

“Síntese e Caracterização da Difenil-4- Amina Sulfonato de Cério (III) e sua Aplicação como Precursor do CeO_2 ”

Fernanda Dalto

Dissertação de Mestrado em Química na Área de Síntese e
Caracterização de Materiais.

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, Fevereiro de 2011.


**Síntese e Caracterização da Difenil-4-amina Sulfonato de Cério(III) e sua
Aplicação como Precursor do CeO₂**

Fernanda Dalto

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química, área de Síntese e Caracterização de Materiais.

Aprovada em 15 de fevereiro de 2011

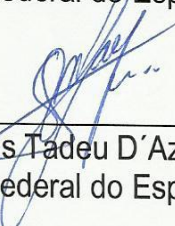
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Luiz Carlos Machado
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof.^a. Dr.^a. Lucildes Pitta Mercuri
Universidade Federal de São Paulo

Prof. Dr. Valdemar Lacerda Junior
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando
Universidade Federal do Espírito Santo

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Dalto, Fernanda, 1984-

D152s Síntese e caracterização da difenil-4-amina sulfonato de cério (III) e sua aplicação como precursor do CeO_2 / Fernanda Dalto. – 2011.

86 f. : il.

Orientador: Luiz Carlos Machado.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Difenilamina. 2. Metais de terras-raras. 3. Cério. 4. Óxido de Cério. 5. Sulfonatos metálicos. I. Machado, Luiz Carlos. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

“As paixões são como as ventanias que incham as velas do navio.

Algumas vezes o afundam, mas sem elas não se pode navegar.”

(Voltaire)

Agradecimentos

A UFES e ao Programa de Pós-Graduação em Química. Pela grande oportunidade de aprendizado e crescimento.

A FAPES, pela bolsa concedida.

Ao Preslab/UFES, pelos DRX e suas interpretações. Ao Valdi, Paulinho, Junior e especialmente, ao Prof. Marcos Tadeu pela enorme generosidade, estímulo e atenção que dedicou a mim durante o curso.

Ao laboratório de MEV, ao Flávio, Manoel, Melina, Felipe, Marcelo e Cherlio, pelas “fotinhas”.

Ao LMC/UFES, especialmente ao Hercílio, por todas as análises realizadas e por todas as tentativas frustradas.

Ao Latig/USP, pelas TGs e pela oportunidade de conhecê-los. Ao Prof. Jivaldo e a Profa. Lucildes, que sempre nos recebem com tanto carinho em seu laboratório.

Ao Labpetro/DQUI/UFES, pelas inúmeras análises.

Ao Luiz, pela acolhida e pela amizade.

Aos meus pais, por tudo, especialmente, por aceitarem a minha forma de amá-los.

Ao meu irmão Douglas, grande incentivador de tudo que realizo em minha vida e que talvez nunca poderei retribuir tudo que ele fez e faz por mim.

A Silvana, uma amiga-irmã, que esteve do meu lado sempre.

A Maria, que sofreu a maioria dos meus devaneios e que será sempre uma grande amiga.

A Rayeli, por ser o ponto de equilíbrio do quarteto e que com sua inteligência, paciência e bom senso nos defendeu de tudo e de todos.

Ao Nickson, pela amizade, confiança, apoio e exemplo de determinação.

Ao Marcos Benedito, Belô, Milton, Suellen, Emanuel, Guto, Dirce, Renan, Rodrigo, e Pedro, pelas longas conversas “científicas” no laboratório e corredores.

A todos que conheci durante esta etapa tão boa da minha vida.

À DEUS, por ter permitido encontrar todos vocês na minha caminhada.

OBRIGADA

(...)

“É tão bonito quando a gente sente

Que nunca está sozinho

Por mais que se pense estar”.

(...)

(Luís Gonzaga Júnior)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO.....	15
1.2.OBJETIVOS.....	17
1.2.1.Objetivos Gerais	17
1.2.2.Objetivos Específicos.....	17

CAPÍTULO 2: SULFONATOS METÁLICOS

2.1.SULFONATOS METÁLICOS.....	19
2.2.DIFENIL-4-AMINA SULFONATO (DAS).....	22

CAPÍTULO 3: LANTANÍDEOS

3.1. OS ELEMENTOS LANTANÍDEOS.....	26
3.2.O CÉRIO.....	29
3.3.O ÓXIDO DE CÉRIO.....	30
3.4.CATALISADORES.....	33

CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

4.1.MATERIAIS.....	38
4.2.MÉTODOS.....	39
4.2.1. Síntese dos Sulfonatos.....	40
a) Preparação do Ligante Ba(DAS) ₂	40
b) Preparação do Sulfonato de Cério.....	40
4.2.2. Caracterização dos Sulfonatos de Bário e de Cério.....	41
a) Análise Elementar Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio(CHN).....	42
b)Determinação de Cério por Complexometria com EDTA.....	42

c) Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	42
d) Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG).....	42
e) Espectroscopia de Absorção no UV/Visível.....	43
4.2.3. Estudo do Óxido.....	43
a) Tratamento térmico.....	43
b) Caracterização do óxido.....	44
c) Teste na presença de CO e ar Atmosférico.....	45

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. SÍNTESE DO LIGANTE Ba(DAS) ₂	47
5.2. SÍNTESE DO SULFONATO DE CÉRIO.....	48
5.3. CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR Ce(C ₁₂ H ₁₀ HSO ₃) ₃ .5H ₂ O.....	49
5.3.1. Análise Elementar.....	49
5.3.2. Espectroscopia de Infravermelho.....	49
5.3.3. Análise Termogravimétrica.....	52
a) Atmosfera de Oxigênio.....	52
b) Atmosfera de Argônio.....	54
5.3.4. Espectroscopia na Região do UV-Visível.....	58
5.4. ESTUDO DO ÓXIDO.....	60
5.4.1. Caracterização.....	60
a) Difratomia de Raio X.....	61
b) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	65
5.4.2. Teste com CO e ar Atmosférico.....	69
a) CeO ₂ -O ₂	70
b) CeO ₂ -ar.....	73

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1. CONCLUSÕES.....	78
6.2. PERSPECTIVAS.....	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Modos de coordenação dos ligantes da classe sulfonato ⁸	19
Figura 2: Difetil-4-amina Sulfonato de Prata ⁶	23
Figura 3: Abundância relativa dos elementos químicos ²⁷	26
Figura 4: Estrutura do óxido de cério.....	31
Figura 5: Síntese do sulfonato de cério.....	41
Figura 6: Espectro de infravermelho do ligante Ba(DAS) ₂ e do composto Ce(DAS) ₃ .5H ₂ O.....	50
Figura 7: Curvas TG/DTG do composto Ce(DAS) ₃ .5H ₂ O em atmosfera de oxigênio, com vazão de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min.....	53
Figura 8: Difratoograma de raios X do resíduo da TG obtido à 1000°C em atmosfera de oxigênio, vazão de 50 mL/min e taxa de aquecimento 10°C/min.....	54
Figura 9: Curvas TG/DTG do composto Ce(DAS) ₃ .5H ₂ O em atmosfera de argônio, com vazão de 50mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min.....	55
Figura 10: Sobreposição das curvas TGs obtidas para o composto em atmosfera de O ₂ e Argônio. No detalhe, faixa de temperatura que ocorre a desidratação.....	56
Figura 11: Difratoograma de raios X obtido do resíduo da TG à 1000°C em atmosfera de argônio.....	57
Figura 12: Espectro de IV obtido do resíduo da TG em atmosfera de Argônio, à 1000°C.....	58
Figura 13: Espectro de UV-Visível do ligante Ba(DAS) e do composto Ce(DAS) ₃ .5H ₂ O.....	59
Figura 14: Estrutura do ligante DAS.....	59
Figura 15: Difratoograma de raios X referente ao óxido obtido no tratamento térmico do Ce(DAS) ₃ .5H ₂ O a 600°C, sob atmosfera de oxigênio.....	62

- Figura 16:** Difratoograma de raios X referente ao óxido obtido no tratamento térmico do $\text{Ce}(\text{DAS})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 800°C , sob atmosfera de oxigênio ($\text{CeO}_2\text{-O}_2$).....63
- Figura 17:** Difratoograma de raios X referente ao óxido obtido no tratamento térmico do $\text{Ce}(\text{DAS})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 800°C , sem fluxo gasoso ($\text{CeO}_2\text{-ar}$).....64
- Figura 18:** Imagem por Microscopia eletrônica de varredura para a amostra $\text{CeO}_2\text{-ar}$ com ampliação de 2000 vezes.....66
- Figura 19:** Imagem por Microscopia eletrônica de varredura para a amostra $\text{CeO}_2\text{-O}_2$ com ampliação de 2000 vezes.....66
- Figura 20:** Imagem por Microscopia eletrônica de varredura para a amostra $\text{CeO}_2\text{-ar}$ com ampliação de 5000 vezes.....67
- Figura 21:** Imagem por Microscopia eletrônica de varredura para a amostra $\text{CeO}_2\text{-O}_2$ com ampliação de 5000 vezes.....67
- Figura 22:** Imagem por Microscopia eletrônica de varredura para a amostra $\text{CeO}_2\text{-ar}$ com ampliação de 15000 vezes.....68
- Figura 23:** Imagem por Microscopia eletrônica de varredura para a amostra $\text{CeO}_2\text{-O}_2$ com ampliação de 15000 vezes.....68
- Figura 24:** Imagem por Microscopia eletrônica de varredura para a amostra $\text{CeO}_2\text{-O}_2$ com ampliação de 20000 vezes.....69
- Figura 25:** Análise termogravimétrica da amostra $\text{CeO}_2\text{-O}_2$, (I) Sob atmosfera de CO; (II) Sob atmosfera de ar comprimido.....71
- Figura 26:** Difratoogramas da amostra $\text{CeO}_2\text{-O}_2$, a) antes de ser submetido ao teste com CO, b) depois de aquecimento sob fluxo de CO, e c) depois de reaquecimento sob fluxo de ar comprimido.....72
- Figura 27:** Análise termogravimétrica da amostra $\text{CeO}_2\text{-ar}$, (I) Sob atmosfera de CO; (II) Sob atmosfera de ar comprimido.....74
- Figura 28:** Difratoogramas da amostra $\text{CeO}_2\text{-Ar}$, a) antes de ser submetido ao teste com CO, b) depois de aquecimento sob fluxo de CO, e c) depois de reaquecimento sob fluxo de ar comprimido.....75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Configurações eletrônicas, raios e número de oxidação dos Lantanídeos..	27
Tabela 2: Mecanismos básicos de desativação dos catalisadores automotivos ⁴⁹	35
Tabela 3: Reagentes utilizados nas sínteses dos sulfonatos.....	38
Tabela 4: Reagentes utilizados na titulometria para determinação de cério.....	38
Tabela 5: Condições do tratamento térmico para obtenção do óxido.....	44
Tabela 6: Resultado da análise elementar do composto.....	49
Tabela 7: Atribuições das bandas no espectro de infravermelho ^{51,52}	51
Tabela 8: Atribuição das perdas de massa durante aquecimento em atmosfera de O ₂	52
Tabela 9: Atribuição das perdas de massa durante aquecimento em atmosfera de Argônio, processo de desidratação.....	55
Tabela 10: Identificação das amostras obtidas no tratamento térmico à 800°C.....	62
Tabela 11 : Tamanho médio de cristalito (d) para as amostras CeO ₂ -O ₂ e CeO ₂ -ar..	65
Tabela 12: Perda de massa da amostra CeO ₂ -O ₂ sob atmosfera de CO.....	71
Tabela 13: Perda de massa da amostra CeO ₂ -ar sob atmosfera de CO.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CHN – Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio.

DAS – Difenil-4-amina Sulfonato.

DRX – Difractometria de raios X.

DTG – Termogravimetria Derivada.

IV – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

TG – Termogravimetria.

UV/Vis – Espectroscopia de Absorção na Região do Ultra-Violeta e Visível.

RESUMO

O Óxido de cério é um material muito útil em uma série de processos dentre os quais destacamos os catalisadores automotivos, onde atua como regulador de oxigênio. Neste trabalho, estudamos a síntese do complexo difenil-4-amina sulfonato de cério (III) penta-hidratado, $\text{Ce}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NSO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, e sua aplicação como precursor para o óxido CeO_2 . O complexo foi sintetizado em meio aquoso, sob atmosfera de argônio e protegido da luz. O sólido obtido foi caracterizado por análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio e ainda por complexometria com EDTA, para determinação do conteúdo de Ce^{3+} no precursor. A partir da análise por infravermelho foi possível verificar a presença de grupos funcionais característicos do composto bem como, a análise termogravimétrica em atmosfera de oxigênio e argônio permitiu observar o comportamento térmico do complexo. Essas técnicas somadas, levaram a determinação da fórmula molecular do composto como $\text{Ce}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NSO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Considerando este composto como produto da reação de síntese proposta obteve-se um rendimento de 75%, de um produto sensível ao ar.

A análise termogravimétrica em atmosfera de oxigênio até 1000°C , mostrou a formação de um produto termicamente estável e identificado como o óxido de cério (IV), o CeO_2 . Portanto, tal complexo foi submetido a tratamento térmico sob condições variadas. Os óxidos obtidos a 800°C foram caracterizados por difratometria de raio X, microscopia eletrônica de varredura e avaliados no aquecimento sob atmosfera de CO e reaquecimento sob atmosfera de ar comprimido.

Os resultados mostram que o CeO_2 é obtido mais eficientemente sob atmosfera de oxigênio. As amostras estudadas $\text{CeO}_2\text{-O}_2$ e $\text{CeO}_2\text{-ar}$, apresentaram tamanho médio de cristalito de 6 e 7nm, respectivamente. Embora a amostra $\text{CeO}_2\text{-ar}$ não esteja pura, essas amostras se mostraram estáveis quando submetidas a atmosferas redutora de CO e oxidante de ar comprimido, sob aquecimento.

ABSTRACT

The cerium oxide is a very useful material in a series of processes among which we highlight the automotive catalysts, where it acts as a regulator of oxygen. We studied the synthesis of complex diphenyl-4-amine sulfonate cerium (III) pentahydrate, $\text{Ce}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NSO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, and its application as a precursor to the oxide CeO_2 . The complex was synthesized in aqueous solution under argon atmosphere and protected from light. The solid obtained was characterized by elemental analysis of carbon, hydrogen and nitrogen and also by complexometry EDTA, for determining of Ce^{3+} in the precursor. From an infrared analysis it was possible to verify the presence of functional groups which are characteristic of the compound, and also the TGA in an atmosphere of oxygen and nitrogen allowed to observe the thermal behavior of the complex. These techniques combined, led to the determination of the molecular compound such as $\text{Ce}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NSO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Considering this compound as a reaction product synthesis proposal we achieve an efficiency of 75% of a product sensitive to air.

The TG in oxygen atmosphere at 1000°C showed the formation of a thermally stable product, identified as cerium oxide (IV), CeO_2 . Therefore, this complex was subjected to heat treatment under various conditions. The oxides obtained at 800°C were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and evaluated on heating under an atmosphere of CO and new heating under an atmosphere of compressed air.

The results show that CeO_2 is best done under an atmosphere of oxygen. The $\text{CeO}_2\text{-O}_2$ and $\text{CeO}_2\text{-air}$ sample studied presented crystallite sizes of 6 and 7 nm, respectively. Although the sample $\text{CeO}_2\text{-air}$ is not pure, the samples were stable when exposed to reducing atmospheres of CO and oxidizing air compressed under heating.

Capítulo 1:

Introdução e Objetivos

1.1. INTRODUÇÃO

A química de coordenação tem se mostrado muito importante no desenvolvimento de novos materiais. Dentre os ligantes utilizados para complexar metais podemos citar os ânions sulfonatos (RSO_3^-), onde R poderá ser uma cadeia orgânica alifática, cíclica ou ainda aromática. Esses ligantes podem complexar desde os metais alcalinos, os alcalinos terrosos e os elementos dos blocos d e f^{1,2,3}.

No entanto, a química dos complexos do bloco f com tais ligantes ainda é pouco conhecida. Os primeiros trabalhos nessa área estão relacionados aos alcanossulfonatos¹ e relatam sua coordenação e posteriormente o comportamento térmico dos complexos formados. Desde então, outras pesquisas vem sendo desenvolvidas no sentido de caracterizar de forma mais abrangente os derivados metálicos dos ácidos sulfônicos. Nesse sentido, é possível encontrar descrição de estudos envolvendo desde os ligantes com cadeias orgânicas menores com um átomo de carbono como os metanossulfonatos assim como ligantes com grupos orgânicos mais complexos com anéis aromáticos e grupos amino como a difenil-4-aminossulfonatos^{4,5,6}.

Tais estudos evidenciam que a coordenação preferencial do átomo de oxigênio como átomo ligado ao metal pode influenciar os resíduos obtidos após o aquecimento desses compostos sob atmosferas apropriadas. É possível obter resíduos como óxidos, oxissulfetos e oxissulfatos de lantanídeos sob atmosfera de ar e nitrogênio⁷.

Contudo, cabe ressaltar que os produtos da decomposição térmica podem variar conforme o metal ligado ao íon sulfonato. Os produtos com enxofre são mais comuns para os elementos mais leves como Eu e Sm. Porém, o cério, o primeiro elemento da série com o orbital f semi-preenchido, tem como resíduo da decomposição térmica do seu sal sulfonato o óxido de cério (CeO_2)⁵.

O CeO_2 , é muito conhecido e possui uma grande variedade de aplicações, como na composição das ligas metalúrgicas, na composição de vidros, e em

catálise, onde pode atuar puro ou dopado com outros elementos de transição como titânio, ítrio, gadolínio, entre outros. Desse modo, as pesquisas relativas a esse óxido tem ganhado importância, devido a necessidade de desenvolver novas metodologias de síntese e também aprimorar o produto obtido pelas rotas tradicionais.

Uma das propriedades mais singulares do CeO_2 é a sua capacidade redox. Esse óxido possui a capacidade de reduzir e oxidar na presença de elementos redutores e oxidantes, respectivamente, sem que ocorra mudanças significativas em sua estrutura. Por esse motivo tem sua aplicação mais clássica como suporte em catalisadores automotivos, onde ele atua como promotor, o que significa dizer, que ele tem a função de “regulador do oxigênio”, fornecendo oxigênio de sua rede cristalina quando o sistema está em déficit e incorporando esse gás em seu retículo quando estiver em excesso.

Desse modo, o ligante sulfonato Difenil-4-amina Sulfonato será utilizado como agente complexante para o cério, e o composto produzido depois de caracterizado será avaliado como precursor para o CeO_2 .

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivos Gerais

Desenvolver uma metodologia de síntese de um sulfonato metálico a partir dos reagentes difenil-4-amina sulfonato de bário e sulfato de cério hidratado, em meio aquoso.

1.2.2. Objetivos Específicos

Caracterização do complexo metálico formado, utilizando as técnicas de análise elementar, espectroscópicas e termogravimétrica, que se complementaram e forneceram dados para a determinação da fórmula molecular e avaliação do seu comportamento espectroscópico.

Estudar o comportamento térmico do complexo e a possibilidade de produção do óxido de cério a partir dele. E ainda avaliar a estabilidade do óxido produzido quando submetido a atmosferas redutoras e oxidantes.

Capítulo 2:

Sulfonatos Metálicos

2.1. SULFONATOS METÁLICOS

Os sulfonatos metálicos são compostos derivados dos ácidos sulfônicos. Esses compostos com características ácidas são sólidos cristalinos, incolores, não voláteis, solventes polares, quimicamente estáveis, higroscópicos e muito solúveis em água. Os ligantes do tipo sulfonato apresentam uma grande variedade de modos de coordenação, atuando em muitos complexos como ligante bi-dentado. Entretanto, os três átomos de oxigênio ligados ao átomo central de enxofre podem coordenar-se a até seis centros metálicos⁸, conforme figura 1.

