

Efeitos da Coalescência de Poros e Segregação de Fases no Sistema de Óxidos de Vanádio V, Cério IV e Titânio IV Obtido a Partir de Precursor Gel

Effects of Coalescence of Pores and Phase Segregation in the Vanadium V System, Cerium IV and Titanium IV Obtained from Precursor Gel

Daniel Branco de Morais^{*a}; Andriéli Corrêa de Aquino^a; Nayara Bach Franco de Aquino^a; Graciele Vieira Barbosa^a; Natali Amarante da Cruz^a; Alberto Adriano Cavalheiro^a

^a Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul. Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados de Naviraí. MS, Brasil.

*E-Mail: daniel.cladusbranco@gmail.com

Resumo

Os materiais cerâmicos semicondutores possuem amplo espectro de aplicações e alguns sistemas quaternários de óxidos metálicos costumam ser bem versáteis. Um destes sistemas é composto majoritariamente por óxidos de titânio, cério e vanádio $TiO_2-CeO_2-V_2O_5$. Neste trabalho, foi obtida uma amostra de óxido misto com 80 mol% de titânio IV, 10 mol% de cério IV e 10 mol% de vanádio V através do método Sol-Gel, investigando alterações morfológicas e estruturais em função do tratamento térmico. A obtenção do material envolveu como reagentes de partida o tetraisopropóxido de titânio IV, nitrato de cério IV e metavanadato de amônio, com massa e volumes calculados com base na estequiometria referente aos compostos. O procedimento foi iniciado a partir de misturas específicas de ácido acético em um recipiente contendo uma barra magnética. Primeiramente foi feita adição de tetraisopropóxido de titânio IV e aguardada a complexação por tempo específico em agitação. Após incluiu-se na mistura o isopropanol como solvente, fato que reduziu consideravelmente a concentração da solução. Depois de outro intervalo de tempo para que ocorresse a homogeneização foi dissolvido o nitrato de cério IV e o metavanadato de amônio em água, em volume tal que foi produzida concentração específica para o experimento. Esta solução, em sua natureza aquosa, foi adicionada a solução alcoólica mediante agitação, permanecendo em homogeneização por tempo específico antes do processo de gelificação forçada com ação de uma sonda de ultrassom por tempo determinado.

Palavras-chave: Cerâmica. Morfologia. Cristalização. Refratário. Equilíbrio de Fases.

Abstract

The Semiconductor ceramic materials have a wide spectrum of applications and some quaternary metallic oxide systems are usually quite versatile. One of these systems is composed mostly of titanium oxides, cerium and vanadium $TiO_2-CeO_2-V_2O_5$. In this work, a mixed oxide sample was obtained with 80 mol% titanium IV, 10 mol% cerium IV and 10 mol% vanadium V using the Sol-Gel method, investigating morphological and structural changes as a function of the heat treatment. The material was obtained by using titanium IV tetralopropoxide, cerium IV nitrate and ammonium metavanate as starting reagents, with mass and volumes calculated on the basis of the stoichiometry of the compounds. The procedure was initiated from specific acetic acid mixtures in a container containing a magnetic bar. First titanium IV tetralopropoxide was added and the complexation was awaited for a specific time in agitation. After that, isopropanol was included as a solvent in the mixture, which considerably reduced the concentration of the solution. After another interval of time for the homogenization to occur, the cerium nitrate IV and ammonium metavanadate were dissolved in water, in such volume that specific concentration was produced for the experiment. This solution, in its aqueous nature, was added the alcoholic solution by agitation, remaining in homogenization for a specific time before the process of forced gelation with the action of an ultrasound probe for a specific time.

Keywords: Ceramics. Morphology. Crystallization. Refractory. Phase Equilibrium.

1 Introdução

Compreender os mecanismos de formação de poros, cristalização de fases e demais aspectos que influenciam o desempenho de um material cerâmico aplicado com adsorvente ou catalisador é essencial para que a tecnologia se desenvolva. A pesquisa desse material busca compreender os mecanismos de arranjos estruturais e morfológicos, pois destas propriedades básicas, dependem a eficiência dos materiais com propriedades químicas de superfície (SAYARI; LIU, 1997; OLSON, 2001).

Vários métodos de síntese deste tipo de material têm sido investigados, o que inclui abordagens químicas de homogeneização, com o uso de gelificantes (TOMIYAMA et al., 2003), complexantes (TAKAHASHI et al., 2003) e

polimerizantes (PECHINI, 1967), buscando evitar a ocorrência de heterogeneidades nos precursores iniciais. Dependendo da associação do tratamento térmico e metodologia de síntese utilizada, diferentes estruturas podem ser obtidas para um sistema de mesma composição química, uma vez que, segregações de fases estáveis podem levar a processos de cristalização em separado e inviabilizar a obtenção de uma matriz cerâmica final homogênea (LAMBERT; GONZALEZ, 1998).

A porosidade de um material adsorvente é essencial para seu bom desempenho, o que pode ser obtida com óxidos cerâmicos refratários, como alumina, sílica, zircônia, titânia, entre outros. Mas estes materiais geralmente não possuem boas propriedades químicas de superfície (LIU et al., 2001; DING et al., 2000; GRZECHOWIAK et al., 2003 BARBOSA

et al, 2019).

