

# Segregação de Fases e Rearranjo Morfológico no Sistema de Óxidos TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Obtido a Partir de um Precursor Gel

## Phase Segregation and Morphological Rearrangement in TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Oxide System obtained from a Precursor Gel

Daniel Branco de Morais<sup>\*a</sup>; Andriéli Corrêa de Aquino<sup>a</sup>; Nayara Bach Franco de Aquino<sup>a</sup>; Graciele Vieira Barbosa<sup>a</sup>; Natali Amarante da Cruz<sup>a</sup>; Alberto Adriano Cavalheiro<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados de Naviraí. MS, Brasil.

\*E-mail: daniel.cladusbranco@gmail.com

---

### Resumo

Os sistemas de óxidos cerâmicos são frequentemente investigados para os mais diversos propósitos, sejam como refratários, pigmentos, cerâmicas eletroeletrônica ou semicondutores fotocatalíticos, entre várias outras aplicações. Muitos deles, como a alumina, a sílica, a zircônia e a titânia, acabam por se tornar ótimas matrizes adsorventes e de catalisadores, mas podem ter seus desempenhos significativamente melhorados com a modificação como outros tipos de óxidos não refratários, mas com excelentes propriedades adsorptivas, como o cobre, molibdênio, vanádio, cério, entre outros. No entanto, materiais heterofásicos de sistemas ternários ou quaternários de óxidos metálicos são de difícil controle morfológico e estrutural e poucos métodos são mais adequados para a obtenção deste tipo de material do que o Método Sol-Gel. Um destes sistemas é TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, investigado neste trabalho, do ponto de vista das alterações morfológicas e estruturais que ocorrem ao longo do processo de tratamento térmico, sofrendo transições de fases e coalescência de poros.

**Palavras-chave:** Cerâmica. Morfologia. Cristalização. Refratário. Equilíbrio de fases.

### Abstract

*Ceramic oxide systems are frequently investigated for the most diverse purposes, whether as refractories, pigments, electro-electronic ceramics, or photocatalytic semiconductors, among many other applications. Many of them, such as alumina, silica, zirconia and titania, end up becoming excellent adsorbent matrices and catalysts, but their performance can be significantly improved with the addition of non-refractory oxides, but with excellent adsorptive properties, such as molybdenum, copper, molybdenum, vanadium, cerium, among others. However, heterophasic materials from ternary or quaternary systems of metal oxides are difficult to control from a morphological or structural point of view and few methods are more suitable for obtaining this type of material than the Sol-Gel Method. One of these systems is named TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, as investigated in this work, and a sample of this system was investigated from the point of view of the morphological and structural changes that occur throughout the heat treatment process, undergoing phase transitions and significant pore coalescence.*

**Keywords:** Ceramics. Morphology. Crystallization. Refractory. Phase balance.

---

### 1 Introdução

O entendimento dos mecanismos de cristalização de fases e rearranjo morfológico, em especial, a formação e coalescência de poros, é um aspecto crucial para o domínio de tecnologia na fabricação e de materiais cerâmicos aplicados como adsorvente ou catalisador. Grande parte da pesquisa com este tipo de material busca compreender os mecanismos de cristalização e transição de fases como função da metodologia de síntese e processamento, pois são etapas que alteram as propriedades básicas de corpo cerâmico e de superfície (SAYARI; LIU, 1997; OLSON, 2001).

Dentre os vários métodos de síntese disponíveis para obtenção de materiais cerâmicos, as mais promissoras abordagens partem de precursores de grande homogeneidade composicional e morfológica, em geral, com o uso de gelificantes (TOMIYAMA et al., 2003), complexantes (TAKAHASHI et al., 2003) e polimerizantes (PECHINI, 1967). Dependendo da combinação entre método de

síntese e tratamento térmico, diferentes tipos de rearranjos morfológicos e estruturais podem ocorrer para um mesmo sistema composicional, já que segregações de fases iniciam processos de cristalização em separado, levando a uma matriz cerâmica final complementemente diferente da pretendida durante o design de procedimento (LAMBERT; GONZALEZ, 1998).