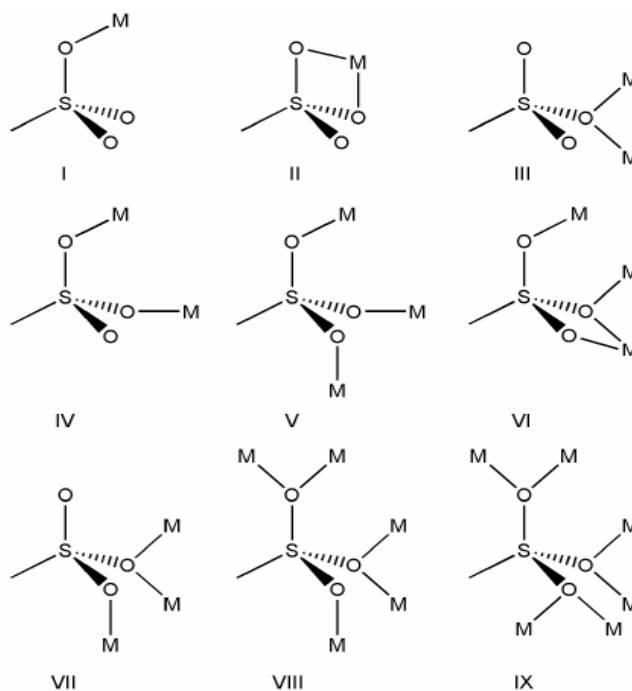


Figura 1: Modos de coordenação dos ligantes da classe sulfonato⁸.

A coordenação dos ânions sulfonatos ainda desperta interesse, principalmente quando se leva em conta também o sítio de coordenação destes compostos. No geral, há nesse sentido uma preferência pelos átomos de oxigênio deste

grupo. Porém, em um trabalho recente mostrou-se a possibilidade da coordenação tridentada para a complexação do chumbo pelo nitrogênio do grupo amino na coordenação⁹.

Particularmente, os grupamentos sulfonatos podem atuar como ligantes fracos no que se refere a capacidade de coordenação com centros metálicos com os íons lantanídeos¹⁰. Mas em uma demonstração da variedade de opções oferecidas pela coordenação do grupo sulfonato, registra-se que o ânion metanosulfonato na presença de íons como Yb^{3+} , Ce^{3+} , Sm^{3+} e Tb^{3+} atua como ligante bidentado. Assim como, quando coordenado ao Cu^{2+} atua como ligante monodentado. Porém, ainda é possível verificar que no caso dos sais de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, e $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{SO}_3)$, o ligante está ligado por até três centros metálicos⁴.

De uma outra forma, os sulfonatos metálicos são uma classe de materiais com interessantes propriedades funcionais, como por exemplo em resinas de troca iônica utilizadas em células a combustível^{11,12}. Os compostos contendo sulfonatos também desempenham funções tradicionais e importantes como aditivos de materiais da construção civil e mais atualmente, como dopantes de polímeros orgânicos e no campo da catálise^{13,14}.

Na catálise, Purgato et al¹⁵, utilizou o p-metoxibenzenossulfonato de cério III e o p-toluenossulfonato de cério III como mediadores na oxidação de alcoóis, dióis e arenos por meio de métodos eletroquímicos. Uma seletividade nos produtos reacionais ocorre variando-se o ligante utilizado. O metanosulfonato de cério III, também já foi utilizado na oxidação eletroquímica de β -dicarbonilas, obtendo-se um rendimento de 90% para a conversão do composto 2,4-pentadiona em ácido acético, 84% para acetoacetato em ácido acético, 64% para o dimetil malonato em metanol podendo ser obtidos também o ácido glutarico e o ácido benzóico na oxidação de dicetonas cíclicas¹⁶. O p-toluenossulfonato de mercúrio também é utilizado como catalisador em reação para conversão de cetonas em oxazolas¹³.

Além disso, os sulfonatos alifáticos e aromáticos têm despertado interesse como dopantes de polímeros orgânicos em filmes eletroquímicos e químicos,

conferindo ao polímero uma excelente mistura de propriedades elétricas e mecânicas, além de estabilidade para os filmes como o da polianilina. Embora o mecanismo da interação polímero-surfactante ainda seja desconhecido, há um indicativo de que ela dependa do tamanho da cadeia do surfactante, do grupo polar ligado a ele e também da hidrofobicidade do polímero e sua flexibilidade^{17, 18, 19}.

Os sulfonatos metálicos também se destacam pela singularidade de seu comportamento térmico. Diversos trabalhos relatam a produção de óxidos, sulfatos, oxissulfatos e oxissulfetos de metais a partir da decomposição térmica desses compostos. Esses estudos mostram que a decomposição térmica de sulfonatos de metais de elementos alcalinos e alcalinos terrosos produz o sulfato destes metais, porém no caso dos elementos de transição d observa-se a formação do óxido desses elementos, e no caso dos elementos de transição interna a decomposição leva ao oxissulfato ou ao oxissulfeto de lantanídeos. Este último fato torna-se especialmente relevante, uma vez que esses compostos tem-se mostrado como uma alternativa nos sistemas de armazenamento de oxigênio, devido ao seu sistema redox baseado no átomo de enxofre e sua conversão de oxissulfato/oxissulfeto quando na forma oxidada e reduzida, respectivamente. Esses sistemas são interessantes, pois são utilizados nos catalisadores automotivos. No entanto, a produção de tais materiais envolve a utilização de gases tóxicos e altamente poluentes o H_2S ou CS_2 , que fornecem o enxofre para a estrutura dos oxissulfetos e oxissulfatos. Portanto, os sulfonatos podem ser uma alternativa para a produção desses materiais, pois podem fornecer o enxofre de sua composição sem necessitar de um sulfurizante externo como H_2S , sendo então uma rota de síntese menos agressiva ao meio ambiente^{3, 20-22}.

Uma possibilidade interessante de se obter resíduos diferentes dependendo da atmosfera utilizada, quando comparados com os respectivos acetatos, ocorreu com os metanossulfonatos dos elementos d (Mn, Cu, Zn, Ag e Cd) preparados a partir do ácido metanossulfônico e dos sulfatos dos metais Mn, Cu, Zn e Cd e do óxido no caso da prata (Ag). Os compostos obtidos foram caracterizados

por análise térmica, onde foi possível observar que o processo de desidratação ocorre em uma única etapa (Mn e Cd) ou em duas etapas (Cu e Zn)².

Portanto a desidratação dos sulfonatos é outro aspecto relevante e destacado nas pesquisas com esses compostos, vários trabalhos mostram que as moléculas de água podem ser coordenadas ou simplesmente adsorvidas, de forma que a perda dessas moléculas se dá em temperaturas características e dependendo do metal utilizado ligado poderá ocorrer em mais de uma etapa^{3,22}.

O íon Co^{2+} quando ligado a alquenosulfonatos apresenta-se, na maioria dos casos, hidratado com 6 moléculas de água. A análise térmica desses compostos mostra que a perda de moléculas de água ocorre em várias etapas sendo que os resíduos obtidos na temperatura final da decomposição irá depender do grupo orgânico ligado ao grupo sulfonato e ainda da atmosfera utilizada na análise⁷.

2.2. DIFENIL-4-AMINA SULFONATO (DAS)

A difenil-4-amina sulfonato de sódio, é tradicionalmente utilizada na química analítica como indicador em titulações de oxiredução. O grupo sulfonato é adicionado a molécula da difenilamina para aumentar a solubilidade desta em água, pois os átomos de oxigênio do grupo (SO_3^-) tornam a molécula mais polar facilitando sua solubilidade, uma vez que a água é reconhecidamente polar e normalmente o solvente utilizado para fazer as titulações em questão. Este indicador quando na forma reduzida é incolor e na forma oxidada é violeta, sendo seu potencial de transição igual a 0,76V, em pH zero²².

O ânion difenil-4-amina sulfonato (DAS), de fórmula molecular ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-]$), tem apresentado potencial aplicação como coordenante para cátions metálicos. Tal aplicação tem sido investigada por diversos pontos de vistas, ou seja, os compostos formados podem ser estudados quanto a sua

coordenação, quanto a seu comportamento térmico e ainda como potencial aditivo em polímeros orgânicos.

Quanto a coordenação, sabe-se que os átomos de oxigênio são os grupos preferencialmente ligados ao íon metálico, no entanto, recentemente mostrou-se a possibilidade de coordenação através do átomo de carbono do anel aromático formando uma estrutura polimérica, figura 2. Essa determinação foi realizada por análise de difratometria de raio-x, pela técnica de monocristal⁶.

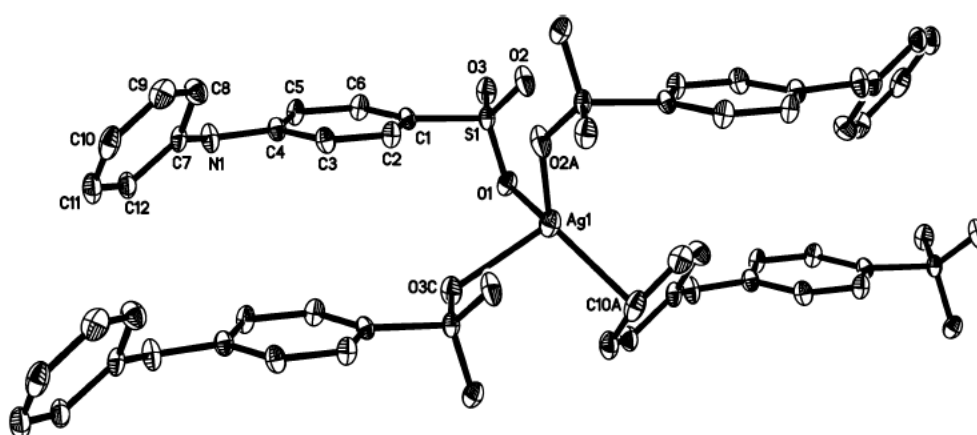


Figura 2: Difenil-4-amina Sulfonato de Prata⁶.

A interação deste ânion com o La^{3+} se mostrou bastante interessante, pois o estudo mostra que variando o meio reacional é possível variar o número de ligantes sulfonatos ligados ao metal. Neste estudo, em particular, a substituição do metanol pela água como solvente levou a síntese de compostos diferentes. Esses produtos foram estudados por TG/DTG e também apresentaram resíduos diferentes quando submetidos a decomposição térmica até 1000°C . A síntese realizada na mistura etanol/metanol levou ao $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, o que é bastante promissor para produção de oxissulfatos de lantanídeos²⁴.

Ainda nessa linha de pesquisa, a complexação dos íons metálicos pelo ligante DAS ganha uma característica muito particular, uma vez que, quando o metal ligado possui mais de um estágio de oxidação e certa facilidade para reduzir, o ânion DAS pode reduzi-lo antes de complexá-lo, formando um complexo estável em solução aquosa com o metal na sua forma reduzida. Como exemplo, podemos citar os complexos formados com os átomos de ferro, que

pode reagir com a DAS tanto na forma reduzida (Fe^{2+}) quanto na forma oxidada (Fe^{3+}), neste último caso o metal será reduzido, porém o complexo formado será diferente daquele formado pelo metal em estado de oxidação inferior. A redução / complexação leva a um produto mais sensível a atmosfera oxidante de O_2 , e o comportamento térmico dos compostos formados são diferentes, assim como, os resíduos a 1000°C^{25} .

Em estudo teórico, a DAS ligada ao sódio (Na) apresentou-se como dopante de filmes de polianilina influenciando em sua condutividade e solubilidade. O trabalho demonstra que condutividade da polianilina (dopada com a molécula de DASNa) depende fortemente de vários fatores, tais como co-planaridade da molécula, deslocalização de elétrons em direção ao átomo de oxigênio do grupo sulfônico, efeito de diferentes solventes, diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO e modo de preparação dos filmes²⁶.

Capítulo 3:

Lantanídeos

3.1. OS ELEMENTOS LANTANÍDEOS

Os elementos Scândio(Sc), Ítrio(Y), Lantânio(La), Cério(Ce), Praseodímio(Pr), Neodímio(Nd), Promécio(Pm), Samário(Sm), Európio(Eu), Gadolínio(Gd), Térbio(Tb), Disprósio(Dy), Hólmio(Ho), Érbio(Er), Túlio(Tm), Itérbio(Yb) e Lutécio(Lu) são conhecidos como terras raras. Essa denominação tem origem na forma que foram encontrados, pois muitos deles foram extraídos de minerais na forma de óxidos e eram de difícil separação, por isso acreditava-se que eram raros.

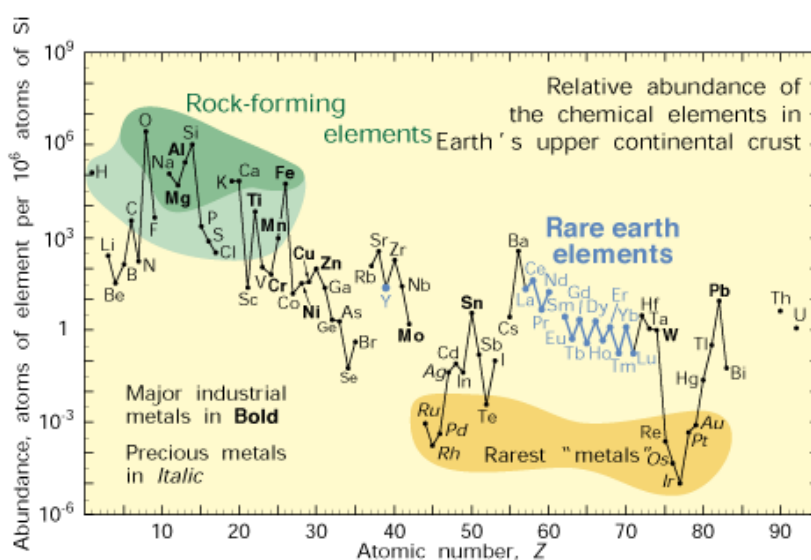


Figura 3: Abundância relativa dos elementos químicos²⁷.

No entanto, atualmente, sabe-se que esses elementos não são os menos abundantes da crosta terrestre, conforme mostra o gráfico da figura 3, e portanto, segundo recomendação da Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), usa-se a expressão “metais de terras raras” para os elementos Sc, Y e La ao Lu, o termo “série dos lantanídeos” para os elementos La ao Lu, e o termo “lantanídeos” para os elementos da série anterior excluindo o La²⁸.

A produção destes metais em larga escala começou em 1895. Em período anterior ao século XIX o Brasil foi o maior produtor mundial de compostos dos elementos terras raras, possuindo abundantes depósitos na região do estado

do Espírito Santo. Desde os anos 80 a China se tornou o maior produtor do mundo de metais terras raras. Estes metais apresentam aplicações metalúrgicas na produção de ligas, na redução de catalisadores para controle de poluição e em processos de “cracking”, oxidações e síntese, além de várias outras aplicações²⁹.

Tabela 1: Configurações eletrônicas, raios e número de oxidação dos Lantanídeos.

Número Atômico	Símbolo	Elemento	Configuração eletrônica do átomo	Configuração eletrônica de M^{3+}	$r_i(\text{Å})$	Número de oxidação*
58	Ce	Cério	$[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^1$	1,034	3,4
59	Pr	Praseodímio	$[\text{Xe}]4f^3 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^2$	1,013	3,4
60	Nd	Neodímio	$[\text{Xe}]4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^3$	0,995	2(n), 3
61	Pm	Promécio	$[\text{Xe}]4f^5 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^4$	0,979	3
62	Sm	Samário	$[\text{Xe}]4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^5$	0,964	2(n), 3
63	Eu	Európio	$[\text{Xe}]4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^6$	0,950	2(a), 3
64	Gd	Gadolínio	$[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^7$	0,938	3
65	Tb	Térbio	$[\text{Xe}]4f^9 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^8$	0,923	3,4
66	Dy	Disprósio	$[\text{Xe}]4f^{10} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^9$	0,908	2(n), 3
67	Ho	Hólmio	$[\text{Xe}]4f^{11} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}$	0,897	3
68	Er	Érbio	$[\text{Xe}]4f^{12} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{11}$	0,881	3
69	Tm	Túlio	$[\text{Xe}]4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{12}$	0,869	2(n), 3
70	Yb	Ítérbio	$[\text{Xe}]4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}$	0,858	2(a), 3
71	Lu	Lutécio	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}$	0,848	3

*Em negrito os estados mais estáveis, outros estados que podem ser alcançados em solução aquosa (a) e não aquosa (n).

Esses catorze elementos caracterizam-se pelo preenchimento gradativo do antepenúltimo nível energético, o 4f. Na tabela 1, podemos observar a

configuração eletrônica e o comportamento do raio iônico desses elementos que decrescem com o aumento do número atômico. Isso porque na proporção que os orbitais $4f$ são preenchidos eles passam a ocupar posições internas na eletrosfera na medida em que a força nuclear é maior e o desequilíbrio no formato esférico dos orbitais permite uma atração maior do núcleo pelos elétrons dos orbitais f . Por outro lado, como os orbitais são internos, as modificações impostas pelo número de elétrons serão sentidas ligeiramente e os íons agem como se protegessem as camadas internas, então, todas as propriedades eletromagnéticas e óticas dependentes da ocupação eletrônica terão variações apenas graduais dentro da referida série^{30,31}.

Esse fenômeno é conhecido como contração lantanídica, pois provoca a diminuição dos raios dos últimos quatro elementos da série abaixo do valor para o ítrio (0,893 Å), na série precedente de transição.

Os lantanídeos são muito diferentes dos elementos de transição externa (d), pois sua química é dominada pelos íons Ln^{3+} , sendo seus compostos tipicamente iônicos.

Deve-se considerar que a sobreposição dos orbitais $4f$ dos íons Ln^{3+} com os orbitais dos ligantes é pequena, devido à proteção da interação do campo ligante pelas subcamadas $5s5p$ preenchidas. Além disso, os íons Ln^{3+} apresentam valores de raios iônicos grandes, que estão entre os maiores valores para íons trivalentes, resultando em uma razão carga/raio relativamente baixa o que conduz a uma fraca habilidade polarizante. Esse comportamento é refletido no caráter predominantemente iônico da ligação Ln^{3+} -ligante. Portanto, a interação Metal-Ligante apresenta caráter não direcional sendo descrita preferencialmente em termos iônicos. Neste caso, o número de coordenação e a geometria dos complexos são determinados quase que exclusivamente pelas características dos ligantes (propriedades conformacionais, tamanho e natureza do grupo coordenante). Portanto, a natureza e tipo de compostos formados por íons terras raras trivalentes diferem significativamente daqueles formados pelos íons de transição d ³².

Com relação ao arranjo espacial, os íons Ln^{3+} são bastante diferentes dos outros íons metálicos trivalentes. Como os íons Ln^{3+} são maiores, há um aumento do número de coordenação, que pode variar de 3 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns.

Os lantanídeos são classificados de acordo com os conceitos de Pearson como ácidos duros: por isso, coordenam-se preferencialmente com bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores^{32,33}.

As propriedades de transferência de elétrons, magnéticas e ópticas dos elementos de transição são características importantes, responsáveis pelo seu emprego em uma variedade enorme de aplicações. Compostos contendo os lantanídeos são usados na indústria, como por exemplo em baterias recarregáveis, como pedras de isqueiros, ligas para componentes aeronáuticos, em catalise, na indústria de vidro, ímãs permanentes, materiais luminescentes (fósforos) e em laser.

