

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

DAIMON JEFFERSON JUNG DE OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS $\text{CeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$
PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE HETEROGÊNEA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2017

DAIMON JEFFERSON JUNG DE OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS $\text{CeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$
PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE HETEROGÊNEA**

Projeto de Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Brackmann

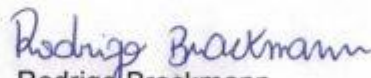
PATO BRANCO

2017

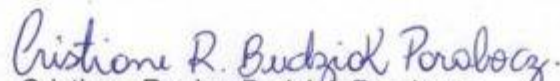
TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS CeO₂-Nb₂O₅ PARA REDUÇÃO CATALÍTICA SELETIVA DE NO POR CO foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N°7.2.2017-B de 2017.

Fizeram parte da banca os professores.


Rodrigo Brackmann


Liliam-Cristina Angelo


Cristiane Regina Budziak Parabocz

A todos que nunca desistiram de mim.

*“A natureza humana parece dotar as pessoas da
capacidade de julgar todo o mundo, menos elas
mesmas”*

John C. Maxwell

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, Adriana e Edson, avós, Milton e Glaci, e tios por todo o amor e apoio que me foi dado desde o dia que eu resolvi sair de casa para estudar. Muito obrigado por tudo, principalmente pelos exemplos positivos!

Agradecimentos especiais ao meu grande amigo Gustavo, que eu considero um irmão. Muito obrigado por tudo, por sempre me ouvir quando eu precisava falar, por me aconselhar sobre muitas coisas, por ouvir minhas lamentações e por ter tornado meus dias melhores quando eu mais precisei. Sua amizade foi muito importante para eu não desistir do curso e voltar embora para Curitiba. Te amo, maninho.

Ao meu orientador Rodrigo, que tornou-se um grande amigo. Muito obrigado pelos conselhos, conhecimento, paciência (muita paciência. Kkkk), apoio, por me ouvir quando eu estava triste, por me aconselhar quando eu precisava, por sempre me apoiar nas minhas decisões e por nunca ter me deixado desistir quando nem eu mesmo acreditava que as coisas poderiam melhorar. Muito obrigado por tudo, de coração.

Ao Claudio por todo o carinho, conselhos, apoio e ajuda que me foi dado, tanto com as matérias quanto com a parte experimental do meu TCC. Se não fosse você eu não teria conseguido terminar. Muito obrigado!

Agradecer a todos meus amigos por todas as conversas e discussões sobre política, religião, ciência e movimentos sociais, e pelas conversas descontraídas também. Aprendi muito com vocês, e se eu me tornei a pessoa que eu sou hoje também é graças a vocês.

À COPPE/UFRJ pelos testes de redução catalítica seletiva de NO por CO, principalmente ao Prof. Dr. Fabio Souza Toniolo, Prof. Dr. Martin Schmal e ao mestrando do curso de Engenharia Química Vitor Duarte Lages.

À Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM) por ter cedido gentilmente o oxalato amoniacal de nióbio para a síntese dos óxidos mistos, ao Prof. Dr. Henrique Emilio Zorel Junior por ceder o nitrato de cério e à Prof. Dra. Elídia Aparecida Vetter Ferri por ceder o ácido cítrico e o etilenoglicol.

Ao Prof. Ms. Edilson da Silva Ferreira por toda ajuda em relação ao TCC, principalmente com o Word.

RESUMO

Óxidos mistos de cério e nióbio ($\text{CeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$) foram sintetizados pelo método de Pechini e calcinados em procedimento com duas etapas de aquecimento (300 e 550 °C). Os óxidos foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TG) e Difratoimetria de Raios X (DRX). Quando a concentração de átomos de nióbio aumentou de 50% para 75%, pôde-se observar a formação de duas fases segregadas, o que permite-nos observar que a quantidade máxima de átomos de nióbio que pode ser inserida na estrutura cristalina do óxido de cério para a formação de solução sólida, através do método de Pechini, está compreendida entre 50 e 75%.

Palavras-chave: catálise ambiental; óxidos mistos; $\text{CeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

ABSTRACT

Cerium and niobium mixed oxides ($\text{CeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$) were synthesized by the Pechini method and calcined in a two heating steps' procedure (300 and 550 °C). Oxides were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetric Analysis (TG-DTA) and X-Ray Diffraction (XRD) with Rietveld's refinement. The purpose of the characterization was the understanding of the effects of niobium incorporation on the crystalline structure of cerium oxide. Some of the observed changes consisted in decreasing crystallite size and increasing the concentration of oxygen vacancies. The incorporation of niobium atoms in the cerium oxide's unit cell also caused contraction of the same, as can be observed in the displacement of the peaks for CeNb_{25} and CeNb_{50} on the X-ray diffractograms. These two samples were characterized as solid solutions, probably substitutionals. For the incorporation of 75% of niobium atoms into the cerium oxide's structure, it is possible to observe the formation of two segregated phases, which allows us to observe that the maximum amount of niobium atoms that can be inserted into the crystalline structure of cerium oxide to form a solid solution, using the Pechini method, is comprised between 50 and 75%.

Keywords: environmental catalysis; mixed oxides; $\text{CeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imperfeições associadas à rede pontual cristalina são chamados de defeitos pontuais. Fonte: (Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, and J. Wulff, *The structure and Properties of Materials*, Vol I, Structure, p. 77. Copyright 1964 por John Wiley & Sons, Inc.).

22

Figura 2 - Célula unitária do CeO_2 . Fonte: Adaptado de Malavasi *et al.* (2010).23

Figura 3 - As duas maiores reservas mundiais de nióbio: Brasil e Canadá. Fonte: Domínio Público.....25

Figura 4 - Polimorfismo do Nb_2O_5 conforme a temperatura de síntese. Fonte: Adaptado de KO *et al.* (1990).....25

Figura 5 - Ilustração da célula unitária do T- Nb_2O_5 . Fonte: CHEN *et al.* (2017).26

Figura 6 - Gráfico dos testes de absorção de SO_2 realizados com diversos óxidos mistos. Fonte: STOŠIĆ *et al.* (2014).....28

Figura 7 - Conversão de NO (símbolos e linhas preenchidas) e NH_3 (símbolos e linhas não preenchidas) por $\text{V/CeO}_2\text{-P}$ e $\text{V/CeO}_2\text{-C}$ e formação de N_2O . Fonte: VUONG *et al.* (2016)..29

Figura 8 - Representação esquemática da síntese das resinas poliméricas precursoras dos óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ pelo método de Pechini. Fonte. Adaptado de MELO (2007).....31

Figura 9 - Procedimento de calcinação da resina polimérica para a obtenção dos óxidos mistos CeNb_x32

Figura 10 - A) Solução aquosa de oxalato amoniacal de nióbio. B) Solução aquosa de nitrato de cério adicionada à solução aquosa de oxalato amoniacal de nióbio. C) Mistura no momento que precedeu o início da reação de polimerização. D) Momento de início da reação de polimerização. E) Polímero formado após término da reação de polimerização. F) Polímero após período de 12h em estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ e etapa de maceração.....35

Figura 11 - A) Polímero formado após término da reação de polimerização. B) Polímero após período de 12h em estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$36

Figura 12 - Óxidos mistos CeNb_x sintetizados pelo método de Pechini após etapa de calcinação.36

Figura 13 - Óxido de cério (CeO_2) sintetizado pelo método de Pechini. Fonte: BRACKMANN (2016).37

Figura 14 - Representação esquemática da formação de vacâncias de oxigênio em óxidos à base de CeO_2 . Fonte: Adaptado de SKORODUMOVA *et al.* (2002).....38

Figura 15 - Perfil de perda de massa (em preto) do precursor polimérico do óxido misto CeNb ₅₀ sintetizado pelo método de Pechini e perfil de DTA (em azul), que representa a diferença de temperatura entre o catalisador e a amostra de referência (cadinho de alumina).	40
Figura 16 - Perfil de DTG do precursor polimérico do óxido misto CeNb ₅₀ sintetizado pelo método de Pechini.	41
Figura 17 - Difratoograma do CeO ₂ sintetizado pelo método de Pechini e refinado pelo método de Rietveld. Fonte: Adaptado de BRACKMANN (2016).....	43
Figura 18 - Difratoograma do óxido misto CeNb ₂₅ sintetizado pelo método de Pechini e calcinado a 550 °C. As linhas vermelhas verticais indicam os ângulos dos picos de difração do CeO ₂ (JCPDS34-0394).	43
Figura 19 - Difratoograma do óxido misto CeNb ₅₀ sintetizado pelo método de Pechini e calcinado a 550 °C. As linhas azuis verticais indicam os ângulos dos picos de difração do CeO ₂ (JCPDS34-0394).....	44
Figura 20 - Difratoogramas dos óxidos mistos CeNb ₂₅ e CeNb ₅₀ sintetizados pelo método de Pechini e calcinados a 550 °C. As linhas verdes verticais indicam os ângulos dos picos de difração do CeO ₂ (JCPDS34-0394).	44
Figura 21 - Difratoograma do óxido misto CeNb ₇₅ sintetizado pelo método de Pechini e calcinado a 550 °C. As linhas verticais indicam os ângulos dos picos de difração do CeO ₂ (JCPDS34-0394), enquanto as linhas azuis representem o padrão de difração da fase T-Nb ₂ O ₅ (JCPDS 30-0873).....	47
Figura 22 - Difratoograma dos óxido Nb ₂ O ₅ sintetizado pelo método de Pechini e calcinado a 550 °C. As linhas cor-de-rosa verticais indicam os ângulos dos picos de difração da fase T-Nb ₂ O ₅ (JCPDS30-0873).	49
Figura 23 - Difratoograma do óxido misto CeNb ₂₅ sintetizado pelo método de Pechini e refinado pelo método de Rietveld.....	51
Figura 24 - Representação esquemática da célula unitária do óxido misto CeNb ₂₅ obtido pelo método de Pechini e calcinado a 550 °C.....	53
Figura 25 - Micrografia do óxido misto CeNb ₂₅	56
Figura 26 - Micrografia do óxido misto CeNb ₅₀	56
Figura 27 - Micrografia do óxido misto CeNb ₇₅	57
Figura 28 - Micrografia do óxido CeNb ₁₀₀	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise da área superficial da amostra.	27
Tabela 2 - Reagentes utilizados na síntese dos óxidos mistos CeNb _x	31
Tabela 3 - Valores para o tamanho de cristalito (TC) dos óxidos mistos CeNb ₂₅ e CeNb ₅₀ obtidos através do método de Pechini e calcinados a 550 °C.	45
Tabela 4 - Posição e variação da posição dos picos de difração de raios X para as soluções sólidas CeNb ₂₅ e CeNb ₅₀	46
Tabela 5 - Valores de tamanho de cristalito para o óxido misto CeNb ₇₅ obtido através do método de Pechini.	48
Tabela 6 - Valor do tamanho de cristalito (TC) para o Nb ₂ O ₅ obtido através do método de Pechini.	49
Tabela 7 - Informações cristalográficas do óxido misto CeNb ₂₅ obtidas através do refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld. Os resultados são comparados aos obtidos por BRACKMANN (2016) para o óxido CeO ₂ puro.	52
Tabela 8 - Informações obtidas para o óxido misto CeNb ₂₅ obtidas através do refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld. Os resultados são comparados aos obtidos por BRACKMANN (2016) para o óxido CeO ₂ puro.	52
Tabela 9 - Parâmetros de qualidade dos ajustes dos modelos aos dados de DRX referentes ao óxido misto CeNb ₂₅	55

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1. OBJETIVO GERAL.....	16
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3. REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1. HISTÓRICO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA.....	17
3.2. A PROBLEMÁTICA DOS GASES POLUENTES.....	17
3.2.1. Os óxidos de nitrogênio (NO_x)	18
3.2.2. Reações de Abatimento dos NO_x	19
3.2.2.1 Decomposição de NO.....	19
3.2.2.2 A redução catalítica seletiva de NO por CO.....	20
3.3. ÓXIDOS MISTOS	20
3.3.1. Soluções sólidas	21
3.3.2. Defeitos Pontuais	21
3.3.3. Compósitos	22
3.4. ÓXIDO DE CÉRIO	23
3.5. NIÓBIO	24
3.5.1. Descobrimto do nióbio	24
3.5.2. O nióbio no Brasil	24
3.5.3. Pentóxido de nióbio (Nb₂O₅).....	25
3.5.4. A Química de Superfície do Nb₂O₅	26
3.6. ESTUDOS DOS ÓXIDOS MISTOS DE CÉRIO-NIÓBIO.....	27
3.7. TESTES DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE ÓXIDOS MISTOS À BASE DE CÉRIO	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1. SÍNTESE DOS CATALISADORES	30
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	32
4.2.1. Difractometria de raios X e refinamento de Rietveld	32
4.2.2. Microscopia eletrônica de varredura.....	34
4.2.3. Análise termogravimétrica	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35

5.1. SÍNTESE DOS ÓXIDOS $CeNb_x$	35
5.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	39
5.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	42
5.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	55
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	59

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a emissão de poluentes na atmosfera é um problema ambiental sério principalmente em grandes cidades. Dentre os inúmeros compostos emitidos causadores da poluição atmosférica, pode-se citar o monóxido de carbono (CO), o dióxido de carbono (CO₂), óxidos de enxofre (SO_x) e óxidos de nitrogênio (NO_x) (BRAGA *et al.*, 2005).

A emissão oriunda da queima de combustíveis fósseis em automóveis e indústrias, por exemplo, tem contribuído de maneira significativa para o aumento do efeito estufa, além de outros problemas ambientais. Neste sentido, muitos estudos têm como foco a melhoria do desempenho dos catalisadores automotivos em temperaturas cada vez menores uma vez que, para apresentarem eficácia, os catalisadores atuais precisam operar em temperaturas elevadas (BRACKMANN, 2016).

Os catalisadores automotivos empregados atualmente para o controle dos gases emitidos pela queima de combustível são formados basicamente por um revestimento metálico e um recheio de suporte cerâmico, sobre o qual se encontram depositadas fases de Al₂O₃, óxidos mistos de CeO₂-ZrO₂, além dos metais preciosos ródio (Rh), platina (Pt) e paládio (Pd). Sua função é transformar os gases provenientes da combustão, em nitrogênio molecular (N₂), gás carbônico (CO₂) e água (H₂O) (BRACKMANN, 2016).

Diversos métodos são encontrados na literatura para a síntese destes óxidos mistos, sendo que destaque vem sendo dado ao método de Pechini devido as suas inúmeras vantagens na obtenção de óxidos, como controle preciso e direto da estequiometria, mistura uniforme dos multicomponentes em escala molecular, homogeneidade microestrutural, menor temperatura de cristalização de uma fase pura e simplicidade do método (QUINELATO *et al.*, 2001).

Dentre os óxidos mistos à base de CeO₂, o sistema CeO₂-Nb₂O₅, na forma de solução sólida e/ou compósitos, tem chamado a atenção devido a suas possibilidades de aplicação, tanto catalíticas quanto em uso industrial nos catalisadores automotivos. Óxidos mistos à base de CeO₂ (sistemas CeO₂-ZrO₂) constituem os catalisadores automotivos devido a sua capacidade de estocagem e liberação de oxigênio da rede de acordo com a natureza da atmosfera circundante (GANDHI *et al.*, 2003)

Durante a década de 1990, o nióbio começou a receber maior atenção por parte dos pesquisadores de catálise heterogênea. TANABE (1990), por exemplo, reportou a melhoria da atividade catalítica, seletividade e estabilidade química de um catalisador tradicional de ródio,

paládio e cobalto, quando uma pequena quantidade de nióbio foi adicionada.

Atualmente, diversas pesquisas estão sendo desenvolvidas com óxidos mistos do tipo $\text{CeO}_2\text{-MO}_x$, (onde M são elementos metálicos), variando-se a quantidade de M presente na estrutura, com o intuito de se verificar a capacidade catalítica de oxidar compostos tóxicos e também de sua capacidade de formar soluções sólidas (VUONG *et al.*, 2016; ZHANG. L *et al.*, 2015; ZHANG. H *et al.*, 2017).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho contempla a síntese e caracterização de óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, para posterior aplicação em catálise ambiental. Um dos objetivos específicos do trabalho será a avaliação da capacidade do CeO_2 em formar soluções sólidas com o Nb_2O_5 .

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo principal a síntese e caracterização de óxidos mistos de cério e nióbio (sistemas $\text{CeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$) com diferentes proporções entre os metais.