Quando se busca obter materiais adsorventes, a porosidade é um parâmetro essencial para o bom desempenho e a baixa difusividade iônica passa a ser considerada fortemente quando do design composicional. Em geral, os óxidos cerâmicos refratários, como alumina, sílica, zircônia, titânia, entre outros, podem ser usados diferente acrescidos de modificadores de superfície, visando alterar as energias de adsorção, mas estes óxidos também podem ser usados como matrizes para intercalação de outras fases não tão refratárias, mas de maior desempenho adsorptivo (LIU et al., 2001; DING et al., 2000; GRZECHOWIAK et al., 2003; BARBOSA et al, 2019).

Em geral, muitos óxidos de metais de transição e até

óxidos de metais pesados possuem maiores afinidades químicas de superfície para adsorção de moléculas orgânicas, mas estes óxidos são muito lábeis morfológicamente, sofrendo sinterização de partículas rapidamente, o que leva a perda de porosidade. Por isso, para uso em processos de adsorção e catálise, são preferíveis os sistemas ternários ou quaternários a base de óxidos metálicos, em geral, com controle de fase para permitir a obtenção de sistema multifásico, preservando as propriedades refratárias e adsorptivas de cada componente constituinte do material (AREÁN et al., 1999; BERNDT et al., 2000; DUAN et al., 2003; DE CARLI et al., 2016).

A busca por sistemas heterofásicos é o que conduz as pesquisas em sistemas ternários, como  $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ . Os catalisadores deste sistema de óxidos possuem sítios de  $\text{V}^{4+}$  e  $\text{V}^{5+}$  capazes de conferir propriedades catalíticas significativas por mecanismos de ativação e inserção do oxigênio em moléculas orgânicas (MONGKHONSI; KERSHENBAUN, 1998). O tipo de interação neste sistema  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  depende da existência de grupos de interação V-O-Ti, o que pode ser conseguido facilmente com a utilização do Método Sol-Gel, com tratamento térmico em baixas temperaturas (HAUSINGER; SCHMELZ; KNÖZINGER, 1988; FRANCISCO et al., 2001; RODELLA et al., 2002).

De modo comparativo, pode-se obter heterofase do sistema  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ou  $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$ , como demonstraram alguns pesquisadores, aplicando os materiais como catalisador para oxidação controlada de formaldeído (REDDY et al., 1997; GAO et al., 1999). Considerando os raios iônicos dos componentes, é possível usar pares redox maiores, quando o cátion da matriz refratária também são maiores. Assim, o sistema  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  funciona bem, pois permite a existência de sítios de adsorção de  $\text{Ce}^{+3}$  e  $\text{Ce}^{+4}$  e uma matriz de zircônia, muito mais refratária que a matriz de titânia (MILLER; LAKSHMI, 1999).

Utilizando Difração de raios X é possível compreender mecanismos de formação de fases e qual a correlação destes eventos com a morfologia e o desempenho final dos materiais obtidos, em especial quando estes dados são refinados estruturalmente. Com isso, podem-se obter informações sobre a variação da cristalinidade de cada fase e outros rearranjos estruturais que afetam a morfologia dos materiais, ajudando a avançar no campo de design de materiais conjugados, como adsorventes e catalisadores com porosidades controladas (RIETVELD, 1969; YOUNG; DESAI, 1989; PAIVA-SANTOS et al., 1999; CAVALHEIRO; OLIVEIRA; SANTOS, 2017).

Entretanto, para grande parte das aplicações em catálise e adsorção, a porosidade é o parâmetro que mais afeta os materiais conjugados, mas também é o mais difícil de ser controlado em sistemas que requerem etapas de tratamento térmico em temperaturas mais altas, pois há grande movimentação das paredes de poros em função da difusividade iônica de cada fase. O design de materiais porosos é crucial para evitar a

predominância de macroporos (diâmetros maiores que 50 nm), associada à baixa eficiência dos materiais (SING, 1985; YING, 1998).

