

Análise estrutural de óxidos mistos de cério e titânio

Structural analysis of cerium and titanium mixed oxides

RESUMO

Isadora Roberta Verdi
isadoraverdi@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Pato Branco, Paraná,
Brasil

Rodrigo Brackmann
rodrigobrackmann@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Pato Branco, Paraná,
Brasil

Este trabalho teve como objetivo a síntese de óxidos simples CeO_2 e TiO_2 e de óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ com diferentes razões molares Ce/Ti (95/5, 80/20 e 50/50) pelo método dos precursores poliméricos e a avaliação da influência do teor de titânio sobre as propriedades estruturais dos materiais obtidos, que foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX). Verificou-se que o óxido simples TiO_2 apresentou, como fase majoritária, a estrutura cristalina rutilo (99,2%) e, como fase secundária, anatase (0,2%). Os difratogramas das demais amostras revelou a presença de fase única de CeO_2 , o que permite sugerir a formação de soluções sólidas substitucionais, em que cátions Ti^{4+} passaram a ocupar sítios cristalográficos tipicamente ocupados apenas por Ce^{4+} na estrutura do CeO_2 . Além disso, o aumento do teor de Ti^{4+} resultou em picos mais largos e menos intensos nos difratogramas. A formação de soluções sólidas substitucionais possivelmente está relacionada à presença de vacâncias de oxigênio (defeitos estruturais), que podem atuar diretamente como sítios ativos da redução catalítica seletiva de NO por CO, reação típica da Catálise ambiental, o que permite inferir que os óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizados pelo método dos precursores poliméricos possuem potencial para aplicação na reação supracitada.

PALAVRAS-CHAVE: Óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. Método de Pechini adaptado. Catálise ambiental.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

The objective of this work was the synthesis of CeO_2 and TiO_2 simple oxides and $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ mixed oxides with different Ce/Ti molar ratios (95/5, 80/20 and 50/50) by the polymeric precursor method and the evaluation of the influence of titanium content on the structural properties of the obtained materials, which were characterized by X-ray diffraction (XRD). It was verified that the TiO_2 simple oxide presented, as the majority phase, the rutile crystalline structure (99.2%) and, as secondary phase, anatase (0.2%). The diffractograms of the other samples revealed the presence of CeO_2 single phase, which suggests the formation of solid substitutional solutions, in which Ti^{4+} now occupy crystallographic sites typically occupied only by Ce^{4+} in the CeO_2 structure. In addition, increasing Ti^{4+} content resulted in wider and less intense peaks in diffractograms. The formation of substitutable solid solutions is possibly related to the presence of oxygen vacancies (structural defects), which can act directly as active sites of selective catalytic reduction of NO by CO, a typical reaction of Environmental Catalysis, which allows us to infer that $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ mixed oxides synthesized by the polymeric precursor method have potential for application in the above reaction.

KEYWORDS: $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ mixed oxides. Pechini adapted method. Environmental catalysis.

INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais, como a poluição atmosférica, são uma questão muito séria, que se intensificaram com a Revolução Industrial em meados do século XVIII. A emissão de gases como CO, CO₂, NO_x e hidrocarbonetos na atmosfera contribuem para o efeito estufa, possuem o poder de destruição da camada de ozônio e causam sérios prejuízos à saúde humana (TANABE et al., 2009). Uma solução eficiente para este problema são os processos catalíticos que se enquadram na área de Catálise Ambiental.

Neste sentido, segundo Brackmann (2016, pg.2) “diversos catalisadores têm sido propostos para o abatimento de espécies NO_x, mas uma classe de compostos que merece destaque são os óxidos mistos à base de cério (CeO₂), em função de suas excelentes propriedades redox”. No entanto, as propriedades redox do CeO₂ podem ser melhoradas pela substituição parcial do Ce⁴⁺ por cátions de tamanhos e/ou valências diferentes (BRACKMANN, 2016), tais como o Ti⁴⁺. De acordo com Zeng et al. (2019), óxidos mistos de cério e titânio apresentam propriedades interessantes como elevada estabilidade térmica, baixo custo e processos de transferência eletrônica especiais, que podem resultar em uma superfície ácida e com propriedades redox, características estas que tornam esse materiais adequados para uso como catalisadores das reações de redução catalítica seletiva de NO por NH₃ e oxidação total de compostos orgânicos voláteis.