3.2. O CÉRIO

O Cério é o mais abundante dos Lantanídeos. Sua abundância na crosta terrestre é da ordem de 60 ppm, o que o torna o 26º elemento em frequência de ocorrência, sendo quase tão abundante quanto cobre e níquel. É encontrado em muitos minerais somente em níveis de traço, sendo a bastinasita e monazita os minerais mais importantes como fonte deste elemento e suprem a maior parte da demanda mundial desse elemento³⁴.

O Cério é um elemento metálico prateado, semelhante ao ferro na cor e no brilho, porém é macio, maleável e dúctil.

Assim como outros lantanídeos, o estado de oxidação mais estável deste elemento é o (+III). Neste estado de oxidação possui propriedades semelhantes aos outros Ln^{3+} , no entanto é facilmente oxidado para Ce^{4+} , o que o torna instável em ar e água. Os sais de Ce^{3+} são pouco hidrolisáveis e muito utilizados como precursores para vários compostos de cério. Diferentemente dos demais elementos dessa classe, o estado de oxidação (+IV) também é estável, principalmente em virtude da configuração eletrônica semelhante à de um gás nobre ($[\text{Xe}]4f^0$). Este elemento é o único lantanídeo, no estado tetravalente, estável em solução aquosa, porém a influência da carga maior e tamanho iônico menor faz com que os sais do íon Ce^{4+} sejam hidrolisados em soluções aquosas com mais facilidade que o íon Ce^{3+} e, em consequência disso, estas soluções são fortemente ácidas³⁰.

No estado tetravalente, o cério é um agente oxidante forte e pode ser reduzido, por exemplo, por ácidos orgânicos, sais ferrosos, peróxido de hidrogênio e outros compostos inorgânicos e orgânicos, uma vez que o potencial padrão de redução (E^0) para o par Ce(IV)/Ce(III) é de aproximadamente 1,6 V (com algumas variações dependendo do ânion e do meio). Em virtude dessas propriedades de óxido-redução, o cério é muito conhecido e utilizado em uma série de reações de síntese orgânica³⁵ e de métodos analíticos.

3.3. ÓXIDO DE CÉRIO

O óxido de cério é encontrado no mineral monazita, no bastineasita e no xenotima³¹. Sua estrutura é cúbica de face centrada, do tipo da fluorita, na qual o íon metálico está cercado por oito ânions O^{2-} que formam os vértices do cubo, conforme estrutura mostrada na Figura 4. Esta estrutura possui grande energia reticular cristalina, o que influencia a estabilização dos cátions tetravalentes mais fortemente do que sua forma trivalente³⁶.

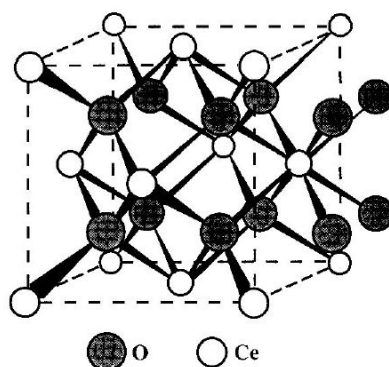


Figura 4: Estrutura do óxido de cério³⁶.

O dióxido de cério ou céria (CeO_2) é um material que tem sido muito estudado por apresentar ampla utilização em catálise, como material para polimento, como aditivo cerâmico e como eletrólito sólido, entre outras. Para muitas destas aplicações, pós ultrafinos são importantes por apresentarem altos valores de área de superfície específica e elevada densificação.

O óxido de cério IV, CeO_2 é o mais estável entre os lantanídeos; possui uma das mais altas energias de formação para um óxido. A coloração do óxido varia, sendo que esta variação deve estar relacionada com alguns fatores como; pureza, tamanho e formato da partícula. Quando muito puro pode ser branco, obtido pela rota do sulfato básico, utilizado como padrão de difração de raios X. Quando puro pode ser bege claro, podendo variar para amarelo ou amarelo escuro, especialmente quando aquecido ou devido a traços de praseodímio. É cristalino e muito difícil de solubilizar com ácidos ou hidróxidos. O óxido de cério hidratado, $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, é amarelo, gelatinoso, obtido pelo tratamento de soluções de Ce(IV) com hidróxidos e se dissolve facilmente em ácidos³⁷.

O método mais comum de preparação da céria é pela decomposição térmica de um sal precursor, que pode estar na forma de carbonato, hidróxido ou óxido hidratado. Geralmente, é obtido por técnicas como sol-gel ou precipitação, porém, mais recentemente, outras técnicas de síntese de pós têm sido utilizadas na preparação do dióxido de cério, tais como: decomposição ultrassônica, combustão, mecano-síntese, método dos precursores poliméricos

e condensação de gás inerte. Estas técnicas demonstraram serem eficientes na síntese da céria com partículas de diâmetro nanométrico. Entretanto, para fins de síntese em escala superior à laboratorial, a técnica da precipitação continua sendo a mais utilizada por sua conveniente razão custo/benefício, boa reprodutibilidade, alto rendimento e por permitir a obtenção de quantidades em grande escala³⁸⁻⁴².

O CeO_2 é um material muito útil para a indústria de cerâmicas, vidros, catalisadores, células a combustível, fósforos, e para a indústria química. Por isso a produção do CeO_2 é assunto recorrente em pesquisas científicas, no entanto a necessidade de sintetizar pós ultrafinos de alta qualidade e com características específicas em termos de tamanho, uniformidade, morfologia, área superficial específica, cristalinidade, microestrutura, entre outras, faz com que as pesquisas avancem cada vez mais⁴³.

Nesse sentido, Zhang et al⁴³, propôs a introdução de um surfactante durante a síntese da céria, utilizando-o na etapa de secagem e calcinação para evitar aglomeração do material precursor, obtendo como resultado pós altamente cristalinos e partículas finas com menos de 30 nm, que tornam o pó adequado para uma variedade de processos de conformação de cerâmicas.

O estudo do surfactante dodecil sulfato de sódio ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$), também levou a produção de CeO_2 com partículas mais uniformes pois o surfactante diminui a aglomeração do precursor, porém a área superficial foi significativamente menor do que do CeO_2 sem alteração⁴⁴.

O tamanho de partícula é influenciada diretamente pela temperatura de calcinação, ou seja, com o aumento da temperatura a qual o material precursor é submetido maior será o tamanho médio de cristalito⁴⁵. Outra propriedade importante que sofre influencia da temperatura de calcinação é a área superficial específica, a qual reduz significativamente com o aumento da temperatura, para ilustrar o que foi dito acima, pode-se citar o trabalho de Le Loarer⁴⁶ (apud 37) que obteve CeO_2 com área superficial específica entre 100 e 150m²/g, por autoclavagem do hidróxido de cério, seguida de calcinação a

350°C e 450°C, a qual diminui para 15m²/g quando a temperatura de calcinação aumenta para 900°C.

Apesar de pouco explorado o CeO₂ apresenta grande atividade na fotocatalise heterogênea. Nesse sistema utiliza-se o TiO₂ como semicondutor mais comum, porém quando comparada a atividade dos dois materiais observou-se que o primeiro permitiu uma mineralização total do tolueno (molécula modelo no estudo), enquanto que o TiO₂ não levou a esse resultado, embora a velocidade de degradação para o TiO₂ tenha sido maior que a apresentada pelo CeO₂. Desse modo, a dopagem do TiO₂ com o CeO₂ pode ser uma nova proposta para o desenvolvimento de fotocatalisadores heterogêneos com finalidade ambiental, como a degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso³⁵.

A participação do óxido de cério em processos ambientais é por sinal muito interessante. Sua aplicação mais nobre e conhecida está nos catalisadores automotivos, nos quais o sistema CeO₂ – ZrO₂ tem sido insubstituível, ainda que diversos estudos corroboram para o aprimoramento deste e o desenvolvimento de novos materiais para essa finalidade¹⁷.

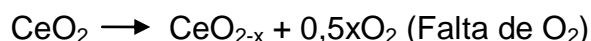
3.4. CATALISADORES

O desenvolvimento da sociedade humana veio acompanhado do crescimento industrial e tecnológico. E como conseqüência observa-se o aumento da poluição nos grandes centros urbanos, especialmente a poluição atmosférica, devido ao uso de combustíveis fósseis como fonte de energia, que leva à atmosfera grandes quantidades de gases poluentes⁴⁷. Neste contexto, a partir da década de 70 a preocupação com a redução das emissões passou a ser discutida e problematizada. Os catalisadores com são conhecidos são itens de série nos carros americanos desde meados dos anos 70. No Brasil,

passaram a equipar alguns modelos somente a partir de 1992 e tornou-se equipamento obrigatório em todos os veículos a partir de 1997.

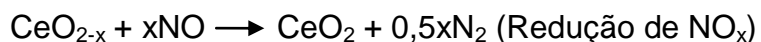
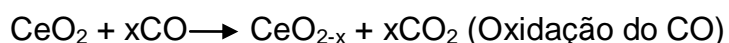
O investimento das indústrias levou ao desenvolvimento do catalisador de três-vias (o mais utilizado atualmente), este nome se refere às três substâncias que eles ajudam a reduzir - monóxido de carbono (CO), compostos orgânicos voláteis (VOCs) e moléculas de NO_x(óxidos de nitrogênio). Esse tipo de catalisador é constituído por vários componentes, dentre os quais se destacam metais nobres (como Pt, Pd e Rh) que atuam como sítio ativo durante as reações de redução; alumina que devido a sua alta área superficial atua como um excelente suporte; óxidos metálicos (como óxido de cério, de lantânio, de níquel, de zircônio e de bário) que tem o papel de promotores ou estabilizadores.

O óxido de cério atua como armazenador de oxigênio e como estabilizador térmico/estrutural, fornecendo oxigênio de sua própria rede cristalina quando a mistura ar/combustível está com falta de oxigênio, e quando na mistura há excesso de oxigênio ele é novamente oxidado, conforme esquema 1³⁴. Isso devido a existência de várias formas do CeO_x (1,5 < x < 2) tornam-o capaz de ser este composto, pois a transição Ce³⁺ <=> Ce⁴⁺ ocorre muito rapidamente via transferência de elétrons sem mudar significativamente o retículo cristalino.



Esquema 1

O funcionamento desse processo nas reações que ocorrem nos catalisadores, está representado no Esquema 2³⁴.



Esquema 2

Esse tipo de catalisador pode reduzir em mais de 90% as emissões do CO, HC e de NOx por veículo, no entanto com o tempo de uso e as condições de operação eles podem sofrer desativação. Isso ocorre devido principalmente a três fatores: envenenamento, formação de fuligem, e desativação térmica. O envenenamento é de natureza química, a formação de fuligem é um processo mecânico e a degradação térmica (sinterização ou transformação dos metais ativos) ocorre em função da temperatura⁴⁸.

Na tabela 2, estão definidos os seis mecanismos básicos das principais formas de desativação . Deste conjunto, os mais relevantes para a desativação dos conversores catalíticos automotivos são os de origem térmica e química.

Tabela 2: Mecanismos básicos de desativação dos catalisadores automotivos⁴⁹.

<i>Mecanismo</i>	<i>Tipo</i>	<i>Descrição</i>
Envenenamento	Químico	Forte quimissorção de espécies nos sítios catalíticos bloqueando assim, locais para reação catalítica.
Deposição	Mecânico	Deposição física de espécies sobre a superfície catalítica e nos poros do catalisador.
Degradação Térmica	Térmico	Queda induzida da área da superfície catalítica pela temperatura; área do suporte.
Reações sólido-vapor e sólido-sólido	Químico	Reação do fluido, suporte, ou promotor com a fase catalítica para produzir uma fase inativa.
Atrito/esmagamento	Mecânico	Perda de material catalítico devido à abrasão. Perda da área superficial devido a esmagamento mecânico induzido da partícula do catalisador.

Assim sendo, esta área recebeu, nos últimos trinta anos, bastante atenção por parte da comunidade científica e continua aberta à investigação de novos materiais que venham atender às condições de redução dos metais nobres (menos disponíveis), redução na deterioração do catalisador (muito sensível a venenos, como compostos de enxofre, presentes na maioria dos combustíveis) e alta eficiência com misturas gasolina/etanol e com os aditivos presentes⁵⁰.

Capítulo 4:

Parte Experimental

Os experimentos foram separados da seguinte forma:

- 1) Síntese do sulfonato de bário (ligante) e síntese do sulfonato de cério (composto de interesse).
- 2) Caracterização dos sulfonatos.
- 3) Tratamento Térmico.
- 4) Caracterização do óxido.

Antes de descrever a metodologia empregada estão apresentados os reagentes utilizados, no item 4.1 a seguir.

4.1. MATERIAIS

Os reagentes utilizados nas sínteses dos sulfonatos de Bário e de Cério foram: Difetil-4-amina sulfonato de sódio, nitrato de bário, sulfato de cério tetra hidratado. A tabela 3 apresenta informações sobre esses reagentes obtidos comercialmente.

Tabela 3: Reagentes utilizados nas sínteses dos sulfonatos.

Reagente	Fórmula	Marca	Pureza
Difenil-4-amina-sulfonato de Sódio	$\text{NaC}_{12}\text{H}_{10}\text{NSO}_3$	Proquímios	Reagente Analítico
Nitrato de Bário	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Vetec	99,0%
Sulfato de Cério Tetra hidratado	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck	99,0%

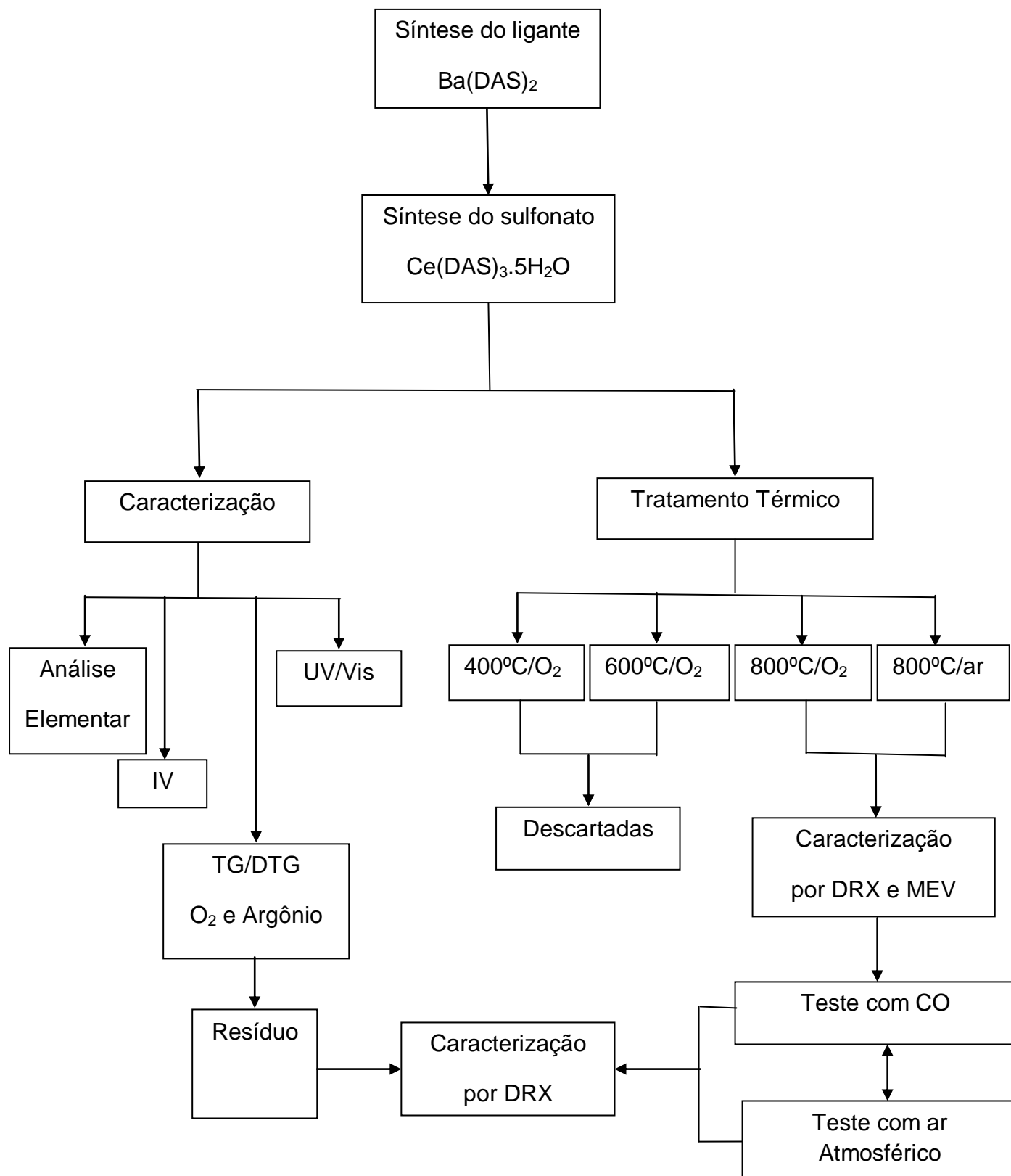
O sulfonato de cério foi sintetizado a partir do sulfonato de bário, preparado anteriormente. Todas as reações ocorreram em meio aquoso, sendo que a água utilizada foi destilada e deionizada. Os reagentes utilizados na análise complexométrica estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Reagentes utilizados na titulometria para determinação de cério.

Reagente	Ácido acético	Acetato de sódio	Piridina	Alaranjado de orto-xilenol	EDTA
Marca	Merck	Impex	Merck	Merck	J. G. Baker

4.2. MÉTODOS

Os experimentos foram resumidos no fluxograma abaixo, em seguida a descrição dos métodos e equipamentos empregados.



4.2.1. Síntese dos Sulfonatos

a) Preparação do Ligante Ba(DAS)₂

O ligante foi preparado a partir do difenil-4-amina sulfonato de sódio [Na(DAS)], e o nitrato de bário [Ba(NO₃)₂].

A Na(DAS) foi dissolvida em um balão de fundo redondo com um volume de 200mL de água deionizada a 70°C. Após sua dissolução completa adicionou-se lentamente a solução de nitrato de bário, completando um volume total de 300mL. A solução foi mantida sob agitação e aquecimento de 70°C, por 24 horas e em seguida filtrado à vácuo e seco.

O produto foi caracterizado por infravermelho e os resultados foram comparados com os dados da literatura, para em seguida ser utilizado na reação de preparação do sulfonato de cério.

b) Preparação do Sulfonato de Cério

O composto de cério foi sintetizado a partir da reação entre o ligante Ba(DAS)₂ e o Ce(SO₄)₂.4H₂O.

O ligante Ba(DAS)₂ foi solubilizado em água à temperatura de 70°C. Em seguida, adicionou-se a solução de Ce(SO₄)₂.4H₂O lentamente a solução anterior. O sistema foi mantido em agitação constante, protegido da luz, sob aquecimento e atmosfera inerte de argônio durante 48hs, Figura 5, até precipitação do BaSO₄. Este por sua vez foi separado do sobrenadante por filtração à vácuo, sob atmosfera inerte de argônio. O processo de filtração foi repetido diversas vezes, à medida que o volume do sobrenadante continuou sendo reduzido.

Após a eliminação de toda impureza o sobrenadante foi seco totalmente, sob vácuo e leve aquecimento. O produto formado foi colocado em um frasco e guardado sob atmosfera de argônio e levado a um dissecador, para análises futuras.



Figura 5: Síntese do sulfonato de cério.

4.2.2. Caracterização dos Sulfonatos de Bário e de Cério

O composto $\text{Ba}(\text{DAS})_2$ foi caracterizado por infravermelho e comparado com resultados da literatura²⁵.