Por outro lado, a predominância de microporos (diâmetros menores que 2 nm) torna o material inapropriado para muitas aplicações, pois inviabiliza a adsorção de praticamente todas as moléculas orgânicas de interesse tecnológico. Pelo fato de não ser requerido diâmetros de poros com extremos de tamanhos, há grande foco em pesquisas de materiais ditos mesoporosos, assim chamados por possuir predominância de poros com diâmetros variando entre 2 e 50 nm (GREGG; SING, 1982; SING, 1985; SANTILLI; PULCINELLI, 1993).

O tipo de material mais pesquisado pelas suas características mesoporosas é a zeólita, sintetizada geralmente por cristalização moderada de precursores aluminossilicatos, seja em condições hidrotérmicas, a partir de sistemas Sol-Gel ou a partir de precursores poliméricos (BEHRENS; STUCKY, 1993; FISCHER et al., 2016; MEDEIROS et al., 2016). Estes métodos são classificados como métodos químicos, pois apresentam níveis de pureza composicional maiores e controle morfológico em baixas temperaturas, o que é uma grande vantagem quando há componentes lábeis (BRINKER; SCHERER, 1990; HIRATSUKA et al., 1995; LEE, 1999; OZAWA et al., 2006; LIDE, 2007).

Para a utilização do método Sol-Gel para obtenção de um material heterofásico, o precursor xerogel deve apresentar baixíssima quantidade de carga orgânica residual, de modo que o tratamento térmico pode ser feito em baixas temperaturas e em atmosfera estática e mesmo assim, seja hábil para converter o precursor em um sistema de mistura de óxidos metálicos com características químicas e morfológicas controladas, em especial, tamanho de partícula, área superficial e volume de poros (ALEMANY et al., 2000; ALFAYA; KUBOTA, 2002; BARBOSA et al., 2018).

Neste trabalho, uma amostra do sistema quaternário  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  foi obtido através do Método Sol-Gel, ajustando a composição do material para resultar em um sistema de mistura de óxidos com proporção molar Ti:Ce:V de 8:1:1. A amostra de xerogel obtida foi submetida a tratamento térmico para monitoramento dos mecanismos de rearranjos estruturais, como cristalização e transição de fases, e também morfológicos, como a coalescência de poros e perda de área específica de superfície.

## 2 Material e Métodos

Para obtenção da amostra a ser investigada neste trabalho, a rota de síntese proposta envolveu o uso dos reagentes de partida tetraisopropóxido de titânio IV, nitrato de cério IV e metavanadato de amônio. As massas e volumes foram calculados com base na estequiometria nas informações dos reagentes, como título, concentração, grau de hidratação, etc, e visou a obtenção da fase final de mistura de óxido  $\text{Ti}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{V}_{0,1}\text{O}_2$ .

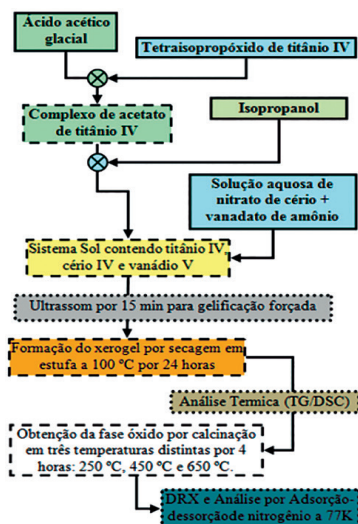
O procedimento foi iniciado com a adição de tetraisopropóxido de titânio IV sobre *ácido acético* mantido em agitação magnética em um béquer reacional, de modo que a proporção molar entre o *ácido acético* e a somatória dos metais constituintes correspondesse a 4:1. Como o alcóxido de titânio é mais susceptível a hidrólise prematura, a complexação deste constituinte é feita previamente, sem a presença de carga iônica elevada, como os íons nitrato e amônio. Assim, aguardou-se 30 minutos em agitação depois da mistura reacional entre o alcóxido de titânio e ácido acético e em seguida, executou-se a diluição para metade da concentração inicial, acrescentando álcool isopropílico e aguardando-se então mais 30 minutos para homogeneização.

