caracterização dos Precursores dos Óxidos de Cério	109
4.3.3.	Síntese e Caracterização dos Óxidos de Cério	109

4.3.4.	Caracterização	109
4.3.4.5.	Medidas de Potencial Zeta	110
4.3.4.6.	Espectroscopia de Emissão na Região do Visível dos CeO ₂	112
4.3.5.	Testes Catalíticos	114
4.3.5.1.	Sistema de Ozonização	114
4.3.5.2.	Ozonização do Fenol	116
4.3.5.2.1.	Monitoramento da Degradação do Fenol	116
4.3.5.2.2.	Monitoramento da Extensão de Mineralização	116
4.4.	Resultados e Discussão	118
4.4.1.	Difratometria de Raios X (método do pó) DRX	118
4.4.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	123
4.4.3.	Isotermas de Adsorção de N ₂	125
4.4.4.	Potencial Zeta	129
4.4.5.	Espectroscopia de Emissão dos CeO ₂	129
4.4.6.	Testes Catalíticos: Ozonização do Fenol	131
4.4.6.1.	Degradação do Fenol (Análise Colorimétrica)	132
4.4.6.2.	Degradação dos Produtos de Degradação do Fenol (Análise do Teor de Carbono Orgânico total)	134
4.5.	Conclusão	141
4.6.	Referências	145

Capítulo 5

Considerações Finais

5.1.	Conclusão	150
5.2.	Perspectivas	151
5.2.1	Investigação de Aspectos Morfológicos	151
5.2.2	Investigação de Aspectos Catalíticos (Ozonização)	151
5.3.	Curriculum Vitae	152
5.4.	Trabalhos Publicados	154

Lista de Figuras

Capítulo 1

- Figura 1.1.** Ilustração de uma bateria de NiH-H^+ 10
- Figura 1.2.** Níveis de energia dos Ln^{3+} medidos experimentalmente em matriz LaCl_3 com microssimetria C_{3v} 12
- Figura 1.3.** Transições eletrônicas luminescentes em semicondutores: ... 14

Capítulo 2

- Figura 2.1.** Fluxograma de síntese dos citratos dos lantanídeos, I, $[\text{LnCit.xH}_2\text{O}]$; P1, $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$; P2, $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_x(\text{Cit})_y(\text{H}_2\text{O})_z]$. 31
- Figura 2.2.** Espectros na região do infravermelho, em pastilhas de KBr, dos sais: $[\text{Ln}_2\text{HCit}_3.2\text{H}_2\text{O}]$. 37
- Figura 2.3.** Espectro na região do infravermelho, em pastilha de KBr, do sal $[\text{PrCit.xH}_2\text{O}]$, representativo dos sais $[\text{LnCit.xH}_2\text{O}]$, no qual $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$. 39
- Figura 2.4.** Espectro de emissão na região do visível do sal $[\text{Eu}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$. 41
- Figura 2.5.** Espectro de emissão na região do visível do sal $[\text{EuCit.xH}_2\text{O}]$. 42
- Figura 2.6.** Difratometria de raios X (método do pó) dos sais (a) $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$. 44
- Figura 2.7.** Diagrama esquemático de decomposição térmica de carbonatos de terras raras. 46
- Figura 2.8.** Curvas termoanalíticas TG, DTG, TA do sal $[\text{EuCit.xH}_2\text{O}]$, $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ de taxa de aquecimento, atmosfera de ar, 50 mL.min^{-1} , representativa das curvas termoanalíticas dos sais $[\text{LnCit.xH}_2\text{O}]$, P1, onde $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$. 49
- Figura 2.9.** Curvas termoanalíticas TG, DTG, TA do sal $[\text{Eu}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$, $10\text{ }^\circ\text{C/min}$. de taxa de aquecimento, atmosfera de ar 50 L.min^{-1} , representativa das curvas termoanalíticas dos sais $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$, P2, onde $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$. 51
- Figura 2.10.** Curvas termoanalíticas TG, DTG, DTA do sal (a) $[\text{CeCit.xH}_2\text{O}]$, $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, atmosfera de ar, 50 L.min^{-1} . 55
- Figura 2.11.** Curvas termoanalíticas TG, DTG, DTA dos sais $[\text{Ce}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$, $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, atmosfera de ar, 50 L.min^{-1} . $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ 56

Capítulo 3

Figura 3.1. Técnicas utilizadas para a caracterização dos óxidos.	66
Figura 3.2 Montagem experimental esquemática de um goniômetro, em geometria $\theta - 2\theta$.	67
Figura 3.3. Diagrama de fases dos óxidos de lantanídeos, expresso em função da temperatura e do raio iônico dos íons.	72
Figura 3.4. Difratomogramas de raios X dos óxidos de lantânio, La_2O_3 tipo 1 e 2 e diagrama de linhas PDF.	74
Figura 3.5. Difratomogramas de raios X dos óxidos de cério, CeO_2 tipos 1 e 2 e o diagrama de linhas PDF	75
Figura 3.6. Difratomogramas de raios X dos óxidos de praseodímio, Pr_6O_{11} tipo 1 e 2 e o diagrama de linhas PDF.	76
Figura 3.7. Difratomogramas de raios – X dos óxidos de neodímio, Nd_2O_3 tipo 1 e 2 e o diagrama de linhas PDF.	77
Figura 3.8. Difratomogramas de raios X dos óxidos de samário, Sm_2O_3 tipo 1 e 2 e o diagrama de linhas PDF.	78
Figura 3.9. Difratomogramas de raios X dos óxidos de európio, Eu_2O_3 tipo 1 e 2 e o diagrama de linhas PDF.	79
Figura 3.10. Espectros de Espalhamento Raman dos óxidos de cério tipo 1 a) e 2 b), como indicados na legenda, $\lambda_{\text{exc}} = 632 \text{ nm}$.	81
Figura 3.11. a) Gráfico esquemático típico de uma medida de adsorção de N_2 e b) as equações envolvidas no cálculo de área superficial.	85
Figura 3.12. Isotermas de adsorção de N_2 (acima) e BET (abaixo) do óxido La_2O_3 tipo 1.	86
Figura 3.13. Isotermas de adsorção de N_2 (acima) e BET (abaixo) do óxido La_2O_3 tipo 2.	87
Figura 3.14. Isotermas de adsorção de N_2 (acima) e BET (abaixo) do óxido CeO_2 tipo 1.	88
Figura 3.15. Isotermas de adsorção de N_2 (acima) e BET (abaixo) do óxido CeO_2 tipo 2.	89

Figura 3.16. Isotermas de adsorção de N ₂ (acima) e BET (abaixo) do óxido Pr ₆ O ₁₁ tipo 1.	90
Figura 3.17. Isotermas de adsorção de N ₂ (acima) e BET (abaixo) do óxido Pr ₆ O ₁₁ tipo 2.	91
Figura 3.18. Isotermas de adsorção de N ₂ (acima) e BET (abaixo) do óxido Sm ₂ O ₃ tipo 1.	92
Figura 3.19. Isotermas de adsorção de N ₂ (acima) e BET (abaixo) do óxido Sm ₂ O ₃ tipo 2.	93
Figura 3.20. Isotermas de adsorção de N ₂ (acima) e BET (abaixo) do óxido Eu ₂ O ₃ tipo 1.	94
Figura 3.21. Isotermas de adsorção de N ₂ (acima) e BET (abaixo) do óxido Eu ₂ O ₃ tipo 2.	95
Figura 3.22. Imagens obtidas por microscopia de varredura, MEV, dos citratos e dos respectivos óxidos de lantânio.	96
Figura 3.23. Imagens obtidas por microscopia de varredura, MEV, dos citratos e dos respectivos óxidos de samário.	97

Capítulo 4

Figura 4.1. Representação de uma partícula carregada negativamente em um solvente (a) e a ilustração do fenômeno de mobilidade eletroforética de íons (b).	111
Figura 4.2. Ilustração dos níveis de energia envolvidos na transição 5d → 4f do Ce ³⁺ .	113
Figura 4.3. Representação esquemática do sistema empregado na ozonização do fenol.	115
Figura 4.4. Refinamento estrutural dos padrões de raios X do CeO ₂ tipo 1 (—) difratograma registrado, (—) difratograma calculado e (—) diferença observada entre o difratograma calculado e experimental.	120
Figura 4.5. Refinamento estrutural dos padrões de raios X do CeO ₂ tipo 2 (—) difratograma registrado, (—) difratograma calculado e (—) diferença observada entre o difratograma calculado e experimental.	121
Figura 4.6. Refinamento estrutural dos padrões de raios X do CeO ₂ tipo 3. (—) difratograma registrado, (—) difratograma calculado e (—) diferença observada entre o difratograma calculado e experimental.	122
Figura 4.7. Imagens da microscopia eletrônica de varredura do CeO ₂ tipo 1.	123

Figura 4.8. Imagens da microscopia eletrônica de varredura do CeO ₂ tipo 2.	124
Figura 4.9. Imagens da microscopia eletrônica de varredura do CeO ₂ tipo 3.	124
Figura 4.10. a) Isotermas de adsorção de N ₂ e b) medidas de área superficial (BET) do CeO ₂ tipo 1.	126
Figura 4.11. a) Isotermas de adsorção de N ₂ e b) medidas de área superficial (BET) do CeO ₂ tipo 2 .	127
Figura 4.12.a) Isotermas de adsorção de N ₂ e b) medidas de área superficial (BET) do CeO ₂ tipo 3.	128
Figura 4.13. Espectro de emissão dos três tipos morfológicos de CeO ₂ ...	131
Figura 4.12. Monitoramento da ozonização catalítica do fenol acompanhada pelo teste colorimétrico (seletivo para fenol)...	133
Figura 4.13. Ozonização do fenol (a) Acompanhamento através de medidas de COT e (b) determinação da constante de pseudo-primeira ordem, K _{ap} , da degradação dos produtos da decomposição do fenol catalisada pelo CeO ₂ tipo1.	135
Figura 4.14. Ozonização do fenol (a) Acompanhamento através de medidas de COT e (b) determinação da constante de pseudo-primeira ordem, K _{ap} , da degradação dos produtos da decomposição do fenol catalisada pelo CeO ₂ tipo 2.	136
Figura 4.15. Ozonização do fenol (a) Acompanhamento através de medidas de COT e (b) determinação da constante de pseudo-primeira ordem, K _{ap} , da degradação dos produtos da decomposição do fenol catalisada pelo CeO ₂ tipo 3.	137
Figura 4.16. Relação de K _{ap} com a massa de catalisador utilizada na ozonização do fenol...	139

Figura 4.17. Comparação entre as constantes da ozonização do fenol utilizando os três tipos morfológicos de CeO_2 como catalisadores. À esquerda constantes não normalizadas K_{ap} , ao meio; constantes normalizadas K_{cor} e o gráfico de ζ_{pot} versus K_{cor} .	140
Figura 4.18. Ilustração esquemática do mecanismo da ozonização de poluentes orgânicos catalisada por CeO_2 .	143

Lista de Tabelas

Capítulo1

Tabela.1. Informações cristalográficas dos óxidos de terras raras.	5
Tabela 2.1. Resultado das análises elementares de CHN dos sais P1 e % Ln(III) calculada a partir da estequiometria $[\text{LnCit}.x\text{H}_2\text{O}]$.	34
Tabela 2.2. Resultados das análises elementares de CH dos sais $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$ e % Ln (III) calculada a partir dessa estequiometria.	34
Tabela 2.3. Frequências dos picos de absorção das carboxilas do espectro dos sais $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$ na região do infravermelho.	38
Tabela 2.4. Frequências dos picos de absorção selecionadas do espectro dos sais $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$ na região do infravermelho.	38
Tabela 2.5. Frequências selecionadas dos picos de absorção nos espectros na região do infravermelho dos sais $[\text{LnCit}.x\text{H}_2\text{O}]$, (cm^{-1}).	40
Tabela 2.6. Atribuições dos picos nos espectros de emissão dos sais: $[\text{Eu}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{EuCit}.x\text{H}_2\text{O}]$.	42
Tabela 2.7. Temperaturas e perda de massa dos sais $[\text{LnCit}.x\text{H}_2\text{O}]$, (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu), por regiões da curva termoanalítica.	48
Tabela 2.8. Resultados das análises térmicas dos sais $[\text{LnCit}.x\text{H}_2\text{O}]$.	50
Tabela 2.9. Temperaturas e perdas de massa dos sais $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$ por regiões da curva termoanalítica.	52
Tabela 2.10. Resultados analíticos dos sais $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$, onde Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm e Eu.	53
Tabela 2.11. Resultados da análise térmica dos sais: $[\text{CeCit}.x\text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{Ce}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$.	57
Tabela 2.12. Comparação entre os resultados das análises térmica e elemental dos sais $[\text{LnCit}.x\text{H}_2\text{O}]$, P1 em (%).	58

Tabela 2.13. Comparação entre os resultados das análises térmica e elementar dos sais $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, P2 em (%).	58
Capítulo 3	
Tabela 3.1. Temperatura utilizada na calcinação dos precursores 1 e 2, para a síntese dos óxidos.	69
Tabela 3.2. Dados cristalográficos dos óxidos de lantanídeos sintetizados e tamanho médio de cristalitos.	73
Tabela 3.3. Área superficial dos óxidos de lantanídeos sintetizados...	96
Capítulo 4	
Tabela 4.1. Relação de reagentes e solventes utilizados neste trabalho.	108
Tabela 4.2. Propriedades físicas do fenol, utilizado como composto poluente modelo neste trabalho.	109
Tabela 4.3. Área superficial e tamanho médio de cristalito calculados por DRX e espectroscopia Raman.	119
Tabela 4.4. Potencial zeta, (ζ_{pot}) e inverso do potencial zeta: $1/\zeta_{\text{pot}}$.	129
Tabela 4.5. Constantes de mineralização, K_{ap} , e corrigidas por área superficial, $K_{\text{cor.}}$.	138
Anexos	
Anexo 1: Curvas Termoanalíticas dos Sais $[\text{LnCitxH}_2\text{O}]$.	120
Anexo 2: Curvas Termoanalíticas dos Sais $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.	121
Anexo 3: Espectros de Absorção na Região do Infravermelho dos Sais $[\text{LnCitxH}_2\text{O}]$.	122

Abreviaturas e Símbolos

[Ln₂(HCit)₃.2H₂O]: citrato de lantanídeos cristalinos

[LnCit.xH₂O]: citrato amorfos de lantanídeos hidratados

Å: ângstron

BC → BV: transição eletrônica entre a banda de valência e a banda de condução.

BC: banda de condução em semicondutores

BET: Brunauer, Emmett, Teller, iniciais dos sobrenomes dos criadores da teoria de medição de área superficial por adsorção de N₂

BJH: método de cálculo de tamanho de poros em sólidos

BV: banda de valência em semicondutores

BC: banda de condução em semicondutores

C3v: grupo pontual

C4v: grupo pontual

Calc: calculada

cc: centímetros cúbicos

CeOx: óxido de cério não estequiométrico com relação ao oxigênio

CH: carbono e hidrogênio (análise elementar)

CI: carbono inorgânico

Cit³⁻: ácido cítrico três vezes ionizado

COD: carbono orgânico dissolvido

CONP: carbono orgânico não purgável

COP: carbono orgânico purgável

COPd: carbono orgânico particulado

COS: carbono orgânico suspenso

COT: carbono orgânico total

CT: carbono total

DFT: densidade funcional teórica (método de cálculo)

DNA: ácido desoxiribonucleico

DRX: difratometria de raios X

DTA: termoanálise diferencial

DTG: termogravimetria derivada

Endo: endotérmico

Exo: exotérmico

Exp: experimental

Fluor: Estrutura tipo fluorita

FTIR: espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

H₂Cit⁻: ácido cítrico uma vez ionizado

H₃Cit: ácido cítrico

HCit²⁻: ácido cítrico duas vezes ionizado

IVTC: transição eletrônica entre as intervalências

J: Acoplamento spin-orbital

Kap: constante de degradação aparente

Kcor: constante de degradação corrigida pela área superficial ($K_{cor} = K_{ap} / \text{área superficial}$)

K α : radiação de raios X utilizada

Ln: lantanídeos

LSD: densidade de spin local (método de cálculo)

LSO: luminóforo ortosilicato de lutécio dopado com cério

MEV: microscopia eletrônica de varredura

NIM-H: bateria níquel metal hidreto

Nit: nitrato

PDF: banco de dados de raios X

REOx: óxidos de terras raras

Sesq A: sesquióxido tipo A

Sesq B: sesquióxido tipo B

Sesq C: sesquióxido tipo C

SMSI: interação forte entre o catalisador e seu suporte ("strong metal support interaction")

Temp: temperatura

TG: termogravimetria

U.A: unidades arbitrárias

UV/Vis: espectroscopia no ultravioleta e visível

UV: classificação de radiações eletromagnéticas com comprimento de onda menor que 400 nm

VOC: carbono orgânico volátil

YAG: Ln granada de Ítrio e alumínio dopada com lantanídeo

Δ : diferença dos valores de frequência de absorção de radiação na região do infravermelho dos grupos carboxilatos dos modos simétricos e assimétricos

ζ -Pot: potencial zeta

ν_{antissim} : estiramento antissimétrico

ν_{assim} : estiramento assimétrico

ν_{sim} : estiramento simétrico

Capítulo 1

Introdução ao Trabalho e Revisão Bibliográfica

Este capítulo tem por finalidade a revisão de aspectos científicos fundamentais e tecnológicos relevantes dos óxidos de terras raras enfatizados na literatura atualmente.

Introdução ao Trabalho

Citratos de metais de transição são sintetizados rotineiramente. Na maioria das vezes, a motivação de tais sínteses é obtenção de precursores para a fabricação de óxidos de alta pureza, através de calcinação.

Uma área ativa no que diz respeito à síntese e caracterização de citratos é o estudo de novas estruturas cristalinas. Estas são sintetizadas por tratamentos hidrotérmicos e solvotérmicos, em temperaturas brandas, obtendo o que se denomina “Metal Organic Framework” MOFs. Essas estruturas têm sido enfatizadas ultimamente como materiais para a captação de CO₂ da atmosfera, e armazenamento de H₂.

A despeito do longo período em que citratos de lantanídeos são conhecidos, do consequente conhecimento acumulado e da aplicabilidade de seus óxidos, poucos estudos centrados em síntese, caracterização e análise térmica de citratos de lantanídeos são identificados na literatura científica.

Outro aspecto de grande importância diz respeito ao estudo das morfologias dos óxidos de lantanídeos obtidos pela calcinação desses sais. Esparsos estudos enfatizando este tema são observados e as preparações de óxidos de lantanídeos a partir de citratos (método do precursor polimérico) não tinham como objetivo a investigação da morfologia na qual os óxidos eram obtidos.

Com advento da disseminação das modernas técnicas de microscopia, o objetivo da caracterização das morfologias dos óxidos obtidos a partir da calcinação de citratos se tornou um objetivo não só factível, mas antes; necessário. A pesquisa por melhores catalisadores, neste contexto, vem mostrando que as atividades dos catalisadores são estreitamente correlacionadas às morfologias em que estes são obtidos.

Desse modo, esta tese foi organizada de forma a apresentar o trabalho de síntese e caracterização de óxidos de lantanídeos obtidos pela calcinação de duas séries de citratos de lantanídeos, visando o entendimento de como as diferentes morfologias dos respectivos óxidos são formadas. Os capítulos são apresentados na forma de trabalhos completos compostos por: introdução, objetivos parciais, resultados, discussão e conclusão.

- No primeiro capítulo, são revisados os aspectos fundamentais da literatura sobre óxidos de lantanídeos, focalizando os aspectos da pesquisa científica fundamental e tecnológica dos óxidos.
- O segundo capítulo trata do início da parte experimental, descrevendo a síntese, caracterização e o estudo termoanalítico de duas séries de citratos de lantanídeos.
- O terceiro capítulo descreve a preparação e caracterização morfológica de duas séries de óxidos de lantanídeos proveniente das duas séries de citratos obtidas no capítulo anterior.
- O quarto capítulo descreve o teste catalítico da reação de ozonização do fenol utilizando três tipos morfológicos de óxidos de cério, CeO_2 , como catalisadores,

1.1. Revisão bibliográfica.

1.1.1. Introdução

O montante de pesquisas a respeito dos elementos terras raras tem experimentado um grande crescimento nos últimos 25 anos. Isso se deve principalmente aos avanços nas tecnologias de prospecção mineral e na separação destes elementos entre si [1-3]. Seus óxidos, neste contexto, chamam a atenção pela aplicação em áreas de interesse tecnológico. Conhecidos também por vitaminas tecnológicas, estudam-se a suas aplicações em dispositivos fotônicos [4], em dispositivos lasers [5], em fósforos de alto desempenho [6-7] e em materiais refratários [8]. Além disso, eles são catalisadores para um grande número de reações orgânicas [9].

Neste íterim, esta revisão reúne informações relevantes no que concerne à química, à física e às respectivas estruturas dos óxidos de terras raras em compostos binários e na composição de óxidos de outros elementos. São abordados os aspectos tecnológicos considerados na literatura científica recentemente.

1.1.2. Aspectos Gerais

Todos os óxidos das terras raras podem se apresentar como sesquióxidos, de fórmula RE_2O_3 no estado de oxidação 3+, estado de oxidação mais estável nas condições ambientes. As composições exatas destes óxidos são dependentes das temperaturas e pressões parciais de oxigênio durante o preparo e podem variar em composição quanto à quantidade de oxigênio na estrutura: REO_x para $1,5 \leq x \leq 2,0$. Os elementos Sm, Eu e Dy formam óxidos REO com estrutura tal qual a do NaCl. Os elementos Ce, Pr, Tb, devido aos relativamente baixos potenciais necessários para oxidação de 3+ para 4+, formam óxidos de alto estado de oxidação, de fórmula geral REO_2 , com estrutura do tipo fluorita.

Os sesquióxidos podem se apresentar como estruturas do tipo A, B e C obtidas em temperaturas menores que 2000 °C. São necessárias temperaturas maiores que 2000 °C para obtenção das fases X e H. As composições das fases

sesquióxidos são dependentes da pressão parcial de oxigênio na qual são sintetizados. Os dados estruturais e cristalográficos são expostos na Tabela 1 [10-11].

Tabela 1. Informações Cristalográficas dos óxidos de terras raras [4,5].

Estrutura	Tipo	Tipo de Célula	Número de coordenação	Grupo Espacial	Fórmulas / Célula
Sesquióxido	A	Hexagonais	7	P 3m1	1
	B	Distorção de A	6 e 7	C 2/m	6
	C	Cúbica	6	I a3	16
Fluorita		Cúbica	6	Fm3m	1

1.1.3. Aspectos eletrônicos

A descrição teórica da configuração eletrônica dos óxidos de terras raras necessita de um tratamento adequado para os elétrons nos orbitais f. A abordagem da densidade funcional teórica, DFT, com algumas correções e o modelo de cálculo através do método da densidade local de spin, LSD, têm obtido sucesso na descrição das propriedades estruturais, assumindo a existência de vacâncias itinerantes na rede cristalina. Neste modelo, os elétrons f são considerados como uma nuvem de elétrons deslocalizada ao longo de todo o sólido. Os óxidos de cério, CeO_2 , e lantânio, La_2O_3 , por não possuírem elétrons f, são os mais bem descritos em termos de vacâncias itinerantes devido à complexidade de modelagem teórica quando se considera os orbitais f [15-19].

1.1.4. Aspectos Químicos

Os óxidos de terras raras são constituídos por cátions grandes com seus raios iônicos decrescendo ao longo da série devido à contração lantanídica [20]. As ligações entre os metais e o oxigênio são predominantemente iônicas com pouca influência do caráter covalente e do campo cristalino [21-22].

Jonhson propôs dois processos predominantes na química dos óxidos das terras raras: os do tipo ácido – base e aquele do tipo redox [23]. O último tipo é observado nos óxidos de cério, praseodímio e térbio. O óxido de cério é o mais ativo neste tipo de reação e possui estabilidade térmica mais pronunciada em temperaturas de até 1500 °C e, por isso, mais empregado em catalisadores do tipo “three way” automotivos e em células de combustíveis [24].

Nos óxidos de terras raras o caráter básico é o mais influente e decresce ao longo da série [24-25]. Conseqüentemente, estes óxidos reagem com CO₂ e H₂O em proporções de até 40 e 16% em massa, respectivamente. Estas reações se processam de maneira dependente da área superficial no caso do CO₂ e independente no caso da água o que mostra a reatividade destes óxidos nas condições ambientes [26-27].

A química da superfície destes óxidos deve-se ao estado de oxidação predominante do metal na superfície, ao grau de insaturação dos cátions ou ânions e à natureza e grau de cobertura de grupos hidroxila na superfície. Diferenças nos métodos de preparação e pré-tratamento também levam a diferentes comportamentos químicos [28-29].

1.1.5. Aspectos Científico-Tecnológicos Recentes

1.1.5.1. Catálise

Um das áreas de pesquisa mais ativas no que tange ao emprego de óxidos das terras raras é a desenvolvimento de catalisadores. Estes óxidos vêm sendo utilizados puros ou como dopantes de catalisadores. Como dopantes, visam o

aumento propriedades desejadas de catalisadores. Não raramente, dopagens de catalisadores com óxidos das terras raras melhoram em mais de 100% o desempenho para reações específicas.

Dentre as reações de uso industrial, uma das mais importantes é a reforma a vapor do metano que é a principal rota para produção de hidrogênio. Ela é catalisada por níquel metálico suportado em alumina [30]. Adições de pequenas porcentagens de La^{3+} a este catalisador podem resultar em um aumento de até 100% na atividade [31]. O mesmo tipo de catalisador aplicado na redução do óxido nitroso pelo metano mostra um aumento significativo da estabilidade térmica [32]. O óxido de lantânio, quando incorporado em zeólitas, apresenta grande potencial na retirada catalítica de tiofenos da gasolina por hidrodesulfurização [33].

A dopagem, além do aumento da atividade, em alguns casos pode suprimir etapas custosas. Por exemplo, a redução do óxido nítrico pelo CH_4 utilizando os catalisadores $\text{NiO-Gd}_2\text{O}_3$, $\text{NiO-Tb}_4\text{O}_7$, $\text{NiO-Dy}_2\text{O}_3$ e $\text{NiO-Nd}_2\text{O}_3$ pode ser conduzida sem uma etapa inicial de redução do catalisador. Além disso, no catalisador $\text{NiO-Nd}_2\text{O}_3$, o oxigênio presente na superfície dos óxidos participam ativamente da etapa inicial de reação [34].

O principal atrativo do óxido de cério é o balanço entre a grande estabilidade termodinâmica de sua estrutura, do tipo fluorita, e o potencial redox do par $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ cerca de 1,7 V. Em condições ambientes, o íon Ce^{3+} é o mais estável. No entanto, na forma de óxido, o número de oxidação predominante é o Ce^{4+} . Esta aparente contradição é devida à entalpia de formação da estrutura fluorita que se sobrepõe ao potencial de oxidação, levando à coexistência de dois estados de oxidação do cério no óxido [7]. Como resultado, na superfície do óxido, há um abaixamento do potencial do par $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ de 1,7 V para aproximadamente 1,2 V [8] o que torna o óxido excelente catalisador para reações de oxidação [9-10].

Este óxido é utilizado, também, no desenvolvimento de catalisadores resistentes à passivação por sulfetos para hidrogenações. Os ânions sulfetos passivantes de metais nobres se aderem preferencialmente às vacâncias de oxigênio do óxido (CeO_2), protegendo as partículas metálicas catalisadoras de passivação [35].

Em aplicações de interesse ambiental, recentemente, o CeO_2 puro e/ou dopado com metais de transição vêm sendo testado como fotocatalisador sob luz visível para a degradação de poluentes recalcitrantes [36]. A hidrogenação de CO catalisada por óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{--TiO}_2$, também se destaca na procura por catalisadores para a remoção de gases poluentes provenientes de veículos automotores [37]. O CeO_2 tem sido aplicado com sucesso como catalisador da ozonização de poluentes industriais. Neste contexto, Da Silva e Isolani propõem, em trabalho recente, que o estado de oxidação dos íons cério na superfície do CeO_2 é o centro catalítico na reação de ozonização do fenol catalisada por CeO_2 [38].

Com propósitos ambientais e tecnológicos, o CeO_2 , ainda, vem sendo testado como base sólida na catálise da conversão de óleos vegetais através da transesterificação com etanol ou butanol para a produção de biodiesel [39] e na desidratação de compostos tipo dióis, produzindo alcoóis insaturados [40-43].

A utilização do óxido de cério como suporte para metais nobres catalisadores teve como grande motivação, além da sua estabilidade térmica, seu baixo potencial redox. Essa propriedade promove a interação forte entre o suporte e metais catalisadores, efeito SMSI [43]. Esse efeito adiciona seletividade aos catalisadores heterogêneos. As partículas CeO_x , $x < 2$, estabilizadas na superfície catalisadores metálicos, representam pontos de coordenação para bases de Lewis, o que modifica a maneira pela qual a reação se processa sobre a superfície do catalisador. Assim, reduções de Pd suportado em CeO_2 em altas temperaturas, condição necessária para a ocorrência de SMSI, resulta em um catalisador para a hidrogenação preferencial de carbonilas em detrimento de ligações duplas [44]. A hidrogenação do CO_2 catalisada por Pd suportado em cério pode ser seletiva em direção ao metanol ou metano, respectivamente, quando o catalisador é reduzido em altas ou baixas temperaturas respectivamente. Isso reflete a influência das partículas ácidas de óxidos reduzidos, na superfície do metal [45].

O óxido Pr_2O_3 é empregado em catalisadores para a oxidação do metano [46]. Óxidos a base de neodímio encontram aplicações na catálise do acoplamento oxidativo do CO - CH_4 [47], da redução do NO por CH_4 [48]. A reforma

de CO₂ para gás de síntese, conduzida com o catalisador NdCoO₃, vem mostrando resultados promissores [49]. Óxidos a base de samário melhoram as características do compósito ZrO₂-Sm₂O₃, como catalisador da síntese do isobutano [50]. Servem também de suporte para o paládio, catalisando o acoplamento oxidativo do metano [51-52]. A dopagem de fotocatalisadores a base de TiO₂ com o Eu₂O₃ leva a substituição do Ti⁴⁺ por Eu³⁺ nas células unitárias, diminuindo a energia do “band gap”, o que melhora o desempenho do catalisador quando se irradia o sistema catalítico com luz visível [53-54].

1.1.5.2. Eletroquímica

A utilização de óxidos de terras raras em eletroquímica é um campo muito rico e tem recebido grande atenção na literatura ultimamente. É observada uma vasta diversidade de aplicações desses óxidos em técnicas eletroquímicas.

Na construção de biossensores o compósito CeO₂/(nanotubos de paredes simples) tem sido utilizado para imobilização e detecção de DNA hibridizado [55], para a construção de detector de triglicerídeos e derivados [56]. Outras aplicações interessantes são: a oxidação de álcoois [57] a redução de oxigênio pelo compósito Pt-Au/C [58].

Pr₂O₃ tem sido aplicado na construção de cátodos constituído do óxido misto, CePrO₄, como eletrólito sólido [59]. Outra aplicação de alto interesse tecnológico do Pr₂O₃ é o recobrimento de eletrodos, juntamente com o sulfeto de níquel, para a geração eletroquímica de H₂ o que aumenta o rendimento em relação ao eletrodo recoberto por NiS apenas [60].

Em sistemas eletroquímicos para a degradação de poluentes, eletrodos de PbO₂ dopados com esses óxidos têm sua atividade aumentada em relação à mineralização do clorofenol por processos anódicos quando dopados com o Er₂O₃ [61]. A degradação de poluentes utilizando Ti/Sb-SnO₂ dopado com Ce, Eu, Gd ou Dy mostrou excelentes resultados na mineralização de fenol [62].

Os óxidos de terras raras também são utilizados como eletrólitos sólidos. Os óxidos mistos $(\text{Gd}_x\text{-La}_{x-1})\text{O}_3$ [63] e $(\text{Gd}_x - \text{Nd}_{x-1})\text{O}_3$ [64] co-dopados com K^+ e Li^+ exibem uma alta condutividade de Li^+ devido aos espaços intersticiais presentes nas estruturas cúbicas. O óxido $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.115}\text{Co}_{0.085}\text{O}_3$ de estrutura tipo perovskita apresenta bons resultados para a oxidação de hidrogênio umidificado e etanol [65]. O óxido $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ apresenta bom potencial na aplicação estocagem de hidrogênio [66].

Baterias do tipo NiMH tem sua performance aumentada pela adição de pequenas porcentagens de óxidos das terras raras aos eletrodos. Esse desempenho é devido principalmente à adsorção de hidreto no eletrodo de armazenamento de hidrogênio. Os óxidos dos metais Er, Tm, Yb e Lu tornaram o comportamento do eletrodo de níquel mais parecido com os de metais nobres, quando se considera o sobre potencial de evolução de oxigênio [67].

Figura 1.1. Ilustração de uma bateria NIM-H⁺.

1.1.5.3. Fósforos

Os íons terras raras no estado de oxidação (III) ou (II) compõem uma importante classe de ativadores de luminescência. Este fenômeno pode ter origem a partir de dois tipos mais comuns de transições eletrônicas: aquelas do tipo $f \rightarrow f$, envolvendo apenas os orbitais f (intraconfiguracionais) e aquelas do tipo $f \rightarrow d$, envolvendo os orbitais d e f (interconfiguracionais). As transições do primeiro tipo, bem entendidas atualmente, não são muito influenciadas pelo campo cristalino. Devido ao caráter duro dos íons lantanídicos, segundo a classificação de Pearson, eles realizam, portanto, ligações químicas predominantemente iônicas o que não envolve grande sobreposição entre os orbitais dos lantanídeos e as espécies nos arredores, mesmo que ligadas a ele. Dessa forma, os níveis eletrônicos consequentes dos orbitais f não são apreciavelmente perturbados e os espectros de absorção e emissão desses íons possuem picos com estruturas finas. Dieke e colaboradores compilaram os dados gerados durante as décadas de 50 e 60 em um livro cuja máxima contribuição é o diagrama de Dieke [68] (Figura 1.2). Este diagrama sumariza os níveis de energia observados experimentalmente.

