

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Investigação da estabilidade térmica e das propriedades elétricas
do TiO_2 em função da dopagem com $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$

Ana Carolina Paiva Carmo

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, fevereiro de 2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

ANA CAROLINA PAIVA CARMO

***INVESTIGAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E DAS
PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO TiO_2 EM FUNÇÃO DA DOPAGEM
COM $Ce(SO_4)_2$.***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Gorette Cavalcante

Co-orientador: Prof. Dr. Robson Fernandes de Farias.

Natal, Fevereiro de 2008.

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial
Especializada do Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Carmo, Ana Carolina Paiva.

Investigação da estabilidade térmica e das propriedades elétricas do TiO_2 em função da dopagem com $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ / Ana Carolina Paiva Carmo. – Natal, 2008.
80 f. : il.

Orientador: Profa. Dra. Maria Gorette Cavalcante.

Co-orientador: Prof. Dr. Robson Fernandes de Farias.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Titânio – Dissertação. 2. Óxido de cério – Dissertação. 3. Impedância – Dissertação. 4. TG/DTA – Dissertação. 5. DRX – Dissertação. I. Cavalcante, Maria Gorette. II. Farias, Robson Fernandes de. III. Título.

RN/UF/BSE-CCET

CDU: 54

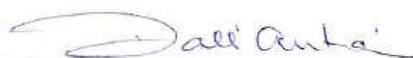
ANA CAROLINA PAIVA CARMO

***INVESTIGAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E DAS PROPRIEDADES
ELÉTRICAS DO TiO₂ EM FUNÇÃO DA DOPAGEM COM Ce(SO₄)₂.***

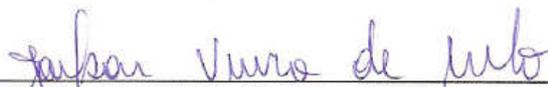
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração em Química.

Aprovada em: 29/02/2008

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia – UEL



Prof. Dr. Jailson Vieira de Melo – UFRN



Profa. Dra. Maria Gorette Cavalcante – UFRN (orientadora)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho...

Aos meus pais, pelo apoio, compreensão, incentivo e amor incondicional em todos os momentos de minha vida.

Ao meu noivo, pelo carinho, paciência e apoio, que me incentivou durante todo o tempo do meu mestrado, e continua me incentivando em todos os momentos de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar e sobre todas as coisas, agradeço a Deus.

Aos meus pais, Maria Inês Paiva Carmo e Luís Antônio Paiva Carmo, por todo apoio e carinho.

Ao meu noivo, Antonio Marcos, por todo amor, carinho e paciência durante todo o período de realização desse trabalho.

À minha orientadora, Profa. Dra. Maria Gorette Cavalcante, pela confiança, respeito, aconselhando-me e orientando-me nas horas mais necessárias.

À Profa. Dra. Fátima Vitória, pela orientação nas discussões das análises térmicas.

Aos professores: Jaílson e Djlama pelos conselhos na qualificação.

A todos os colegas da base de pesquisa eletroquímica e corrosão pelo carinho e convívio agradável.

A Sra. Josélia, funcionária da Biblioteca Setorial do Departamento de Química, pelo auxílio nas pesquisas bibliográficas.

À Márcia, Roseane e Danielle pela colaboração e carinho.

À Emanuella, Rosi, Raquel e Jeanne por todo carinho e amizade.

A CNPq pelo apoio financeiro.

Agradeço a todos os professores do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, não apenas pela minha formação acadêmica, mas pela confiança e apoio.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

"Nossa maior fraqueza é a desistência. O caminho mais certo para o sucesso é sempre tentar apenas uma vez mais."

Thomas A. Edson

"Muitas das coisas mais importantes do mundo foram conseguidas por pessoas que continuaram tentando quando parecia não haver mais nenhuma esperança de sucesso."

Dale Carnegie

RESUMO

Os óxidos metálicos têm sido muito estudados devido suas diversas aplicações como materiais semicondutores em células solares, catalisadores, células combustíveis e resistores. O Dióxido de Titânio possui uma alta condutividade elétrica devido às suas vacâncias de oxigênio. Amostras de TiO_2 puro, obtidas pelo método sol-gel e dopadas com soluções de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foram analisadas através de difratometria de raios-X, análise térmica e espectroscopia de impedância. Através dos difratogramas de raios-X observou-se a transição completa das fases anatásio-rutilo, para a amostra do TiO_2 puro a partir de 700°C . Entretanto, para as amostras dopadas, essa transição só é completa a partir de 900°C , aparecendo picos correspondentes ao óxido de cério. Através da análise térmica se observou uma perda de massa, para o TiO_2 puro e dopado com a menor concentração de cério, correspondente à desidratação e a água quimissorvida. Para as amostras dopadas em uma maior concentração, foram observados dois estágios de perda de massa, devido a decomposição do dopante em intermediários e SO_3 . Essas amostras apresentaram mais duas perdas de massa devido a formação do CeO_2 e SO_3 . A partir da espectroscopia de impedância analisou-se as propriedades elétricas das amostras em função da temperatura de calcinação e em função da concentração do dopante. Também foi observado que o cério, por ter a capacidade de substituir o titânio na sua estrutura cristalina, modifica suas propriedades elétricas e tem o poder de estabilizá-lo termicamente em certas temperaturas.

Palavras-Chaves: Titânio, Óxido de cério, Impedância, TG/DTA, DRX.

ABSTRACT

The metallic oxides have been studied due to different applications as materials semiconductor in solar cells, catalysts, fuel cells and, resistors. Titanium dioxide (TiO_2) has a high electric conductivity due to oxygen vacancies. The $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ doped samples TiO_2 and TiO_2 pure was obtained sol-gel process, and characterized by X-ray diffractometry, thermal analysis, and impedance spectroscopy. The X-ray diffraction patterns for TiO_2 pure samples shows at 700°C anatase phase is absent, and only the diffraction peaks of rutile phase are observed. However, the cerium doped samples only at 900°C rutile in the phase present with peaks of cerium dioxide (CeO_2). The thermal analysis of the TiO_2 pure and small concentration cerium doped samples show two steps weight loss corresponding to water of hydration and chemisorbed. To larger concentration cerium doped samples were observed two steps weight loss in the transformation of the doped cerium possible intermediate species and SO_3 . Finally, two steps weight loss the end products CeO_2 and SO_3 are formed. Analyse electric properties at different temperatures and concentration cerium doped samples have been investigated by impedance spectroscopy. It was observed that titanium, can be substituted by cerium, changing its electric properties, and increased thermal stability of TiO_2 anatase structure.

Keywords: *Titanium, cerium oxide, impedance, TG/DTA, DRX*

LISTA DE TABELAS

Tabela	Título	Página
1 -	Dados referentes ao difratograma de Raios-X das amostras a Temperatura Ambiente, picos correspondentes à fase anatásio do TiO ₂	49
2 -	Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância (Diagrama Nyquist) para as amostras na temperatura ambiente	60
3 -	Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância (Diagrama Nyquist) para as amostras na temperatura de calcinação de 300°C	61
4 -	Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância (Diagrama Nyquist) para as amostras na temperatura de calcinação de 500°C ..	63
5 -	Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância (Diagrama Nyquist) para as amostras na temperatura de calcinação de 700°C ...	65
6 -	Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância (Diagrama Nyquist) para as amostras na temperatura de calcinação de 900°C ...	68
7 -	Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância (Diagrama Nyquist) para as amostras na temperatura de calcinação de 1100°C	70
8 -	Condutividade em função das temperaturas	71
9 -	Resistências de Polarização em função das temperaturas	71

LISTA DE FIGURAS

Figura	Título	Página
1 -	Estruturas Cristlinas do TiO ₂ : Rutilo (A), Anatásio (B) e Bruquita (C)	19
2 -	Estrutura cristalina do rutilo	19
3 -	Estrutura cristalina do anatásio	20
4 -	Estrutura Cristalina da bruquita	20
5 -	Esquema da transição sol-gel: formação de gel particulado	21
6 -	Estrutura cúbica, tipo fluorita, do CeO ₂	26
7 -	Difratograma de Raios-X para as amostras do TiO ₂ puro calcinado a diferentes temperaturas	27
8 -	Difratogramas de Raios-X para o TiO ₂ puro, calcinado em diferentes temperaturas	27
9 -	Difratograma de Raios-X para o CeO ₂ calcinado em diferentes temperaturas	28
10 -	Curva de TG e DSC para o Ce(SO ₄) ₂ . 4H ₂ O , fluxo de N ₂ e taxa de aquecimento: 5°min ⁻¹	29
11 -	Difratograma de Raios-X do TiO ₂ e Ce – TiO ₂	30
12 -	Difratogramas de Raios-X da mistura de óxidos CeO ₂ – TiO ₂ , com suas razões moleculares indicadas	31
13 -	Curvas de TG de diferentes pós de TiO ₂	32
14 -	Curvas de DTA de diferentes pós de TiO ₂	32
15 -	Diagrama de Impedância para as amostras de TiO ₂ puro (amostra 1°) na temperatura de 400°C	33
16 -	Diagrama de Impedância para as amostras de TiO ₂ -CeO ₂ (amostras 2°, 3° e 4°, variando a razão TiO ₂ -CeO ₂), na temperatura de 400°C	33
17 -	Representação dos íons Ti ⁴⁺ com a espécie dopante Ce ⁴⁺ na estrutura do anatásio	34

18 -	(a) Célula analítica típica de três eletrodos para uso em EIS: (1) eletrodo auxiliar, (2) eletrodo de referência e (3) eletrodo de trabalho; (b) diagrama esquemático de um circuito Randles superimposto à interface eletrodo/eletrólito; (c) diagrama de impedância (diagrama de Nyquist) referente ao circuito equivalente apresentado na figura; (d) diagrama de Bode correspondente ao diagrama de Nyquist apresentado	36
19 -	Desenho detalhado de um equipamento de Termogravimetria	39
20 -	Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DTA	40
21 -	Potenciostato	45
22 -	Eletrodo	45
23 -	Difratograma de raios-X para as amostras: TiO ₂ puro e TiO ₂ -Ce em temperatura ambiente	48
24 -	Difratograma de raios-X das amostras: pura e dopadas, na temperatura de 300°C	49
25 -	Difratograma de Raios-X das amostras na temperatura de 500°C	50
26 -	Difratograma de raios-X das amostras na temperatura de 700°C	51
27 -	Difratograma de raios-X para as amostras dopadas em 900°C	52
28 -	Difratograma de raios-X para as amostras na temperatura de 1100°C	52
29 -	Curva de TG e DTA para a amostra de TiO ₂ puro (C ₀) em N ₂ a 10°C/min	53
30 -	Curva de TG para as amostras de TiO ₂ puro (C ₀) e dopadas (C ₁ , C ₂ e C ₃) em N ₂ a 10°C/min	54
31 -	Curva de DTA para as amostras de TiO ₂ puro, C ₀ e dopadas, C ₁ , C ₂ e C ₃ em N ₂ a 10°C/min	57
32 -	Diagrama de Nyquist para as amostras não calcinadas.....	59
33 -	Diagrama de Nyquist na temperatura de calcinação de 300°C.....	61
34 -	Diagrama de Nyquist na temperatura de calcinação de 500°C.....	63
35 -	Diagrama de Nyquist na temperatura de calcinação de 700° C.....	65
36 -	Diagrama de Nyquist na temperatura de calcinação de 900° C	67
37 -	Diagrama de Nyquist na temperatura de calcinação de 1100° C	69

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CVD - deposição química a vapor

CCOS - células a combustível de óxidos sólidos

TG – Termogravimetria

DTA - Análise Térmica Diferencial

R_{ct} - resistência à transferência de carga

C_d ou C_{ct} - capacitância da dupla camada elétrica

R_{Ω} - resistência ôhmica ou da solução.

ω - frequência angular

Z' – componente real da impedância

Z'' – componente imaginária da impedância

θ - ângulo de Bragg

λ - comprimento de onda

σ – condutividade

$\nu_{m\acute{a}x}$ – frequência no máximo do semicírculo

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos	15
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	18
2.1 – Óxidos Metálicos	18
2.1.1 – Titânio	18
2.1.1.1 - Processo sol-gel	21
2.1.1.2 – Aplicações do TiO ₂	22
2.1.2 – O Cério e seus óxidos	24
2.2 – Difratomia de Raios-X	26
2.2.1 – TiO ₂ em várias temperaturas de calcinação	26
2.2.2 - CeO ₂ calcinado em várias temperaturas	28
2.3 - Desidratação do Ce(SO ₄) ₂ · 4H ₂ O	28
2.4 – Óxidos Mistos de TiO ₂ –CeO ₂	29
2.4.1 – Raios-X	30
2.4.2 - TG e DTA do TiO ₂ e do TiO ₂ -Ce	31
2.4.3 – Estudo da condutividade do TiO ₂ -CeO ₂	33
2.4.4 – A Estrutura do TiO ₂ -CeO ₂	34
2.5 - Técnicas Utilizadas	35
2.5.1 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	35
2.5.2 - Difração de raios-X	38
2.5.2.1 – Lei de Bragg	38
2.5.3 – Análise Termogravimétrica	39
2.5.3.1 – Termogravimetria (TG)	39
2.5.3.2 – Análise Térmica Diferencial (DTA)	40

Capítulo 3 – Materiais e Métodos	42
- 3.1 - Materiais Analisados	42
- 3.2 – Metodologia	42
3.2.1 - Obtenção do TiO ₂ Puro	42
3.2.2 - Obtenção do TiO ₂ dopado com Ce(SO ₄) ₂	43
3.3 - Caracterização das Amostras	44
3.3.1 - Raios-X	44
3.3.2 - Espectroscopia de Impedância	44
3.3.3 – Análise Térmica	46
Capítulo 4 – Resultados e Discussão	48
4.1. - Análise por Difração de Raios-X	48
4.2 – Análise Térmica	53
4.3 – Análise por Espectroscopia de Impedância	58
4.3.1 – Diagramas de Nyquist a diferentes Temperaturas	58
Capítulo 5 – Conclusões	73
Capítulo 6 – Sugestões para Trabalhos Futuros	76
Referências	77

CAPÍTULO 1

Introdução e Objetivo

CAPÍTULO 1

Introdução e Objetivo

O Dióxido de Titânio, TiO_2 , pode existir em três formas cristalográficas distintas: anatásio, bruquita e rutilo. As fases anatásio e rutilo ocorrem naturalmente, mas podem ser sintetizadas sem dificuldade no laboratório. Sendo muito conhecido por sua excelente resistência à corrosão e por sua grande resistência mecânica, o TiO_2 tem diversas aplicações, como: célula combustível, sensores de gás, célula solar, entre outras. Suas propriedades elétricas são consequência de sua condição de doador de elétrons [48].

As propriedades funcionais do TiO_2 são influenciadas por diversos fatores, como cristalinidade, preparo, entre outras. Um dos métodos mais utilizados para o preparo do TiO_2 é o método sol-gel [1], através do qual se pode obter cerâmicas com maior pureza e homogeneidade, quando comparados com outros processos químicos convencionais.

O CeO_2 possui uma estrutura cúbica de face centrada com o íon metálico cercado por oito ânions O^{2-} . Quando está na presença de um metal de transição, por ser um cristal pequeno, favorece a formação de espécies de oxigênio altamente redutíveis. O Cério tem a propriedade de substituir o Titânio na estrutura cristalina do anatásio, logo a adição de um dopante de Cério à estrutura cristalina do TiO_2 é capaz de provocar mudanças nas suas propriedades elétricas, e mudar sua estabilidade térmica [36].

A difratometria de raios-X é um método que fornece um meio prático e conveniente para identificação qualitativa dos compostos cristalinos. Através de estudos de difratometria de raios-X é possível estudar a transição de fase anatásio-rutilo, já que a fase anatásio apresenta picos bem característicos localizados em regiões diferentes dos picos correspondentes à fase rutilo [2].

Esse trabalho teve por objetivo realizar um estudo das propriedades elétricas e a estabilidade térmica de uma série de pós de titânia pura e dopadas com Cério, sintetizadas pelo processo sol-gel, calcinadas nas temperaturas: 300, 500, 700, 900 e 1100°C. Para isso, utilizou-se as técnicas : Espectroscopia de Impedância, Difratometria de raios-X e Análise térmica.