Com o sistema de acetato de titânio estabilizado, preparouse a solução de modificadores em separado, dissolvendo nitrato de cério IV e metavanadato de amônio em água, cujo volume representou 25 mols de água para 1 mol de metais totais. Esta solução aquosa foi então adicionada ao sistema de acetato de titânio estabilizado mediante contínua agitação, permanecendo em homogeneização por 1 hora antes do processo de gelificação, que foi conduzida com sonda de ultrassom por 15 minutos.

Logo depois da obtenção de um gel rígido e translúcido, o béquer reacional foi levado ao processo de formação do xerogel em estufa a 100 °C, permanecendo em repouso por 24 horas, antes de ser triturado em almofariz de porcelana para homogeneização. Uma alíquota deste xerogel foi utilizada para caracterização por análise térmica (TG/DTG/DSC) com fluxo de ar sintético de 10 mL min<sup>-1</sup> e razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Por fim, o material foi dividido em três partes, onde cada parte foi tratada termicamente por 4 horas nas temperaturas de 250, 450 e 650 °C depois caracterizada por difração de raios X e isoterma de adsorção-desorção de nitrogênio a 77 K. O resumo destes procedimentos pode ser visualizado no fluxograma na Figura 1.

**Figura 1** - Fluxograma de preparação dos materiais pelo Método Sol-Gel

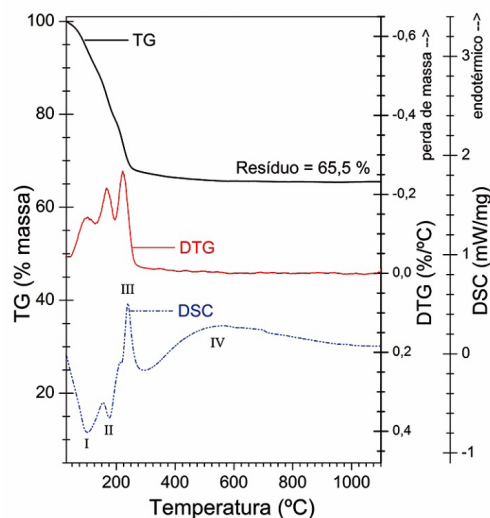


Fonte: Os autores.

### 3 Resultados e Discussão

Para subsidiar o processo de formação da fase de óxidos e as possíveis transições de fases, a amostra de xerogel foi caracterizada por análise térmica, cujas curvas TG/DTG e DSC são apresentadas em conjunto na Figura 2. Com base nas curvas de DTG e DSC, foi possível classificar todo o processo de perda de massa em quatro estágios distintos, considerando os intervalos de temperatura e os picos dos eventos. Os valores numéricos relacionados a estes eventos são apresentados no Quadro 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: Os autores

**Quadro 1** - Eventos térmicos ocorrendo para o precursor xerogel precursor obtido por secagem do gel fresco a 100 °C por 24 horas

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	300-1100	700	Exo

Fonte: Dados da pesquisa.

Observando que há perda de massa (evento I) abaixo de 100 °C, conclui-se que a secagem gel possui limitação morfológica, de modo que parte dos resíduos de síntese, em torno de 10,6%, só pode ser eliminada após trituração em almofariz e temperatura de 135°C. Isto indica que o xerogel possui uma rede de ligações cruzadas de óxidos e hidróxidos metálicos, capaz de manter moléculas retidas nos poros, evidenciado pelo odor de isopropanol (pe = 82,3 °C) e ácido acético (pe = 118,1 °C) exalado na trituração (OSKAM et al., 2003; MANDAGARÁN; CAMPANELLA, 2006; LIDE, 2007).