As concentrações molares de Nb na estrutura do CeO_2 serão 25, 50 e 75%, e além destas três amostras, será sintetizado ainda o óxido de nióbio V puro (Nb_2O_5).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do trabalho incluem:

- Síntese dos óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ com diferentes proporções entre os metais Ce e Nb (óxidos CeNb_{25} , CeNb_{50} , CeNb_{75} e CeNb_{100}) pela Rota do Complexo Polimerizável (método de Pechini);
- Caracterização físico-química e estrutural dos catalisadores: determinação das fases cristalinas, tamanho de cristalito e propriedades morfológicas.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. HISTÓRICO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A transformação da natureza e os problemas relacionados com a queima de materiais é algo que acompanha a humanidade desde tempos longínquos. Há registros de leis criadas no século XIII proibindo a queima de carvão durante as sessões do parlamento e, também, a queima de carvão com alto teor de enxofre.

Com o passar dos anos, os problemas relacionados à queima do carvão intensificaram-se, principalmente em decorrência da Primeira Revolução Industrial, até que, em 1911, ocorreu o primeiro grande desastre relacionado a poluição do ar, decorrente da formação de *smog* industrial, característico da queima de carvão e óleo combustível.

Convém destacar-se que, em 1952, ocorreu o evento mais crítico em decorrência da poluição do ar, onde cerca de 4.000 pessoas perderam suas vidas. A partir desse ano, ocorreram cerca de mais 3 desastres, totalizando na morte de aproximadamente 2.500 pessoas (BRAGA *et al.*, 2005).

3.2. A PROBLEMÁTICA DOS GASES POLUENTES

Pode-se caracterizar a poluição do ar como a presença de substâncias químicas, de origem antropogênica ou natural, em quantidades suficientes para causar danos à saúde dos seres vivos ou a materiais.

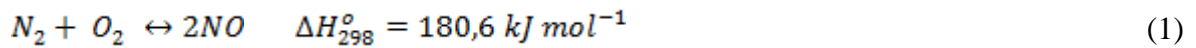
Esses poluentes podem ser classificados em duas categorias, primários e secundários. Os poluentes primários são definidos como sendo os que são diretamente emitidos ao ambiente, enquanto os poluentes secundários são aqueles que resultam de reações químicas dos poluentes primários na atmosfera sob determinadas condições físicas.

A poluição atmosférica é causada principalmente por substâncias químicas de origem antropogênica. Gases advindos da queima de combustíveis fósseis, tais como monóxido de carbono (CO), dióxido de Carbono (CO₂), hidrocarbonetos, óxidos de enxofre (SO_x) e,

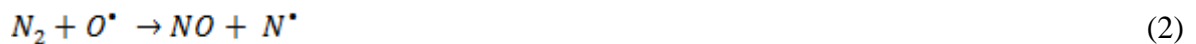
também, óxidos de nitrogênio (NO_x), têm contribuído de maneira significativa para a ocorrência de problemas globais e locais (BRAGA *et al.*, 2005)

3.2.1. Os óxidos de nitrogênio (NO_x)

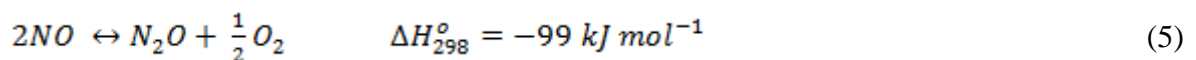
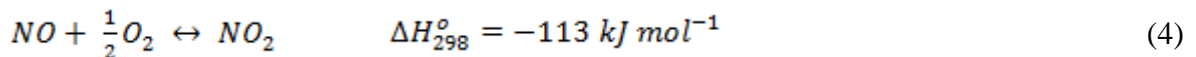
Óxidos de nitrogênio, denominados NO_x , englobam o óxido nítrico (NO), o dióxido de nitrogênio (NO_2) e o óxido nitroso (N_2O). A principal fonte de óxidos de nitrogênio para a atmosfera é a queima de combustíveis fósseis em elevadas temperaturas. Os motores de combustão interna, por exemplo, fornecem as condições ideais para que a reação entre nitrogênio e oxigênio ocorra, formando NO (ROY *et al.*, 2009).



As reações abaixo ocorrem em temperaturas superiores a 1300 K e seguem o mecanismo de Zeldovich de reações em cadeia envolvendo as espécies radicalares N^* e O^* (ROY *et al.*, 2009).



NO também pode reagir com oxigênio para a formação de NO_2 e N_2O , segundo as reações:

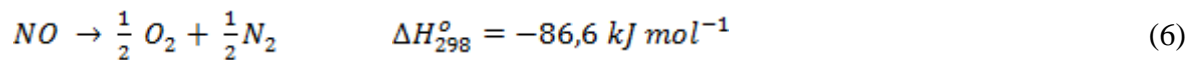


3.2.2. Reações de Abatimento dos NO_x

De acordo com ROY *et al.* (2009), NO_x são espécies termodinamicamente instáveis, porém não se decompõem em razão de sua elevada energia de ativação. Por este motivo, o uso de catalisadores faz-se necessário. As principais reações de abatimento de espécies NO_x englobam a decomposição de NO e a redução catalítica seletiva de NO.

3.2.2.1 Decomposição de NO

Este é um método que tem chamado a atenção por se tratar de uma reação termodinamicamente favorável e não precisar de agentes redutores. (ROY *et al.*, 2009)

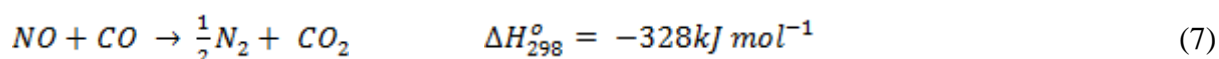


A dissociação do NO depende de alguns fatores, como a temperatura, plano cristalino, cobertura de superfície e defeitos de superfície. No entanto, um dos problemas da dissociação de NO a altas temperaturas é a competição do oxigênio com o NO. O oxigênio, ao ligar-se à superfície do metal, que é o local onde ocorre a reação, acaba oxidando-a, dificultando o processo de dissociação e tornando necessário o uso de um agente redutor para removê-lo e permitir que o processo de dissociação do NO volte a ocorrer (ROY *et al.*, 2009).

Em catalisadores automotivos, pode-se utilizar H₂ como agente redutor devido a sua capacidade de reduzir os NO_x em temperaturas mais baixas. Entretanto, a utilização de hidrogênio molecular como redutor pode vir a causar alguns problemas como, por exemplo, a formação de N₂O e amônia (ROY *et al.*, 2009). Esse processo pode gerar diversos inconvenientes, principalmente devido à toxicidade da amônia e à corrosão de equipamentos de armazenamento (CHAFIK *et al.*, 1998). Em contrapartida, o estudo de HAMADA e HANEDA (2012) demonstrou pontos positivos na redução de NO utilizando CO como agente redutor em detrimento ao uso de H₂.

3.2.2.2 A redução catalítica seletiva de NO por CO

A redução catalítica seletiva de NO por CO é uma das reações mais investigadas na atualidade para o abatimento de compostos NO_x e tem a vantagem de ambos os reagentes serem emitidos em emissões veiculares, não sendo necessário, portanto, adicionar um agente redutor à reação (HAMADA e HANEDA, 2012).



Contudo, possui como desvantagem a formação de CO₂, que é um gás de efeito estufa.

3.3. ÓXIDOS MISTOS

De acordo com COUSIN *et al.* (1990), óxidos mistos são comumente utilizados como pigmentos nas indústrias de plásticos e tintas porém, além desses usos, eles podem também ter aplicações práticas como materiais cerâmicos em outros processos. Os óxidos mistos podem ser divididos com base em sua estrutura química e também em sua estrutura cristalina, tais como fluorita e espinélio. Contudo, muitos estudos ainda necessitam ser aprofundados a respeito do arranjo das células unitárias para a combinação de óxidos, principalmente suas nano-formas (MOORE, 2015).

Em estudos recentes realizados por diversos autores, tais como STOŠIĆ *et al.* (2014) e VUONG *et al.* (2016), foram reportadas melhoras significativas no desempenho catalítico de óxidos mistos em relação a seus óxidos puros.

3.3.1. Soluções sólidas

Podemos caracterizar a formação de soluções sólidas como a dopagem de materiais. Pode-se definir um átomo dopante como aquele que, inicialmente, não faz parte da estrutura cristalina de determinado material e que pode vir a ser introduzido neste com o objetivo de modificar as propriedades presentes ou, até mesmo, melhorá-las (RÓZ *et al.*, 2014).

Com isso, uma série de leis empíricas foram propostas por Hume-Rothery para prever a solubilidade de um soluto (dopante doador) em um solvente (dopante acceptor), onde fatores como a diferença dos raios atômicos do dopante doador e dopante acceptor (que deve ser menor que 15%), a geometria (que deve ser a mesma), valência química e eletronegatividades semelhantes, foram considerados fatores determinantes para a solubilidade. Se uma ou mais regras não forem respeitadas, haverá apenas uma solubilidade parcial (SHACKELFORD, 2008).

3.3.2. Defeitos Pontuais

A Figura 1 ilustra alguns dos defeitos mais comuns. O defeito de vacância é relacionado a um espaço não ocupado por átomos na estrutura cristalina, enquanto o defeito de interstício está relacionado a um átomo ocupando um sítio intersticial normalmente não ocupado originalmente, ou a um átomo extra inserido na estrutura cristalina perfeita, de modo que dois átomos ocupem posições próximas (CALLISTER, JR., 2008).

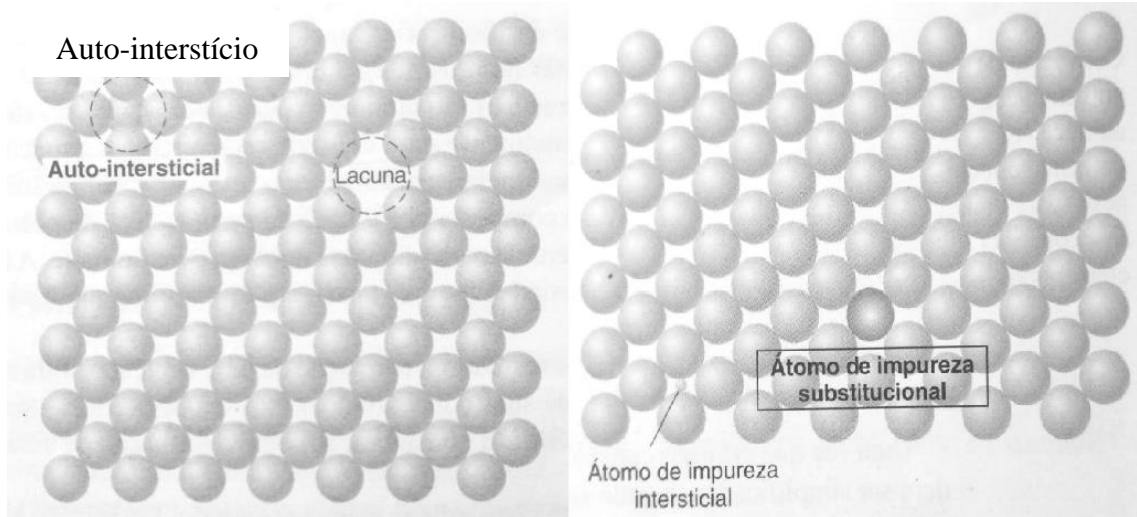


Figura 1 - Imperfeições associadas à rede pontual cristalina são chamados de defeitos pontuais. Fonte: (Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, and J. Wulff, *The structure and Properties of Materials*, Vol I, Structure, p. 77. Copyright 1964 por John Wiley & Sons, Inc.).

3.3.3. Compósitos

Segundo CALLISTER, JR. (2008) “... um compósito pode ser considerado como qualquer material multifásico que exibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de modo tal que é obtida uma melhor combinação de propriedades” (princípio da ação combinada). A utilização de compósitos se faz necessária a partir do momento em que é imprescindível a obtenção de certas características que não podem ser atendidas por compostos convencionais. Boa parte dos materiais compósitos são constituídos por duas fases, uma dispersa na outra. A fase matriz geralmente é um material contínuo e envolve a outra fase, denominada fase dispersa.

3.4. ÓXIDO DE CÉRIO

O óxido de cério (CeO_2) possui estrutura do tipo fluorita (AX_2 , onde os íons A^{2+} estão dispostos nos vértices e centros da cela unitária cúbica, e os íons X^- estão no centro dos oito pequenos cubos em que a cela pode ser dividida). Este arranjo possibilita que haja o máximo de separação entre os íons A^{2+} , permitindo adicionar átomos em seus interstícios sem causar tensão excessiva em sua rede cristalina. A necessidade de manter a eletroneutralidade é uma restrição importante para a obtenção de uma estrutura cristalina estável (KLEIN *et al.*, 2012). A Figura 2 apresenta a estrutura cúbica de face centrada (CFC) do CeO_2 , onde os íons Ce^{4+} (esferas azuis) ocupam os vértices e as faces do cubo, à medida que os íons O^{2-} se localizam nos sítios tetraédricos da estrutura (esferas vermelhas).

O cério pode ser encontrado nos estados de oxidação trivalente ou tetravalente, portanto, quando na forma de óxido, pode formar os compostos Ce_2O_3 (sesquióxido, trivalente) ou CeO_2 (dióxido de cério ou simplesmente céria, tetravalente) (MARTINS *et al.*, 2007). Na presença de nióbio, dependendo da quantidade deste, o CeO_2 pode formar um composto do tipo $\text{CeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, em que há duas fases distintas, uma de CeO_2 e outra de Nb_2O_5 , ou pode formar uma solução sólida do tipo $\text{Ce}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$, em que átomos de nióbio podem ser incorporados à rede cristalina do CeO_2 .

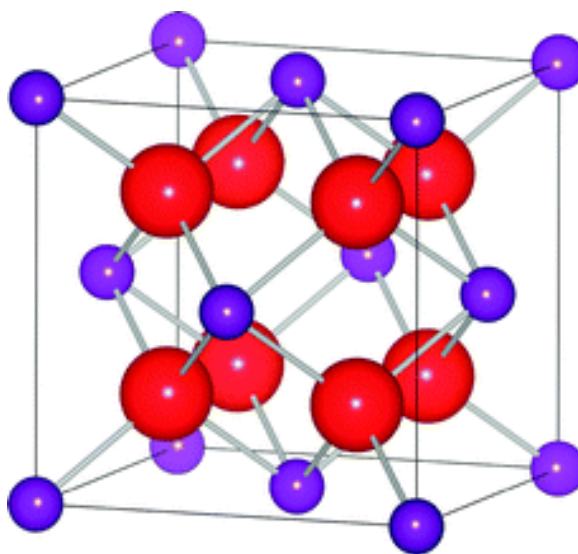


Figura 2 - Célula unitária do CeO_2 . Fonte: Adaptado de Malavasi *et al.* (2010).

3.5. NIÓBIO

3.5.1. Descobrimiento do nióbio

Enquanto examinava alguns minérios no Museu Britânico, Charles Hatchett percebeu algumas pequenas regiões de uma substância escura, que chamaram-no a atenção devido à semelhança com o cromato de ferro encontrado na Sibéria. Diversos estudos foram realizados por Hatchett para a separação dessa substância presente no mineral, que se provou, mais tarde, ter natureza metálica. Este metal foi nomeado de Columbio (Cb). Em estudos independentes, Henrich Rose demonstrou que o mineral que estava estudando continha também um ácido metálico diferente, que foi nomeado como ácido nióbico e seu componente mineral, de nióbio (WISNIAK, 2015).

3.5.2. O nióbio no Brasil

Segundo LEINDECKER (2013), cerca de 98% das reservas mundiais de nióbio estão concentradas no território brasileiro, seguido pelo Canadá. O Brasil é responsável por cerca de 90% da produção mundial. As maiores reservas de nióbio medidas e aprovadas pelo DNPN (Departamento Nacional de Produção Mineral) estão concentradas nos estados de Minas Gerais, Amazonas e Goiás, com cada um representando uma quantia de 75,08%, 21,64% e 3,58%, respectivamente. A figura 3 apresenta um mapa com as principais reservas mundiais de nióbio.

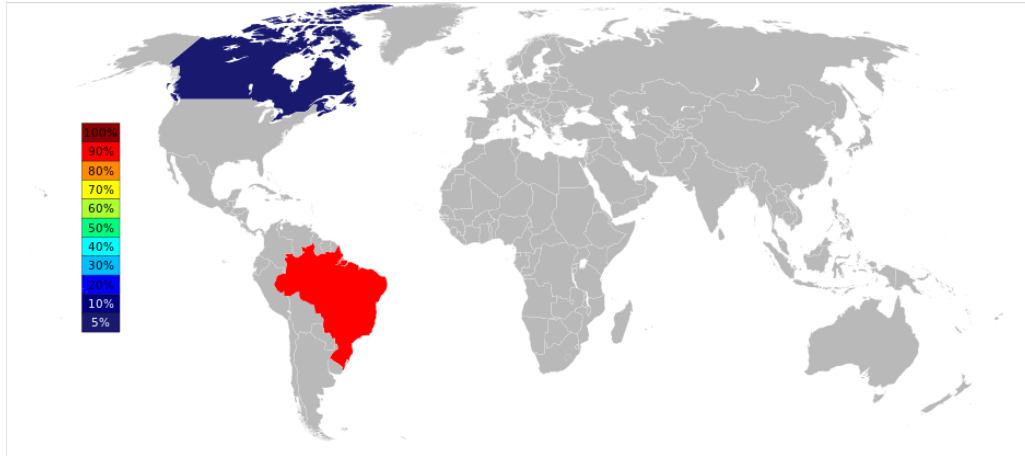


Figura 3 - As duas maiores reservas mundiais de nióbio: Brasil e Canadá. Fonte: Domínio Público.