As propriedades elétricas do TiO_2 foram estudadas através de espectroscopia de Impedância. A partir dos diagramas de Nyquist obteve-se: condutividade, resistências ôhmica e de polarização, além da capacitância da dupla camada. Nesse estudo observou-se que essas propriedades elétricas, obtidas pelo diagrama de Nyquist, sofreram modificações em função da concentração do dopante adicionado e em função da temperatura de calcinação. A análise térmica (TG e DTA) foi utilizada para caracterizar as amostras de TiO_2 puro e dopadas com Cério, obtendo dados como a perda de massa.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2.1 – Óxidos Metálicos

Os óxidos metálicos, como o TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 têm sido muito usados em diversas aplicações, como materiais semicondutores em células solares, catalisadores, células combustíveis e resistores. Suas propriedades funcionais são influenciadas por diversos fatores como a cristalinidade, preparo, entre outras [1].

2.1.1 – Titânio

O Titânio é um metal de transição leve, de coloração branca metálica, lustroso e resistente à corrosão. É muito utilizado em ligas leves, na indústria aeronáutica, seu óxido é bastante utilizado como pigmentos brancos. Este metal é muito conhecido por sua resistência à corrosão e por sua resistência mecânica [2,3].

Possui baixa condutividade térmica e alta condutividade elétrica. O ponto de fusão relativamente alto faz com que o mesmo seja útil como um material refratário. Esse metal forma uma camada passiva de óxido quando exposto ao ar, mas quando está em um ambiente livre de oxigênio ele é dúctil [2,3].

A maior parte do titânio é consumida na forma de dióxido de titânio (TiO_2). Tintas feitas com dióxido de titânio são excelentes refletores de radiação infravermelha sendo assim muito utilizadas em equipamentos da área de astronomia [1,2].

O TiO_2 existe em três formas cristalográficas, figura 1: rutilo, anatásio e bruquita. Comercialmente, o pó de titânia possui uma mistura de anatásio e rutilo, no entanto, alguns também contêm bruquita. As fases anatásio e rutilo ocorrem naturalmente, podendo ser também sintetizadas em laboratório. A fase anatásio é formada até 300°C , enquanto a fase rutilo é formada em altas temperaturas ($> 800^\circ\text{C}$). Entretanto, a fase bruquita ocorre naturalmente entre as fases anatásio e rutilo, sendo muito difícil sintetizá-la. A transição de fase, anatásio para rutilo, ocorre normalmente no intervalo de 500 a 800°C , dependendo das condições de preparo [2,3].

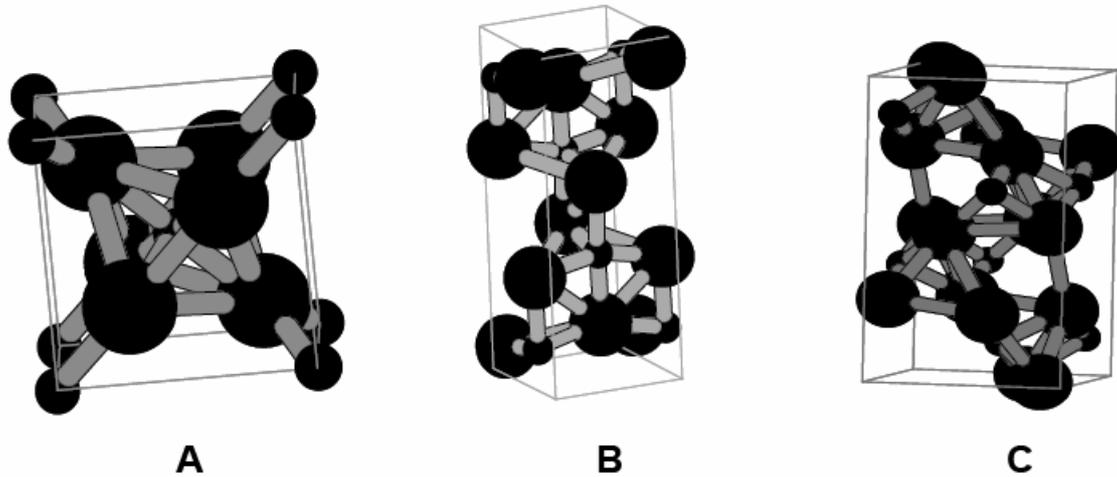


Figura 1 – Estruturas Cristalinas do TiO₂: Rutilo (A), Anatásio (B) e Bruquita (C) [4].

Na fase rutilo, os átomos de oxigênio formam um octaedro distorcido, figura 2, uma vez que cada átomo de titânio possui dois átomos de oxigênio a 2,01 Å e outros quatro a 1,92 Å [5].

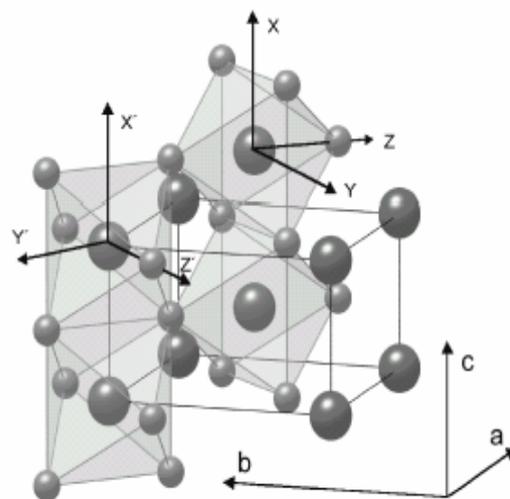


Figura 2 - Estrutura cristalina do rutilo [5].

A estrutura cristalina da fase anatásio é tetragonal, figura 3, onde um átomo de titânio é coordenado a seis átomos de oxigênio, e por sua vez, cada átomo de oxigênio está coordenado a três de titânio. Porém, como duas ligações Ti-O são um pouco maior que as

outras quatro, e como possui alguns ângulos de ligação O-Ti-O desviando-se de 90° , forma um octaedro TiO_6 distorcido, com dois tipos diferentes de ligações Ti-O, respectivamente, 1,937 e 1,965 Å [6].

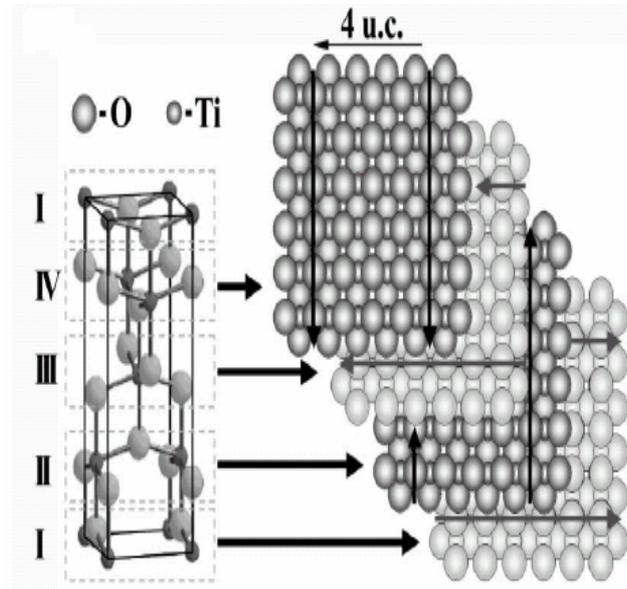


Figura 3 - Estrutura cristalina do anatásio [7].

A fase bruquita, figura 4, possui uma estrutura ortorrômbica, com as distâncias interatômicas e ângulos de ligação semelhantes à fase anatásio, é formada por agrupamentos de octaedros TiO_6 distorcidos que compartilham três faces [6].

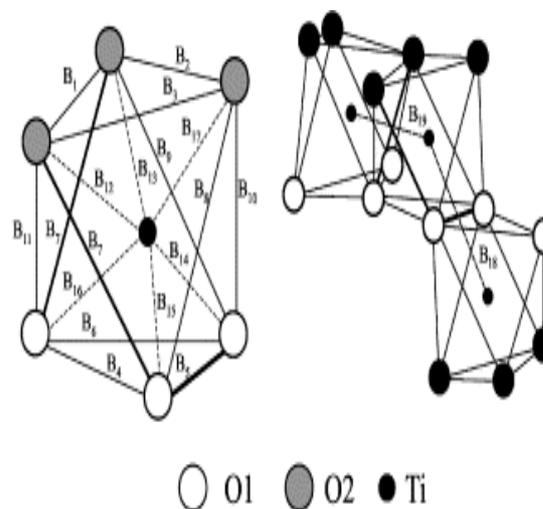


Figura 4 - Estrutura Cristalina da bruquita [8].

O dióxido de titânio é preparado através de precursores inorgânicos, principalmente pela hidrólise térmica de compostos de titânio (IV) em soluções. Atualmente vários métodos são utilizados na síntese do TiO_2 : precipitação homogênea [9], método solvotérmico [10,11], sol-gel [12], métodos de microemulsão [13], síntese por combustão [14], sínteses eletroquímicas [15] e deposição química a vapor (CVD) [16]. Desses métodos o que mais se destaca é o método sol-gel, por sua grande versatilidade e utilização.

2.1.1.1 - Processo sol-gel

O método sol-gel, conhecido pelos químicos há mais de um século, começou a ser utilizado em escala industrial em 1939 com os trabalhos da Schott Glass e Klistler sobre a deposição de camadas delgadas de óxidos sobre superfícies de vidros. A partir da década de 1980, houve um grande desenvolvimento no método sol-gel quando um grupo de pesquisadores preparou materiais compósitos constituídos por géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos e copolímeros, formados por ligações químicas primárias entre cadeias poliméricas orgânicas e inorgânicas [12,17].

A palavra sol é empregada para definir uma dispersão estável de partículas coloidais (de 1 a 100 nm) em um fluido, enquanto que o gel é o resultado estrutural rígido dessas partículas coloidais (gel coloidal). Assim, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias, figura 5, que ocorre com a alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão [17].

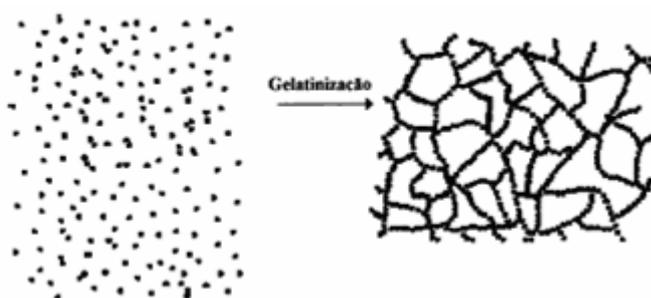


Figura 5 - Esquema da transição sol-gel: formação de gel particulado [17].

O método sol-gel consiste de uma rota sintética à baixa temperatura em que, se utilizando um precursor químico, pode-se obter cerâmicas e vidros com melhor pureza e homogeneidade comparando-se com os processos químicos convencionais, nos quais

utilizam-se altas temperaturas. Este método tem possibilitado a produção de materiais de grande interesse, principalmente pela possibilidade de variação nas suas composições. O método tem sido aplicado na preparação diversificada de fibras, monocamadas, membranas porosas e compósitos. As vantagens mais atrativas do processo sol-gel são, portanto, a produção de materiais de composições diferentes (nem sempre possível pelos métodos convencionais) e baixa temperatura de trabalho [17].

Esses atrativos possibilitam, portanto, a síntese de compostos que, por métodos convencionais, seriam difíceis ou impossíveis de serem obtidos. Exemplos são as reações de obtenção dos híbridos orgânico-inorgânicos, em que a instabilidade térmica dos compostos orgânicos dificulta o uso destes como reagentes em sínteses convencionais [17].

As características físicas e químicas dos materiais obtidos pelo método sol-gel, como tamanho de partícula, área superficial e propriedades mecânicas, podem ser bem variadas dependendo da temperatura de trabalho, condições de operação e do próprio precursor utilizado. Porém, de um modo geral, pode-se dizer que a rota sol-gel possibilita a obtenção de materiais muito particulados, com área superficial elevada e propriedades mecânicas superiores quando comparada com outras rotas sintéticas [18].

Essa tendência tem estimulado a obtenção de materiais inorgânicos pelo método sol-gel. Óxidos sintetizados por esse método, tais como o TiO_2 , possuem maior seletividade e atividade em processos catalíticos, do que quando sintetizados por outros métodos [19].

Uma das dificuldades envolvidas no procedimento sol-gel é que a hidrólise do precursor é muito sensível à água. Mesmo agitando-se vigorosamente, a taxa de hidrólise é tão alta que as partículas do material precipitam assim que a água é adicionada. Isso nem sempre é interessante, especialmente quando se busca um maior controle sobre as etapas das reações envolvidas durante a síntese. Uma taxa de hidrólise mais baixa propicia a obtenção de materiais mais particulados e de maior área superficial com grande interesse em processos catalíticos [18-20].

2.1.1.2 – Aplicações do TiO_2

Um crescente interesse na utilização das células solares como uma fonte alternativa de energia surgiu com a crise do petróleo, na década de 70. Começaram, então, a estudar células

fotoeletróquímicas constituídas de um filme monocamada de um semicondutor do tipo-n, como o TiO_2 . Como o aproveitamento do espectro solar para estes sistemas se restringia à faixa de radiação ultravioleta devido à alta energia destes semicondutores (3,2 eV no caso do TiO_2) a eficiência obtida era muito baixa. Além do que, a possibilidade de recombinação dos pares elétron-buraco formados no semicondutor após a absorção de fótons contribuía para diminuir ainda mais a eficiência de tais dispositivos [21,22].

Um método utilizado para melhorar o desempenho desses dispositivos consistiu na sensibilização do semicondutor por um corante absorvedor de luz que, além de aumentar a quantidade de radiação solar absorvida, diminuía a recombinação dos pares elétron-buraco.

Essas células, também conhecidas pela sigla DSC ("dye-sensitized solar cell"), utilizam um corante para absorver a luz do Sol. Esse corante absorve os fótons e gera um fluxo de elétrons que são levados a um coletor de óxido de titânio. Comparadas com as células solares convencionais de silício, as células solares fotoeletróquímicas são mais fáceis de se fabricar e, portanto, mais baratas.

Este novo tipo de célula solar pode ser fabricado de duas formas. A primeira utiliza um substrato de vidro e tem como objetivo a substituição das células fotovoltaicas tradicionais de silício. A outra utiliza um substrato flexível e tem como foco novas aplicações em produtos portáteis, como chapéus e sombrinhas ou ainda em barracas de camping, cortinas e automóveis.

Como o tratamento térmico dessas células é feito a cerca de 500°C , de forma a garantir um volume suficiente de conversão fóton-elétron, o vidro tem sido utilizado como substrato para os eletrodos. Entretanto, o uso de um substrato de filme de resina tem sido largamente estudado por oferecer vantagens em termos de peso, flexibilidade e portabilidade. O problema é que um substrato de resina permite o tratamento térmico das partículas de titânio a apenas 150°C , o que não garante uma adequada taxa de conversão fóton-elétron [21,23].

O TiO_2 também pode ser utilizado em células combustível. As células a combustível de óxidos sólidos (CCOS) são os dispositivos conhecidos mais eficientes para a conversão eletroquímica de um combustível em energia elétrica. O funcionamento destes dispositivos baseia-se nos princípios eletroquímicos das células a combustível, onde a energia química de

um combustível é convertida diretamente em energia elétrica, sem os limites impostos pelo ciclo de Carnot às máquinas térmicas [21].

Um grande esforço da pesquisa científica sobre a CCOS envolve a otimização dos materiais componentes mais usados e, também, o desenvolvimento de materiais alternativos. Entre estas pesquisas podem ser destacadas a busca por novos eletrólitos cerâmicos, com alta condutividade iônica e estabilidade térmica [2, 4].

2.1.2 – O Cério e seus óxidos

Os elementos das terras raras constituem um grupo cujo nome mostra ser inadequado uma vez que o cério, o mais abundante, apresenta uma concentração na crosta terrestre superior à do cobre. As terras raras ocupam uma posição particular na tabela periódica, apresentando uma estrutura idêntica das camadas eletrônicas 5d e 6s.

Suas diferenças estão relacionadas com o progressivo preenchimento do subnível eletrônico 4f. Na Natureza as terras raras estão amplamente espalhadas, mas concentrações economicamente viáveis são pouco frequentes. O Brasil possui uma das dez maiores reservas mundial conhecidas de óxidos de terras raras [24].

A utilização das terras raras na indústria é muito ampla, abrangendo áreas como: metalurgia, vidros, cerâmicas, eletrônica, iluminação, nuclear, química, médica, odontológica e farmacêutica [25, 26]. Como exemplos das várias aplicações destacam-se: na metalurgia, as superligas; na tecnologia de vidros, em polimento, coloração, lentes ópticas e vidros de alta pureza para fibras ópticas; em cerâmicas, são utilizadas em capacitores cerâmicos de multicamadas, como pigmentos, nas cerâmicas avançadas e supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica [26,27].