O sulfonato de cério foi caracterizado por análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e análise complexométrica de lantanídeos para determinação da porcentagem de cério.

A espectroscopia de infravermelho, TG/DTG, espectroscopia no ultravioleta e visível, descritas a seguir, também foram utilizadas para caracterizar esse produto:

a) Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

Os teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio dos compostos formados nas reações, foram determinados utilizando os instrumentos analisadores microanalítico das marcas Perkin Elmer 2400 e Flash EA 1112 da Thermo.

b) Determinação de Cério por Complexometria com EDTA

Para a determinação de Ce(III), foram solubilizados 30mg do complexo de cério em 15 mL de água deionizada. Em seguida adicionou-se 3 mL da solução do tampão ácido acético/acetato de sódio (pH= 5,8), uma gota de piridina e 3 gotas do indicador alaranjado de xilenol. O sistema ficou sob agitação por 1 minuto e em seguida, titulou-se com uma solução de EDTA 0,010 mol.L⁻¹, até viragem do indicador para amarelo intenso.

c) Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros foram obtidos utilizando os instrumentos das marcas Bomem MB 100 e ABB FTLA2000-102, usando pastilha de KBr, entre 400 e 4000 cm⁻¹.

d) Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

A análise termogravimétrica para o produto da reação (m=16 mg) foi realizada utilizando uma termobalança da marca Shimadzu TGA-50H, com cadinho de platina, submetida a uma vazão de 60mL/min de oxigênio ou argônio, em um

intervalo de operação correspondente de 0 a 1000°C (taxa de aquecimento de 10°C/min).

e) Espectroscopia de absorção no UV/Vis

Os espectros foram obtidos no espectrofotômetro da marca Cary 1E, utilizando água destilada e deionizada como medida de base, entre 200 e 800 nm. A medida foi realizada em solução 10^{-5} mol/L utilizando água como solvente.

4.2.3. Estudo do óxido

O sulfonato de cério foi calcinado, para produzir o óxido de cério que será caracterizado e avaliado em atmosfera de CO e ar atmosférico, conforme é indicado abaixo.

a) Tratamento Térmico

O sulfonato de cério foi calcinado em um forno tubular, com taxa de aquecimento constante de 10°C/min até atingir a temperatura indicada e posteriormente permaneceu num patamar nessa mesma temperatura por 2hs. Esse tratamento foi repetido variando a temperatura e a atmosfera, conforme indicado na Tabela 5. O gás oxigênio utilizado no tratamento era de qualidade ultra puro.

Tabela 5: Condições do tratamento térmico para obtenção do óxido.

Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Atmosfera/fluxo (mL/min)
400	10	Oxigênio/80
600	10	Oxigênio / 80
800	10	Oxigênio / 80
800	10	ar / sem fluxo

b) Caracterização do óxido

O óxido obtido foi caracterizado por Difratomia de Raio X (DRX) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os difratogramas de raio-X foram obtidos em um difratômetro Rigaku Miniflex II equipado com proporcional contador e discriminador de altura de pulso usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$). A identificação das fases foi feita comparando-se os difratogramas experimentais com as fichas PDF da *International Center for Diffraction Data*. As fichas consultadas foram: CeO_2 (nº 03-065-2975), $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (nº 00-052-1494), CeOSO_4 (nº 00-039-0515), $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ (nº 00-006-0350).

As micrografias foram obtidas num microscópio da ZEISS LEICA modelo XR-30 *Scanning Electron Microscope*. As amostras foram recobertas com ouro utilizando um metalizador Emitech K550x. Foi utilizada aceleração de 20 kV e foram feitas ampliações de 2000, 5000, 15000 e 20000 vezes.

c) Testes na presença de CO e ar atmosférico

O CeO_2 tem como característica sua sensibilidade a atmosfera empregada, característico para a armazenagem de oxigênio. Logo, testaremos seu comportamento em atmosfera redutora de CO e oxidante de ar comprimido.

O comportamento do óxido produzido foi avaliado utilizando uma termobalança, marca Shimadzu modelo TGA-50H, com cadinho de platina e um intervalo de operação correspondente de 0 a 1000°C (taxa de aquecimento de 10°C/min). Sendo submetida a uma atmosfera redutora, numa vazão de 100mL/min da mistura CO/N₂ (50% de cada). E, em seguida, a atmosfera oxidante de ar comprimido, numa vazão de 50mL/min.

Os resíduos obtidos no final de cada etapa foram novamente caracterizados por DRX, conforme descrito no item anterior.

Capítulo 5:

Resultados e Discussão

A apresentação dos resultados obedece a seguinte ordem:

Síntese do ligante;

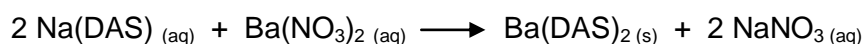
Síntese do sulfonato de cério (precursor do CeO₂);

Caracterização do precursor;

Estudo do CeO₂ (obtenção, caracterização e teste com CO e ar atmosférico).

5.1. SÍNTESE DO LIGANTE Ba(DAS)₂

O ligante Ba(DAS)₂ foi obtido a partir do reagente comercial Na(DAS), de fórmula molecular NaC₁₂H₁₀NSO₃, e o nitrato de bário, Ba(NO₃)₂ como na reação abaixo:



(Equação 1)

Essa reação ocorreu com rendimento de 85% e o precipitado obtido se apresentou de coloração branca, resultado de sucessivas lavagens para eliminação de nitrato e demais impurezas solúveis.

O Na foi substituído pelo Ba no ligante que será utilizado na síntese, porque na preparação dos sulfonatos de lantanídeos utilizamos os sais sulfato, neste caso específico, o sulfato de cério, e portanto quando o bário for substituído pelo cério, ocorrerá a dupla troca, com conseqüente precipitação do sulfato de bário que é facilmente separado do composto de cério que é bastante solúvel em meio aquoso. A utilização do Ba(DAS)₂ também é interessante quanto a sua própria solubilidade, tendo em vista que é solúvel em água apenas a 70°C, logo a frio será precipitado, caso seja o reagente de partida em excesso.

5.2. SÍNTESE DO SULFONATO DE CÉRIO

A síntese ocorreu a 70°C, temperatura ideal para solubilizar o reagente de partida Ba(DAS)₂. Em seguida, foi adicionado lentamente a solução de Ba(DAS)₂ a solução de Ce(SO₄)₂.4H₂O. A reação ocorre com mudança de coloração para roxa intensa, relacionada à forma oxidada do ligante DAS (C₁₂H₁₀NSO₃⁻). Também é possível observar a formação de um precipitado branco, atribuído ao BaSO₄. Todo o processo ocorreu sob intensa agitação durante 48hs sob atmosfera inerte (argônio) e protegida da luz, para facilitar a redução do metal (Ce) pelo ligante (DAS).

O composto em estudo foi sintetizado conforme reação abaixo:



(Equação 2)

A reação ocorreu com rendimento de 75%, e o produto apresentou-se sensível ao ar. Observou-se que o Ce foi reduzido e complexado pelo ligante DAS.

O composto produzido, Ce(DAS)₃.5H₂O, foi definido com a seguinte fórmula geral: Ce(C₁₂H₁₀NSO₃)₃.5H₂O e denominado como Difenil-4-amina sulfonato de Cério (III) pentahidratado, cuja massa molar é de 975,09 g/mol. A fórmula proposta será confirmada com dados de análise elementar de C, H, N, determinação de Ce (complexometria com EDTA), espectroscopia de infravermelho, técnicas termogravimétricas e posteriormente por espectroscopia no ultravioleta e visível em solução.

Esse composto, também será estudado como precursor para o óxido de cério, obtido a partir de seu tratamento térmico. Os óxidos produzidos serão caracterizados e, posteriormente, avaliados sob atmosfera de CO e ar atmosférico

5.3.CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR $\text{Ce}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NSO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

5.3.1. Análise Elementar

A partir dos dados de análise elementar para o carbono, hidrogênio, nitrogênio e cério é possível definir a estequiometria e confirmar a fórmula mínima proposta para o composto. Os resultados indicam que o cério foi reduzido de Ce^{4+} para Ce^{3+} , e assim foi complexado por 3 ligantes (DAS). Na fórmula proposta também notamos que o composto encontra-se hidratado, apresentando 5 moléculas de água. Os valores experimentais assim como os valores teóricos para o composto proposto, de fórmula $\text{Ce}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NSO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6: Resultado da análise elementar do composto.

$\text{Ce}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NSO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	<i>Teórico</i>	<i>Experimental</i>
%C	44,35	43,15
%H	4,14	4,29
%N	4,31	4,42
%Ce	14,37	14,12

5.3.2. Espectroscopia de Infravermelho

A Espectroscopia na região do infravermelho é uma ferramenta muito útil para a identificação de bandas relativas a grupos funcionais característicos dos sulfonatos metálicos, compostos em estudo.

Na Figura 6 apresentamos os espectros de infravermelho do ligante, $\text{Ba}(\text{DAS})_2$, e do complexo de cério formado, $\text{Ce}(\text{DAS})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Nos espectros observamos uma similaridade entre certas freqüências do ligante e do complexo de cério. Porém, no ligante aparece uma banda aguda em 3383 cm^{-1} característica do estiramento N-H. No complexo de cério a banda em 3396 cm^{-1} , torna-se larga e pode ser atribuída ao estiramento O-H da água, confirmando que o produto encontra-se hidratado.

A partir de 1600 cm^{-1} aparecem as bandas relativas ao ligante DAS, na Tabela 7, estão as atribuições das bandas do espectro. As bandas relativas as ligações entre carbonos e nitrogênio não sofreram mudanças significativas, porém destacamos a banda fraca em 842 cm^{-1} no ligante, que no complexo de cério foi deslocada para 827 cm^{-1} e tornando-se mais intensa.

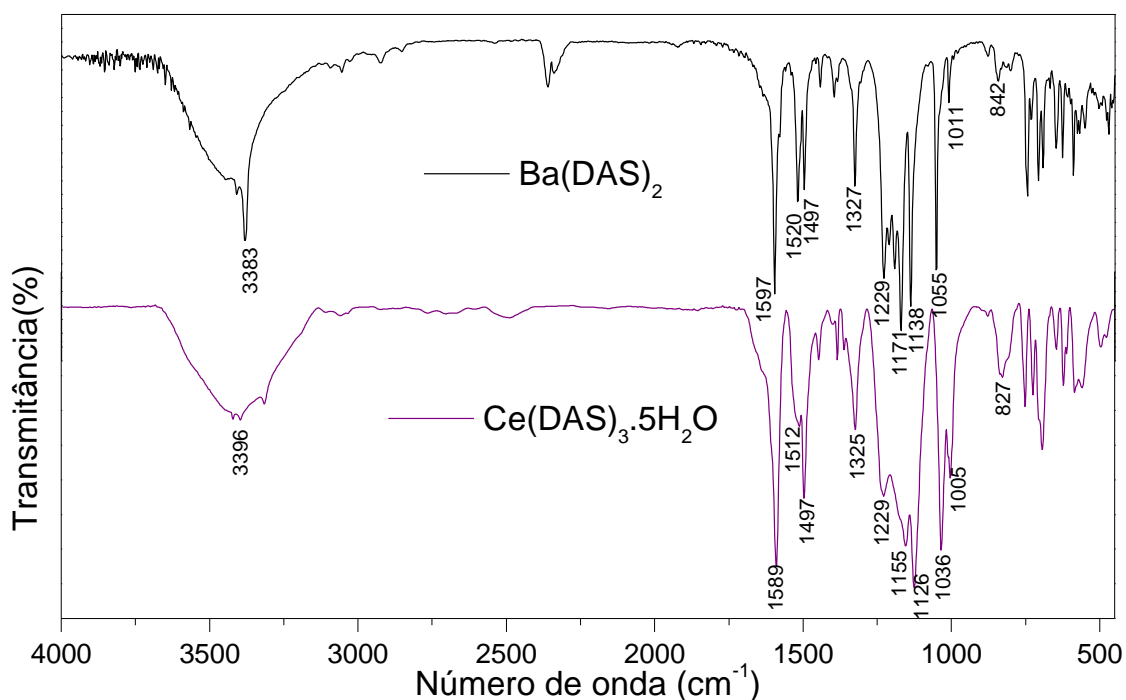


Figura 6: Espectro de infravermelho do ligante $\text{Ba}(\text{DAS})_2$ e do composto $\text{Ce}(\text{DAS})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

No entanto, as bandas mais importantes no espectro são aquelas atribuídas ao grupo sulfonato (RSO_3^-) do ligante, as quais indicam a complexação do cério pelo grupo sulfonato.

O grupo sulfonato apresenta bandas na região de 1175 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento assimétrico, e em 1055 cm^{-1} ao estiramento simétrico da ligação S=O. No ligante, $\text{Ba}(\text{DAS})_2$ elas aparecem em 1229, 1211, 1194, 1171 cm^{-1} , para o estiramento assimétrico e em 1053 cm^{-1} para o simétrico. No composto $\text{Ce}(\text{DAS})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, houve o alargamento das bandas em 1229, 1155 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico do S=O, e o deslocamento da banda de estiramento simétrico para 1036 cm^{-1} ^{51,52,53}.

Tabela 7: Atribuições das bandas no espectro de infravermelho ^{51,52}.

Atribuição	$\text{Ba}(\text{DAS})_2$	$[\text{Ce}(\text{DAS})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$
δ (N-H)	1597(F)	1589(F)
ν (C=C)	1520 (m), 1497(m)	1512(f), 1497(m)
ν (C-N)	1327 (m)	1325 (m)
ν_{as} (SO_3)	1229(F), 1211(F), 1194(F), 1171(F)	1229(F), 1155(F)
ν_{s} (SO_3)	1055(F)	1036(F)
δ (C-H) plano	1138(f)	1126(m),
δ (C-H) fora do plano	1011, 842(f)	1005, 827(m)

*F = forte, m = médio, f = fraco.

As mudanças nas bandas do grupo sulfonato indicam que a complexação do cério ocorre através dos átomos de oxigênio deste grupo, e portanto a substituição do bário pelo cério provoca o deslocamento com o respectivo alargamento da faixa de frequências destas bandas.

5.3.3. Análise Termogravimétrica

O comportamento térmico do complexo $\text{Ce}(\text{DAS})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi estudado sob duas atmosferas diferentes: oxigênio (oxidante) e argônio (inerte).

a) Atmosfera de Oxigênio

As curvas TG/DTG, em atmosfera dinâmica de oxigênio, do composto de cério estão apresentadas na Figura 7, onde podemos observar que houve a formação de um produto termicamente estável a aproximadamente 800°C .

Com base na curva da Figura 7, podemos fazer simulações a partir de atribuições teóricas referentes as perdas de massa do composto, conforme exposto na Tabela 8.

Tabela 8: Atribuição das perdas de massa durante aquecimento em atmosfera de O_2 .

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Atribuição da Perda	Perda de massa experimental (%)	Perda de massa teórica (%)
21-104	3 H_2O	5,52	5,54
104-312	2 H_2O , $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}$	13,38	13,02
312-800	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{S}_3\text{O}_7\text{N}_2$	64,49	63,65
1000 (Resíduo)	CeO_2	16,61	17,65

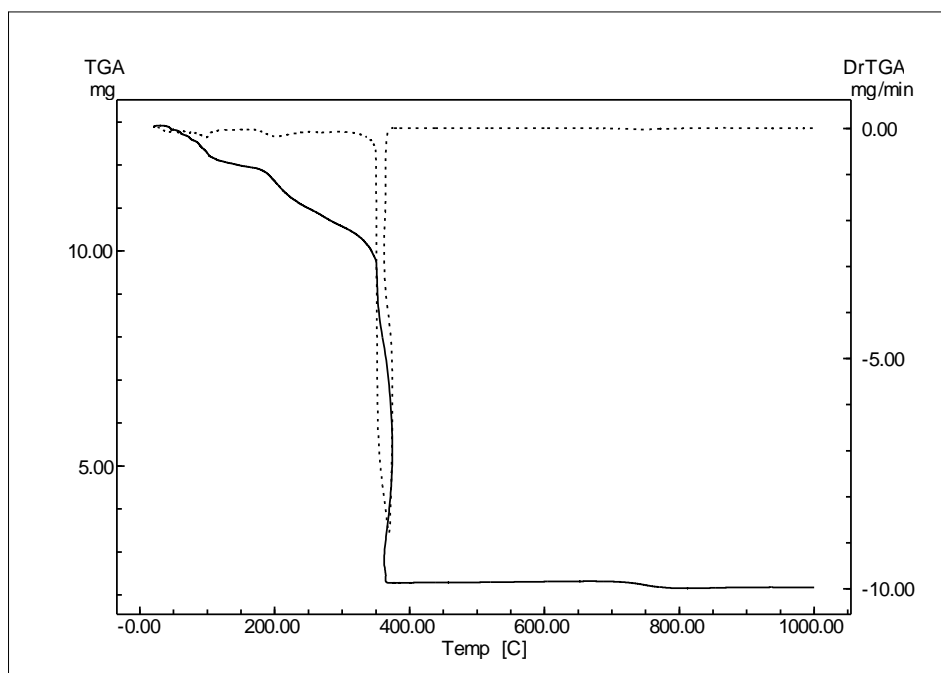


Figura 7: Curvas TG/DTG do composto $\text{Ce}(\text{DAS})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de oxigênio, com vazão de 50 mL/min e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Observamos que inicialmente o composto sofre o processo de desidratação, porém as moléculas de água não são liberadas na mesma etapa. Primeiro há perda de 3 moléculas em torno de 100°C e as demais em torno de 200°C . E posteriormente a perda da parte orgânica do composto até a temperatura de 800°C , sendo que a maior perda ocorre até 400°C , aproximadamente. O resíduo a 1000°C de coloração amarela pode ser atribuído ao óxido de cério (CeO_2) que foi confirmado pelo DRX, Figura 8.

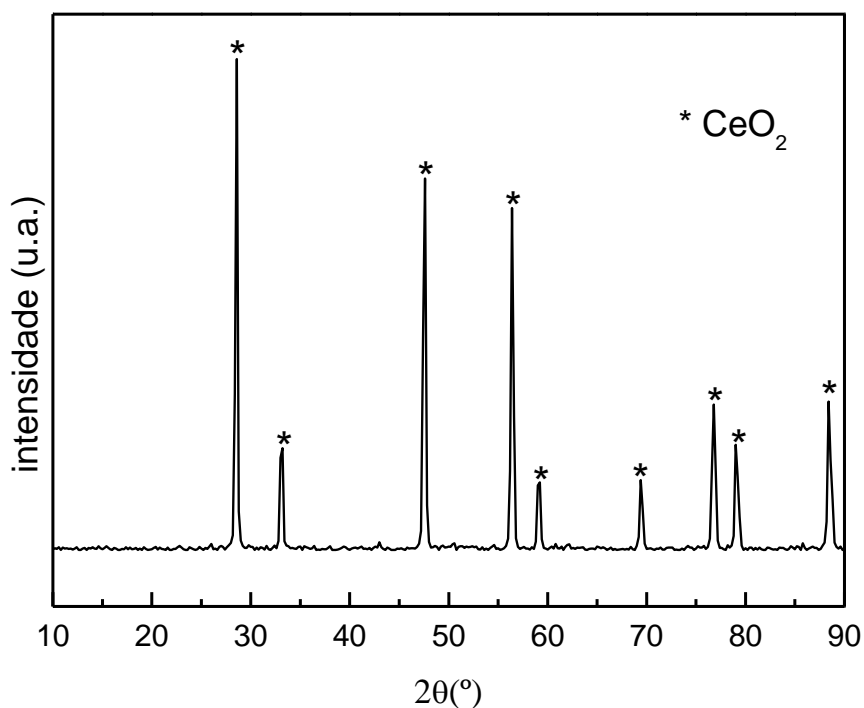


Figura 8: Difratograma de raios X do resíduo da TG obtido à 1000°C em atmosfera de oxigênio, fluxo de 50 mL/min e taxa de aquecimento 10°C/min.

b) Atmosfera de Argônio

Em atmosfera dinâmica de argônio o composto não sofreu estabilização de perda de massa, não chegando a um resíduo estável termicamente, Figura 9.