3.5.3. Pentóxido de nióbio (Nb_2O_5)

Estudos relacionados ao pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) mostram que se trata de um óxido de difícil estudo em decorrência de sua grande variedade de polimorfos, que podem ser classificados de acordo com sua temperatura de formação e método de obtenção. As fases que podem ser classificadas conforme sua temperatura de formação, são rotuladas como baixa, média e alta temperatura e são denotadas pelos símbolos T (*tief*), M (*medium*) e H (*high*) (SCHÄFER *et al.*, 1966). Outras formas de Nb_2O_5 incluem a TT (*tief-tief*) e B (*Blätter*).

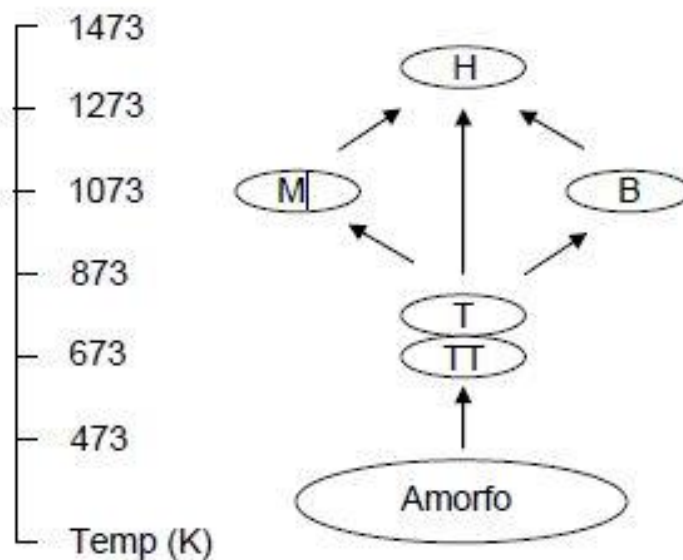


Figura 4 - Polimorfismo do Nb_2O_5 conforme a temperatura de síntese. Fonte: Adaptado de KO *et al.* (1990).

As formas T e TT, que se formam em temperaturas mais baixas, possuem padrões de difração de raios X similares, onde algumas reflexões referentes à forma T (ortorrômbica), ocorrem como um único pico na forma TT (pseudohexagonal) (NASCIMENTO, 2005). Estudos indicam que a forma com que o Nb_2O_5 irá se estabilizar uma vez que algumas formas são mais estáveis do que outras, depende de outras variáveis além da temperatura de formação, tais como precursores utilizados e impurezas (SCHÄFER *et al.*, 1966). A forma monoclinica mais estável do Nb_2O_5 é a forma H. A forma M de Nb_2O_5 ocorre na forma monoclinica, sendo que esta pode ocorrer como transição da forma T para a H. A estrutura cristalina apresentada para a forma B é descrita como sendo monoclinica (SCHÄFER *et al.*, 1966).

3.5.4. A Química de Superfície do Nb_2O_5

Além da natureza do suporte, as espécies superficiais de nióbio dependem também da cobertura da superfície do substrato, gerando tipos diferentes de espécies superficiais, sendo o tipo NbO_6 , distorcido e não distorcido, o majoritário. Há uma rara formação da espécie NbO_4 , sendo que essa raridade consiste no fato do íon Nb^{+5} apresentar dificuldades de se acomodar em unidades de coordenação 4. Aparecem também outras espécies em menor número, como o NbO_7 e o NbO_8 (WACHS *et al.*, 2000).

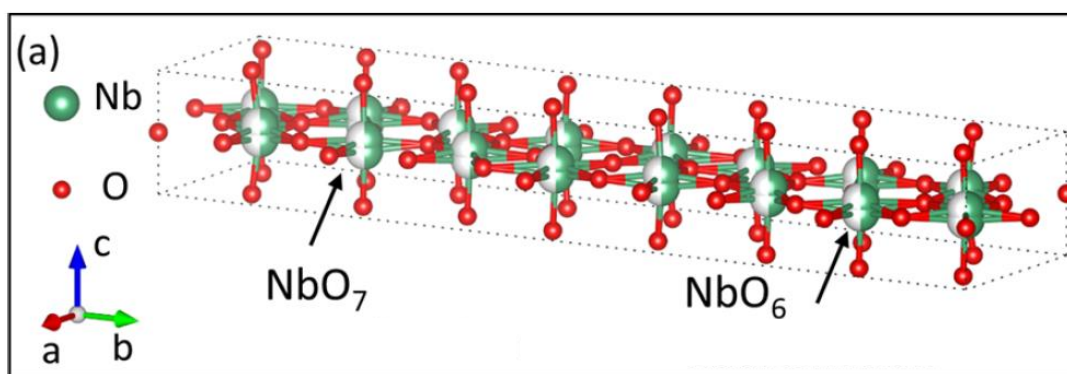


Figura 5 - Ilustração da célula unitária do T- Nb_2O_5 . Fonte: CHEN *et al.* (2017).

3.6. ESTUDOS DOS ÓXIDOS MISTOS DE CÉRIO-NIÓBIO

STOŠIĆ *et al.* (2012) utilizaram catalisadores de óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ preparados através do método de coprecipitação, e também seus óxidos puros, na desidratação da frutose. Foi observado que, com a incorporação de uma pequena quantidade de nióbio na estrutura do CeO_2 (25% m/m), obteve-se um valor de superfície específica de $99 \text{ m}^2/\text{g}$, e, conforme o teor de nióbio foi aumentando, houve decréscimos nestes valores (Tabela 1).

Também foi observado que a área superficial é função da temperatura de calcinação, sendo que a diminuição da área superficial é prejudicial à atividade catalítica.

Tabela 1 - Análise da área superficial da amostra.

Amostra	SBET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
CeO_2	88
75% CeO_2 - 25% Nb_2O_5	99
50% CeO_2 - 50% Nb_2O_5	79
25% CeO_2 - 75% Nb_2O_5	41
Nb_2O_5	93

Fonte: STOŠIĆ *et al.* (2012).

STOŠIĆ *et al.* (2014) avaliaram o desempenho de diferentes óxidos mistos à base de CeO_2 preparados pelo método de sol-gel na absorção de SO_2 . Os resultados apresentados na Figura 6 revelam que, dentre todos os óxidos investigados, o óxido misto de CeO_2 e Nb_2O_5 foi o que apresentou a melhor eficiência catalítica.

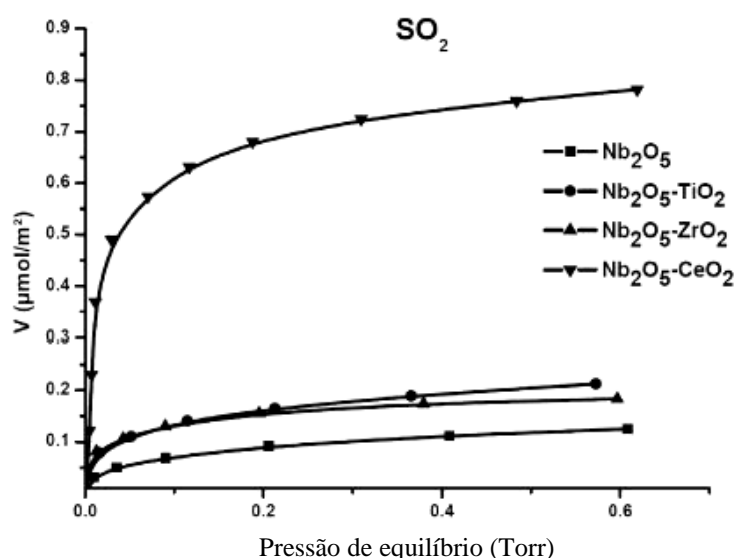


Figura 6 - Gráfico dos testes de absorção de SO₂ realizados com diversos óxidos mistos. Fonte: STOŠIĆ et al. (2014).

Pode-se observar na Figura 6 que o óxido misto de cério-nióbio demonstrou significativa absorção de SO₂ mostrando-se eficaz para o controle de dióxido de enxofre.

3.7. TESTES DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE ÓXIDOS MISTOS À BASE DE CÉRIO

Há diversos relatos na literatura de pesquisas relacionadas ao uso de óxidos mistos à base de cério na redução catalítica seletiva de NO. VUONG *et al.* (2016), por exemplo, sintetizaram catalisadores VO_x/CeO₂ para aplicação na redução de NO por amônia (NH₃). O suporte CeO₂ foi preparado por dois métodos diferentes: sol-gel (CeO₂-C) e precipitação do nitrato de cério em solução de amônia (CeO₂-P). O catalisador V/CeO₂ foi preparado através da impregnação úmida de CeO₂ pulverizado com solução de metavanadato de amônio em ácido oxálico. A figura a seguir mostra a conversão de NO e NH₃ e a concentração de N₂O formado.

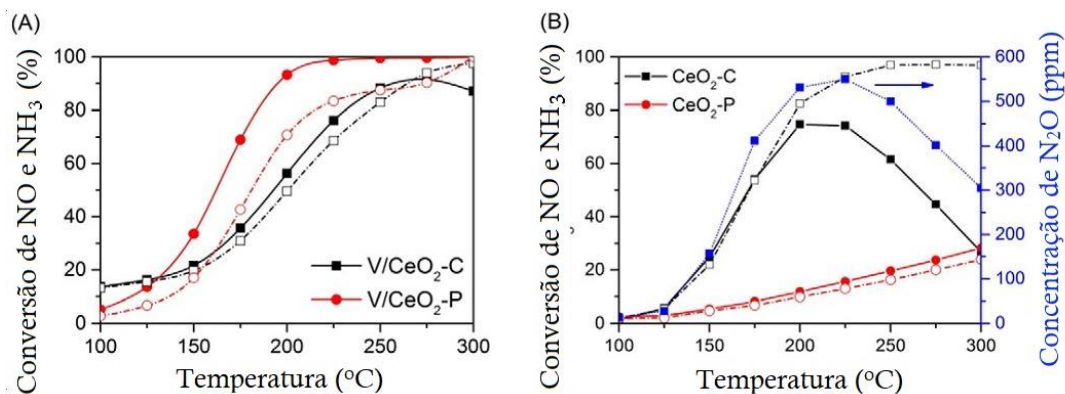


Figura 7 - Conversão de NO (símbolos e linhas preenchidas) e NH₃ (símbolos e linhas não preenchidas) por V/CeO₂-P e V/CeO₂-C e formação de N₂O. Fonte: VUONG *et al.* (2016).

Como pode-se observar, o óxido V/CeO₂-P apresentou maior atividade catalítica na conversão de NO e NH₃, atingindo um máximo de conversão, em comparação com o óxido preparado pelo método sol-gel, em temperatura inferior. A produção de N₂O é algo indesejado em razão desse gás contribuir para o aquecimento global. A razão do catalisador preparado pelo método de precipitação ter apresentado melhores resultados em comparação ao preparado pelo método sol-gel se deve ao fato do método de precipitação criar mesoporos com uma maior área superficial e maior concentração de íons Ce³⁺, devido aos defeitos criados pelas vacâncias de oxigênio, o que contribuiu de maneira positiva para a reação redox (VUONG *et al.*, 2016).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. SÍNTESE DOS CATALISADORES

Os óxidos mistos de cério e nióbio (óxidos CeNb₂₅, CeNb₅₀, CeNb₇₅ e CeNb₁₀₀) foram sintetizados pelo método de Pechini, também conhecido como Rota do Complexo Polimerizável. Inicialmente, foram preparadas, em balões volumétricos separados, soluções aquosas 0,4 mol L⁻¹ de nitrato de cério hexahidratado (Ce(NO₃)₃·6H₂O) e 0,5 mol L⁻¹ de ácido cítrico (AC). Separadamente, em um béquer de 500 mL, foi determinada a massa adequada de oxalato amoniacal de nióbio ((NH₄NbO(C₂O₄)₂), gentilmente doado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, de maneira a resultar na razão Ce/Nb desejada, e, em seguida, adicionou-se água para solubilizá-lo.

Na sequência, foi realizada a mistura das soluções aquosas de oxalato amoniacal de nióbio e de nitrato de cério à temperatura ambiente. Separadas, ambas soluções são incolores, mas, ao serem misturadas, resultam em uma solução de cor esbranquiçada. Essa solução resultante foi então aquecida sob intensa agitação a 60 °C e, então, adicionou-se a solução de AC em quantidade adequada para obter-se uma razão molar AC/(Ce⁺³+Nb⁺⁵) de 1,1:1 com o intuito de complexar os íons metálicos.

Após a adição de ácido cítrico, manteve-se a mistura em agitação por 30 min na temperatura de 60 °C e, então, adicionou-se etilenoglicol (EG), na proporção de AC:EG de 3:2, e elevou-se a temperatura para 90 °C. A mistura permaneceu nesta condição até o início da reação de poliesterificação entre o complexo metálico e o EG, resultando na formação do polímero precursor dos óxidos mistos. A figura a seguir ilustra o processo de síntese dos polímeros pelo método de Pechini em cuja estrutura se encontra os metais cério e nióbio.

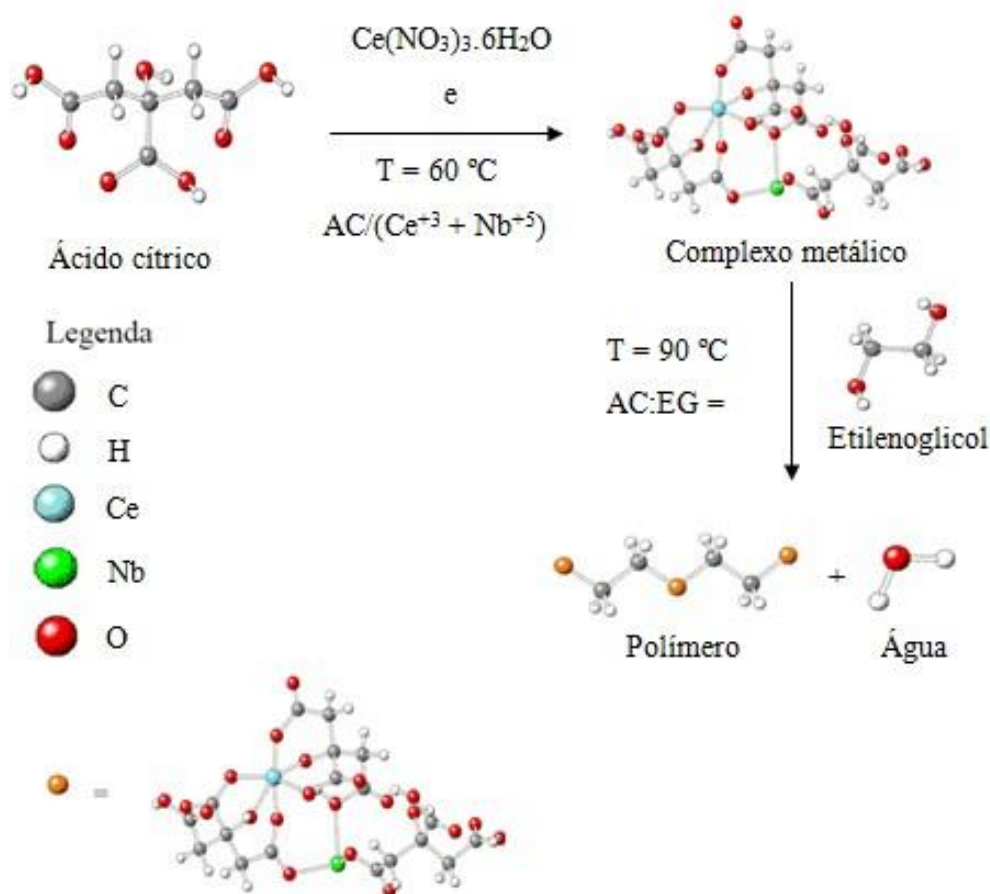


Figura 8 - Representação esquemática da síntese das resinas poliméricas precursoras dos óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ pelo método de Pechini. Fonte. Adaptado de MELO (2007).