Na eletrônica e em iluminação, podem ser citados os ímãs permanentes, os sensores de zircônia estabilizada com ítria, o recobrimento fluorescente de televisores em cores, lâmpadas fluorescentes e lasers [26,27]. Na química, muito importante são os catalisadores de craqueamento, automotivos e de polimerização, agente redutor, na produção de titânio, na espectroscopia, entre outros. Na área biomédica sua utilização está fundamentada em novas tecnologias como o suturamento com laser de neodímio, a bio-rotulação com térbio e európio e outras. Cerâmicas transparentes à base de óxido de berílio (BeO) dopadas com íons de terras

raras, mais especificamente com Eu^{3+} e Tb^{3+} foram obtidas recentemente [28]. A elevada afinidade das terras raras por oxigênio conduz à formação dos óxidos correspondentes, introduzindo novas propriedades à cerâmica através da formação de vacâncias, e melhorando o rendimento quântico da luminescência do BeO . Outro exemplo de emprego de terras raras em cerâmicas é na dopagem da alumina com óxido de cério e lantânio. Este tipo de material cerâmico vem sendo muito aplicado como catalisador, quando dopado também com metais nobres como Pt, Pd e Rh [28].

A utilização das terras raras está muito concentrada ainda na metalurgia, em vidros e na catálise. Um dos maiores problemas enfrentados pela indústria é o alto custo relacionado com o grau de pureza necessário para a elaboração do produto final [28].

No Brasil, a produção industrial em larga escala baseia-se principalmente na exploração mineral da monazita, encontrada nas areias monazíticas do litoral. Toda produção brasileira é proveniente da monazita industrializada na INB (Indústrias Nucleares Brasileiras). No entanto, a produção ainda restringe-se à separação das terras raras totais na forma de cloretos mistos.

O método mais comum de preparação da céria é pela decomposição térmica de um sal precursor, que pode estar na forma de carbonato, hidróxido ou óxido hidratado e que, geralmente, é obtido por métodos como sol-gel ou precipitação [24,26]. Mais recentemente, outros métodos de síntese de pós têm sido utilizadas na preparação do dióxido de cério, tais como: decomposição ultrassônica, combustão, método dos precursores poliméricos e condensação de gás inerte. Estes métodos demonstraram ser eficientes na síntese da céria com partículas de diâmetro nanométrico. Entretanto, para fins de síntese em escala superior à laboratorial, o método da precipitação continua sendo o mais utilizado por sua conveniente razão custo/benefício, boa reprodutibilidade, alto rendimento e por permitir a obtenção de quantidades em grande escala [24,26].

O CeO_2 possui estrutura cúbica do tipo fluorita, figura 6, cuja estrutura cúbica de face centrada com o íon metálico cercado por oito ânions O^{2-} [29-32]. Apresenta deficiência de oxigênio, o que torna sua condutividade iônica elevada, alta estabilidade e baixa reatividade em temperaturas elevadas. Possui um alto índice de refração, além de grande capacidade de absorver radiação ultravioleta. Entretanto, suas propriedades ópticas são fortemente dependentes do método de preparação utilizado.

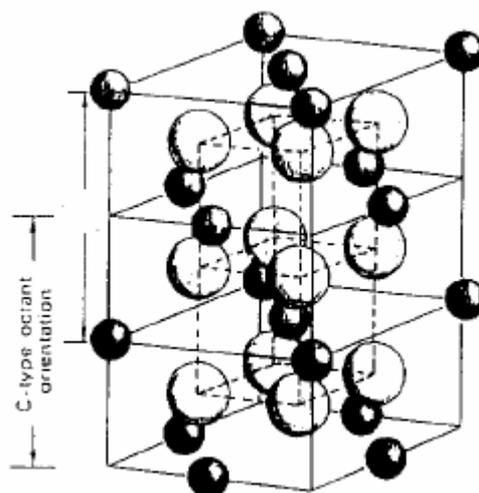


Figura 6 – Estrutura cúbica, tipo fluorita, do CeO_2 [30].

Esse óxido é comumente utilizado em: polimento e descoloração de vidros; como opacificante em vidros esmaltados; coberturas de ligas metálicas para o aumento da resistência ao calor; coberturas para filtros no infravermelho na prevenção de reflexão; além do uso importante em catálise de reações orgânicas. É um material que tem demonstrado potencialidade em aplicações como sensor de oxigênio tipo resistivo e células de combustível de óxidos sólidos. Condutores iônicos com base de CeO_2 também têm recebido especial atenção durante os últimos 20 anos, visando a aplicação em sensores e células de combustível [24–26].

2.2 – Difractometria de Raios-X

2.2.1 – TiO_2 em várias temperaturas de calcinação

Observa-se a transição de fase do TiO_2 na sua calcinação em diversas temperaturas. A figura 7 mostra o difratograma de Raios-X para o TiO_2 e verifica-se que, a baixas temperaturas, os picos de anatásio se apresentam largos e de baixa intensidade [33,34]. À medida que aumenta a temperatura de calcinação os picos aumentam e se tornam mais estreitos [33]. Somente na temperatura de 1000°C , nesse estudo, o TiO_2 apresenta-se completamente na fase rutilo.

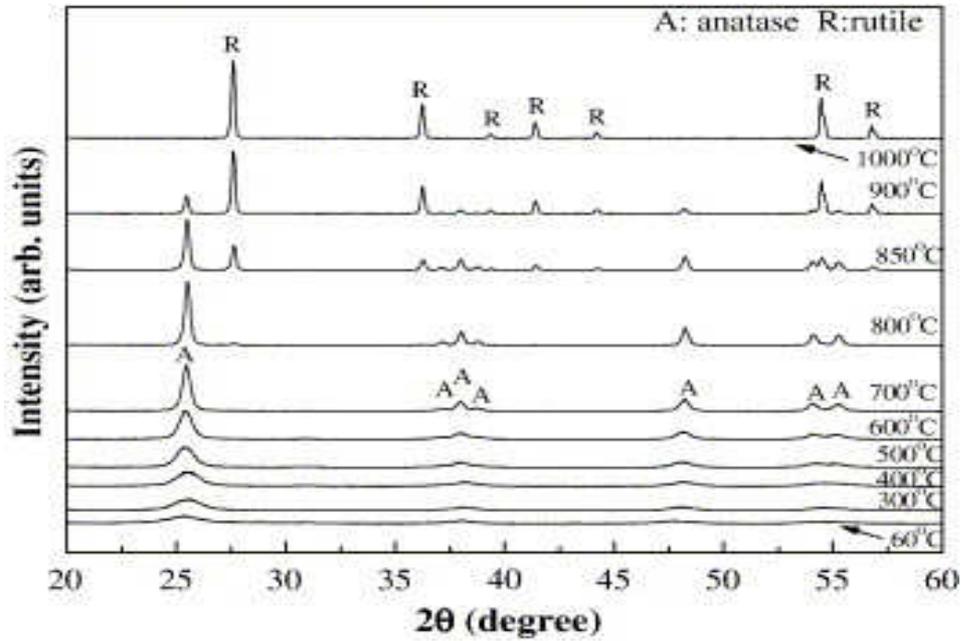


Figura 7 - Difratoograma de Raios-X para as amostras do TiO_2 puro calcinado a diferentes temperaturas [33].

Através de estudos do TiO_2 realizados por M. Lisboa [34], obteve-se o seguinte difratograma de raios-X:

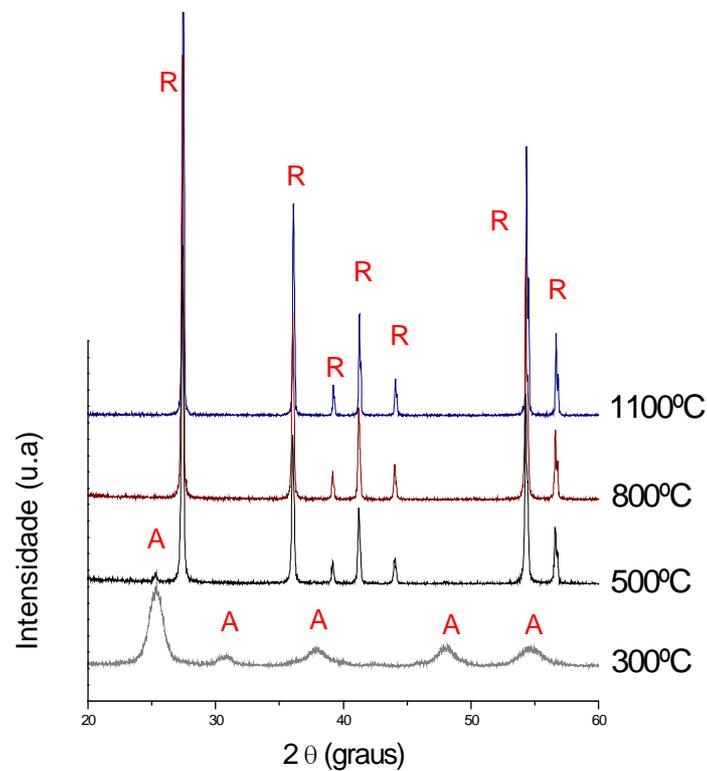


Figura 8 - Difratoogramas de Raios-X das amostras de TiO_2 puro calcinado a diferentes temperaturas [34].

Observa-se a presença da fase anatásio na temperatura de 300°C. À medida que a temperatura de calcinação aumenta para 500°C a intensidade dos picos anatásio diminui e começam a se transformar em rutilo. A 800°C e 1100°C a transformação da fase anatásio → rutilo está completa.

2.2.2 - CeO₂ calcinado em várias temperaturas

Estudos realizados sobre as propriedades do CeO₂ mostram que em 100°C o CeO₂ possui estrutura amorfa, mas a partir de 300°C os picos do óxido começam a aparecer, como se observa na figura 9, mostrando que a cristalinidade do composto aumenta a medida que aumenta a temperatura de calcinação [25,26].

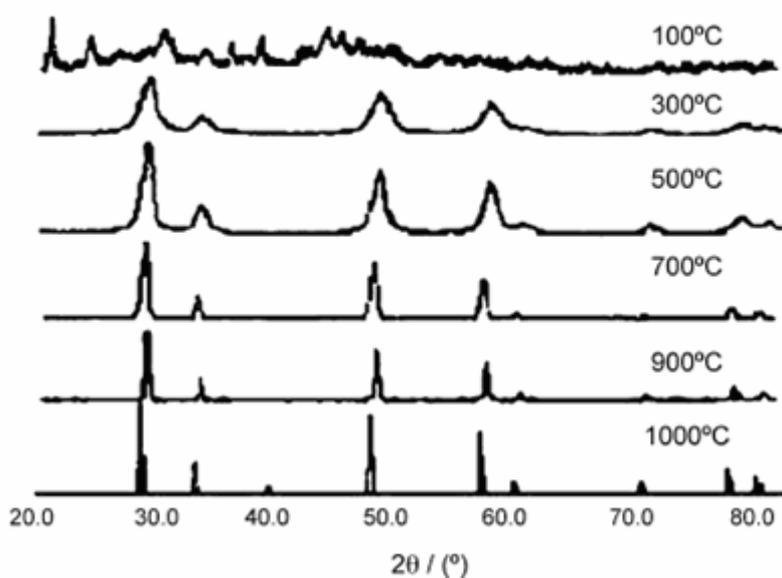


Figura 9 – Difratoograma de Raios-X para o CeO₂ calcinado em diferentes temperaturas [25].

2.3 – Desidratação do Ce(SO₄)₂ · 4H₂O

B. M. Casari [35] estudou a desidratação do Ce(SO₄)₂ · 4H₂O através da análise térmica, obtendo a curva termogravimétrica apresentada na figura 10:

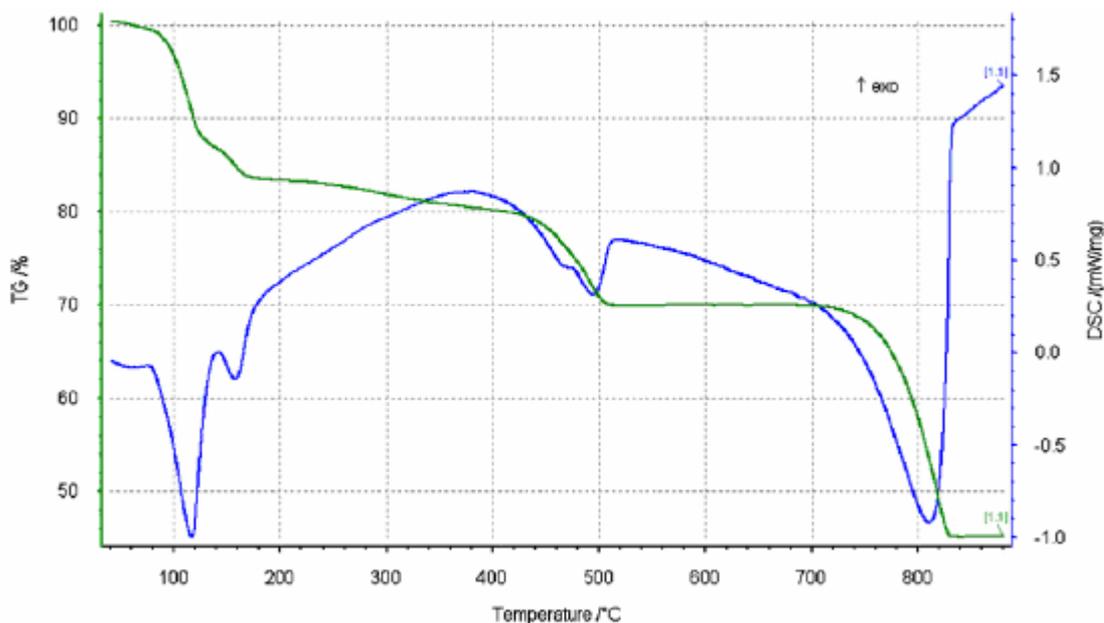
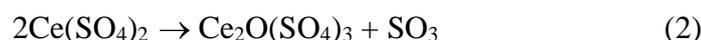


Figura 10 – Curva de TG e DSC para o $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, fluxo de N_2 e taxa de aquecimento: $5^\circ min^{-1}$ [35].

Observou-se que o $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ apresentava duas perdas de massa correspondente a perda de água de hidratação. E as outras três perdas eram correspondentes à transformação do $Ce(SO_4)_2$ em $Ce_3O_2(SO_4)_4$ e SO_3 , tendo o $Ce_2O(SO_4)_3$ como possível intermediário. Depois da temperatura de $840^\circ C$ os produtos finais seriam: CeO_2 e SO_3 . A partir desse estudo, B. M. Casari [35] propôs as seguintes reações:



Através de outros estudos dessa decomposição, observou outro produto de decomposição: $Ce_2(SO_4)_3$, juntamente com o SO_3 e O_2 [35].

2.4 – Óxidos Mistos de TiO_2 – CeO_2

A partir de estudos de difratometria de Raios-X [36,37], observou-se que o cério adicionado ao TiO_2 tem a capacidade de inibir a transição da fase anatásio para a fase rutilo

com o aumento da temperatura de calcinação, estabilizando a fase anatásio. Também promove as reações de oxidação, devido a sua capacidade de armazenar oxigênio e a seus aspectos estruturais.

O CeO_2 possui uma estrutura cúbica de face centrada com o íon metálico cercado por oito ânions O^{2-} . Quando está na presença de um metal de transição, por ser um cristal pequeno, favorece a formação de espécies de oxigênio altamente redutíveis. Sendo interessante na síntese de catalisadores destinados a foto-oxidação.

Várias técnicas foram utilizadas para a caracterização do TiO_2 modificado com o cério.

2.4.1 – Raios-X

Tianzhong Tong e colaboradores [36] realizaram um estudo na preparação de catalisadores Ce-TiO_2 . A partir do difratograma de raios-X, figura 11, foram observados apenas os picos da fase anatásio, através da calcinação dos pós de titânia e cério na temperatura de 427°C [36].