Figura 1.2. Níveis de energia dos Ln^{3+} medidos experimentalmente em matriz LaCl_3 com microsimetria C_{3v} [68].

Nas transições do segundo tipo, o campo cristalino afeta intensamente o nível $4f^{n-1} 5d$. Isso faz com que a luminescência consequente da transição $4f^{n-1} 5d \rightarrow 4f^n$ varie muito em termos de energia, intensidade, tempo de vida e largura de banda.

Outra variável é, ainda, necessária para a o entendimento do modelo de fósforos baseados em terras raras. Os íons terras raras quando dopam os óxidos semicondutores (matrizes ou hospedeiros) interagem com a banda de condução dos hospedeiros. Na Figura 1.3 é possível observar as ilustrações: **a)** transição da banda de valência para a banda de condução $BV \rightarrow BC$ (deslocalizada), seguida de ionização do centro metálico, transição não luminescente; **b)** transição dos níveis $4f^{n-1} 5d$ com emissão em cascata pelos sucessíveis de energia, muito comum em íons Pr^{3+} ; **c)** transição dos níveis $4f^{n-1} 5d$ para a banda de condução a qual suprime a emissão como o caso de alguns óxidos $Ln_2O_3:Ce^{3+}$ [69]; **d)** transição da banda de condução para os níveis f^n acompanhada de emissão anômala que é caracterizada por um grande deslocamento Stokes [70]. Em alguns casos, juntamente com a anômala, é observada a luminescência persistente [71]. O caso em que os orbitais $5d$ são menos energéticos que a banda de condução é ilustrado na Figura 1.3 e). Nessa situação, a luminescência pode ser suprimida por aplicação de potencial igual a E_{dc} . A Figura 1.3 f) mostra a supressão da indesejável emissão do nível 3P_0 através da transição para a banda de condução que promove a transferência de carga entre Pr^{3+} e o metal Ti^{4+} . Ao final do processo, a carga é transferida de volta para o Pr no nível 1D_4 . cuja transição, a partir deste nível, para o fundamental é acompanhada de fosforescência [72].

Figura 1.3. Transições eletrônicas luminescentes em semicondutores: Ilustração da influência da localização ao nível de fósforo em suas propriedades luminescentes: (a) um desvio para o vermelho do estado 5d (b) emissão de fótons em cascata do íon Pr³⁺ (c) extinção do estado excitado 4f → 5d por emissão de auto-ionização, (d) emissão anômala 5d, (e) extinção por ionização térmica, (f) extinção por transferência de carga intervalência, (g) da banda de valência e de transferência de carga, (h) luminescência de transferência de carga eletrônica (i) interceptação por Sm³⁺, buraco (j) interceptação por meio de transferência eletrônica de Ce³⁺, (k) [93].

Atualmente, o íon Pr³⁺ vem sendo estudado em matrizes sólidas tais quais os exemplos Ca(NbO₃)₂:Pr³⁺ e YVO₄:Pr³⁺ [73-74]. Estes dois fósforos mostram diferentes padrões de luminescência em função de diferentes pressões ambiente. O trabalho mostra que é possível suprimir emissões de níveis específicos de energia alterando a pressão ao redor do óxido [75]. Altas pressões também aumentam a energia do armazenador de elétrons Pr³⁺, permitindo dopagens em extensões maiores sem que o óxido semiconductor tenha sua luminescência suprimida por perturbações devido à proximidade de centros contendo Pr³⁺.

O íon Eu²⁺, dopando os compósitos SiO₂-SrB₄O₇ fósforos de emissão no UV próximo vem sendo estudado como substituto de lâmpadas de “luz negra”, baseadas em descargas em vapor de Hg. A principal linha de emissão do Hg (254 nm) destas

lâmpadas é perigosa em caso de vazamento da radiação para o ambiente. Além disso, fósforos emitindo no UV próximo tornam desnecessário o aproveitamento das linhas em 305, 405 e 436 nm do Hg. O óxido mencionado acima a partir da transição $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ emite em 367 nm cobrindo bem a linha de emissão do mercúrio, a partir de excitações em duas bandas centradas em 260 e 300 nm [76].

O fósforo oxi-ortosilicato de lutécio dopado com cério ($\text{Lu}_2(\text{SiO}_4)\text{O}:\text{Ce}$ ou simplesmente LSO:Ce) é reconhecido como cintilador desde 1990. Isso é devido principalmente à resposta rápida (10 – 100 ns), proporcionando resolução temporal, alto rendimento quântico (>20000 fótons por fóton de raios gama absorvido), elevados número atômico e densidade o que proporciona alta seção de choque para radiação gama. Esse cintilador apresenta a transição $5d \rightarrow 4f$ do Ce^{3+} e tem sido utilizado em tomografias baseadas na emissão de pósitrons e arranjo de cintiladores para inspeções de segurança [77-78].

O fósforo $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ conhecido como granada de ítrio e alumínio (YAG) possui estrutura cúbica. Quando dopado com íons terras raras, YAG:Ln, este material pode ser utilizado como laser no estado sólido. Dentre os materiais YAG:Ln, o YAG:Nd é o mais conhecido e muito utilizado ainda hoje. YAG:Ce é o fósforo de mais rápida resposta conhecido o que possibilita sua utilização como scanner e sua estabilidade térmica tem sugerido a possibilidade da fabricação de fósforos baseados em sulfetos [79].

1.1.5.4. Sínteses

Os métodos de síntese de óxidos das terras raras são o objeto de inúmeras patentes na literatura atualmente, devido, principalmente, ao potencial de aplicação em áreas de interesse tecnológico. Algumas patentes descrevem métodos de síntese já utilizados há várias décadas. A patente de Kinoshita [80], por exemplo, descreve a precipitação de carbonatos de lantanídeos que são utilizados como precursores. Os óxidos, produtos da calcinação, depois de dispersos em amônia concentrada,

fornece soluções coloidais muito estáveis. A utilização do ácido cítrico e outros agentes como modificadores dos carbonatos também é reportada. O trabalho baseia-se na proteção proporcionada por agentes quelantes contra a aglomeração das partículas durante a formação dos carbonatos. Isso proporciona partículas bem formadas. Uma vez calcinadas rendem hierarquicamente partículas de óxidos bem formadas.

Outra via de síntese bem conhecida é aquela patenteada por Pechini. Nesta, sais de terras raras são dissolvidos em solução de ácido cítrico. Em seguida, é adicionado etileno glicol à solução. Em temperaturas de aproximadamente 150 °C a esterificação entre o ácido cítrico e o etileno glicol acontece, formando uma resina poliéster com os metais dispersos como na solução inicial. A calcinação deste poliéster depois de seco, leva à formação de óxidos, usualmente na escala de nanômetros [81]. Uma variação deste procedimento são sistemas de combustão interna. Nestes, nitratos de lantanídeos são adicionados a soluções de ácido cítrico, etileno glicol, uréia, nitratos e glicina. Após secagem, o nitrato presente no sólido age como comburente, liberando NO e O₂. O éster formado pelo ácido cítrico e o etileno glicol é o combustível. Durante a combustão, pode-se alcançar temperaturas maiores que 1000 °C, dependendo da proporção comburente/combustível [82].

Panda e El-Shall reportam sínteses de óxidos com morfologia unidimensionais e bidimensionais (varetas e placas). As sínteses são conduzidas a partir de acetatos de terras raras, oleilamina e ácido oléico como surfactantes. Essas morfologias são selecionadas pela inibição efetuada pelos surfactantes no crescimento de algumas direções cristalográficas em que estão adsorvidos/quimisorvidos formando cristais anisotrópicos [83].

Inoue [84] reporta a síntese baseada na coagulação coloidal de CeO₂ por agentes neutros e básicos em tratamento hidrotérmico, utilizando NaNO₃, KNO₃ e NaOH como agentes coagulantes. O autor mostra que a área superficial e porosidade dos óxidos decrescem com a concentração de coagulantes neutros devido à aglomeração das partículas. A utilização de altas concentrações de NaOH como

coagulantes, no entanto, aumenta a área superficial e a porosidade do óxido devido a lixiviação do CeO_2 .

Sínteses solvotérmicas permitem o controle da morfologia das partículas através da viscosidade do meio reacional. Sato e colaboradores mostraram que soluções mais viscosas deram origem a partículas com morfologias aproximadamente esféricas, enquanto que soluções menos viscosas levaram à formação de partículas tipo fibras com simetria unidimensional [85].

A precipitação dos óxidos a partir de sais de lantanídeos dissolvidos em poliálcoois também vem sendo enfatizada. Perriat descreve obtenção de partículas esféricas com tamanhos entre 2 - 5 nm simplesmente por refluxo de sais de lantanídeos em poliálcoois [86].

Huang descreve a síntese de CeO_2 a partir do precursor CeOHCO_3 obtido via irradiação de uma solução de uréia e CeCl_3 com ultrassom. Os precursores possuíam a forma de moedas assim como os óxidos obtidos por calcinação [87]. Da Silva e Isolani mostraram ainda que, na síntese de óxidos de lantanídeos por calcinação de citratos de lantanídeos, as morfologias dos precursores determinam as morfologias dos óxidos respectivos de maneira hierarquicamente. As estruturas dos sais agem como moldes (“templates”) durante a calcinação [88-89].

Um método de síntese que vem ganhando bastante atenção é aquela conduzida em misturas reversas, também chamada de microemulsão [90-91]. Essa via de sínteses mostra algumas vantagens em relação a outras já citadas. Yi e colaboradores [92] relatam que Y_2O_3 dopado com Eu^{3+} podem ser conduzidas em temperaturas mais baixas, rendendo partículas da ordem de 10 nm com morfologias esféricas bem definidas, alta cristalinidade e altamente fluorescente.

1.1.6. Objetivos Gerais

Esse trabalho teve por objetivo a investigação da influência de diferentes precursores a base de citratos de lantanídeos nas morfologias dos óxidos obtidos pela calcinação desses sais. O trabalho foi dividido em três partes inter-relacionadas descritas a seguir:

- A primeira parte teve por objetivo a síntese e caracterização dos 2 tipos de citratos utilizados como precursores;
- A segunda parte teve por objetivo a síntese e caracterização química, estrutural e morfológica dos óxidos de lantanídeos provenientes dos precursores sintetizados na primeira parte;
- A terceira parte do trabalho teve como objetivo o teste catalítico dos diferentes tipos morfológicos de CeO_2 sintetizados a partir dos sais na primeira parte. A ozonização do fenol foi escolhida como sistema modelo de interesse ambiental.

1.1.7. Referências

- [1] Adachi G., Imanaka N., **Chem.Rev.** 98 (1998) 1479.
- [2] Trovarelli A. (Ed.), **Catalysis by Ceria and Related Materials**. Imperial College Press, London, **2002**.
- [3] Bernal S., Blanco G., Gatica J.M., Perez O.J.A., Pintado J.M., Vidal, H., Adachi, G.A., Imanaka, N., Z. Kang (Eds.), **Binary Rare Earth Oxides**., Kluwer, Academic, Plenum Press 2 (**2004**).
- [4] Zhaoa X., Wangb X., Lina H., Wanga Z.. **Phys. B** 392 (**2007**) 132.
- [5] Reisfeld R., Jorgensen K.. **Lasers and Excited States of Rare Earths**. Springer, New York, **1978**.
- [6] Antic-Fidancev E., Hölsa J., Lastusaari M.. **J. Alloy Comp.** 341 (**2002**) 82..
- [7] Jüstel T., Krupa J.C., Wiechert D.U.. **J. Lumin.** 93 (**2001**) 179.
- [8] Lopato L.M.. **Ceramurg. Int.**, 2 (**1976**) 18.
- [9] Sato S., Takahashi, R., Yamamoto N., Kaneko E., Inoue H., **Appl. Catal. A** 328 (**2007**) 109.
- [10] Miller A. E., Daane A. H.. **J. Inorg. Nucl. Chem.** 1965 (**1955**) 27.
- [11] Chikalla T. D., McNeilly C. E., Roberts F. P.. **J. Am. Ceram. Soc.** 55 (**1972**) 428.
- [12] Foex, M., Traverse, J. P.. **Rev. Int. Hautes Temp. Refract.** 3 (**1966**) 429.
- [13] Muller-Buschbaum M. H., Schnering H. G. Z.. **Anorg. Allg. Chem.** 340 (**1965**) 232.
- [14] Müller-Buschbaum H. Z.. **Anorg. Allg. Chem.** 343 (**1966**) 6.
- [15] Koelling D. D., Boring A. M., Wood J. H.. **Solid State Commun.** 47 (**1983**) 332.
- [16] Fabris S., de Gironcoli S., Baroni S.. **Phys. Rev. B** 72 (**2005**)102.
- [17] Dabrowski J., Zavodinski V., Fleszar A.. **Microelectron. Reliab.**41 (**2001**) 1093.

- [18] Hirosaki N., Ogata S., Kocer C.. **J. Alloys Compd.** 351 (2003) 31.
- [19] Skorodumova N. V., Ahuja R., Simak S. I., Abrikosov I. A., Johansson B., Lundqvist B. I.. **Phys. Rev. B** 89 (2002) 166601.
- [20] Huheey J.E., Keiter E.A., Keiter R.L., **Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity**, fourth ed., Harper Collins College Publishers, New York, 1993.
- [21] Antic-Fidancev E., Holsa J., Lastusaari M.. **J. Alloys Compd.** 250 (1997) 370.
- [22] Kang, Z.C., Eyring L.. **Aust J. Chem.** 49 (1997) 981.
- [23] Johnson D.A.. **J.Chem. Educ.** 57 (1980) 475.
- [24] Boaro M., Vicario M., Leitenburg C., Dolcetti G., Trovarelli A., **Catal. Today** 77 (2003) 407.
- [25] Tanabe K., Mismo K., Ono Y., Hattori H.. **New Solid Acids Bases** Kodanhhha.Tokyo: Elsevier. New York, 1989.
- [26] Bernal S., Blanco G., Calvino J.J., Perez, J.A.; Pintado O.J.M.. **J. Alloys Compd.** 408 (2006) 496.
- [27] Bernal S.; Blanco G., Gatica J.M., Perez O.J.A., Pintado J.M., Vidal, H., Adachi, G.A., Imanaka, N., Z. Kang (Eds.), **Binary Rare Earth Oxides.**, Kluwer, Academic, Plenum Press 2 (2004).
- [28] Hsiao W., Lin Y., Chen Y., Lee C.. **Chem. Phys. Lett.** 441 (2007) 294.
- [29] Huang X., Sun H., Wang L., Liu Y., Fan K., Cao Y.. **Appl. Catal. B** 90 (2009) 224.
- [30] Maluf S. S., Assaf E.M., Assaf J. M.. **Quim. Nova** (2003) 181.
- [31] Cui Y., Zhang H., Xu H., Li W.. **Appl. Catal. A** 331 (2007) 60.

- [32] Ohnishi C., Asano K., Iwamoto S., Chikama K., Inoue M.. **Catal. Today** 119 (2007) 145.
- [33] Ren Y., Shi L., **Catal. Lett.** 121 (2009) 85.
- [34] Choudhary V. R., Rane V. H., Rajput A.M., **Catal. Lett.** 22 (1993) 269.
- [35] Escandon L.S., Ordonez S., Vega A., Diez F.V.. **J. Hazard. Mater.** 153 (2008) 742.
- [36] Karunakaran C., Dhanalakshmi R.. **Energy Mater. Solar Cells** 92 (2008) 134.
- [37] Zhu Z., He D., **Fuel** 87 (2008) 2229.
- [38] Da Silva M.F.P., Soeira L.S., Daghashtanli K.R.P., Cuccovia I.M., Freire R.S., Isolani P.C., **J. Therm. Anal. Calor.** 102 (2010) 907.
- [39] Kawashima A., Matsubara K., Honda K., **Bioresour. Technol.** 99 (2008) 3439.
- [40] Igarashi A., Ichikawa N., Sato S.. **Appl. Catal. A**: 300 (2006) 50.
- [41] Sato S., Takahashi R., Sodesawa T., Honda N., Shimizu H., **Catal. Commun.** 4 (2003) 77.
- [42] Sato S., Takahashi R., Sodesawa T., Igarashi A., Inoue H.. **Appl. Catal. A**: 328 (2007) 109.
- [43] Bernal S., Calvino J.J., Cauqui M.A., Gatica J.M., Larese C., Pérez, O. J.A., Pintado J.M.. **Catal. Today** 50 (1999) 175.
- [44] Abid M., Paul-Boncour V., Touroude R.. **Appl. Catal. A**: 297 (2006) 48.
- [45] Fan L., Fujimoto K., **J. Catal.** 150 (1994) 212.
- [46] O'Connell M., Morris M. A.. **Catal. Today** 59 (2000) 387.
- [47] Dong X.L., Zheng W., Weng Y., Wan H.. **Catal. Today** 131 (2008) 135.
- [48] Sato K., Ozawa Y., Watanabe A., Nagai M.. **Catal. Comm.** 5 (2004) 527.

- [49] Choudhary V. R., Mondal K. C.. **Appl. Energy** 83 (2006) 1024.
- [50] Li Y., He D., Zhu Z., Zhu Q., Xu B.. **Appl. Catal. A** 319 (2007) 119.
- [51] Korf S.J., Van-Ommen J.G., Ross J.R.H.. **Studies in Surf. Sci. Catal.** 67 (1991) 117.
- [52] Gómez-Sainero L.M., Baker R.T., Metcalfe I.S., Sahibzada M., Concepción P., López-Nieto J.M.. **Appl. Catal. A** 294 (2005) 177.
- [53] Diamandescu L., Vasiliu F., Tarabasanu-Mihaila D., Feder M., Vlaicu A.M., Teodorescu C.M., Macovei D., Enculescu I., Parvulescu V., Vasile E.. **Mater. Chem. Phys.** 112 (2008) 146.
- [54] Sasikala R., Sudarsan V., Sudakar C., Naik R., Sakuntala T., Bharadwaj S.R.. **Int. J. Hydrogen Energy** 33 (2008) 4966.
- [55] Zhang W., Yang, T., Zhuang X., Guo Z., Jiao K.. **Biosens. Bioelectron.** 24 (2009) 2417.
- [56] Solanki P. R., Dhand C., Kaushik A., Ansari A.A., Sood K.N., Malhotra B. D., **Sens. Actuators B** 141 (2009) 551.
- [57] He Q., Mukerjee S., Shyam B., Ramaker D. Parres-Esclapez S., Illán-Gómez M.J., Bueno-López, A.. **J. Power Sources** 193 (2009) 408.
- [58] Liu C., Wei Y., Wang K.. **Electrochem. Commun.** 11 (2009) 1362.
- [59] Nauer M., Ftikos C., Brian C. H. S.. **J. Europ. Ceram. Soc.** 14 (1994) 493.
- [60] Yuan T., Zhou K., Li R.. **Mater. Lett.** 62 (2008) 3462.
- [61] Kong J., Shi S., Kong L., Zhu X. N.. **Electrochim. Acta** 53 (2007) 2048.
- [62] Cui Y., Feng Y., Liu Z.. **Electrochim. Acta** 54 (2009) 4903.
- [63] Tamura S., Mori A., Imanaka N.. **Solid State Ionics** 177 (2006) 2727.
- [64] Tamura S., Mori A., Imanaka N.. **Electrochem. Commun.** 9 (2007) 245.

- [65] Huang B., Zhu X., Hu W., Yu Q., Tu H. **J. Power Sources** 186 (2009) 29.
- [66] Gupta R., Agresti F., Lo Russo S., Maddalena A, Palade P., Principi G.. **J. Alloys Compd.** 14 (2008) 310.
- [67] Tanaka T., Kuzuhara M., Watada M., Oshitani M.. **J. Alloys Compd.** 408 (2006) 323.
- [68] Dieke G. H.. **Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals**, Interscience Publishers, New York (1968).
- [69] Blasse G., and Grabmaier B.C., **Lumin. Mater.**, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [70] Mc Clure D.S., Pedrini C.. **Phys. Rev.B** 32 (1985) 8465.
- [71] Zych E., Trojan-Piegza J.. **J. Lumin.** 122 (2007) 335.
- [72] Boutinaud P.. **Opt. Mater.** 28 (2006) 9-13.
- [73] Mahlik S., Grinberg M., Cavalli E., Bettinelli M., Boutinaud G.. **J. Phys. Cond. Matter** 21 (2009) 115503.
- [74] Boutinaud P., Mahiou R., Cavalli E., Bettinelli M.. **J. Appl. Phys.** 96 (2004) 4923.
- [75] Mahlik S., Grinberg A., Kaminskii M., Bettinelli A.A., Boutinaud M.P., **J. Lumin.** 129 (2009) 1219.
- [76] Iwamoto C., Fujihara S.. **Opt. Mater.** 31(2009) 1614.
- [77] Melcher C. L.. **US Patent** No.4958080 (1990)
- [78] Dorenbosa P., van Eijka C.W.E., BOS A.J.J., Meichere C.L.. **J. Lumin.** 60 (1994) 979.
- [79] Robertson J.M., Van T.M.W., Smits W.H., Heynen J.P.H., **Philips J. Res.** 136 (1981) 5.
- [80] Kinoshita T.. **Jap. Kokai Tokkyo Koho A** 20090 (2009) 326.

- [81] Pechini M. U., **U.S. Patent** no 3330697 (1967).
- [82] Mukasyan A.S., Epstein P., Dinka P., **Proc. Comb. Inst.** 31 (2007) 1789.
- [83] Panda A.B., Glaspell G., El-Shall S. M., **J. Phys. Chem. C** 111 (2007) 1861.
- [84] Hayashi Y., Hosokawa S., Inoue M., **Microporous Mesoporous Mater.** 12 (2010) 115.
- [85] Yin S., Akita S., Shinozaki M., Sato L. R. T., **J. Mater. Sci.** 43 (2008) 2234.
- [86] Bazzia R., Flores-Gonzalez M.A., Louisa C., Lebboua K., Dujardina C, Breniera, A., Zhanga W., Tillementa O., Bernsteinb E., Perriat P., **J. Lumin.** 102 (2003) 445.
- [87] Zhu Q. Y., Guo-Feng R. C., Huang Y., **Nanotechnol.** 16 (2005) 2502.
- [88] da Silva M. F. P., Matos J. R., Isolani P. C., **J. Therm. Anal. Calorim.** 94 (2008) 305.
- [89] daSilva M.F. P., Carvalho F. M. S., Martins T. S., Fantini M.C.A., Isolani P.C., **J. Therm. Anal. Calorim.** 99 (2010) 385.
- [90] Rill C., Bauer M., Bertagnolli H., Kickelbick G., **J. Colloid Interface Sci.** 325 (2008) 179.
- [91] Małgorzata A., Małecka L., Kępiński M. W., **J. Alloys Compd.** 451 (2008) 567.
- [92] Lee M., Oh S., Yi S., **J. Colloid Interface Sci.** 226 (2000) 65.
- [93] Yen W. M., Yamamoto H., Shionoya S., (Eds) **Phosphor Handbook**, 2^a edição, CRC Press, Boca Raton (2006).

Capítulo 2

Síntese e caracterização e estudo termoanalítico dos citratos de lantanídeos.

Este capítulo descreve o início da parte experimental. Neste, a síntese e caracterização dos citratos de lantanídeos, em duas estequiometrias distintas, são descritas e discutidas. A saber: $\text{LnCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, P1, e $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, P2. Estes sais representaram o primeiro passo para a investigação da influência de diferentes citratos, como precursores na síntese dos óxidos de lantanídeos.

2.1. Introdução

Os primeiros estudos versando sobre citratos de lantanídeos eram dirigidos ao desenvolvimento de métodos de separação de seus íons entre si em solução. Os ânions citrato em solução tinham como função a complexação de íons metálicos, permitindo eluições a partir de resinas de trocas catiônicas mais seletivas, quando considerado a razão carga /raio ao longo da série dos Ln^{3+} [1].

O termo “citrato de lantanídeo” surgiu com Nemukhin [2] que foi o pioneiro dos estudos de complexos de lantanídeos. Ele, através de titulações potenciométricas, determinou as constantes de formação de citratos da série de lantanídeos (III) em solução aquosa. Quatro anos mais tarde, Yamakawa [3] mostrou a formação de sais complexos em soluções aquosas com o ânion em diversos graus de protonação: H_2Cit^- , HCit^{2-} e Cit^{3-} (Cit = Citrato).

O estudo dos citratos de lantanídeos III isolados, em estado sólido, começou com Bolshakov investigando a decomposição térmica de citratos de lantânio, neodímio, samário, térbio, disprósio e holmio [4]. Na década seguinte, Brittain descreveu a transferência de energia entre os íons Tb(III) e Eu(III), em solução de ácido cítrico, utilizando a intensidade deste fenômeno como sonda na avaliação da extensão da polimerização dos respectivos citratos [5]. Quase duas décadas após, Popa [6], estudando a decomposição térmica de citratos de praseodímio, mostrou que o oxicarbonato de praseodímio, $[\text{Pr}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2]$, é o principal intermediário durante a decomposição térmica deste sal.

Na última década, a procura por estruturas poliméricas cristalinas compostas por metais e ânions carboxilatos, algumas vezes acrescidos de ligantes neutros, deu origem ao termo “metal organic framework”, MOF. Esta procura recolocou os citratos de lantanídeos no foco de pesquisas em materiais devido ao novo material com alto potencial em aplicações tecnológicas. Além disso, investigações de caráter científico básico dessas novas estruturas e complexas também foram estimuladas [7-12].

Atualmente, citratos de lantanídeos são extensivamente empregados na síntese de óxidos de lantanídeos e metais de transição, assim como, de óxidos mistos de alta pureza [13,14]. Embora extensivamente aplicado na síntese de

óxidos, pouco foi ainda estudado sobre a decomposição térmica de citratos de lantanídeos.

2.2. Objetivos

O objetivo desta primeira parte do trabalho foi a síntese e caracterização dos citratos de lantanídeos utilizados como precursores na síntese dos respectivos óxidos, com ênfase no estudo termoanalíticos.

2.3. Materiais e Métodos

2.3.1 Reagentes

Foram utilizados neste trabalho óxidos de lantanídeos (Sigma – Aldrich), com grau de pureza de 99,9 %. O carbonato de cério foi preparado a partir do cloreto de cério heptahidratado (Sigma – Aldrich) e uréia (Casa Americana). O ácido cítrico utilizado foi proveniente da Casa Americana. Foram utilizados também AgNO_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (preparado no laboratório), HNO_3 (merck) e ácido oxálico, ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) (Merck). Utilizaram-se como solventes o etanol (Casa Americana) e água ultra-pura, sistema Milli-Q (Millipore), (preparado no laboratório).

2.3.2. Preparação dos Precursores

2.3.2.1 Preparação de Hidroxicarbonatos de Lantanídeos

A preparação dos hidroxicarbonatos de lantanídeos foi conduzida a partir da lenta adição de ácido clorídrico 6 mol.L^{-1} a uma suspensão de 10 g de óxidos de lantanídeos, em 50 mL de H_2O deionizada. Durante este processo, manteve-se o pH sempre maior ou igual a três, evitando a adição de um excesso de ácido clorídrico. Após a dissolução praticamente completa do respectivo óxido, filtrou-se a suspensão em funil analítico e adicionou-se água deionizada ao filtrado até cerca de 800 mL. Aqueceu-se a solução até 80°C e, nesta temperatura, adicionaram-se sucessivamente, porções de 1 g de uréia, a cada 2 h, até a turvação da solução,

em pH próximo a 5, acompanhando por indicadores pH de fita (Merck). Quando a mistura de reação alcançou pH próximo a 7, alíquotas do sobrenadante foram testadas com gotas de uma solução de 1 mol.L^{-1} de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. A não turvação da solução indicava que a precipitação do respectivo $\text{LnOHCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi quantitativa, e, portanto, o final da síntese.

Filtrou-se a mistura, lavando o sólido retido com água deionizada até que a água de lavagem da filtração não indicasse a presença de íons cloretos a partir da adição de solução de nitrato de prata, acidificada por ácido nítrico.

A síntese dos hidroxicarbonatos de lantanídeos é um método de precipitação em meio homogêneo, via hidrólise de uréia. O primeira etapa do mecanismo consiste na coordenação da uréia aos sais de lantanídeos, formando adutos do tipo $[(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_3\text{LnCl}_3]$. A segunda etapa consiste na hidrólise da uréia, formando isocianato (NCO^-) e NH_4^+ , numa etapa endotérmica. Em seguida ocorre a hidrólise do NCO^- conduzindo à elevação do pH com a consequente formação de NH_4^+ e CO_3^{2-} . Em $\text{pH} > 5$, é observada a hidrólise do $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, formando $[\text{Ln}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ e H_3O^+ . O carbonato formado pela hidrólise da $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ reage com o íon complexo hidrolisado, formando então LnOHCO_3 , conforme as seguintes equações de reação: Essas condições favorecem a precipitação do LnOHCO_3

Os íons Ln^{3+} (ácidos de Lewis) agem na hidrólise da uréia (base de Lewis) devido à formação de um composto de coordenação $[(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_3\text{LnCl}_3]$. Desse modo, a temperatura para a hidrólise da $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, de aproximadamente 130°C em meio aquoso, acontece em 80°C , na presença dos Ln^{3+} [28] Vale lembrar que a hidrólise catalisada da uréia para a produção de NH_3 , de acordo com as diretrizes da “química verde”, vem sendo considerada como potencial substituto do processo

Harber-Bosch, principal método industrial de produção atual de NH_3 [24,29]. Além disso em processos de sinterização de cerâmicas a partir da calcinação de hidroxicarbonatos a morfologia dos óxidos obtidos são as mesmas dos precursores [31].

2.3.2.2. $[\text{LnCit} \cdot \text{H}_2\text{O}]$, Tipo 1

Sintetizou-se sólidos a partir de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) e hidroxicarbonatos de lantanídeos $[\text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3]$, nos quais $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ e Eu . A síntese foi conduzida pela dissolução a 100°C de $4,76 \cdot 10^{-4}$ mols de $[\text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3]$ em 20 mL de solução aquosa de 1 g, $4,76 \cdot 10^{-3}$ mols de ácido cítrico, perfazendo a proporção de 10 mols de ácido cítrico para 1 mol de íon metálico, em sistema termostático do tipo “dry block”. Durante a dissolução foi evidenciada a evolução de CO_2 devido reação ácido-base que é favorecida com elevação da temperatura.

Após homogeneização, a adição de 60 mL de etanol ao sistema levou à precipitação de um sólido floculento, possuindo a cor característica do respectivo íon lantanídico. Separou-se o sólido da mistura por centrifugação. A secagem do sobrenadante levou à cristalização de ácido cítrico, sem qualquer evidência da presença de íons lantanídicos. A filtração em funil analítico, utilizando papel de filtro como agente filtrante, não é indicada devido às características coloidais dos precipitados o que torna a filtração muito lenta, mesmo às pressões reduzidas. A seguir, suspendeu-se o sólido em etanol e centrifugou-se. Repetiu-se a suspensão em etanol e centrifugação três vezes. Deixou-se o sólido secar em estufa a 120°C , por 2 h, estocando-o em dessecador, utilizando sílica gel como secante (Figura 2.1.).

2.3.2.3. $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, Tipo 2

Os sólidos foram sintetizados a partir de ácido cítrico, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, hidroxicarbonatos de lantanídeos, $[\text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3]$ onde $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$. A síntese foi conduzida pela dissolução de $2,2 \cdot 10^{-3}$ mols de $[\text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3]$ em 20 mL

de solução aquosa contendo $2,2 \cdot 10^{-2}$ mols de ácido cítrico, perfazendo a proporção de 10 mols de ácido cítrico para 1 mol de íon metálico. A mistura inicial tornou-se homogênea em 10 min e se apresentou turva após 30 minutos de aquecimento, a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Deixou-se a solução nesta temperatura até completa precipitação e filtrou-se o sólido, secando-os em estufa a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estocou-se os sólidos em dessecador, contendo sílica gel (Figura 2.1.). O rendimento da síntese foi aproximadamente quantitativo. É notório que as quantidades de reagentes (hidroxicarbonatos e ácido cítrico) utilizados na síntese do sal em questão são 5 vezes maiores que na síntese descrita no item 3.2.2.

2.3.2.4. $[\text{CeCit}_x(\text{NO}_3)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}]$, Tipo I3

Sintetizou-se um sólido a partir de nitrato de cério hexahidratado, $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ e ácido cítrico. A síntese foi conduzida a partir de uma solução inicial de 1 g, $2,53 \cdot 10^{-3}$ mols de $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ e $1,5 \cdot 10^{-3}$ mols de ácido cítrico, o que corresponde a uma proporção de 3:2 ($[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$: H_3Cit). Aqueceu-se a mistura a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, em estufa ventilada até completa secagem. Redissolveu-se o sólido em água deionizada e aqueceu-se a solução a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, novamente, até a secagem. Repetiu-se o ciclo 3 vezes e estocaram-se os sólidos resultantes em dessecador até posterior utilização. (Figura 2.1.).