No entanto, catalisadores CeO₂-TiO₂ preparados por metodologias convencionais têm apresentado atividade catalítica relativamente baixa. Dessa forma, novas metodologias de síntese desse materiais vêm sendo propostas. Nesse sentido, esse trabalho teve por objetivo sintetizar, pelo método dos precursores poliméricos, óxidos mistos de cério e titânio com diferentes teores de Ti e analisar a influência desse teor sobre as características dos óxidos produzidos. Os óxidos sintetizados foram os óxidos simples CeO₂ (Ce100) e TiO₂ (Ce0), além dos óxidos mistos CeO₂-TiO₂ com diferentes razões molares Ce/Ti: Ce/Ti = 95/5 (Ce95), Ce/Ti = 80/20 (Ce80) e Ce/Ti = 50/50 (Ce50).

MATERIAL E MÉTODOS

Inicialmente, prepararam-se soluções de citrato de cada metal (cério e titânio) separadamente, cada uma com concentração de ácido cítrico de 1 mol L⁻¹. Ambas as soluções foram obtidas com proporção molar AC:metal de 3:1. Os precursores metálicos utilizados para a obtenção das soluções de citratos foram nitrato de cério hexahidratado e butóxido de titânio. Para melhor dissolução do precursor metálico e a seguinte complexação do metal pelo AC, as soluções de citrato foram transferidas para béqueres e aquecidas a 80 °C por 3 horas. Após a solubilização e complexação, as soluções de citrato de cério e citrato de titânio foram resfriadas à temperatura ambiente e armazenadas.

Com o objetivo de se quantificar, com maior precisão, a concentração de titânio presente no citrato metálico, utilizou-se o método quantitativo de análise gravimétrica por volatilização, que permite calcular a massa do analito através do seu isolamento dos outros componentes da amostra, que serão convertidos a um gás de composição química conhecida (SOUSA, 2017). O mesmo procedimento não foi realizado para o citrato de cério visto que sua solubilização é facilitada.

Para a síntese dos óxidos simples CeO_2 e TiO_2 e dos óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, misturaram-se, à temperatura ambiente, as quantidades adequadas de citrato de cério e citrato de titânio para obtenção da estequiometria final desejada. As misturas foram aquecidas a $90\text{ }^\circ\text{C}$ e, após atingir essa temperatura, foi adicionado, às misturas, EG na proporção molar AC:EG de 3:2 sob agitação intensa. As misturas permaneceram nessa condição até que se findassem as reações de poliesterificação entre os complexos metálicos e o EG, resultando na formação dos polímeros precursores dos respectivos óxidos

Após a obtenção das resinas poliméricas pelo método de Pechini adaptado, as mesmas foram secas, em estufa, a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas. Após a secagem, foram maceradas com o auxílio de gral e pistilo e, na sequência, calcinadas em forno mufla. O procedimento de calcinação se deu em duas etapas. Inicialmente, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente a $400\text{ }^\circ\text{C}$ à taxa de $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e mantidas nessa temperatura por 30 minutos. Na segunda etapa, elevou-se a temperatura de 400 a $600\text{ }^\circ\text{C}$ à taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, que foi mantida, na temperatura final, por 300 minutos.

Os óxidos sintetizados pelo método de Pechini adaptado foram caracterizados pela técnica de difratometria de raios X (DRX) com o intuito de se identificar a estrutura cristalina dos óxidos simples CeO_2 e TiO_2 e dos óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. Empregou-se difratômetro de raios X Rigaku modelo MiniFlex 600 (40 kV e 15 mA), com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$). Os difratogramas foram registrados em modo *step scan* em intervalo de varredura de $2\theta = 3 - 90^\circ$, passo de $0,02^\circ$ e tempo por passo de 2 segundos.

A indexação das fases foi realizada por meio da comparação dos difratogramas experimentais com os padrões de difração disponíveis no banco de dados ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) Os tamanhos de cristalito das diferentes fases identificadas foram determinados por meio da equação de Scherrer (Eq. (1)):

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\cos(\phi) \cdot L} \quad (1)$$

em que "d" é o tamanho médio de cristalito, "k" (constante de Scherrer), coeficiente que depende da forma do cristalito (assumida 0,893), " λ " representa o comprimento de onda da radiação utilizada, " ϕ " corresponde ao ângulo de difração dado em radianos e "L" é a largura à meia altura do pico. As análises foram realizadas na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Pato Branco.