O caráter endotérmico do pico DSC é nítido e está em temperatura pouco acima do pico DTG desta perda, indicando haver arraste por arraste do gás de análise. Assim, primeiro há perda de massa por pressão reduzida, depois há a compensação do calor perdido (GIOLITO; IONASHIRO, 1998; IONASHIRO; GIOLITO, 2004).

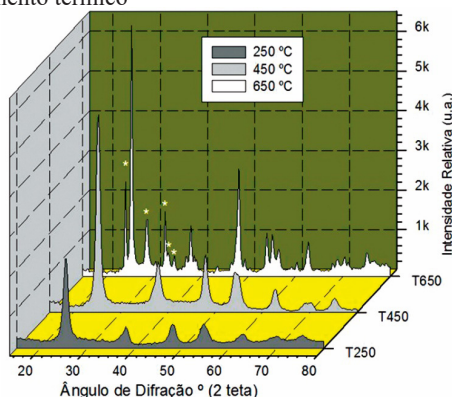
Considera-se também que a segunda perda de massa guarda correção com a terceira perda de massa, pois são consequência da eliminação de resíduos mais estáveis, originados de íons nitrato, acetato e amônio. A segunda perda é de 10,4 % e tem caráter endotérmico, ocorrendo entre 135°C e 195 °C, enquanto a terceira perda é de 11,8 %, tem nítido caráter exotérmico e ocorre entre 195°C e 300 °C, o que, juntamente com pico DSC em 220 °C indica decomposição explosiva de nitrato de amônio residual.

A última perda também possui caráter exotérmico, mas tem menor perda (1,7 %), podendo ser associada à condensação dos grupos hidróxidos que permanecem na estrutura mais interna das partículas. Como possui forte caráter cinético, já que esta perda não é acompanhada de um pico DTG, o pico DSC observado, bem alargado, se deve a processo de rearranjo estrutural, o que condiz bem com a cristalização ou transição de fases. Entende-se que o material final constituído por um sistema quaternário de óxidos metálicos, só se cristaliza efetivamente quando houver a total eliminação de grupos hidróxidos residuais, por isso estes dois processos térmicos ocorrem em associação (IONASHIRO; GIOLITO, 2004; LIDE, 2007).

É possível observar as consequências deste último evento estrutural por difração de raios X, se comparamos amostras tratadas nas temperaturas de 250 °C, 450 °C e 650 °C, como mostrado na Figura 3. De acordo com a identificação de fases pelo banco de dados de difração JCPDS-ICDD (2000), foi identificada a fase anatase TiO<sub>2</sub> de simetria tetragonal e grupo espacial I41/amd (ficha JCPDS 21-1272), como fase única nas amostras obtidas a 250 °C (T250) e a 450 °C (T450). Entre estas amostras, observa-se apenas um ganho de cristalinidade, uma vez que a largura a meia altura da amostra T450 é menor do que a amostra T250, o que é um resultado esperado para estes óxidos.

Com base nestes padrões de difração, conclui-se que inexistem fases contendo segregadas no material, que se comporta então com um sistema monofásico Ti<sub>0,8</sub>Ce<sub>0,1</sub>V<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>, do ponto de vista do ordenamento de longo alcance. Isso também significa que há um processo de substituição iônica na rede da fase anatase TiO<sub>2</sub>, pois o dióxido de titânio é o componente majoritário deste sistema quaternário.

**Figura 3** - Padrões de difração de raios X para as amostras do sistema quaternário TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ao longo da temperatura de tratamento térmico



Fonte: Os autores.

Para interpretarmos o surgimento dos picos extras na amostra T640, principiamos por considerar alguns aspectos, como os raios iônicos dos cátions metálicos constituintes deste sistema quaternário. O *cátion de cério IV* hexacoordenado possui raio iônico de 87 pm, o que é incompatível para substituir o cátion de titânio IV também hexacoordenado, que possui raio iônico de 61 pm. Por outro lado, o cátion de vanádio V hexacoordenado possui raio iônico de 56 pm, compatível portanto com a substituição do cátion de titânio IV. Enquanto o material se mantém em baixa temperatura e a estrutura suporta microdeformações de rede, ambos os modificadores podem se dispersar no material, principalmente se considerarmos um valor ponderado de 77 pm para os dois cátions modificadores (SHANNON, 1976; LUO et al., 2005).