Figura 2.1. Fluxograma de síntese dos citratos de lantanídeos, P1, $[\text{LnCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, P2, $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ e o sólido P3, $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_x(\text{Cit})_y(\text{H}_2\text{O})_z]$.

2.3.3. Caracterização

2.3.3.1. Instrumentos de análises

Os ensaios para a determinação do teor de CHN foram conduzidos em microanalisador Perkin Elmer, modelo 2400, do laboratório da Central Analítica do IQ-USP. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados em pastilhas de KBr, utilizando um aparelho Bomem, mod 500, do laboratório da Central Analítica do IQ-USP. Os difratogramas de raios X, pelo método do pó, foram registrados em um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, do laboratório da Central Analítica do IQ-USP. Foi utilizada radiação $\text{K}\alpha_1$ do cobre, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ com filtro de níquel metálico para $\text{K}\alpha_2$. Os espectros de emissão na região do visível dos citratos de európio no estado sólido foram realizados em um fluorímetro Spex, modelo 1934, do laboratório do Prof. Dr. Hermi Felinto Brito. Os ensaios de análise térmica foram conduzidos em uma termobalança Shimadzu, modelo TGA 60, do laboratório Centro de Engenharia e de Sistemas Químicos (CESQ) / Laboratório de Simulação e Controle de Processos (LSCP). Utilizou-se em cada ensaio 10 mg de amostras em cadinhos de platina. A taxa de aquecimento foi de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de ar, $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, no intervalo da temperatura ambiente até $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.4. Resultados e Discussão

2.4.1. Aspectos Gerais

Foram sintetizados citratos de lantanídeos a partir de ácido cítrico e hidroxicarbonatos de lantanídeos. O sólido para combustão interna foi sintetizado a partir de $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ e ácido cítrico. Os produtos obtidos foram caracterizados e classificados em três tipos: P1 $[\text{Ln}(\text{Cit}) \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, P2 $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ e P3 $[\text{Ln}(\text{Cit})_x(\text{NO}_3)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}]$. Eles possuem cor semelhante àquelas características dos íons lantanídeos (III) dos quais são compostos. Quanto à cristalinidade, os produtos obtidos P1 e P3 são amorfos, enquanto que os produtos P2 são cristalinos. Os precursores P1 e P3 possuem grau de hidratação muito dependente das condições ambientais e, portanto, serão considerados sempre não estequiométricos com relação às quantidades de moléculas de água de hidratação, visto que não interferem na maneira pela qual a decomposição térmica acontece.

Uma vez isolados, todos os sólidos, P1, P2 e P3 se mostraram insolúveis em todos os solventes testados até o momento, a saber: água, etanol, isopropanol, propanol, t-butanol, butanol, DMF, DMSO, DMA, THF, acetona e acetonitrila, mesmo utilizando banho de ultrassom.

2.4.2. Síntese e Caracterização dos Citratos de Lantanídeos

2.4.2.1. Sínteses

As maneiras pelas quais as sínteses foram conduzidas mostraram profunda influência na natureza do produto isolado. O precursor P1 possui estrutura molecular do tipo rede formada pelo ânion citrato e íons lantanídeos, nos quais os cátions representam os pontos de coordenação.

O sólido P1 obtido não é cristalino e a morfologia de suas partículas é esférica irregular. A obtenção dessa espécie foi atribuída à maneira rápida pela qual a precipitação aconteceu (adição súbita de etanol). Isso propiciou a formação de agregados amorfos em solução ao invés da formação de estruturas ordenadas que constituem os sólidos cristalinos.

Na síntese do segundo tipo de sal, P2, as condições sintéticas propiciaram a precipitação lenta. Nesta, utilizou-se uma concentração muito alta de ácido cítrico

e carbonato de lantanídeo, deixando a solução em temperatura de 120 °C. Esta solução, após 30 minutos, turvou-se espontaneamente.

Nestas condições, a precipitação aconteceu de maneira lenta, permitindo a formação de estruturas ordenadas características de sólidos cristalinos. A precipitação pela lenta adição de etanol ao sistema foi conduzida como forma de certificação da identidade composto. Os produtos obtidos neste processo foram identificados e caracterizados, mostrando se tratar do tipo de sólido; P2.

O terceiro tipo de precursor, P3, foi obtido por secagem de soluções de nitratos de lantanídeos, $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, e ácido cítrico. Utilizou-se a proporção de 2 ácido cítrico para 3 $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ em estufa ventilada. Nesta preparação, após secagem, ao menos um ânion nitrato estaria presente para cada centro metálico satisfazendo o balanço de carga no sólido. A difratometria de raios X mostrou tratarem-se de sólidos amorfos.

2.2.2. Análise Elementar de CHN.

Efetuaram-se ensaios para análise elementar dos sais P1 e P2. (Tabelas 2.1. e 2.2.). Os resultados de análise elementar e termogravimetria foram interpretados de maneira complementar na caracterização elementar dos sais.

Os ensaios para a análise elementar de CHN dos sólidos apresentaram-se compatíveis com os cálculos dos teores CH esperadas para sais P1 com a composição $[\text{LnCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$. Os teores de carbono e hidrogênio, no entanto, sugerem quantidades de água não totalmente definidas nos sólidos. Ela é objeto de investigação na literatura e se mostra variável de um sal para outro, ao longo da série dos lantanídeos [15]. No entanto, nas condições experimentais utilizadas, a quantidade de água de hidratação não mostrou influência nos perfis das curvas termoanalíticas no que diz respeito às proporções de perdas de massa e às respectivas temperaturas de ocorrência dos eventos térmicos. Na literatura, esses mesmos sais são caracterizados como citratos hidratados de lantanídeos $\text{LnCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e o grau de hidratação é muito dependente das condições de estocagem e análise destes sais.

Tabela 2.1. Resultado da análise elementar de C e H dos sais P1 e % Ln(III) calculada a partir da estequiometria $[\text{LnCit}.x\text{H}_2\text{O}]$.

$\text{LnCit}.x\text{H}_2\text{O}$	Ln (III)	C	H	Fórmula sugerida
	Exp.	Exp.	Exp.	
La	40,9	21,2	2,6	$[\text{LaCit}.0,65\text{H}_2\text{O}]$
Ce	41,1	21,1	2,5	$[\text{CeCit}.0,67\text{H}_2\text{O}]$
Pr	39,7	20,2	2,5	$[\text{PrCit}.1,40\text{H}_2\text{O}]$
Nd	40,6	20,3	2,6	$[\text{NdCit}.1,20\text{H}_2\text{O}]$
Sm	42,3	20,3	2,0	$[\text{SmCit}.0,87\text{H}_2\text{O}]$
Eu	42,6	20,2	2,4	$[\text{EuCit}.0,86\text{H}_2\text{O}]$

Tabela 2.2. Resultados da análise elementar de C e H dos sais $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$ e % Ln (III) calculada a partir dessa estequiometria.

$\text{Ln}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}$	Ln (III)	C	H	Fórmula Empírica
	Exper.	Exper.	Exper.	
La	31,2	24,3	2,4	$[\text{La}_2(\text{HCit})_3.2,30\text{H}_2\text{O}]$
Ce	31,7	24,5	2,5	$[\text{Ce}_2(\text{HCit})_3.1,80\text{H}_2\text{O}]$
Pr	31,8	24,4	2,4	$[\text{Pr}_2(\text{HCit})_3.1,85\text{H}_2\text{O}]$
Nd	32,4	24,3	2,6	$[\text{Nd}_2(\text{HCit})_3.1,75\text{H}_2\text{O}]$
Sm	33,2	23,9	2,4	$[\text{Sm}_2(\text{HCit})_3.2,00\text{H}_2\text{O}]$
Eu	31,1	22,2	2,3	$[\text{Eu}_2(\text{HCit})_3.5,50\text{H}_2\text{O}]$

A Tabela 2.2. lista os resultados de análise elementar dos sais $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$, P2. Os teores de C e H nestes sólidos, ao contrário dos sais tipo P1 e P3, mostram-se mais definidos ao longo da série, como consequência de suas estruturas cristalinas. As moléculas de águas presentes no sólido, sugeridas pela análise elementar de CH, fazem parte da estrutura cristalina dos sais complexos. Por isso, se encontram em proporções bem definidas. Os dados mostrados na Tabela 2.2 sugerem a fórmula geral $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$ como representativa da composição dos sais P2. Vale lembrar que a síntese e a caracterização de citratos de lantanídeos com esta estequiometria não foi ainda reportada na literatura.

A análise elementar dos P3 mostrou proporções de CHN nos produtos finais muito diferentes do previsto. Essas composições não se mostraram reprodutíveis e a partir de observações minuciosas durante a preparação deste tipo de sal, em estufa ventilada, identificou-se a geração de um gás de cor marrom (NO_2), indicando a degradação do NO_3^- . Isso sugeriu que a decomposição térmica dos ânions nitrato, durante a preparação dos P3, não acontece de maneira reprodutível, nas condições utilizadas neste trabalho. Mesmo utilizando temperaturas baixas de cerca de 60°C e evaporação a pressões reduzidas, em roto-evaporador, não foi possível a obtenção de sólidos com composição reprodutível. Acredita-se que estes sólidos sejam formados por cátions lantanídeos, e ânions citrato e NO_3^- como mostraram os espectros no FTIR. Nestes espectros foram identificados o desdobramento da banda assimétrica da carboxila como resultado da coordenação do ácido cítrico a metais e os característicos modos de vibração do nitrato coordenado aos íons metálicos [29]. O sólido P3, do íon Ce(III) , só foi utilizado neste trabalho para a compreensão da morfologia dos óxidos de lantanídeos sintetizados a partir de precursores que geram muitos gases e condições muito oxidantes durante a combustão.

2.4.2.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Foram registrados espectros de absorção na região do infravermelho dos sais: $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$), e $[\text{LnCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$). Os espectros são mostrados, respectivamente, nas Figuras 2.2. e 2.3.

Na Figura 2.2. pode-se observar os espectros dos sais $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, P2. Nota-se claramente a semelhança existente entre os espectros dispostos. Isto sugere a semelhança composicional entre todos os sais, em acordo com o que sugeriu a análise elementar de CH e a análise térmica. Na Tabela 2.3, são mostradas as atribuições dos picos de absorção na região do infravermelho dos mesmos sais. Dentre eles, destacam-se aqueles relativos ao estiramento simétrico e assimétrico da carboxila. Esses picos sugerem o modo pelo qual este grupo se coordena ao centro metálico. Phillips [16] revisou o assunto e, apoiado em dados

de difratometria de raios X, de monocristal, mostrou que a diferença, Δ , entre as frequências dos estiramentos simétrico e assimétrico da carboxila é determinante. Quando esta diferença está próxima à diferença observada em compostos iônicos, a ligação pode se dar por ponte assimétrica ou quelação, como é o caso destes sais, que apresentam valores $\Delta = 175 \text{ cm}^{-1}$ em média, contra $\Delta = 180 \text{ cm}^{-1}$ do citrato de sódio (admitido como puramente iônico).

Identificou-se também o pico referente à carboxila protonada, RCOOH , em 1728 cm^{-1} . Este fato está em acordo com os resultados de análise elementar e com balanço de carga teórico. A proporção de 2:3 entre os íons das terras raras e os citratos, HCit^{2-} é atribuído à existência de uma carboxila protonada, tendo em vista que o ácido cítrico é um ácido tri-carboxílico. Em todos os espectros, como o pico é único e centrado em 1728 cm^{-1} , sugere-se que a mesma carboxila está protonada em todos os compostos. A determinação de qual das carboxilas está protonada não foi possível somente com os dados de espectroscopia de infravermelho. Foram obtidos monocristais desses sais, porém, eles não apresentaram estabilidade suficiente sob um feixe de raios X, o que até o momento impediu a determinação das estruturas.

Outros picos relevantes presentes nos espectros são aqueles centrados em: 3115 cm^{-1} (estiramento da hidroxila), os picos de estiramento simétrico e assimétrico do metileno $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{assim}}(\text{CH}_2)$, centrados, respectivamente, em 2931 cm^{-1} e 2820 cm^{-1} são pertencentes ao ânion citrato **[18]**.

Figura 2.2. Espectros na região do infravermelho, em pastilhas de KBr, dos sais $[\text{Ln}_2\text{HCit}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, P2.

A presença de água na estrutura é evidenciada pelos picos de intensidade média centrados em 3467 cm^{-1} (água coordenada), 3421 cm^{-1} e 3155 cm^{-1} (água) o que concorda também com os dados de análise elementar de CH que sugerem 2 moléculas de água para cada fórmula mínima: $[\text{Ln}_2\text{HCit}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

Tabela 2.3. Frequências dos picos de absorção das carboxilas do espectro dos sais $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, P2, na região do Infravermelho.

	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{assim}}(\text{COOH})$
La	1388 – 1410 – 1441 - 1460	1624 – 1590 - 1563	1728
Ce	1388 – 1402 – 1417 - 1441	1629 – 1595 - 1569	1728
Pr	1391 – 1404 – 1435 - 1460	1628 – 1596 - 1571	1728
Nd	1389 – 1403 – 1437 - 1455	1625 – 1597 - 1569	1728
Sm	1390 – 1402 – 1427 - 1450	1628 – 1595 - 1567	1728
Eu	1390 – 1404 - 1430 - 1452	1627 – 1596 - 1566	1728

Tabela 2.4. Frequências dos picos de absorção selecionadas do espectro dos sais $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, P2, na região do infravermelho.

	OH	$\nu_{\text{sim}}(\text{H-OH})$	$\nu_{\text{antissim}}(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CH}_2)$
La	1084	3196	3415	1295 - 1282 - 1296
Ce	1083	3196	3415	1264 - 1283 - 1296
Pr	1084	3196	3415	1265 – 1284 - 1295
Nd	1085	3196	3415	1264 – 1285 - 1296
Sm	1083	3196	3415	1265 - 1284 - 1296
Eu	1083	3196	3415	1265 - 1284 - 1295

Figura 2.3. Espectro na região do infravermelho, em pastilha de KBr, do sal $[\text{PrCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, representativo dos sais $[\text{LnCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, P1, no qual Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu.

Os espectros na região do infravermelho dos citratos amorfos, $[\text{LnCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, P1. Os espectros, no entanto, compõem-se de bandas largas e mal definidas, o que concorda com a natureza amorfa dos sólidos evidenciada pela difratometria de raios X (método do pó).

A evidência mais proeminente de coordenação do citrato ao íon da terra rara é o desvio do pico de estiramento assimétrico da carbonila $\nu(\text{COO}^-)$. Este pico, originalmente centrado em aproximadamente 1726 cm^{-1} , no espectro do ácido cítrico, é observado em aproximadamente 1590 cm^{-1} nos sais P1. Esta característica é indicativa da forma como os ânions se ligam ao centro metálico. No presente trabalho sugere-se que a ligação seja feita por ponte assimétrica ou quelatação [16]. Os espectros não mostram qualquer indício de carboxila protonada, concordando com os resultados de análise elementar os quais mostram as proporções de 1 íon lantanídeo para 1 citrato, satisfazendo o balanço de cargas.

A presença de água na estrutura é evidenciada por picos de forte intensidade centrados em aproximadamente 3196 e 3400 cm^{-1} referentes ao estiramento simétrico $\nu_{\text{sim}}(\text{OH})$ e assimétrico $\nu_{\text{antissim}}(\text{OH})$ da H_2O . Isso concorda também com os dados de análise elementar de CH que mostra presença de moléculas de água no composto P1. Não é possível a identificação do grau de hidratação dos sais apenas por esta técnica devido à má definição do espectro que é característica de sólidos amorfos.

Na região de 1200 cm^{-1} , é possível a identificação de um pico de intensidade média atribuído ao estiramento da ligação $\nu(\text{C-OH})$. Outro pico identificado é aproximadamente 900 cm^{-1} de média intensidade é aquele atribuído à torção do grupo metileno $\tau(\text{CH}_2)$.

Tabela 2.5. Frequências selecionadas dos picos de absorção nos espectros na região do infravermelho dos sais $[\text{LnCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, P1, (cm^{-1}).

	$\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$	H_2O	$\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$ Coordenado
La	1590	1084	3415	1084
Ce	1592	1083	3415	1083
Pr	1590	1084	3415	1084
Nd	1592	1085	3415	1085
Sm	1591	1083	3415	1083
Eu	1591	1083	3415	1083

2.4.2.4. Espectro de emissão na região do visível dos citratos de európio.

As Figuras 2.4. e 2.5. apresentam os espectro de emissão na região do visível dos sais P1 e P2. Eles permitem inferir sobre o número de coordenação, assim como, a microssimetria ao redor o íon de európio, Eu^{3+} [17].

Algumas correlações entre os espectros de emissão e a microssimetria ao redor dos íons de európio puderam ser identificadas nos espectros apresentados. Nestes, nota-se a presença uma banda na região de 580 nm. Esta banda esta é

consequência da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e indica que apenas simetrias do tipo C_n , C_{nv} e C_s são possíveis. Outra correlação útil é a intensidade relativa das bandas $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Quando esta última é mais intensa que a $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é sugerida a ausência de centro de inversão ao redor do Eu^{3+} [17]. Pelo número de picos presentes nas transições, a simetria do campo ligante mais provável para o sal $[Eu_2(HCit)_3 \cdot 2H_2O]$, P2, é a C_{4v} , enquanto que a espécie $[EuCit \cdot xH_2O]$, P1, possui simetria C_{2v} o que corresponde respectivamente a antiprisma quadrado mono-encapuzado e prisma trigonal mono-encapuzado. As atribuições dos tipos de transição são mostradas na Tabela 2.6..

Figura 2.4. Espectro de emissão na região do visível do sal $[Eu_2(HCit)_3 \cdot 2H_2O]$, P2. A seta indica no detalhe o pico $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em maior aumento.

Figura 2.5. Espectro de emissão na região do visível do sal $[\text{EuCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, P1. A seta indica no detalhe o pico ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em maior aumento.

Tabela 2.6. Atribuições dos picos nos espectros de emissão dos sais: $[\text{Eu}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, P2, e $[\text{EuCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, P1.

	Transições			
	${}^7\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	${}^7\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	${}^7\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	${}^7\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$
$[\text{Eu}(\text{Cit}) \cdot x\text{H}_2\text{O}]$	1 pico	3 picos	3 picos	5 picos
C_{2v}	A_1	$\text{A}_1, \text{B}_1, \text{B}_2$	$\text{A}_2, \text{B}_1, \text{B}_2$	$3\text{A}_1, 2\text{A}_1, 2\text{B}_1, \text{B}_1$
$\lambda(\text{nm})$	581	539, 594, 596	616, 617, 619	690, 691, 696, 698, 701
$\text{Eu}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 pico	3 picos	5 picos	5 picos
C_{4v}	A_1	$1\text{E}, 1\text{A}_2$	$1\text{A}_1, 2\text{E}$	$2\text{E}, \text{A}_2$
$\lambda(\text{nm})$	582	593, 595, 596	616, 617, 618, 620, 621	690, 692, 697, 699, 701

2.4.2.5. Difractometria de raios X (método do pó).

Foram efetuadas difratometrias de raios x pelo método do pó dos sais $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, P2, onde Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu. A Figura 2.6 mostra em primeiro lugar, que os sais possuem estrutura ordenada, são cristalinos. Fica evidente também que todos os difratogramas são muito semelhantes sugerindo o isomorfismo entre os sais dos diferentes lantanídeos considerados.

Recentemente, a literatura [19] tem enfatizado a resolução de estruturas cristalina através de difratometria de raios X pelo método do pó sem a necessidade da obtenção de monocristais. No entanto, essa resolução não é trivial, e em alguns casos infactível. No presente trabalho, o monocristal obtido não possui estabilidade frente a feixes de raios X. Isso não permitiu a obtenção de dados para a resolução da estrutura.

Figura 2.6. Difratogramas de raios X (método do pó) dos sais $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

2.4.2.6. Análise Térmica

Foi efetuada análise térmica, (TG/DTG/DTA) dos citratos de lantanídeos amorfos, $[\text{LnCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ e dos citratos de lantanídeos cristalinos com estequiometria $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

2.4.2.6.1. Análise térmica de $[\text{LnCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$

A decomposição térmica de citratos de lantanídeos hidratados, P1, em ar, neste trabalho, com exceção do citrato de cério, pôde ser resumida em um processo composto por 4 eventos consecutivos, fornecendo ao final óxidos de lantanídeos (Ln_2O_3 , $\text{PrO}_{1,83}$). Figura 2.8. Os compostos intermediários, resultantes desses eventos foram estimados baseados nos resultados de perda de massa e por FTIR, concordando com o reportado por Popa [6].

A região I mostra um evento endotérmico, acontecendo em aproximadamente 100 °C, que consiste na perda de água de adsorção. Estas moléculas são provenientes da umidade do ambiente e estão adsorvidas nos poros dos compostos, formando ligações de hidrogênio. A segunda região mostra um evento, essencialmente endotérmico, que acontece em aproximadamente 220 °C. Ele é atribuído à perda de moléculas de água de coordenação [19]. Estas moléculas fazem parte do composto e estão ligadas diretamente ao íon metálico central através de ligação predominantemente iônica. Nesta região, identifica-se também a reação endotérmica de desidratação do citrato coordenado, acontecendo em aproximadamente 220 °C, fornecendo acotinatos de lantanídeos [20].

A terceira região mostra dois eventos exotérmicos. O primeiro é de maior intensidade e a literatura mostra que se trata da oxidação de anidridos acotínicos. O segundo evento é atribuído à decomposição dos itaconatos, formando carbonato de lantanídeos [20,21]. (Figura 2.8. e Tabela 2.7.)

Na quarta região, acontece a decomposição dos carbonatos de lantanídeos a qual tem sido o tema de muitos estudos [22-25] e como resultado, um modelo de decomposição térmica foi proposto. O modelo é resumido na Figura 2.7.

Este modelo, propõe cinco maneiras diferentes pelas quais a decomposição térmica pode acontecer, tendo como intermediário comum o

dioxicarbonato de lantanídeo, $[\text{Ln}_2\text{OCO}_3]$. Neste trabalho, a decomposição térmica do carbonato forneceu também a espécie $[\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3]$, identificada por espectroscopia na região do infravermelho, espectro não mostrado. Os espectros mostraram-se compatíveis com oxicarbonatos de lantanídeos. As decomposições destes últimos dão origem à formação de óxidos (Figura 2.8.).

Figura 2.7. Diagrama esquemático de decomposição térmica de carbonatos de terras raras [21].

As proporções de água nestes compostos, mostradas pelas curvas TG/DTG/DTA, diferem expressivamente daquelas obtidas pela análise elementar de CHN. Isso foi consequência da secagem dos sais em estufa, a 120 °C, e estocagem em dessecador. A temperatura utilizada, 120 °C, para a secagem dos sais foi suficientemente alta para a evaporação da água adsorvidas nos sólidos. A secagem em estufa não foi empregada antes da realização da análise térmica desses sais e a água retida nos sólidos foi evaporada durante o aquecimento dos sais na termobalança, durante os ensaios, como mostra as curva termoanalíticas TG/DTG/DTA.

A quantidade de água de presente nos sólidos, mostradas pela análise elementar de CHN, foi determinada como sendo aproximadamente 1 unidade para cada fórmula. Por outro lado, as curvas termoanalíticas mostram quantidades bem maiores. Vale ressaltar que duas diferentes amostras foram submetidas a análise térmica, em diferentes termobalanças, e os resultados concordaram na quantidade de água presente nos sólidos, levando à conclusão de que o teor de água é definido nos $\text{LnCit}.x\text{H}_2\text{O}$. Supõe-se que as moléculas de água estariam sendo

estabilizadas no sólido através de ligação de hidrogênio com os ânions citratos. Concordantemente, as temperaturas de perda de massa atribuídas à vaporização da água verificados pelas acurvas DTG são de aproximadamente 108 °C.

Nas curvas termoanalíticas dos sais $\text{LnCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, P1, as perdas de massa observadas, mesmo descontando a massa proveniente das moléculas de água adsorvidas nos poros, são maiores que para aquelas esperadas para a calcinação de citratos de lantanídeos anidros, formando seus respectivos óxidos. Assim as informações complementares fornecidas pela espectroscopia na região do infravermelho dos sais foram decisivas. Ela mostrou que nos espectros P1 não há evidência da carboxila protonada, na região entre 1700 - 1800 cm^{-1} , o que seria indicativa de qualquer outra estequiometria compatível com uma perda de massa maior que a esperada para citratos de lantanídeos anidros, ou até mesmo, a presença de ácido cítrico não coordenado.

Tabela 2.7. Temperaturas e perdas de massa dos sais [LnCit.xH₂O] organizadas por regiões de temperatura da curva termoanalítica.

Lantanídeo	Regiões	I	II	III	IV	Total
La	T / °C	100	220	298	400	
	% Calc.	9,2	16,6	19,1	15,7	60,6
	% Exper.	9,1	14,92	24,02	12,6	60,6
Pr	T / °C	100	273	337	---	
	% Calc.	10,8	17,7	33,9	---	62,4
	% Exper.	8,7	19,2	34,0	---	61,9
Nd	T / °C	100	277	335	511	
	% Calc.	7,2	13,9	20,2	17,5	58,8
	% Exper.	7,0	13,0	21,2	16,9	58,1
Sm	T / °C	100	226	344	530	
	% Calc.	8,9	13,4	19,6	15,9	57,4
	% Exper.	7,2	14,2	20,0	11,8	55,2
Eu	T / °C	100	220	344	535	
	% Calc.	10	12,0	19,5	15,9	57,4
	% Exper.	9,4	13,3	19,5	14,6	56,9

Figura 2.8. Curvas termoanalíticas TG, DTG, TA do sal $[\text{EuCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, em atmosfera de ar, $50\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, representativa das curvas termoanalíticas dos sais $[\text{LnCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, onde Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu.

Tabela 2.8. Resultados da análise térmica, TG/DTG/TA dos sais $[\text{LnCit}.x\text{H}_2\text{O}]$.

Resultados Analíticos								
Proporção Experimental								
Sal	Ln (III) (%)	Citrato (%)	Água (%)	X(H ₂ O)				Total X
	Exp	Exp.	Exp.	Ln ³⁺	Cit ³⁻	Perdas em temperaturas:		
						< 100 °C	> 100 °C	
La	33,4	45,1	21,5	1	1	2,2	2,8	5
Ce	32,4	43,8	23,8	1	1	2,1	3,6	5,7
Pr	32,6	43,7	23,8	1	1	2,6	3,1	5,7
Nd	36,0	47,2	16,7	1	1	1,6	2,1	3,7
Sm	37,7	47,4	14,9	1	1	2,3	1,0	3,3
Eu	37,3	46,4	16,3	1	1	2,3	1,4	3,7

2.4.2.6.2 Análise térmica de $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$

Foi realizada análise térmica dos sais $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$, P2. A Figura 2.9. mostra a curva termoanalítica do sal $[\text{Eu}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$, representativa da decomposição térmica dos sais $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$. As curvas termoanalíticas de todos os sais são expostas no anexo 2. Assim como na análise dos sais $[\text{LnCit}.x\text{H}_2\text{O}]$, as curvas termoanalíticas foram divididas 4 regiões delimitadas pelos eventos comuns a todas as curvas termogravimétrica dos sais $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$.

Na primeira região, como mostra a Figura 2.9., o primeiro evento de decomposição térmica é compatível com a perda de duas moléculas de água. A análise térmica diferencial, DTA, mostra que o evento é endotérmico, acontecendo em temperaturas entre 100 – 170 °C, o que concorda com a TG. Atribuí-se o produto ao sal anidro $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3]$.

Na segunda região, o segundo evento endotérmico mostra perda de massa compatível com a soma da desidratação e perda de uma carboxila. O produto formado é atribuído ao ácido itacônico, como reportado na literatura [20]. Na terceira região acontecem dois eventos exotérmicos. As duas perdas de massa se mostram compatíveis, respectivamente, com a formação de oxalatos de lantanídeos e a decomposição desses, formando dioxicarbonatos de lantanídeos [22-25].

A quarta região mostra a decomposição endotérmica dos dioxicarbonatos de terras raras o que leva à formação de óxidos das terras raras.

Figura 2.9. Curvas termoanalíticas TG, DTG, TA do sal $[\text{Eu}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ de taxa de aquecimento, em atmosfera de ar $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, representativa das curvas termoanalíticas dos sais $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, onde Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu.

Tabela 2.9. Temperatura e perdas de massa dos sais $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ organizadas por regiões de temperatura da curva termoanalítica.

Lantanídeo	Regiões	I	II	III	IV	Total
La	T / °C	191	286	360	--	
	% Calc.	4,1	24,4	34,6	--	63,1
	% Exper.	3,9	22,4	34,1	--	60,4
Pr	T / °C	100	273	337	514	
	% Calc.	4,1	23,4	29,7	5,7	62,9
	% Exper.	5,2	21,2	29,1	4,4	59,9
Nd	T / °C	98	277	335	511	
	% Calc.	4,0	23,8	29,5	4,9	62,2
	% Exper.	3,6	22,2	30,3	3,1	59,2
Sm	T / °C	113	186	377	563	
	% Calc.	4,0	23,8	28,9	4,8	61,5
	% Exper.	4,9	25,9	25,6	5,6	62,0
Eu	T / °C	106	189	298	541	
	% Calc.	4,0	23,7	28,5	4,8	61,0
	% Exper.	4,5	21,1	28,5	7,9	62,0

Tabela 2.10. Resultados analíticos dos sais $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, onde Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm e Eu.

Sal	Água (%)		Citrato (%)		Ln (%)		Propor. Exp.		
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Ln^{3+}	Cit^{3-}	H_2O
La	3,9	4,07	64,4	64,4	31,5	31,4	2	3	1,9
Ce	3,4	4,06	64,1	64,1	31,8	31,6	2	3	1,7
Pr	5,2	4,06	62,8	64,0	31,4	31,7	2	3	2,6
Nd	3,6	4,00	63,5	63,4	32,4	32,2	2	3	1,8
Sm	4,9	3,97	62,2	62,6	32,8	33,1	2	3	2,5
Eu	4,5	3,95	62,0	62,3	33,2	33,3	2	3	2,3

Na terceira região acontecem dois eventos exotérmicos. As duas perdas de massa se mostram compatíveis, respectivamente, com a formação de oxalatos de lantanídeos e a decomposição destes, formando dioxicarbonato [22-25].

A quarta região mostra a decomposição endotérmica dos dioxicarbonatos de lantanídeos levando à formação de óxidos das terras raras.

2.4.2.6.3 Análise térmica dos citratos de Cério: $[\text{CeCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{Ce}_2\text{Cit}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

Os compostos de cério possuem um comportamento característico sob decomposição térmica. Os íons desses metais por possuírem estados de oxidação variável, $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, nas condições de decomposição térmica, atuam como armazenadores de oxigênio e, assim, catalisam a queima de compostos orgânicos. Por isso, são componentes dos catalisadores “three-way” para o abatimento de poluição de carros.

As curvas TG/DTG/DTA de sais ou complexos desse íon possuem um comportamento diferente dos demais íons das terras raras, quando compostos

isomorfos ao de cério são considerados. As decomposições térmicas desses compostos acontecem em temperaturas muito inferiores, quando consideradas decomposições a dos compostos isomorfos, ou mesmo os ligantes sozinhos [26-28].

Os citratos de cério aqui estudados apresentaram o mesmo comportamento. Foi observada a degradação térmica total em temperatura muito menor que os citratos dos outros sais ou os isomorfos no caso da série $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, como mostra a Figura 2.10. Os produtos finais das degradações são CeO_2 .

As curvas TG/DTG/DTA dos citratos de cério $[\text{CeCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{Ce}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ estão demonstradas na Figura 2.10 e 2.11. As curvas TG/DTG mostraram as perdas de massa acontecendo em um único evento: em 232°C para a espécie $[\text{CeCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ e 238°C para a espécie $[\text{Ce}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. (Tabela 2.11)

Figura 2.10. Curvas termoanalíticas TG, DTG, DTA do composto $[\text{CeCit}_x\text{H}_2\text{O}]$, taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera dinâmica de ar, $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figura 2.11. Curvas termoanalíticas TG, DTG, DTA do composto $[\text{Ce}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, em atmosfera dinâmica de ar, $50\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tabela 2.11. Resultados da análise térmica dos sais: $[\text{CeCit}.x\text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{Ce}_2\text{Cit}_3.2\text{H}_2\text{O}]$.

Sal	Temperatura (°C)		Perda de Massa (%)		$\text{CeO}_2(\%)$
	1	2	1	2	
$[\text{CeCit}.5,7\text{H}_2\text{O}]$	100	232	9,3	50,8	39,9
$[\text{Ce}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$	100	238	3,4	59,5	39,1

2.4.2.6.4 Comparação entre os resultados das análises: térmica e elementar (CHN) dos sais sintetizados

A análise térmica e elementar dos sais $[\text{LnCit}.x\text{H}_2\text{O}]$ mostraram diferenças acentuadas. A análise elementar de C e H foi conduzida logo após as sínteses e secagem dos sais em estufa à 120 °C. Nessa temperatura as moléculas de água adsorvidas, estabilizadas por ponte de hidrogênio nos poros dos compostos, e uma parte das moléculas coordenadas aos centro metálicos, evaporam, fazendo com que apenas uma pequena parte das moléculas de água nos sais. As perdas de massa menores, devido ao grau de hidratação não anulam a estequiometria atribuída, tendo em vista que a espectroscopia na região do infravermelho não mostra qualquer sinal de carboxila protonada, que seria condição para qualquer outra estequiometria eventualmente formada nos compostos P1.