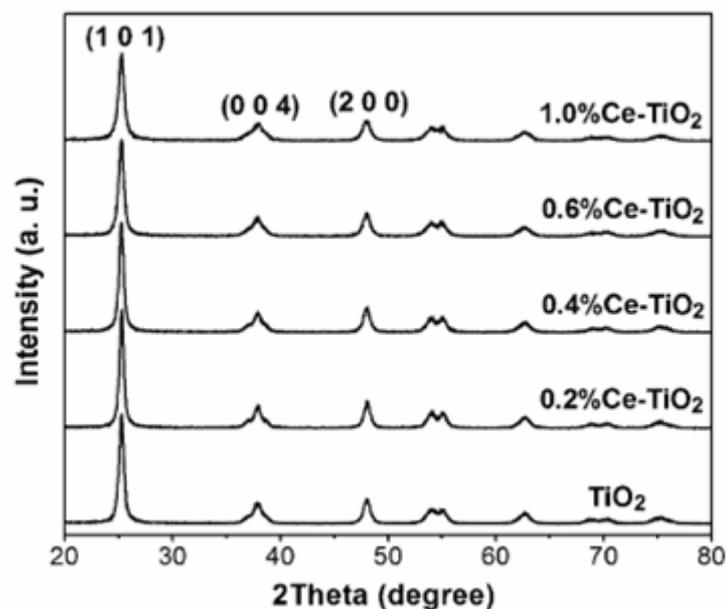


Figura 11– Difratograma de Raios-X do TiO_2 e Ce-TiO_2 [35].

J. Fang e colaboradores [37] estudaram a influência do cério na estrutura do TiO_2 calcinado a 450°C , e também observaram que o cério estabiliza a fase anatásio, figura 12.

Verificaram que os picos correspondentes a estrutura cúbica do CeO_2 só apareciam a partir da razão $\text{Ce}/\text{TiO}_2 = 0,50$ [37].

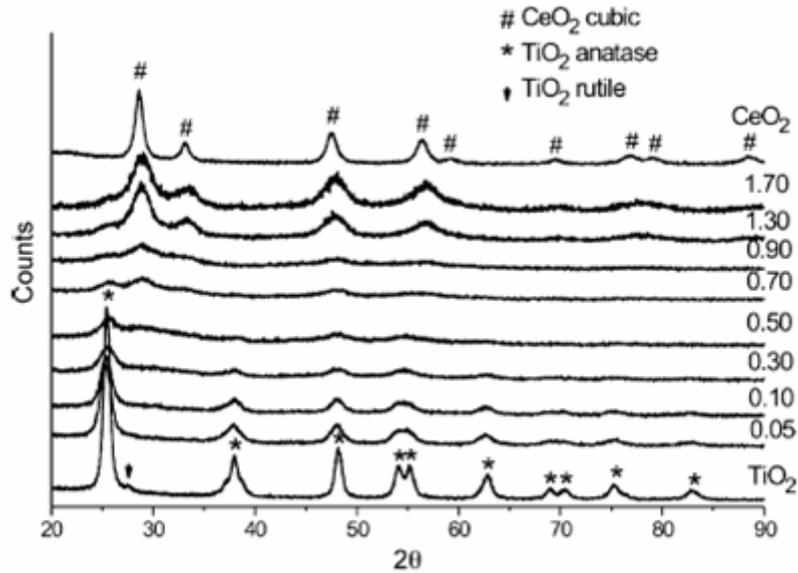


Figura 12 – Difratoogramas de Raios-X da mistura de óxidos $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$, com suas razões moleculares indicadas [37].

2.4.2 - TG e DTA do TiO_2 e do $\text{TiO}_2\text{-Ce}$

As figuras 13 e 14 mostram as curvas da Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) para o TiO_2 puro e para compostos de TiO_2 dopados com cério, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$. Através das figuras observa-se que a 100°C ocorre a remoção da água adsorvida [22,38], na faixa de 120 à 380°C ocorre a eliminação dos resíduos orgânicos e no estágio final, entre 400 e 950°C ocorre a eliminação das hidroxilas, Ti-OH e Ti-OH-Ti [22].

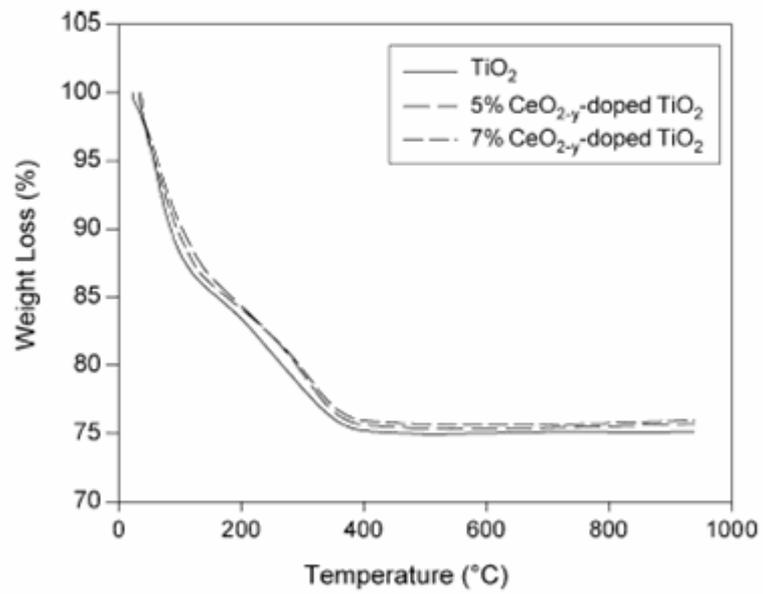


Figura 13 – Curvas de TG de diferentes pós de TiO₂ [22].

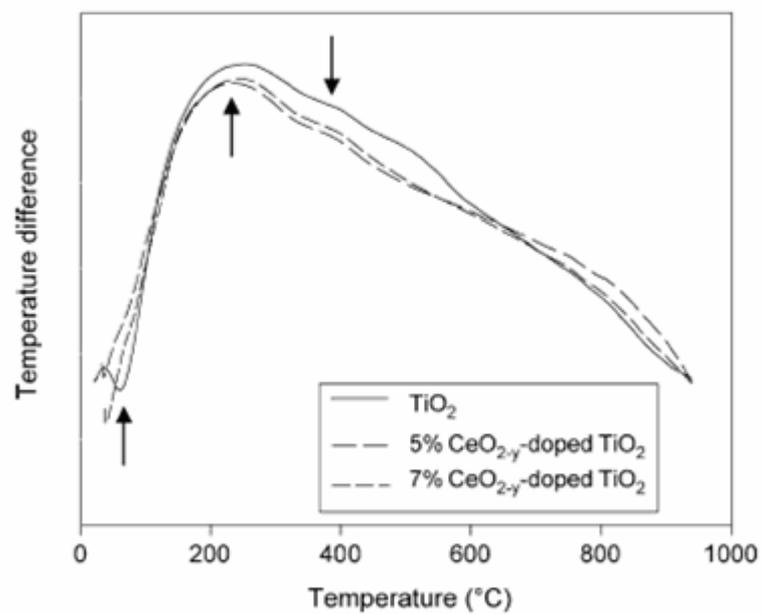


Figura 14 – Curvas de DTA de diferentes pós de TiO₂ [22].

2.4.3 – Estudo da condutividade do $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$

M. Zhang e colaboradores [39], estudaram o efeito do CeO_2 nas propriedades elétricas do TiO_2 , obtendo o $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ através do método sol-gel. Obteve-se os dados de impedância através de um potenciostato conectado com um controlador de temperatura. Observaram que o dopante influenciava nas propriedades elétricas do TiO_2 puro, e através de estudos de espectroscopia de impedância, obtiveram os seguintes diagramas, figuras 15 e 16:

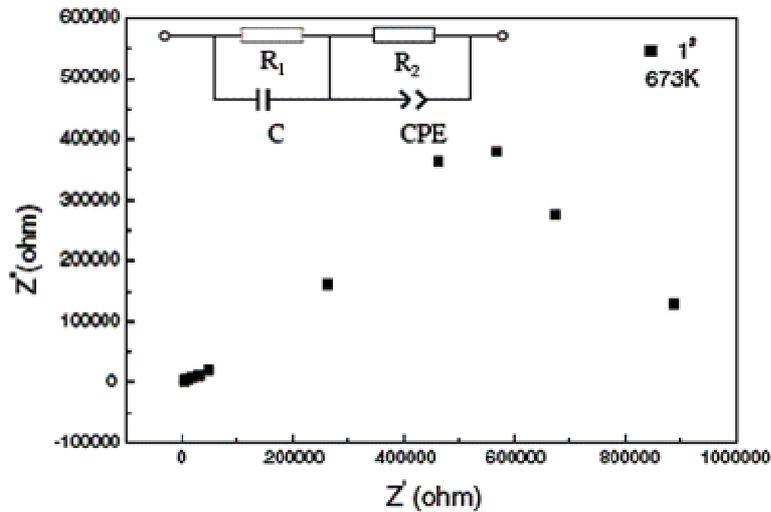


Figura 15 – Diagrama de Impedância para as amostras de TiO_2 puro (amostra 1°) na temperatura de 400°C [39].

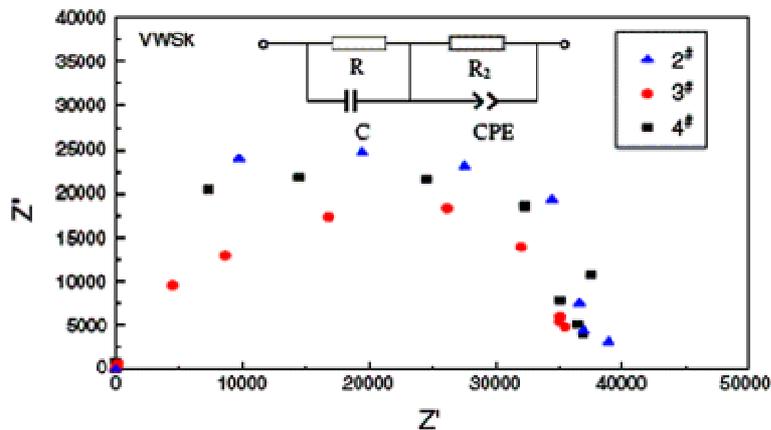


Figura 16 – Diagrama de Impedância para as amostras de $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ (amostras 2°, 3° e 4°, variando a razão $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$), na temperatura de 400°C [39].

Observaram que a adição do CeO_2 diminuía a resistência do eletrólito e a resistência da interface eletrodo-eletrólito. Consequentemente, a condutividade do TiO_2 aumentava com a adição do dopante [39].

2.4.4 – A Estrutura do $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$

T. Lopez e colaboradores [40], a partir do método sol-gel obtiveram o óxido misto $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$, e através de estudos de microscopia eletrônica e raios-X desses óxidos, sugeriram uma representação estrutural, figura 17, onde se observa que o cério +4 está inserido na estrutura cristalina do anatásio, substituindo o Ti^{+4} . Esta estrutura foi obtida a partir de um software de simulação, em que se inseriu o íon cério na estrutura do anatásio.

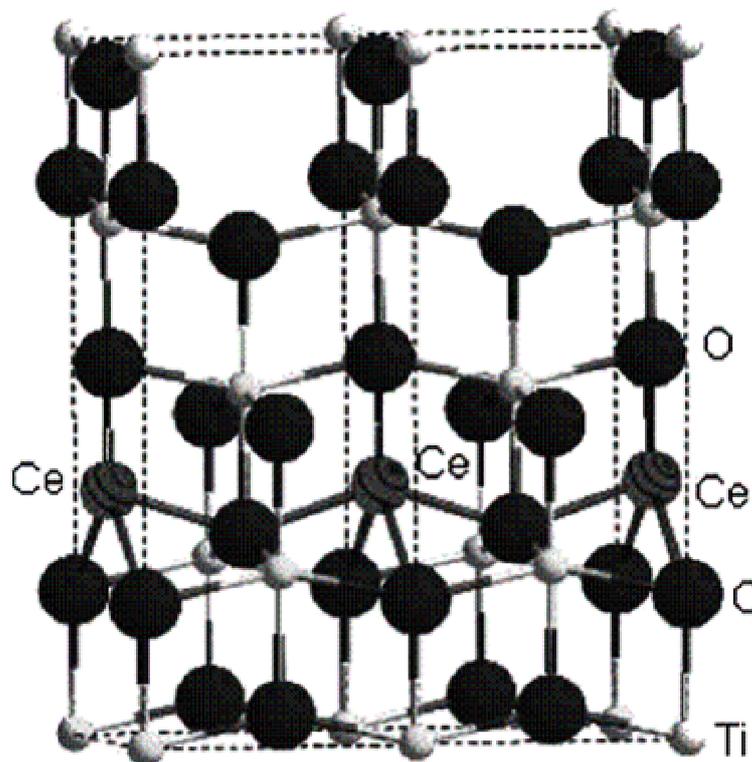


Figura 17– Representação dos íons Ti^{4+} com a espécie dopante Ce^{4+} na estrutura do anatásio [40].

2.5 - Técnicas Utilizadas

2.5.1 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) tem sido muito importante na caracterização física, química e biológica de materiais como: eletrocerâmicas, semicondutores, biomateriais, entre outros. A contribuição da condutância e capacitância sobre diferentes elementos, em um meio dielétrico não homogêneo ou diferentes processos físico-químicos, é muito bem explicado pela espectroscopia de impedância [41].

O estudo de eletrólitos, células biológicas, fenômenos corrosivos e polímeros são exemplos da aplicação da espectroscopia de impedância. As medidas e análises são obtidas, quando o material é exposto a um campo elétrico externo constante ou a uma frequência de um campo elétrico externo alternado. Os dados elétricos, extraídos do experimento, podem ser expressos através de polarização, capacitância, permissividade e impedância, entre outros [41-44].

A impedância é definida pela oposição que o circuito oferece a passagem de corrente, em uma dada frequência. Sendo representada por uma parte real, Z' (componente resistivo) e uma parte imaginária, Z'' (componente capacitivo) [41].

Para obter informações a partir dos dados de impedância eletroquímica pode-se utilizar diferentes modelos de medida, como circuitos equivalentes ou modelos matemáticos. Isso tem como fundamento o fato de que o comportamento da célula eletroquímica, figura 18, e um circuito elétrico de resistores, capacitores e indutores são similares [43]. Essa equivalência é apresentada na Figura 18(b). O comportamento similar da dupla camada elétrica a um capacitor de placas paralelas (modelo de Helmholtz) e a resistência à transferência de carga na interface eletrodo/solução a um resistor possibilita uma representação da interface por uma associação em paralelo entre um resistor (R_{ct}) e um capacitor (C_d), devido à contribuição dos processos faradâicos e capacitivos. Uma vez que a corrente que passa na interface eletrodo/solução é conduzida pelos íons em solução, o efeito resistivo na solução sobre a migração dos íons é representado por uma resistência ôhmica (R_Ω). Por outro lado, a introdução de elementos capacitivos em um circuito promove uma defasagem entre a corrente e o potencial. Desta forma, uma representação comum para a impedância em sistemas compostos por resistores e capacitores é através de um diagrama de

fasores no qual a impedância apresenta um componente real (resistivo) e outro imaginário (capacitivo). Para o circuito equivalente apresentado na Figura 18(b) os componentes real (Z') e imaginário (Z'') da impedância do sistema são mostrados na equação 5 [43].

$$Z' = R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \quad \text{e} \quad Z'' = \frac{\omega C_d R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \quad (5)$$

Em que, R_{Ω} - resistência da solução, R_{ct} - resistência à transferência de carga, ω - frequência angular e C_d (ou C_{cd}) capacitância da dupla camada elétrica [43].

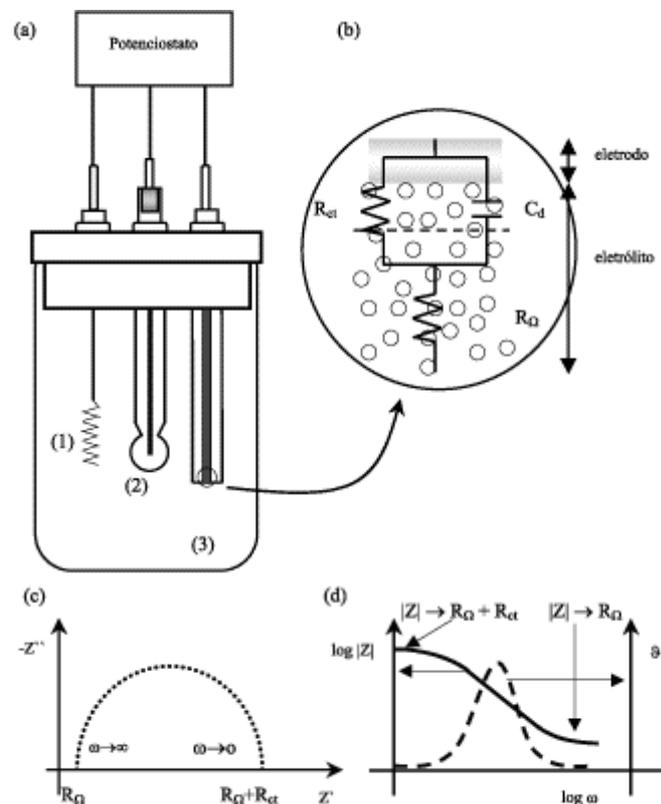


Figura 18 - (a) Célula analítica típica de três eletrodos para uso em EIS: (1) eletrodo auxiliar, (2) eletrodo de referência e (3) eletrodo de trabalho; (b) diagrama esquemático de um circuito Randles superimposto à interface eletrodo/eletrolito; (c) diagrama de impedância (diagrama de Nyquist) referente ao circuito equivalente apresentado na figura; (d) diagrama de Bode correspondente ao diagrama de Nyquist apresentado [43].