A Tabela 2 reporta as principais especificações dos reagentes utilizados na síntese dos óxidos mistos.

Tabela 2 - Reagentes utilizados na síntese dos óxidos mistos CeNb_x .

Reagente	Fórmula Química	Origem	Pureza (%)	MM (g mol^{-1})
Nitrato de cério	$\text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Neon Comercial	99,0	434,22
Oxalato Amoniacal de Nióbio	$\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	CBMM	99,0	404,00
Ácido cítrico (AC)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Dinâmica	99,0	201,14
Etilenoglicol (EG)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Proquimios	99,5	62,07

As resinas poliméricas obtidas pela metodologia de Pechini foram secas em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. O objetivo da secagem é a eliminação de possíveis resquícios de água livre presente. Após o processo de secagem, as resinas poliméricas foram arrefecidas em dessecador para então serem maceradas utilizando-se gral e pistilo. Após o processo de

maceração, as resinas poliméricas foram submetidas ao processo de calcinação em forno mufla de acordo com a metodologia expressa na figura a seguir:

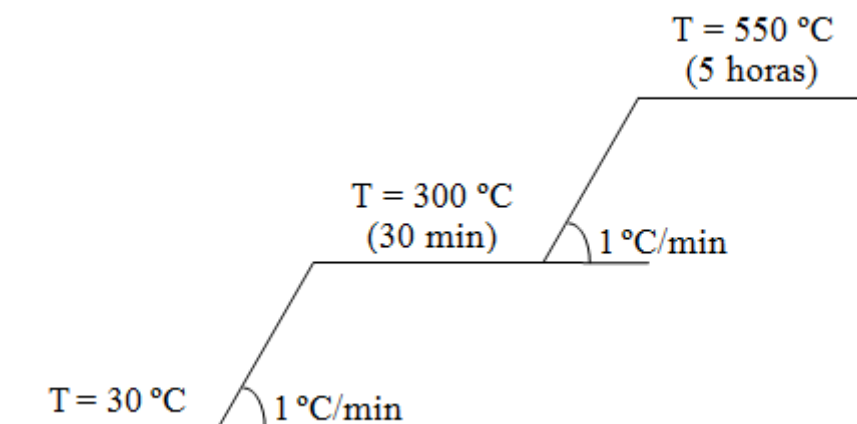


Figura 9 - Procedimento de calcinação da resina polimérica para a obtenção dos óxidos mistos CeNb_x .

O procedimento de calcinação das resinas poliméricas se deu utilizando duas rampas de aquecimento de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; a primeira rampa corresponde a um aumento linear da temperatura em relação ao tempo da temperatura ambiente a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Atingida a temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, as amostras foram mantidas nesta condição por 30 min. A segunda rampa empregou a mesma taxa de aquecimento de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 300 a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo na temperatura final por 5 h. A metodologia de calcinação utilizada teve como base os resultados obtidos pela análise termogravimétrica das resinas poliméricas realizada na Central de Análise da UTFPR.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1. Difratomia de raios X e refinamento de Rietveld

Utilizou-se a técnica de difratometria de raios X (DRX) com o intuito de determinar-se as fases cristalinas dos óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Para tanto, foi utilizado difratômetro Rigaku MiniFlex 600 (40kV e 15mA), com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$).

Os difratogramas foram obtidos em intervalo de varredura de $2\theta = 5 - 90^{\circ}$, em modo

step scan, com passo de 0,05 ° e tempo por passo de 2 segundos. Realizou-se a identificação e indexação das fases através da comparação dos dados obtidos com o banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

O tamanho dos cristalitos foi calculado utilizando-se a equação de Scherrer (BOND, 1987):

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\cos(\phi) \cdot L} \quad (8)$$

Onde ϕ é o ângulo de difração, L representa a largura à meia altura do pico de difração, k é uma constante (constante de Scherrer), que depende da forma do cristalito (assumida 0,893), e λ é o comprimento de onda dos raios X.

Os difratogramas foram refinados pelo método de Rietveld, utilizando-se o *software* FullProf Suite®. Este método baseia-se na comparação do padrão de difração de raios X observado com um padrão calculado dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes e é realizado através da minimização da soma dos quadrados da diferença entre a intensidade calculada e a medida em cada ponto do padrão de difração (MELO *et al.*, 2012). Neste trabalho, o emprego do refinamento tem como intuito a análise quantitativa das fases obtidas, assim como a identificação das mudanças estruturais causadas pela possível inserção de átomos de nióbio na rede cristalina do CeO₂.

O refinamento pelo método de Rietveld possui diversas vantagens e, dentre elas, pode-se destacar:

- Análise simultânea de diversas fases presentes na amostra;
- Precisão nos parâmetros de rede;
- Análise quantitativa das fases presentes na amostra;
- Determinação do tamanho médio de cristalito e microdeformações na rede cristalina.

4.2.2. Microscopia eletrônica de varredura

Foi examinada a morfologia dos óxidos mistos sintetizados em microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM3000 em 15 kV em modo analítico com as ampliações descritas na imagem.

4.2.3. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG), juntamente com seu perfil térmico (DTA), realizado em equipamento SDT Q600, demonstrou o comportamento térmico das resinas poliméricas, sintetizadas pelo método de Pechini. Foi utilizada aproximadamente 10,0 mg de amostra, utilizando-se cadinho de alumina como amostra de referência, submetida a um tratamento térmico iniciando a temperatura ambiente até a temperatura de 1000 °C a uma taxa de 5 °C min⁻¹ em fluxo de ar sintético.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. SÍNTESE DOS ÓXIDOS $CeNb_x$

Os óxidos puros CeO_2 e Nb_2O_5 e os óxidos mistos $CeO_2-Nb_2O_5$ foram sintetizados pelo método de Pechini e calcinados de acordo com a metodologia descrita na seção anterior. Nas Figuras abaixo, são representadas as diversas etapas da preparação do óxido misto $CeNb_{2.5}$ e do óxido puro Nb_2O_5 , respectivamente.

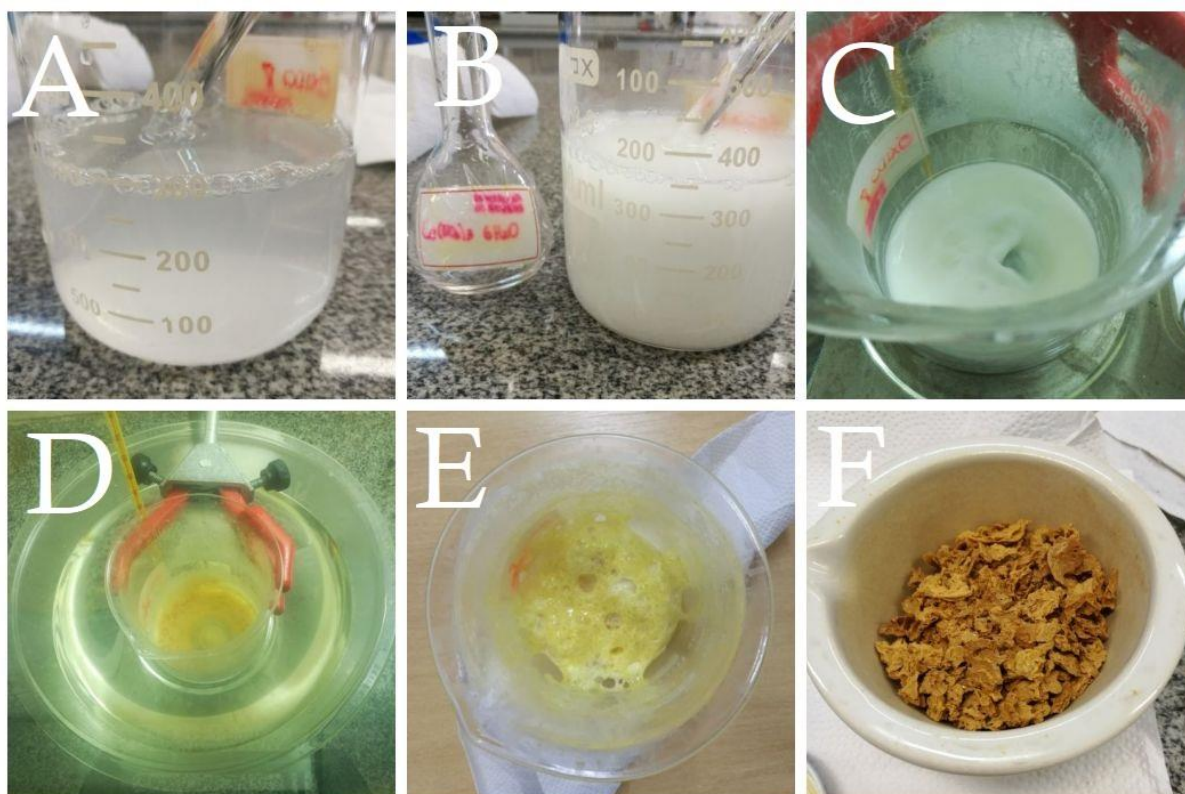


Figura 10 - A) Solução aquosa de oxalato amoniacal de nióbio. B) Solução aquosa de nitrato de cério adicionada à solução aquosa de oxalato amoniacal de nióbio. C) Mistura no momento que precedeu o início da reação de polimerização. D) Momento de início da reação de polimerização. E) Polímero formado após término da reação de polimerização. F) Polímero após período de 12h em estufa a 110 °C e etapa de maceração.

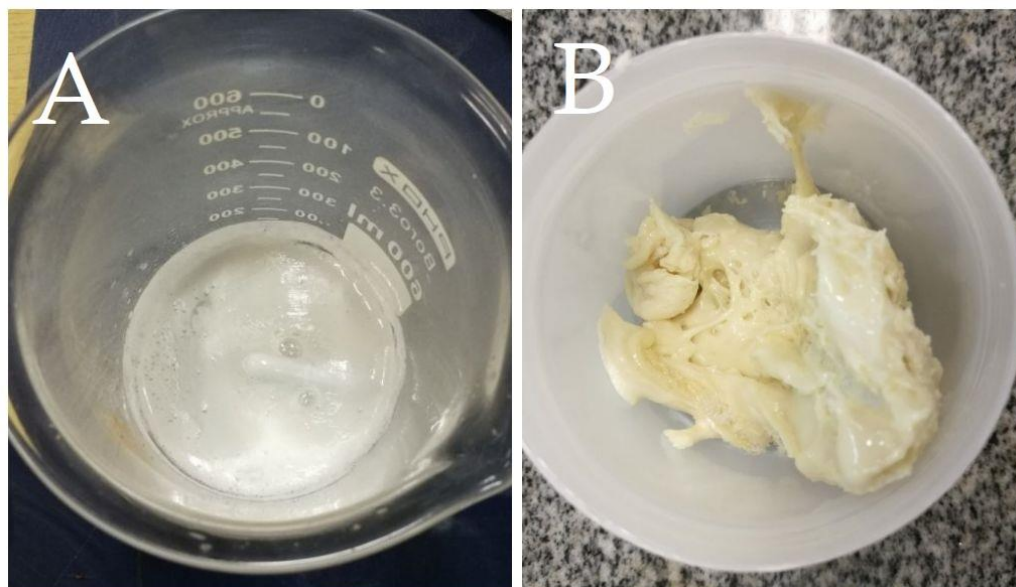


Figura 11 - A) Polímero formado após término da reação de polimerização. B) Polímero após período de 12h em estufa a 110 °C.

Na Figura 13, são apresentados todos os óxidos $CeNb_x$ sintetizados no Laboratório N007 do Departamento de Química da UTFPR-PB.

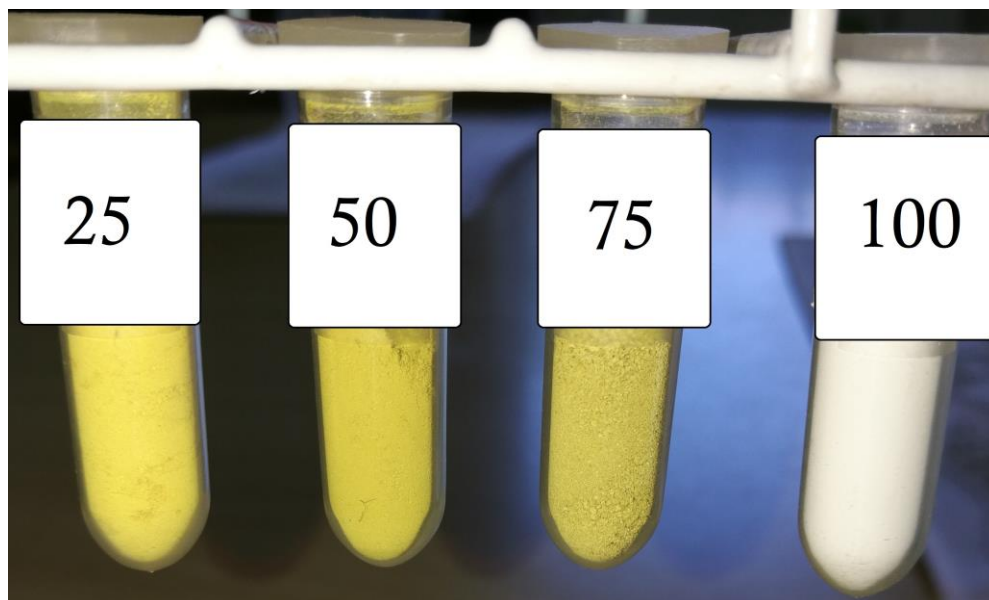


Figura 12 - Óxidos mistos $CeNb_x$ sintetizados pelo método de Pechini após etapa de calcinação.

Verifica-se que a amostra $CeNb_{25}$ apresentou coloração amarelada ao passo que, à medida que a concentração do elemento nióbio na estrutura do óxido aumentava, o mesmo tornava-se mais esverdeado. Por fim, o óxido de nióbio puro (Nb_2O_5) apresentou cor branca.

Segundo RAO e MISHRA (2003), o óxido de cério puro (CeO_2) apresenta coloração amarelo pálido devido às transferências de carga $\text{O}^{2-} \leftarrow \text{Ce}^{4+}$. BRACKMANN (2016), sintetizou o CeO_2 pelo método de Pechini, obtendo um sólido amarelo vivo conforme mostrado na Figura a seguir.

Os resultados obtidos deste óxido por BRACKMANN (2016) serão utilizados como referência para os resultados obtidos neste trabalho.



Figura 13 - Óxido de cério (CeO_2) sintetizado pelo método de Pechini. Fonte: BRACKMANN (2016).

O óxido de nióbio (Nb_2O_5) possui coloração branca devido à falta de defeitos (vacâncias de oxigênio) em sua estrutura cristalina, no entanto, quando aquecido a 1423 K (1150 °C), de acordo com NASCIMENTO (2005), este óxido assume coloração amarelada. Após resfriamento na presença de oxigênio, o óxido retorna a sua coloração normal (branca).

As colorações esverdeadas verificadas para os óxidos mistos CeNb_{25} e CeNb_{50} provavelmente estão relacionadas à presença de vacâncias de oxigênio na estrutura. Quando o oxigênio deixa a rede cristalina de óxidos à base de CeO_2 , dois elétrons são deixados para trás, que passam a se localizar nos subníveis 4f de cada átomo vizinho de cério, 4+ para 3+, conforme esquematizado na figura abaixo (BRACKMANN, 2016).

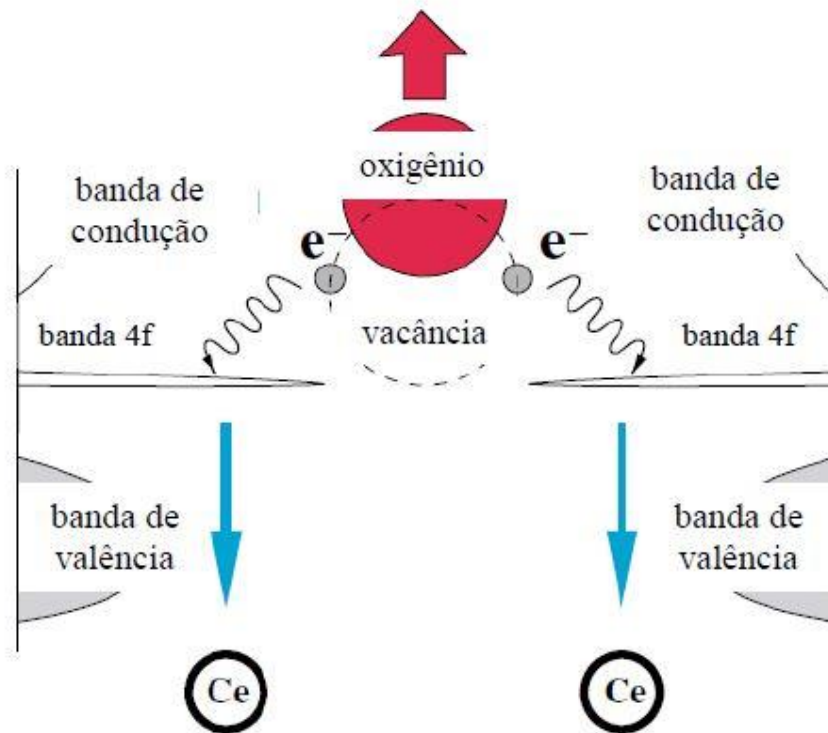


Figura 14 - Representação esquemática da formação de vacâncias de oxigênio em óxidos à base de CeO_2 . Fonte: Adaptado de SKORODUMOVA *et al.* (2002).