A comparação entre os resultados são mostrados na Tabela 2.12. É possível observar que os teores de hidratação, de metal e citratos calculados a partir dos teores de C e H da análise elementar e termogravimetria não são totalmente definidos nos sólidos. Isso é reflexo do grau de desordem características de estruturas amorfas. Nestas estruturas a energia de estabilização da estrutura cristalina ordenada está ausente.

As análises térmica e elementar de C e H dos sólidos $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$, P2, por outro lado, mostraram-se bem definidas dentro da resolução das duas técnicas de análise, concordando bem entre os teores de citrato, íon metálicos e H_2O , sugerindo com propriedade a fórmula $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$ como representativa das séries. (Tabela 2.13).

Tabela 2.12. Comparação entre os resultados das análises térmica e elementar dos sais $[\text{LnCitxH}_2\text{O}]$, P1 em (%).

	Ln (III)		Água		Citrato	
	Tg	CHN	TG	CHN	TG	CHN
La	33,4	41,06	21,5	3,4	45,1	55,5
Ce	32,4	41,0	23,8	3,5	43,8	55,4
Pr	32,6	39,7	23,7	7,1	43,7	53,2
Nd	36,0	40,6	16,7	6,1	47,3	53,3
Sm	37,7	42,4	14,9	4,3	47,4	53,2
Eu	37,3	42,6	16,3	4,3	46,4	53,1

Tabela 2.13. Comparação entre os resultados das análises térmica e elementar dos sais $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, P2 em (%).

	Ln (III)			Citrato			H ₂ O		
	Calc.	Tg	CHN	Calc.	Tg	CHN	Calc.	Tg	CHN
La	31,4	31,5	31,2	64,5	64,6	64,1	4,1	3,9	4,7
Ce	31,6	31,8	31,7	64,3	64,7	64,6	4,1	3,5	3,7
Pr	31,7	31,4	31,8	64,2	63,1	64,4	4,1	5,2	3,9
Nd	32,2	32,4	32,4	63,7	64,0	63,7	4,0	3,6	3,5
Sm	33,3	33,0	33,3	62,9	62,3	62,9	4,0	4,9	4,0
Eu	33,4	33,2	31,1	62,7	62,3	58,7	4,0	4,5	10,2

2.5. Conclusão

Foram sintetizados os sais de citratos de terras raras, $[\text{LnCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ e sais mistos $[\text{Ln}_x\text{Cit}_y(\text{NO}_3)_z \cdot a\text{H}_2\text{O}]$ para comparação.

Os sais $[\text{LnCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ mostraram propriedades distintas quando comparados, não só em termos de estequiometria, mas também em termos de decomposição térmica. O sólido $[\text{Ln}_x\text{Cit}_y\text{Nit}_z \cdot a\text{H}_2\text{O}]$ não foi investigado no que tange à decomposição térmica, devido ao fato de não se conseguir uma composição reprodutível. As morfologias dos óxidos de lantanídeos obtidos por tratamento térmico de cada um dos precursores são objeto de discussão do próximo capítulo desta tese.

2.6. Referências

- [1] Arnoud I., Ritchie J. F.. J. Chrom. 10 (**1963**) 205.
- [2] Spitsyn V. I., Martynenko L. I., Rivina Z. M., Rivin K. N., Dobrynina N. A., Nemukhin A. V., Doklady Akademii Nauk SSSR, 179 (**1968**) 1348.
- [3] Ohyoshi A., Ohyoshi E., Ono H., Yamakawa S.. J.Inorg. Nucl. Chem. 34 (**1972**) 1955.
- [4] Egorova V. G., Khramov V. P., Bolshakov A. F.. Issled. Mat., Fizicheskiĭ. Khim. (**1973**)166.
- [5] Spaulding L., Brittain H. G., J .Lumin. 28 (4) (**1983**) 385.
- [6] Popa M., Kakihana M.. J. Therm. Anal. Calor. 65 (1) (**2001**) 281.
- [7] **a)** Davis M. E., Nature 417 (**2002**) 813. **b)** Tsuchida E., Oyaizu K.. Coord. Chem. Rev., 237 (**2003**) 213. **c)** Skovic C., Colette B., Euan K., Streib W. E., Folting K., Bollinger J. C., Hendrickson D. N., Christou G. J.. J. Amer. Chem. Soc. 124 (**2002**) 3725.
- [8] Eddaoudi M., Kim J., Rosi N., Vodak D., Wachter J. O., Yaghi M. O. M., **Science**, 295 (**2002**) 469.
- [9] Finn C. R., Zubieta J., Inorg. Chem.. 40 (**2001**) 2466.
- [10] Neogi S., Bharadwaj K.. Polyh.. 25 (**2006**) 1491.
- [11] Feng S., Xu R.. Acc.. Chem. Res.. 34 (**2001**) 239.
- [12] Pan L., Zheng N., Wu Y., Han S., Yang R., Huang X., Li J.. Inorg.Chem. 40 (**2001**) 828.
- [13] Pechini M. P.. U.S. Patente. No. 3231328 (**1966**).
- [14] Paskocimas C.A., Souza A. G., Santos I.M.G.. J. Therm. Anal. Calor. 87 (**2007**) 753.
- [15] Joseph C., Varguesi G., Yttiachen M. A.. J.Therm. Anal. Calor. 52 (**1998**) 186.
- [16] Deacon G. B., Phillips R.J.. Coord. Chem. Rev. 33 (**1980**) 227.
- [17] **a)** Forsberg J. H.. Coord. Chem. Ver.. 10 (**1973**) 195. **b)** Porcher R., Caro P.. **Seminn. de chim. l'état sol..** 1 (**1972**) 141.

- [18] Vanhoylanda G., Pagnaera J., D'Haenb J., Mullensc S., Mullensa J.. **J. Solid State Chem.** 178 **(2005)** 171.
- [19] Hennings D., Mayer W.. **J. Solid State Chem.** 26 **(1978)** 329.
- [20] Mahmood M.B., AL-Sammerrai D.A.. **Therm. Acta**, 98 **(1986)** 119.
- [21] Hussein G.A.M.. **J. Anal. Appl. Pyrol.** 37 **(1996)** 111.
- [22] Clitford A.F., Faeth P.A.. **Rare Earth Research II**, Gordon and Breach. New York **(1963)** 36.
- [23] Etry R.L.N., Yoganarasimhan S.R., Mehrorta P.L., Rao C.N.R.. **J. Inorg. Nuc. Chem.** 2 **(1966)** 1165.
- [24] Brooks B., Jessup W.A., Macarthur B.W., Method of quantitatively producing ammonia from urea, **US Patent**, No. US6,887,449B2 **(2005)**.
- [25] Krishna K., Bueno-López A., Makkee M., Moulijn J.A.. **Appl. Catal. B**: 75 **(2007)** 189.
- [26] Matsumoto S.I.. **Catal. Today** 90 **(2004)** 183.
- [27] Chang D.J., Lin S.S., Chen C.L., Wang S.P. Ho W.L.. **J. Envir.I Sci. Health, A**: 37 **(2002)** 1241.
- [28] Matjevic E, HSU, W.P.. **J. Colloid Interface Sci.**, 118 **(1987)** 506.
- [29] Nakamoto K.. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds**, 4^a edição, Wiley-Interscience Production, New York, **1976**, pp 256.
- [30] Axelrod J.M.. **Studies of the Rare Earth Carbonates**, Tese de Doutorado, University of Maryland **(1980)**.
- [31] Akinc M, Soderlet D.. **Adv Ceram. Mater.** 2 **(1987)** 232.
- [32] Luiz J. M.. Tese de doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo **(1995)**.

Capítulo 3

A influência dos dois citratos de lantanídeos, 1:1 e 2:3, nas morfologias dos respectivos óxidos obtidos por calcinação

Este capítulo demonstra as diferentes morfologias dos óxidos de lantanídeos óxido tipo 1 e óxido tipo 2, obtidos respectivamente através da calcinação dos citratos de lantanídeos P1 e P2 cujas sínteses são descritas no capítulo anterior. É feita também a correlação entre as morfologias dos óxidos e dos citratos utilizados como precursores

3.1. Introdução

O design de estruturas em escala nanométrica é um dos desafios da química e da ciência dos materiais. A demanda por materiais nanoestruturados é crescente, não só por aqueles aplicáveis em dispositivos eletrônicos menores e mais eficientes, como os aplicáveis em materiais ópticos, pós finos para polimentos, catalisadores dentre outros.

Particularmente, o contínuo avanço da tecnologia de catalisadores é uma necessidade. O setor petroquímico, por exemplo, necessita de catalisadores progressivamente mais eficientes, com intuito de se tornar mais completa a utilização de hidrocarbonetos provenientes das reservas naturais de petróleo e gás. As exigências ambientais também demandam o desenvolvimento de catalisadores que tornem mais eficiente a produção de matérias primas, gerando pouco ou nenhum impacto ambiental durante o processo de produção.

Neste contexto, catalisadores à base de óxidos das terras raras são de grande interesse [1-4]. Estes materiais são bons catalisadores na produção de valiosas substâncias para aplicações sintéticas [5] na reforma do metano, gerando monóxido de carbono e hidrogênio combustível [6-8] e aplicação em células de combustíveis [9]. O óxido de cério, além disso, é fundamental para o funcionamento de catalisadores no abatimento da poluição gerada por veículos automotores [10-13] e está sendo estudado como fotocatalisador na degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes [14-16]

Existem na literatura inúmeras rotas sintéticas utilizadas para preparação de óxidos de terras raras. Dentre elas, destacam-se: a hidrotérmica e assistida por microondas [17], sol-gel [18], precipitação por carbonato, seguida de calcinação [19], utilização de moldes, “templates” [20-22], spray pirólise [23], tratamento térmico de precursores poliméricos [24-26], método de Pechini [27-31]. Cada uma das rotas de sínteses supracitadas gera óxidos com características distintas.

Um método simples de síntese de óxidos de terras raras é aquele patenteado por Pechini [30]. O método consiste na preparação de resinas de poliéster, dopada com os metais de interesse, como precursor. Esta resina é obtida a partir da reação entre uma solução aquosa de ácido cítrico (H_3Cit) e os

sais dos metais de interesse, usualmente nitratos. Em seguida, adiciona-se etileno glicol (Eg). O ácido cítrico atua nos íons metálicos em solução como agente quelante. Isso mantém a proporção dos metais como na solução homogênea original. O sal aquoso (metal - citrato), conseqüentemente, reage com o etileno glicol, formando uma resina homogênea de poliéster na qual os íons metálicos se distribuem uniformemente. Na etapa seguinte, a solução é aquecida até aproximadamente 100 °C, formando uma resina intermediária precursora. Após calcinação em temperaturas usualmente menores que 1000 °C, obtêm-se os óxidos com a estequiometria desejada [6,8-9,15].

Outra rota que chama a atenção pela simplicidade é a dos precursores poliméricos [32-35]. Esta consiste de uma solução aquosa de poliácidos orgânicos que é adicionada de sais aquosos dos metais de interesse, nitratos usualmente. Após homogeneização, pode-se precipitá-los por evaporação do solvente, ou por mudança de polaridade do meio, por meio da adição de solventes com constantes dielétricas mais baixas que a água, usualmente etanol ou acetona. Depois de calcinado o precursor dá origem a óxidos de metais [36].

Muito recentemente, a literatura vem mostrando exemplos de algumas rotas de síntese nas quais as morfologias apresentadas pelos óxidos são racionalizadas em termos das propriedades moleculares dos precursores utilizados [37]. Além disso, em sistemas catalíticos, a base de óxidos metálicos, as atividades dos mesmos são intrinsecamente correlacionadas às suas respectivas morfologias [38-41].

3.2. Objetivos

O objetivo primordial do trabalho, descrito neste capítulo, foi a identificação da influência de dois diferentes tipos de citratos de lantanídeos, denominados P1 e P2, na morfologia dos óxidos sintetizados por calcinação, denominados respectivamente tipo 1 e tipo 2.

3.3. Materiais e Métodos

3.3.1 Síntese e Caracterização dos Precursores dos Óxidos de Lantanídeos

A síntese e caracterização dos precursores dos óxidos de lantanídeos foram os objetos de discussão do capítulo anterior. O trabalho pôde ser sintetizado em um artigo publicado no periódico *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [45].

3.3.2. Preparação dos óxidos de lantanídeos

A preparação dos óxidos de lantanídeos, tipo 1 e tipo 2, foi realizada, rewspectivamente, por calcinação simultânea dos dois tipos de sais citratos P1 e P2, descritos no capítulo 2. A calcinação foi efetuada em mufla, sob uma vazão de ar de 50 mL.min¹ e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. A temperatura máxima utilizada na calcinação de cada precursor foi definida por termogravimetria. Utilizou-se temperaturas 100 °C acima da temperatura do último evento de decomposição térmica. Uma vez alcançada a temperatura desejada, deixaram-se os cadinhos nesta temperatura por 60 min. Após este período de tempo, a amostra foi retirada da mufla, deixando-a esfriar sobre a bancada às condições ambientes. Estocaram-se, então, as amostras de óxidos em dissecador, utilizando sílica gel como agente secante.

3.3.3. Caracterização

Os óxidos foram caracterizados por difratometria de raios X (método do pó) (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de adsorção de N₂ (método BET) e espectroscopia Raman, no caso do CeO₂.

Figura 3.1. Técnicas utilizadas para a caracterização dos óxidos.

3.3.3.1. Difratometria de raios X

A identificação dos óxidos de lantanídeos e das fases nas quais ocorrem, utilizando o método de obtenção descrito no item 3.3.2, foi efetuada pela comparação dos padrões de difratometria observados com aqueles constantes da base de dados do “International Centre for Diffraction Data” (ICDD). Utiliza-se a notação PDF (número), indicando a identificação positiva de um padrão de difração.

Os registros dos padrões de difração de raios X dos óxidos de lantanídeos foram efetuados segundo o método:

- para a eliminação do alargamento dos picos, com origem instrumental, dos perfis registrados, foi utilizado um padrão de ítria (Y_2O_3). Previamente o padrão Y_2O_3 foi aquecido à temperatura de 1200 °C, durante 72 h. O padrão foi resfriado lentamente durante 36 h e estocado em dessecador, contendo $CaCl_2$ anidro, até a utilização.

- O difratograma de raio X do padrão Y_2O_3 foi coletado em uma geometria $\theta/2\theta$, mostrada na Figura 3.2, na faixa de 5 ° a 90 °. O registro do difratograma foi efetuado num passo de 0,02 ° de 2θ , durante 5 s por ponto.

- Os difratogramas de raios X dos óxidos foram coletados durante 2 s, num passo de 0,05 ° - 2θ por ponto, usando radiação monocromatizada $Cu K\alpha$ ($\lambda = 0.1518$ nm), operando sob 15 mA, 40 KV. A análise dos padrões foram

efetuadas com base no método de Karen, utilizando o refinamento de Rietveld [51].

Figura 3.2. Montagem experimental esquemática de um goniômetro em geometria $\theta - 2\theta$.

3.3.3.2. Espectroscopia de Espalhamento Raman dos Óxidos de Cério

Os espectros de espalhamento Raman do CeO_2 foram registrados utilizando um espectrofotômetro Renishaw, modelo 300, acoplado a um laser He-Ne Spectra Physics, modelo 127, $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, equipado com microscópio metalúrgico Olympus, utilizando um detector CCD.

O cálculo do tamanho de cristalito utilizando espectroscopia Raman foi efetuado seguindo o método do confinamento de fônons. Para tanto, foram identificados os picos de espalhamento triplamente degenerado centrado em 464 cm^{-1} da unidade vibracional CeO_8 . A medida da largura à meia altura do ajuste Lorentziano, em cm^{-1} , do pico de espalhamento é o parâmetro

experimental, que aplicado à relação: $T(\text{cm}^{-1}) = 10,1 + 124 / [D_g (\text{nm})]$, fornece D_g que é o diâmetro médio de cristalito [49].

3.3.3.3 Isotermas de Adsorção de N_2 e Determinação de Área Superficial (Método BET).

As áreas superficiais foram medidas em um analisador de superfícies Quantachrome, modelo Nova 1200. Previamente as amostras de óxidos foram tratadas a 300°C , sob pressão reduzida, durante 3 h, seguindo o método BET.

3.3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise através da microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um microscópio eletrônico JEOL, JSM 740F usando um detector LEI. As amostras foram previamente recobertas por 3 nm de Au em um equipamento Edwards Scancoat operando a 15 mA e 1,5 KV, monitorado por balança de quartzo.

3.4. Resultados e Discussão

3.4.1. Preparação dos óxidos de lantanídeos

As sínteses dos óxidos de lantanídeos tipo 1 e tipo 2 foram conduzidas pela calcinação dos respectivos precursores P1 e P2 que consistem nos citratos de lantanídeos, $[\text{LnCit}.x\text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$. As condições utilizadas são aquelas descritas no item 3.3.2 desse capítulo.

Em uma fase exploratória, foram obtidos óxidos com baixa cristalinidade e formação de fases diferentes das que eram esperadas, considerando o diagrama de fases dos óxidos de lantanídeos apresentado na Figura 3.3. No tratamento térmico adotado anteriormente, deixou-se os cadinhos inicialmente contendo os precursores por 30 minutos na temperatura máxima do forno tipo mufla. Esta temperatura foi determinada por análise das curvas TG/DTG de cada sal precursor de cada óxido. Esse procedimento deu origem a óxidos muito mal

cristalizados, evidenciado pelas análises DRX. No tratamento térmico adotado atualmente esse patamar foi estendido para 60 minutos. Adotou-se o tratamento térmico mais brando possível, visando à preservação da área superficial dos óxidos, evitando, assim, sinterização excessiva das partículas.

Mesmo com o tratamento térmico adotado, os óxidos de neodímio (Nd_2O_3) foram identificados em duas fases: uma sesquióxido hexagonal A e, outra, sesquióxido cúbico C num mesmo material. A quantidade de cada fase identificada na mistura dos óxido Nd_2O_3 , tipo 1 e tipo 2, provenientes respectivamente dos precursores P1 e P2, se mostraram diferentes e essa diferença foi atribuída ao tempo de resfriamento dos óxidos, devido às áreas superficiais e à temperatura de calcinação.

Tabela 3.1 Temperatura utilizada na calcinação dos precursores P1 e P2, para a síntese dos óxidos, respectivamente tipo1 e tipo2

Óxido	Temp. (° C)
La_2O_3	900
CeO_2	600
Pr_6O_{11}	800
Nd_2O_3	750
Sm_2O_3	900
Eu_2O_3	900

3.4.2 Caracterização dos Óxidos de Lantanídeos

3.4.2.1. Difratometria de raios X, método do pó (DRX)

O método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas fazendo uso de dados de difratometria de raios X, ou nêutrons, de amostras de material na forma de pó. Desta forma, calcula-se um difratograma teórico a partir de uma estrutura cristalina conhecida (arquivo CIF) de forma a

fazer com que o resultado se aproxime “o melhor possível” do difratograma observado.

Ao atingir o melhor nível de aproximação entre o difratograma calculado e o experimental, dizemos que os valores obtidos para o conjunto dos parâmetros refinados representam a melhor solução para o refinamento, ou seja, os valores atingidos no final do refinamento representam a estrutura cristalina real ou a mais próxima do real possível [52].

As análises de tamanho de cristalito dos óxidos sintetizados foram conduzidas pelo método de Karen [51]. Este admite que todo o alargamento dos perfis dos picos do DRX, após descontado o alargamento instrumental, é proveniente do tamanho reduzido dos cristalitos da amostra. Assim, determinou-se o alargamento experimental, utilizando a equação de Cagliotti aplicada ao DRX de um padrão de ítria. O alargamento dos picos de raios X, além daquele do instrumento, é admitido descrito por uma função Lorentziana. A largura á meia altura diferencial entre a amostra e o instrumento é aplicado a uma adaptação da equação de Sherer [46].

Como é conhecido, a microdeformação da rede cristalina contribui também para o alargamento do pico de difração de raios X. Uma análise mais precisa a respeito do tamanho de cristalito pode ser obtida pelo método de Balsear [47]. Nesta modelagem, é assumido que o alargamento do pico de difração de raios X, depois de descontado o alargamento instrumental, é descrito por uma curva do tipo “double voight” (duas curvas pseudo-voight convolucionadas). Esse método atualmente é o que melhor descreve o alargamento dos picos de difração de raios X em termos de microdeformação de rede e do tamanho de cristalito do material em questão.

A caracterização por difratometria de raios X mostraram que, com exceção do óxido de neodímio, todos os óxidos são compostos por uma única fase cristalográfica.

Os óxidos La_2O_3 , sintetizados a partir de ambos os precursores, foram obtidos na fase hexagonal, com grupo espacial P-3m1, descritos (PDF#05-0602). Os óxidos de cério e praseodímio sintetizados mostraram estrutura fluorita com grupo espacial F-m3m, respectivamente (PDF#34-0394) e (PDF#42-1121). Os óxidos Sm_2O_3 (PDF#42-1461) e Eu_2O_3 (PDF#43-1008)

mostraram padrões de difratometria característicos de sesquióxidos cúbicos com grupo espacial Ia3.

Os óxidos de neodímio sintetizados a partir dos precursores 1 e 2 mostraram diferentes proporções das fases hexagonais P-3m1 (PDF#31-0877) e cúbica I-a3 (PDF#21-0579), como consequência do tempo no qual foram mantidos na temperatura final de calcinação e da taxa de resfriamento da temperatura de síntese para as condições ambientes.

O tempo durante o qual foram mantidos na temperatura final de calcinação é o mesmo para os dois óxidos. A taxa de resfriamento, no entanto, é função das características do material e da área superficial de cada morfologia do óxido de neodímio. O óxido com maior área superficial é o que se resfria mais rapidamente. Isso se deve ao maior contato com o meio externo, o que permite a maior transferência de energia térmica para o ambiente, tanto na forma de radiação eletromagnética, como na forma de convecção da massa de ar presente no seu entorno. Como discutido adiante, o Nd_2O_3 tipo 1 possui aproximadamente o dobro da área superficial do óxido 2, permitindo que o primeiro se resfrie mais rapidamente.

Neste trabalho, a temperatura utilizada na calcinação dos dois precursores foi de 750 °C, que é muito próxima da temperatura de mudança da fase cúbica, (sesquióxido C) para a hexagonal (sesquióxido A), como mostra o diagrama de fase na Figura 3.3. Desse modo, o resfriamento mais rápido do Nd_2O_3 tipo 1 levou a maiores proporções da fase cúbica em detrimento da fase hexagonal. A análise quantitativa de fases, utilizando o método de Rietveld apontou para as seguintes proporções de fase em cada óxido: Nd_2O_3 tipo 1 59% da fase cúbica contra 41% da fase hexagonal. Já no Nd_2O_3 tipo 2, a proporção é de 64% hexagonal para 36% de cúbica.

Figura 3.3. Diagrama de fases dos óxidos de lantanídeos, expresso com função da temperatura e do raio iônico dos íons [42-44].

Os resultados do cálculo de tamanho de cristalito e os dados cristalográficos dos óxidos sintetizados são mostrados na Tabela 3.2. Os dados lá expostos não permitem uma afirmação conclusiva a respeito da influência dos precursores utilizados neste trabalho no tamanho de cristalito do óxido sintetizado; porém, os dados sugerem de maneira tênue que os óxidos

sintetizados a partir dos precursores P1 amorfos possuem menores cristalitos. Os difratogramas de raios X são mostrados nas Figuras de 3.4 a 3.9.

Tabela 3.2. Dados cristalográficos [53] dos óxidos de lantanídeos sintetizados e tamanho de cristalito calculados, calculados neste trabalho.

Óxido	Tipo	Grupo espacial	Tipo de célula	Tipo de Estrutura	Tamanho de cristalito / nm
La_2O_3	1	P-3m1	h	Sesq. A	> 100
	2	P-3m1	h	Sesq. A	>100
CeO_2	1	F-m3m	c	Fluor.	20
	2	F-m3m	c	Fluor.	21
Pr_6O_{11}	1	F-m3m	c	Fluor.	35
	2	F-m3m	c	Fluor.	43
Nd_2O_3	1	I-A3	c	Sesq. C	36
		P-3m1	h	Sesq. A	35
	2	I-A3	c	Sesq. C	> 100
		P-3m1	h	Sesq. A	68
Sm_2O_3	1	I-A3	c	Sesq. C	68
	2	I-A3	c	Sesq. C	66
Eu_2O_3	1	I-A3	c	Sesq. C	40
	2	I-A3	c	Sesq. C	61

Figura 3.4. Difrátogramas de raios X dos óxidos de lantânio, La_2O_3 , tipo 1 e tipo 2 e diagrama de linhas da base de dados PDF.

Figura 3.5. Difratogramas de raios X dos óxidos de cério, CeO_2 , tipo 1 e tipo2 e diagrama de linhas da base de dados PDF.

Figura 3.6. Difratogramas de raios X dos óxidos de praseodímio, Pr₆O₁₁, tipo 1 e tipo 2 e o diagrama de linhas base de dados PDF.

Figura 3.7. Difratogramas de raios X dos óxidos de neodímio, Nd_2O_3 tipo 1 e tipo 2 e o diagrama de linhas da base de dados PDF.

Figura 3.8. Difratogramas de raios X dos óxidos de samário, Sm_2O_3 . tipo 1 e tipo 2 e o diagrama de linhas da base de dados PDF.

Figura 3.9. Difratomogramas de raios – X dos óxidos de európio, Eu_2O_3 tipo 1 e tipo 2 e o diagrama de linhas da base de dados PDF.

3.4.2.2. Espectroscopia Raman dos Óxidos de Cério, CeO₂.

Foram registrados espectros de espalhamento Raman dos óxidos de cério provenientes da calcinação dos precursores tipo 1 e tipo 2. Os espectros são mostrados na Figura 3.10. A espectroscopia Raman foi utilizada neste trabalho apenas para confirmação dos dados de DRX, no que tange aos tamanhos de cristalito dos óxidos de cério, CeO₂.

Num cristal, o fônon é descrito por uma função:

$$\phi(q, r) = U(q, r)$$

Nesta, $\vec{q}$ descreve o movimento ondulatório do fonon, enquanto $\vec{r}$ o aspecto direcional da propagação.

Num cristal idealmente infinito, $\vec{q} = \mathbf{0}$, como descreve a lei da conservação de momento. Num cristal não infinito, no qual as dimensões da cela unitária são comparáveis às do cristal, o princípio da conservação do momento não é aplicável na descrição do fônon. Richter, neste contexto, propõe um método para a descrição dos fônons em cristais com dimensões de nanômetros através de uma função para o raio de um cristalito esférico L :

$$\Psi(q, r) = A \exp \left[- \left(\frac{r^2}{2} \right) / \left(\frac{L}{2} \right)^2 \right] \phi(\vec{q}_0, \vec{r})$$

Neste modelo o fônon está localizado na região:

$$|r| \leq L$$

A distribuição espacial do fônon nesta região é gaussiana com largura de meia altura igual a $[(\ln 2)^{1/2}]L$.

A função é então expandida através da série de Fourier:

$$\Psi(\vec{q}_0, \vec{r}) = \int d^3 q C(\vec{q}_0, q) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

Essa relação define que Ψ e Ψ^* não são auto-funções do fônon, mas sobreposições de auto-funções, do tipo:

$$C(\vec{k}_0, \vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{r} \left(e^{-a(\frac{r}{L})^2} e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{r}} \right)$$

distribuídas de maneira gaussiana ao longo do intervalo:

$$|q - q_0| \leq 1/2 L$$

e centradas em q_0

Sabe-se que a superposição das autofunções formam bandas de intensidades seguindo a distribuição lorentziana ao longo dos números de onda no espectro [48]:

$$I(\vec{\nu}) = I_0 \int_{BZ} \frac{d^3 \vec{k}}{[\vec{\nu} - \vec{\nu}(\vec{k})]^2 + \left(\frac{\Gamma^0}{2}\right)^2}$$

Os espectros de espalhamento Raman dos óxidos de cério tipo 1 e tipo 2 mostram o único modo ativo de primeira ordem do CeO_2 . Este é centrado em

464 cm^{-1} e é triplamente degenerado. Esse modo é atribuído ao estiramento simétrico da unidade vibracional “ CeO_8 ” no qual apenas os oxigênios se movem.

De acordo com o modelo de confinamento de fônons o pico, de perfil Lorentziano, centrado em 464 cm^{-1} , sofre alargamento que é medido pela largura a meia altura. Essa medida de alargamento é inversamente proporcional ao tamanho de cristalito da amostra, segundo a equação:

A análise do perfil de cada curva através de uma função Lorentziana permitiu a estimativa do tamanho de cristalito para os dois tipos de óxido de cério. Os tamanhos médios de cristalitos foram estimados em 18,6 nm para o óxido tipo 1 e 21,8 nm para o óxido tipo 2. Esses valores concordam bem (dentro das incertezas experimentais) com aqueles calculados por refinamento de Rietveld, utilizando o método de Karen: 20 nm para o óxido tipo 1 e 21 nm para o óxido do tipo 2.

$$\Gamma(\text{cm}^{-1}) = 10,1 + 124,7/d_g(\text{nm})[49]$$

Figura 3.10. Espectros de espalhamento Raman dos óxidos de cério **tipo 1 a)** e **tipo 2 b)**, como indicados na legenda, $\lambda_{\text{exc}} = 632 \text{ nm}$.

3.4.2.3. Isotermas de adsorção de N₂ e método BET.

Quando se expõe uma superfície sólida limpa a um gás ou vapor parte desse vapor ou gás irá sorver sobre a superfície do sólido, formando uma camada. A sorção superficial é a adsorção, enquanto a sorção interna; nos interstícios do “bulk” da fase sólida, denomina-se absorção.

Qualquer sólido pode adsorver uma quantidade de gás, sendo esta última dependente da área superficial, da pressão desse gás e da temperatura. A adsorção do gás reduz o desequilíbrio de forças na superfície e, portanto, a energia livre superficial do sólido, resultando na restrição gás em seu grau de liberdade tridimensional para outro, bidimensional

Da termodinâmica:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

segue que a variação entálpica no processo de adsorção deve ser necessariamente negativa.

A teoria BET, proposta por, Brunauer, Emmette e Teller em 1938 [50] descreve a adsorção física de moléculas gasosas em superfícies sólidas em infinitas camadas. Esta teoria é uma extensão da de Langmuir que descreve a adsorção física de monocamadas moléculas em sólidos. No modelo BET são admitidas as seguintes hipóteses: moléculas gasosas se adsorvem infinitamente em camadas, as camadas não interagem entre si e a teoria de Langmuir pode se ser aplicada na cada camada adsorvida sobre o sólido.

Em uma medida típica, o valor P_0/P é obtido experimentalmente. Fazendo $P/P_0 = \phi$, esta razão, aplicada à equação 1 (Figura 3.11) fornece o valor de $1/v[(\phi-1)]$ a cada ponto medido. Esta relação fornece uma curva linear em pressões relativas definidas no intervalo: $0,05 < P/P_0 < 0,35$. Graficamente, a manipulação algébrica dos coeficientes angular e linear da função, definida na equação 1, fornecem o valor do volume adsorvido de N₂ e o valor da constante c (BET). Utilizando subsequentemente o valor da secção de choque do N₂ líquido à sua temperatura de ebulição, obtém-se o valor da área superficial do sólido

Figura 3.11. a) Gráfico esquemático típico de uma medida de adsorção de N₂ e b) as equações envolvidas no cálculo de área superficial

As medidas de isoterma de adsorção de N₂ e o gráfico da análise de área superficial, pelo método BET são mostradas nas Figuras de 3.12. a 3.14. O resultado do cálculo das respectivas áreas superficiais é mostrado na Tabela 3.3.

Figura 3.12. a) Isotermas de adsorção de N₂ e b) do óxido La₂O₃ tipo 1.

Figura 3.13.a) Isotermas de adsorção de N₂ e b) BET do óxido La₂O₃ tipo 2.

Figura 3.14. a) Isotermas de adsorção de N₂ e b) BET do óxido CeO₂ tipo 1.

Figura 3.15. a) Isotermas de adsorção de N₂ e b) BET do óxido CeO₂ tipo 2.

Figura 3.16. a) Isotermas de adsorção de N₂ e b) BET do óxido Pr₆O₁₁ tipo 1.

Figura 3.17. a) Isotermas de adsorção de N₂ e b) BET do óxido Pr₆O₁₁ tipo 2.

Figura 3.18. a) Isotermas de adsorção de N₂ e b) BET do óxido Sm₂O₃ tipo 1.

Figura 3.19. a) Isothermas de adsorção de N₂ b) BET do óxido Sm₂O₃ tipo 2.

Figura 3.20. a) Isotermas de adsorção de N_2 e b) BET do óxido Eu_2O_3 tipo 1.

Figura 3.21. a) Isotermas de adsorção de N_2 e b) BET do óxido Eu_2O_3 tipo 2.

Nestas figuras, podemos observar que embora apresentem diferenças entre si, todas puderam ser entendidas como isotermas do tipo três segundo a classificação de Brunauer. Isotermas deste tipo não apresentam uma adsorção pronunciada de gases à baixas pressões, como consequência das reduzidas forças de atração da primeira camada de adsorção molecular. Além disso, isotermas desse formato são características de sólidos não porosos. As histereses presentes nas isotermas dos óxidos Pr_2O_3 tipo 1 e Eu_2O_3 são características da região entre as partículas dos sólidos, o que concorda com o tipo de isoterma, segundo a classificação de Brunauer, apontando para a natureza não porosa dos sólidos em questão [50].