Na região de altas frequências pode-se estimar a resistência da solução ou resistência ôhmica, R_{Ω} , a partir da extrapolação para o eixo real (Z') do semicírculo no diagrama Nyquist, enquanto que nas regiões de baixas frequências essa extrapolação determina a resistência de transferência de carga, R_{ct} , também conhecida como resistência da dupla camada.

Eliminando a frequência nas expressões de Z' e Z'' apresentadas acima, obtém-se a relação entre a componente imaginária e a componente real da impedância, de acordo com a equação 6:

$$\left(Z' - R_{\Omega} - \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_{ct}}{2} \right)^2 \quad (6)$$

Esboçando-se o gráfico de Z'' em função de Z' , a partir da expressão acima, resulta em um semicírculo, Figura 18(a), com raio de $R_{ct}/2$ e centro em $Z' = R_{\Omega} + R_{ct}/2$ e $Z'' = 0$. Neste contexto, a representação gráfica Z'' (componente imaginária da impedância) versus Z' (componente real da impedância), também denominado diagrama de Nyquist ou gráfico de Cole-Cole, Figura 18(c), pode fornecer informações sobre as possíveis naturezas dos elementos que constituem a impedância total do sistema [43].

Representações de $\log |Z|$ ($|Z|$ - módulo da impedância) e θ (ângulo de fase) versus $\log \omega$ (ω - frequência angular), chamadas de curvas de Bode, Figura 18(d), podem ser complementares às obtidas no diagrama de Nyquist. Como pode se observar na Figura 18(d), as alterações no módulo da impedância indicam os efeitos da resistência à transferência de carga no sistema. Por outro lado, à medida que a frequência do sistema é aumentada observam-se alterações no ângulo de fase entre o potencial aplicado e a corrente resultante. Esta alteração no ângulo de fase possibilita a obtenção de informações sobre a componente capacitiva do sistema, uma vez que as componentes capacitivas introduzem um comportamento co-senoidal na corrente [42, 43].

Com isso, os efeitos da transferência de carga (R_{ct}), da dupla camada elétrica (C_d), bem como os efeitos da solução sobre a migração de íons (R_{Ω}), podem ser obtidos mediante a avaliação de diagramas de Nyquist e curvas de Bode.

De acordo com MacDonald [44], elementos de fase constante (CPE – Constant-Phase Element) surgem em consequência das propriedades microscópicas do material serem, em geral, distribuídas. No caso da interface eletrólito sólido-eletrólito sólido, em escala microscópica, não são superfícies planas e uniformes, uma vez que podem apresentar defeitos superficiais tais como bordas, heterogeneidade local de carga, variação em composição, entre outros. Dessa forma, eletrólitos sólidos apresentam dispersão na impedância capacitiva, por exemplo, do tipo CPE devido à presença dos diferentes defeitos.

2.5.2 - Difração de raios-X [45]

A maior parte do que é conhecido sobre espaçamento e arranjo dos átomos em materiais cristalinos foi determinada usando estudos de difração.

A difração de raios-X fornece um meio conveniente e prático para identificação qualitativa dos compostos cristalinos. O método usando amostra policristalina (método de pó) é único, porque só esse método analítico é capaz de fornecer informações qualitativa e quantitativa sobre os compostos presentes em amostras sólidas. Esses métodos de raios-X estão baseados no fato de que o padrão de difração de raios-X é único para cada substância cristalina [45,46].

2.5.2.1 – Lei de Bragg

Ao incidir sobre um átomo isolado, um feixe de raios-X faz com que os elétrons desse átomo sejam excitados e vibrem na mesma frequência do feixe incidente, emitindo Raios-X. Se esses átomos estiverem regularmente espaçados em uma certa rede cristalina, e a radiação incidente for da mesma ordem desse espaçamento, ocorrerá uma interferência construtiva em algumas direções.

Essa interferência é dada pela lei de Bragg, equação 9, em que θ é o ângulo de Bragg (ângulo que ocorre difração):

$$n\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (7)$$

2.5.3 – Análise Termogravimétrica [47]

2.5.3.1 – Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é uma técnica que mede a mudança de massa de uma amostra como função da temperatura ou tempo sob atmosfera controlada.

A amostra é aquecida a uma taxa constante e tem uma massa constante, M_i , até iniciarem-se as reações químicas na amostra em uma temperatura, T_i . Sob as condições da dinâmica de aquecimento, a decomposição geralmente acontece durante a faixa de temperaturas, T_i para T_f , e acima de T_f corresponde ao resíduo de massa M_f . Um esquema de um equipamento termogravimétrico é mostrado na figura 19.

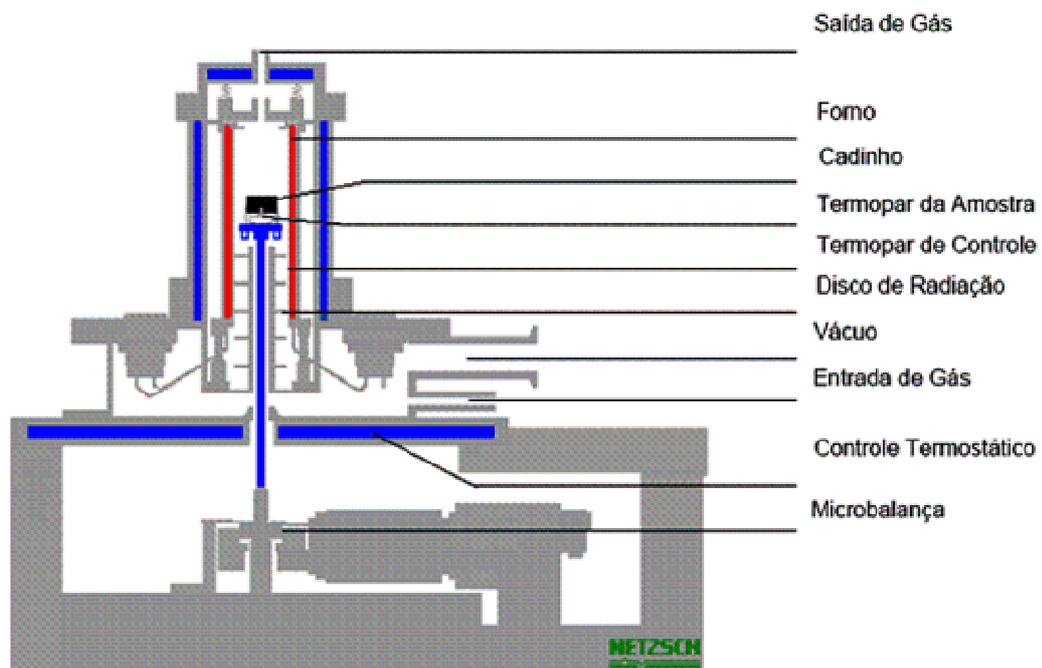


Figura 19 - Desenho detalhado de um equipamento de Termogravimetria [47].

A termogravimetria pode ser utilizada para um melhor entendimento de processos, tais como: calcinação e torrefação de minerais; corrosão de materiais em várias atmosferas; curvas de adsorção e desadsorção; decomposição de materiais explosivos; degradação térmica

oxidativa de substâncias poliméricas; desenvolvimento de processos gravimétricos analíticos (peso constante); decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos; destilação e evaporação de líquidos; determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização de aditivos voláteis; determinação da umidade, volatilidade, e composição de cinzas; estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis; estudo da desidratação e da higroscopicidade; identificação de polímeros novos e conhecidos; e, reações no estado sólido que liberam produtos voláteis.

2.5.3.2 – Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial é uma técnica que mede a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Um diagrama esquemático é mostrado na figura 20.

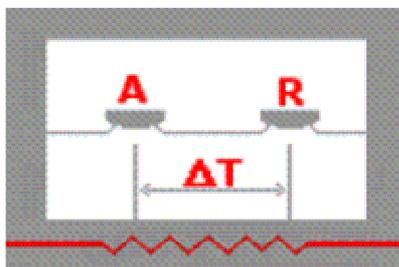


Figura 20 - Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DTA [47].

A temperatura da amostra e da referência se mantém iguais ao longo do programa de aquecimento até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se ocorrer uma reação exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um pequeno intervalo de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Se ocorrer o contrário, a reação é endotérmica. Nesse caso, a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência. As mudanças na amostra, como fusão, solidificação e cristalização são registradas sob a forma de picos, sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base.

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos

3.1 – Materiais Analisados

- TiO₂ puro (C₀)
- TiO₂ dopado com sulfato de cério (C₁, C₂, C₃ obtidos a partir de uma solução de 5,0; 10,0 e 20,0 g/L de Ce(SO₄)₂.2H₂O, respectivamente)

3.2 - Metodologia

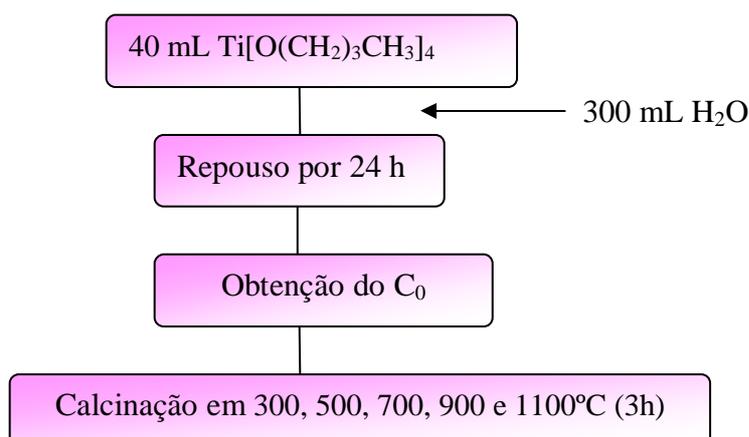
Os pós dos óxidos de titânio puro e dopado foram sintetizados mediante os seguintes processos:

3.2.1 – Obtenção do TiO₂ Puro.

Inicialmente adicionou-se 40 mL de tetrabutóxido de titânio (99,9%) líquido (Aldrich), Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄ em 300 mL de água deionizada.

A mistura reacional (tetrabutóxido de titânio + água deionizada) permaneceu em repouso a temperatura ambiente por um período de 24 h e, então, os pós obtidos foram filtrados utilizando um funil de vidro sinterizado, seguido de lavagem com água deionizada e, finalmente, secos a temperatura ambiente.

Após a secagem e obtenção dos pós a temperatura ambiente, foi realizada uma calcinação por 3 h nas temperaturas de 300, 500, 700, 900 e 1100°C utilizando uma mufla modelo EDGCON3P. A amostra de titânia pura foi chamada C₀. O procedimento de preparo das amostras de TiO₂ puro é mostrado no fluxograma 1.



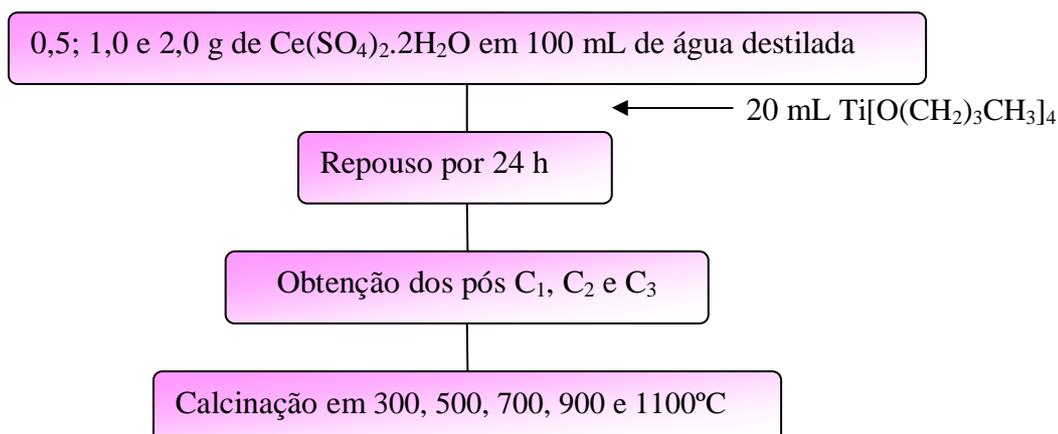
Fluxograma 1 – Obtenção do TiO_2 puro.

3.2.2. – Obtenção do TiO_2 dopado com $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$

Como precursor dos pós de titânia se usou o tetrabutóxido de titânio (Aldrich). Como dopante das titânias foi usado o sulfato de cério bihidratado (Merck).

As soluções aquosas de cério foram preparadas pela dissolução de 0,5; 1,0 e 2,0 g de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 100 mL de água destilada. Então, cada uma das soluções de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtidas foram adicionadas, em volumes iguais (20 mL) do tetrabutóxido de titânio. Todas as amostras foram filtradas, lavadas e, então, secas em temperatura ambiente. As amostras foram identificadas como C_1 , C_2 , e C_3 (titânias dopadas com cério).

Por fim, as amostras, além da temperatura ambiente, foram calcinadas em 300, 500, 700, 900 e 1100°C. Esse procedimento se encontra no fluxograma 2.



Fluxograma 2 – Obtenção do TiO_2 dopado com o $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3.3 - Caracterização das Amostras

3.3.1 - Raios-X

A cristalinidade dos pós de titânia foi avaliada pelo método do pó, utilizando-se um espectrômetro de raios-X, modelo XRD-6000, Shimadzu. A radiação utilizada foi $\text{K}\alpha\text{Cu}$. O ângulo de varredura, neste caso " θ - 2θ ", variou de 10 a 80° e o passo utilizado foi 0,02° em uma velocidade de 2°/min.

3.3.2 - Espectroscopia de Impedância

A condutividade elétrica do material analisado foi obtida através da espectroscopia de impedância, usando um analisador de resposta em frequência (AUTOLAB), combinado com uma interface eletroquímica (INTERFACE-ECO CHEMIE AUTOLAB USB), figura 21. As amostras de Titânia foram analisadas colocando-as em uma célula eletroquímica cilíndrica, figura 22, de área igual a 0,5 cm², e, então, as medidas eletroquímicas realizadas. A amplitude aplicada foi de 64 mV_{p-p} operando no intervalo de frequências de 20mHz-1MHz em temperatura ambiente.

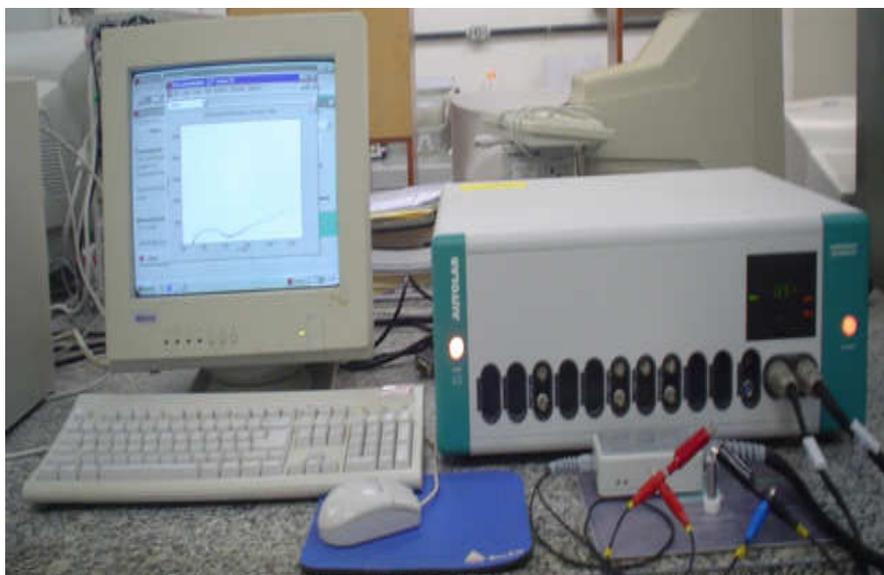
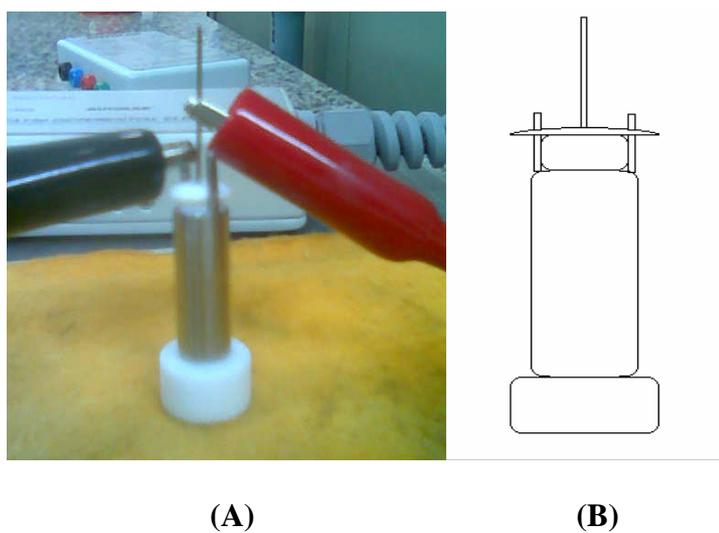


Figura 21 – Potenciostato



(A)

(B)

Figura 22 – (A) Foto da Célula Eletroquímica. (B) Representação esquemática da Célula Eletroquímica.