O percentual das fases rutilo e anatase foi calculado por meio da equação de Spurr (Eq. (2) e Eq. (3)), em que " F_R " e " F_A " representam a fração mássica de rutilo e anatase, respectivamente. " I_a " representa a área do pico mais intenso da fase anatase (101) e " I_r ", a área do pico mais intenso da fase rutilo (110).

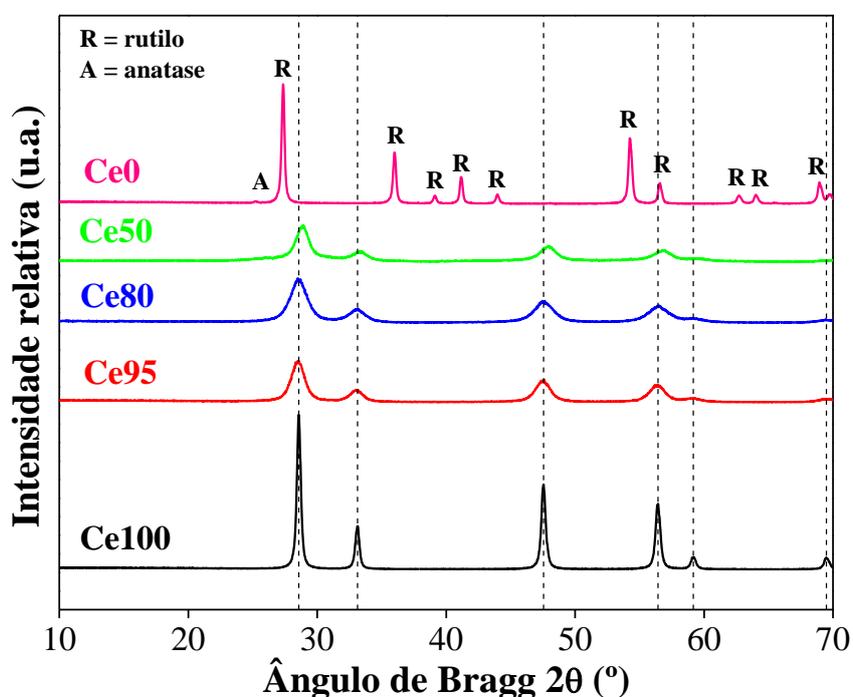
$$FR = \frac{100}{1 + 0,8 \cdot \left[\frac{I_a}{I_r} \right]} \quad (2)$$

$$FA = 100 - \frac{100}{1 + 0,8 \cdot \left[\frac{I_a}{I_r} \right]} \quad (3)$$

RESULTADOS

Na Figura 1, são apresentados os difratogramas dos óxidos simples CeO₂ e TiO₂ e dos óxidos mistos CeO₂-TiO₂ sintetizados pelo método de Pechini adaptado.

Figura 1 – Difratogramas dos óxidos CeO₂-TiO₂ sintetizados pelo método de Pechini adaptado. As linhas verticais tracejadas indicam as posições dos picos de difração do CeO₂ (ICDD 01-081-079)



Fonte: Autoria própria

Verifica-se que a amostra de óxido simples TiO₂ (Ce0) apresentou, como fase predominante, o rutilo (ICSD 01-076-0318) e, como fase secundária, anatase (ICSD 01-071-1167). A equação de Spurr permitiu determinar as porcentagem de rutilo e anatase como sendo, respectivamente, 99,2 e 0,8%.

Todas as demais amostras apresentaram, como fase única, CeO₂ (ICSD 01-081-079), o que significa que, possivelmente, o titânio presente nas amostras tenha sido inserido na rede cristalina do CeO₂, formando soluções sólidas substitucionais do tipo Ce_{1-x}Ti_xO₂, o que significa que íons Ce⁴⁺ da estrutura fluorita do CeO₂ foram parcialmente substituídos por espécies Ti⁴⁺, o que é interessante do ponto de vista catalítico visto que a formação de soluções sólidas substitucionais pode estar relacionada à presença de vacâncias de oxigênio (defeitos estruturais), que podem atuar como sítios ativos na reação de redução catalítica seletiva de NO por CO, de elevada importância na Catálise ambiental

(LIU et al., 2011). Zhang et al. (2016) obtiveram resultados semelhantes (soluções sólidas à base de CeO_2) para óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ preparados pelo método sol-gel e calcinados a 600 °C com razões molares Ti:Ce de até 1:1. Assim como nesse trabalho, os autores observaram que os picos de difração se tornavam menos intensos e mais largos com o aumento da quantidade de titânio nas amostras. No entanto, aumentos adicionais na quantidade de Ti^{4+} levaram à formação de mistura das fases CeO_2 e anatase. Em nosso trabalho, por sua vez, a fração de anatase frente a de rutilo foi mínima, o que revela que o método empregado para a síntese dos óxidos mistos tem influência significativa nas propriedades dos óxidos sintetizados.