Os dados mostrados na Tabela 3.3 evidenciam a natureza mais compacta dos óxidos do tipo 2. Considerando que as diferenças entre os tamanhos de cristalitos presentes nos óxidos tipos 1 e 2, calculados por DRX e espectroscopia Raman não são significantes, somente a morfologia nas quais estes óxidos foram obtidos podem ser responsáveis pelas diferentes áreas superficiais medidas dos tipos de óxidos.

Tabela 3.3. Área superficial dos óxidos de lantanídeos sintetizados.

Óxido	Tipo	Área Superficial / $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
La_2O_3	1	8
	2	5
CeO_2	1	18
	2	8
Pr_6O_{11}	1	24
	2	10
Nd_2O_3	1	19
	2	8
Sm_2O_3	1	36
	2	8
Eu_2O_3	1	36
	2	8

3.4.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Foram registradas as imagens dos precursores P1 e P2 (citratos de lantânio e dos precursores P1 e P2 dos citratos de samário. As imagens são mostradas nas Figuras 3.22 e 3.23. Nessas figuras são mostradas as imagens dos óxidos provenientes desses precursores, óxidos tipo 1 e tipo 2, respectivamente.

As imagens dos P2 mostradas nas Figuras 3.22 e 3.23 evidenciam a natureza fibrosa desse tipo precursor. Como discutido anteriormente, esse fenômeno é consequência da lenta precipitação durante a síntese. A forma fibrosa consiste, portanto, no seu hábito cristalino.

Os precursores P1 como discutido no capítulo anterior, são amorfos cristalograficamente. Eles formam agregados esféricos, durante a fase de precipitação. Isso é atribuído à rápida precipitação por adição de etanol

As imagens dos óxidos obtidos por calcinação dos P2 mostram uma morfologia fibrosa. Já os óxidos obtidos a partir dos P1 apresentam morfologia esférica irregular. Tendo em vista as imagens registradas dos precursores, esse fato sugere fortemente que a morfologia do precursor é mantida durante a calcinação. Ou seja, a morfologia do precursor está agindo como molde durante a formação dos óxidos, formando estruturas semelhantes.

Precursor Tipo 1 **Precursor Tipo 2** **Óxido Tipo 1** **Óxido Tipo 2**

Figura 3.22. Imagens obtidas por microscopia de varredura, MEV, dos citratos e respectivos óxidos de lantânio.

Precursor Tipo 1 **Precursor Tipo 2** **Óxido Tipo 1** **Óxido Tipo 2**

Figura 3.23. Imagens obtidas por microscopia de varredura, MEV, dos citratos e respectivos óxidos de samário.

3.4.4.5. Conclusão

Foram sintetizados óxidos de lantanídeos ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$), a partir de dois tipos citratos de lantanídeos com morfologias e estequiometrias distintas. Os óxidos obtidos mostraram-se compostos por apenas uma fase cristalográfica, com exceção do óxido de neodímio que se mostrou composto por duas fases em consequência da taxa de resfriamento utilizada no procedimento.

As morfologias dos óxidos obtidos mostraram-se dependentes da morfologia dos precursores. Assim, o hábito cristalino fibroso do sal $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, P2, age como molde dando origem a óxidos com morfologias fibrosas. Analogamente, os sais $[\text{LnCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, P1, obtidos na forma de agregados amorfos esféricos, dão origem a óxidos com partículas esféricas.

3.6. Referências

- [1] Kuang Q., Lin Z., Lian W., Jiang Z., Xie Z., Huang R., Zheng L. **J. Solid State Chem.**, 180 (2007) 1236.
- [2] Sato S., Takahashi R., Sodesawa T., Igarashi A., Inoue H. **Appl. Catal. A**, 328 (2007) 109.
- [3] Mokhnachuk O.V., Soloviev, S.O., Yu. A. K.. **Catal. Today**, 119 (2007) 145.
- [4] Tang Z., Lu G. J. **Power Sources** 162 (2006) 1067.
- [5] Sato S., Takahashi R., Sodesawa T., Igarashi A., Inou, H. **Appl. Catal., A** 334 (2008) 84
- [6] Cai X., Dong X., Lin W., **J. Nat. Gas Chem.** 15 (2006) 122.
- [7] Vasant R., Choudhary B. P., Amarjeet M. R., Mamman A. S. **Fuel** 77 (1998) 1477.
- [8] Ferreira A. C., Ferraria A.M., Botelho do Rego A.M., Gonçalves A.P, Rosário Correia M., Almeida Gasche T., Branco J. B. **J. Alloys Compd.** 489 (2010) 316.
- [9] Senoh H., Takeichi N., Takeshita H.T., Tanaka H., Kiyobayashi T., and Kuriyama N. **Mater. Sci. Eng., A**, 108 (2004) 96.
- [10] Mokhnachuk O.V., Soloviev S.O., and Kapran, A.Y., **Catal. Today** 119 (2007) 145.
- [11] Shinjoh H. **J. Alloys Compd.** 408 (2006) 1061.
- [12] Małgorzata A., Muller S., Da Costa P., Krzton A. and Burg P. **Appl. Catal. B** 74 (2007) 278.
- [13] Krishna K., Bueno-Lopez A., Makkee M., Moulijn J.A. **Applied Catalysis B: Environmental** 75 (2007) 210.
- [14] Lintao B.Z.J., Maochu G., Li W.J., Min L.Z., Ming Z., Chen Y. **J. Hazard. Mater.**, 143 (2007) 516.
- [15] Borker P., Salker A.V., **Mater. Sci. Eng. B** 133 (2006) 55.
- [16] Bo Z.J., Maochu L.G., Li W.J., Min L.Z., Ming Z., Chen Y., **J. Hazard. Mater.**, 143 (2007) 516.

- [17] Tok A.I.Y., Boey F.Y.C., Dong Z., Sun X.L., **J. Mat. Proces. Technology**, 190 (2007) 217.
- [18] Kuang Q., Lin Z.W., Lian W., Jiang Z., Xie Z., Huang R., Zheng L., **J. Solid State Chem.** 180 (2007) 1236.
- [19] Wang Y., Mori T., Li J., Yajima Y., Drennan J. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 26 (2006) 417.
- [20] Zhang J., Hong G. **J. Solid State Chem.** 177 (2004) 1292
- [21] Chu P.P., Reddy M. J., **J. Power Sources**, 115 (2003) 288.
- [22] Leyva A.G., Stoliar P., Rosenbusch, M., Lorenzo V., Levy P., Albonetti C., Cavallini M., Biscarini F., Troiani H. E., Curiale J. **J. Solid State Chem.**, 177 (2004) 3949.
- [23] Kang H. S., Kang Y.C., Koo H. Y., Ju S. H., Kim D. Y., Hong S. K., Sohn Youl K. J. R., Seung B. P. **Mater. Sci. Eng. A**, 127 (2006) 99.
- [24] Elbaccouch M. M., Shukla S., Mohajeri N., Seal S., Raissi A. T., **S. State Ionics** 178 (2007) 19.
- [25] Li W., Chen, D. Zhang B., Zhuang H., Li, W. **Mat. Lett.** 58 (2004) 2322.
- [26] Santos S.F., de Andrade M.C., Sampaio J.A., da Luz A.B., Ogasawara T., **Dyes Pigm**, 75 (2007) 574.
- [27] Segadães A. M., Morelli M. R., Kiminami R.G.A. **J. Europ. Ceram. Soc.** 18 (1998) 771.
- [28] McKittrick J., Bacalski L.E.C.F., Bosze E. J. **Display** 19 (1999) 169.
- [29] Fumo D. A., Morelli M. R., Segadães R. G. A., **Mat. Res. Bull.** 31 (1996) 1243.
- [30] Pechini M. U. **U.S. Patent** no 3330697 (1967).
- [31] Peng X., Manna L, Yang W., Wickham J., Scher E., Kadavanich A., Alivisatos A. P. **Nature**, 404 (2000) 2.
- [32] Pereira L.G., Araujo A.S., Souza M.J.B., Pedrosa A.M.G., Santos M.R.C., Santos I.M.G., Soledade L.E.B., Souza A.G., **Mat. Lett.**, 60 (2006) 2638.
- [33] Valentini A., Carreno N.L.V., Probst L.F.D., Barison A., Ferreira A.G., Leite E.R., Longo E., **Appl. Cat.**, 310 (2006) 174.

- [34] Freitas R.G., Santos M.C., Oliveira R.T.S., Bulhoes L.O.S., Pereira E.C., **J. Power Sources**, 158 (2006) 164.
- [35] Cavalcante L.S., Anicete-Santos M., Pontes F.M., Souza I.A., Santos L.P.S., Rosa I.L.V., Santos, M.R.M.C., Longo E., **J. Alloys Compd.** 437 (2007) 269.
- [36] Pocuca M., Brankovic G., Brankovic Z., Vasiljevic-Radovic D., Mitric M., **J. Eur. Ceram. Soc.** 27 (2007) 3819.
- [37] Prajakta R. P., Satyawati S. J., **Mater. Chem. Phys.** 105 (2007) 354.
- [38] Zhou K., Wang X., Sun X., Peng Q., Li Y. **J. Catal.**, 229 (2005) 206.
- [39] SPECA A. N. **Patent Cooperatoni Treaty Application**, 2000
patente: WO0012565.
- [40] Coville N.J., Mellor J.R., Copperthwaite R.G., Sofianos A.C. **Appl. Catal.** 164 (1997) 171.
- [41] Shinozaki Y.M., Sato T., **J. Lumin.** 126 (2007) 427.
- [42] Foex M., Traverse J. P. **Rev. Int. Hautes Temp. Refract.** 3 (1966) 429.
- [43] M.Foex, **Mater. Res. Bull.** 9 (1974) 1603.
- [44] Foex M., Tranverse J. P. **Bull. Soc. FR. Mat. Cristallogr.** 89 (1966b) 184.
- [45] da Silva M.F.P., Matos J.R., Isolani P.C. **J. Therm. Anal. Calorim. Calorimetry** 94 (2008) 305.
- [46] Sherer P. **Nachr. Gött.** 2 (1918) 98.
- [47] Balzar In D., Snyder R.L., Bunge H.J., Fiala J., Editors, **Defect and microstructure analysis by diffraction**, International Union of Crystallography, Oxford University Press, New York (1999), p. 94.
- [48] Richter H., Wang Z.P., Ley L. **Solid State Comm.** 39 (1981) 98.
- [49] Kosacki I., Suzuki T., Petrovsky V., Anderson H.U., Colomban P.; **Solid State Ionics** 149 (2002) 99.
- [50] Brunauer S., Deming L.S., Deming, W.S.; Teller, E. **J. Amer. Chem. Soc.** 62 (1940) 1723.
- [51] Karen P., Woodward P.M. **Solid State Comm.** 39 (1981) 625.
- [52] Santos C.P. Aplicações do Método de Rietveld (manuscrito não publicado).

- [53] Bernal S., Blanco G., Gatica J.M., Perez O.J.A., Pintado J.M., Vidal, H., Adachi, G.A., Imanaka, N., Z. Kang (Eds.), **Binary Rare Earth Oxides.**, Kluwer, Academic, Plenum Press 2 (**2004**).

Capítulo 4

Ozonização do Fenol Catalisada por CeO_2 : A influência de diferentes citratos de cério como precursores do CeO_2

Este capítulo descreve o teste catalíticos dos óxidos de cério (CeO_2) na ozonização do fenol em meio ácido (H_2SO_4). As diferentes atividades catalíticas apresentadas pelos óxidos CeO_2 provenientes dos precursores tipos 1, 2 e 3 foram correlacionadas com as características químicas e morfológicas dos precursores.

4.1. Introdução

Compostos à base de lantanídeos têm recebido uma atenção crescente devido principalmente a aplicações em áreas de interesse tecnológico [1-3].

Dentre os diversos tipos de compostos de lantanídeos, seus óxidos representam um rico campo de investigação. Eles se apresentam como importantes elementos em muitas aplicações tais como: catalisadores [4] e eletrólitos sólidos para células de combustível [5]. Em medicina alguns importantes exemplos vêm sendo recentemente enfatizados [6].

Óxidos à base de cério são, sem dúvida, os óxidos mais estudados entre os óxidos de lantanídeos. O principal atrativo deste é o balanço entre a grande estabilidade termodinâmica de sua estrutura do tipo fluorita e o baixo potencial redox $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$, cerca de 1,7 V (NHE), o que gera a coexistência de Ce^{3+} e Ce^{4+} no mesmo óxido. Em condições ambientes o íon Ce^{3+} é o mais estável. No entanto, na forma de óxido, o número de oxidação predominante é o 4+. Este fato é devido à entalpia de formação da estrutura fluorita a qual se sobrepõe ao potencial de oxidação, levando a maioria dos íons ao número e oxidação IV. Como resultado, na superfície do óxido, há um abaixamento do potencial do par $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ de 1,7 V para aproximadamente 1,2 V (NHE) o que torna o óxido excelente catalisador para reações redox [7, 8, 9-10].

A busca por propriedades novas e melhorias das já apresentadas, levou à exploração e consequente estabelecimento de inúmeras rotas sintéticas do CeO_2 em variadas e bem caracterizadas morfologias [11-15]. Suportando estas buscas, técnicas modernas de microscopia têm permitindo um desenvolvimento racional das rotas de síntese e a aplicação dos novos materiais em desafios técnico-científicos [16]. Uma das áreas que mais se beneficiou com tal desenvolvimento foi a de catálise [17-19].

A química voltada para os problemas ambientais também vem se aperfeiçoando juntamente com novos materiais [20-21]. Catalisadores cada vez mais eficientes para a degradação de poluentes orgânicos estão em constante

desenvolvimento, o que propiciou grandes avanços nas diversas áreas de degradação de poluentes [22]. Nesse contexto, inclui-se a ozonização. Ela é extremamente eficiente na degradação compostos orgânicos, gerando, em uma situação ideal, a mineralização dos poluentes e oxigênio molecular e água.

A ozonização é atribuída a dois mecanismos distintos: um indireto, no qual a decomposição do ozônio gera radicais hidroxilas que atacam os poluentes, e um direto, na qual o ozônio ataca diretamente um composto orgânico. No ataque direto, taxas de mineralização modestas, especialmente em meios de ácidos, são observadas [23] e, no sentido de se melhorar as taxas de mineralização, trabalhos recentes têm enfatizado a utilização de óxidos metálicos como catalisadores para ozonizações em meio ácido. Essa melhora é atribuída principalmente na eficiência da geração de radicais [24].

4.2. Objetivos

Como parte complementar ao trabalho realizado nos capítulos anteriores, o objetivo desta parte do trabalho foi a avaliação da atividade catalítica das diferentes morfologias de CeO_2 . Para tanto, a ozonização do fenol em meio ácido foi escolhida como reação modelo.

4.3. Parte Experimental

4.3.1. Materiais Método

Os materiais, neste trabalho, foram utilizados tais quais foram adquiridos, sem qualquer purificação prévia. A Tabela 4.1 relaciona os materiais utilizados e a Tabela 4.2 apresenta algumas propriedades relevantes do fenol.

Tabela 4.2 Propriedades físicas do fenol, utilizado como composto poluente modelo neste trabalho [29].

Características	
Fórmula molecular	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
Fórmula estrutural
Nomenclatura IUPAC	Hidroxibenzeno
CAS number	[108-95-2]
Massa molecular	$94,11 \text{ g mol}^{-1}$
Ponto de fusão	40 a 42°C
Ponto de ebulição	182°C
Densidade	$1,071 \text{ g cm}^{-3}$ (25°C)
Pressão de vapor	0,36 mm Hg (20°C)

Tabela 4.1 Relação de reagentes e solventes utilizados neste trabalho.

Nome	Fórmula	Procedência
Cloreto de cério heptahidratado	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Carbonato básico de cério	$\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$	Preparado
Nitrato de Prata	AgNO_3	Vetec
Ácido oxálico	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	Vetec
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Casa Americana
Ácido nítrico	HNO_3	Merck
Fenol	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}$	Merck
Água deionizada	H_2O	sistema Milli-Q, Millipore
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Casa Americana

4.3.2. Síntese e Caracterização dos Precursores dos Óxidos de Cério

A síntese e caracterização dos precursores a base de citratos, foram o objeto de discussão do segundo capítulo dessa tese.

4.3.3. Síntese e Caracterização dos Óxidos de Cério

As sínteses e caracterizações dos óxidos de lantanídeos foram objetos de discussão no capítulo 3 e só serão neste capítulo abordados com o objetivo de maior clareza na discussão.

4.3.4. Caracterização

Os óxidos foram caracterizados por DRX, método do pó, microscopia de varredura (MEV), medidas de adsorção de N_2 , método BET, medidas de potencial Zeta (ζ) e fotoluminescência na região do Uv/Vis.

4.3.4.5. Medidas de Potencial Zeta

Quando partículas encontram-se suspensas em um líquido, elas podem adquirir cargas, ou por ionização, ou por adsorção de partículas carregadas. Uma vez carregadas, essas partículas modificam a distribuição de íons da solução ao seu redor, criando uma camada imóvel nela adsorvida (camada de Stern). A camada de íons que cobre a camada de Stern numa situação ideal, camada móvel, possui um potencial em relação ao seio da solução e chama-se Zeta (ζ). (Figura 4.1. a).

O potencial ζ é medido por meio de três técnicas eletrocinéticas, são elas: eletroforese, eletro-osmose e potencial de coluna. A eletroforese é a medida da mobilidade da partícula carregada em resposta a um campo elétrico aplicado à dispersão. Esta correlação é feita a partir da análise do desvio para o vermelho (λ maiores) ou azul (λ menores) do espectro de luz espalhado pela partícula em solução quando irradiada com luz coerente e λ conhecido. Correlaciona-se esta última ao potencial ζ através da relação:

$$U_p = \zeta \cdot \varepsilon / \eta \quad \text{Eq (1)}$$

Na qual U_p é o potencial aplicado; ζ é o potencial zeta e η é a viscosidade dinâmica e ε a constante dielétrica do meio.

O potencial Zeta de dispersões aquosas de 150 mg L^{-1} de CeO_2 , em pH 3 (HCl) foram medidos utilizando um sistema de eletroforese Malvern, modelo nanoserries, equipado com detector de luz retro-espalhada, utilizando o método de Smoluchowski [34].

a)

b)

Figura 4.1. Representação de uma partícula carregada negativamente em um solvente (a); e a ilustração do fenômeno de mobilidade eletroforética de íons (b).

4.3.4.6. Espectroscopia de Emissão na Região do Visível

Os espectros de excitação e emissão de luz dos óxidos de cério foram registrados em um fluorímetro SPEX, modelo 1934 D, utilizando luz de $\lambda = 290 \text{ nm}$ para a excitação dos óxidos. As medidas de emissão na região do visível foram realizadas no intuito de se avaliar a quantidade de Ce^{3+} na superfície dos óxidos de cério. Isto é possível devido ao fato de Ce^{4+} não apresentar luminescência. A banda de transferência de carga ligante metal (LMCT) constitui o “band gap” que é a transferência de carga entre a banda de valência e a banda de condução e não relatada como luminescente.

O Ce^{3+} apresenta forte luminescência devido à transição $5d \rightarrow 4f$. Usualmente a emissão é observada na região do ultravioleta ou no visível (azul) e sempre é apresentada como duas bandas, como ilustra a Figura 4.2. As duas bandas podem estar desdobradas em pequenos picos devido à estabilização de campo cristalino.

Figura 4.2. Ilustração dos níveis de energia envolvidos na transição $5d \rightarrow 4f$ do Ce^{3+} .

A transição $5d \rightarrow 4f$ é permitida pela regra de Laport e o deslocamento de Stokes nunca é muito grande para esta transição, podendo ser influenciado por:

- efeito nefelauxético devido ao caráter covalente da ligação;
- desdobramento de campo cristalino da configuração 5d, baixas simetrias e altos campos [35].

4.3.5. Testes Catalíticos

4.3.5.1 Sistema de Ozonização

A Figura 4.3 representa esquematicamente o sistema montado para realização dos experimentos de ozonização catalítica do fenol. O sistema está apresentado em módulos, a saber: sistema de admissão de gás; gerador de ozônio; leitor de fluxo; reator; espectrofotômetro; sistema de degradação de ozônio (solução de KI; carvão ativado; exaustão).

Para alimentação do gerador de ozônio utilizou-se um cilindro de oxigênio de alta pressão com 99,9% de pureza. Após ter seu fluxo ajustado para 50 L.h^{-1} , o oxigênio é seco em uma coluna de sílica gel e conduzido ao gerador de ozônio.

Para a geração de ozônio *in situ*, utilizou-se um gerador de ozônio da marca Multivácuo (MV 06), baseado no método de descarga por efeito corona, com capacidade para geração na faixa de 0.10 and 2.20 g h^{-1} . A vazão da mistura gasosa efluente do gerador com concentração de ozônio de 20 mg.L^{-1} foi controlada por um sistema de válvulas agulha. O reator possui uma capacidade de 500 mL de amostra (solução sintética de fenol), com razão altura/diâmetro interno de 5. A entrada do gás foi feita pela parte inferior do reator, passando por uma placa porosa de vidro.

Figura 4.3. Representação esquemática do sistema empregado na ozonização do fenol.

O ozônio foi determinado pelo monitoramento da absorção de luz de $\lambda = 254$ nm, no fluxo gasoso do sistema. Para tanto, utilizou-se um espectrofotômetro Shimadzu (MultiSpec-1501), com célula de fluxo de caminho óptico de 1,0 cm.

O ozônio residual do sistema foi destruído pela passagem sequencial do gás por uma solução de iodeto de potássio e dispersão de carvão ativo em água. É importante destacar que todo o sistema de ozonização foi montado no interior de uma capela.

Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente (24 ± 2 °C) e em meio ácido ($\text{pH} = 3,0$), sendo que este valor de pH foi escolhido devido ao fato de o ozônio apresentar um maior tempo de vida [32].

4.3.5.2. Ozonização do Fenol

Os testes empregando CeO_2 como catalisador na ozonização do fenol foram conduzidos em solução aquosa de ácido clorídrico, pH 3. Antes de cada teste foi passado um fluxo de ozônio em 300 mL em dispersões de 100, 300 ou 500 mg L^{-1} de CeO_2 , durante 1h, sob vigorosa agitação magnética, garantindo desse modo a concentração de 32 ppm de O_3 dissolvido em água. Após adição da quantidade de fenol necessária, amostras de 5 mL foram retiradas a cada 2,5 minutos, durante os 10 primeiros minutos, e a cada 10 minutos, subsequente, até o fim do teste. Dessas amostras foram então determinadas a concentração de fenol e o total de carbono orgânico (COT), segundo procedimentos abaixo descritos.

4.3.5.2.1 Monitoramento da degradação do fenol

Para avaliar a degradação do fenol utilizou-se o método padrão 5530 C do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* [35]. Este método baseia-se na reação dos compostos fenólicos com 4-amino-antipirina, pH $10,0 \pm 0,2$, em presença de persulfato de potássio, formando um complexo de coloração avermelhada, cuja intensidade de coloração é diretamente proporcional à concentração dos compostos fenólicos presentes na amostra. Para a quantificação do corante formado, utilizou-se um espectrofotômetro Femto (modelo 700 S), com o comprimento de onda fixo em 510 nm e cubeta de policarbonato com 1 cm de caminho óptico.

4.3.5.2.2. Monitoramento da Extensão de Mineralização

Carbono orgânico total (COT) é o parâmetro de maior relevância para quantificar a matéria orgânica em amostras de água e efluentes aquosos. O COT de uma amostra de água pode ser composto de carbono orgânico dissolvido (COD), carbono orgânico volátil (VOC) (referido também como carbono orgânico purgável,

COP), carbono orgânico suspenso (COS) (também chamado de carbono orgânico particulado, (COPd) e carbono orgânico não-purgável (CONP) [31].

COD é definido como a fração de COT da amostra que passa através de um sistema de filtração com membrana tendo como diâmetro de poro 0,45 μm . A redução de COD caracteriza a mineralização da matéria orgânica contida na amostra quer seja por processos químicos ou biológicos.

Avaliou-se a taxa de mineralização, em função do tempo de tratamento, da substância alvo, ou seja, a oxidação da matéria orgânica (no caso o fenol) a CO_2 , água e ácidos inorgânicos, através da medida da concentração de carbono orgânico total, especificamente neste trabalho COD, seguindo o método padrão 5310 B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* [36]. Este método baseia-se na oxidação da matéria orgânica, sendo realizadas duas determinações: carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI); o COT é calculado através da Equação 1.

$$COT = CT - CI \quad [1]$$

Determina-se o CT através da introdução da amostra numa câmara de reação aquecida a uma temperatura de, aproximadamente, 670 $^{\circ}\text{C}$, empregando-se um catalisador de platina suportado sobre óxido de alumínio, dessa forma, a água é vaporizada e o carbono do analito é transformado em CO_2 , sendo posteriormente quantificado por um analisador de infravermelho não dispersivo. Já o CI é medido utilizando-se uma câmara de reação que contém ácido fosfórico, e, assim, é transformado em CO_2 , que é quantificado da mesma forma que o CT.

Todas as determinações de carbono orgânico total foram realizadas em um analisador de COT Shimadzu, modelo TOC – 5000 A.

4.4. Resultados e Discussão

Os três tipos morfológicos de óxido de cério foram sintetizados e caracterizados de acordo com metodologia descrita nos procedimentos experimentais e os resultados são mostrados a seguir.

Os testes catalíticos foram realizados segundo os procedimentos descritos no item 3.4 deste capítulo e os resultados são apresentados no item 4.6. deste capítulo.

4.4.1. Difractometria de Raios X (método do pó)

Os padrões de difratometria de raiosX (DRX) dos CeO_2 tipos 1, 2 e 3 sintetizados são mostrados respectivamente nas Figuras 4.4, 4.5. e 4.6. O difratogramas mostram que os óxidos possuem estrutura do tipo fluorita, características do CeO_2 de acordo com a base de dados **PDF** # 34-0394. Os DRX permitiram também a obtenção de informações a respeito das morfologias dos três óxidos por meio de cálculos de tamanho médio de cristalitos. O método faz uso da largura à meia altura da parte Lorentziana da função pseudo-voight que descreve os picos de difratometria de raios-X. Este procedimento permitiu a comparação entre os três tipos morfológicos de óxidos de cério utilizados nos testes catalíticos. Os dados de tamanho médio de cristalitos obtidos a partir dos DRX mostram que o CeO_2 1 ~ CeO_2 2 < CeO_2 3 [29,30]. A Tabela 4.3. mostra os dados obtidos. É necessário ressaltar que não puderam ser identificadas orientações preferenciais de crescimento em nenhum dos cristalitos a partir dos DRX obtidos, como esperada para estruturas cúbicas.

Os tamanhos médio de cristalitos dos óxidos tipo 1 e 2 e as suas respectivas morfologias foram atribuídas ao efeito molde dos precursores nos conseqüentes óxidos gerados [25]. O fato de o óxido tipo 3 apresentar maior tamanho médio de cristalito foi atribuído às altas temperaturas geradas durante a combustão interna das moléculas de citrato quando se utiliza NO_3^- como fonte de O_2 . A razão comburente/combustível ($\text{NO}_3^-/\text{citrato}$) presente no precursor 3, quando em

combustão interna, pode levar o sistema a temperaturas de até 1700 °C [37]. A alta temperatura faz com que as partículas se aglomerem, aumentando o tamanho médio dos cristalitos, como mostrado pelo DRX. A espectroscopia Raman discutidas no capítulo 3 concorda com os resultados obtidos pelo DRX, com uma pequena discordância de aproximadamente 20% no óxido 1. Isso foi atribuído à utilização do modelo de confinamento de fônons no seu limite de validade (20 nm) [31].

Tabela 4.3. Área superficial e tamanho médio de cristalito calculados por DRX e espectroscopia Raman.

Tamanho médio de cristalito (nm)				Área superficial (m^2/g)
Óxido	Tipo	DRX	Raman	
CeO_2 1	1	20	16	16
CeO_2 2	2	21	20	8
CeO_2 3	3	35	35	54

Figura 4.4. Refinamento estrutural do padrão de difração de raios X do CeO_2 tipo 1. **a)** (—) difratograma registrado, (—) difratograma calculado e **b)** (—) diferença observada entre o difratograma calculado e experimental.

Figura 4.5. Refinamento estrutural do padrão de difração de raios X do CeO_2 tipo 2.

a) (—) difratograma registrado, (—) difratograma calculado e **b)** (—) diferença observada entre o difratograma calculado e experimental.

Figura 4.6. Refinamento estrutural do padrão de difração de raios X do CeO_2 tipo 3. **a)** (—) difratograma registrado, (—) difratograma calculado e **b)** (—) diferença observada entre o difratograma calculado e o experimental.

4.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens referentes à microscopia eletrônica de varredura dos CeO_2 tipo 1, 2, e 3 são mostradas respectivamente nas Figuras 4.7., 4.8. e 4.9.. Na figura, é possível observar que o CeO_2 tipo1 é formado por agregados de partículas aproximadamente esféricas, o CeO_2 tipo 2 é formado por fibras com largura de aproximadamente 50 nm e o CeO_2 tipo 3 é formado também por agregados de partículas aproximadamente esféricas. Isso mostra, como discutido no capítulo 3, o efeito molde do precursor na formação da morfologia dos respectivos óxidos.

Figura 4.7. Imagens da microscopia eletrônica de varredura do CeO_2 tipo 1.

Figura 4.8. Imagens da microscopia eletrônica de varredura do CeO_2 tipo 2.

Figura 4.9. Imagens da microscopia eletrônica de varredura do CeO_2 tipo 3.

Fica evidente, portanto, que os óxidos tipo 1 e tipo 3 diferem entre si por apresentarem diferentes graus de separação de partículas, que é maior no óxido tipo 3. Este fato foi atribuído à decomposição térmica do nitrato presente no precursor inicial. Isso gera uma grande quantidade de gases, separando as partículas de óxidos recém formadas e criando poros interparticulares. No CeO_2 tipo 1, pouco gás é gerado pela queima de um ligante citrato apenas. Isso gera menor afastamento das partículas e, portanto, menor área superficial no óxido. O óxido tipo 2 apresenta estrutura mais compacta como pode ser observado pela pequena área superficial.

4.9. Isotermas de adsorção de N_2 .

Embora apresentadas no capítulo 3, as isotermas de adsorção de N_2 sob CeO_2 estão aqui apresentadas por motivos de maior clareza. Assim, nas Figuras de 4.10 a 4.15 a mostra as isotermas de adsorção de N_2 e, adicionalmente, são indicadas as medidas de área superficial (BET) nos detalhes. As medidas de isotermas de adsorção de N_2 mostram que para os óxidos 1 e 2 puderam ser entendidas como isotermas do tipo III, na classificação de Brunauer [32]. Eles são, portanto, pouco porosos como relatado anteriormente.

A isoterma de adsorção de N_2 , no CeO_2 tipo 3, apresentada neste capítulo apenas, mostrou uma pequena histerese, evidenciando o caráter poroso do óxido. O cálculo do tamanho de poros, utilizando o método BJH [32], sugeriu a estrutura com poros de 18 nm de tamanho médio, compatível com a natureza interparticular dos poros.

Utilizando o modelo BET no cálculo das áreas superficiais dos óxidos, mostradas na Tabela 4.3., foi obtida a seguinte ordem de áreas superficiais dos óxidos: tipo 3 > tipo 1 > tipo 2.

Figura 4.10. a) Isotermas de adsorção de N_2 e **b)** medidas de área superficial (BET) do CeO_2 tipo 1.

Figura 4.11. a) Isotermas de adsorção de N_2 **b)** e medidas de área superficial (BET) do CeO_2 tipo 2.

Figura 4.12.. a) Isotermas de adsorção de N_2 e **b)** medidas de área superficial (BET) do CeO_2 tipo 3.

4.4. Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta foram realizadas com o intuito da determinação da carga superficial nos óxidos, no pH em que foram realizados os testes catalíticos de ozonização do fenol. Neste sentido, os óxidos se mostraram diferentemente carregados as condições de ozonização. A Tabela 4.4. mostra os valores de potencial zeta dos três tipos morfológicos de óxidos.

Tabela 4.4. Potencial zeta, (ζ_{pot}) e inverso do potencial zeta: $1/\zeta_{\text{pot}}$.

	tipo	ζ_{pot} (mV)	$[\zeta_{\text{pot}}]^{-1}(\text{mV}^{-1}) \cdot 10^{-2}$
CeO_2	1	29 ± 3	3,4
CeO_2	2	20 ± 3	5,0
CeO_2	3	36 ± 3	2,7

Nota-se claramente que o potencial zeta, nas condições de ozonização, é diferente nos três óxidos sintetizados. Isso mostra claramente que as três superfícies possuem características químicas diferentes, embora os óxidos possuam as mesmas fórmulas químicas.

4.5. Espectroscopia de Emissão dos CeO_2 .

A Figura 4.11. mostra os espectros de emissão na região do visível dos três tipos morfológicos de óxido de cério. É sabido que íons cério no estado de oxidação 4+ não emitem radiação nesta região do espectro. Assim, as emissões de luz dos óxidos de cério são, portanto, atribuídas à presença de cério no estado de oxidação 3+ na superfície dos óxidos [38]. Desse modo, as intensidades normalizadas das

bandas no espectro de emissão são estimativas da quantidade de Ce^{3+} nos mesmos.

Os espectros de fosforescência dos óxidos tipo 1 e tipo 2 mostraram duas bandas centradas em 390 e 484 nm, que são atribuídas à presença de cério no estado de oxidação 3+. A presença de duas principais bandas no espectro é consequência do desdobramento do termo espectroscópico 2F_J por acoplamento spin-orbita (S-L), fornecendo os termos espectroscópicos $^2F_{3/2}$ e $^2F_{5/2}$. A banda centrada em 390 nm é composta por 10 pequenos picos estreitos provenientes do desdobramento do estado excitado 2D_J pelo campo cristalino. O espectro do CeO_2 tipo 3, no entanto, mostrou uma intensidade de emissão muito baixa, mesmo antes de se normalizar a intensidade de emissão por unidade de área superficial.