Na atmosfera de argônio (inerte) o processo de desidratação foi confirmado, uma vez que, as perdas de moles de moléculas de água ocorrem em duas etapas, assim como, na atmosfera oxidante.

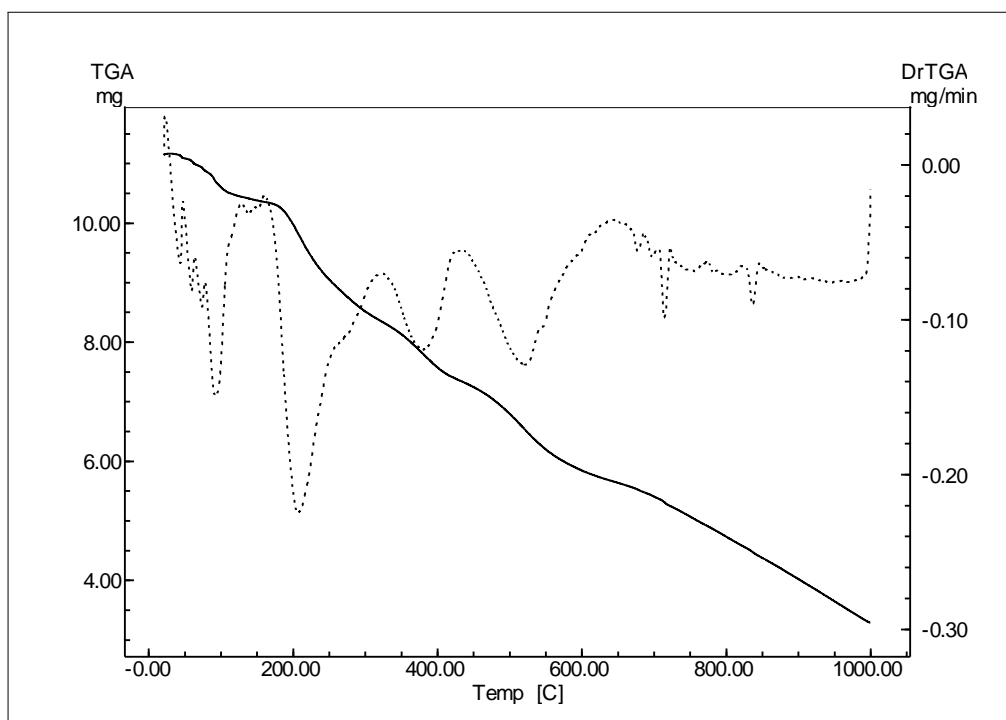


Figura 9: Curvas TG/DTG do composto $\text{Ce}(\text{DAS})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de argônio, com vazão de 50mL/min e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

A simulação da perdas de água teóricas para o composto encontram-se na tabela 8. Notamos que até 105°C , houve uma perda de massa de 5,55%, que pode ser atribuída a 3 moléculas de água e que corresponde a uma porcentagem teórica de 5,54%. E em seguida, de 105 a 191°C ocorre uma perda de massa de 3,88% que atribuímos a 2 moles de moléculas de água, correspondente a 3,69% de perda teórica, Tabela 9.

Tabela 9: Atribuição das perdas de massa durante aquecimento em atmosfera de Argônio, processo de desidratação.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Atribuição da Perda	Perda de massa experimental (%)	Perda de massa teórica (%)
21-105	3 H_2O	5,55	5,54
105-191	2 H_2O	3,88	3,69

Na Figura 10, é possível comparar o comportamento do composto nas duas atmosferas, e observamos que até a temperatura de 200°C, aproximadamente, as duas curvas se sobrepõem, sendo idêntico para as ambas atmosferas (oxidante e inerte). Isso ocorre porque somente o processo de desidratação independe da atmosfera empregada³.

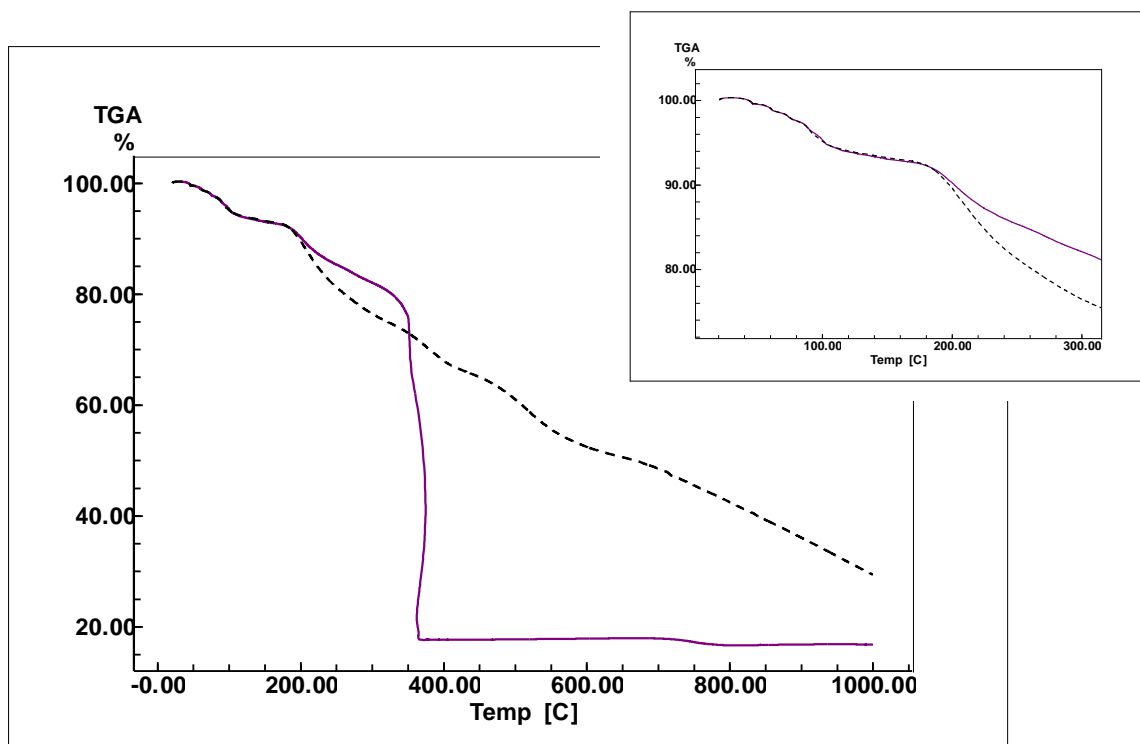


Figura 10: Sobreposição das curvas TGs obtidas para o composto em atmosfera de O_2 e Argônio. No detalhe, faixa de temperatura que ocorre a desidratação.

A partir de 200°C, não houve a formação de um patamar referente a formação de um composto estável termicamente, sendo assim, não foi possível fazer uma atribuição as perdas e nem definir possíveis intermediários para o composto.

O resíduo escuro obtido a 1000°C, na atmosfera de argônio, corresponde a 29,40% e não foi possível fazer uma correlação deste com nenhum composto de cério.

A princípio este produto poderia ser o CeS_2 , material refratário muito interessante e aplicado a uma série de processos industriais, porém a porcentagem teórica correspondente ao CeS_2 seria de 20,95%, diferente daquela encontrada experimentalmente.

O difratograma de raios X, Figura 11, para o resíduo, apresenta os picos referentes ao CeO_2 ($2\theta = 28,5; 33,0; 47,4; 56,2; 59,2; 76,6; 79,0; 88,4^\circ$), porém na região em torno de 20° observamos que há um pico largo e de baixa intensidade, que é característico da presença de carbono.

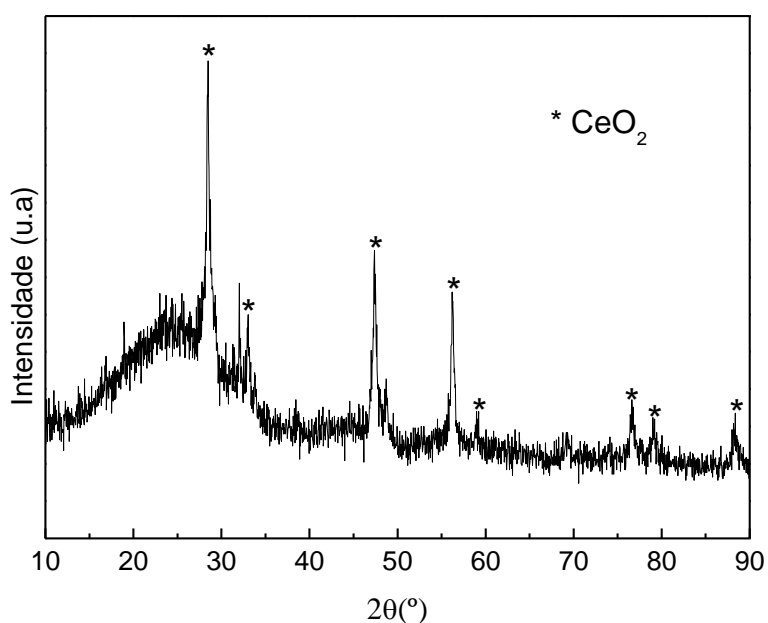


Figura 11: Difratograma de raios X obtido do resíduo da TG à 1000°C em atmosfera de argônio.

Para verificar a presença de derivados de enxofre, realizamos uma análise de espectroscopia na região do infravermelho (Figura 12), no qual observamos a banda em 1113 cm^{-1} característica do estiramento assimétrico da ligação $\text{S}=\text{O}^{51,53}$. No espectro também aparecem as bandas em 3435 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação OH da água, provavelmente adsorvida no KBr durante a manipulação para a análise, e a banda em 613 cm^{-1} e em 480 cm^{-1} correspondem ao estiramento da ligação metal-oxigênio⁴⁵.

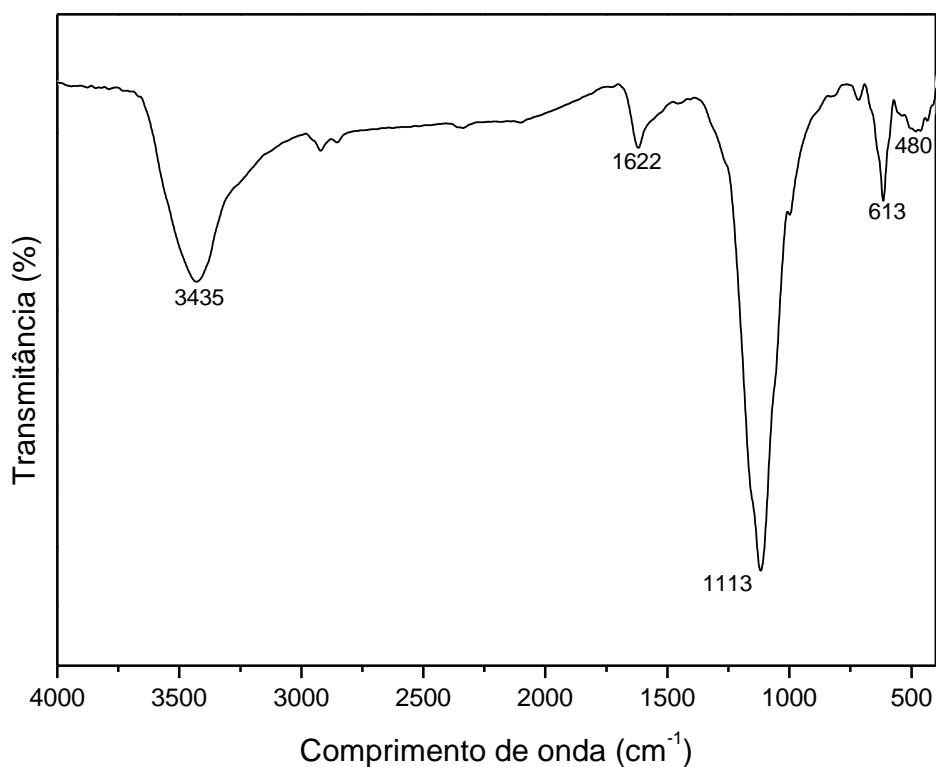


Figura 12: Espectro de IV obtido do resíduo da TG em atmosfera de Argônio, à 1000°C.

5.3.4. Espectroscopia na Região do UV/Visível

Para obter maiores informações sobre o complexo formado a partir da complexação dos íons cério (III) com o ânion DAS, realizamos a medida de UV-Visível, o espectro do reagente $\text{Ba}(\text{DAS})_2$ e do produto $\text{Ce}(\text{DAS})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ está apresentado na Figura 13, as medidas foram realizadas em solução aquosa na concentração de 10^{-5} mol/L.

No espectro notamos que a banda do ligante permanece inalterada depois da substituição do bário pelo cério, o que demonstra que o anion (DAS^-) não foi fotodegradado durante a reação. A participação do Ce^{4+} em reações de oxidação de compostos orgânicos é bastante conhecida^{34,35}, e embora na reação em estudo poderia supostamente ocorrer a oxidação do ligante pelo

cério, no espectro Uv-Visível podemos verificar que a molécula permanece inalterada, pois a banda do ligante não sofreu modificação ou deslocamento.

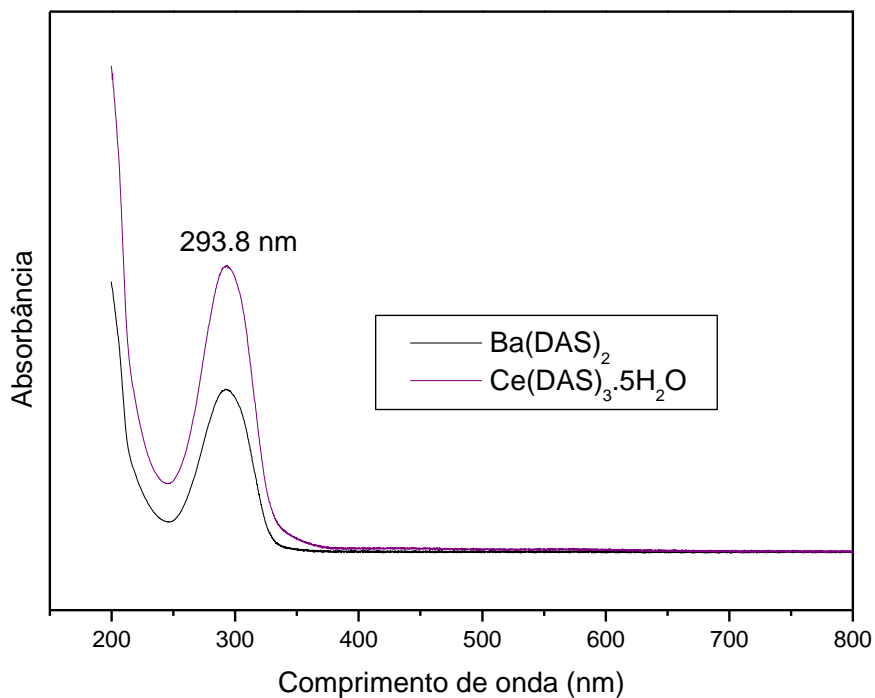


Figura 13: Espectro de UV-Visível do ligante Ba(DAS) e do composto Ce(DAS)₃·5H₂O.

No espectro, ocorre um máximo de absorção em 293,8nm, que é relativo as transições dos elétrons π , associado ao deslocamento das duplas ligações dos anéis aromáticos, justificado quando observamos a estrutura do ligante, Figura 14.

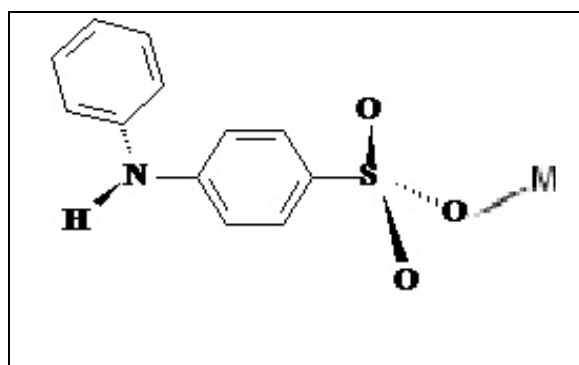


Figura 14: Estrutura do ligante DAS.

Na molécula do ligante (DAS) os dois anéis aromáticos ligados por um átomo de nitrogênio possuem elétrons nas ligações que são deslocalizados sob ação dos oxigênios terminais e acentuada pela presença do íon metálico. Os grupos benzeno que são os grupos cromóforos responsáveis pela absorção do composto, normalmente absorvem em 256 nm, porém neste caso ocorre um deslocamento batôcromico devido a substituição no anel pelo nitrogênio e pelo grupo sulfonato (SO_3^-)⁵⁴.

5.4. ESTUDO DO ÓXIDO

5.4.1. Caracterização

O óxido de cério CeO_2 , possui diversas aplicações sendo produzido de várias formas. Aqui, a partir das curvas TG/DTG observamos que a decomposição térmica do sulfonato de cério sintetizado, o $\text{Ce}(\text{DAS})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, levava ao óxido de cério, portanto, optamos por caracterizar este óxido e ainda investigar seu comportamento na atmosfera de CO, uma vez que uma de suas aplicações mais notáveis está na constituição dos catalisadores automotivos, onde tem importância devido a sua capacidade de estocar oxigênio.

As curvas TG/DTG em atmosfera de oxigênio (O_2) do $\text{Ce}(\text{DAS})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, mostram que o óxido é obtido na temperatura de 800°C, porém esse precursor foi calcinado nas temperaturas de 400, 600 e 800°C sob fluxo de O_2 e ainda a 800°C ao ar sem fluxo gasoso. A primeira temperatura (400°C) foi escolhida, pois é a temperatura observada na TG na qual ocorre a maior perda de massa. A temperatura de 800°C foi definida pois é a temperatura de produção dos catalisadores automotivos e escolhemos também trabalhar a 600°C, para ter uma referencia em uma temperatura intermediária. Também foi realizado o

experimento a 800°C sem atmosfera de O₂, para verificar se o oxigênio do ar atmosférico era suficiente para oxidar toda a amostra e produzir o CeO₂ como única fase. Em todos os casos, a amostra sofreu um aquecimento controlado a uma taxa de 10°C/min até a temperatura desejada, e em seguida, permaneceu nessa temperatura por 2 horas.

O resíduo obtido a 400°C, possui coloração preta diferente do óxido desejado que possui cor amarelo claro até o amarelo mais escuro. Nessa temperatura, pensamos que já poderia formar o CeO₂, pois na TG observamos uma diferença de massa muito pequena entre esse resíduo e o resíduo a 800°C. Assim o objetivo foi o de verificar a possibilidade de se obter o CeO₂ a uma temperatura menor.

a) Difratometria de Raios X

Os resíduos obtidos a 600 e 800°C (nas duas condições) são amarelos e foram caracterizados por difratometria de raios X e o resultado está apresentado nas Figuras 15, 16 e 17.