A temperatura final de calcinação dos óxidos foi de $550\text{ }^\circ\text{C}$ (823 K), definida com base nas análises termogravimétricas, que serão apresentadas a seguir. De acordo com KO (1990), este tratamento térmico favorece a formação da fase T- Nb_2O_5 (estrutura ortorrômbica), o que, mais tarde, será avaliado através da discussão dos difratogramas de raios X obtidos.

5.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A presente seção tem como objetivo avaliar o comportamento termogravimétrico da resina polimérica sintetizada pelo método de Pechini (precursora do óxido misto CeNb_{50}) para a determinação da metodologia adequada para o tratamento térmico da amostra. O método de Pechini se baseia na reação de polimerização (formação de poliéster) a partir de uma ácido policarboxílico e um poliálcool, dessa forma, o produto sintetizado contém uma grande quantidade de material orgânico, que precisa ser eliminado durante a etapa de tratamento térmico (calcinação).

Uma temperatura adequada para a calcinação dos polímeros é aquela que permita a total eliminação do material orgânico e formação da fase óxida, mas que não seja exageradamente elevada uma vez que, em temperaturas elevadas, o processo de sinterização é facilitado, resultando na formação de partículas maiores, o que não é desejado do ponto de vista catalítico. Portanto, a determinação da temperatura de calcinação dos polímeros precursores dos óxidos de cério e nióbio é uma etapa importante do processo de síntese e precisa estar apoiado nas análises termogravimétricas do polímero. Na figura abaixo, é apresentado o perfil de perda de massa (TG) e o perfil térmico (DTA) da decomposição oxidativa do polímero precursor do óxido misto CeNb_{50} .

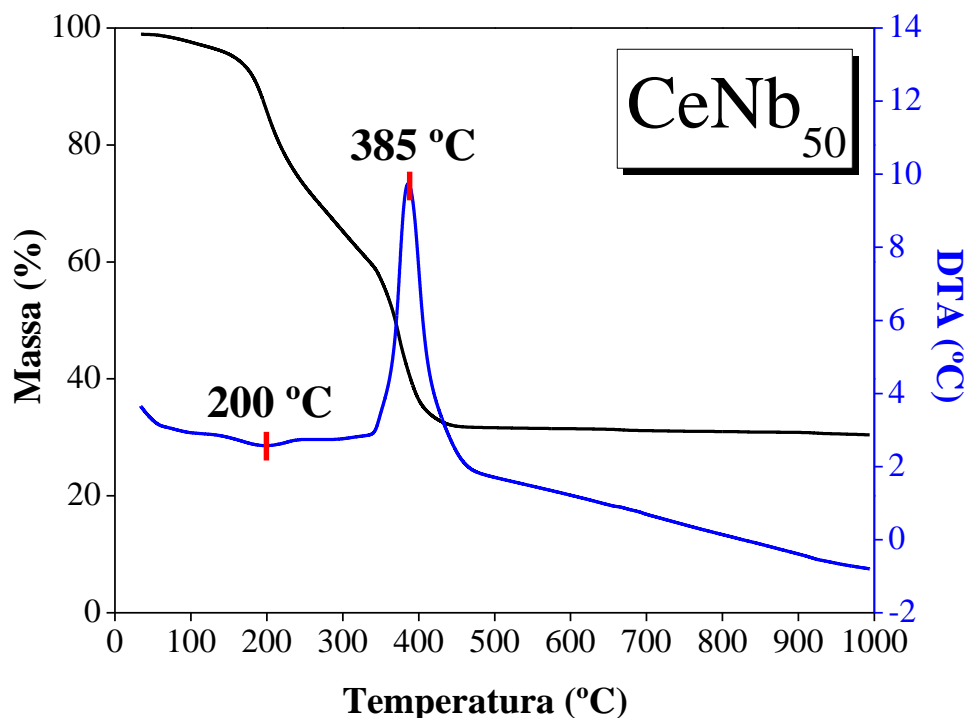


Figura 15 - Perfil de perda de massa (em preto) do precursor polimérico do óxido misto CeNb_{50} sintetizado pelo método de Pechini e perfil de DTA (em azul), que representa a diferença de temperatura entre o catalisador e a amostra de referência (cadinho de alumina).

Na figura acima, observa-se que há uma significativa perda de massa (em torno de 70%) no intervalo da temperatura ambiente até 500 °C. Em temperaturas mais elevadas, não se verifica eventos de perda de massa significativos. Dois eventos térmicos foram observados: o primeiro, que corresponde a um pico ligeiramente endotérmico em torno de 200 °C, possivelmente associado à liberação de água da estrutura cristalina, e o segundo, que consiste em um pico exotérmico muito intenso em torno de 385 °C, que provavelmente se deve à decomposição da matéria orgânica do polímero.

Na figura abaixo, é apresentado o gráfico de termogravimetria derivada (DTG) do precursor polimérico do óxido CeNb_{50} , que nada mais é do que a derivada primeira do perfil de TG em relação à temperatura (dTG/dT).

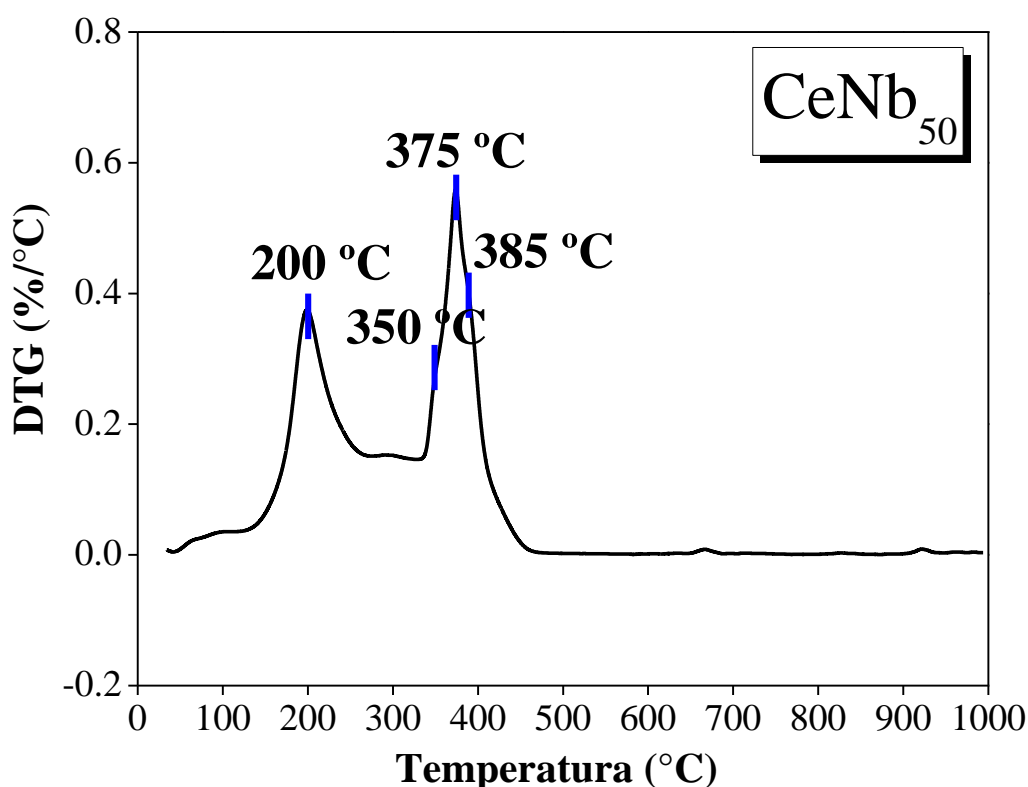


Figura 16 - Perfil de DTG do precursor polimérico do óxido misto $CeNb_{50}$ sintetizado pelo método de Pechini.

Na figura acima, é possível obter uma melhor visualização das regiões de perda de massa. Fica claro que há uma primeira região de perda de massa em torno de 200 °C. Como esta perda de massa está associada ao pico endotérmico verificado no perfil de DTA na figura anterior, provavelmente este evento corresponde, de fato, à eliminação de água da estrutura. Verifica-se também uma segunda região de perda de massa muito intensa centrada em 375 °C, com dois ombros em 350 e 385 °C. Como este evento de perda de massa está associado a um pico fortemente exotérmico no perfil de DTA, sugere-se que este evento termogravimétrico esteja relacionado à "queima" de todo material orgânico presente na estrutura do polímero. BRACKMANN (2016), estudou o comportamento térmico de resinas poliméricas sintetizadas pelo método de Pechini precursoras de óxidos mistos do tipo $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$. O autor verificou duas regiões de perda de massa atribuídas à combustão do material: a primeira, em torno de 175 °C e a segunda em torno de 300 °C. O autor verificou que, para concentrações molares de ferro de até 3%, praticamente todo material orgânico era eliminado na primeira etapa de "queima", mas à medida que a concentração de ferro aumentava na solução sólida, parte do material orgânico passou a ser eliminado na segunda etapa.

Neste trabalho, empregando nióbio com uma concentração de 50% molar na solução sólida, verificou-se que a "queima" do material orgânico se deu em uma única etapa de

temperatura relativamente elevada (em torno de 375 °C), o que revela que a inserção de elementos de transição no polímero precursor do óxido aumenta a sua estabilidade térmica, deslocando a combustão para temperaturas mais elevadas.

De acordo com os perfis termogravimétricos obtidos, optou-se por calcinar as amostras em duas etapas: a primeira, elevando-se a temperatura da ambiente a 300 °C à taxa de 1 °C min⁻¹, mantendo-se por 30 min, e a segunda, elevando-se a temperatura de 300 a 550 °C à mesma taxa de aquecimento, mantendo-se a temperatura final por 5 horas. Optou-se por essa temperatura final, pois verifica-se que, nesta temperatura, todo material orgânico foi eliminado. A taxa de aquecimento de 1 °C/min foi escolhida visto que se trata de uma reação extremamente exotérmica.

5.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Esta seção tem como objetivo identificar as mudanças estruturais causadas pela introdução de nióbio na estrutura cristalina do óxido de cério. A figura 18 apresenta o difratograma do CeO₂ sintetizado pelo método de Pechini e refinado pelo método de Rietveld por BRACKMANN (2016), que será utilizado como referência para os difratogramas obtidos neste trabalho.

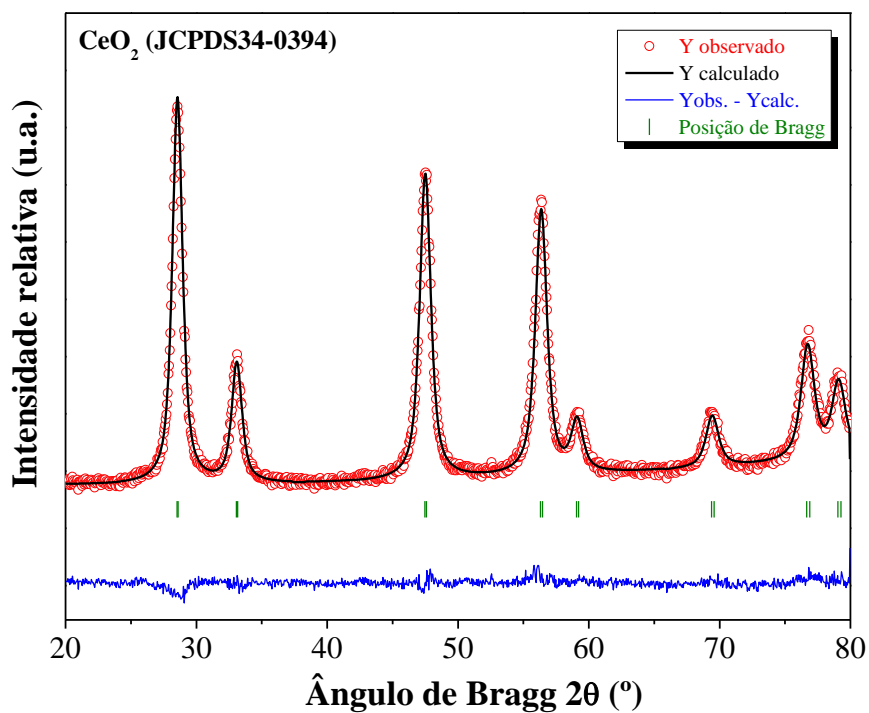


Figura 17 - Difratoograma do CeO₂ sintetizado pelo método de Pechini e refinado pelo método de Rietveld. Fonte: Adaptado de BRACKMANN (2016).

As figuras a seguir apresentam os difratogramas de raios X para os óxidos mistos cério-nióbio (CeNb_x), assim como para o óxido de nióbio puro (Nb₂O₅).

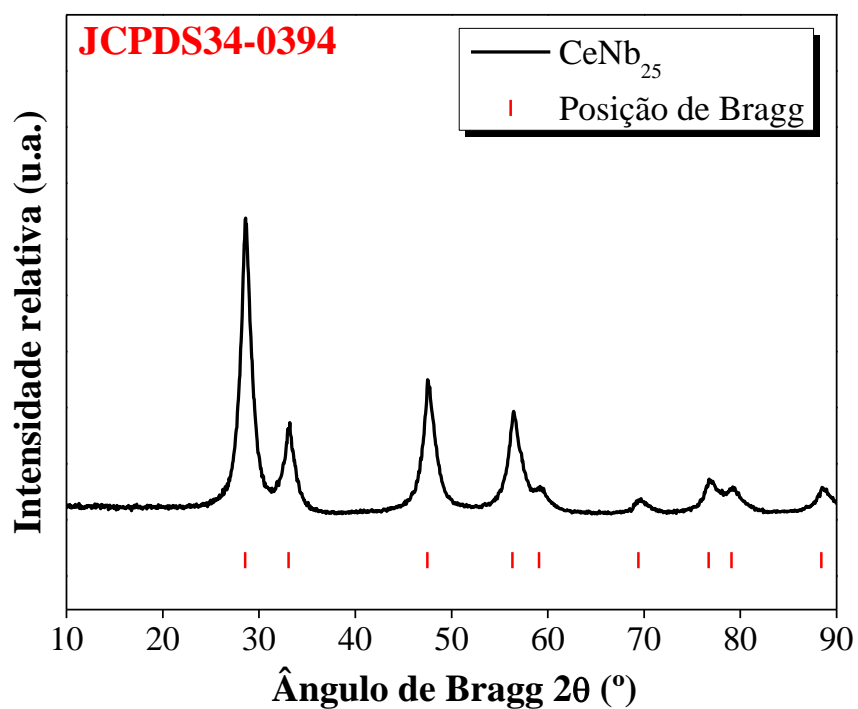


Figura 18 - Difratoograma do óxido misto CeNb₂₅ sintetizado pelo método de Pechini e calcinado a 550 °C. As linhas vermelhas verticais indicam os ângulos dos picos de difração do CeO₂ (JCPDS34-0394).

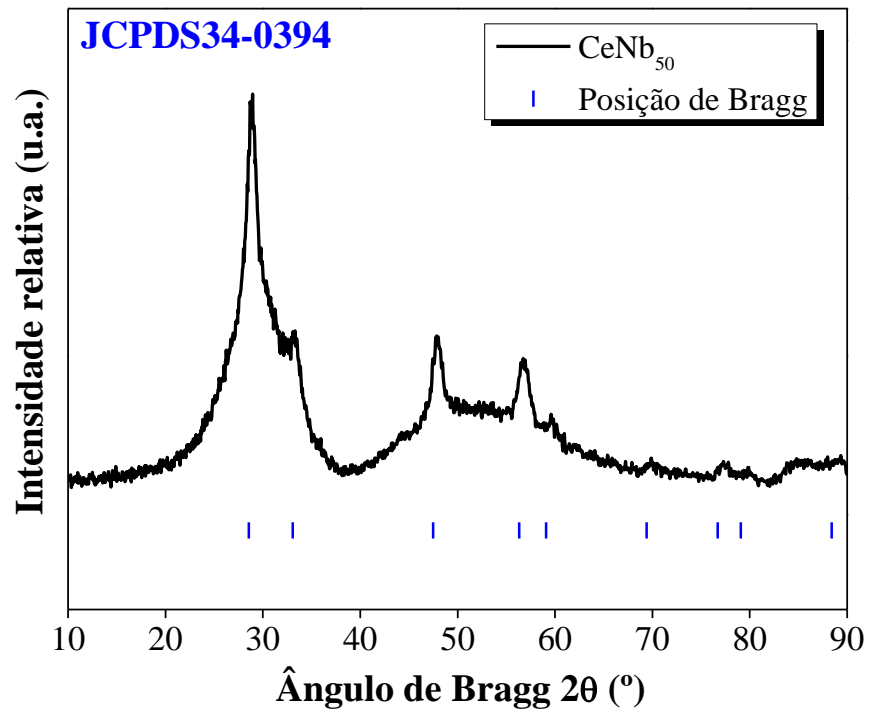


Figura 19 - Difratoograma do óxido misto CeNb₅₀ sintetizado pelo método de Pechini e calcinado a 550 °C. As linhas azuis verticais indicam os ângulos dos picos de difração do CeO₂ (JCPDS34-0394).