3.3.3 – Análise Térmica

As curvas de TG/DTA para as amostras do TiO_2 puro e dopadas com o $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram obtidas a partir de uma termobalança Shimadzu modelo DTG – 60H, sob atmosfera dinâmica de N_2 com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, partindo da temperatura ambiente até a temperatura de 1100°C . As quantidades da amostra utilizadas para a realização dessas análises foram de aproximadamente 4 mg. Após isso, a fim de melhor analisar as curvas de análise térmica, fez-se uma nova programação de temperatura usando uma massa maior de amostra (aproximadamente 10 mg), e deixando-a por 20 minutos em cada temperatura de perda de massa.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

4.1 - Análise por Difração de Raios-X

As amostras C₀, C₁, C₂ e C₃ foram analisadas sem tratamento térmico e calcinadas nas diferentes temperaturas: 300, 500, 700, 900 e 1100°C.

Observa-se, no difratograma de raios-X do TiO₂-Ce apresentado na figura 23, que os picos largos referentes à fase anatásio do TiO₂, tabela 1, já aparecem mesmo no material que não sofreu o tratamento térmico. Nesse caso, não se observa influência do dopante na cristalização do TiO₂. Estes resultados estão de acordo com os estudos na literatura [33, 34], que mostram esses picos de anatásio se apresentando largos em amostras sem tratamento térmico.

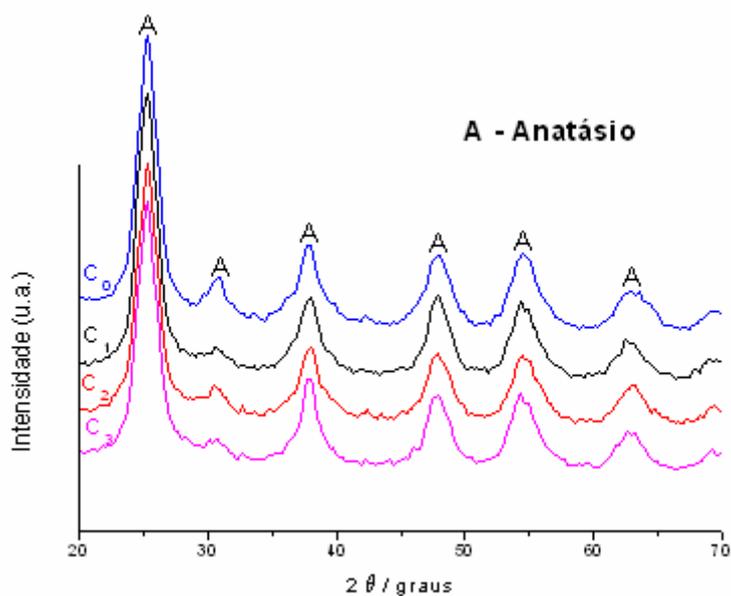


Figura 23- Difratograma de raios-X para as amostras: TiO₂ puro e TiO₂-Ce sem tratamento térmico.

Tabela 1 – Dados referentes ao difratograma de raios-X das amostras a temperatura ambiente, picos correspondentes à fase anatásio do TiO₂.

C₀	25,2°	30,8°	37,8°	48,0°	54,4°	63,0°
C₁	25,2°	30,8°	38,1°	47,8°	54,4°	62,5°
C₂	25,2°	30,8°	38,1°	47,8°	54,4°	63,0°
C₃	25,2°	30,8°	38,1°	47,8°	54,4°	62,7°

Na temperatura de calcinação de 300°C, figura 24, os picos correspondentes à fase anatásio continuam a aparecer nos difratogramas de raios-X, porém o difratograma da amostra C₀ parece indicar uma maior cristalinidade para essa amostra em relação às amostras dopadas (C₁, C₂ e C₃). Esse resultado pode ser confirmado pela maior intensidade dos picos.

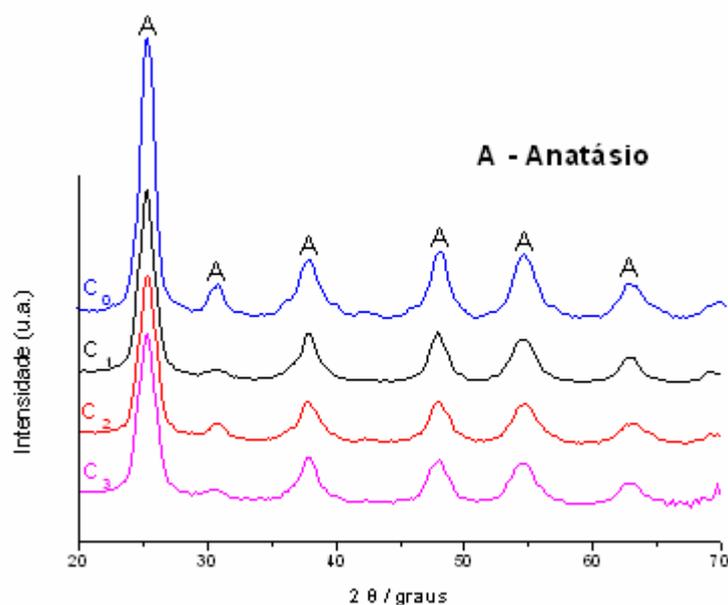


Figura 24 – Difratograma de raios-X das amostras: pura e dopadas, calcinadas a 300°C.

Na figura 25 observa-se os difratogramas de raios-X para as amostras na temperatura de calcinação de 500°C. Os picos correspondentes à fase anatásio continuam aparecendo nos difratogramas, entretanto, no TiO₂ puro (C₀) dois picos correspondentes à fase rutilo são observados em 41,8 e 45,5°, diferente do observado em outros estudos [34] que obteve 100% da fase rutilo, mostrando que a partir da temperatura de calcinação de 500°C existe uma

mistura de fases, apenas para o TiO_2 puro. Esse resultado indica que a presença do cério na estrutura do TiO_2 estabiliza a fase anatásio, inibindo a transição entre as fases anatásio-rutilo.

Para determinar a percentagem de rutilo na amostra de TiO_2 puro, fez-se uso da equação [48]:

$$X_R = [1 + 0,8x(I_A/I_R)]^{-1} \quad (8)$$

Em que X_R é a fração de transformação da fase rutilo em uma dada temperatura T, enquanto I_A e I_R são, respectivamente, as intensidades dos maiores picos das fases anatásio e rutilo.

A partir dos cálculos, observa-se que a amostra de TiO_2 puro, calcinada em 500°C , possui 8,1% de rutilo. Enquanto que as amostras dopadas com cério se encontram totalmente na fase anatásio, concordando com os resultados obtidos por Tong e colaboradores [36].

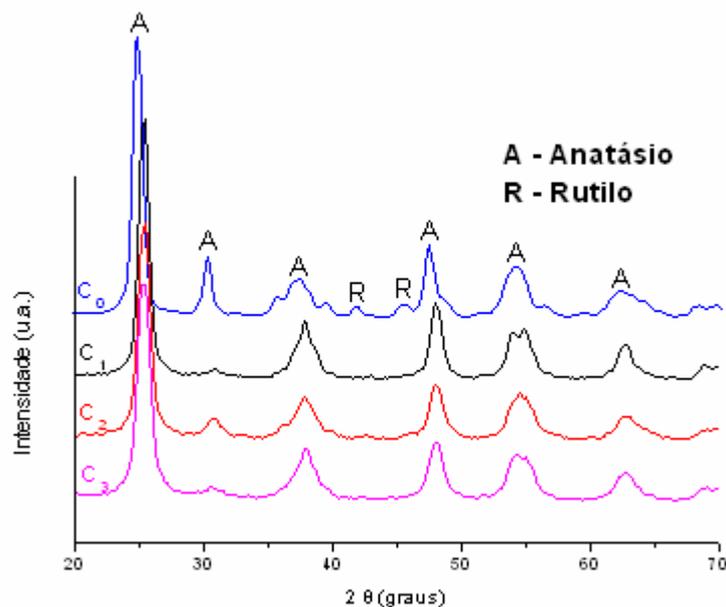


Figura 25– Difratoograma de Raios-X das amostras calcinadas a 500°C .

A partir da temperatura de calcinação de 700°C , figura 26, observa-se que a amostra C_0 apresenta-se completamente na fase rutilo, ou seja, a transição anatásio-rutilo foi completa para o TiO_2 puro. Entretanto, para as amostras dopadas com o cério, observa-se ainda que há uma predominância da fase anatásio, com uma estrutura mais cristalina. Porém, já existe uma certa transição de fase mais evidenciada pelo pico em $2\theta=54,4^\circ$ que está se modificando para a fase rutilo.

Para a amostra de menor concentração de cério (C_1), obteve-se 37,2% de fase rutilo. Esse maior percentual de rutilo, para essa amostra, demonstra a maior facilidade de transformação do TiO_2 com uma menor concentração do dopante, se assemelhando ao TiO_2 puro que se encontra totalmente na fase rutilo. As amostras C_2 e C_3 , com maiores concentrações de cério, apresentaram 31,5 e 18,4%, respectivamente, de fase rutilo, mostrando que o dopante atua inibindo a transição de fase e, à medida que aumenta a sua concentração, essa influência se torna maior.

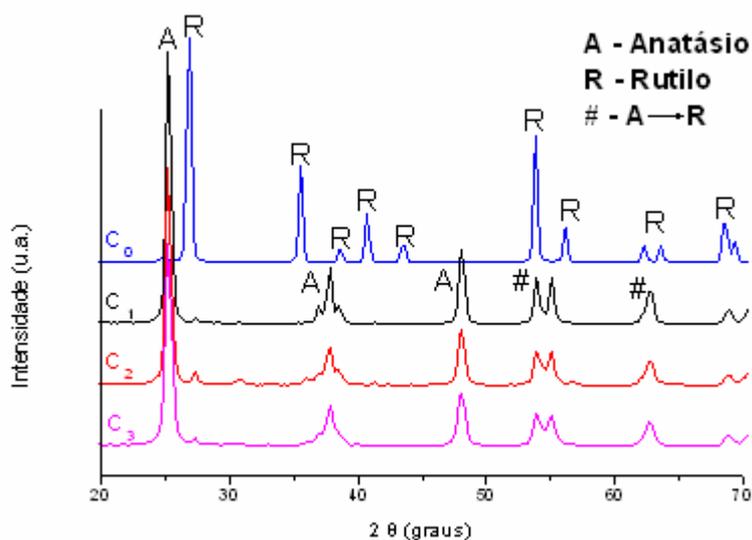


Figura 26 – Difratoograma de raios-X das amostras calcinadas a $700^\circ C$.

A partir da temperatura de calcinação de $900^\circ C$, figura 27, observa-se a transição completa anatásio-rutilo, aparecendo todos os picos correspondentes à fase rutilo em todas as amostras dopadas com $Ce(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Na amostra C_3 observa-se que aparecem três picos diferentes em $28,01^\circ$; $32,6^\circ$ e $47,0^\circ$, embora de baixa intensidade, que parecem corresponder ao CeO_2 [25]. Considerando que a reação entre as soluções do $Ce(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ e o tetrabutóxido de titânio ocorreu completamente, então a razão percentual Ce:Ti é igual a 7%; 13%; e 27%, respectivamente, seguindo a ordem crescente da densidade mássica do dopante. Portanto, a forma cristalina do dióxido de cério só é revelada a partir de $900^\circ C$ em consequência de sua maior agregação. Como foi observado, também, por J. Fang [37], os picos correspondentes à forma cristalina do óxido de cério em amostras de TiO_2 dopadas com cério, só foram detectados a partir de uma concentração maior do dopante.

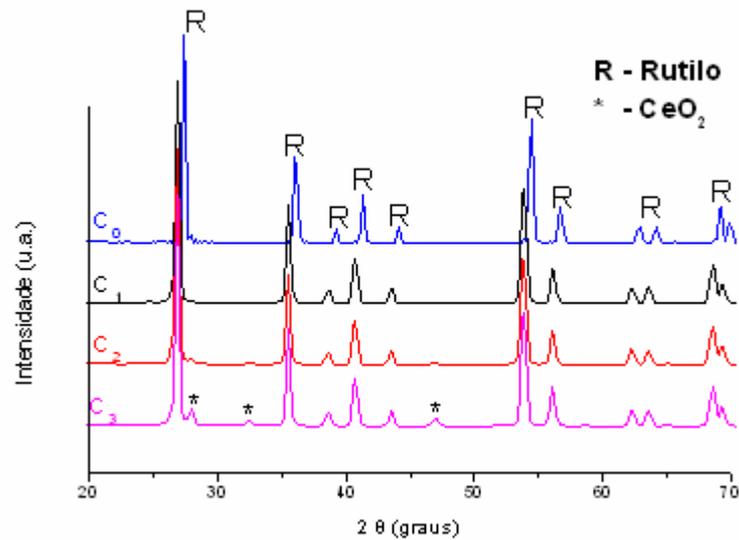


Figura 27- Difratoograma de raios-X para as amostras dopadas, previamente calcinadas em 900°C.

O difratograma das amostras na temperatura de calcinação de 1100°C é mostrado na figura 28. Observa-se que todas as amostras se apresentam na fase rutilo, e a amostra na concentração C₃, que já na temperatura de 900°C possuía os três picos correspondentes ao CeO₂, agora em 1100°C esses picos são bastante visíveis, aparecendo também nas concentrações menores, C₁ e C₂.

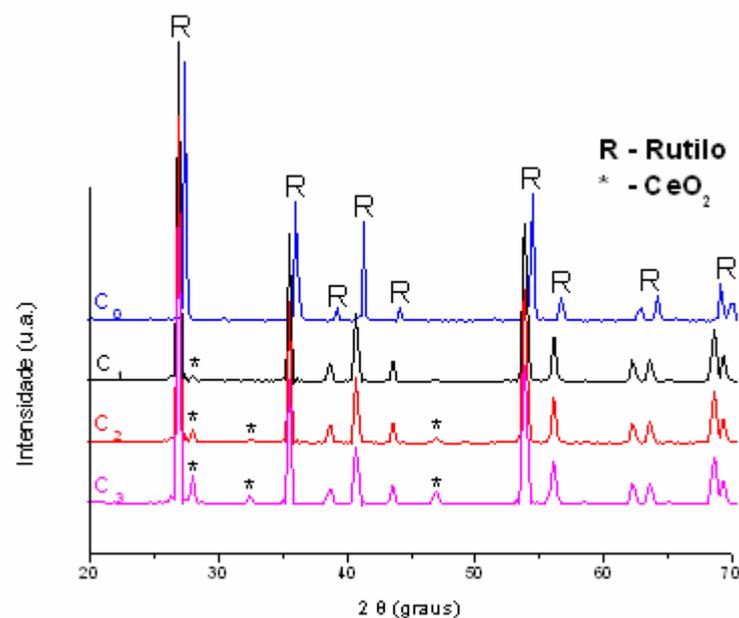


Figura 28- Difratoograma de raios-X para as amostras calcinadas em 1100°C.

A partir do estudo com difratometria de raios-X, observou-se que o dopante, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, interfere na transição de fase anatásio-rutilo, estabilizando a fase anatásio fazendo com que a transição ocorra em temperaturas maiores que as do TiO_2 puro, em concordância com resultados apresentados na literatura [36, 37].

4.2 – Análise Térmica

Utiliza-se a técnica de análise térmica com a finalidade de se obter parâmetros de natureza química e/ou física de uma substância quando submetidas a variações de temperatura.