Por outro lado, óxidos com afinidade química para moléculas orgânicas, como em catalizadores, são lábeis e os tratamentos térmicos de cristalização acabam por sinterizar rapidamente as partículas, provocando perda de porosidade. Por isso, sistemas ternários e quaternários de óxidos metálicos são estudados para se obter sinergia entre as propriedades refratária e adsorptiva (AREÁN et al., 1999; BERNDT et al., 2000; DUAN et al., 2003 DE CARLI et al., 2016).

Em catalisadores de vanádio-titânia, por exemplo, a coexistência de sítios contendo os cátions V^{4+} e V^{5+} conferem propriedades catalíticas por mecanismos de ativação e inserção do oxigênio em moléculas orgânicas (MONGKHONSI; KERSHENBAUN, 1998). O tipo de interação neste sistema V_2O_5 - TiO_2 depende fortemente do método de preparação, de modo que o grupo V-O-Ti deve ser formado prematuramente, como no caso do Método Sol-Gel (HAUSINGER et al., 1988; FRANCISCO et al., 2001; RODELLA et al., 2002).

Um estudo estrutural-morfológico foi feito com catalizadores a base de dióxido de zircônio e cério (ZrO_2 - CeO_2), mostrando que a existência de sítios alternados contendo o par redox de cério (Ce^{+3}/Ce^{+4}) apresenta vantagens em relação a óxidos não redutíveis, como Al_2O_3 , ou SiO_2 e a própria matriz cerâmica do material ZrO_2 (MILLER; LAKSHMI, 1999).

Estudos comparativos para os óxidos de molibdênio e vanádio suportados em sílica mostraram ser possível controlar o grau de oxidação do formaldeído, por exemplo, apenas controlando a morfologia e a segregação de fases por tratamento térmico adequado (REDDY et al., 1997; GAO et al., 1999).

Para compreender grande parte dos mecanismos de formação de fases e a correlação destes eventos com a morfologia e o desempenho final de materiais avançados é preciso desvendar a estrutura cristalina de cada componente, incluindo a relação entre elas ao longo do processo de tratamento térmico. Essa necessidade converge para a utilização de um método de refinamento de estrutura, denominado de Método de Rietveld (1969), que permite investigar rearranjos atômicos associados às alterações morfológicas.

A partir de dados de difração de raios-x, esse método realiza o refinamento da estrutura cristalina e seus defeitos de rede para cada fase componente simultaneamente, fazendo uma análise quantitativa de fases com maior precisão, em detrimento a outros métodos. Este tipo de investigação estrutural permite correlacionar como os rearranjos estruturais das fases cristalinas afetam as alterações morfológicas e o desempenho dos materiais, ajudando a avançar no campo de design de materiais conjugados, como adsorventes e catalisadores com porosidades controladas (YOUNG; DESAI, 1989; PAIVA-SANTOS et al., 1999; CAVALHEIRO et al., 2017).

Para muitas aplicações, o controle preciso das dimensões

dos poros é a etapa mais difícil do processo de obtenção de materiais porosos, pois a movimentação das paredes de poros é função da difusividade iônica de cada fase, que podem ser substancialmente diferentes para variadas composições e temperaturas de tratamento térmico. Como forma de aumentar a seletividade reacional de materiais porosos aplicados à catálise, uma abordagem que vem se mostrando eficiente é obter materiais com uma estreita faixa de distribuição de tamanhos de poros (YING, 1998).

Este tipo de controle ou design de materiais porosos é crucial porque os materiais macroporosos (com diâmetro de poro maior que 50 nm) têm poucas aplicações, devido à baixa área superficial e heterogeneidade na distribuição de tamanho e forma dos poros. Na outra ponta, os materiais microporosos (com diâmetro de poro menor que 2 nm) são inapropriados para muitas aplicações, devido ao tamanho reduzido de poros que inviabiliza o processo de adsorção e catálise de praticamente todas as moléculas orgânicas (SING, 1985).

Por isso, os materiais mesoporosos (com diâmetro de poro entre 2 e 50 nm) são frequentemente buscados para muitas aplicações em adsorção e catálise e muitos procedimentos de síntese consideram ajustes para obter materiais com um tipo de porosidade previamente requerida (SING, 1985). Muitos processos difusionais acabam por romper as paredes de poros, levando a um aumento considerável dos tamanhos de poros do material, muitas vezes convertendo mesoporos em macroporos através da coalescência de poros (GREGG; SING, 1982; SANTILLI; PULCINELLI, 1993).

A classe mais famosa de materiais meosoporosos são as zeólitas, que ocorrem naturalmente, porém podem ser sintetizados através da cristalização de aluminossilicatos. Normalmente, as zeólitas sintéticas são preparadas em condições hidrotérmicas, a partir de géis aluminossilicatos obtidos a partir de precursores orgânicos. Para este tipo de material, o uso de moléculas orgânicas como templates morfológicos, permitem ajustar o tamanho dos poros variando o tamanho destas moléculas, que estão presentes durante as reações de hidrólise e gelificação e são removidas ao final (BEHRENS; STUCKY, 1993; FISCHER et al, 2016; MEDEIROS et al., 2016).