No difratograma da Figura 15 podemos observar que na temperatura de 600°C ainda não há predominância de uma fase, sendo que os planos característicos do CeO₂ podem ser identificados junto com os dos compostos CeOSO₄ e o Ce₂(SO₄)₃. Sendo assim, é possível concluir que a decomposição térmica do sulfonato ocorre em etapas com formação de intermediários até a formação do óxido. Um estudo sobre a decomposição térmica de sulfatos de terras raras mostra que o oxissulfato de cério é um dos intermediários antes da formação do óxido⁵⁵. Pode-se constatar que a decomposição térmica do sulfonato efetivamente passa pela formação do sulfato e do oxissulfato e posteriormente ao óxido de cério.

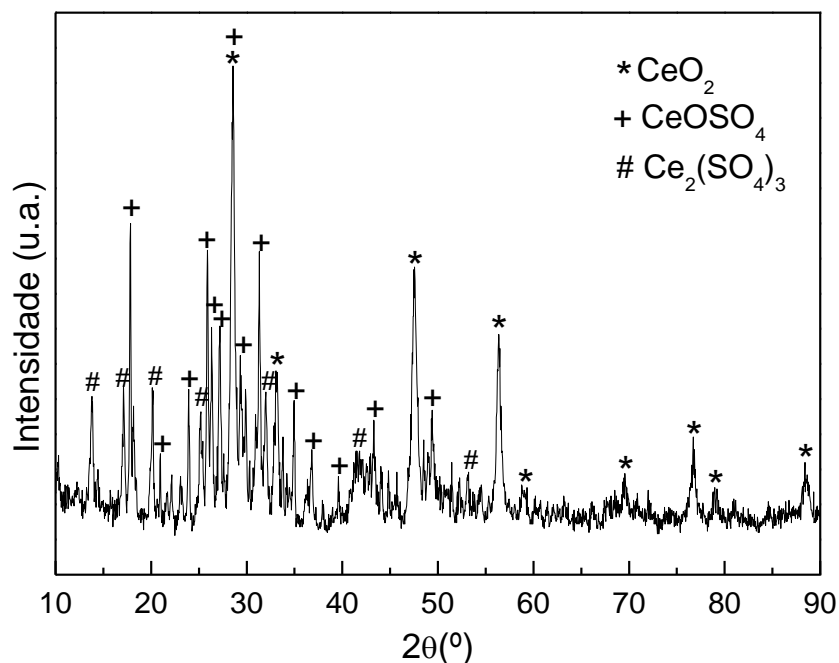


Figura 15: Difratoograma de raios X referente ao óxido obtido no tratamento térmico do $\text{Ce}(\text{DAS})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 600°C , sob atmosfera de oxigênio.

As amostras calcinadas a 800°C serão identificadas como apresentado na Tabela 10.

Tabela 10: Identificação das amostras obtidas no tratamento térmico à 800°C .

<i>Amostra</i>	<i>Identificação</i>
$\text{CeO}_2\text{-O}_2$	Óxido obtido pelo tratamento térmico $\text{Ce}(\text{DAS})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 800°C em atmosfera de oxigênio (O_2).
$\text{CeO}_2\text{-ar}$	Óxido obtido pelo tratamento térmico $\text{Ce}(\text{DAS})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 800°C sem fluxo gasoso (em ar atmosférico).

Os difratogramas das Figuras 16 e 17 são referentes as amostras calcinadas a 800°C . O óxido obtido a 800°C sob atmosfera de oxigênio puro ($\text{CeO}_2\text{-O}_2$) aparentemente apresentou uma única fase, o difratograma (Figura 16) mostrou

picos em $2\theta = 28,6; 33,1; 47,4; 56,4; 59,1; 69,4; 76,7; 79,1; 88,4^\circ$, atribuídos a estrutura da fluorita, cúbica de fase centrada, que correspondem ao CeO_2 .

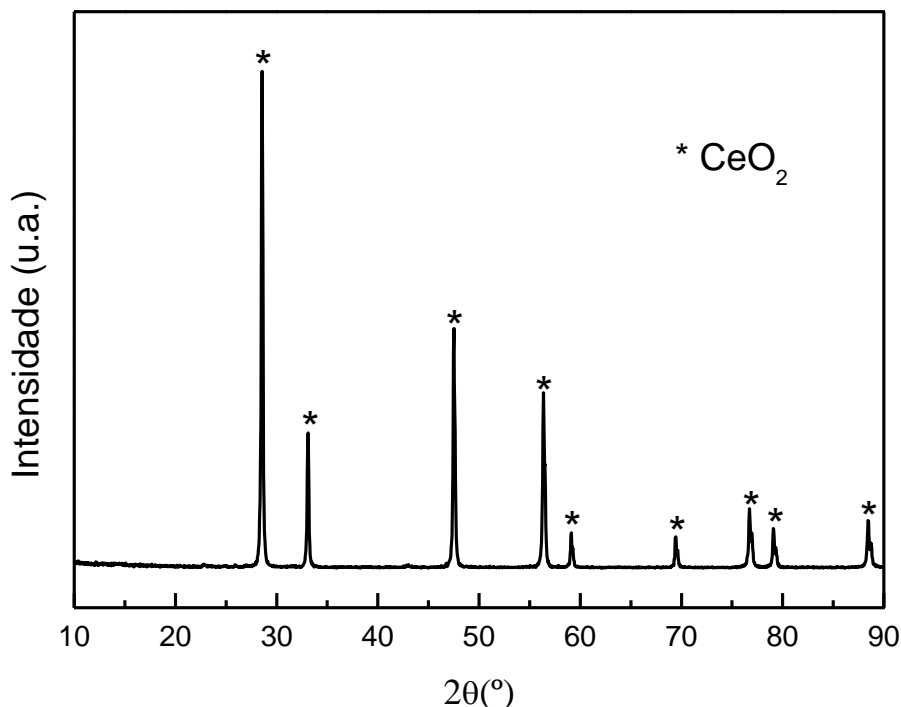


Figura 16: Difratograma de raio X referente ao óxido obtido no tratamento térmico do $\text{Ce}(\text{DAS})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 800°C , sob atmosfera de oxigênio ($\text{CeO}_2\text{-O}_2$).

O óxido obtido a 800°C em atmosfera de ar também apresentou picos em $2\theta = 28,6; 33,1; 47,5; 56,4; 59,1; 69,4; 76,7; 79,1; 88,4^\circ$, correspondentes a estrutura do CeO_2 . Porém, também é possível verificar picos de muito baixa intensidade na região entre $2\theta=20^\circ$ e $2\theta=50^\circ$, que podem ser atribuídos ao CeOSO_4 e ao $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ de cério residuais da oxidação incompleta dessa amostra, uma vez que a calcinação a 600°C apresentava picos bem evidentes dessas fases. Indicando que o oxigênio do ar não é suficiente para oxidar toda a amostra no tratamento térmico por apenas 2hs. Porém, provavelmente se a amostra for calcinada por um tempo maior será totalmente convertida ao CeO_2 . O difratograma está apresentado na Figura 17.

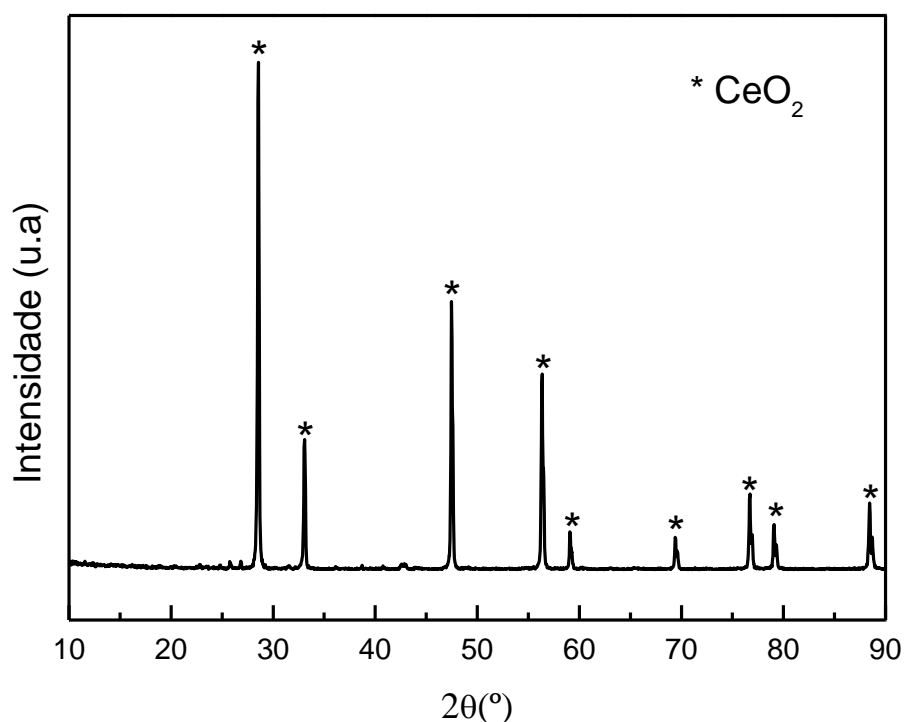


Figura 17: Difratoograma de raios X referente ao óxido obtido no tratamento térmico do $\text{Ce}(\text{DAS})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 800°C , sem fluxo gasoso ($\text{CeO}_2\text{-ar}$).

Para fazer uma estimativa do tamanho médio do cristalito (d), utilizamos a Equação de Scherrer (Equação 3)⁵⁶.

$$d = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos \Theta}$$

Equação 3.

Onde, κ é uma constante, e nesse caso o valor usado é igual a 0,9; λ corresponde ao comprimento de onda da fonte utilizada, nesse caso o Cu, onde λ igual a 1,54nm; β é a largura a meia altura do pico de Bragg (2Θ em radianos). Os valores calculados para as amostras estudadas estão na Tabela 11.

Tabela 11 : Tamanho médio de cristalito (d) para as amostras $\text{CeO}_2\text{-O}_2$ e $\text{CeO}_2\text{-ar}$.

Amostra	$\text{CeO}_2\text{-O}_2$	$\text{CeO}_2\text{-ar}$
d	6nm	7nm

As amostras $\text{CeO}_2\text{-O}_2$ e $\text{CeO}_2\text{-ar}$ apresentam tamanho médio de cristalito da ordem de nanômetros, sendo a diferença entre elas é de 1nm. Esses valores estão de acordo com a literatura^{41,45,57}, onde são descritos valores entre 5 e 10nm.

b) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os óxidos obtidos por calcinação do precursor a 800°C , foram analisados por MEV, Figuras 18, 19, 20, 21, 22, 23 e 24. O material em análise se apresentou bastante poroso nos dois casos, porém as amostras são diferentes entre si, pois a amostra $\text{CeO}_2\text{-ar}$ apresentou as partículas maiores e mais bem definidas, sendo esféricas em sua maior parte e apresentando-se aglomeradas, e sobrepostas em camadas.

Porém para a amostra $\text{CeO}_2\text{-O}_2$, não foi possível definir uma morfologia a partir das ampliações realizadas apresentando-se como um aglomerado de partículas com crescimento desordenado e bidimensional, no entanto esse comportamento aparentemente confere maior porosidade a essa amostra. Foram realizadas aproximações de 2000, 5000 e 15000 vezes para as duas amostras e ainda 20000 vezes para a amostra $\text{CeO}_2\text{-O}_2$.

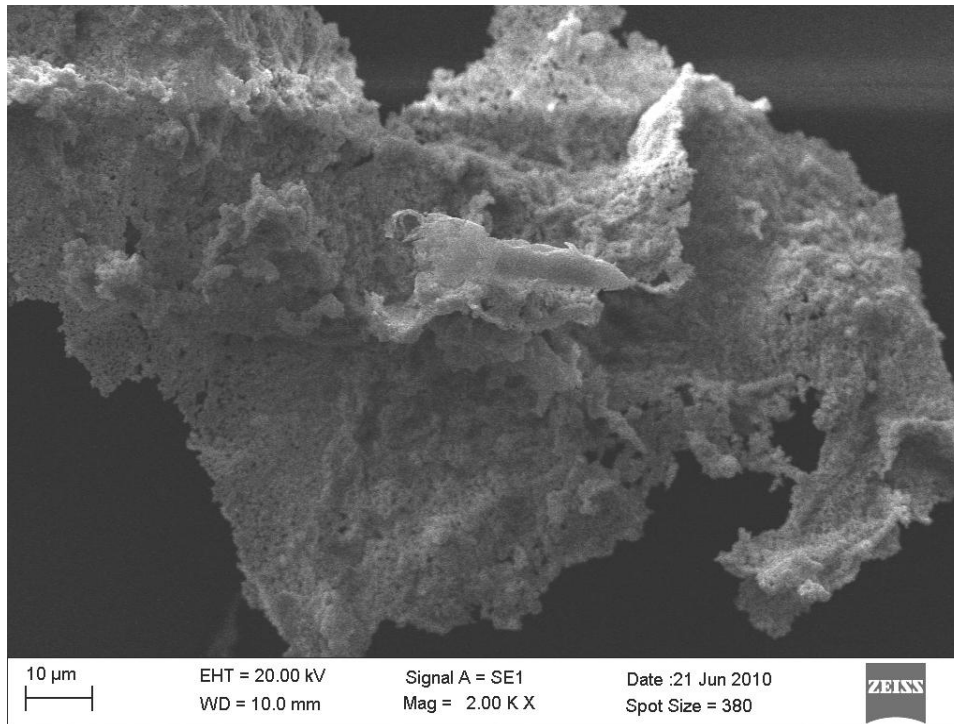


Figura 18: Imagem por Microscopia eletrônica de varredura para a amostra $\text{CeO}_2\text{-ar}$ com ampliação de 2000 vezes.

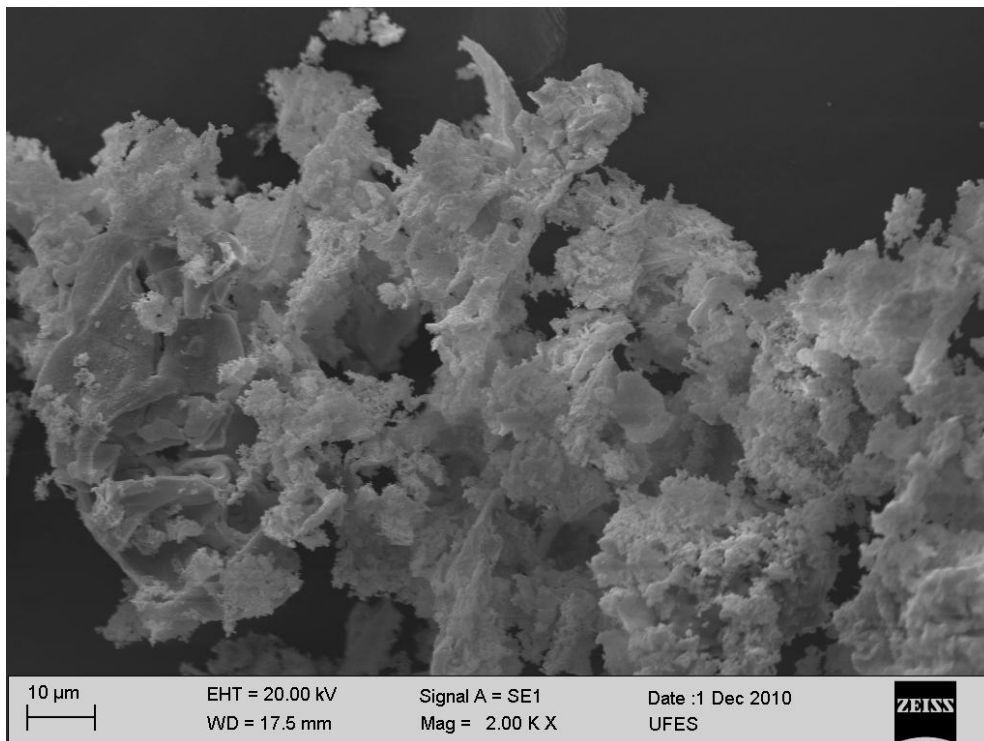


Figura 19: Imagem por Microscopia eletrônica de varredura para a amostra $\text{CeO}_2\text{-O}_2$ com ampliação de 2000 vezes.

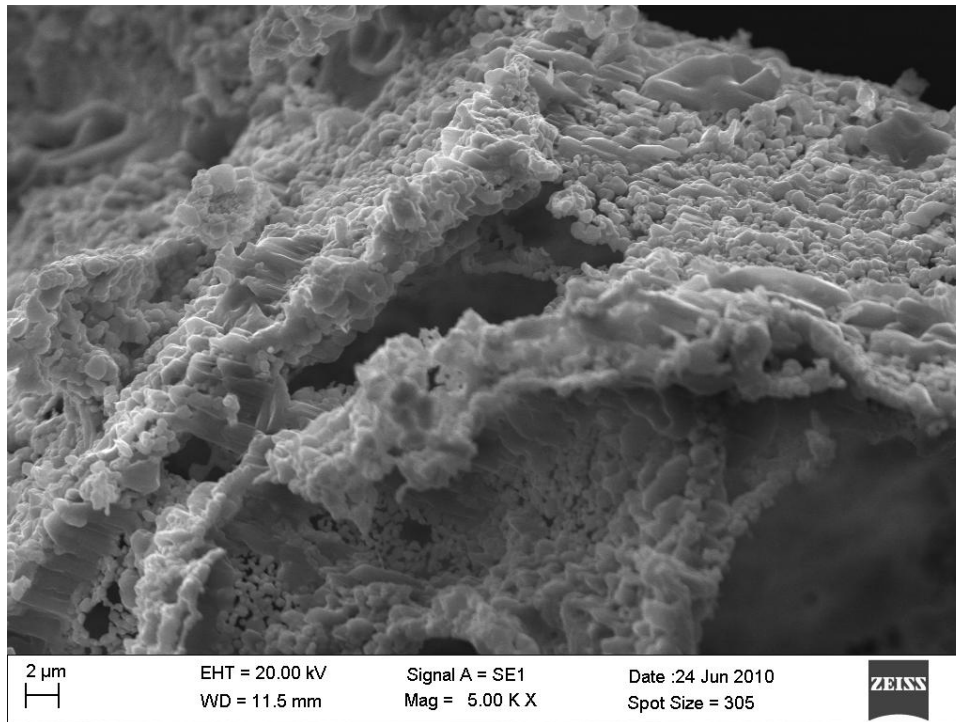


Figura 20: Imagem por Microscopia eletrônica de varredura para a amostra CeO₂-ar com ampliação de 5000 vezes.

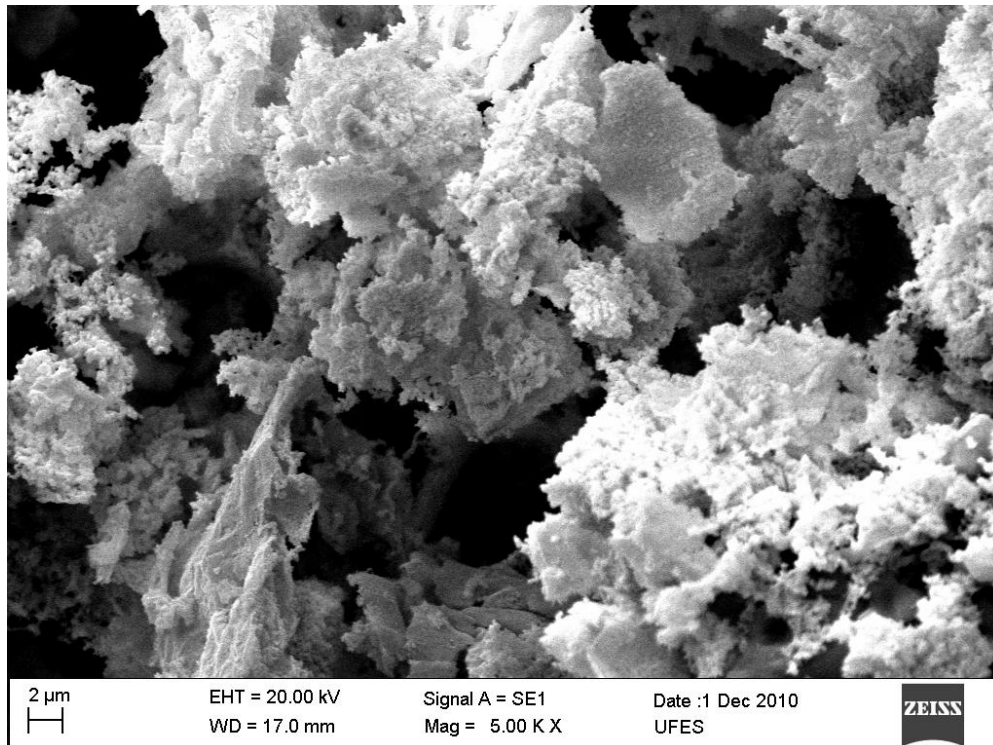


Figura 21: Imagem por Microscopia eletrônica de varredura para a amostra CeO₂-O₂ com ampliação de 5000 vezes.