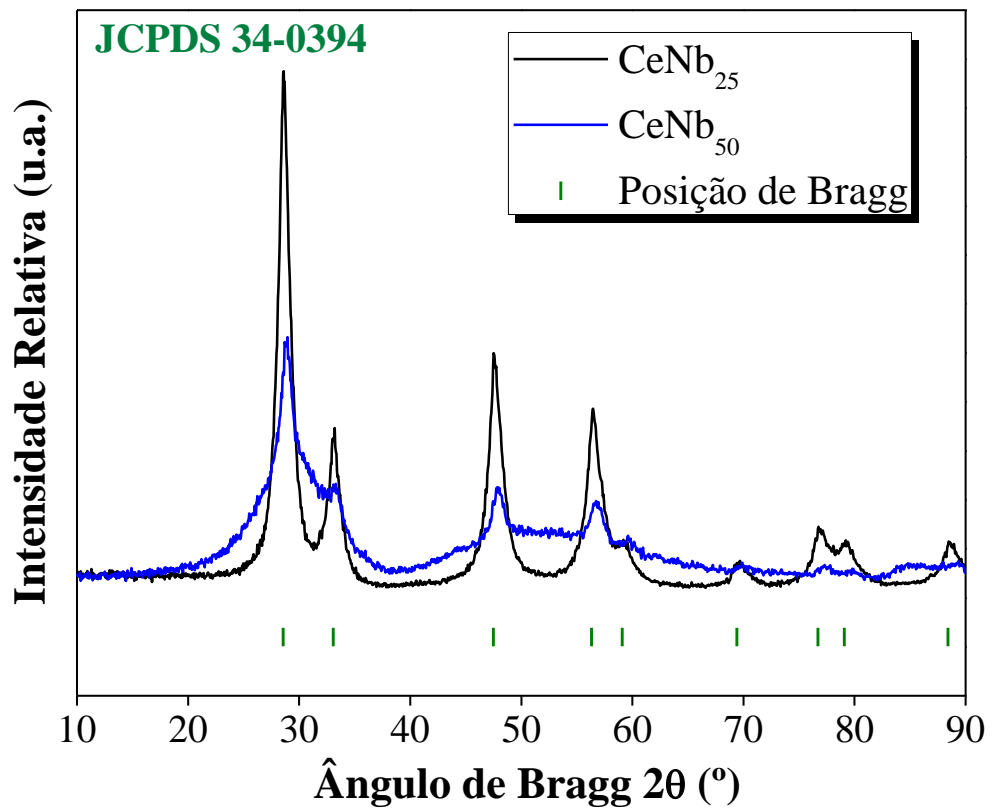


Figura 20 - Difratoogramas dos óxidos mistos CeNb₂₅ e CeNb₅₀ sintetizados pelo método de Pechini e calcinados a 550 °C. As linhas verdes verticais indicam os ângulos dos picos de difração do CeO₂ (JCPDS34-0394).

Verifica-se através da análise dos difratogramas dos óxidos mistos CeNb₂₅ e CeNb₅₀ apresentados nas figuras acima que a única fase identificada para ambas as amostras foi o CeO₂ (JCPDS 34-0394). Nenhum pico associado a qualquer fase cristalina do Nb₂O₅ foi verificada, o que é um primeiro indício de que o elemento nióbio foi inserido na estrutura cúbica de face centrada do CeO₂, formando uma solução sólida. Observa-se também que o aumento do teor molar de Nb de 25 para 50% na estrutura do CeO₂ resultou em uma diminuição da intensidade e um alargamento dos picos de difração, o que indica uma possível redução do tamanho de cristalito.

A diminuição da intensidade e o alargamento dos picos de difração de maior intensidade para os óxidos CeNb₂₅ e CeNb₅₀ em 2θ em torno de 28° , referentes aos planos (111) do CeO₂, demonstrado na figura 21, sugere, de fato, uma diminuição do tamanho de cristalito, que foi então calculado pela equação de Scherrer com base nos valores obtidos de FWHM (*full width at half maximum*) e 2θ . Os resultados obtidos para o tamanho de cristalito baseado no plano (111) do CeO₂ são mostrados na tabela a seguir.

Tabela 3 - Valores para o tamanho de cristalito (TC) dos óxidos mistos CeNb₂₅ e CeNb₅₀ obtidos através do método de Pechini e calcinados a 550 °C

CeNb ₂₅ *		CeNb ₅₀ **	
2θ (°)	TC (nm)	2θ	TC (nm)
28,600	6,5	28,871	2,7

* = Ce_{0,75}Nb_{0,25}O₂; ** = Ce_{0,50}Nb_{0,50}O₂

A tabela 3 mostra que o aumento do teor de nióbio na estrutura do CeO₂ reduziu o tamanho de cristalito de 6,5 nm para o óxido com 25% (em mol) de Nb para 2,7 nm para o óxido com 50% (em mol) de Nb. Para o óxido não dopado com Nb, BRACKMANN (2016) encontrou um valor de 8,8 nm (óxido puro CeO₂), o que mostra que a incorporação de nióbio à estrutura do CeO₂ diminui o tamanho de cristalito.

A análise da tabela 4 mostrou que a incorporação de nióbio à estrutura cristalina do CeO₂ acarretou em um deslocamento dos picos de difração característicos para valores ligeiramente maiores de 2θ , o que pode estar associado a uma contração da estrutura cristalina. Associando-se esta verificação ao fato de não haver detecção de nenhum pico de difração característico do óxido de nióbio, tem-se, dessa forma, mais um indício da formação majoritária de soluções sólidas do tipo Ce_{1-x}Nb_xO₂, que podem ser soluções sólidas substitucionais, em que o nióbio substitui o cério na estrutura cristalina (sítio octaédrico), ou

soluções sólidas intersticiais, em que o nióbio se acomoda nos interstícios (sítios tetraédricos) originalmente ocupados pelo oxigênio.

A tabela 2 compara as posições dos picos de difração do padrão de CeO₂ (JCPDS 34-0394) com os dos óxidos mistos CeNb₂₅ e CeNb₅₀ sintetizados neste trabalho.

Tabela 4 - Posição e variação da posição dos picos de difração de raios X para as soluções sólidas CeNb₂₅ e CeNb₅₀.

Plano cristalino (hkl)	Posição (2θ), P	Posição (2θ)*	Variação*	Posição (2θ)**	Variação**
(111)	28,554	28,601	0,047	28,946	0,392
(200)	33,081	33,197	0,116	33,298	0,217
(220)	47,478	47,505	0,027	47,998	0,52
(311)	56,334	56,45	0,116	56,747	0,413
(222)	59,085	59,205	0,12	59,605	0,52
(400)	69,4	69,693	0,293	69,898	0,498
(331)	76,698	76,751	0,053	77,297	0,599
(420)	79,067	79,2	0,133	79,841	0,774
(422)	88,41	88,595	0,185	89,338	0,928

P = Padrão (JCPDS 34-0394); * = Ce_{0,75}Nb_{0,25}O₂; ** = Ce_{0,50}Nb_{0,50}O₂

Observa-se que o aumento na incorporação de nióbio na estrutura do CeO₂ resultou em um deslocamento de todos os picos de difração característicos da fase CeO₂ para valores maiores de 2θ, o que sugere uma contração da célula unitária. BRACKMANN (2016), observou que a introdução do elemento ferro na rede cristalina do CeO₂ levou à formação de soluções sólidas substitucionais com contração da rede cristalina. O autor atribuiu a contração da célula unitária ao menor valor do raio iônico do ferro em relação ao do cério. Neste trabalho, como foi realizada a substituição parcial de cério (raio iônico Ce⁴⁺ = 0,101 nm) por nióbio (raio iônico Nb⁵⁺ = 0,064 nm), o mesmo fenômeno pode ter ocorrido devido à diferença de raios iônicos entre cério tetravalente e o nióbio pentavalente, o que sugere que os íons Nb⁵⁺ não se encaixaram de maneira adequada nas posições padrões do cério na estrutura cristalina da fluorita, gerando deformação estrutural, tensão na rede e contração da célula unitária, contribuindo, dessa forma, para a formação de vacâncias de oxigênio.

Na figura abaixo, é apresentado o difratograma de raios X da amostra CeNb₇₅.

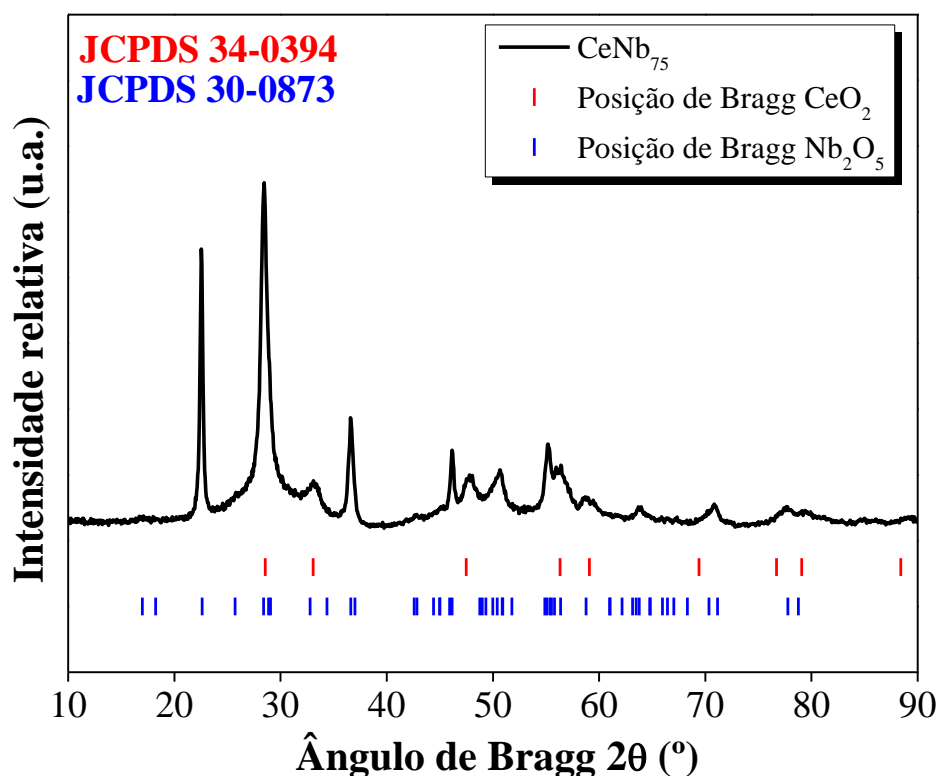


Figura 21 - Difratograma do óxido misto CeNb₇₅ sintetizado pelo método de Pechini e calcinado a 550 °C. As linhas verticais indicam os ângulos dos picos de difração do CeO₂ (JCPDS34-0394), enquanto as linhas azuis representem o padrão de difração da fase T-Nb₂O₅ (JCPDS 30-0873).

A amostra CeNb₇₅, diferentemente das amostras anteriores (CeNb₂₅ e CeNb₅₀), apresentou duas fases cristalinas, indexadas como CeO₂ e a fase T-Nb₂O₅ (JCPDS 30-0873), ou seja, houve segregação de fases, o que permite afirmar que o limite de solubilidade do nióbio em CeO₂ foi ultrapassado. Dessa forma, pode-se inferir que o limite de solubilidade do Nb em CeO₂ sintetizado de acordo com a metodologia apresentada anteriormente é um valor compreendido entre 50 e 75%.

KOLODIAZHNYI *et al.* (2016), sintetizaram óxidos mistos Ce_{1-x}Nb_xO₂ pelo método da reação em estado sólido a 1650 °C por 10h, com algumas amostras sendo “recozidas” a 1500 °C por 20h, e também pelo método HTHP (*high temperature, high pressure*), em que os óxidos foram inseridos em cápsulas de platina e submetidos à temperatura de 1600 °C e pressão de 6 GPa durante 1h. Para $x < 0,03$ (menos de 3% em mol), não foram detectadas fases segregadas, enquanto que, para $x > 0,04$ (acima de 4%), uma segunda fase do tipo CeNbO₄ foi detectada, que, posteriormente, foi confirmada por difração de raios X de pó para $x = 0,08$ (8% em mol).

NAIK e TIEN (1979) sintetizaram óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ utilizando o método da "queima" e precipitação seguida de "queima". O primeiro método consistiu dos óxidos sendo misturados em acetona e então "queimados" a $1250\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 a 30h para ocorrer a reação entre os óxidos. O segundo método de síntese foi conduzido com uma solução de NbCl_5 em HCl concentrado sendo adicionado ao óxido de cério em pó e, então, adicionado NH_4OH para a precipitação de $\text{Nb}(\text{OH})_5$. A pasta obtida foi seca e "queimada" a $1250\text{ }^\circ\text{C}$ para a obtenção de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2$. Soluções sólidas foram obtidas em um intervalo de concentração molar de Nb_2O_5 de 60 a 80%. Dessa forma, pode-se considerar que a quantidade de nióbio que pode ser inserida na rede cristalina do óxido de cério depende das condições utilizadas durante a síntese.

O tamanho de cristalito para ambas as fases identificadas no difratograma estão expostos na tabela a seguir, sendo que, como há duas fases agregadas, existe um tamanho de cristalito para cada um dos óxidos.

Tabela 5 - Valores de tamanho de cristalito para o óxido misto CeNb_{75} obtido através do método de Pechini.

CeO₂		Nb₂O₅	
2θ (°)	TC (nm)	2θ (°)	TC (nm)
28,407	11,2	22,538	28

Observa-se que os valores de tamanho de cristalito para as fases CeO_2 e Nb_2O_5 foram de 11,2 e 28 nm, respectivamente. Como se trata de duas fases segregadas, existe uma energia interfacial, que, provavelmente, está associada a um maior valor de tamanho de cristalito para o CeO_2 uma vez que todas as amostras sofreram o mesmo tratamento térmico.

Na figura abaixo, é apresentado o difratograma da amostra de óxido de nióbio V puro (Nb_2O_5) sintetizado com as mesmas condições dos óxidos mistos.

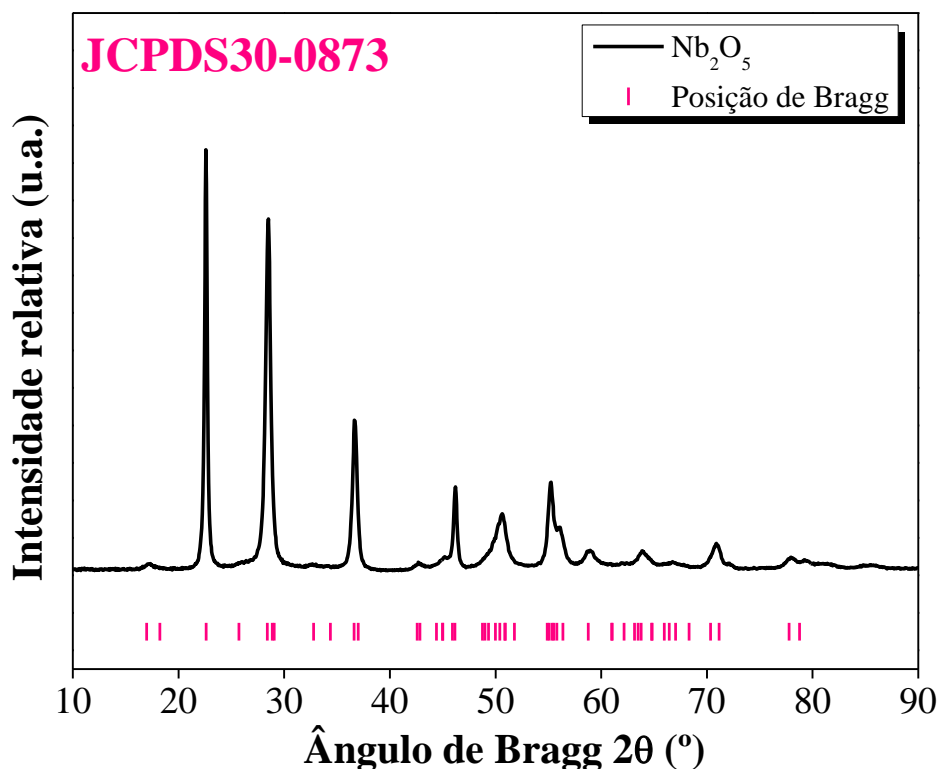


Figura 22 - Difratoograma dos óxido Nb₂O₅ sintetizado pelo método de Pechini e calcinado a 550 °C. As linhas cor-de-rosa verticais indicam os ângulos dos picos de difração da fase T-Nb₂O₅ (JCPDS30-0873).