Do ponto de vista dos métodos de obtenção, os químicos apresentam mais vantagens que os demais, por garantirem um nível maior de pureza química e também serem hábeis para estruturar materiais em temperaturas muito baixas, sem utilização de diferentes pressões atmosféricas. Como não requer equipamentos específicos, nem reagentes de custo elevado, se torna também uma metodologia acessível (BRINKER; SCHERER, 1990; HIRATSUKA et al., 1995).

O método Sol-Gel envolve grande homogeneidade química de partida através do preparo de soluções com os metais constituintes. A polaridade química do solvente pode ser ajustando mudando a proporção entre água e álcoois de cadeia pequena, como etanol e isopropanol, enquanto

cátions metálicos instáveis em água podem ser complexados como acetato, etilenodiamina, entre outras moléculas com poder complexante, desde que não ocasionem em aumento significativo da carga de compostos orgânicos a serem eliminados posteriormente por tratamento térmico (LEE, 1999; OZAWA et al., 2006; LIDE, 2007).

No caso de precursores géis com grande carga orgânica residual proveniente de moléculas complexantes, um tratamento térmico em atmosfera oxidante deve ser feito. Geralmente em mais de uma etapa e com processo de trituração intercalado, controlando as características químicas e morfológicas de cada fase intermediária, além de tamanho de partícula, área superficial e volume de poros, de modo a obter o material desejado em temperaturas superiores de tratamento térmico (ALEMANY et al., 2000; ALFAYA; KUBOTA, 2002; MONYONCHO et al., 2016; BARBOSA et al., 2018).

O presente trabalho visa obter uma amostra do sistema quaternário composto pelos óxidos de titânio IV, cério IV e vanádio V, de composição molar percentual 80 : 10 : 10, respectivamente, utilizando o método Sol-Gel de síntese e submeter esta amostra a um processo de tratamento térmico para monitorar os mecanismos de rearranjos estruturais, como cristalização de fase, possíveis segregação de componentes e transições de fases e, também morfológicos, como a coalescência de poros e sinterização de partículas.

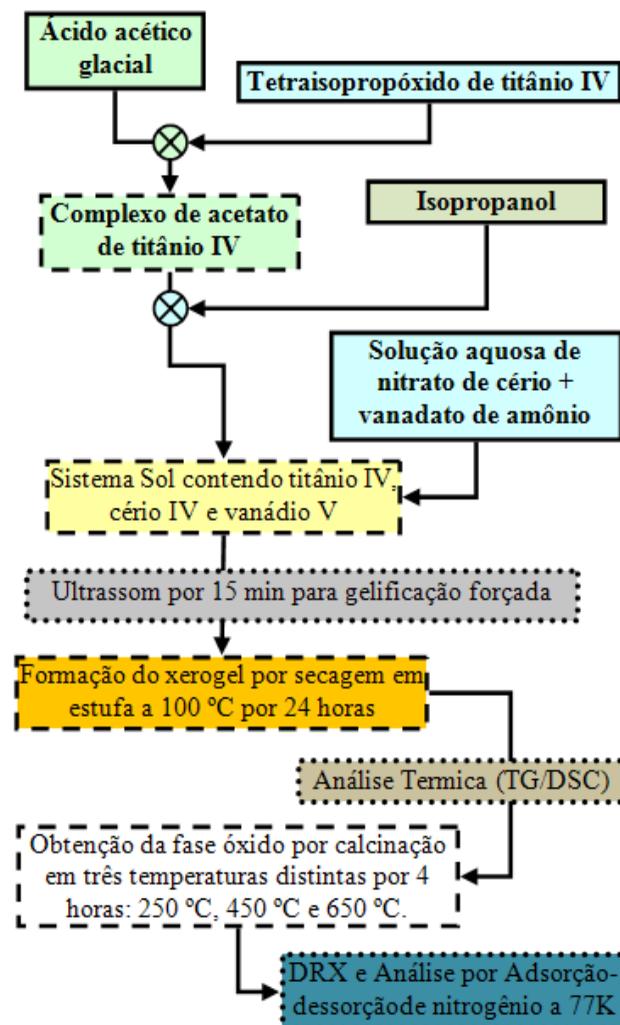
2 Material e Métodos

A rota proposta para a obtenção do material envolveu como reagentes de partida o tetraisopropóxido de titânio IV, nitrato de cério IV e metavanadato de amônio, com massa e volumes calculados com base na estequiometria $Ti_{0,8}Ce_{0,1}V_{0,1}O_2$. O procedimento se inicia com a adição de ácido acético em um béquer de trabalho contendo uma barra magnética.

A proporção do ácido acético é de 4 mols para 1 mol de metais totais. Adiciona-se primeiramente o tetraisopropóxido de titânio IV e aguarda-se a complexação por 30 minutos em agitação e adiciona-se isopropanol como solvente, de modo a reduzir à metade a concentração da solução, aguardando-se mais 30 minutos para homogeneização.