Entretanto, durante o rearranjo estrutural como consequência da difusividade iônica em alta temperatura, observado na amostra T650, os cátions modificadores acabam por formar uma fase secundária denominada wakefieldita, de composição CeVO<sub>4</sub> e sistema tetragonal I41/amd, como identificado pela ficha JCPDS 72-282 (picos principais indicados por asteriscos no gráfico). Nesta fase secundária, o cátion de vanádio segue com estado de oxidação V, mas o cátion de cério assume estado de oxidação III, estabilizado pela rede cristalina da estrutura wakefieldita. Tanto a fase anatase TiO<sub>2</sub>, quanto a fase secundária wakefieldita CeVO<sub>4</sub> possuem sistema tetragonal I41/amd, indicando algum efeito topotaxial sobre a cristalização.

Com a segregação dos cátions modificadores para cristalização da fase secundária, a fase anatase ganha cristalinidade de modo bastante significativo entre 450 e 650 °C. Parece ser um processo termodinâmico favorável, pois ambas as fase adquirem alta cristalinidade simultaneamente, o que é também bastante coerente com a presença do pico exotérmico na curva DSC da análise térmica.

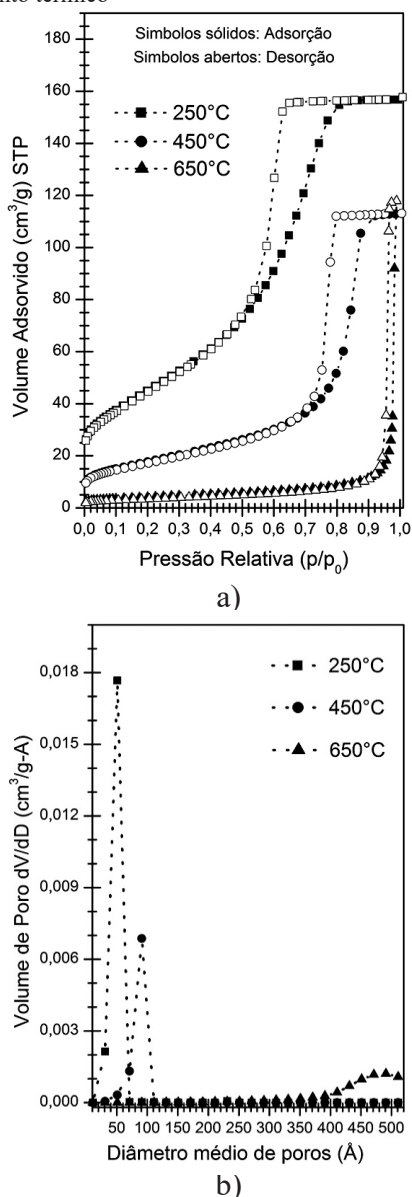
Este rearranjo estrutural tem consequências sobre a morfologia do material e é o que se observa na nas isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K e também nas distribuições de tamanhos, mostradas na Figura 4. As informações numéricas sobre volume de poros e área específica BET das amostras estão resumidas na Tabela 2. Ao analisar todas estas informações em conjunto é possível verificar que o volume adsorvido observados nas isotermas diminui significativamente com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o resultará em significativa perda de área específica de superfície e também de porosidade.

As isotermas se alteram do tipo IV para o tipo III com a elevação de temperatura, o que indica alteração de morfologia de um material nanoparticulado (tipo IV) para um material sinterizado (tipo III), como mostrado na Figura 4.a. Apesar da redução da área específica e deslocamento para pressões relativas maiores, a histerese entre as curvas de adsorção e dessorção não é totalmente extinta, indicando que a porosidade diminui, mas não é suprimida no material. E este rearranjo morfológico pode também ser verificado pelas curvas de

distribuição de tamanhos de poros, mostradas na Figura 4.b, as quais são obtidas a partir dos dados de dessorção.