O difratograma mostrado na figura acima mostra que a única fase obtida corresponde à estrutura T-Nb₂O₅ (ortorrômbica), o que está de acordo com a identidade cristalográfica JCPDS 30-0873, que mostra que para a temperatura de síntese empregada neste trabalho (550 °C = 823 K), a fase mais provável do Nb₂O₅ corresponde à estrutura ortorrômbica T.

Na tabela a seguir, é apresentado o tamanho de cristalito para o óxido de nióbio sintetizado.

Tabela 6 - Valor do tamanho de cristalito (TC) para o Nb₂O₅ obtido através do método de Pechini.

2θ	TC (nm)
22,587	30,5

Verifica-se que houve um aumento do tamanho de cristalito para o Nb₂O₅ puro, o que sugere que, possivelmente, a energia interfacial entre as fases CeO₂ e Nb₂O₅ na amostra CeNb₇₅ melhorava a estabilidade térmica do material em relação à fase pura de Nb₂O₅.

Com o intuito de obter-se maiores informações a respeito da estrutura cristalina dos óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ sintetizados, foi realizado o refinamento de Rietveld da amostra CeNb_{25} cujos resultados foram comparados com os de BRACKMANN (2016) para o CeO_2 puro obtido pelo mesmo método.

O procedimento de refinamento de Rietveld depende de uma série de fatores, sendo baseado em um ajuste polinomial para o *background* e uma função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (pV-TCHZ) modificada para o ajuste dos picos de difração. Uma função do tipo pV-TCHZ é uma função originada a partir de outras funções, que, por sua vez, são funções da função de Gauss e da função de Lorentz conforme a equação a seguir:

$$pV - TCHZ = \eta \cdot L + (1 - \eta) \cdot G \quad (9)$$

Onde η , L e G representam, respectivamente, a fração lorentziana, a função de Lorentz e a função de Gauss. A função de Gauss (G) possui uma função para a largura total à meia altura (H_G) diferente da largura total à meia altura (H_L) da função de Lorentz (L). Portanto, pode-se concluir que a função pV-TCHZ é uma convolução das funções de Gauss (G) e de Lorentz (L). Essas variáveis estão relacionadas através das seguintes funções:

$$\eta = 1,36603 \cdot q - 0,47719 \cdot q^2 + 0,1116 \cdot q^3 \quad (10)$$

$$q = \frac{H_L}{H} \quad (11)$$

$$H = (H_G^5 + A \cdot H_G^4 \cdot H_L + B \cdot H_G^3 \cdot H_L^2 + C \cdot H_G^2 \cdot H_L^3 + D \cdot H_G \cdot H_L^4 + H_L^5)^{1/5} \quad (12)$$

Onde A=2,69269; B=2,42843; C=4,47163 e D=0,07842 são constantes de normalização. As componentes de Gauss H_G e de Lorentz H_L são:

$$H_G = (U \cdot \text{tg}^2 \theta + V \cdot \text{tg} \theta + W + Z / \cos^2 \theta)^{1/2} \quad (13)$$

$$H_L = X \cdot \text{tg} \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (14)$$

Os parâmetros Z e Y estão relacionados ao tamanho de cristalito, enquanto os parâmetros X e U estão associados a microdeformações da rede cristalina (PUTVINSKIS, 2008). Os parâmetros estruturais refinados pelo método de Rietveld neste trabalho foram o parâmetro de rede e o fator de ocupação de oxigênio (FOO). A figura a seguir apresenta o difratograma da amostra CeNb₂₅ refinado pelo método de Rietveld, empregando-se o *software* FullProf Suite®.

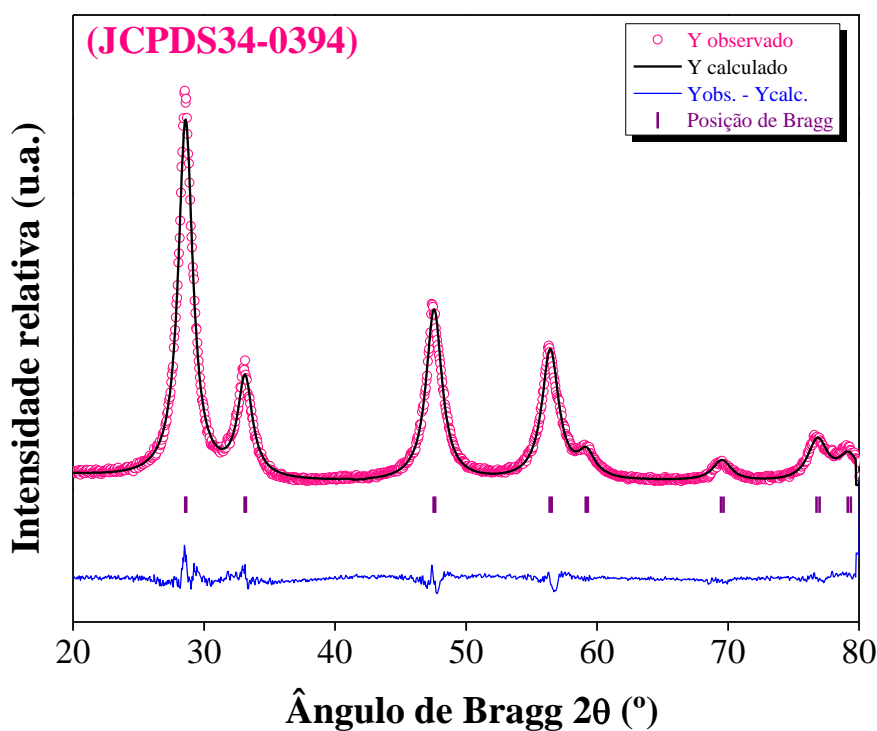


Figura 23 - Difratograma do óxido misto CeNb₂₅ sintetizado pelo método de Pechini e refinado pelo método de Rietveld.

A tabela a seguir apresenta os parâmetros de rede refinados pelo método de Rietveld para a amostra CeNb₂₅, que são comparados com os parâmetros obtidos por BRACKMANN (2016) para o CeO₂ puro.

Tabela 7 - Informações cristalográficas do óxido misto CeNb₂₅ obtidas através do refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld. Os resultados são comparados aos obtidos por BRACKMANN (2016) para o óxido CeO₂ puro.

Amostra	a = b = c (Å)	V (Å ³)	FOO
CeO ₂	5,41381(22)	158,675(11)	0,03983
CeNb ₂₅	5,40758(45)	158,128(23)	0,03487

Os resultados apresentados na tabela 7 mostram que houve uma redução do parâmetro de rede (a) do óxido misto CeNb₂₅ em relação ao óxido puro CeO₂ e, conseqüentemente, uma diminuição do volume da célula unitária cúbica de face centrada da estrutura do CeO₂ (V), o que caracteriza uma contração estrutural, o que está de acordo com o deslocamento dos picos de difração para valores ligeiramente maiores de 2θ. Além disso, verifica-se uma diminuição considerável do Fator de Ocupação de Oxigênio (FOO) de 0,03983 para 0,03487, o que sugere que, provavelmente, houve a formação de vacâncias de oxigênio (vacâncias aniônicas) neste óxido. A tabela a seguir mostra outras propriedades do óxido misto CeNb₂₅ obtidas através do refinamento de Rietveld.

Tabela 8 - Informações obtidas para o óxido misto CeNb₂₅ obtidas através do refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld. Os resultados são comparados aos obtidos por BRACKMANN (2016) para o óxido CeO₂ puro.

Amostra	Densidade (g cm ⁻³)	Ocupação de oxigênio (%)
CeO ₂	7,150	96,00
CeNb ₂₅	6,515	83,70

A tabela acima mostra que houve uma diminuição da densidade do óxido misto CeNb₂₅ em relação a do óxido puro CeO₂, o que se deve ao fato de o elemento nióbio possuir massa atômica inferior a do elemento Ce (Massa atômica do Ce = 140,1 u, massa atômica do Nb = 92,9 u). De fato, a diminuição da ocupação de oxigênio após a incorporação de nióbio e formação de solução sólida foi confirmada pelo método de Rietveld. Em relação ao óxido puro, houve um queda em torno de 12% na ocupação de oxigênio na estrutura, o que é desejável para a formulação de um material a ser empregado em reações do tipo redox, como é o caso da redução catalítica seletiva de NO por CO.

A figura a seguir mostra uma representação esquemática da estrutura do CeNb₂₅ sintetizada simulada com o auxílio do *software* FpStudio Ver-2.0. As esferas vermelhas

representam os átomos de cério ou de nióbio (sítios octaédricos) ao passo que as esferas em cinza representam os átomos de oxigênio (sítios tetraédricos).

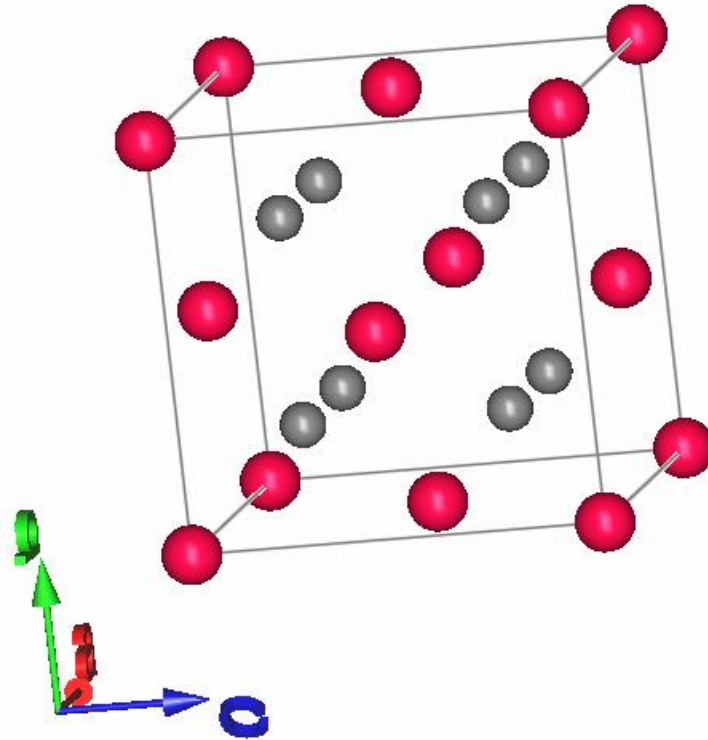


Figura 24 - Representação esquemática da célula unitária do óxido misto $CeNb_{25}$ obtido pelo método de Pechini e calcinado a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Uma série de parâmetros podem ser calculados com o intuito de se inferir a qualidade do ajuste do modelo matemático aos dados experimentais (modelagem matemática do difratograma pelo método de Rietveld). São alguns deles os seguintes:

$$R_p = 100 \cdot \frac{\sum_{i=1,n} |y_i - y_{c,i}|}{\sum_{i=1,n} y_i} \quad (15)$$

$$R_{wp} = 100 \cdot \left[\frac{\sum_{i=1,n} w_i \cdot |y_i - y_{c,i}|^2}{\sum_{i=1,n} w_i \cdot y_i^2} \right]^{1/2} \quad (16)$$

$$R_{\text{exp}} = 100 \cdot \left[\frac{n-p}{\sum_i w_i \cdot y_i^2} \right]^{1/2} \quad (17)$$

$$S = \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \quad (18)$$

$$\chi_v^2 = \left[\frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \right]^2 = S^2 \quad (19)$$

$$R_B = 100 \cdot \frac{\sum_k |I_k(\text{obs}) - I_k(\text{calc})|}{\sum_k |I_k(\text{obs})|} \quad (20)$$

em que

R_p = fator de perfil;

R_{wp} = fator de perfil ponderado;

R_{exp} = fator de perfil ponderado esperado;

S = qualidade do ajuste (*goodness of fit*);

χ_v^2 = qui quadrado reduzido;

R_B = fator de Bragg;

y_i = dados experimentais de intensidade;

$y_{c,i}$ = valores de intensidade calculados pelo modelo matemático;

$n-p$ = graus de liberdade do sistema (n é o número total de pontos usados no refinamento e p é o número de parâmetros refinados);

$I_k(\text{obs})$ = intensidades integradas observadas correspondentes à k -ésima reflexão;

$I_k(\text{calc})$ = intensidades integradas calculadas correspondentes à k -ésima reflexão.

Dentre os índices de qualidade do ajuste, o mais indicativo da qualidade é o R_{wp} , uma vez que, em seu numerador aparece a função que está sendo minimizada, pois, neste

refinamento, foi empregado o método de convergência de mínimos quadrados. Os valores de R_{wp} devem se localizar na faixa de 2 a 10% para um ajuste ser considerado adequado à medida que o parâmetro S deve estar próximo de 1 e os valores de χ_v^2 devem estar assumir um valor no intervalo de 1 a 1,3. Na tabela a seguir, são apresentados os índices de qualidade obtidos para o refinamento realizado para a amostra CeNb₂₅.

Tabela 9 - Parâmetros de qualidade dos ajustes dos modelos aos dados de DRX referentes ao óxido misto CeNb₂₅.

Amostra	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	S	χ_v^2	R_B (%)
CeNb ₂₅	7,24	9,53	7,32	1,3	1,7	1,82

De acordo com os dados apresentados na Tabela 9, o modelo matemático empregado se adequou bem aos dados experimentais. Todos os valores dos parâmetros R 's estão abaixo de 10%, S está bem próximo de 1 (1,3); apenas o valor de χ_v^2 que apresentou valor um pouco superior ao valor desejado, que estaria compreendido no intervalo de 1 a 1,3, mas não desqualifica o modelo.

5.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura tiveram como objetivo analisar a morfologia dos óxidos sintetizados e identificar possíveis alterações morfológicas que puderam vir a ocorrer com a adição de nióbio. As figuras abaixo mostram a morfologia associada aos óxidos com diferentes ampliações.

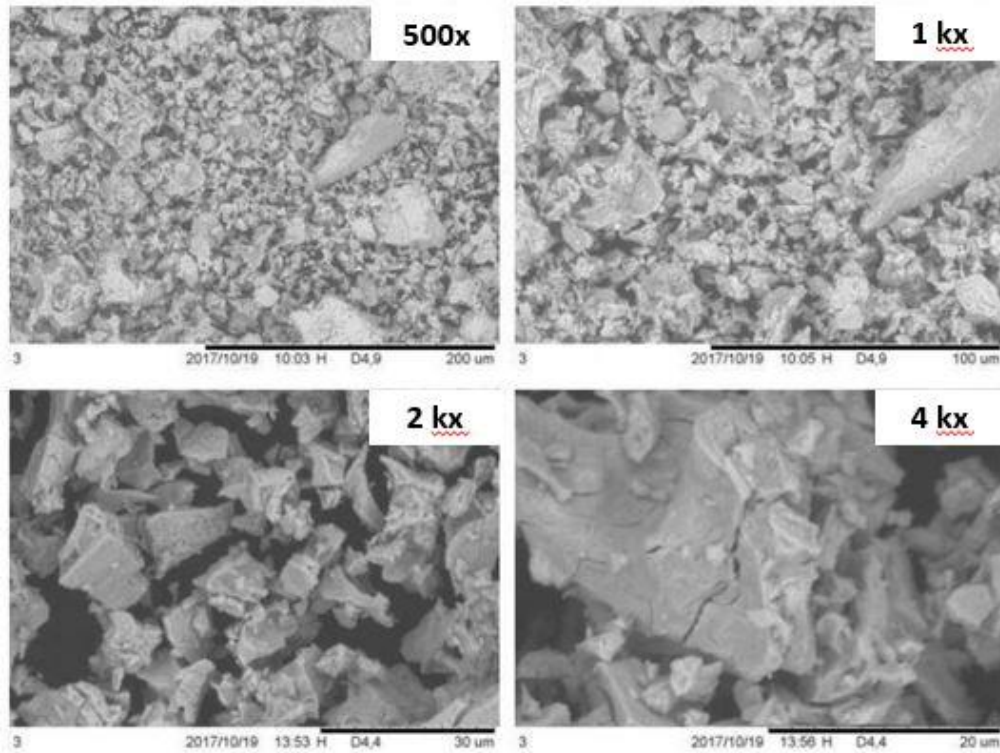


Figura 25 - Micrografia do óxido misto CeNb₂₅.