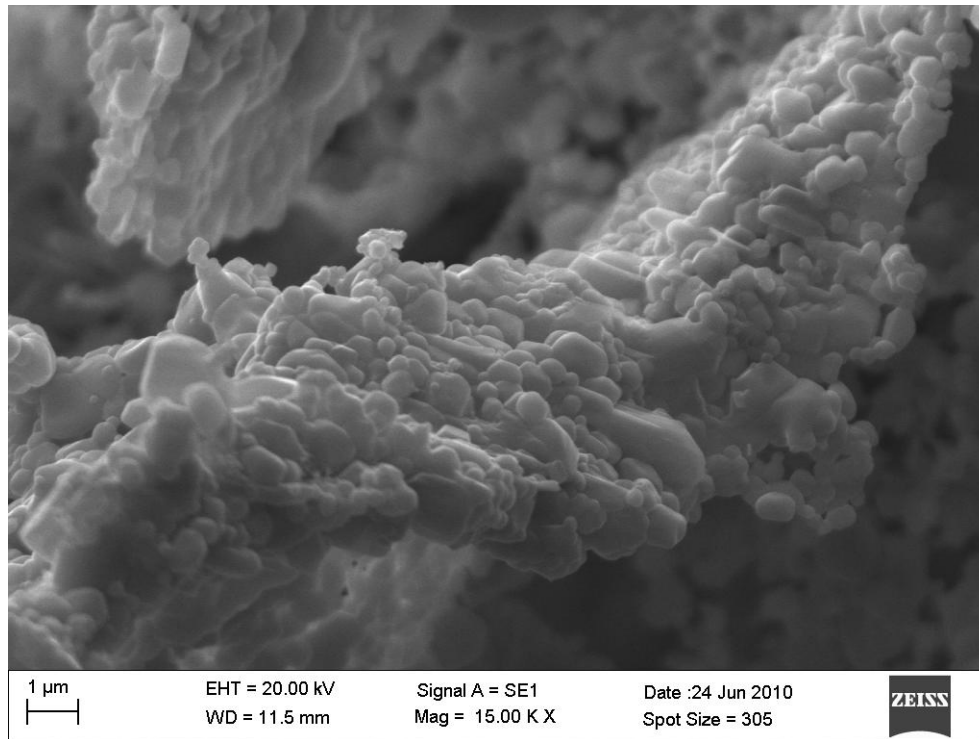


Figura 22: Imagem por Microscopia eletrônica de varredura para a amostra $\text{CeO}_2\text{-ar}$ com ampliação de 15000 vezes.

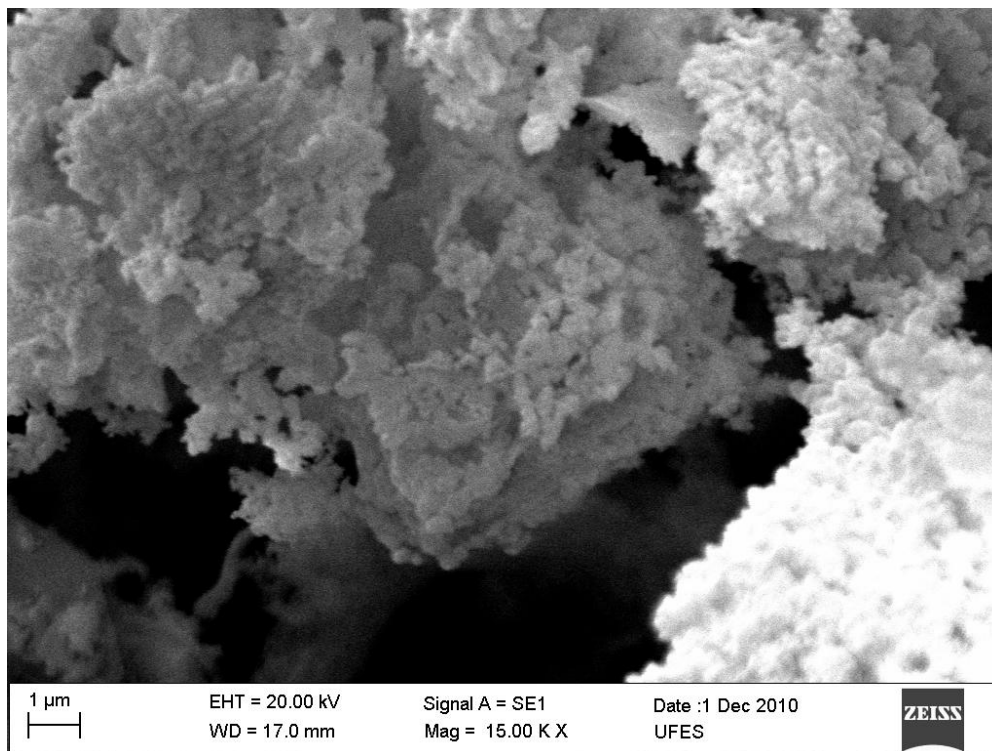


Figura 23: Imagem por Microscopia eletrônica de varredura para a amostra $\text{CeO}_2\text{-O}_2$ com ampliação de 15000 vezes.

Para a amostra $\text{CeO}_2\text{-O}_2$, foi feita ainda uma imagem com ampliação de 20000 vezes (Figura 24), onde notamos que ainda não é possível verificar com nitidez as partículas de CeO_2 .

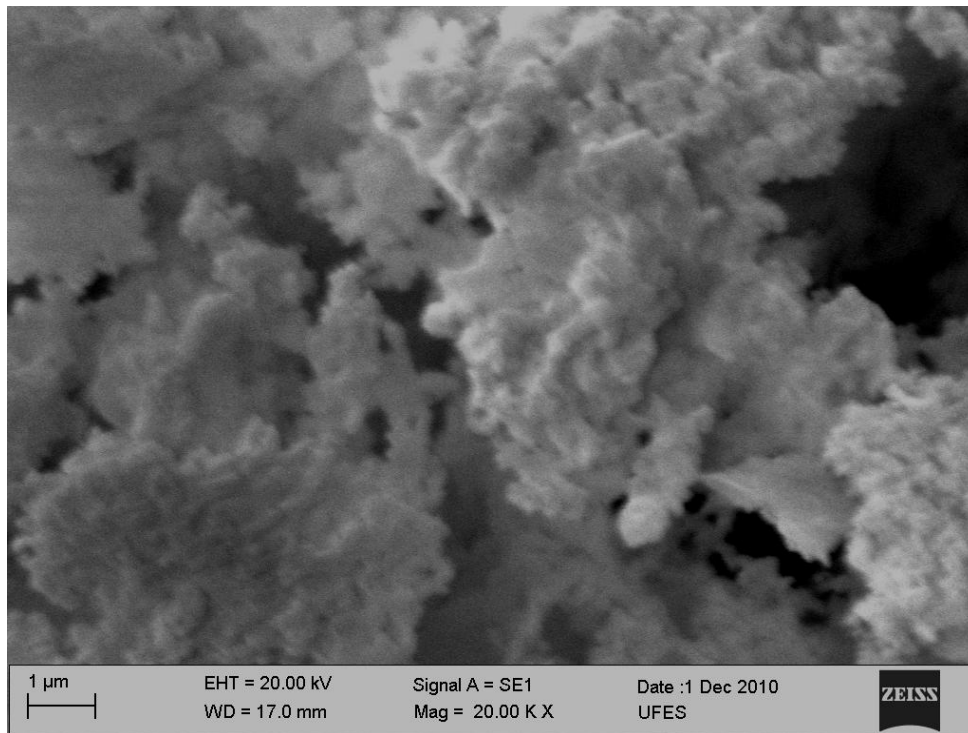


Figura 24: Imagem por Microscopia eletrônica de varredura para a amostra $\text{CeO}_2\text{-O}_2$ com ampliação de 20000 vezes.

5.4.2. Testes com CO e ar atmosférico

O CeO_2 é um absorvedor de oxigênio o que o torna muito importante para a catálise. Portanto, com base nos resultados da difratometria de raios X escolhemos os óxidos que foram calcinados à 800°C para estudar seu comportamento na atmosfera de CO. Tal comportamento foi avaliado por análise térmica, onde observamos a variação de massa quando os óxidos estavam sob atmosfera de CO e em seguida de ar atmosférico. O CeO_2 promove a oxidação do CO à CO_2 , liberando oxigênio e conseqüentemente

ocorre perda de massa. Em seguida, colocamos o CeO_2 em contato com fluxo de ar atmosférico para verificar se haveria ganho de massa referente a reabsorção de oxigênio. O CeO_2 foi avaliado por DRX antes e depois de cada etapa, para verificar possíveis mudanças de fase. Os resultados para as amostras $\text{CeO}_2\text{-O}_2$ e $\text{CeO}_2\text{-ar}$ estão apresentados abaixo, sub-itens a e b.

a) $\text{CeO}_2\text{-O}_2$

Na Figura 26 estão representadas as curvas TGs sob atmosfera de CO (I) e ar atmosférico (II) para a amostra $\text{CeO}_2\text{-O}_2$.

Nessa curvas observamos que sob atmosfera de CO (reduzora) ocorre a perda de massa (I), que atribuímos a perda de oxigênio, uma vez que o CeO_2 é capaz de liberar oxigênio nessas condições, e assim promover a oxidação do CO à CO_2 . Na curva, observamos que esse processo ocorre em três etapas, as quais podemos definir da seguinte forma: primeira etapa (580 – 643°C); segunda etapa (643 – 768 °C); terceira etapa (768 – 990°C). A perda de massa total correspondeu a 3,59%, que corresponde a $30,4 \times 10^{-3}$ mols de oxigênio. Na Tabela 12, estão representadas as faixas de temperatura e as porcentagens de perda de massa.

A atmosfera de CO levou a uma perda de massa do material, por isso em seguida ele foi novamente exposto a uma atmosfera de ar atmosférico e aquecimento, representado na curva (II), para verificar se haveria ganho de massa equivalente ao que havia sido perdido. No aquecimento sob fluxo de ar comprimido, oxidante, observamos que no início ocorre perda de massa, que provavelmente é relativa a dessorção de moléculas de CO/CO_2 que permaneceram nos poros do material. Depois ocorre um ganho de massa gradual até atingir um patamar na temperatura aproximada de 700°C, esse

ganho de massa é equivalente a 3,54%, demonstrando que o oxigênio perdido na etapa anterior é reabsorvido.

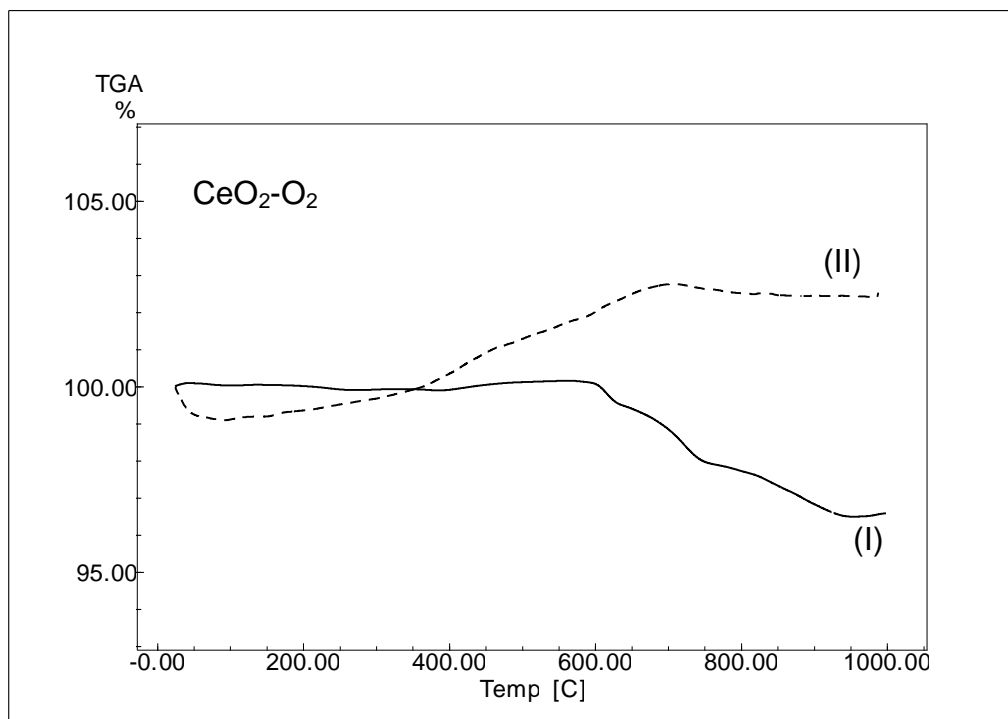


Figura 25: Análise termogravimétrica da amostra $\text{CeO}_2\text{-O}_2$, (I) Sob atmosfera de CO; (II) Sob atmosfera de ar comprimido.

Tabela 12: Perda de massa da amostra $\text{CeO}_2\text{-O}_2$ sob atmosfera de CO.

Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Nº de mols de oxigênio liberado (10^{-3})
580 – 643	0,68	5,9
643 – 768	1,57	13,8
768 – 990	1,34	30,4
Total	3,59	50,1

A amostra $\text{CeO}_2\text{-O}_2$ foi analisada por DRX antes e depois de cada etapa. Nos difratogramas (Figura 26) não observamos mudanças significativas na amostra, que permanece como fase predominante o CeO_2 , ou seja, não ocorreu mudança de fase, indicando que o oxigênio estava retido nos poros do material. Essa análise demonstra que o óxido se apresenta estável sob as condições aplicadas como alta temperatura e atmosferas redutora e oxidante.

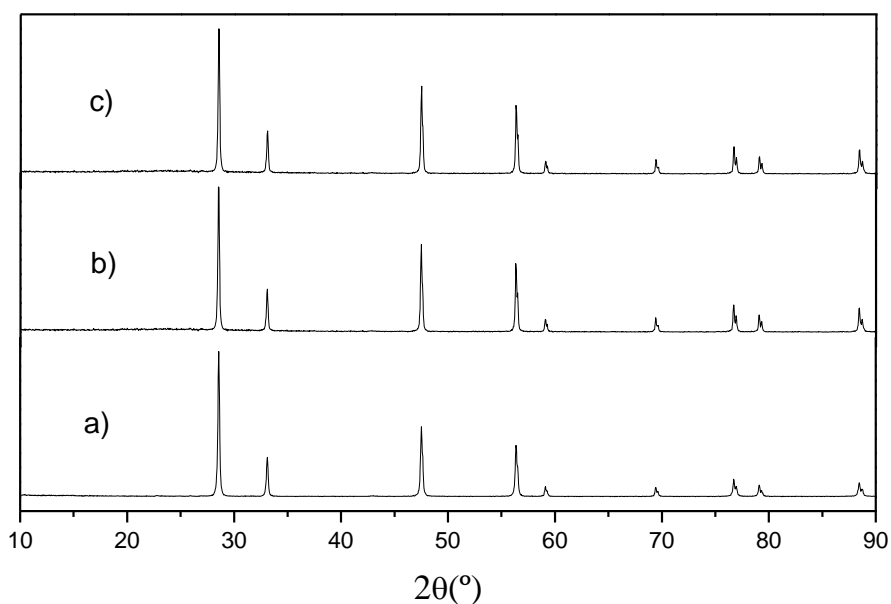


Figura 26: Difratogramas de raios X da amostra $\text{CeO}_2\text{-O}_2$, a) antes de ser submetido ao teste com CO, b) depois de aquecimento sob fluxo de CO, e c) depois de reaquecimento sob fluxo de ar comprimido.

b) CeO₂-ar

Na Figura 28 estão representadas as curvas TGs sob atmosfera de CO (I) e ar atmosférico (II) para a amostra CeO₂-ar. Essa amostra também sofreu perda de massa na presença de atmosfera de CO e ganho de massa quando reaquecido com atmosfera de ar comprimido. No entanto, a perda de massa ocorreu em duas etapas: na primeira etapa (651 – 793 °C), onde ocorre a maior perda de massa de 4,50%; segunda etapa (793 – 987 °C) ocorre perda de 1,39%. Portanto ocorre perda de massa total equivalente a 5,89%. Na Tabela 13, estão relacionadas as perdas de massa e as respectivas faixas de temperatura para cada evento.

Esse comportamento diferenciado em relação a amostra CeO₂-O₂ é devido aos resíduos [CeOSO₄ e o Ce₂(SO₄)₃] observados no DRX. Esses resíduos são reduzidos a oxissulfeto (Ce₂O₂S) sob atmosferas redutoras^{20, 21,58}, conforme será constatado no DRX posteriormente.

Em seguida, o material foi submetido a novo aquecimento até 1000°C sob fluxo de ar no qual ocorre ganho de massa (II) e formação de um patamar em torno de 730°C. Esse ganho de massa corresponde a 3,82% e que não é equivalente as perdas de massa sofrida pelo material, o que pode ser devido a presença do resíduo.

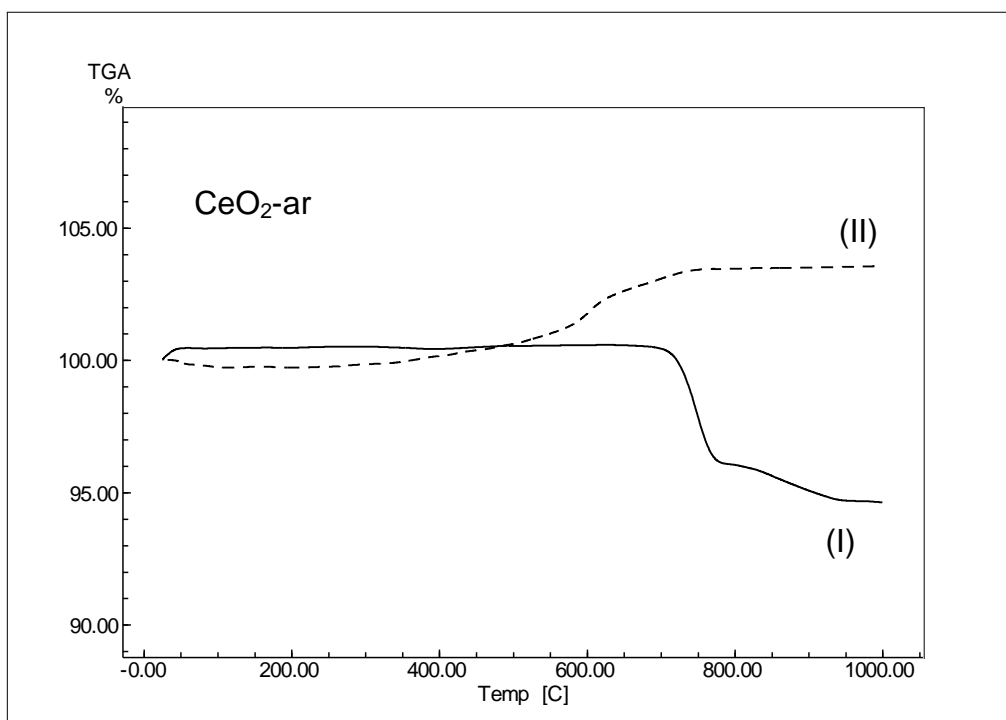


Figura 27: Curvas TGs da amostra $\text{CeO}_2\text{-ar}$, (I) Sob atmosfera de CO ; (II) Sob atmosfera de ar comprimido.