Analisando de modo comparativo, observa-se que o material se estrutura morfologicamente em 250 °C, com abertura de poros exclusivamente em torno de 40 Å, mas ocorre coalescência de poros quando a temperatura se eleva, apresentando o dobro do diâmetro de poros, com um máximo de volume adsorvido em 80 Å. Esta alteração morfológica não é acompanhada por rearranjos estruturais, como ocorre de 450 °C para 650 °C, o que significa que as paredes de poros possuem alta tensão superficial e tendem a se desmancharem. E este aspecto é confirmado pela variação de volume de poros, que não é significativamente reduzido, caindo de 0,22 para 0,18 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, diferente da variação da área específica BET, que cai de 180 para 70 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

**Figura 4** - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77K (a) e distribuição de tamanhos de poros (b) para as amostras do sistema quaternário TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ao longo da temperatura de tratamento térmico



Fonte: Os autores.

**Quadro 2** - Volume total de poros é área específica das amostras do sistema quaternário TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ao longo da temperatura de tratamento térmico.

Amostra	Volume de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Área específica BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
T250	0,22	180
T450	0,18	70
T650	0,03	20

Fonte: Os autores

Quando o material sofre rearranjo estrutural e morfológico simultâneos, como ocorre entre as amostras T450 e T650, a coalescência de poros se torna acentuada, emergindo um grupo de poros com grande distribuição de tamanhos centrados em 500 Å, 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 *drástica*, caindo de 0,18 para 0,03 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, mas não há perda de área específica na mesma proporção, caindo de 70 para 20 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. A manutenção de um mínimo de área específica se deve aos sistema ter se convertido de monofásico para heterofásico, devido ao surgimento da fase wakefieldita CeVO<sub>4</sub>, o que implica em muitas regiões interfásicas que preservam, de certo modo, a área específica.

#### 4 Conclusão

Neste trabalho, foi possível investigar detalhadamente o comportamento de um sistema quaternário TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, discutindo rearranjos estruturais e morfológicos através de dados obtidos por Análise Térmica, Difração de raios X e Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K. A amostra precursora xerogel, ainda apresentando resíduos de síntese, tende a se rearranjar à medida que a temperatura de tratamento térmico se eleva, eliminando impurezas e gerando um sistema monofásico Ti<sub>0,8</sub>Ce<sub>0,1</sub>V<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>, que apresenta alta porosidade e área específica BET. Submeter esta amostra a tratamento térmico em temperatura maior, provoca primeiro um rearranjo morfológico, com perda acentuada de área específica BET, depois, perda de porosidade acompanhada de rearranjo estrutural, com surgimento de fase secundária de wakefieldita, configurando um sistema heterofásico com reduzida porosidade.

#### 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. *Mater Charact*, 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. *Quim Nova*, v.25, n.5, p.835-841, 2002.