Paralelamente, dissolvem-se o nitrato de cério IV e o metavanadato de amônio em água, em volume tal que represente 25 mols de água para 1 mol de metais totais. Esta solução aquosa é então adicionada a solução alcoólica de acetato de titânio mediante agitação, permanecendo em homogeneização por 1 hora antes do processo de gelificação forçada com ação de uma sonda de ultrassom por 15 minutos. Um resumo da etapa experimental pode ser visualizado no fluxograma na Figura 1.

Figura 1 - Fluxograma do Procedimento de preparação dos materiais pelo Método Sol-Gel.



Fonte: Os autores.

O gel formado foi então levado imediatamente ao processo de formação do xerogel, permanecendo em estufa a 100 °C durante 24 horas. Este xerogel foi então triturado em almofariz para homogeneização e uma alíquota foi caracterizada por análise térmica (TG/DTG/DSC) com fluxo de ar sintético de 10 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. O restante do material foi dividido em três partes, sendo cada parte levada a tratamento térmico por 4 horas em patamar de temperatura: 250, 450 e 650 °C.

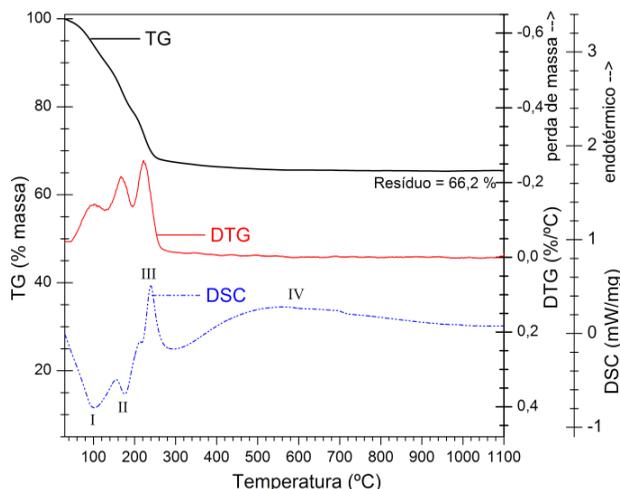
Cada amostra tratada termicamente foi então caracterizada por difração de raios-X e isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K, obtendo-se das curvas de cada amostra, curvas de distribuição de tamanho de poros e valores de área específica BET, diâmetro médio de poros e volume total de poros.

3 Resultados e Discussão

O processo de formação da fase de óxidos foi acompanhado por análise térmica (TG/DTG//DSC) a partir do xerogel seco a 100 °C por 24 horas (Fig. 2). Foi possível classificar todo o

processo de perda de massa em quatro estágios subsequentes, com base nos intervalos de temperatura e picos dos eventos extraídos das curvas DTG e DSC e informações da literatura. Todos os dados acerca de cada um destes eventos estão compilados na Tabela 1.

Figura 2 - Análise Térmica (TG/DTG/DSC) observada para o xerogel precursor obtido por secagem do gel fresco a 100 °C por 24 horas



Fonte: Dados da pesquisa.

Quadro 1 - Eventos térmicos ocorrendo para o precursor xerogel do sistema misto de óxido de titânio IV, cério IV e vanádio V

Evento	% TG	Intervalo (°C)	Pico DTG (°C)	Caráter DSC
I	10,6	Até 135	99	Endo
II	10,4	135 - 195	165	Endo
III	11,8	195 - 300	220	Exo
IV	1,7	Acima de 300	700	Exo

Fonte: Dados da pesquisa.

Observa-se que a perda de massa do evento I começa a mesmo abaixo de 100 °C, que foi a temperatura de obtenção do xerogel. Isto indica que a secagem do gel não remove a totalidade dos resíduos voláteis de síntese, pois este precursor é capaz de manter alguns resíduos retidos nos poros de seus aglomerados. O odor exalado durante a trituração do xerogel em almofariz remete ao isopropanol (p.e. = 82,3 °C), ao ácido acético (p.e. = 118,1 °C) e o éster de acetato de isopropila (p.e. = 89,0 °C) formado dos dois primeiros componentes (OSKAM et al., 2003; LIDE, 2007).

Juntos, esses três componentes formam um sistema quaternário com a água, com combinações zeotrópicas (água e ácido acético, por exemplo) e azeotrópicas (água e isopropanol, por exemplo) que permitem a volatilização de 10, 6 % de voláteis combinadas em diferentes frações entre 30 a 135°C (MANDAGARÁN; CAMPANELLA, 2006; LIDE, 2007). O pico DSC possui nítido caráter endotérmico em temperatura acima do pico DTG desta perda, indicando que primeiro a amostra é resfriada com a volatilização por arraste do gás de análise e depois, o equipamento compensa a temperatura, o que gera o pico DSC (IONASHIRO; GIOLITO, 1980;

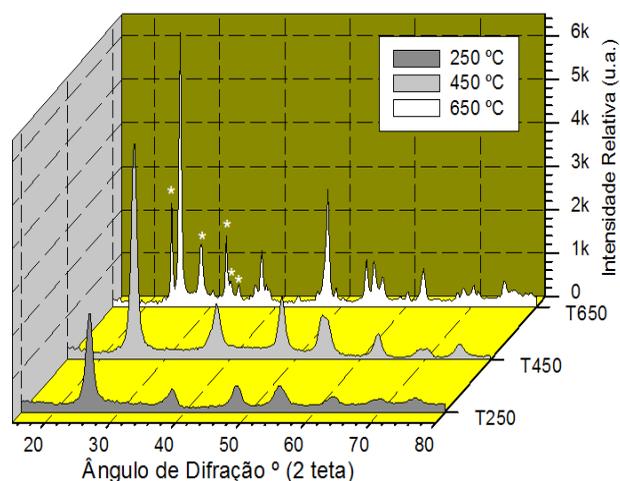
GIOLITO; IONASHIRO, 1998, IONASHIRO; GIOLITO, 2004).