O CeO_2 tipo 2 foi o que mostrou maior luminescência por unidade de superfície enquanto que o CeO_2 tipo 1 mostrou intensidade de luminescência intermediária e o óxido 3 a menor intensidade. Isso é correlacionado à quantidade de Ce^{3+} na superfície das partículas dos óxidos, já que nem o Ce^{4+} nem o óxido CeO_2 são luminescentes [29].

Desse modo, os resultados indicam a presença de maiores quantidades de Ce^{3+} nos óxidos, de acordo com a seguinte ordem: CeO_2 tipo 2 > CeO_2 tipo 1 > CeO_2 tipo 3.

Figura 4.13. Espectro de emissão dos três tipos morfológicos de CeO_2 , como indicado na figura $\lambda_{\text{Exc}} = 290 \text{ nm}$.

4.6. Testes Catalíticos: Ozonização do Fenol

Foram conduzidos testes catalíticos de ozonização do fenol utilizando como catalisadores os três tipos morfológicos de óxidos de cério de acordo com o procedimento descrito no item 3.5. deste capítulo.

Os resultados da degradação do fenol pela, ação oxidante do ozônio, mostraram-se claramente constituído por duas etapas consecutivas. Na primeira, acontece a degradação do fenol. Na segunda, a degradação dos subprodutos é observada. Assim, os resultados serão apresentados nesta ordem.

4.6.1. Degradação do Fenol (Análise Colorimétrica)

As degradações do fenol e de seus subprodutos foram acompanhadas por duas técnicas analíticas: a colorimétrica (seletiva para fenol) e a análise de carbono total nas amostras retiradas do meio reacional. Utilizou-se, para tanto, dois procedimentos padrões descritos no item 4.3.5.2.1 e 4.3.5.2.2 deste capítulo. A utilização destes dois métodos permitiu a distinção das duas etapas observadas na ozonização do fenol.

A Figura 4.12 apresenta os resultados dos testes de degradação monitorados pela técnica colorimétrica. Foi possível observar que após 10 min. de ozonização as concentrações de fenol nas soluções era menor que o limite de detecção do método colorimétrico ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) em todos os testes catalíticos. Além disso, é notado claramente que a ozonização do fenol não é influenciada significativamente pela presença de CeO_2 em nenhuma de seus tipos morfológicos e nem nas quantidades de catalisadores utilizadas neste trabalho.

Figura 4.12.. Monitoramento da ozonização catalítica do fenol acompanhada pelo teste colorimétrico (seletivo para fenol), utilizando os 3 tipos de catalisadores.

Os dados obtidos a partir do acompanhamento colorimétrico sugerem, portanto, que a degradação do poluente acontece majoritariamente pelo ataque direto do ozônio ao fenol aquoso. Este ataque como mostra os dados, acontece de maneira rápida e, segundo a literatura, gera como produtos hidroquinona, catecol, 1,4 benzoquinona, ácido fumárico, ácido maleico, ácido oxálico, ácido fórmico e ácido mucônico [39-40]. As degradações destes são objetos de discussão no próximo item.

4.6.2. Degradação dos Produtos de Degradação do Fenol (Análise do Teor de Carbono Orgânico total)

A segunda etapa da ozonização do fenol, como já mencionado, é a degradação dos subprodutos. Estes, também já relacionados no item anterior, foram identificados a partir de pesquisas bibliográficas [30-31]. Uma característica em comum é que todos podem se adsorver no CeO_2 em dispersões com pH 3.

Os dados do acompanhamento da degradação do fenol utilizando medidas do teor de carbono orgânico total são apresentados nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15. Os dados mostram que a diminuição do teor de carbono orgânico total (mineralização) nas soluções sob ozonização é melhorada em função da presença do CeO_2 em qualquer de suas morfologias. Como é evidente nos dados apresentados a diminuição do teor de carbono orgânico total chega a apenas a 40% na ozonização sem catalisador, enquanto em dispersões de CeO_2 , em alguns casos, a mineralização chegou a ~ 100%.

As curvas do teor de COT em função do tempo mostram que os primeiros minutos da degradação são aproximadamente iguais para todos os testes, com catalisador ou sem. Esse fato já foi objeto de discussão no item anterior (4.6.1) e reflete que os óxidos não são ativos na catálise da degradação do fenol.

Figura 4.13. Ozonização do fenol **a)** Acompanhamento através de medidas de COT e **b)** determinação da constante de pseudo-primeira ordem, K_{ap} , da degradação dos produtos da decomposição do fenol catalisada pelo CeO_2 tipo 1.

Figura 4.14. Ozonização do fenol **a)** Acompanhamento através de medidas de COT e **b)** determinação da constante de pseudo-primeira ordem, K_{ap} , da degradação dos produtos da decomposição do fenol catalisada pelo CeO_2

tipo 2.

Figura 4.15.. Ozonização do fenol **a)** Acompanhamento através de medidas de COT e **b)** determinação da constante de pseudo-primeira ordem, K_{ap} , da degradação dos produtos da decomposição do fenol catalisada pelo CeO_2 tipo3.

Calcularam-se as constantes aparentes através do coeficiente angular do ajuste linear do gráfico, $K.t = -\ln(\text{COD}/\text{COD}_0)$, para o teste catalítico utilizando 100 mg de catalisador. Foi evidenciado que os diferentes tipos morfológicos de CeO_2 mostraram diferentes atividades nos testes catalíticos em condições idênticas. Como esperado, as maiores K_{ap} de ozonização foram alcançadas pelos óxidos de maiores áreas superficiais e as constantes seguiram a seguinte ordem: CeO_2 tipo 3 > CeO_2 tipo 1 > CeO_2 tipo 2. A Tabela 4.5. mostra os valores obtidos das constantes.

Tabela 4.5. Constantes de mineralização, K_{ap} , e corrigidas por área superficial, K_{cor} .

	Tipo	$(K_{\text{ap}} / \text{min}^{-1})10^{-2}$	Área sup. (m^2/g)	$(K_{\text{cor}} / \text{min}^{-1} \text{m}^{-2})10^{-3}$
CeO_2	1	5.6	18	3.1
CeO_2	2	4.9	8	5.1
CeO_2	3	5.2	54	1.4

Os valores de K_{ap} foram calculados para diferentes massas de catalisadores utilizadas. Pode-se observar que há uma diminuição da constante de degradação com o aumento da massa de catalisador. A Figura 4.16 resume o fato. O comportamento apresentado foi atribuído ao regime de pseudo-primeira ordem da reação catalisada que foi ultrapassado, ou seja, o aumento da constante aparente com a massa de catalisador foi limitado por processos de difusão do ozônio e/ou substratos para a superfície do catalisador.

Figura 4.16. Relação de K_{ap} com a massa de catalisador utilizada na ozonização do fenol para a degradação catalisado pelos três tipos morfológicos de CeO_2 .

Normalizando as constantes, pela área superficial, através da divisão dos valores de constantes pela respectiva área superficial dos óxidos obteve-se K_{cor} ($K_{\text{cor}} = K_{\text{ap}} / \text{área sup.}$). Essa constante gerada é uma grandeza análoga à frequência de “crossing-over” em catalisadores metálicos calculada para sítios catalíticos. Nos os óxidos utilizados, esta grandeza permite a comparação quantitativa entre as diferentes atividades de cada superfície, excluindo a influência da área superficial.

Nesta linha de raciocínio, aplicando esse roteiro para análise das atividades apresentadas pelos os óxidos testados, obteve-se a seguinte ordem de atividade: CeO_2 tipo 2 > CeO_2 1 > CeO_2 tipo 3 Isso mostra que a superfície do CeO_2 tipo 2 é a mais ativa, embora menos exposta. A Figura 4.17. resume a discussão.

Figura 4.17. Comparação entre as constantes da ozonização do fenol utilizando os três tipos morfológicos de CeO_2 como catalisadores. À esquerda constantes não normalizadas K_{ap} , ao meio; constantes normalizadas K_{cor}

5. Conclusão

Os testes catalíticos de ozonização do fenol em solução ácida, utilizando como catalisadores óxidos de cério em diferentes morfologias foram concluídos. Eles mostraram diferenças acentuadas quanto às atividades das diferentes morfologias.

A ozonização do fenol, no que tange a mineralização, pôde ser compreendida em duas etapas. Na primeira, a ozonização direta acontece de maneira muito rápida e não dependente dos catalisadores. Isso foi atribuído ao fato de o ozônio ter muita afinidade por duplas ligações, o que proporciona rápidas reações no ataque direto ao núcleo aromático do fenol. Na segunda, em pH 3, a afinidade do fenol pelo óxido é baixa e gera uma consequente baixa extensão de adsorção. Além disso, a literatura mostra que o CeO_2 possui propriedade de captador de radicais. Dos radicais gerados pela decomposição do ozônio, na superfície CeO_2 , os que não forem destruídos na superfície, não possuem tempos de vida longos o suficiente para o ataque do fenol, no seio da solução, que expliquem o aumento na taxa de degradação.

Os produtos da decomposição do fenol, no entanto, como descritos no item 4.6.1., possuem grandes afinidades pelo óxido de cério em pH 3. Eles são ácidos orgânicos e seus ânions são carregados negativamente. O óxido CeO_2 , por sua vez, é carregado positivamente em pH 3, como mostram as medidas de potencial zeta. Assim, foi admitido que o mecanismo de degradação desses produtos é dependente de adsorção principalmente, como proposto na literatura para alguns óxidos [41].

Com isso em mente, medidas do potencial zeta (ζ_{pot}) seriam as resposta para as diferenças de atividade catalítica mostradas pelas diferentes superfícies. Assim, potenciais Zeta mais positivos dariam origem a maiores quantidades de poluentes adsorvidos e, portanto, maiores constantes de degradação. Desse modo, segundo o ζ_{pot} , a seqüência decrescente de atividades seria: CeO_2 tipo 3 > CeO_2 tipo 1 > CeO_2 tipo 2. Aparentemente, seguindo as constantes normalizadas, uma contradição foi verificada. A ordem de atividade seguiu o inverso do ζ_{pot} . Ou seja:

K_{corr} é proporcional a ζ_{pot}^{-1} . Portanto, a catalise da ozonização dos poluentes, por CeO_2 , em direção à mineralização, não pôde ser interpretado por um modelo unicamente adsorativo eletrostático, apenas, como limitante. A Figura 4.18 resume o sintetiza a discussão.

Um segundo mecanismo proposto na literatura para explicação da catálise da ozonização de poluentes por óxidos de metais de transição tem natureza adsorativa e oxidativa. Neste, o ozônio oxida a superfície do óxido como o primeiro passo, gerando uma situação instável. Em seguida, o poluente se adsorve sobre a superfície oxidada do óxido e esta abstrai um elétron do poluente, oxidando a molécula orgânica, regenerando o catalisador.

Concordantemente com este mecanismo, o CeO_2 possui potencial do par redox $\sim 1,2 \text{ V}$ (ENH). Esse fato faz com que, ao longo de toda estrutura e, mais acentuadamente na superfície, existam muitas vacâncias coexistindo com Ce^{3+} . O íon no estado de oxidação 3+ pode ser oxidado por ação da decomposição do ozônio, gerando uma situação instável. Em seguida, pela oxidação da molécula de poluente o estado mais estável da superfície é restaurado. A Figura 4.18 sintetiza o ciclo catalítico.

Figura 4.18 Ilustração esquemática do mecanismo da ozonização de poluentes orgânicos catalisada por CeO_2 . Adaptado de [42].

É claro, portanto, que de acordo com este último modelo a atividade catalítica mostrada pelo CeO_2 na ozonização de poluentes deve ser uma função da quantidade de Ce^{3+} em sua superfície.

Neste sentido, medidas de emissão de luz na região do visível foram conduzidas no sentido de se estimar as quantidades relativas de Ce^{3+} na superfície dos três tipos morfológicos de óxidos. Sabendo, como discutido nos resultados, que o Ce^{4+} não mostra emissão de luz nesta região do espectro, a luminescência superficial do óxido de cério é correlacionada à quantidade de Ce^{3+} na superfície. Depois de normalizados para uma unidade de área superficial, os dados mostraram que as quantidades de Ce^{3+} superficial nos óxidos seguem a seguinte ordem: CeO_2 tipo 2 > CeO_2 tipo 1 > CeO_2 tipo 3. Isso concorda com a atribuição do modelo adsorptivo-oxidativo como o mais coerente na explicação dos dados obtidos da ozonização do fenol.

As diferentes quantidades de Ce^{3+} na superfície dos óxidos foram atribuídas à composição dos precursores utilizados para a obtenção de CeO_2 via decomposição térmica. Os precursores P1 e P2 possuem, respectivamente as seguintes fórmulas: $[\text{CeCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{Ce}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Eles diferem na demanda de oxigênio necessária para a decomposição dos ligantes, formando o CeO_2 . Para a queima do P1, são necessários 5 moléculas de O_2 depois de descontados os oxigênios já presentes nos ligantes. O precursor P2, por sua vez, demanda 7 moléculas de O_2 para sua queima. Essas demandas de oxigênio estariam limitando a quantidade de oxigênio disponível para a formação do CeO_2 de maneira desigual, o que leva a diferentes proporções de oxigênio na superfície dos diferentes tipos morfológicos de óxidos.

No CeO_2 tipo 3, a decomposição térmica do NO_3^- presente no precursor P3 fornece como produtos O_2 , NO , CO_2 e H_2O [43]. Isso mantém a atmosfera na qual as partículas são formadas oxidante o bastante para a formação de menores quantidades de Ce^{3+} na superfície do CeO_2 3.

6. Referências

- [1] Raju B. R., Sarkar S., Reddy U. C., Saikia A. K.. **J. Mol. Catal. A: 308 (2009) 169.**
- [2] Sessoli R., Powell A. K., **Coord. Chem. Rev. 253 (2009) 2328.**
- [3] Yam V. W., Lo K.K., **Coord. Chem. Ver. 184 (1999) 157.**
- [4] Liu H., Wang H., Shen J., Sun Y., Liu Z.. **Catal. Today 131 (2008) 444.**
- [5] Van Herle J., Seneviratne D., Mc Evoy A. J.. **J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 837.**
- [6] Babu S., Velez A., Wozniak K., Szydlowska J. S.. **Chem. Phys. Lett. 442 (2007) 405.**
- [7] Wu X., Liang Q., Wu X., Weng D.. **J. Rare Earths 25 (2007) 3098.**
- [8] Sharma S., Hegde M. S.. **J. Chem. Phys 130 (2009) 1147.**
- [9] Wang R., Xu H., Liu X., Ge Q., Li, W.. **Appl. Catal. A 305 (2006) 204.**
- [10] Kašpar J., Fornasiero P., Graziani M.. **Catal. Today 50 (1999) 285.**
- [11] Yan M., Wei W., Zuoren N.. **J. Rare Earth 25 (2007) 53.**
- [12] Lu X., Li X., Chen F., Ni C., Chen Z.. **J. Alloys Compd. 476 (2009) 958.**
- [13] Rao K. N., Shivlingappa L, Mohan S.. **Mater. Sci. Eng., B 98 (2003) 38.**
- [14] Yu K., Ruan G., Ben Y., Zou J.. **Mater. Sci. Eng., B 139 (2007) 197.**

- [15] j-na M., Kei R., Zuoreri N.. J. Rare Earth 25 **(2007)** 53.
- [16] Da Silva M. F. P., Carvalho F.M.S., Martins T.S., Fantini M.C.A., Isolani P.C., J. Therm. Anal. Cal. 8 **(2009)** 385.
- [17] Zhou K., Wang X., Sun X., Peng Q., Li Y., J.Catal. 229 **(2005)** 206.
- [18] Huang X., Sun H., Wang L., Liu Y., Fan K., Cao Y., App. Catal. B. 90 **(2009)** 224.
- [19] Zhang T. M., Li J., Li H., Li Y., Shen W. Catal. Today 148 **(2009)** 179.
- [20] Li D., Haneda H., Chemosph., 51 **(2003)** 129.
- [21] Yamashita H., Ichihashi Y., Harada M., Stewart G., Fox M. A., Anpo M., J. Catal. 158 **(1996)**, 97.
- [22] Zhang Y., Li D., Chen Y., Wanga X., Wang S., App. Catal. B: 86 **(2009)** 182.
- [23] Gottschalk C., Libra A. J., Saupe A., *Ozonation of water and waste water*, WILEY-VCH: Weinheim, **2000**.
- [24] Mahmoud A., Freire R. S., Quim. Nova 30 **(2007)** 198.
- [25] Da Silva M. F. P., Carvalho F .M. S., Martins T.S., Fantini M. C. A., Isolani P. C.. J. Therm. Anal. Cal. 99 **(2010)** 385.
- [27] Bunge T., Fiala, J., *Microstructure Analysis from Diffraction*, ed. R. L. Snyder, H. J. International Union of Crystallography, **1999**.

- [28] Scherrer P. *Nachr. Gött.* 2 **(1918)** 98.
- [29] Karen P., Woodward P. M.. *J. Solid State Chem.* 141 **(1998)** 78.
- [30] Paiva-Santos C., Aplicações do método de Rietveld, manuscrito não publicado.
- [31] Kosacki I., Suzuki T., Petrovsky V., Anderson H.U.. Colomban, Ph.; *Solid State Ionics* 149 **(2002)** 99.
- [32] Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S., Teller E., *J. Amer. Chem. Soc.* 62 **(1940)** 1723.
- [33] Barret E. P., Joyner L. G., Halenda P. H.. *J. Am. Chem. Soc.* 73 **(1951)** 373.
- [34] Smoluchowski M. V.. *Bull. Int. Acad. Sci. Cracovie* 184 **(1903)** 409.
- [35] Blasse G., Grabmaier B. C., *Lumin. Mat.*, Springer-Verlag, Berlin Heldenberg, Geramny **1994**.
- [36] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. CDIS: CD-ROM, 5530 C, **2003**.
- [37] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. CDIS: CD-ROM, 5310 B, **2003**
- [38] Gu Li., Meng G., *Mater. Res. Bull.* 42 **(2007)** 1323.
- [39] Kroger F. A., Bakker J.. *Physica VIII*, 7 **(1941)** 628.
- [40] Mvula E., Sonntag V., *Org. Biomol. Chem.* 1 **(2003)** 1749.

[41] Poznyk T., Vivero J., Ozone: Sci. Eng., 27 **(2005)** 447.

[42] Kasprzyk-Hordern B., Ziólek N. M.. J.; Appl. Catal. B, 46 **(2003)** 639.

[43] Legube B., Leitner N. K. V.. Catal. Today 53 **(1999)** 61.

[44] Gu L., Meng G., Mater. Res. Bull. 42 **(2007)** 1323.

Capítulo 5

Considerações Finais

1. Conclusão

Neste trabalho foi investigada a influência de citratos de lantanídeos de diferentes morfologias e estruturas na morfologia dos respectivos óxidos, obtidos por calcinação destes sais, a saber: (1) $[\text{LnCit}.x\text{H}_2\text{O}]$; $\text{LnO}_x(1)$ e (2) $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3.2\text{H}_2\text{O}]$; $\text{LnO}_x(2)$. Os óxidos obtidos por combustão interna foram sintetizados e caracterizados apenas para comparação no teste de ozonização do fenol e foram denominados LnO_x (3)

Os diferentes citratos de lantanídeos mostraram perfis distintos de decomposição térmica em atmosfera de ar. Estruturalmente o citrato tipo (1) é amorfo. O óxido tipo (2) é cristalino com hábito cristalino fibroso.

O hábito cristalino dos sais tipo 2 e o formato das partículas dos precursores tipo 1 atuaram como molde na formação da morfologia dos respectivos óxidos. Assim, óxidos do tipo 2 possuem morfologia fibrosa enquanto os óxidos dos tipo 1 possuem morfologia irregular.

Outros dois fatores importantes foram: a temperatura alcançada e a quantidade de gases gerados durante a calcinação dos precursores. Enquanto a quantidade de gases afasta as partículas de óxidos, aumentando a área superficial, as temperaturas alcançadas durante a calcinação influenciam de maneira diretamente proporcional no tamanho de cristalito dos óxidos obtidos.

Os testes catalíticos da ozonização do fenol com a utilização os três tipos morfológicos de CeO_2 também foram entendidos como função dos precursores. Como mostrado no capítulo 4, a correlação das atividades dos três catalisadores admitiram que os óxidos utilizados possuíam quantidades diferentes de Ce^{3+} na superfície. Tal fato é consequência da quantidade de matéria orgânica a ser queimada na combustão. Essa quantidade compete com os íons Ce^{3+} pelo oxigênio envolvido na queima e na formação do óxido. Assim, quanto maior a carga orgânica maior a quantidade de Ce^{3+} na superfície.

Concordantemente, as atividades catalíticas dos três óxidos, normalizadas para uma unidade de área superficial, variam de maneira

diretamente proporcional às quantidades de Ce^{3+} na superfície. Isso permitiu a correlação das atividades catalíticas dos óxidos de cério à quantidade de matéria orgânica a ser queimada nos precursores.

2. Perspectivas

2.1 Investigação de Aspectos Morfológicos

A investigação das diferentes morfologias dos óxidos de lantanídeos em função dos tipos de citratos utilizados é um assunto interessante. A continuação natural deste trabalho seria a investigação de outros carboxilatos de lantanídeos.

O trabalho fornece também subsídios para investigação do efeito de carboxilatos no crescimento anisotrópico de cristais de óxidos por precipitação controlada de sais de lantanídeos, em sistemas sol-gel. Segundo a literatura, principalmente em sínteses do tipo “Bottom – up” a presença de agentes precipitantes em concentrações abaixo do produto de solubilidade do respectivo sal, no meio de síntese, inibe o crescimento de algumas direções cristalográficas da partícula.

2.2 Investigação de Aspectos Catalíticos (Ozonização)

Com relação à atividade do óxido de cério em reações redox, poder-se-ia investigar de maneira mais incisiva a correlação da quantidade de carbono no precursor com a atividade em reações de ozonólise.

Há a possibilidade de explorar, principalmente, a influência de diferentes gases redutores tais como CO e H_2 nas propriedades catalíticas de CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_6O_{11} e das misturas destes óxidos para reações redox.

3. Curriculum Vitae

Mauro Francisco Pinheiro da Silva

Professor e Pesquisador

mfps@usp.br / mfps@iq.usp.br

Tel: 3535-0782 / 3731-6268
(residenciais)

Instituto de Química da
Universidade de São Paulo (IQ-
USP),

bloco 12 superior, sala 1253

Tel: 3091-3877

Formação

Graduação:

Bacharel em Química: IQSC-USP, Universidade de São Paulo.

Pós-Graduação:

Mestre em Ciências, Química Inorgânica: IQ-USP, Universidade de São Paulo.

Situação atual:

Doutorando em Ciências, Química: IQ-USP, Universidade de São Paulo.

Áreas de Atuação

Químicas:

Pesquisador:

Química inorgânica

Química do estado sólido

Química de materiais

Catalisadores

Linha de Pesquisa Atual:

Síntese, caracterização e aplicações tecnológicas de Grafenos

Professor de Química:

Analítica e Laboratório

Bioquímica

Química Geral e Laboratório

Inorgânica e Laboratório

Experiência Profissional:**1995-1996****Professor de Química, Física e Matemática.**

Colégio Objetivo (São Carlos)

Curso Pré -vestibular Centro Acadêmico Armando Sales de
Oliveira (CAASO-USP - São Carlos)

Professor de Química: Orgânica, Geral e Físico Química

1999-2004**Monitoria em Química Inorgânica**

Universidade de São Paulo, Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental.

Monitoria Química Analítica

Universidade de São Paulo, Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental.

Professor de Química, Física e Matemática.

Rede Estadual de Ensino, (São Paulo).

2006 – Atual

Faculdades Oswaldo Cruz

Professor ano 2008

Físico-Química para o curso de Farmácia

Professor 2006 - atual

Química Geral e Inorgânica Experimental para Farmacêuticos.

4. Trabalhos publicados

A seguir são apresentadas as cópias dos artigos publicados com base na presente tese de doutoramento.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND THERMAL ANALYSIS OF 1:1 AND 2:3 LANTHANIDE(III) CITRATES

M. F. P. da Silva, J. R. Matos and P. C. Isolani*

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, São Paulo, SP 05513-970, Brazil

The synthesis and characterization of lanthanide(III) citrates with stoichiometries 1:1 and 2:3; $[\text{LnL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{Ln}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, $\text{Ln}=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm and Eu}$ are reported. L stands for $(\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5)^{3-}$ and LH for $(\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_6)^{2-}$. Infrared absorption spectra of both series evidence coordination of carboxylate groups through symmetric bridges or chelation. X-ray powder patterns show the amorphous character of $[\text{LnL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$. The compounds $[\text{Ln}_2\text{LH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ are crystalline and isomorphous. Emission spectra of Eu compounds suggest C_{2v} symmetry for the coordination polyhedron of $[\text{LnL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ and C_{4v} for $[\text{Ln}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Thermal analyses (TG-DTG-DTA) were carried out for both series. The thermal analysis patterns of the two series are quite different and both fit in a 4-step model of thermal decomposition, with lanthanide oxides as final products.

Keywords: characterization, crystalline citrate, emission spectra, lanthanide citrate, thermal analysis

Introduction

The first reports on lanthanide citrate chemistry are lanthanides separations [1–8]. Until now lanthanides separations remain still an active field [9]. Nemukhin's studies of the stability of rare lanthanides citrates in aqueous solution started the studies on coordination chemistry of these salts [10]. Yamakawa published the determinations of citrate and hydrogen citrate constants in ion exchange systems [11]. Saratov published the first report on thermal analysis of solid lanthanides complexes and X-ray diffraction patterns of thermal analysis products [12]. Brittain and Spaulding reported energy transfer between Eu^{3+} and Tb^{3+} citrate complexes as probes for evaluating polynuclear species formation [13]. Kakihana and Popa reported the identification of $[\text{Pr}_2(\text{III})\text{O}(\text{CO}_3)_2]$ as a main intermediate in a thermal study of praseodymium citrate [14]. Nowadays the amorphous lanthanide citrate method is extensively used to synthesize highly pure multicomponent oxides [15, 16]. In the last decade, there has been a tremendous interest in the synthesis of modulated organic-metal frameworks (MOF), because these structures yield new potential materials [17–19]. Indeed, a variety of organic molecules, including bi-, tri- and tetradentate ligands have been used for the construction of many interesting structures [20–24], bringing lanthanide citrates to the focus of materials research [25–28].

In this work, the synthesis and characterization by elemental analysis (CH), infrared absorption spectra (FTIR), X-ray powder patterns (XRD), emission spec-

troscopy and thermal analysis (TG/DTG/DTA) of the two series of lanthanides(III) citrates with distinct stoichiometry are reported, 1:1, $[\text{LnL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ and 2:3, $[\text{Ln}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, where $\text{L}=(\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5)^{3-}$, $\text{LH}=(\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_6)^{2-}$ and $\text{Ln}=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm and Eu}$. The last series has not been reported in the literature to date.

Experimental

Lanthanide hydroxycarbonates were prepared reacting lanthanide oxide, (Aldrich), with hydrochloric acid (Merck) followed by precipitation, using urea (Merck).

Synthesis of $[\text{Ln}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$: 1 g of $[\text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3]$ were dissolved in 50 mL of 1.2 mol L^{-1} citric acid (Merck) solutions at 373 K. After 30 min, the suspensions were centrifuged. The precipitates were washed with distilled water and centrifuged three times. The solids were dried at 373 K and kept in a desiccator with anhydrous calcium chloride.

Synthesis of $[\text{LnL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$: 1 g of $[\text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3]$ were added to 200 mL of 0.2 mol L^{-1} citric acid at 373 K. After homogenization, 600 mL of ethanol (Merck) were added, yielding colloidal precipitates, which were centrifuged. The precipitates were redispersed in ethanol, centrifuged three times and dried at 373 K. The solids were kept in a desiccator with anhydrous calcium chloride.

Elemental analyses were carried out in a Perkin Elmer model 240 microanalyzer (CHN). Ln(III) contents were calculated from thermal analysis data. FTIR spectra were recorded in KBr pellets on a

* Author for correspondence: pcisolan@iq.usp.br

Bomem model 100 spectrophotometer. X-ray powder patterns were recorded on a Rigaku Miniflex diffractometer, using $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ radiation and a Ni filter. Thermogravimetric measurements were carried out in a TG/DTA Shimadzu model DTG-60/DTG-60A thermal analyzer. Typically, 10 mg of a sample were placed in a platinum crucible and 10 mg of ignited alumina used as reference with heating rate of 10 K min^{-1} in the temperature range of 398 to 1473 K, in 50 L min^{-1} of atmospheric air flow. Emission and excitation spectra of $[\text{Eu}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{EuL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ were recorded on a SPEX Model 1934 D spectrofluorimeter at 77 K.

Results and discussion

The synthesized salts are not soluble in any solvents tested. Elemental analyses data are shown in Table 1. These data suggest the general formulae $[\text{Ln}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{LnL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ as representative of the two salts series, respectively. The salts $[\text{LnL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ show variable crystallization water amounts for minimal formula along the series. This fact agrees with their amorphous nature [12]. $[\text{Ln}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ salts are crystalline. Therefore, the crystalline energy controls the crystallization water amount. Following the lanthanides series, beyond $[\text{Eu}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, these salts could not be obtained, probably due to steric factors which increase with lanthanide ionic radii contraction. Attempts of hydrothermal syntheses of salts beyond europium yield already reported compounds: $[\text{LnL} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ [28, 29]. The fact that $[\text{Y}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ could not be obtained agrees with the above hypothesis.

X-ray patterns of $[\text{Ln}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ salts show the isomorphous and crystalline nature of this series. $[\text{LnL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ are amorphous.

Infrared absorption spectra of all synthesized salts were recorded. Figure 1 shows spectra of $[\text{CeL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{Ce}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ as typical examples of these two series. $[\text{Ln}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ salts ex-

Fig. 1 FTIR spectra of $[\text{Ce}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{CeL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ in KBr pellets

hibit relatively narrow peaks; $[\text{LnL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ salts exhibit broad peaks, reflecting their amorphous character; due to the lack of crystalline restrictions on bond orientation, broad absorption bands appear in infrared spectra [31]. Table 2 reports carboxyl and carboxylate frequencies. Table 3 reports infrared selected frequencies for $[\text{Ln}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, since this series has not been previously characterized.

IR spectra of $[\text{Ln}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ show the presence of a protonated carboxyl group (ν_{COOH} at 1728 cm^{-1}), four peaks due to an asymmetric stretching ($\nu_{\text{COO-M}}$) in the region 1380 to 1460 cm^{-1} and three peaks due to symmetric stretching ($\nu_{\text{COO-M}}$) in the region 1563 to 1624 cm^{-1} . Differences between the values of frequencies of asymmetric and symmetric stretchings: $\Delta = [\nu_{(\text{COO}^-)_{\text{asym}}} - \nu_{(\text{COO}^-)_{\text{sym}}}]$, of coordinated carboxylate groups can suggest how the carboxylate groups are coordinated. For $[\text{Ln}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, these values are 164 cm^{-1} and for $\text{LnL} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 150 cm^{-1} . Since these values are

Table 1 Elemental analyses results for lanthanide citrates

RE	[Ln ₂ (LH) ₃ ·2H ₂ O]				[LnL·xH ₂ O]				
	carbon/%		hydrogen/%		carbon/%		hydrogen/%		H ₂ O
	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	x
La	24.5	24.3	2.5	2.4	20.8	21.2	2.0	2.6	0.6
Ce	24.4	24.5	2.5	2.5	20.7	21.1	2.0	2.5	0.6
Pr	24.3	24.4	2.3	2.4	20.2	20.2	2.4	2.5	1.5
Nd	24.1	24.3	2.4	2.6	20.5	20.3	2.0	2.6	1.0
Sm	23.8	23.9	2.4	2.4	20.2	20.3	1.7	2.0	0.8
Eu	23.7	22.2	2.4	2.3	20.0	20.2	1.9	2.4	0.8

Table 2 Carboxylate and carboxyl frequencies for $[\text{Ln}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{LnL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ salts (cm^{-1})

Compound	$\nu_{(\text{COO}^-)_{\text{sym}}}$	$\nu_{(\text{COO}^-)_{\text{asym}}}$	$\nu_{(\text{COOH})_{\text{asym}}}$
$[\text{La}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	(1388 – 1410 – 1441 – 1460) s	(1624 – 1590 – 1563) s	1728 s
$[\text{Ce}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	(1388 – 1402 – 1417 – 1441) s	(1629 – 1595 – 1569) s	1728 s
$[\text{Pr}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	(1391 – 1404 – 1435 – 1460) s	(1628 – 1596 – 1571) s	1728 s
$[\text{Nd}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	(1389 – 1403 – 1437 – 1455) s	(1625 – 1597 – 1569) s	1728 s
$[\text{Sm}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	(1390 – 1402 – 1427 – 1450) s	(1628 – 1595 – 1567) s	1728 s
$[\text{Eu}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	(1390 – 1404 – 1430 – 1452) s	(1627 – 1596 – 1566) s	1728 s
$[\text{LaL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$	1439 s	1590 s	
$[\text{CeL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$	1438 s	1592 s	
$[\text{PrL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$	1440 s	1590 s	
$[\text{NdL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$	1437 s	1592 s	
$[\text{SmL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$	1439 s	1591 s	
$[\text{EuL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$	1439 s	1591 s	

Table 3 Selected frequencies from $[\text{Ln}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (cm^{-1})

Compound	$\nu_{(\text{OH})\text{H}_2\text{O}}$	OH_{coord}	$\text{H}_2\text{O}_{\text{coord}}$	$\nu(\text{CH}_2), \nu(\text{CH}_2), \nu(\text{CH}_2)$
$[\text{La}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	3196 m	3450 m	3415 m	(1295 – 1282 – 1296) w
$[\text{Ce}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	3196 m	3450 m	3415 m	(1264 – 1283 – 1296) w
$[\text{Pr}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	3196 m	3450 m	3415 m	(1265 – 1284 – 1295) w
$[\text{Nd}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	3196 m	3450 m	3415 m	(1264 – 1285 – 1296) w
$[\text{Sm}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	3196 m	3450 m	3415 m	(1265 – 1284 – 1296) w
$[\text{Eu}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	3196 m	3450 m	3415 m	(1265 – 1284 – 1295) w

Table 4 Assignments of $[\text{EuL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{Eu}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ emission spectra bands

	Transitions				
	$^7\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{D}_0$	$^7\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{D}_1$	$^7\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{D}_2$	$^7\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{D}_3$	$^7\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{D}_4$
$[\text{EuL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$	1 peak	3 peaks	3 peaks		5 peaks
Species	A ₁	A ₂ , B ₁ , B ₂	A ₁ , B ₁ , B ₁		3A ₁ , 2A ₂ , B ₁ , B ₁
wavelengths/nm	581	593, 594, 596	616, 617, 619		690, 691, 696, 698, 701
$[\text{Eu}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	1 peak	3 peaks	5 peaks		5 Peaks
Species	A ₁	1E, 1A ₂	1A ₁ , 2E		2E, 2A ₁
wavelengths/nm	582	593, 595, 596	616, 617, 618, 620, 621		690, 692, 697, 699, 701

significantly smaller than the values for ionic sodium citrate (180 cm^{-1}), this suggests that these carboxylate groups are coordinated either as symmetrical bridges or chelated [28, 30–32].