- AREÁN, C.O. et al. Sol-Gel method for preparing high surface area CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels. *Mater Lett*, 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. *Mater Sci. Forum*, v.930, p.20-25, 2018.
- BARBOSA, G.V. et al. Mecanismo de Cristalização da Gahnita Sintética partindo de um Precursor Polimérico. In: PEREIRA, A.I. A. *Estudos Interdisciplinares: Ciências Exatas e da Terra e Engenharias*. Ponta Grossa: Atena, 2019. p.176-188.
- BEHRENS P.; STUCKY G.D. Ordered Molecular Arrays as Templates: A New Approach to the Synthesis of Mesoporous Materials. *Angew Chem Int. Ed*, v.32, p.696, 1993.
- BERNDT, H. et al. Structure and catalytic properties of VO<sub>3</sub>/MCM materials for the partial oxidation of methane to formaldehyde. *J. Catal*, 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. In: JANUS, M. *Titanium Dioxide*. InTech Book, 2017. p.63-81.
- DE CARLI, E.F. et al. Effect of Iron and Vanadium on the Phase Transition of Titanium Dioxide Obtained by Polymeric Precursor Method. *Mater Sci Forum*, v.881, p.18-23, 2016.
- DING, Z. et al. Novel Silica Gel Supported TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Synthesized by CVD Method. *Langmuir*, v.16, p.6216-6222, 2000.
- DUAN, X. et al. Synthesis and Characterization of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> Nanocomposites by Sol-Gel Method. *J. Cryst Growth*, v.252, pp.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. *Mater Sci Forum*, v.881, p.447-452, 2016.
- FRANCISCO, M.S.P. et al. Activity and Characterization by XPS, HR-TEM, Raman Spectroscopy, and BET Surface Area of CuO/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Catalysts. *J. Phys Chem B*, v.B105, p.10515-10522, 2001.
- GAO, X. et al. Structural characteristics and reactivity/reducibility properties of dispersed and bilayers V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts. *J. Phys Chem B*, 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. Sao Paulo: Academic Press, 1982.
- GRZECHOWIAK, J.R. et al. Preparation, Characterisation and Activity of Nickel Supported on Silica-Titania. *Appl Catal A Gen*, v.247, p.193-206, 2003.
- HAUSINGER, H.; SCHMELZ, H.; KNÖZINGER, H. Effect of the method of preparation of titania-supported vanadia catalysts. *Appl Catal A Gen*, v.39, p.267-283, 1988.
- HIRATSUKA, R.S.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. O Processo Sol-Gel: Uma visão físico-química. *Quim 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.
- 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. Catal A Gen.*, 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. Catal A Gen*, v.210, p.301-314, 2001.
- LUO, F. et al. Chelating ligand-mediated crystal growth of cerium orthovanadate. *Cryst Growth Des*, 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 Eng*, 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. *Mater Sci Forum*, v.881, p.289-294, 2016.
- MILLER, J.M.; LAKSHMI, L.J. Synthesis, characterization, and activity studies of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts. *J. Catal*, v.184, p.68-76, 1999.
- MONGKHONSI, T.; KERSHENBAUN, L. The effect of deactivation of a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> (anatase) industrial catalyst on reactor behaviour during the partial oxidation of o-xylene to phthalic anhydride. *Appl Catal A Gen*, v.170, n.1, p.33-48, 1998.
- 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. Alloy Compd*, 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 SnO<sub>2</sub> prepared by organic route. *Mater Struct*, 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. *US Patent # 3.330.697*, 1967.
- REDDY, B.M.; GANESH, I.; REDDY, E.P. Study of dispersion and thermal stability of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts by XPS and other techniques. *J. Phys Chem B*, v.101, p.1769-1774, 1997.
- RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J Appl Crystallogr*, v.2, p.65-71, 1969.
- RODELLA, C.B. et al. Florentino, A.O. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 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 isotermas de adsorção de gases. *Cerâmica*, v.39, n.259, p.11-16, 1993.
- SAYARI, A.; LIU P. Non-silica periodic mesostructured materials: recent progress. *Micropor Mat*, 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 Crystallogr A*, v.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/SiO<sub>2</sub> Prepared by sol-gel process using citric acid. *Micropor Mesopor Mat*, v.66, p.197-208, 2003.

TOMIYAMA, S. et al. Preparation of Ni/SiO<sub>2</sub> Catalyst with High Thermal Stability for CO<sub>2</sub>-Reforming of CH<sub>4</sub>. *Appl. Catal A Gen*, v.241, p.349-361, 2003.

YING, J.Y. Synthesis and applications of nanoporous materials. *Mesopor Mol. Sieves*, v.117, p.85-87, 1998.

YOUNG, R.A.; DESAI, P. Crystallite size and microstrain indicators in Rietveld refinement. *Arch. Nauki Mater*, n.10, p.71-90, 1989.