A segunda e a terceira perdas de massa parecem estar associadas entre si e serem consequências da presença dos resíduos de nitrato e acetato de amônio formados dos reagentes de partida, nitrato de cério, metavanadato de amônio e o ácido acético complexante. A segunda perda de 10,4 % tem caráter endotérmico, enquanto a terceira perda de 11,8 % tem caráter exotérmico e é coerente com a temperatura de explosão do nitrato de amônio.

A última perda, também de caráter exotérmico, é consideravelmente menor (1,7 %) e é associada a perda de água por condensação de grupos hidróxidos. Tem forte caráter cinético, por isso não possui pico DTG. O pico DSC observado é bem alargado e condiz com processo de cristalização. Como o material final é constituído de um sistema quaternário de óxidos metálicos, grupos hidróxidos residuais impedem a cristalização até que sejam eliminados, por isso estes dois processos térmicos ocorrem em associação (LIDE, 2007; IONASHIRO; GIOLITO, 1980).

As consequências deste último evento no processo de cristalização foram observadas por difração de raios-X de amostras tratadas a 250 °C, 450 °C e 650 °C durante 4 horas. Na Figura 3 observam-se os padrões de raios-X para estas amostras e de acordo com a identificação de fases do banco de dados de difração JCPDS-ICDD (2000), foi possível identificar que as amostras obtidas a 250 °C (T250) e a 450 °C (T450) apresentam fase única anatase TiO₂ de simetria tetragonal e grupo espacial I41/amd (ficha JCPDS 21-1272), variando apenas em intensidade dos picos, o que revela um ganho de cristalinidade.

Figura 3: Padrões de raio-x



Fonte: Dados da pesquisa.

É notório, portanto, que inexistem fases contendo vanádio ou cério nas amostras obtidas em baixas temperaturas, o que se correlaciona a um processo de substituição iônica na rede da fase anatase TiO₂, pois o dióxido de titânio é o componente majoritário deste sistema quaternário. De acordo com os raios

iônicos dos cátions metálicos deste sistema, o cátion de cério IV ($r_i = 87$ pm) possui tamanho incompatível para substituir o cátion de titânio IV ($r_i = 61$ pm) na rede cristalina da fase anatase, considerando número de coordenação VI. Por outro lado, o cátion de vanádio V com número de coordenação VI é menor que o cátion de titânio IV ($r_i = 56$ pm), resultando em um valor ponderado de 77 pm para os dois cátions, ainda muito maior do que o raio iônico do titânio IV (SHANNON, 1976).

Mas, estes dois cátions possuem pares redoxes com estabilidades e números de coordenação não muito diferentes destes. O cátion de vanádio V também é estável com número de coordenação IV em rede de óxidos, mesmo com raio iônico menor ($r_i = 36$ pm), enquanto o cátion de cério III ($r_i = 101$ pm), mesmo sendo maior do que o cátion de cério VI, pode se estabilizar com mesmo número de coordenação em algumas estruturas (SHANNON, 1976; LUO et al., 2005).

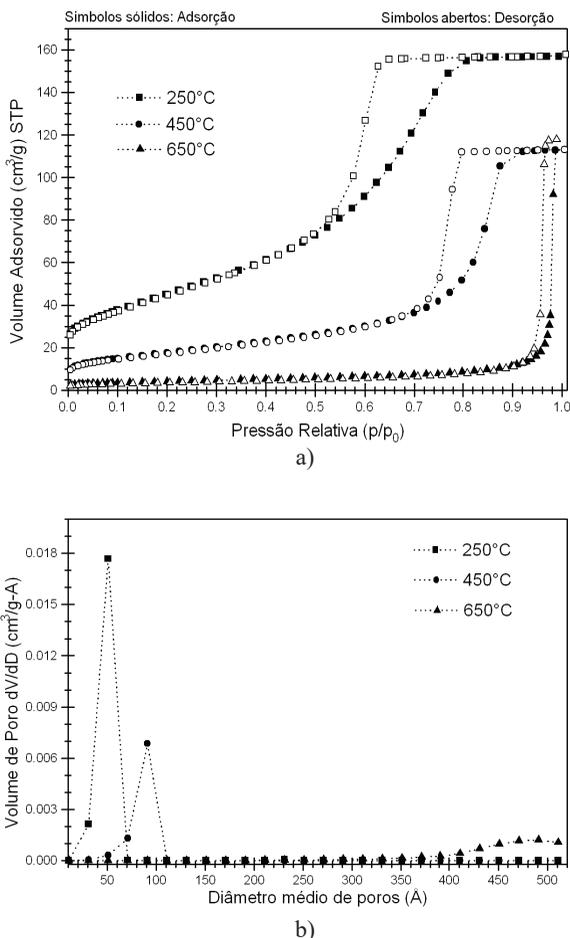
Dentro deste contexto, é possível afirmar que a fase anatase se mantém com picos alargados e poucos intensos porque está comportando dois diferentes cátions, um maior que o titânio IV (o cério IV) e outro menor (o vanádio V), o que mantém a estrutura distorcida, com átomos fora de suas posições atômicas típicas de uma estrutura cristalina ordenada, o que causa alargamento dos picos de difração de raios-X nos padrões observados em baixas temperaturas de tratamento térmico. No entanto, quando a temperatura é elevada para 650 °C (amostra T650), os processos difusionais levam a um rearranjo atômico, dando origem a uma fase secundária denominada wakefieldita, de composição $CeVO_4$ e sistema tetragonal I41/amd (ficha JCPDS 72-282).