Através de estudo de análise térmica (TG e DTA) caracterizou-se as amostras de TiO_2 puro e dopadas com cério, onde foram observadas: perda de massa, temperatura em que ocorre essa perda de massa, picos endotérmicos e exotérmico.

A curva de análise térmica para o TiO_2 puro se encontra na figura 29.

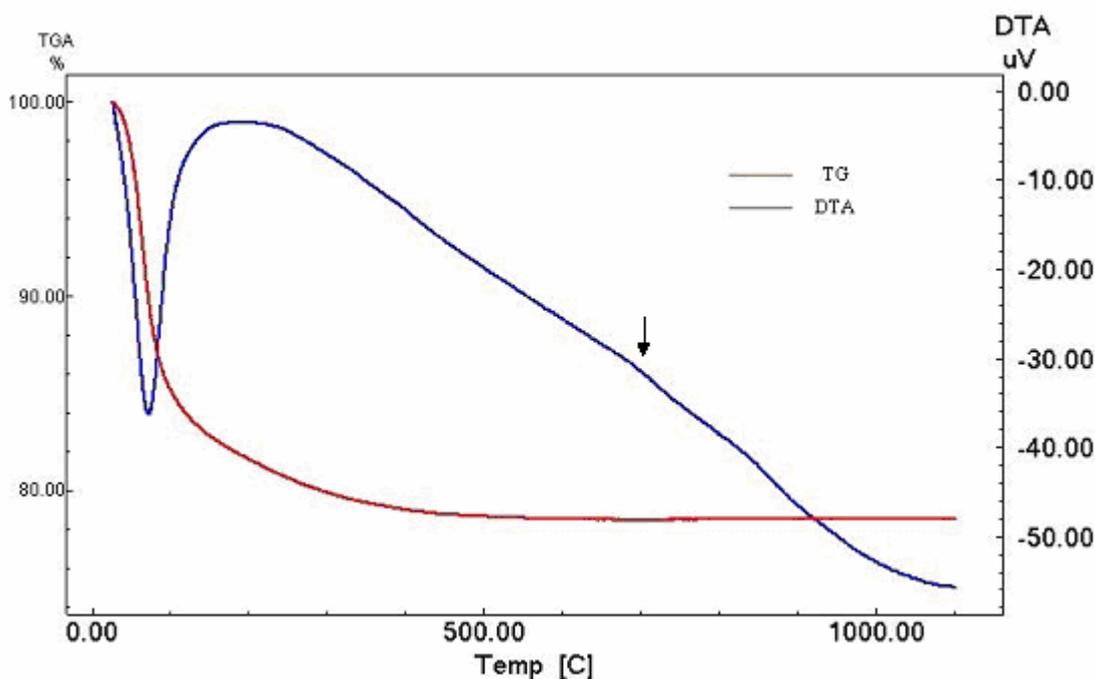


Figura 29 - Curva de TG e DTA para a amostra de TiO_2 puro (C_0) em N_2 a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

A TG para o TiO_2 puro, figura 29, mostra apenas uma perda de massa, como foi observado também na literatura [22]. Essa perda tem início em $25,49^\circ\text{C}$ e termina em $628,19^\circ\text{C}$, com uma diminuição de 21,51% de sua massa, que deve-se à desidratação da amostra.

A DTA da amostra mostra um pico endotérmico intenso, $733,2 \text{ J/g}$, na temperatura de $72,0^\circ\text{C}$, correspondente a perda de água de hidratação. Dois picos exotérmicos de menor intensidade, $56,3 \text{ J/g}$ e $45,0 \text{ J/g}$ vistos, respectivamente, nas temperaturas de $685,8^\circ\text{C}$ e $809,4^\circ\text{C}$. Provavelmente devido à mudança de fase anatásio-rutilo que ocorre nessa faixa de temperatura, uma vez que a DTA é uma técnica dinâmica. Nos difratogramas de raios-X, figura 26, se observa que a amostra de TiO_2 pura se encontra totalmente na fase rutilo na temperatura de 700°C , entretanto esta é uma técnica estática.

A TG, apresentada na figura 30, mostra a perda de massa das amostras C_1 , C_2 e C_3 . Para melhor analisar a TG, fez-se uma programação de temperatura usando uma massa maior de amostra ($\approx 10 \text{ mg}$), deixando-a por 20 minutos em cada temperatura de perda de massa.

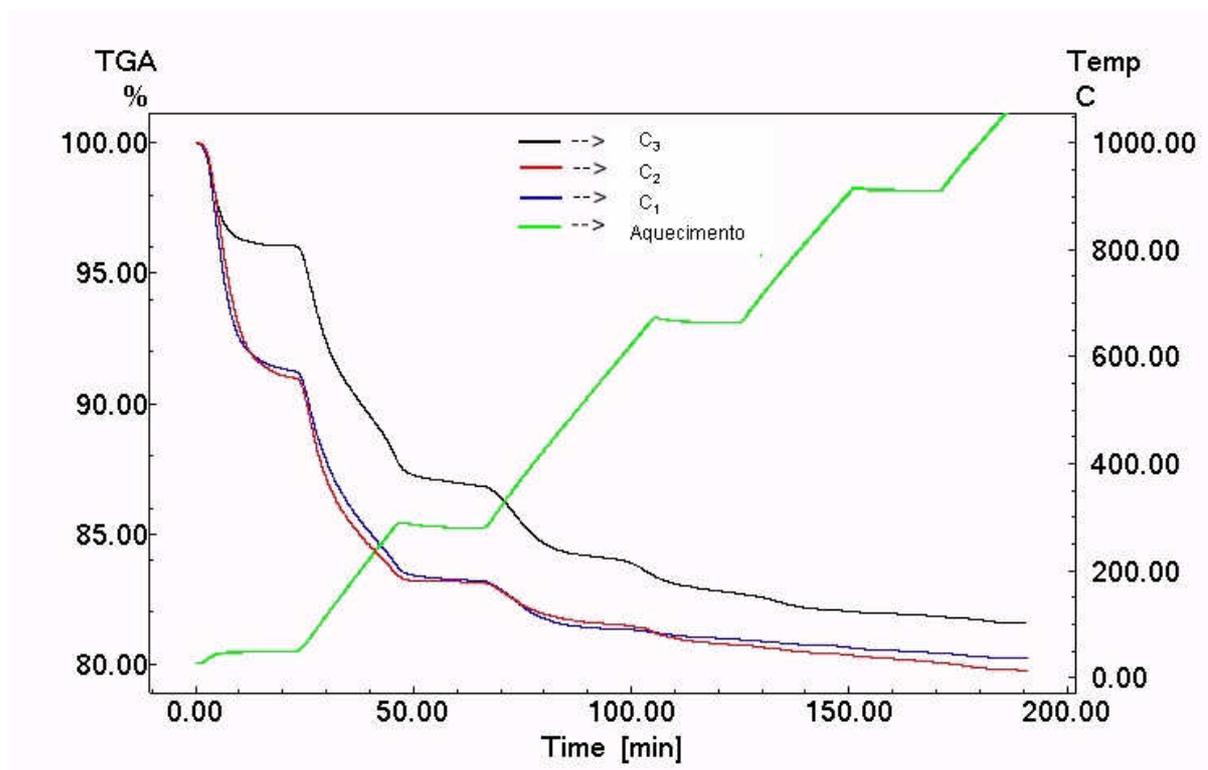


Figura 30- Curvas de aquecimento e TG para as amostras de TiO_2 puro (C_0) e dopadas (C_1 , C_2 e C_3) em N_2 a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

A partir dessa curva de TG, figura 30, observa-se melhor as perdas de massa para as amostras de TiO_2 dopadas com o $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Todas as amostras apresentaram seis perdas de massa.

A primeira perda de massa, para a amostra C_1 iniciou em $26,86^\circ\text{C}$ e terminou em $48,15^\circ\text{C}$, ocorrendo uma perda de 8,65%; a amostra C_2 apresentou essa perda de massa iniciando em $26,60^\circ\text{C}$, terminando em $48,39^\circ\text{C}$, ocorrendo uma perda de massa de 9,00%; já a amostra C_3 a perda iniciou em $26,99^\circ\text{C}$ e terminou em $48,26^\circ\text{C}$ ocorrendo uma perda de massa de 3,94%. Essa primeira perda de massa pode ser atribuída à perda de água de hidratação, correspondente a perda de umidade da amostra.

Uma segunda perda de massa pode ser observada nas três amostras; para a amostra C_1 , essa perda inicia-se em $48,15^\circ\text{C}$ terminando em $279,86^\circ\text{C}$, ocorrendo a perda de 8,10%; na amostra C_2 essa perda tem início em $48,39^\circ\text{C}$ e termina em $280,11^\circ\text{C}$, perdendo 7,83%; e a amostra C_3 tem sua perda iniciando em $48,26^\circ\text{C}$, terminando em $280,50^\circ\text{C}$, perdendo 9,05% de sua massa. Essa segunda perda de massa, provavelmente, pode ser atribuída à perda de água quimissorvida e resíduos orgânicos provenientes do precursor tetrabutóxido de titânio [22].

A terceira perda de massa também foi observada para as três amostras; para a amostra C_1 essa perda teve início em $279,86^\circ\text{C}$ e término em $571,46^\circ\text{C}$, ocorrendo uma perda de 1,85% de massa; para a amostra C_2 essa perda começou em $280,11^\circ\text{C}$ e terminou em $590,21^\circ\text{C}$, perdendo 1,64% de sua massa; e para a amostra C_3 , essa perda iniciou em $280,50^\circ\text{C}$ e terminou em $528,65^\circ\text{C}$, perdendo 2,85% de massa. Essa perda pode ser atribuída aos produtos iniciais da decomposição do $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (SO_3 e alguns intermediários) [35].

A quarta perda de massa é menor que as três anteriores, entretanto essa perda também foi observada nas três amostras; para a amostra de menor concentração, C_1 , essa perda teve início em $571,46^\circ\text{C}$ e fim em $663,24^\circ\text{C}$, tendo uma perda de 0,39% de massa; para a amostra C_2 , iniciou em $590,21^\circ\text{C}$ e terminou em $664,19^\circ\text{C}$, perdendo 0,61%; para a amostra C_3 , essa perda teve início em $528,65^\circ\text{C}$ e terminou em $664,36^\circ\text{C}$, perdendo 1,23% de sua massa. Essa perda também pode ser atribuída à decomposição do dopante.

As duas últimas perdas são melhor observadas para a amostra de maior concentração, uma vez que houve uma maior perda de massa. A quinta perda de massa para a primeira

amostra, C₁, inicia em 663,24°C e termina em 911,49°C, tendo uma perda de 0,42%; a segunda amostra, C₂, apresenta essa perda se iniciando em 664,19°C, terminando em 908,70°C, perdendo 0,73% de sua massa; a amostra C₃ tem sua perda de massa tendo início em 664,36°C e término em 873,65°C, perdendo 0,85% de sua massa. Nessa quinta perda de massa ocorre liberação do SO₃ com uma possível formação de CeO₂ de acordo com Casari [35]. Isso pode ser correlacionado com a observação dos difratogramas de raios-X para as amostras de TiO₂ dopadas, figura 27, em que mostra os picos do óxido de cério aparecendo a partir da temperatura de 900°C.

A sexta perda de massa não é muito bem visualizada, uma vez que ocorre uma perda ainda menor que a anterior. Para a amostra C₁, essa perda teve início em 911,49°C e terminou em 1083,45°C, perdendo 0,32% de sua massa; a amostra C₂ teve sua perda com início em 908,70, terminando em 1095,57°C, tendo uma perda de 0,43% de massa; e a amostra C₃ teve sua perda com início em 873,65°C e fim em 1074°C, com perda de 0,47% de massa. A perda de massa foi maior para a amostra com maior concentração de dopante, essa perda também está associada à decomposição do dopante, com formação de CeO₂. Esse efeito foi observado nos difratogramas de raios-X para as amostras na temperatura de 1100°C, figura 28, onde os picos do óxido de cério se encontram bem mais resolvidos e com maior intensidade para a amostra C₃, amostra de maior concentração do dopante.

As últimas perdas de massa, da terceira à sexta foram atribuídas à decomposição do dopante, como foi observado por Casari [35], que observou cinco perdas de massa para o Ce(SO₄)₂ · 4H₂O. No entanto, para este presente estudo houve uma sexta perda de massa, que provavelmente pode ser atribuída à presença do TiO₂, uma vez que o estudo realizado por Casari [35] era sobre a decomposição apenas do Ce(SO₄)₂ · 4H₂O, e o óxido de titânio pode ter dificultado a decomposição do sulfato de cério.

A curva de DTA, figura 31, mostra transformações químicas e físicas das amostras dopadas comparadas com a curva do TiO₂ puro. Todas as amostras apresentaram um pico endotérmico com relação à perda de água. As amostras: C₀, C₁, C₂ e C₃ apresentaram um pico endotérmico de 401,94; 444,73; 586,04 e 241,60 J/g, respectivamente, em consequência da desidratação das amostras, esse pico ocorre aproximadamente em 75°C. Apenas a amostra C₃ apresentou um pico exotérmico de 389,78 J/g, aproximadamente em 270°C, provavelmente devido à transição de fase cristalina do Ce(SO₄)₂ [35], que se encontra em maior quantidade e, portanto, o pico é bem resolvido.

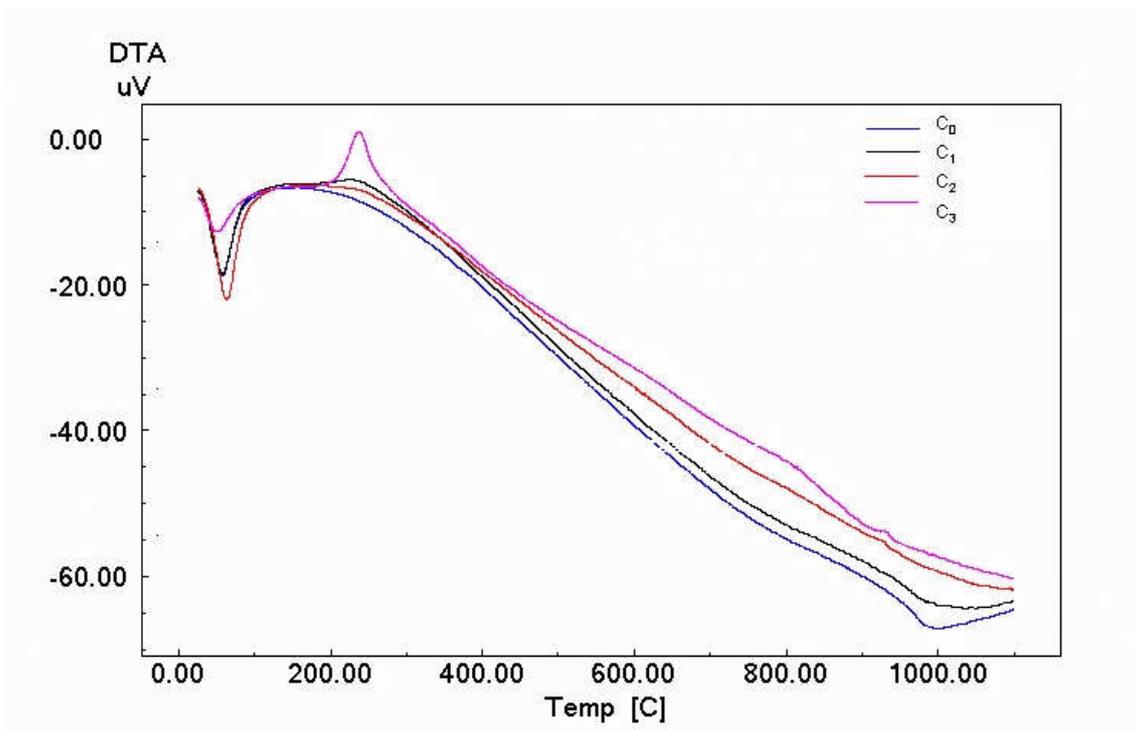


Figura 31 – Curva de DTA para as amostras de TiO_2 puro, C_0 e dopadas, C_1 , C_2 e C_3 em N_2 a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

4.3 – Análise por Espectroscopia de Impedância

Através das análises dos gráficos de espectroscopia de Impedância pode-se obter valores das propriedades elétricas dos compostos. Nesse trabalho, obteve-se diagramas de Nyquist para as amostras de TiO₂ puro e TiO₂ dopadas com o Ce(SO₄)₂, na temperatura ambiente e nas várias temperaturas de calcinação: 300, 500, 700, 900 e 1100°C. Através dessas análises foram obtidos dados como: resistências ôhmica e de polarização, capacitância da dupla camada e condutividade. A partir desses dados, analisou-se o efeito do dopante na estrutura do TiO₂.