Tabela 13: Perda de massa da amostra $\text{CeO}_2\text{-ar}$ sob atmosfera de CO .

Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Nº de mols de oxigênio liberado (10^{-3})
651 – 793	4,50	45,2
793 - 987	1,39	14,0
Total	5,89	59,2

O DRX da amostra CeO_2 -ar, mostrou que sob atmosfera de CO houve o aparecimento de uma nova fase do oxissulfeto de cério ($\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$) evidenciada pelos picos em $2\Theta=26,1; 29,1; 37,2; 39,8; 45,8; 53,5; 60,6$; Esse composto pode ser obtido pela redução de sulfatos e oxissulfatos e portanto corrobora a presença destes últimos como resíduos no CeO_2 . Este fato também justifica a diferença entre a massa perdida e a massa readquirida pelo óxido, conforme foi analisado na curva TG, mostrando que parte do CO foi utilizado para a conversão do sulfato e oxissulfato em oxissulfeto.

No entanto, o reaquecimento da amostra sob atmosfera de ar atmosférico apresentou no DRX os planos do CeO_2 sem o oxissulfeto, demonstrando que esse volta a ser oxidado. Os picos referentes ao CeO_2 não sofreram mudanças, assim como, na amostra CeO_2 - O_2 demonstrando que o óxido é estável a essa variação de temperatura e as condições redutora e oxidante.

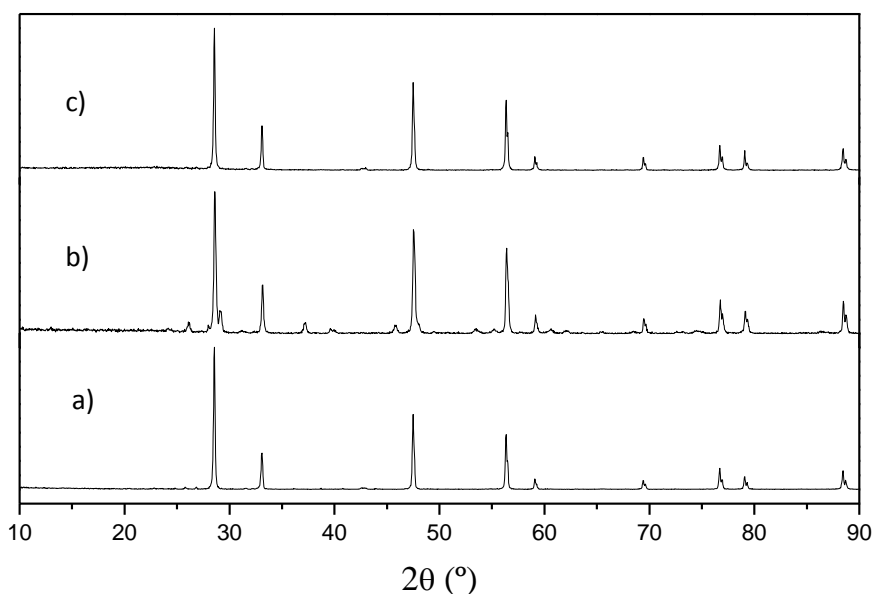


Figura 28: Difractogramas de raios X da amostra CeO_2 -Ar, a) antes de ser submetido ao teste com CO, b) depois de aquecimento sob fluxo de CO, e c) depois de reaquecimento sob fluxo de ar comprimido.

Contudo, podemos concluir que esta é uma boa rota para sintetizar o CeO_2 , porém a obtenção de tal material totalmente puro poderá ser alcançada aumentando o tempo de tratamento térmico ou aumentando o fluxo de oxigênio, pois o oxigênio do ar não é suficiente para oxidar todo o precursor e levá-lo ao CeO_2 .

Capítulo 6:

Conclusões e

Perspectivas

5.1. CONCLUSÕES

A síntese do sulfonato de cério ocorre com bom rendimento de 75%. O produto obtido foi caracterizado como $\text{Ce}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NSO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, e denominado de Difenil-4-amina sulfonato de Cério (III) pentahidratado. Este produto se apresenta sensível ao ar. Contudo é possível observar que o anion difenil-4-amina além de complexar também reduz o cério do seu estado de oxidação Ce^{4+} para Ce^{3+} .

O composto está na sua forma hidratada e suas moléculas de água estão ligadas diferentemente, uma vez que o processo de desidratação ocorre em duas etapas.

A caracterização térmica do composto mostra que é possível obter um produto termicamente estável em atmosfera oxidante de oxigênio, sendo este caracterizado como o CeO_2 . Porém, em atmosfera inerte não há a formação de um produto estável termicamente a 1000°C , sendo que o resíduo obtido apresenta resquícios de carbono, porém acreditamos que a temperatura maior também seja possível obter o CeO_2 , pois o DRX do resíduo a essa temperatura já apresenta os picos característicos deste óxido.

O composto sintetizado $\text{Ce}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NSO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ quando submetido a tratamento térmico a 600°C apresentou 3 fases no DRX bem evidentes que são CeO_2 , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, CeOSO_4 . Essas fases demonstram que a obtenção do óxido através do sulfonato passa pela formação de intermediários de sulfatos.

No tratamento térmico realizado só foi obtido o CeO_2 , a partir de 800°C , sendo que a atmosfera de oxigênio forneceu o produto mais puro. Quando trabalhamos em presença de ar, o óxido apresentou resíduos de sulfato [$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$] e oxissulfato [CeOSO_4] mostrando que o oxigênio do ar não é suficiente para oxidar toda a amostra nessa temperatura.

Os óxidos apresentaram tamanho médio de cristalito da ordem de nanômetros, sendo que a amostra $\text{CeO}_2\text{-O}_2$ apresentou menor valor (6nm).

Quando submetidos a atmosfera de CO e ar atmosférico e aquecimento se mostraram estáveis, sem que houvesse mudança de fase, conforme foi acompanhado no DRX.

5.2. PERSPECTIVAS

Obter o monocristal do complexo, para verificar a coordenação do ligante em relação ao metal.

Verificar o comportamento térmico do composto, $\text{Ce}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NSO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, via análise térmica utilizando atmosferas redutoras, para obtenção de outros produtos de decomposição térmica.

Realizar o tratamento térmico em temperaturas menores que 800°C e maiores que 600°C , para verificar se é possível obter o óxido com uma temperatura menor, variando a pressão parcial de oxigênio e a razão de aquecimento.

Obter quantidades de óxido suficiente para realizar medidas como área superficial específica, volume de poro e tamanho de partícula.

Realizar as medidas com atmosfera de CO com o óxido por análise térmica (TGA) acoplada à cromatografia em fase gasosa, para identificar e quantificar o CO_2 , produto esperado após a oxidação do CO.

Realizar os ensaios com CO variando a taxa de aquecimento e vazão dos gases, para verificar as melhores condições para trabalhar e assim obter maior rendimento na conversão.

Referências Bibliográficas

1. WANG, M.; SONG, E. Z. G.; JIANG, E. H.; GONG, E. H.; Thermal decomposition of metal methanesulfonate in air. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 98, 801-806, 2009.
2. CHARBONNIER, F. Thermal behavior of some compounds of methanesulfonic acid with transition metals. **Thermochimica Acta**, 33, 31-39, 1978.
3. SANTOS, A. V.; MATOS, J. R. Dehydration studies of rare earth *p*-toluenosulfonate hydrates by TG/DTG and DSC. **Journal of Alloys and Compounds**, 344, 7195-198, 2002.
4. ARICÓ, E.M.; ZINNERA, L.B.; APOSTOLIDIS, C.; DORNBERGERB, E.; KANELLAKOPULOS, B.; REBIZANT, J. Structures of the anhydrous Yb(III) and the hydrated Ce(III), Sm(III) and Tb(III) methanesulfonates. **Journal of Alloys and Compounds**, 249, 111-115, 1997.
5. ZHANG, L. H.; JIANG, H. GONG, H.; SUN, Z. L. Characteristics of thermal decomposition products of rare earth, alkali earth metal and transition metal *p*-toluenosulfonates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 79, 731-735, 2005.
6. LI, F. F.; MA, J. F.; YANG, J.; LIU, Y. Y. Synthesis and Crystal Structure of a Novel Silver Sulfonate involving Ag-C interactions. **Journal of Chemical Crystallography**, 38, 525-528, 2008.
7. CHARBONNIER, F. Thermal analysis of some hydrated cobalt(II) alcanossulfonato. **Thermochimica Acta**, 7, 217-224, 1973.
8. YANG, J.; LI, L.; MA, J. F.; LIU, Y. Y.; MA, J. C. Two new barium sulfonates with pillared layered structures. **Journal of Molecular Structure**, 788, 43-48, 2006.
9. YUAN, Y. P.; MAO, J. G.; SONG, J. L. Synthesis, characterizations and crystal structures of two new lead (II) amino and carboxylate-sulfonates with a layered and a pillared layered structure. **Journal of Solid State Chemistry**, 177, 922-927, 2004.
10. VICENTI, Juliano Rosa de Menezes. **Síntese e Análise Estrutural de Novos Polímeros de Coordenação envolvendo Seleninatos de Metais Alcalinos e Alcalinos Terrosos**. 2007. 129 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007.

11. XU, C.; LIU, Y.; XU, G.; WANG, G. Preparation and Characterization of CuO nanorods by thermal decomposition of CuC_2O_4 precursor. **Materials Research Bulletin**, 37, 2365-2372, 2002.
12. CHEN, S.L.; KRISHNAN, L.; SRINIVASAN, S.; BENZIGER, J.; BOCARSLY, A.B.; Ion exchange resin/polystyrene sulfonate composite membranes for PEM fuel cells. **Journal of Membrane science**. 243, 327-333, 2004.
13. LEE, J.C.; SONG, I.G.; Mercury(II) *p*-toluenesulfonate mediated synthesis of oxazoles under microwave irradiation. **Tetrahedron Letters**. 41, 45891-5894, 2000.
14. MANABE, K.; MORI, Y.; KOBAYASHI, S.; Effects of Lewis Acid-Surfactant-Combined Catalysts on Aldol and Diels-Alder Reactions in Water. **Tetrahedron**. 55, 11203-11208, 1999.
15. PURGATO, F. L. S.; FERREIRA, M. I. C.; ROMERO, J.R.; Electrocatalytic oxidation of alcohols, diols and arenes with ceric *p*-methoxybenzenesulfonate and ceric *p*-toluenesulfonate. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. 161, 99–104, 2000.
16. CHO, L. Y.; ROMERO, J.R.; Electrocatalytic oxidation B-dicarbonyl compounds using ceric methanesulphonate as mediator. **Química Nova**. 21(2), 144-145, 98.
17. YUAN, Y. P.; MAO, J. G.; SONG, J. L. Synthesis, characterizations and crystal structures of two new lead (II) amino and carboxylate-sulfonates with a layered and a pillared layered structure. **Journal of Solid State Chemistry**, 177, 922-927, 2004.
18. TAWDE, S.; MUKESH, D.; YAKHMI, J. V. Redox behavior of polyaniline as influenced by aromatic sulphonate anions: cyclic voltammetry and molecular modeling. **Synthetic Metals**, 125, 401-413, 2002.
19. PREVOST, V.; PETIT, A.; PLA, F. Studies on chemical oxidative copolymerization of aniline and *o*-alkoxysulfonated anilines: II. Mechanistic approach and monomer reactivity ratios. **European Polymer Journal**, 35, 1229-1236, 1999.
20. MACHIDA, M.; KAWAMURA, K.; ITO, K.; IKEUE, K.; Large -capacity oxygen storage by lanthanide oxysulfate/oxysulfide systems. **Chem. Mater**. 17, 1487, 2005.
21. MACHIDA, M.; KAWANO, T.; ETO, M.; ZHANG, D.; IKEUE, K.; Ln dependence of the large-capacity oxygen storage/release property of Ln oxysulfate/oxysulfide systems. **Chem. Mater**. 19, 954, 2007.

22. MOURA, M. F. V.; MATOS, J. R.; FARIAS, R. F. Thermal degradation study of gadolinium and lutetium methanesulfonates. **Thermochimica Acta**, 414, 159-166, 2004.
23. BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. Química Analítica Quantitativa Elementar. 3ª edição. São Paulo: Edgard Blücher, 2001.
24. MACHADO, L. C.; MARINS, A. A. L.; MURI, E. J. B.; LACERDA, J. A. S.; BALTHAR, V. O.; FULVIO, P. F.; FREITAS, J. C. C. Thermogravimetric And Spectroscopic Investigation Of The Reaction Products Between Sodium Diphenylamine-4- Sulfonate And Lanthanum (III) Chloride Hydrated. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, 75, 615-621, 2004.
25. MACHADO, L. C.; MARINS, A. A. L.; MURI, E. J. B.; BIONDO, A.; MATOS, J. R.; MAZALI, I. O. Complexation of the Fe(III) and Fe(II) sulphates with diphenyl-4-amine barium sulphonate (DAS): Synthesis, thermogravimetric and spectroscopic studies. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, 87, 289-296, 2009.
26. MACHADO, L. C.; MARINS, A. A. L.; PIRES, J. M.; JORGE, F. E. Estrutura e Propriedades da Difenil-4-Amina Sulfonato de Sódio: Um Dopante de Filmes Condutores. **Química Nova**, 29, 977-982, 2006.
27. CICILLINI, S.A.; **Síntese e caracterização de compostos de Terras Raras com potencial aplicação na detecção de radiação ionizante**. Tese de Doutorado. Faculdade de filosofia, ciências e letras. Universidade de São Paulo- Ribeirão Preto. 2006.
28. "Comission on Nomenclature of Inorgânic Chemistry". **J. Am. Chem. Soc.**; 82, 5523, 1960.
29. MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C.; Terras Raras: Aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**. 28, 111-117, 2005.
30. LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5ª edição. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.
31. COTTON, S.; **Lanthanide and Actinide Chemistry**. 1ª edição. England: John Wiley & Sons, 2005.
32. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**. 2ª edição. New York: Oxford, 1998.
33. TEOTONIO, E. E. S.; **Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas**.

Tese de Doutorado. Instituto de Química. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2004.

34. MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S.; Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**. 30, 2001-2006, 2007.

35. CARRIJO, R. S. C.; ROMERO, J. R.; Oxidações catalíticas de substratos orgânicos. O cério como oxidante. **Química Nova**. 23(3), 331-337, 2000.

36. HUHEEY, J. E.; KEITER, R. L.; Inorganic Chemistry: Principles of structure and reactivity. 4ª edição. New York: Harper Collins College, 1993.

37. ALBANEZ, N. E. F. K.; **Obtenção de óxido de cério com alta área superficial específica**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo. São Paulo, 1996.

38. MUCCILLO, E. N. S.; PORFÍRIO, T. C.; TADOKORO, S. K.; Rey, J. F. Q.; ROCHA, R. A.; STEIL, M. C.; MUCCILLO, R.; Propriedades físicas do óxido de cério preparado por técnica de solução e a condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio em cerâmicas sinterizadas. **Cerâmica**. 51, 157-162, 2005.

39. QUEIROZ, C. A. S.; ÁVILA, D. M.; ABRÃO, A.; MUCCILLO, E. N. S.; Síntese e caracterização de precursores de cério de alta pureza. **Cerâmica** 47 (301), 45-51, 2001.

40. CHENGYUN, W.; WEIYA, Z.; YITAI, Q.; Preparation of nanocrystalline ceria in CCl₄. **Materials Science and Engineering B**. 94, 170-175, 2002.

41. CHENGYUN, A.; YITAI, Q.; YI, X.; CHANGSUI, W.; LI, Y.; GUIWEN, Z.; A novel method to prepare nanocrystalline (7 nm) ceria. **Materials Science and Engineering**. B39, 160-162, 1996.

42. QIZHENG, C.; XIANGTING, D.; JINXIAN, W.; MEI, L.; Direct fabrication of cerium oxide hollow nanofibers by electrospinning. **Journal of Rare earths**. 26(5), 664-670, 2008.

43. ZHANG, F.; YANG, S. P.; CHEN, H. M.; YU, X. B.; Preparation of discrete nanosize ceria powder. **Ceramics International**. 30, 997-1002, 2004.

44. MEI, L.; ZHENXUE, S.; ZHAOGMG, L.; YANHONG, H.; MITANG, W.; HANGQUAN, L.; Effect of Surface Modification on Behaviors of Cerium Oxide **Nanopowders**. **Journal of Rare Earths**. 25, 368 – 372, 2007.

45. SUJANA, M.G.; CHATTOPADYAY, K.K.; ANAND, S.; Characterization and optical properties of nano-ceria synthesized by surfactant-mediated precipitation

technique in mixed solvent system. **Applied Surface Science**. 254, 7405-7409, 2008.

46. INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE; Le Loarer, Jean Luc. **Procédé d'obtention d'oxyde cérique et oxyde cérique à nouvelles caractéristiques morphologiques**. Paris, République Française., Patente Francesa n° 2 617 154 A1 87 09 122. 29 jun, 1987.

47. WARK, K.; WARNER, C. F.; DAVIS, W.; **Air pollution: its origin and control**. 3ª edição. Califórnia: Addison Wesley Longman, 1998.

48. SILVA, R. A.; VIANA, M. M.; MOHALLEM, N. D.S.; Caracterização textural, morfológica e estrutural de catalisadores automotivos novos e usados. **Cerâmica**. 55, 170-176, 2009.

49. BRAVO, C. A. F.; Estudo de Catalisadores **Automotivos frente ao Envenenamento com Enxofre**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.

50. RANGEL, M. C.; CARVALHO, M. F. A.; Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar. **Química Nova**. 26(2), 265-277, 2003.

51. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6ª edição. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1998.

52. COLTHUP, N. B.; **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. 3ª edição. Califórnia: Academic Press Limited, 1990.

53. GOMES, A. C. R. **Estudo do comportamento térmico dos etanossulfonatos de terras raras**. Dissertação de mestrado, USP, São Paulo, SP, 2004.

54. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C.; **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5ª edição. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1994.

55. POSTON JR., J.A.; SIRIWARDANE, R. V.; FISHER, E. P.; MILTZ, A. L. Thermal decomposition of the rare earth sulfates of cerium (III), cerium (IV), lanthanum (III) and samarium (III). **Appl. Surf. Sci.** 214, 83, 2003.

56. JENKINS, R.; SNYDER, R. L.; **Introdução to X-ray Powder Diffractometry**. New York: Wiley, 1996.

57. MAZALI, I. O.; VIANA, B. C.; ALVES, O. L.; MENDES F^o, J.; SOUZA F^o, A. G.; Structural and vibrational properties of CeO₂ nanocrystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. 622-627, 2007, 68.

58. SANTOS, A. V.; SIMÕES, A. S. M.; SOUZA, A. G.; MATOS, J. R.; Contribuição ao estudo de uma metodologia alternativa para a obtenção de dioxissulfetos de terras raras. **Química Nova**. 320-323, 2001, 24.