Nesta fase secundária de composição $CeVO_4$, o cátion de vanádio segue em estado de oxidação V, mas o cátion de cério assume estado de oxidação III, estabilizado pela rede cristalina da estrutura de fase secundária formada. Tanto a fase anatase TiO_2 , quanto a fase secundária wakefieldita $CeVO_4$ possuem sistema tetragonal I41/amd, o que também pode-se indicar que a cristalização da fase wakefieldita tenha algum efeito topotaxial da fase anatase sobre sua cristalização.

É interessante destacar também, que a fase anatase da amostra T450 é pouco cristalina enquanto suporte os cátions minoritários como substituintes de sua rede cristalina, mas ganha cristalinidade quando segrega estes substituintes para a cristalização da fase wakefieldita, que já emerge com alta cristalinidade. É um processo termodinâmico favorável, o que é coerente com o pico exotérmico na curva DSC da análise térmica.

Na Figura 4 são mostradas isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K e as distribuições de tamanhos para as investigadas neste trabalho. A análise dessas curvas mostra que o volume adsorvido diminui acentuadamente com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o que significa uma perda de área superficial e porosidade acentuada como consequência do rearranjo estrutural.

Figura 4 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77K (a) e distribuição de tamanhos de poros (b) para as amostras do sistema $Ti_{0,8}Ce_{0,1}V_{0,1}O_2$ ao longo da temperatura de tratamento térmico



Fonte: Dados da pesquisa.

Na Figura 4A, as isotermas transitam do tipo IV para o tipo III com a elevação de temperatura, indicando mudança de morfologia de um material nanoparticulado (tipo IV) para um material de partículas maiores sinterizadas (tipo III). Apesar da redução da área interna e deslocamento para pressões relativas maiores, a histerese entre as curvas de adsorção e dessorção não é totalmente suprimida, indicando que a porosidade diminui, mas não se extingue do material.

Para melhor compreensão das consequências na morfologia dos materiais, observamos o comportamento das curvas da Figura 4B, calculada a partir da rampa de dessorção de cada amostra mostrada na Figura 4A. Observa-se que o material se estrutura morfologicamente em 250 °C com abertura de poros exclusivamente em torno de 40 Å. Com a elevação da temperatura de tratamento térmico, o diâmetro de poros dobra, com um pico na curva localizado em 80 Å.

Esta alteração não é acompanhada por transição de fases, como observado por difração de raios-X, o que vale dizer que as paredes de poros estão se movimentando, onde cada dois poros de 40 formam um de 80 Å, o que está relacionado ao processo de desidroxilação de superfície de poros. Com isso,

as paredes se rompem, provocando grande perda de área de superfície, mas não de volume de poros, como observado no Quadro 2.

Quadro 2 - Volume total de poros e área específica das amostras do sistema $Ti_{0,8}Ce_{0,1}V_{0,1}O_2$ ao longo da temperatura de tratamento térmico.

Amostra	Volume de poros ($cm^3 g^{-1}$)	Área específica BET ($m^2 g^{-1}$)
T250	0,22	180
T450	0,18	70
T650	0,03	20

Fonte: Dados da pesquisa.

Observa-se que a amostra T250 possui um volume total de poros de $0,22 cm^3 g^{-1}$, enquanto a amostra T450 apresenta um valor de $0,18 cm^3 g^{-1}$, o que não é uma grande perda se consideramos que a área específica entre estas mesmas amostras cai de $180 m^2 g^{-1}$ (T250) para $70 m^2 g^{-1}$ (T450). Além disso, mesmo que o volume total de poros tenha se reduzido e o tamanho médio de poros caído pela metade, ambas as amostras são mesoporosas.

Diferente da amostra obtida em alta temperatura, que apresenta um pico achatado próximo de 500 \AA , indicando que a coalescência de poros ocorreu em grande extensão, a ponto de tornar a amostra T650 praticamente macroporosa. Neste caso, a queda no volume total de poros é mais dramática, caindo de $0,18 cm^3 g^{-1}$ (T450) para $0,03 cm^3 g^{-1}$ (T650), do que o verificado para a redução na área específica, caindo de $70 m^2 g^{-1}$ (T450) para $20 m^2 g^{-1}$ (T650).