Spectra of $[\text{Ln}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ show $\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CH}_2)$ respectively at 1295, 1282, 1296 cm^{-1} , coordinated OH stretching frequencies in the region of 3450 cm^{-1} , coordinated water at 3415 cm^{-1} and hydration water at 3196 cm^{-1} , as can be seen in Table 3 [28–31].

Eu(III) salts are strongly luminescent. Their emission spectra are shown in Fig. 2. Table 4 reports the observed peaks in the emission spectra and their assignments. The presence of a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ band indi-

cates C_n , C_{nv} or C_s as possible symmetries for the coordination polyhedron [33]. The relative $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ intensity is larger than $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, indicating that only symmetries without inversion centres can take place [33]. Taking into account that the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ band is split into three components (one A₂ and one E species) and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ band is split into three components in $[\text{EuL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ (one A and two B) and is split in five peaks for $[\text{Eu}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (2E and 1A), the symmetry C_{2v} is proposed for $[\text{EuL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ and C_{4v} for $[\text{Eu}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ [33–36]. Excitation spectra present a broad band with superimposed europium narrow absorption peaks, for both salts. The broad band is due to ligand (citrate anion) absorption.

Fig. 2 Emission spectra of $[\text{EuL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{Eu}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, at 77 K, $\lambda_{\text{exc}}=394$ nm

Thermal decomposition patterns of the two citrate series were investigated by TG, DTG and DTA, in the conditions indicated in the experimental chapter for both $[\text{LnL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{Ln}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. These curves present four distinct steps, with the exception of cerium, as discussed below. Figure 3 shows TG, DTA, DTG of 1:1 and 2:3 europium citrates as examples.

$[\text{LnL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$

In the first step (Fig. 3a) it can be observed one endothermic mass loss at around 298 K, attributed to adsorbed water elimination. In the second step, at about 493 K, there is another endothermic mass loss attributed to both crystallization water evolution and citrate dehydration. The water amounts were variable depending on each lanthanide [12]. The products were suggested to be lanthanide itaconates and itaconate anhydride. In a third step, two strong exothermic peaks were attributed to oxidation of itaconate anhydrides and itaconates to lanthanide carbonates [28, 37].

The fourth step is the decomposition of lanthanide carbonates. This decomposition can proceed by five different thermal reactions with the same intermediate, oxycarbonate, and lanthanide oxides as final products, as shown in Fig. 4 [37–41]. Ln_2CO_3 and $\text{Ln}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ were identified by IR spectroscopy and mass losses.

$[\text{Ln}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

This series has a somewhat different decomposition pattern (Fig. 3b). In step one, at around 393 K, one endothermic process and the mass loss evidence elimination of two water molecules per minimal formula. Step two shows two convoluted mass losses. They are one endothermic and one exothermic process, respectively. DTG shows two convoluted peaks and DTA shows a very broad and asymmetric endothermic resulting band. The products were suggested to be

Fig. 3 TG, DTG and DTA curves of a – $[\text{EuL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ and b – $[\text{Eu}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

Fig. 4 Thermal decomposition scheme of lanthanide(III) carbonates [Apud 38]

Table 5 Results of TG analysis for [LnL·xH₂O]

	Steps	I	II	III	IV	total	Ln/%	L/%	H ₂ O/%	Obs. stoichiometry/%		
							exp.	exp.	exp.	Ln ³⁺	L	H ₂ O
La	Temp./K	373	493	571	813	–	33.8	45.0	21.8	1.0	1.0	5.1
	Calc./%	10.0	20.0	18.0	14.7	61						
	Exper./%	10.0	19.5	18.4	13.8	61.7						
Ce	Temp./K	373	505				38.7	52.2	8.9	1.0	1.0	1.8
	Calc./%	9.1	52.4			61.5						
	Exper./%	9.4	54.2			63.6						
Pr	Temp./K	373	480	610	–		36.9	49.5	13.6	1.0 :	1.0:	2.8
	Calc./%	8.6	19.6	36.5	–	64.7						
	Exper./%	8.6	19.3	33.4	–	61.3						
Nd	Temp./K	371	482	608	784		38.9	50.9	10.2	1.0	1.0	2.1
	Calc./%	7.09	13.8	20.7	15.9	57.5						
	Exper./%	7.09	13.2	21.2	16.4	57.9						
Sm	Temp./K	373	499	617	803		39.0	49.0	11.9	1.0	1.0	2.5
	Calc./%	8.92	13.4	19.6	15.9	57.8						
	Exper./%	8.92	13.2	20.0	14.8	56.9						
Eu	Temp./K	373	493	617	808		39.8	49.7	10.4	1.0	1.0	2.2
	Calc./%	10.0	12.0	19.5	15.9	53.6						
	Exper./%	10.0	12.1	19.5	14.3	55.9						

Table 6 Results of TG analysis for [Ln₂(LH)₃·2H₂O]

	Steps	I	II	III	IV	total	Obs. stoichiometry/%		
							Ln	LH	H ₂ O
La	Temp./K	392	559	633					
	Calc./%	4.1	22.81	37.7		62.8	32.7	64.4	3.9
	Exper./%	4.5	21.2	36.5		62.2			
Ce	Temp./K	395	511						
	Calc./%	3.0	59.3			61.0	32.8	64.1	3.8
	Exper./%	3.9	60.8			63.4			
Pr	Temp./K	397	546	610	787				
	Calc./%	4.0	22.3	30.0	5.1	62.7	32.1	62.8	5.0
	Exper./%	4.3	22.2	31.0	5.7	63.3			
Nd	Temp./K	400	550	608	784				
	Calc./%	4.0	22.1	29.3	5.1	62.1	32.4	63.5	3.6
	Exper./%	3.9	22.6	30.1	4.0	61.6			
Sm	Temp./K	386	459	650	836				
	Calc./%	4.0	22.2	28.7	5.2	61.1	33.2	62.2	4.5
	Exper./%	4.8	24.6	27.5	4.9	61.8			
Eu	Temp./K	383	462	571	814				
	Calc./%	4.0	21.8	27.3	5.0	61.1	33.4	62.0	4.5
	Exper./%	5.5	22.7	28.4	62.3				

lanthanide itaconates. Step three shows two mass losses, both exothermic, attributed to the sequential formation of lanthanide oxalate and oxycarbonate. FTIR spectra could identify only the oxycarbonate, due mainly to technical limitations [41, 42].

The fourth step is decomposition of oxycarbonates. They decompose in a very broad and slightly exothermic process yielding lanthanides oxides as final products, as follows: La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 and Eu_2O_3 . These same final products are observed for $[\text{LnL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$.

Tables 5 and 6 present all data relevant to thermal analysis of $[\text{LnL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{Ln}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, respectively.

Cerium compounds

Cerium compounds behave rather differently with respect to other salts. They loose water at around 393 K; and at ca. 503 K they decompose totally to cerium oxide, CeO_2 , in only one step, as shown in Tables 5 and 6. This is due to the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ variable oxidation state, which makes cerium compounds good catalysts for organic compounds combustion [43, 44].

On the other hand, $[\text{PrL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{La}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ can fit the four-step decomposition scheme, but steps 3 and 4 are convoluted.

The final products are always lanthanide oxides, as mentioned above. They were characterized by X-ray powder diffraction patterns, presenting the usual crystalline habits. The morphology of the oxides generated from $[\text{LnL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ are strikingly different from the oxides generated from $[\text{Ln}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. We have evidences that point out the influence of the precursor morphology in the final products properties. This study is currently under way in our laboratory.

Conclusions

Two series of lanthanide citrate salts were synthesized and characterized. Their thermal decomposition processes are different and both can fit four-step decomposition patterns. Cerium citrates decompose in only one step and at lower temperature with respect to the other lanthanide citrates. In all cases the final products are lanthanide oxides, with morphologies related to the respective precursor salts.

Acknowledgements

MFPS thanks CAPES (Brazil) for a doctoral fellowship. We thank Prof. Dr. Hermi F. Brito (IQ – USP) for the recording of emission spectra, Marilda M. G. R. Vianna (EP-USP) for thermal analysis equipment utilization and Tereza S. Martins (IF-USP) for recording X-ray diffraction patterns.

References

- 1 F. H. Spedding, A. F. Voigt, E. M. Gladrow, N. R. Sleight, J. E. Powell, J. M. Wright, T. A. Butler and P. Figard, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2786.
- 2 F. H. Spedding, E. I. Fulmer, T. A. Butler, E. M. Gladrow, M. Gobush, P. E. Porter, J. E. Powell and J. M. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2812.
- 3 F. H. Spedding, E. I. Fulmer, J. E. Powell and T. A. Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 2354.
- 4 F. H. Spedding, E. I. Fulmer, J. E. Powell, T. A. Butler and I. S. Yaffe, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 4840.
- 5 J. A. Marinsky and J. X. Khym, Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge, TN, National Nuclear Energy Series, Manhattan Project Technical Section, Division 4: Plutonium Project (1951), 9 (Radiochem. Studies: The Fission Products, Book 3), 1747.
- 6 E. I. Onstott, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 4451.
- 7 D. B. James, J. E. Powell and H. Spedding, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 19 (1961) 133.
- 8 N. A. Skorik, V. V. Serebrennikov and T. Tomskogo, *Gos. Univ. Ser. Khim.*, 157 (1963) 307.
- 9 Y. L. Juncal, T. Z. Zili and D. Shiming, *H. Kexue*, 26 (2005) 169.
- 10 V. I. Spitsyn, L. I. Martynenko, Z. M. Rivina, K. N. Rivin, N. A. Dobrynina and A. V. Nemukhin, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 179 (1968) 1348.
- 11 A. Ohyoshi, E. Ohyoshi, H. Ono and S. Yamakawa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34 (1972) 1955.
- 12 V. Khraov, V. G. Egorova and A. Bolshakov, *F. Mat. Fiz. Khim.*, 7 (1973) 174.
- 13 L. Spaulding and H. G. Brittain, *J. Lum.*, 28 (1983) 385.
- 14 M. Popa and M. Kakihana, *J. Therm. Anal. Cal.*, 65 (2001) 281.
- 15 M. P. Pechini, U.S. Pat. No. 3, 231, 328, (1966).
- 16 R. S. M. Silva, C. L. O. Miranda, M. R. C. Santos, S. J. G. Lima, L. E. B. Soledade, E. Longo, C. A. Paskocimas, A. G. Souza and I. M. G. Santos, *J. Therm. Anal. Cal.*, 87 (2007) 753.
- 17 M. E. Davis, *Nature*, 417 (2002) 813.
- 18 E. Tsuchida and K. Oyaizu, *Coord. Chem. Rev.*, 237 (2003) 213.
- 19 C. Skovic, B. Colette, K. Euan, W. E. Streib, K. Folting, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson and G. J. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 3725.
- 20 M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, O'Keeffe and M. O. M. Yaghi, *Science*, 295 (2002) 469.
- 21 C. R. Finn and J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, 40 (2001) 2466.
- 22 S. Feng and R. Xu, *Acc. Chem. Res.*, 34 (2001) 239.
- 23 L. Pan, N. Zheng, Y. Wu, S. Han, R. Yang, X. Huang and J. Li, *Inorg. Chem.*, 40 (2001) 828.
- 24 S. Neogi and K. Bharadwaj, *Polyhedron*, 25 (2006) 1491.
- 25 C. W. Yount, D. M. Loveless and S. L. Craig, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 14488.
- 26 R. Baggio and M. Perec, *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 6965.
- 27 W. C. Yount, D. M. Loveless and S. L. Craig, *Inorg. Chem.*, 127 (2005) 14489.
- 28 G. Vanhoylanda, J. Pagnaera, J. D'Haenb, S. Mullensa and S. J. Mullensa, *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 166.
- 29 R. Baggio and M. Perec, *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 6965.
- 30 R. Baggio, R. Calvo, M. T. Garland, O. Pena, M. Perec and A. Rizzi, *Inorg. Chem.*, 44 (2005) 8979.

- 31 M. Wu, W. Li, M. Zhang and K. Tao, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 23 (2007) 1311.
- 32 G. B. Deacon and R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 33 (1980) 227.
- 33 P. Porcher and P. Caro, *Semin. Chim. d'État Solide*, 5 (1972) 141.
- 34 J. H. Forsberg, *Coord. Chem. Rev.*, 10 (1973) 195.
- 35 J. C. G. Bünzli and G. R. Choppin, *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*, Elsevier, Amsterdam 1989, p. 219.
- 36 M. F. P. da Silva, J. Zukerman-Schpector, G. Vicentini and P. C. Isolani, *Inorg. Chim. Acta*, 358 (2005) 796.
- 37 D. Hennings and W. Mayr, *J. Solid State Chem.*, 26 (1978) 329.
- 38 G. A. M. Hussein, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 37 (1996) 111.
- 39 A. F. Clitford and P. A. Faeth, *Rare Earth Research II*, Gordon and Breach, New York 1963, p. 36.
- 40 R. L. N. Etry, S. R. Yoganarasimhan, P. L. Mehrotra and C. N. R. Rao, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2 (1966) 1165.
- 41 L. M. D'Assunção, I., Giolito and M. Ionashiro, *Thermochim. Acta*, 137 (1989) 319.
- 42 C. Joseph, G. Varghese and M. A. Ittyachen, *J. Thermal Anal.*, 52 (1998) 517.
- 43 N. Imanaka, T. Masui, Y. Mayama and K. Koyabu, *J. Solid State Chem.*, (2005) 3601.
- 44 K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee and J. A. Moulijna, *Appl. Catal. B*, 75 (2007) 189.

Received: December 3, 2007

Accepted: February 4, 2008

OnlineFirst: June 25, 2008

DOI: 10.1007/s10973-007-8906-x

The role of citrate precursors on the morphology of lanthanide oxides obtained by thermal decomposition

Mauro Francisco Pinheiro da Silva ·
Flávio Machado de Souza Carvalho ·
Tereza da Silva Martins · Márcia Carvalho de Abreu Fantini ·
Paulo Celso Isolani

Received: 26 February 2009 / Accepted: 22 July 2009 / Published online: 28 August 2009
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2009

Abstract Two series of lanthanide oxides with different morphologies were synthesized through calcinations of two types of citrate polymeric precursors. These oxides were characterized by XRD patterns, SEM electronic microscopy, and N₂ adsorption isotherms. SEM microscopy analysis showed that the calcination of crystalline fibrous precursors [Ln₂(LH)₃·2H₂O] (L = citrate) originated fibrous shaped particles. On the other hand, the calcination of irregular shaped particles of precursors [LnL_xH₂O] originated irregular shaped particles of oxide, pointing out a morphological template effect of precursors on the formation of the respective oxides.

Keywords Lanthanide oxides · Oxide morphologies · Polymeric precursors · SEM analysis

Introduction

Materials designing on a nanometer scale remain still a challenge on chemistry and materials science [1–4]. The increasing necessity for nanostructured materials is a consequence of the demand for smaller and more efficient device building [5] among other high technology applications [6, 7] and academic investigations [8, 9].

On this way, lanthanide oxides-based and doped nanoparticles represent an interesting investigation field. On optical displays, for instance, europium oxide is utilized on visible light phosphors [10], catalysts and supports for noble metal catalysts [11]. Lanthanum oxide finds applications on solid oxide fuel cells [12]. CeO₂ is utilized as on three-way catalysts as oxygen storage for automotive pollution abatements [13].

Lanthanide oxides can be synthesized in several ways such as: sol–gel [14], hydrothermal [15], carbonate [16], templates [17], spray pyrolysis [18], homogeneous precipitation [19], alumina template [20] thermal treatment of polymeric precursors [21, 22], Pechini's method [23], reverse micellar system [24], and solvothermal methods [25]. Among them, the polymeric precursor method is very attractive, since it consists of a moderate temperature calcination of lanthanide organic polyacid salts, yielding high purity oxides. Besides its low cost, this method can be applied on large scale preparations due to its simplicity.

Recently, synthetic methods for achieving oxides with specific morphologies have been reported [26, 27] and consequently these oxide-based materials with characterized morphologies have been exploited as catalysts [28], phosphors [29], electrochemical electrode coatings [30], and thermoelectric applications [31].

Despite the amount of work on this subject, correlations between molecular properties of a solid precursor and

M. F. P. da Silva · P. C. Isolani (✉)
Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077,
Sao Paulo, SP 05513-970, Brazil
e-mail: pcisolani@iq.usp.br

T. da Silva Martins
Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade
Federal de São Paulo, Sao Paulo, SP, Brazil

F. M. de Souza Carvalho
Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Sao Paulo,
SP, Brazil

M. C. de Abreu Fantini
Departamento de Física Aplicada, Instituto de Física,
Universidade de São Paulo, Sao Paulo, SP, Brazil

oxide morphology are still an open field of investigation. Few studies point out its importance [32–34].

This study shows a correlation between the characteristics of two citrate precursors (crystalline and amorphous) and the morphology of lanthanide oxides obtained by calcination.

Experimental

Syntheses

Lanthanide citrates $[\text{LnL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{Ln}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, $\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}$ and $\text{LH} = (\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)^{2-}$ were synthesized following procedures already published [32]. These salts were named, respectively, precursor type 1 and 2. Calcination of the two precursors yielded, respectively, oxides type 1 and 2. These syntheses were carried out by heating ca. 1 g of precursor's type 1 and 2 simultaneously in a furnace, EDG mod. 3 P-S, under 50 mL min^{-1} air flux using a heating program of $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ up to $100 \text{ }^\circ\text{C}$ above the temperature of the last decomposition event determined by TG/DTG/DTA analyses [32], considering the respective phase diagrams for oxides formation [37, 38] (Table 1). All samples were kept at that temperature for 1 hour and left to cool down to room temperature in a desiccator, under anhydrous CaCl_2 .

Characterizations

Precursor characterizations were reported previously [32]. Lanthanide oxides were characterized by X-ray diffraction patterns (XRD), BET multipoint surface analysis and scanning electron microscopy (SEM). XRD patterns of precursors were collected in $\theta/2\theta$ geometry between 10° and 90° ; counting times were 2 s per point for a step size of $0.05^\circ - 2\theta$, using $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.1518 \text{ nm}$) monochromatic radiation, operating at $I = 20 \text{ mA}$, $V = 40 \text{ kV}$. The Y_2O_3 standard was prepared by heating 99.99% purity Y_2O_3 (Aldrich) up to $1,200 \text{ }^\circ\text{C}$. That temperature was maintained

during 72 h, followed by slow cooling to room temperature for 36 h prior to the analyses. The XRD pattern of Y_2O_3 was collected in a $\theta/2\theta$ geometry between 5° and 120° , counting time 5 s per point, for a step size of $0.02^\circ - 2\theta$. Calculations of oxide crystallite size from XRD patterns were performed through a Rietveld GSAS refining program [33–35]. Raman spectra of CeO_2 samples were recorded on a Renishaw mod. 3000 imaging system coupled to a He–Ne laser (Spectra Physics mod. 127, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$) equipped with an Olympus metallurgical microscope and a CCD detector. Crystallite size calculations through Raman spectroscopy were carried out by the phonon confinement model approach [36]. SEM images were recorded on a JEOL Field Emission Scanning Electron Microscope, JSM 7401F using a LEI detector. Oxide samples were previously recovered with 3 nm Au on an Edwards Scancoat operating at 15 mA and 1.5 kV. Surface area measurements were carried out on a Quantachrome analyzer NOVA 1200 e. Prior to surface area measurements, oxide samples were degassed at $300 \text{ }^\circ\text{C}$ under vacuum during 3 h. Surface areas were measured by N_2 adsorption at 77 K.

Results

Oxide series types 1 and 2 were prepared by calcining precursors type 1, $[\text{LnL} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, and type 2, $[\text{Ln}_2(\text{LH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. XRD patterns of these oxides are shown in Fig. 1. Analysis of these patterns showed that, except for neodymium oxides, all products were composed by only one crystallographic phase.

La_2O_3 obtained from both precursor types were identified as hexagonal A phase with P-3m1 space group (PDF#05-0602). CeO_2 and Pr_6O_{11} showed a cubic fluorite structure with Fm3m space group, respectively (PDF#34-0394), and (PDF#42-1121). Sm_2O_3 and Eu_2O_3 showed sesquioxide cubic C phases with IA3 space group, respectively (PDF#42-1461), and (PDF#43-1008). Nd_2O_3 obtained from both precursors showed different proportions of two phases: a sesquioxide P-3m1 hexagonal A phase (PDF#41-1089) and a sesquioxide IA3 cubic C phase (PDF#21-0579).

The phase diagram of lanthanide oxides has been determined by Tranverse [37, 38]. According to that the temperature used in La_2O_3 synthesis allows only the A phase stabilization. Both Nd_2O_3 types presented two phases (hexagonal A phase and cubic C phase). Rietveld XRD phase quantification analysis of both types show that type 1 is composed by approximately 59% of cubic phase and 41% of hexagonal phase. On the other hand, Nd_2O_3 type 2 is composed by 64% of hexagonal phase and 36% of cubic phase. Considering that the oxide with larger surface area

Table 1 Temperatures used for the synthesis of each pair of lanthanide oxides

Oxide	Temperature/ $^\circ\text{C}$
La_2O_3	900
CeO_2	600
Pr_6O_{11}	800
Nd_2O_3	750
Sm_2O_3	900
Eu_2O_3	900

Fig. 1 XRD patterns of all synthesized oxides and line identifications **Table 2** Crystallographic, structural data, and surface areas of Lanthanide oxides

	Oxide Type	Space Group	Cell Type	Structure Type	Crystallite Size/nm	BET/m ² g ⁻¹
La ₂ O ₃	1	P3m1	h	Sesq. A	>100	8
	2	P3m1	h	Sesq. A	>100	5
CeO ₂	1	Fm3m	c	Fluorite	20	37
	2	Fm3m	c	Fluorite	21	19
Pr ₆ O ₁₁	1	Fm3m	c	Fluorite	35	24
	2	Fm3m	c	Fluorite	43	10
Nd ₂ O ₃	1	IA3	c	Sesq. C	36	19
		P3m1	h	Sesq. A	35	
	2	IA3	c	Sesq. C	>100	8
		P3m1	h	Sesq. A	68	
		IA3	c	Sesq. C	68	36
Sm ₂ O ₃	1	IA3	c	Sesq. C	68	36
	2	IA3	c	Sesq. C	66	8
Eu ₂ O ₃	1	IA3	c	Sesq. C	40	25
	2	IA3	c	Sesq. C	61	8

has the larger cooling rate, the difference in the compositions of two type of neodymium oxides were attributed to different cooling rates as a consequence of their different surface areas. The temperatures utilized for Sm₂O₃ and Eu₂O₃ syntheses are high enough for the formation of cubic C phase only. In the synthesis of CeO₂ and Pr₆O₁₁, the low oxidation potentials of Ce³⁺ and Pr³⁺ (3+ to 4+) made them to form cubic fluorite phases. Additionally, Rietveld XRD analysis of neodymium oxides type 2 showed also a preferential orientation along the (001) Miller direction of the hexagonal phase. Selected crystallographic data and results of average crystallite size calculations of all synthesized oxides are shown in Table 2.

Raman spectra of CeO₂ are shown in Fig. 2. One can observe the first order Raman active mode of CeO₂ at ~465 cm⁻¹ attributed to the triply degenerated symmetrical stretching vibration of the CeO₈ vibrational unit pointing out the fluorite structure of these oxides [39]. This

vibration was used for all crystallite size calculations. Its FWHM, fitted by Lorentzian function, followed the sequence CeO₂ (1) > CeO₂ (2) varying inversely with crystallite size, as discussed above. Comparison of crystallite size between CeO₂ 1 and 2 is shown in Fig. 2.

XRD and Raman spectroscopy crystallite size calculations are in reasonable agreement. Average crystallite size calculations through XRD patterns yielded, respectively, 20 and 21 nm for oxides type 1 and 2. Raman spectroscopy yielded 16 and 20 nm for oxides type 1 and 2. Due to the fact that the phonon confinement model is valid in the range of 20–50 nm crystallite size, our calculation has used this model on its borderline region, explaining this difference in the values obtained for type 1 [40]. XRD and Raman data do not suggest any meaning precursor influence on average crystallite size.

N₂ adsorption isotherms could be classified as Brunauer type III, evidencing the non-porous character of all oxides

Fig. 2 Raman spectra of CeO₂ types 1 and 2. Comparison of CeO₂ crystallite size determinations from Raman spectroscopy and XRD patterns

Fig. 3 SEM images of precursors and oxides types 1 and 2 of lanthanum and samarium

Fig. 4 **a** XRD patterns of precursors [Ln₂(LH)₃·2H₂O] (Ln = La–Eu). **b** FTIR spectra of [CeL·xH₂O] and [Ce₂(LH)₃·2H₂O]. **c** XRD pattern of amorphous [CeL·xH₂O] (background subtracted)

of both series [41]. BET surface area analyses of these oxides are presented in Table 2. These analyses point out the striking morphological differences between these two oxide series. Systematically, type 1 oxides showed larger surface areas than oxides type 2. Considering that the calculated average crystallite sizes of both oxide types are approximately the same, for each pair, the surface area differences must be due to morphological differences.

SEM images of representative precursors type 1, [LaL·xH₂O] and [SmL·xH₂O] and precursors type 2 [La₂(HL)₃·2H₂O] and [Sm₂(HL)₃·2H₂O], and their respective oxides are shown in Fig. 3. These images show that precursors type 1 are composed by irregularly shaped particles and precursors type 2 are composed by fibrous particles. Figure 4 shows XRD analysis of all precursors type 2 and infrared spectra of two cerium citrates, as representative of the series

[32]. These analyses evidence the crystalline character of precursors type 2 and amorphous character of precursors type 1 (including infrared broad bands in the latter).

SEM images of oxides obtained by calcination of precursors type 1 and 2 show that the initial morphologies of the respective precursors are held on the oxide particles. So, oxides type 1 presented irregularly shaped particles and oxides type 2 presented fibrous shaped particles. These data suggest strongly that the crystalline habit of precursor type 2 acts as a template, driving the formation of morphology of the corresponding oxide, yielding fiber shaped particles. On the same way, the irregularly shaped aggregates of precursors type 1 drive the formation of particles of oxides type 1, yielding irregular particles. This behavior was observed on the synthesis of all lanthanide oxides (La through Eu).

Conclusions

Two series of lanthanide oxides with different morphologies were synthesized and characterized. Clear dependence between morphologies of oxide and precursors are evidenced by SEM images. The fibrous character of precursor type 2 and irregular particles of precursor type 1 are held during calcination and, consequently, the respective oxides present similar morphologies. The present study points out the template effect of precursor morphology during the syntheses of lanthanide oxides through thermal decomposition of lanthanide citrates. Investigations of catalytic properties of these two oxide series are under way in our laboratory.

Acknowledgements MFPS thanks CAPES (Brazil) for a doctoral fellowship. We thank Márcia L. A. Temperini, Renato S. Freire (IQ-USP), Marilda M. G. R. Vianna, and Maria L. P. da Silva (EP-USP). We thank also FAPESP (grant 05/02745-7) for the BET equipment.

References

- Cansell F, Aymonier CJ. Design of functional nanostructured materials using supercritical fluids. *J Supercrit Fluids*. 2009;47: 508–16.
- Lee JH, Wang ZM, Abu-Waar ZY, Salamo GJ. Design of nanostructure complexes by droplet epitaxy. *Cryst Growth Des*. 2009;9:715–21.
- Zhang G, Wang W, Lu X, Li X. Solvothermal synthesis of V–VI binary and ternary hexagonal platelets: the oriented attachment mechanism. *Cryst Growth Des*. 2009;9:145–50.
- Qian L, Zhu J, Chen Z, Gui Y, Gong Q, Yuan Y, et al. Graphical abstract. *Eur J Chem*. 2009;15:12–33.
- Rolison DR, Long JW, Lytle JC, Fischer AE, Rhodes CP, Mc Evoy TM, et al. Multifunctional 3D nanoarchitectures for energy storage and conversion. *Chem Soc Rev*. 2009;38:226–52.
- Laurence TA, Braun G, Talley C, Schwartzberg A, Moskovits M, Reich N, et al. Rapid, solution-based characterization of optimized SERS nanoparticle Substrates. *J Am Chem Soc*. 2009;131:162–9.
- Qiu H, Yang J, Kodali P, Koh J, Ameer GA. A citric acid based hydroxyapatite composite for orthopedic implants. *Biomaterials*. 2007;28:5845–54.
- Deshpande AC, Singh SB, Abyaneh MK, Pasricha R, Kulkarni SK. Low temperature synthesis of ZnSe nanoparticles. *Mater Lett*. 2008;62:3803–5.
- Papadimitriou S, Tegou A, Pavlidou E, Armanyanov S, Valova E, Kokkinidis G, et al. Preparation and characterisation of platinum- and gold-coated copper, iron, cobalt and nickel deposits on glassy carbon substrates. *Electrochim Acta*. 2008;53:6559–67.
- Chawla S, Kumar N, Chander H. Optical properties of nanocrystalline-coated $Y_2O_3:Er^{3+}$, Yb^{3+} obtained by mechanochemical and combustion synthesis. *J Lumin*. 2009;129:114–8.
- Guo Y, Lu G, Zhang Z, Zhang S, Qi Y, Liu Y. Preparation of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0.75, 0.62$) solid solution and its application in Pd-only three-way catalysts. *Catal Today*. 2007;126:296–302.
- Tok AIY, Boey FYC, Dong Z, Sun XL. Hydrothermal synthesis of CoO_2 nano-particles. *J Mater Process Technol*. 2007;190:217–22.
- Kuang Q, Lin Z, Lian W, Jiang Z, Xie Z, Huang R, et al. Syntheses of rare-earth metal oxide nanotubes by the sol–gel method assisted with porous anodic aluminum oxide templates. *J Solid State Chem*. 2007;180:1236–42.
- Liu Q, Luo L. Preparation and luminescent properties of Eu-doped Ln_2O_3 ($Ln = Gd, Lu$) thin film by citrate sol–gel process. *Ceram Int*. 2004;3:1703–6.
- Zhao Y, Frost RL, Vagvolgyi V, Waclawik ER, Kristof J, Horvath E. XRD, TEM and thermal analysis of yttrium doped boehmite nanofibres and nanosheets. *J Therm Anal Calorim*. 2008;94:219–26.
- Panchula ML, Akinc M. Morphology of lanthanum carbonate particles prepared by homogeneous precipitation. *J Eur Ceram Soc*. 1996;16:833–41.
- Piegeza J, Zych E, Hreniak D, Strek W, Kepinski L. Structural and spectroscopic characterization of $Lu_2O_3:Eu$ nanocrystalline spherical particles. *J Phys Condens Matter*. 2004;16:6983–94.
- La R, Hu Z, Li H, Shang X, Yang Y. Synthesis and morphological control of rare earth oxide nanoparticles by solvothermal reaction. *Mater Sci Eng*. 2004;368:145–8.
- Elbaccouch MM, Shukla S, Mohajeri N, Seal S, Raissi AT. Microstructural analysis of doped-strontium cerate thin film membranes fabricated via polymer precursor technique. *Solid State Ionics*. 2007;178:19–28.
- Santos SF, de Andrade MC, Sampaio JA, da Luz AB, Ogasawara T. Synthesis of ceria-praseodymia pigments by citrate-gel method for dental restorations. *Dyes Pigments*. 2007;75:574–9.
- Pires AM, Serra OA, Davolos MR. Morphological and luminescent studies on nanosized Er, Yb–Yttrium oxide up-converter prepared from different precursors. *J Lumin*. 2005;113:174–82.
- Yin S, Aita Y, Komatsu M, Wang J, Tang Q, Sato T. Synthesis of excellent visible-light responsive $TiO_{2-x}N_y$ photocatalyst by a homogeneous precipitation-solvothermal process. *J Mater Chem*. 2005;15:674–82.
- Pechini MU. US Patent no 3330697; 1967.
- Frías D, Nousir S, Barrio I, Montes M, López T, Centeno MA, et al. Synthesis and characterization of cryptomelane- and birnessite-type oxides: precursor effect. *Mater Charact*. 2007;58: 776–81.
- Yin S, Akita M, Shinozaki R, Li T, Sato J. Synthesis and morphological control of rare earth oxide nanoparticles by solvothermal reaction. *J Mater Sci*. 2008;43:2234–9.
- Počuča M, Branković G, Branković Z, Vasiljević-Radović D, Mitrić JM. Tailoring of morphology and orientation of $LaNiO_3$ films from polymeric precursors. *Eur Ceram Soc*. 2007;27: 3819–22.
- Mandal S, Müller AHE. Facile route to the synthesis of porous $\alpha-Fe_2O_3$ nanorods. *Mater Chem Phys*. 2008;111:438–43.
- Ntainjua ENT, Garcia B, Solsona S, Taylor H. The influence of cerium to urea preparation ratio of nanocrystalline ceria catalysts for the total oxidation of naphthalene. *Catal Today*. 2008;137: 373–8.
- Kubrin R, Bauhofer W. Influence of polymeric additives on morphology and performance of $Y_2O_3:Eu$ phosphor synthesized by flame-assisted spray pyrolysis. *J Lumin*. 2009;129:1060–6.
- Jia Z, Yue L, Zheng Y, Xu Z. The convenient preparation of porous CuO via copper oxalate precursor. *Mater Res Bull*. 2008;43:2434–40.
- Zhang X, Ding Y, Zhang Y, Hao Y, Meng G, Zhang L. Thermal behavior of antimony nanowire arrays embedded in anodic aluminum oxide template. *J Therm Anal Calorim*. 2007;89:493–7.
- Da Silva MFP, Matos JR, Isolani PC. Synthesis, characterization and thermal analysis of 1:1 and 2:3 lanthanide(III) citrates. *J Therm Anal Calorim*. 2008;94:305–11.
- Paraschiv C, Jurca B, Ianculescu AO. Synthesis of nanosized bismuth ferrite ($BiFeO_3$) by a combustion method starting from $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ – $Bi(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ –glycine or urea systems. *J Therm Anal Calorim*. 2008;94:411–6.