A figura acima apresenta morfologia pouco definida, com partículas com tamanhos e formas variáveis.

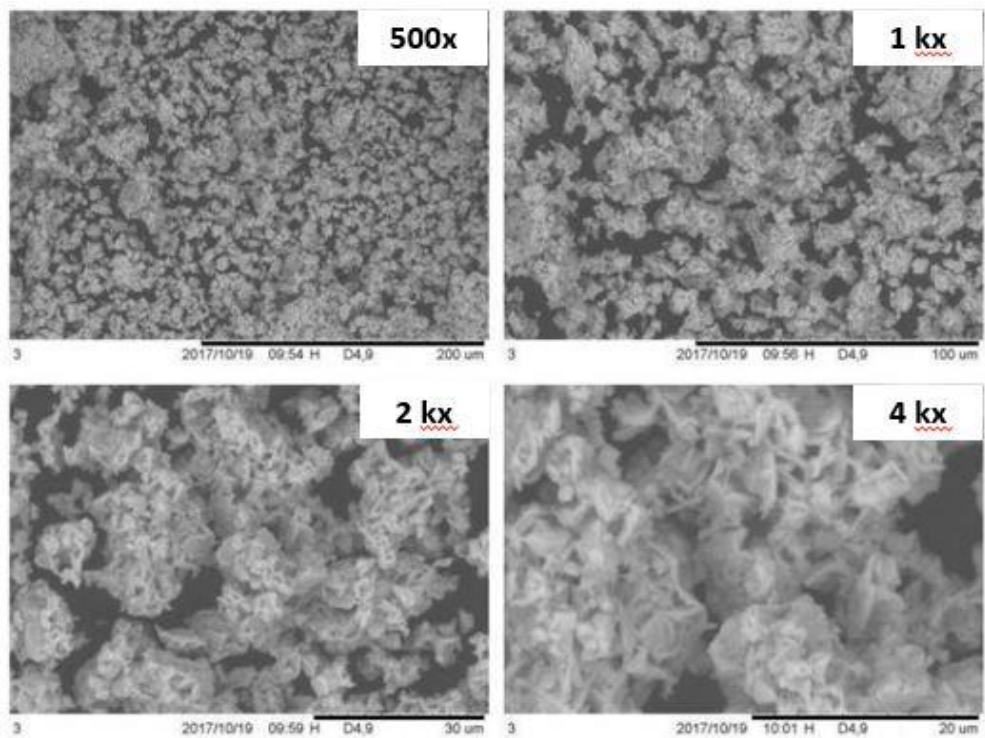


Figura 26 - Micrografia do óxido misto CeNb₅₀.

Comparando-se as figuras 26 e 27, pode-se observar a diferença da forma estrutural da partícula. As partículas mostradas na figura 27, referentes ao CeNb_{50} , aparentam estruturas um pouco mais arredondadas e, aparentemente, há a formação de pequenos defeitos na superfície das partículas, como o crescimento de cristais.

A figura 28 apresenta certas similaridades ao se comparar com o óxido misto CeNb_{50} , como o crescimento dos pequenos defeitos em sua superfície, aparentando o crescimento de cristais.

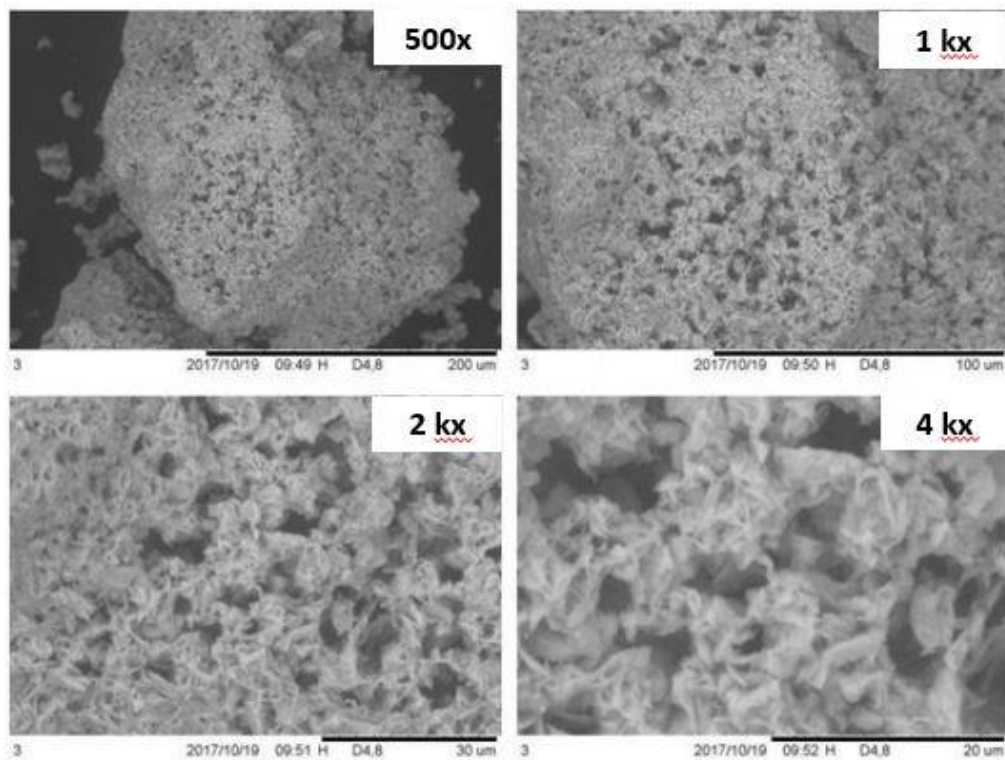


Figura 27 - Micrografia do óxido misto CeNb_{75} .

A figura 29 mostra as imagens de MEV do óxido CeNb_{100} .

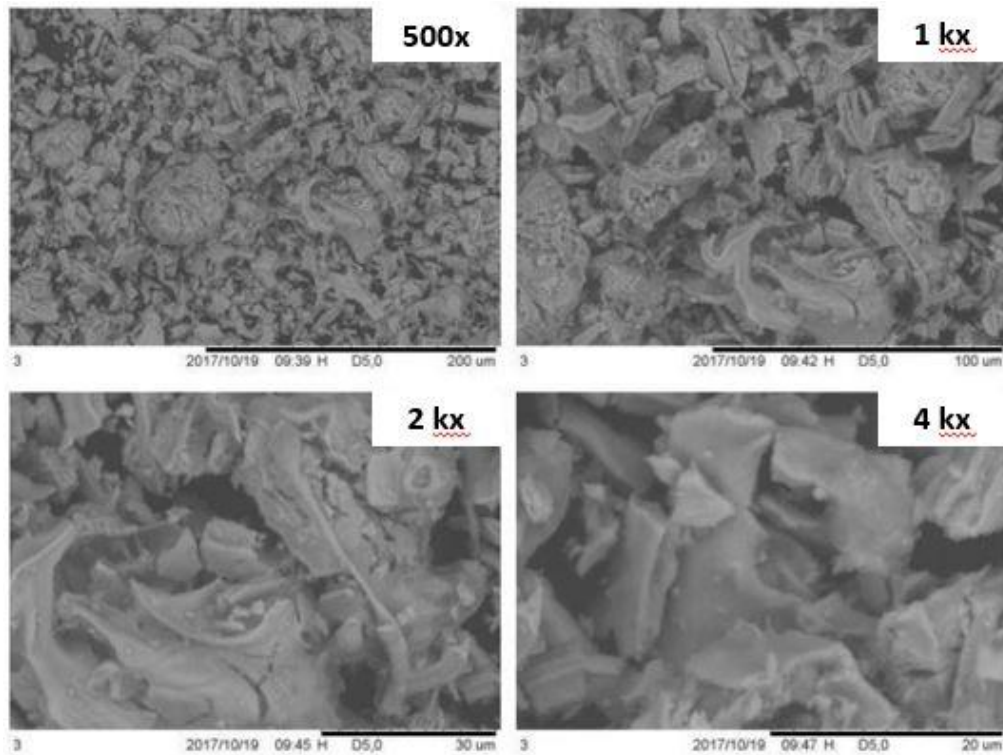


Figura 28 - Micrografia do óxido CeNb_{100} .

O óxido puro de nióbio (CeNb_{100}) apresentou características estruturais diferentes das mostradas nas figuras anteriores para os demais óxidos, com as partículas aparentando possuir formas pouco definidas.

Como discutido anteriormente, o tamanho das partículas e sua forma estrutural são bastante dependentes das condições da síntese e também da temperatura do tratamento térmico. Óxidos submetidos a aumento de temperatura podem sofrer um aglomeramento de partículas. Estudos realizados por MICHALKIEWICZ *et al.* (2008) mostraram que, com o aumento da temperatura do tratamento térmico, as formas de nióbio T, M e H, que são dependentes da temperatura e método de síntese, sofreram acréscimo no tamanho de partícula.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com a inserção de átomos de nióbio na estrutura cristalina de cério, houve uma contração da mesma, provocada, provavelmente, devido ao raio iônico menor dos átomos de nióbio em relação aos de cério. Com isso, obtiveram-se soluções sólidas para as concentrações de nióbio inseridas pelo método de Pechini de até 50%. Com a formação de duas fases segregadas para o óxido misto $CeNb_{75}$, pode-se dizer que a quantidade máxima de nióbio que pode-se inserir na estrutura cristalina do óxido de cério está compreendida entre 50 a 75%.

A adição de nióbio resultou em mudanças significativas nas propriedades estruturais do CeO_2 , sendo as principais:

- Diminuição do tamanho de cristalito;
- Contração da célula unitária do CeO_2 ;
- Aumento da concentração de vacâncias de oxigênio.

A inserção de nióbio na estrutura cristalina do óxido de cério também provocou mudanças estruturais em razão de o nióbio não se ajustar perfeitamente na estrutura, diminuindo a energia de ligação de oxigênio e provocando o consequente aumento do número de vacâncias. O aumento da concentração de vacâncias de oxigênio na estrutura do CeO_2 deve, em teoria, melhorar as propriedades catalíticas em reações do tipo redox (como a reação de redução catalítica seletiva de NO por CO), o que poderá ser avaliado em trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

BOND, G. C. *Heterogeneous Catalysis: Principles and applications*, 2 ed. New York: Clarendon Press-Oxford, 1987.

BRACKMANN, R. **Nanopartículas De Ouro Suportadas Em Óxidos Mistos De Cério E Ferro Para a Redução De No Por Co.** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, 2016.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L. de; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à engenharia ambiental.** 2^a. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

CALLISTER, JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CHAFIK, T.; KAMEOKA, S.; UKISU, Y.; MIYADERA, T. *In situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy study of surface species involved in NO_x reduction by ethanol over alumina-supported silver catalyst.* *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 136, n. 2, p. 203–211, 1998.

COUSIN, P.; ROSS, R. A. *Preparation of mixed oxides: a review.* *Materials Science and Engineering A*, v. 130, n. 1, p. 119–125, 1990.

GANDHI, H. S.; GRAHAM, G. W.; MCCABE, R. W. *Automotive exhaust catalysis.* *Journal of Catalysis*, v. 216, n. 1–2, p. 433–442, 2003.

HAMADA, H.; HANEDA, M. *A review of selective catalytic reduction of nitrogen oxides with hydrogen and carbon monoxide.* *Applied Catalysis A: General*, v. 421–422, p. 1–13, 2012.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais.** 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. *Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior*. *Catalysis Today*, v. 8, n. 1, p. 27–36, 1990.

KOLODIAZHNYI, T.; SAKURAI, H.; BELIK, A.A.; GORNOSTAEVA, O. V. *Unusual lattice evolution and magnetochemistry of Nb doped CeO₂*. *Acta Materialia*, v. 113, p. 116–123, 2016.

LEINDECKER, G. C. **Síntese por Electrospinning de fibras de Nb₂O₅ e caracterização microestrutural e de propriedades ópticas**. 2013.

MARTINS, T. S., HEVER, T. L. R., FREIRE, R. S., 2007, “**Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais**”, *Química Nova*, v. 30, n. 8, pp. 2001-2006.

MELO, R. S.; NETO, I S. DOS S.; PINHEIRO, R DE S.; MOURA K. R. M., SILVA, F. C.; MACIEL A. P. **Obtenção De Catalisadores Heterogêneos De Nióbio Modificado Para Conversão De Sebo Bovino Em Biodiesel**. 2012

MICHALKIEWICZ, B.; SERNSCEK-NAZZAL, J.; TABERO, P.; GRZMIL, B.; NARKIEWICZ, U. *Selective methane oxidation to formaldehyde using polymorphic T-, M-, and H-forms of niobium(V) oxide as catalysts*. *Chemical Papers*, v. 62, n. 1, p. 106–113, 2008.

MOORE, K. L. *Preparation and Characterisation of Mixed CeO₂-Nb₂O₅-Bi₂O₃ Nanoparticles*. *University of Cambridge*. n. February, 2015.

NAIK, I. K.; TIEN, T. Y. *Nb-doped CeO₂*. v. 471, p. 562–566, 1975.

NASCIMENTO, S. F. DO. **Novo processo de síntese de nanopartículas de óxidos mistos Nb₂O₅ – Al₂O₃**. p. 153, 2005.

PUTVINSKIS, R. **ESTUDO DO COMPOSTO SUPERCONDUTOR Hg, Re-1223 POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X, COM A APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD**. 2008.

QUINELATO, A. L.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; BERNARDI, M. I. B.; VARELA, J. A. *Synthesis and sintering of ZrO₂-CeO₂ powder by use of polymeric precursor based on Pechini process. Journal of Materials Science*, v. 36, n. 15, p. 3825–3830, 2001.

ROY, S.; HEGDE, M. S.; MADRAS, G. *Catalysis for NO_x abatement. Applied Energy*, v. 86, n. 11, p. 2283–2297, 2009.

RÓZ, A. L. DA.; LEITE, F. DE L.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA JR, O. N. DE. **Nanociência & Nanotecnologia: Princípios e Aplicações (Nanoestruturas)**. 1 ed. ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

SCHÄFER, H.; GRUEHN, R.; SCHULTE, F. *The Modifications of Niobium Pentoxide. Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 5, n. 1, p. 40–52, 1966.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6. ed. São Paulo: Pearson-Longman, 2008.

STOŠIĆ, D.; BENNICI, S.; RAKIC, V.; AUROUX, A. *CeO₂-Nb₂O₅ mixed oxide catalysts: Preparation, characterization and catalytic activity in fructose dehydration reaction. Catalysis Today*, v. 192, n. 1, p. 160–168, 2012.

STOŠIĆ, D.; BENNICI, S.; PAVLOVIC, V.; RAKIC, V.; AUROUX, A. *Tuning the acidity of niobia: Characterization and catalytic activity of Nb₂O₅-MeO₂ (Me = Ti, Zr, Ce) mesoporous mixed oxides. Materials Chemistry and Physics*, v. 146, n. 3, p. 337–345, 2014.

TANABE, K. *Application of niobium oxides as catalysts. Catalysis Today*, v. 8, n. 1, p. 1–11, 1990.

VUONG, T. H.; RADNIK, J.; SCHNEIDER, M.; ATIA, H.; ARMBRUSTER, U.; BRÜCKNER, A. *Effect of support synthesis methods on structure and performance of VO_x/CeO₂ catalysts in low-temperature NH₃-SCR of NO. Catalysis Communications*, v. 84, p. 171–174, 2016.

WACHS, I. E.; BRIAND, L. E.; JEHNG, J.; BURCHAM, L.; GAO, X. *Molecular structure and reactivity of the group V metal oxides*. *Catalysis Today*, v. 57, p. 323–330, 2000.

WISNIAK, J. *Charles Hatchett: The discoverer of niobium*. *Educacion Quimica*, v. 26, n. 4, p. 346–355, 2015.

ZHANG, H.; ZOU, Y.; PENG, Y. *Influence of sulfation on CeO₂-ZrO₂ catalysts for NO reduction with NH₃*. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 38, n. 1, p. 160–167, 2017.

ZHANG, L.; LI, L.; CAO, Y.; YAO, X.; GE, C.; GAO, F.; DENG, Y.; TANG, C.; DONG, L. *Getting insight into the influence of SO₂ on TiO₂/CeO₂ for the selective catalytic reduction of NO by NH₃*. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 165, n. x, p. 589–598, 2015.