Este processo de degradação morfológica do material deve-se ao seu elevado rearranjo iônico, uma vez que, a difusividade iônica deve ser acentuada para permitir que todos os componentes minoritários de uma fase se segreguem para formação de uma fase secundária. Isso culmina em características não vantajosas do ponto de vista da porosidade, devido ao tamanho médio elevado de poros e baixo volume total de poros.

4 Conclusão

O comportamento estrutural e morfológico do sistema quaternário de óxidos de titânio IV, cério IV e vanádio V foram estudados através de Análise Térmica, Difração de raios-X e de Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a $77 K$.

A amostra precursora deste sistema, composta de um xerogel ainda contendo resíduos de síntese, foi submetida a vários estágios de tratamento térmico, sendo possível observar que o processo de eliminação de resíduos em baixas temperaturas abre caminho para o processo de cristalização, tendo como consequência alguma perda de porosidade, mas grande perda de área de superfície.

Ao alcançar temperaturas mais altas, ocorre grande perda de porosidade, o que é associada a mais perda de área de superfície, sendo possível compreender este processo através das alterações estruturais ocorrida na fase majoritária, que segrega componentes minoritários para cristalização de uma

nova fase.

Agradecimentos

Ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais da UEMS (PGRN-UEMS) e aos aportes financeiros do CNPq e do FUNDECT-MS.

Referências

- ALEMANY, L.J. et al. Morphological and structural characterization of a titanium dioxide system. *Materials Characterizations*, v. 44, p. 271-275, 2000.
- ALFAYA, A.A.S.; KUBOTA, L.T.A Utilização de Materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Quím. Nova*, v.25, n.5, p.835-841, 2002.
- AREÁN, C.O. et al. Sol-Gel method for preparing high surface area $CoAl_2O_4$ and $Al_2O_3-CoAl_2O_4$ spinels. *Materials Letters*, v.39, n.1, p.22-27, 1999.
- BARBOSA, G.V. et al. Phase formation in copper and calcium titanate dielectric ceramic obtained by polymeric precursor method. *Materials Scie. Forum*, v. 930, p.20-25, 2018.
- BARBOSA, G.V. et al. Mecanismo de Cristalização da Gahnita Sintética partindo de um Precursor Polimérico. PEREIRA, A.I.A. (Org.). *Estudos Interdisciplinares: Ciências Exatas e da Terra e Engenharias*. Ponta Grossa: Atena Editora2019. p.176-188.
- BEHRENS, P.; STUCKY, G.D. Ordered molecular arrays as templates: A new approach to the synthesis of mesoporous materials, *Angewandte Chemie Int.*, v.32, p. 696, 1993.
- BERNDT, H. et al.. Structure and catalytic properties of VO_x/MCM materials for the partial oxidation of methane to formaldehyde. *J. Catalysis*, v.191, p.384-400, 2000.
- BRINKER, J.C.; SCHERER, G.W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel Processing, Academic Press., 1990.
- CAVALHEIRO, A.A.; OLIVEIRA, L.C.S.; SANTOS, S.A.L. Structural aspects of anatase to rutile phase transition in titanium dioxide powders elucidated by the rietveld method, titanium dioxide. *InTech Book*, n.3, p.63-81, 2017.
- DE CARLI, E.F. et al. Effect of Iron and vanadium on the phase transition of titanium dioxide obtained by polymeric precursor method. *Materials Scie. Forum*, v.881, p.18-23, 2016.
- DING, Z. et al. Greenfield, P.F. Novel Silica Gel Supported TiO_2 Photocatalyst Synthesized by CVD Method. *Langmuir* v.16, p. 6216-6222, 2000.
- DUAN, X. et al. Synthesis and Characterization of $ZnAl_2O_4/SiO_2$ Nanocomposites by Sol-Gel Method. *J. Crystal Growth*, v.252, p.4-8, 2003.
- FISCHER, E.K. et al. The use of long chain diol for obtaining nickel embedded in silica-carbon matrix through the polymeric precursor method. *Materials Scie. Forum*, v.881, p.447-452, 2016.
- FRANCISCO, M.S.P. et al. ctivity and Characterization by XPS, HR-TEM, Raman Spectroscopy, and BET Surface Area of CuO/CeO_2-TiO_2 Catalysts. *J. Phys. Chem. B*, B105, p.10515-10522, 2001.
- GAO, X. et al. Structural characteristics and reactivity/reducibility properties of dispersed and bilayeres $V_2O_5/TiO_2/SiO_2$ catalysts. *J. Phys. Chem*, v.103, p.618-629, 1999.
- GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. A nomenclatura em análise térmica parte II. *Cerâmica*, v.34, n.225, p.163-164, 1988.