Os tamanhos de cristalito das fases rutilo e anatase calculados para a amostra de TiO_2 (Ce0) foram, respectivamente, de 36,2 e 40,9 nm ao passo que os tamanhos de cristalitos das demais amostras calculados com base no pico mais intenso do CeO_2 (111) são apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 – Especificações dos reagentes utilizados na síntese dos óxidos $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$

Amostra	2 θ (°)	Tamanho de cristalito (nm)
Ce100	28,56	26,3
Ce95	28,52	6,8
Ce80	28,59	5,4
Ce50	28,83	7,3

Fonte: A autoria própria.

De acordo com o Quadro 1, a inserção de titânio na rede cristalina do CeO_2 levou a uma diminuição do tamanho de cristalito até uma porcentagem de substituição de 20% molar (amostra Ce80). O aumento do teor de titânio de 20 para 50% resultou em um aumento no valor desse parâmetro.

CONCLUSÃO

O método de Pechini adaptado levou à formação do óxido simples TiO_2 com fase majoritária de rutilo (99,2%) em relação à fase anatase (0,2%) e do óxido simples CeO_2 . A introdução de teores de Ti^{4+} na estrutura do CeO_2 entre 5 e 50% levou à formação de soluções sólidas substitucionais do tipo $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, o que pode estar associado à presença de vacâncias de oxigênio, importantes sítios ativos para a reação de redução catalítica seletiva de NO por CO. Dessa forma, pode-se concluir que os óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizados pelo método dos precursores poliméricos possuem potencial para aplicação na catálise ambiental.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Central de Análises da UTFPR-PB pela realização das análises de DRX.

REFERÊNCIAS

TANABE, E. Y.; ASSAF, E. M.; Óxidos do tipo perovskita para reação de redução de NO com CO. **Quím. Nova**, São Paulo, vol.32, n.5, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000500009&lng=en&nrm=iso&tlng=pt> Acesso em: jul. 2019.

BRACKMANN, R.; **Nanopartículas de ouro suportadas em óxidos mistos de cério e ferro para a redução de NO por CO**, 2016. Tese (Programa de Pós-graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal Do Rio De Janeiro, Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: <<http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/teses-de-doutorado/2016-1/438-tese-rodrigo-brackmann-2016/file>> Acesso em: jul. 2019.

OCHOA*, Y.; ORTEGÓN, Y.; VARGAS, M.; RODRÍGUEZ PÁEZ, J. E.; Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método Pechini. **Rev. LatinAm. Metal. Mater**, Popayán-Cauca/Colombia, p. 929-937, 2009. Disponível em: <http://www.rlmm.org/archivos/S01/N3/RLMMArt-09S01N3-p931.pdf> Acesso em: jul. 2019.

LIU, L., CAO, Y., SUN, W., et al., 2011, “Morphology and nanosize effects of ceria from different precursors on the activity for NO reduction”, **Catalysis Today**, v. 175, pp. 48-54.

LIMA, F. M. MARTINS, F. M. HERBERT, P. Nanostructured titanium dioxide average size from alternative analysis of Scherrer’s Equation. **Revista Matéria**, 2018, v. 23, p. 1–9.

GALLO, I. F. L.; **Preparação e caracterização de fotocatalisadores heterogêneos de titânio e nióbio e avaliação do potencial de fotodegradação**, 2016. Dissertação de Mestrado (Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP, Ribeirão Preto, 2016. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59138/tde-05072016-152453/publico/inaragallocorrigido.pdf> Acesso em: ago. 2019.

ZENG, Y.; SONG, W.; WANG, Y.; MENG, Y.; SONG, F.; ZHANG, S.; ZHONG, Q.; The utilization of dye wastewater in enhancing catalytic activity of CeO₂-TiO₂ mixed oxide catalyst for NO reduction and dichloromethane oxidation. **Chemosphere**, p. 1146-1153, China, 2019.

ZHANG, L.; QIN, Y.; CHEN, B.; PENG, Y.; HE, H.; YUAN, Y.; Catalytic reduction of SO₂ by CO over CeO₂-TiO₂ mixed oxides. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, p. 2960-2965, China, 2016.