34. Toby BH. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *J Appl Crystallogr.* 2001;34:210–3.
35. Larson AC, Von Dreele RB. GSAS: general structural analysis system. Los Alamos, NM: Los Alamos National Laboratory; 1994.
36. Kosacki I, Suzuki T, Petrovsky V, Anderson HU, Colomban PH. Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO_2 thin films. *Solid State Ionics.* 2002;149:99–105.
37. Foex M, Traverse JP. Remarques sur les Transformations Cristallines Presentees & Haute Temperature par les Sesquioxides de Terres Rares. *Rev Int Hautes Temp Refract.* 1966;3:429–53.
38. Foex M, Traverse JP. Remarques sur les Transformations Cristallines Presentees & Haute Temperature. *Bull Soc Fr Mineral Crystallogr.* 1966;89:184–201.
39. Trovarelli A, Zamar F, Llorca J, de-Leitenburg C, Dolcetti G, Kiss JT. Nanophase fluorite-structured $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ catalysts prepared by high-energy mechanical milling. *J Catal.* 1997;169:490–502.
40. Siu GG, Stokes MJ, Liu Y. Variation of fundamental and higher-order Raman spectra of ZrO_2 nanograins with annealing temperature. *Phys Rev B.* 1999;59:3173–9.
41. Brunauer S, Deming LS, Deming WS, Teller E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *J Am Chem Soc.* 1940;62:1723–32.

CeO₂-catalyzed ozonation of phenol

The role of cerium citrate as precursor of CeO₂

M. F. Pinheiro da Silva · L. S. Soeira ·
K. R. P. Daghastanli · T. S. Martins ·
I. M. Cuccovia · R. S. Freire · P. C. Isolani

Received: 27 January 2010 / Accepted: 17 May 2010 / Published online: 3 June 2010
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2010

Abstract Three different cerium citrate-based precursors were used for synthesizing CeO₂ through thermal treatment. Three morphological types of CeO₂ were obtained. Characterization of these oxides was carried out by XRD patterns, SEM microscopy, N₂ adsorption isotherms, Raman spectroscopy, zeta potential, and UV/Vis luminescence. Ozonation of phenol catalyzed by CeO₂ was studied as a representative reaction of environmental interest. The differences on the catalytic activity showed by these three oxides could be correlated to amounts of Ce³⁺ on CeO₂ surface and, consequently, to the demand for oxygen needed to burn each precursor.

Keywords Cerium oxide · Polymeric precursors · Ozonation · Redox catalyst

Introduction

Much attention has been paid to rare earth compounds due to their importance in new materials [1–3]. Among these compounds, lanthanide oxides represent an interesting and rich field, due to their applications in catalysis [4], solid electrolytes [5], and medicine [6].

CeO₂ is by far the most studied lanthanide oxide. Most of the useful properties of CeO₂ are derived from the energetic trade-off between the low redox potential of Ce³⁺/Ce⁴⁺ and the thermal stability of its fluorite-type structure [7]. In normal conditions, a Ce³⁺ ion is more stable than Ce⁴⁺. In CeO₂, fluorite structure, however, Ce⁴⁺ is the predominant redox state. The combination of structural stability and redox activity lowers the potential Ce³⁺/Ce⁴⁺, making CeO₂ a very good catalyst in redox reactions [8, 9].

The search for improving the desired properties of CeO₂ using modern microscopy techniques has resulted in the establishment of several methods to synthesis CeO₂ in well-characterized morphologies [10–14]. These morphologies have been exploited as electronic conducting materials [15], electrochemical systems [16], and catalysts [17, 18].

Degradation of environmental pollutants present in industrial effluents depends on development of efficient catalysts. In this way, ozonation represents a good technique for degrading pollutants [19, 20]. Ozone can degrade pollutants through two different pathways: ozone direct attack to organic compounds (direct reaction) or hydroxyl radical generation (indirect reaction). It has been pointed out that the direct reaction is quite inefficient in mineralizing organic pollutants, especially in acidic solutions [20, 21]. On the other hand, pollutant oxidation by OH[•] radical is known to be effective and fast. Recent works have also showed that the metal oxides can increase ozone dissolution, catalyze radical generation, and consequently enhancing mineralization rates of organic pollutants [22, 23].

In this study, CeO₂, in three morphological forms, was used for catalytic ozonation of phenol. The correlation between properties of citrate-based precursors of oxides,

M. F. Pinheiro da Silva · L. S. Soeira ·
K. R. P. Daghastanli · I. M. Cuccovia ·
R. S. Freire · P. C. Isolani (✉)
Instituto de Química, Universidade de São Paulo,
CP 26077, São Paulo, SP 05513-970, Brazil
e-mail: pcisolan@iq.usp.br

T. S. Martins
Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade
Federal de São Paulo, São Paulo, SP, Brazil

oxide morphologies, and their performances as catalysts for degradation of phenol through ozonation were evaluated.

Experimental details

Syntheses

Three citrate-based precursors were prepared. Cerium citrates $[\text{Ce}(\text{Cit})_x \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{Ce}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, respectively, precursors I and II, were synthesized using the procedures which has been already published [24]. Precursor III $[\text{Ce}(\text{Cit})_x(\text{NO}_3)_y \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, was synthesized mixing 25 mL of solutions of 0.23 mol L^{-1} of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 0.17 mol L^{-1} citric acid (H_3Cit). The resulting solution was evaporated to dryness at 373 K and kept at that temperature for 5 h.

Calcination of the three precursors yielded CeO_2 I, II, and III. This preparation was carried out in alumina crucibles, in a furnace, under 50 mL min^{-1} air flux, with temperature increase of 10 K min^{-1} , up to 873 K and 1 h at the final temperature. All oxides were left to cool down to room temperature in a desiccator, under anhydrous CaCl_2 [14].

Characterizations

Characterization of precursors I and II were reported previously [24]. Precursor III was characterized by CHN elemental analysis and TG/DTA analysis. Cerium oxides were characterized by X-ray diffraction patterns (XRD), BET multipoint surface analysis, scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy, zeta potential measurements at pH 3, and emission spectroscopy. Characterizations of oxide types 1 and 2 have been reported previously [14].

Thermogravimetric measurements were carried out in a TG/DTA Shimadzu model DTG-60/DTG-60A thermal analyzer. Typically, 10 mg of a sample was placed in a platinum crucible and 10 mg of ignited alumina was used as reference. A thermal program with heating rate of 10 K min^{-1} , in the temperature range 398–1473 K, in 50 L min^{-1} of atmospheric air flow was used.

XRD patterns of precursors and oxides were carried out using a diffractometer Rigaku® on a $\theta/2\theta$ geometry between 10° and 120° using counting times of 2 s per point for a step size of 0.05° (2θ) using $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.1518 \text{ nm}$) monochromatized radiation, operating at $I = 20 \text{ mA}$, $V = 40 \text{ kV}$. The Y_2O_3 standard was prepared by heating 99.99% purity Y_2O_3 (Aldrich) up to 1473 K with dwell time of 72 h at the maximum temperature. This was followed by slow cooling to room temperature for 36 h prior to the analyses. The XRD pattern of Y_2O_3 was collected in

$\theta/2\theta$ geometry between 5° and 120° , counting time 5 s per point, for a step size of 0.02° (2θ).

Raman spectra of CeO_2 samples were recorded on a Renishaw model 3000 imaging system coupled to a He–Ne laser (Spectra Physics model 127, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$) equipped with an Olympus metallurgical microscope and a CCD detector. Crystallite size calculations through Raman spectroscopy were carried out by the phonon confinement model approach [25].

SEM images were recorded on a JEOL field emission scanning electron microscope, JSM 7401F, using a LEI detector. Oxide samples were previously recovered with 3 nm of Au on an Edwards Scancoat operating at 15 mA and 1.5 kV. Oxide crystallite size calculations through XRD patterns were performed using a Rietveld GSAS refining program, following pseudo-voight methods [26].

Surface area and pore size measurements were carried out on a Quantachrome analyzer Nova 1200e, through N_2 adsorption at 77 K using the BET and BJH models, respectively [27, 28]. Prior to measurements, oxide samples were degassed at 573 K under vacuum for 3 h.

Zeta potentials measurements of 1.5 mg L^{-1} of each morphological CeO_2 , dispersed in aqueous 1 mM of H_2SO_4 , pH 3, were carried out on an electrophoretic system (Malvern nanoseries) using a backlight scattering detector, following the Smoluchowski method [29].

Emission and excitation spectra of CeO_2 were recorded on a SPEX model 1934 D spectrofluorimeter at room temperature.

Catalytic tests

Oxide-catalyzed ozonation tests were performed in a tubular reactor with 300-mL capacity and ratio height/internal diameter equal to 5. Each catalytic test was carried out using 100 mg L^{-1} of phenol solution, pH 3 (1-mM H_2SO_4), with 100 mg L^{-1} of CeO_2 in one of the three morphologies. Ozone concentrations of ca. 32 mg L^{-1} were obtained, bubbling the mixture O_2/O_3 in the solution during 60 min, under 800-rpm magnetic stirring. Residual gas exhausted from the reactor was decomposed in a KI solution (2%), before releasing to the environment. Ozone monitoring was carried out at 258 nm with a Shimadzu spectrophotometer (Multi Spec-1501) with flow cell, 1-cm optical path. Aliquots were taken from the reactor at 2.5 and 5 min of reaction time and, from there on, at 10-min intervals until the end of experiments (Fig. 1).

TOC determinations were carried out in a Shimadzu TOC-5000A analyzer, using a standard method [30]. Colorimetric phenol determinations were carried out in a spectrophotometer (Femto model 700 S) at 510 nm, using also a standard method [31]. Ozone was generated using

Fig. 1 Experimental setup utilized in heterogeneous catalyzed ozonation

dry O₂ (White Martins, 99,999%) as feeding gas for a corona generator Multivácuo (MV 06).

Results and discussions

Characterizations

Three morphological types of CeO₂ were synthesized through thermal treatment of three different cerium citrate-based precursors. Precursors and oxides I and II were synthesized and characterized previously [14, 24]. Elemental analysis of CHN of precursor III, [Ce(Cit)_x(NO₃)₃·6H₂O], showed 11% of nitrogen. For sake of clarity, precursor I has amorphous nature and stoichiometry [Ce(Cit)_x·xH₂O], Cit = (C₆O₇H₅)³⁻. Figure 2 shows SEM images of the three morphological CeO₂. SEM analysis of precursor I showed aggregates of irregularly shaped particles. Precursor II has crystalline nature and stoichiometry [Ce₂(HCit)₃·2H₂O], HCit = (C₆O₇H₆)²⁻. SEM microscopy analysis evidenced its fibrous crystalline habit. After thermal treatment, the morphologies of precursors were hierarchically maintained, forming oxides with similar morphologies. Precursor III showed irregular aggregate morphology as well as CeO₂ III after calcination [14].

TG/DTG/DTA analysis of precursors I and II (not shown) showed similar one-step exothermic patterns of

thermal decomposition with CeO₂ being formed at around 573 K as a consequence of the low redox potential (Ce⁺³/Ce⁺⁴) [21]. Precursor III showed a similar one-step exothermic pattern of decomposition, however, more exothermic than precursors I and II. It is reported in the literature [32] that this composition of precursor III, under calcination, generates temperatures around 1900 K, attributed to internal combustion at fuel-rich conditions (citrate/nitrate ratio > 0.8).

Rietveld plot of XRD patterns of CeO₂ I, II, and III are presented in Fig. 3. All these oxides showed well-defined fluorite structure with Fm3m space group (PDF#34-0394). Rietveld structural refinements of CeO₂ I and II showed that average crystallite sizes were, respectively, 20 and 21 nm, as shown in Table 1. Despite the fibrous character of CeO₂ II, XRD analysis could not detect any preferential orientation of crystallite growing. CeO₂ III shows a larger crystallite size, 35 nm, as a consequence of the higher temperature generated during internal combustion. That higher temperatures lead to formation of larger crystallites through sintering. Despite the fact that different amounts of Ce III are present on each of the synthesized oxides, their diffraction patterns remain almost unchanged. CeO₂ fluorite structure can lose oxygen (O²⁻) generating an oxygen vacancy and two Ce III with no collapse of structure. Therefore, small amounts of Ce III on the surface and in the bulk do not cause appreciable changes in XRD patterns. This behavior allows the application of ceria as an oxygen storage material [15].

Average crystallite size calculations of the three morphological CeO₂ carried out by Rietveld structural refinement of XRD patterns agree reasonably well with those made through phonon confinement using Raman spectroscopy [25] (Table 1).

Fig. 3 XRD patterns of three synthesized CeO₂ as Rietveld

Fig. 2 SEM images of three synthesized CeO₂

Table 1 Results of crystallite size determinations from Raman and XRD

Oxide	Crystallite Size/nm	
	XRD	Raman
CeO ₂ I	20	16
CeO ₂ II	21	20
CeO ₂ III	35	35

Table 2 K_{obs} , surface area, k_{area} , zeta potential (ζ_{pot}) and 1/zeta potential (ζ_{pot}^{-1})

	K_{obs}	Surf. area/m ² g ⁻¹	K_{area} surf. area/m ⁻²	$\zeta_{\text{pot}}/\text{mV}$	$\zeta_{\text{pot}}^{-1}/\text{mV}^{-1}$
CeO ₂ (I)	5.6×10^{-2}	18	3.1×10^{-3}	29 ± 3	3.4×10^{-2}
CeO ₂ (II)	4.9×10^{-2}	8	5.1×10^{-3}	20 ± 3	5.0×10^{-2}
CeO ₃ (III)	5.2×10^{-2}	54	1.4×10^{-3}	36 ± 3	2.7×10^{-2}

N₂ adsorption isotherms carried out onto CeO₂ I and II could be classified as Brunauer type III, which are characteristic of non-porous solids [33]. BET multipoint analysis, obtained from isotherms, showed that oxide type I has 18 m²/g of surface area, CeO₂ II has 8 m²g⁻¹, and CeO₂ III has 54 m²g⁻¹ (Table 2). Nanofiber morphology of CeO₂ II explains its lower surface area, while CeO₂ I does not have a structure as compact, as evidenced by SEM images. The N₂ isothermal adsorption of CeO₂ III shows a small hysteresis which evidences a porous character of CeO₂ III. This character is due to NO₃⁻ anion present in precursor III that at temperature around 300 °C decomposes, releasing large amounts of gas. These gases separate the particles from each other, creating inter-particle pores, increasing the surface area, as shown by SEM images [34]. Calculations of pore diameter by the BJH desorption method [33] show that pores have 17 nm of average diameter, compatible with typical interparticle pore sizes. In agreement with the identified hysteresis, surface area of CeO₂ III is also larger than the other two oxides.

Measurements of zeta potential, ζ_{pot} , of CeO₂ I, II, and III, suspended in H₂SO₄, at pH 3, showed that the surfaces are quite differently charged at the condition of experiments (Table 2), the order being CeO₂ III > CeO₂ I > CeO₂ II.

Figure 5 shows the UV/Vis luminescence spectra of the three oxides in the solid state. Band intensities were normalized by surface areas. All spectra show the transition 5d → 4f attributed to the Ce³⁺ ion. The order of values of

Fig. 4 Luminescence spectra of three CeO₂ as indicated in the figure $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$

band areas is: CeO₂ II > CeO₂ I > CeO₂ III (Fig. 4). Band areas may be related to surface concentrations of Ce³⁺ ions, since Ce⁴⁺ does not show luminescence at the experimental conditions [34].

Catalytic test

Catalytic ozonation tests using CeO₂ I, II, and III were performed using phenol. Figure 5 shows the phenol degradation and Fig. 6 shows the TOC removal during degradation. These figures allowed the identification of two steps in the ozonations: first, phenol degradation by dissolved ozone occurs; subsequently, degradation of by-products (BP) takes place.

After 10-min reaction time, phenol concentration was below the limit of detection of spectrophotometric analysis (0.5 mg L⁻¹). It was also verified that the presence of CeO₂, in any morphology, did not cause any appreciable change on the rate of phenol degradation, as shown in Fig. 5. Such behavior is an indicative that direct ozonation reaction is the predominant mechanism in the first step of phenol degradation.

The ozonation of BP until mineralization, however, was greatly improved, even using low amounts of CeO₂. TOC analysis, shown in Fig. 6, showed that all BP were

Fig. 5 Variation of phenol concentration as a function of ozonation treatment time (colorimetric analysis). Ozonation process using 100 mg L⁻¹ of phenol, aqueous solution, pH 3, in the presence of ozone only and CeO₂ I, II, III **Fig. 6** Variation total organic carbon as a function of ozonation treatment time. Ozonation process using 100 mg L⁻¹ of phenol, aqueous solution pH 3, in the presence of ozone only and CeO₂ I, II, III

Fig. 7 Ozonation tests with CeO₂ 1, 2 and 3: comparison of **a** k_{obs} , **b** k_{area} , and **c** plot of zeta potential against k_{area}

mineralized after 1 h of ozonation catalyzed by CeO₂. In the same conditions, ozone alone showed only 60% mineralization.

All mechanisms explaining oxide-catalyzed ozonation of pollutants in the literature consider adsorption of ozone and/or pollutant as the rate-determining step [35, 36]. It was verified, through adsorption assays, that phenol at concentration of 100 mg/L, pH 3 did not show appreciable adsorption on CeO₂. This suggests that at pH 3 aqueous phenol is quickly oxidized by dissolved ozone independently of CeO₂ [37]. This fact is in agreement with radical scavenger properties of CeO₂ and the short lifetime of radicals generated at the surface [6].

The ozonation of BP, however, showed high sensitivity to the presence of CeO₂ which was attributed to the adsorption of BP onto CeO₂ particle surfaces and radicals generated from ozone reduction in acid medium. According to Mvula and Sonntag [37] and Poznyk and Vivero [38], the major products of ozonation of phenol in pH ≤ 3 are: hydroquinone, cathecol, 1,4 benzoquinone, fumaric, maleic, oxalic, formic, and muconic acids. All these molecules adsorb very well onto positively charged CeO₂ surfaces, at pH 3 due to their carbonyl, hydroxyl, and carboxyl groups.

TOC monitoring of CeO₂-catalyzed ozonation of all catalytic tests showed that TOC decreases are almost equal during the first 20 min of ozonation. This time range stands for the already discussed phenol ozonation which did not show influence due to the presence of CeO₂.

For ozonation of SP, the pseudo-first-order kinetic constants (k_{obs}) were calculated using the equation $k_{\text{obs}} \cdot t = -\ln(\text{TOC}/\text{TOC}_0)$. Calculated k_{obs} for the three tested ozonations showed that activities of oxides followed the sequence CeO₂ II < CeO₂ I < CeO₂ III. The results are shown in Fig. 7a. It is known that k_{obs} depends on surface areas. Thus, correcting k_{obs} for the catalysts' surface areas, the order of activity observed (k_{area}) was CeO₂ II > CeO₂ I > CeO₂ III. This points out the best performance of CeO₂ II surface as a catalyst (Fig. 7b).

Analyzing specific activity, k_{area} , against values of zeta potential, ζ_{pot} , a contradiction is found. More positive, ζ_{pot} should cause larger pollutant adsorption due to their carbonyl and carboxyl groups. Consequently, the order of activities would be expected to be CeO₂ III > CeO₂ I > CeO₂ II [22]. However, the observed order is CeO₂

Fig. 8 Catalytic pollutant oxidation cycle

II > CeO₂ I > CeO₂ III, increasing with the inverse of zeta potential (ζ_{pot}^{-1}) (Fig. 7c). This fact suggests a different mechanism that cannot be explained exclusively by an adsorptive mechanism.

Another mechanism for explaining CeO₂-catalyzed ozonation considers the oxidation of the surface of catalyst by ozone as a first step. Just after surface oxidation by ozone, pollutant adsorbs on the catalyst and electrons are abstracted from the organic molecule, reducing the oxide surface and closing the catalytic cycle [34, 39] as shown in Fig. 8.

It is well known that Ce³⁺ and Ce⁴⁺ oxygen vacancies coexist on the surface of CeO₂. This can be understood as the energetic balance between the molar enthalpy of fluoride structure formation and redox potential Ce³⁺/Ce⁴⁺, $E^0 = 1.7$ V [39]. During CeO₂-catalyzed ozonation, oxidation of superficial Ce³⁺ occurs as the first step, leading to an unstable situation. Subsequently, electrons are abstracted from adsorbed organic molecules, reducing back superficial Ce⁴⁺ to Ce³⁺. Therefore, activities of CeO₂ surfaces in catalyzed ozonation are closely correlated to superficial Ce³⁺ amounts [40, 41].

Luminescence spectra were used for an estimation of relative amounts of surface Ce³⁺. Emission spectra of Ce³⁺ show the transition 5d → 4f. This transition is split into two bands at 380 and 480 nm due to spin–orbit coupling. The first one, at 380 nm, is split, also, into ten peaks due to crystal field stabilization of the lower 5d¹ configuration [34]. Ce⁴⁺ does not fluoresce in the UV/vis range. Figure 4 shows the spectra of the three oxide types. It could be verified that the intensities of luminescence and therefore the amounts of surface Ce³⁺ of oxides followed the sequence CeO₂ II > CeO₂ I > CeO₂ III. This fact agrees with the mechanism based on the redox properties of oxide surfaces, as schematized in Fig. 8.

These data suggest that, during the calcination of precursors, CeO₂ formation and citrate combustion compete for available oxygen. Therefore, Ce³⁺ amounts in the surface of oxides are directly linked to a reducing environment during calcination. In the precursor [Ce₂(HCit)₃·2H₂O], the

ratio citrate/Ce is 1.5; in $[\text{CeCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, it is equal to 1; and in $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{Cit}]$, the oxidative conditions are generated during calcination due to nitrate thermal decomposition which releases O_2 and N_2 and gives rise to a high oxygen condition.

Conclusions

The obtained data suggest that the adsorptive–oxidative mechanism of CeO_2 -catalyzed ozonation is the more consistent explanation for the different activities showed by three CeO_2 types. In this way, Ce^{3+} would be the active site and the catalytic activities of CeO_2 vary with Ce^{3+} amounts at the surface of particles. Differences in surface Ce^{3+} amounts in the three oxides were attributed to demand of oxygen necessary for complete oxidation of citrates present in the precursors. So, for a higher organic content in the precursor, a higher activity of CeO_2 is observed in heterogeneous catalytic ozonation due to the presence of Ce^{3+} on the particle surface.

Acknowledgements M. F. Pinheiro da Silva thanks CAPES (Brazil) for a doctoral fellowship. We thank Prof. Dr. Márcia L. A. Temperini, for Raman spectra, Marilda M. G. R. Vianna for the use of thermal analysis instruments, Maria L. P. da Silva (EP-USP) for sputtering equipment, M. C. A. Fantini, F. M. S. Carvalho and M. J. Politi for the utilization of X-ray diffractometers. We also thank FAPESP (Grant 05/02745-7) for the BET equipment.

References

- Raju B, Sivasankar BN. Spectral, thermal and X-ray studies on some new *Bis*-hydrazine lanthanide(III) glyoxylates. *J Therm Anal Calorim*. 2008;94:289–96.
- Barry TK. The role of the lanthanides in the photonics, electronics and related industries. *Inorg Chimica Acta*. 1987;140:335–8.
- Forster PL, Lugao AB, Brito HF, Parra DF. Calorimetric investigations of luminescent films polycarbonate (PC) doped with europium complex $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. *J Therm Anal Calorim*. 2009;97:497–502.
- Zhang T, Chen W, Ma J, Qiang Z. Minimizing bromate formation with cerium dioxide during ozonation of bromide-containing water. *Water Res*. 2008;42:3651–8.
- Chockalingam R, Amarakoon VRW, Giesche H. Alumina/cerium oxide nano-composite electrolyte for solid oxide fuel cell applications. *J Eur Ceram Soc*. 2008;28:959–63.
- Eom HJ, Choi J. Oxidative stress of CeO_2 nanoparticles via p38-Nrf-2 signaling pathway in human bronchial epithelial cell. *Toxicol Lett*. 2009;1:77–83.
- Wu X, Liang Q, Wu X, Weng D. Role of surface adsorption in fast oxygen storage/release of CeO-ZrO_2 mixed oxides. *J Rare Earths*. 2007;25:416–21.
- Lin J, Kawai A, Nakajima T. Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone. *Appl Catal B*. 2002;39:157–65.
- Kaspar J, Fornasiero P, Graziani M. Use of CeO_2 -based oxides in the three-way catalysis. *Catal Today*. 1999;50:285–98.
- Yan M, Wei W, Zuoren N. Influence of pH on morphology and formation mechanism of CeO_2 nanocrystalline. *J Rare Earth*. 2007;25:53–7.
- Zhang TM, Li J, Li H, Li Y, Shen W. Morphology-dependent redox and catalytic properties of CeO_2 nanostructures: nanowires, nanorods and nanoparticles. *Catal Today*. 2009;148:179–83.
- Ge M, Guo C, Li L, Zhang B, Feng Y, Wang Y. Preparation of CeO_2 novel sponge-like rods by emulsion liquid membrane system and its catalytic oxidation property. *Mat Lett*. 2009;63:1269–71.
- Shi DQ, Ionescu M, Silver TM, Dou SX. Relationship between epitaxial deposition and growth modes of CeO_2 films. *Physica C*. 2003;384:475–81.
- Da Silva MFP, Carvalho FMS, Martins TS, Fantini MCA and Isolani PC, The role of citrate precursors on the morphology of lanthanide oxides obtained by thermal decomposition. *J Therm Anal Calorim*. 2009; doi: [10.1007/s10973-009-0380-1](https://doi.org/10.1007/s10973-009-0380-1).
- Kang ZC, Eyring L. A compositional and structural rationalization of the higher oxides of Ce, Pr, and Tb. *J Alloys Compd*. 1997;249:206–12.
- Zhang D, Zhang X, Ni X, Song J, Zheng H. Fabrication of novel threefold shape CeO_2 dendrites: optical and electrochemical properties. *Chem Phys Lett*. 2006;430:326–9.
- Zhou K, Wang X, Sun X, Peng Q, Li Y. Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes. *J Catal*. 2005;229:206–12.
- Zheng X, Zhang X, Wang X, Wang S, Wu S. Preparation and characterization of CuO/CeO_2 catalysts and their applications in low-temperature CO oxidation. *Appl Catal A*. 2005;295:142–9.
- Mahmoud A, Freire RS. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminada. *Quim Nova*. 2007;30:198–205.
- Beltrán FJ, Rivas FJ, Montero-de-Espinosa R. Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water. *Water Res*. 2005;39:3553–64.
- Gottschalk C, Libra AJ, Saupe A. Ozonation of water and wastewater. Weinheim: Wiley-VCH; 2000. p. 14.
- Kasprzyk-Hordern B, Ziólek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Appl Catal B*. 2003;46:639–41.
- Soeira LS, Freire RS. Catalytic ozonation: a new approach to the treatment of wastewater. In: Bakker SH, editors. *Ozone depletion, chemistry and impacts*. Hauppauge, Nova Science Publishers, Inc; 2009.
- Da Silva MFP, Matos JR, Isolani PC. Synthesis, characterization and thermal analysis of 1:1 and 2:3 lanthanide (III) citrates. *J Therm Anal Calorim*. 2008;94:305–11.
- Kosacki I, Suzuki T, Petrovsky V, Anderson HU, Colomban PH. Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO_2 thin films. *Solid State Ion*. 2002;149:99–105.
- Karen P, Woodward PM. Liquid-mix disorder in crystalline solids: ScMnO_3 . *J Solid State Chem*. 1998;141:78–88.
- Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Amer Chem Soc*. 1938;60:3009–12.
- Barret EP, Joyner LG, Halenda PH. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J Amer Chem Soc*. 1951;73:373–5.
- Smoluchowski M. Three lectures on diffusion, Brownian motion and coagulation of colloidal particles. *Phys Z* 1916;17:557–71, 585–99.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. CDIS: CD-ROM, 2003; 5310 B.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. CDIS: CD-ROM, 2003; 5530 C.

32. Qiu F, Pu X, Li J, Liu X, Pan Y, Guo J. Thermal behavior of the YAG precursor prepared by sol-gel combustion process. *Ceram Int.* 2005;31:663–5.
33. Brunauer S, Deming LS, Deming WS, Teller E. On a theory of van der Waals. *J Am Chem Soc.* 1940;62:1723–8.
34. Blasse G, Grabmaier BC, Lumin. Mat, Lewis PB, Leins J (Ed.), New York, 2002; 45–7.
35. Legube B, Leitner NKV. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catal Today.* 1999;53:61–72.
36. Cooper C, Burch R. An investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbons in drinking water preparation. *Water Res.* 1999;33:3695–700.
37. Mvula E, Sonntag V. Ozonolysis of phenols in aqueous solution. *Org Biomol Chem.* 2003;1:1749–56.
38. Poznyk T, Vivero J. Degradation of aqueous phenol and chlorinated phenols by ozone. *Ozone Sci Eng.* 2005;27:447–58.
39. Vany'sek, P. In: Lide DR, editor. *CRC handbook of chemistry and physics.* 84th ed., CRC Press; 2004. pp 8–21.
40. Leitner BNKV. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catal Today.* 1999;53: 61–72.
41. Naydenov A, Stoyanova R, Mehandjiev D. Ozone decomposition and CO oxidation on CeO₂. *J Mol Catal A.* 1995;98:9–14.

Anexo 1

Curvas termoanalíticas dos sais [LnCit.xH₂O]

Neste anexo são mostradas as curvas termoanalíticas: TG, DTG, DTA dos citratos hidratados de Lantanídeos, [LnCit.xH₂O], (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu).

As condições experimentais utilizadas para tais medidas foram:

Fluxo de ar sintéticos: 50 mL.min⁻¹

Massa de cada amostra: 10 mg

Cadinho de Platina

Taxa de Aquecimento de 10 °C.min⁻¹

Termobalança da marca Shimadzu, modelo TGA 60

Intervalo de temperatura utilizado: ambiente – 1200 °C

Citrato de Lantânio [LaCit.5H₂O]

Citrato de Cério [CeCit.5,7H₂O]

Citrato de Praseodímio [PrCit.5,7H₂O]

Citrato de Neodímio [NdCit.3,7H₂O]

Citrato de Samário [SmCit.3,3H₂O]

Citrato de Európio [EuCit.3,7H₂O]

Anexo 2

Curvas termoanalíticas dos sais $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

Neste anexo são mostradas as curvas termoanalíticas: TG, DTG, DTA dos citratos hidratados de Lantanídeos, $[\text{Ln}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu).

As condições experimentais utilizadas para tais medidas foram:

Fluxo de ar sintéticos: $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Massa de cada amostra: 10 mg

Cadinho de Platina

Taxa de Aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

Termobalança da marca Shimadzu, modelo TGA 60

Intervalo de temperatura utilizado: ambiente – $1200 \text{ }^\circ\text{C}$

Citrato de Lantânio $[\text{La}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

Citrato de Cério $[\text{Ce}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

Citrato de Praseodímio $[\text{Pr}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

Citrato de Neodímio $[\text{Nd}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

Citrato de Samário [$\text{Sm}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$].

Citrato de Európio $[\text{Eu}_2(\text{HCit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

Anexo 3:

Espectros de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) dos Citratos Hidratados de Lantanídeos