- GREGG, S.J.; SING, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1982. doi: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19820861019>
- GRZECHOWIAK, J.R. et al. Preparation, Characterisation and Activity of Nickel Supported on Silica-Titania. *Appl. Catalysis A: General*, v.247, p.193-206, 2003.
- HAUSINGER, H.; SCHMELZ, H.; KNÖZINGER, H. Effect of the method of preparation of titania-supported vanadia catalysts. *Appl. Catalysis a: General*, v.39, p.267-283, 1988.
- HIRATSUKA, R.S.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Quím. Nova*, v.18, n. 2, p.171-180, 1995.
- IONASHIRO, M. GIOLITO, I. Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Giz Editorial, 2004.
- IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. *Cerâmica*, v.26, n.121, p. 17-24, 1980.
- JCPDS-ICDD, PCPDFWIN, Version 2.1, June 2000, Copyright© 2000.
- LAMBERT, C.K.; GONZALEZ, R.D. The importance of measuring the metal content of supported metal catalysts prepared by the sol-gel method. *Appl. Catalysis A: General*, v.172, p.233-239, 1998.
- LEE, J.D. *Química Inorgânica não tão concisa*. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.
- LIDE, D.R. Handbook of chemistry and physics. Boca Raton: Taylor & Francis, 2007.
- LIU, Y. et al. Methanol decomposition to synthesis gas at low temperature over palladium supported on ceria-zirconia solid solutions. *Appl. Catalysis A: General*, v.210, p.301-314, 2001.
- LUO, F. et al. Chelating ligand-mediated crystal growth of cerium orthovanadate. *Crystal Growth and Design*, v.5, n. 1, p. 137-142, 2005.
- MANDAGARÁN, B.A.; CAMPANELLA, E.A. Correlation of vapor - liquid equilibrium data for acetic acid - isopropanol - water - isopropyl acetate mixtures. *Braz. J. Chem. Engineering*, v.23, n.1, p.93-103, 2006.
- MEDEIROS, T.A. et al. Influence of polyester chain type in the morphology of silica-carbon composites obtained by the polymeric precursor method. *Materials Sci. Forum*, v.881, p.289-294, 2016.
- MILLER, J.M.; LAKSHMI, L.J. Synthesis, characterization, and activity studies of V₂O₅/ZrO₂-SiO₂ catalysts. *J. Catalysis*, V.184, p. 68-76, 1999.
- MONGKHONSI, T.; KERSHENBAUN, L. The effect of deactivation of a V₂O₅/TiO₂ (anatase) industrial catalyst on reactor behaviour during the partial oxidation of o-xylene to phthalic anhydride. *Appl. Catalysis A: General*, V.170, n.1, p.33-48, 1998.
- MONYONCHO, E. A.; BISSESSUR, R.; DAHN, D. C.; TRENTON, V. Intercalation of poly [oligo(ethylene glycol) oxalate] into vanadium pentoxide xerogel: preparation, characterization and conductivity properties. *Res.-Article*. p. 93-110, 2016.
- OLSON, G. B. Beyond discovery: Design for a new material world. *Calphad*, v.25, p.175-190, 2001.
- OZAWA, M.; ONOE, R.; KATO, H. Formation and decomposition of some rare earth (RE = La, Ce, Pr) hydroxides and oxides by homogeneous precipitation. *J. Alloys Compounds*, v.408-412, p. 556-559, 2006.
- PAIVA-SANTOS, C.O.; GOUVEIA, H.; LAS, W.C.; VARELA, J.A. Gauss-Lorentz size-strain broadening and cell parameters analysis of Mn doped SnO₂ prepared by organic route. *Mat. Structures*, v.6, n.2, p.1-4, 1999.
- PECHINI, M.P. Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Methods Using the Same to Form a Capacitor. U.S. Patent # 3.330.697, July 11, 1967.
- REDDY, B.M.; GANESH, I.; REDDY, E.P. Study of dispersion and thermal stability of V₂O₅/TiO₂-SiO₂ catalysts by XPS and other techniques. *J. Phys. Chem.B*, v.101, p.1769-1774, 1997.
- RIETVELD, H.M. Profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallography*, n.10, p. 65-71, 1969.
- RODELLA, C.B. et al. A.O. V₂O₅/TiO₂ Catalyst xerogels: method of preparation and characterization. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, v.25, p.73-80, 2002.
- SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isoterms de adsorção de gases. *Cerâmica*, v.39, n.259, p.11-16, 1993.
- SAYARI, A.; LIU P. Non-silica periodic mesostructured materials: recent progress. *Microporous Materials*, v.12, n.4, p.149-177, 1997.
- SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, A32, p.751-767, 1976.
- SING, K.S.W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.*, v.57, n.4, p.603-619. 1985.
- TAKAHASHI, R. et al. Ni/SiO₂ Prepared by sol-gel process using citric acid. *Microporous Mesoporous Mat.*, v.66, p. 197-208, 2003.
- TOMIYAMA, S. et al. Preparation of Ni/SiO₂ Catalyst with High Thermal Stability for CO₂-Reforming of CH₄. *Appl. Catalysis A: General*, v.241, p.349-361, 2003.
- YING, J. Y. Synthesis and applications of nanoporous materials. *Mesoporous Molecular Sieves*, v. 117, p. 85-87, 1998.
- YOUNG, R.A.; DESAI, P. Crystallite size and microstrain indicators in Rietveld refinement. *Arch. Nauki Materialach*, n.10, p.71-90, 1989.