Sabendo-se que o Ce⁺⁴ tem a capacidade de substituir os íons Ti⁺⁴ na estrutura de TiO₂ [39], através de estudo das propriedades elétricas, espera-se que existam mudanças em propriedades como: resistências ôhmica e de polarização, capacitância da dupla camada e condutividade.

4.3.1 – Diagramas de Nyquist das amostras calcinadas em diferentes temperaturas

O diagrama de Nyquist, para os óxidos não calcinados, é mostrado na figura 32, no qual se observa para todas as amostras, a formação de apenas um semicírculo. A partir desse diagrama obteve-se valores das propriedades elétricas do sistema estudado, como: resistências ôhmica (R_{Ω}) e de polarização (R_p), capacitância da dupla camada (C), condutividade (σ) e frequência no máximo do semicírculo ($\nu_{\text{máx}}$), Tabela 2. No caso das resistências faz-se uma extrapolação do semicírculo para o eixo real (Z'), enquanto que a capacitância é obtida relacionando-se a frequência no máximo do semicírculo com a resistência de polarização. A partir da determinação das resistências ôhmica e de polarização, do conhecimento da espessura da amostra, da área do eletrodo e da frequência no ponto máximo, calcula-se a condutividade e a capacitância através das seguintes equações:

$$\sigma = \frac{\ell}{A \cdot R_{\Omega}} \quad (9)$$

$$C = \frac{1}{2\pi f_{\text{máx}} R_p} \quad (10)$$

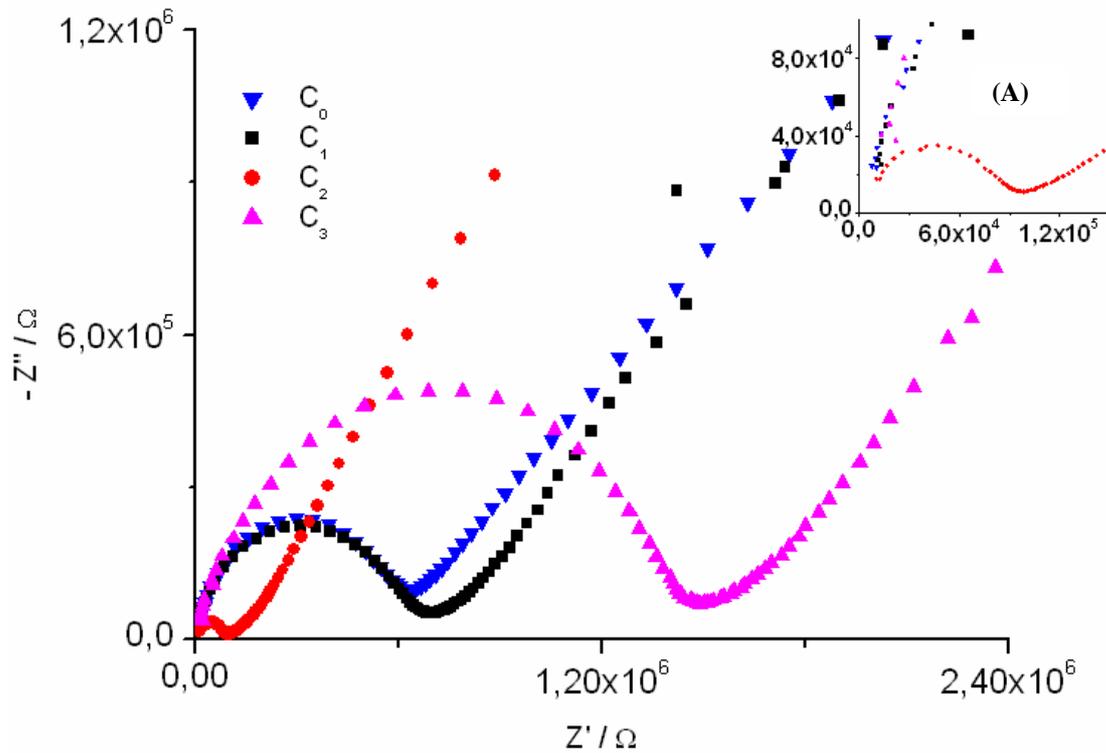


Figura 32 - Diagrama de Nyquist para as amostras não calcinadas. (A) Diagrama ampliado.

Observa-se na Tabela 2, que a condutividade diminui à medida que a concentração do dopante aumenta. Entretanto, a condutividade da amostra dopada na menor concentração de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ se assemelha à amostra de TiO_2 puro. Isso se dá, provavelmente, devido ao $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ se encontrar muito disperso na estrutura do TiO_2 e, portanto, não influenciando em suas propriedades elétricas.

Tabela 2 - Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância (Diagrama Nyquist) para as amostras não calcinadas.

Amostras	$R_{\Omega} / 10^{+3} \Omega$	$R_p / 10^{+4} \Omega$	$C / 10^{-11} F$	$\sigma / 10^{-4} (\Omega.cm)^{-1}$	$\nu_{m\acute{a}x} / kHz$
C ₀	3,94	61,04	1,29	2,03	20,22
C ₁	3,96	63,20	1,25	2,02	20,20
C ₂	5,44	8,13	1,38	1,47	142,20
C ₃	6,10	143,49	1,14	1,31	9,73

Para as amostras C₂ e C₃ sem tratamento térmico, observa-se que a resistência de polarização é maior para a amostra C₃, amostra de maior concentração de Ce(SO₄)₂, que forma um semicírculo em torno da frequência de 9,73kHz. Enquanto que a amostra C₂ forma o semicírculo apenas em altas frequências, 142,20kHz, possuindo uma menor resistência de polarização. Isso se dá, provavelmente, devido ao número de vacâncias de oxigênio que diminui à medida que aumenta a concentração do dopante, uma vez que o Ce⁺⁴ tem a capacidade de substituir o Ti⁺⁴ na estrutura do anatásio. Como foi observado nos difratogramas de raios-X (figura 23), todas as amostras não calcinadas se encontram na fase anatásio.

A figura 33 mostra o diagrama de Nyquist para as amostras na temperatura de calcinação de 300°C.

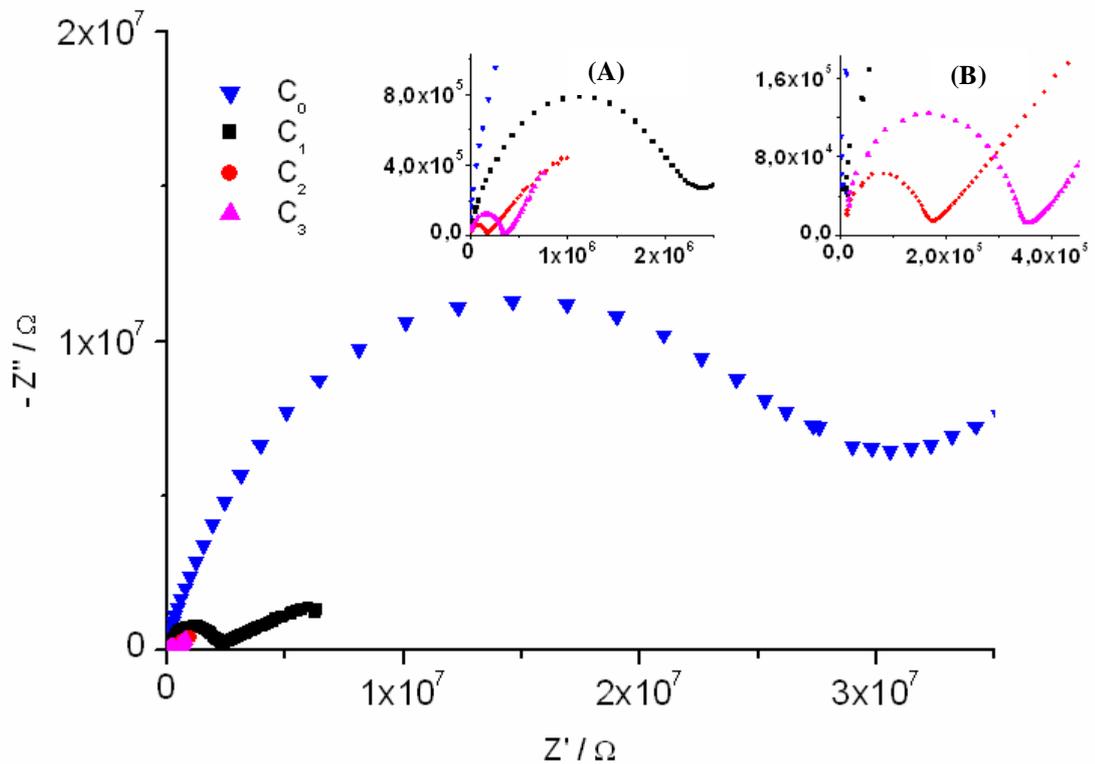


Figura 33– Diagrama de Nyquist na temperatura de calcinação de 300°C. (A) e (B) Diagrama ampliado.

No diagrama de Nyquist, para a calcinação em 300°C, observa-se que a amostra C₀ possui seu semicírculo definido em menores frequências, uma vez que essa amostra não possui água quimissorvida de acordo a análise termogravimétrica. A amostra C₁ apresenta um comportamento semelhante, quando comparado às outras amostras, enquanto C₂ continua a ser a amostra que possui a menor resistência de polarização. Obteve-se os seguintes dados sobre as propriedades elétricas, Tabela 3:

Tabela 3 - Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância (Diagrama Nyquist) para as amostras na temperatura de calcinação de 300°C.

Amostras	$R_{\Omega} / 10^{+3} \Omega$	$R_p / 10^{+5} \Omega$	$C / 10^{-12} F$	$\sigma / 10^{-4} (\Omega.cm)^{-1}$	$\nu_{m\acute{a}x} / kHz$
C ₀	8,84	301,24	10,13	0,90	0,52
C ₁	0,27	22,24	9,38	28,86	7,63
C ₂	7,71	1,56	11,66	1,04	87,3
C ₃	5,94	3,36	8,83	1,34	53,6

A tabela 3 apresenta dados obtidos a partir do diagrama de Nyquist (fig. 33). Observa-se que houve um aumento da resistência de polarização das amostras C_0 , C_1 e C_2 , quando comparado às suas resistências de polarização em relação às amostras sem tratamento térmico. Apenas a amostra C_3 apresentou uma diminuição na sua resistência de polarização, provavelmente devido à eliminação da água de hidratação do sulfato, como foi observado na curva da TG dessa amostra, figura 30, e, portanto, produzindo um maior empacotamento estrutural do sistema estudado.

A amostra C_1 possui a maior condutividade quando comparada às outras concentrações. Confirmando que em concentrações maiores do dopante, a condutividade se torna menor quando a amostra se encontra na forma anatásio, o que foi observado nos difratogramas de raios-X (figura 24), embora as amostras C_2 e C_3 apresentem um valor próximo de condutividade e se assemelhem mais ao TiO_2 puro. Observa-se um comportamento contrário do observado por Zhang [39], que verificou que a condutividade aumentava com o aumento do dopante, isso pode ser, provavelmente, devido ao método de preparo das amostras para análise de impedância ser diferente. O método utilizado [39] foi colocando as nanopartículas de CeO_2-TiO_2 em um condutor cilíndrico, prensadas e, então, o condutor foi conectado a eletrodos de platina. Esse sistema foi colocado em um forno com uma temperatura estabilizada em $400^\circ C$ e as medidas foram realizadas.

O diagrama de Nyquist das amostras à temperatura de calcinação de $500^\circ C$ é mostrado na figura 34.

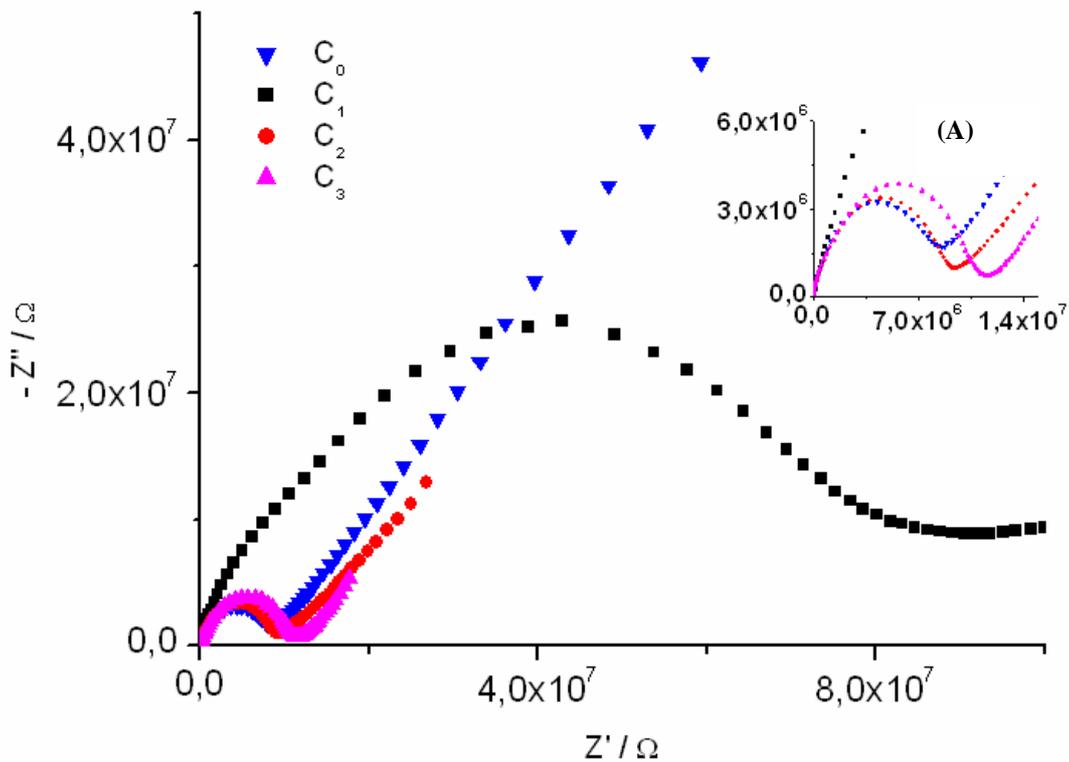


Figura 34 – Diagrama de Nyquist na temperatura de calcinação de 500°C. (A) Diagrama ampliado.

A partir deste diagrama, observa-se que a amostra C_1 , que possui seu semicírculo definido em frequências baixas, apresenta a maior resistência de polarização, como se observou também em 300°C. As amostras C_0 , C_2 e C_3 possuem resistências de polarização na mesma ordem, e formam o semicírculo em altas frequências. Esses valores das propriedades elétricas das amostras na temperatura de calcinação de 500°C se encontram na tabela 4.

Tabela 4- Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância (Diagrama Nyquist) para as amostras na temperatura de calcinação de 500°C.

Amostras	$R_{\Omega} / 10^{+4} \Omega$	$R_p / 10^{+7} \Omega$	$C / 10^{-11} F$	$\sigma / 10^{-5} (\Omega.cm)^{-1}$	$\nu_{m\acute{a}x} / kHz$
C_0	0,018	0,86	1,05	441,00	1,77
C_1	369,29	7,55	3,62	0,021	0,058
C_2	0,086	0,93	0,97	92,78	1,77
C_3	7,62	1,09	1,04	1,05	1,38

A partir da análise dos dados da tabela 4, observa-se que a amostra que apresenta a maior condutividade é a amostra C_0 . Como foi observado no difratograma de raios-X das amostras a 500°C (figura 25) o TiO_2 puro (C_0) já possui uma certa percentagem (8,1%) da fase rutilo, fato este que faz com que sua condutividade seja bem maior do que as amostras dopadas, uma vez que estas se encontram completamente na fase anatásio. Isso mostra que o $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ começa a estabilizar a fase anatásio do TiO_2 [36, 37].

Como foi observado na curva de TG (figura 30) para as amostras dopadas, em 500°C , ocorre liberação de SO_3 . Como a amostra C_1 contém a menor concentração do dopante, então a liberação do SO_3 faz com que o cério fique mais livre para substituir o titânio na estrutura do anatásio. O titânio, sendo substituído pelo cério na amostra C_1 , faz com que sua resistência de polarização seja maior devido ao número de vacâncias de oxigênio que diminui.

A figura 35 mostra o diagrama de Nyquist para as amostras calcinadas a temperatura de 700°C , mostrando que a amostra de TiO_2 puro possui a maior resistência de polarização. Observa-se que as amostras C_1 e C_3 possuem semicírculos definidos em frequências semelhantes e, também, possuem resistências de polarização semelhantes, enquanto que a amostra C_2 possui seu semicírculo definido em uma frequência um pouco maior.

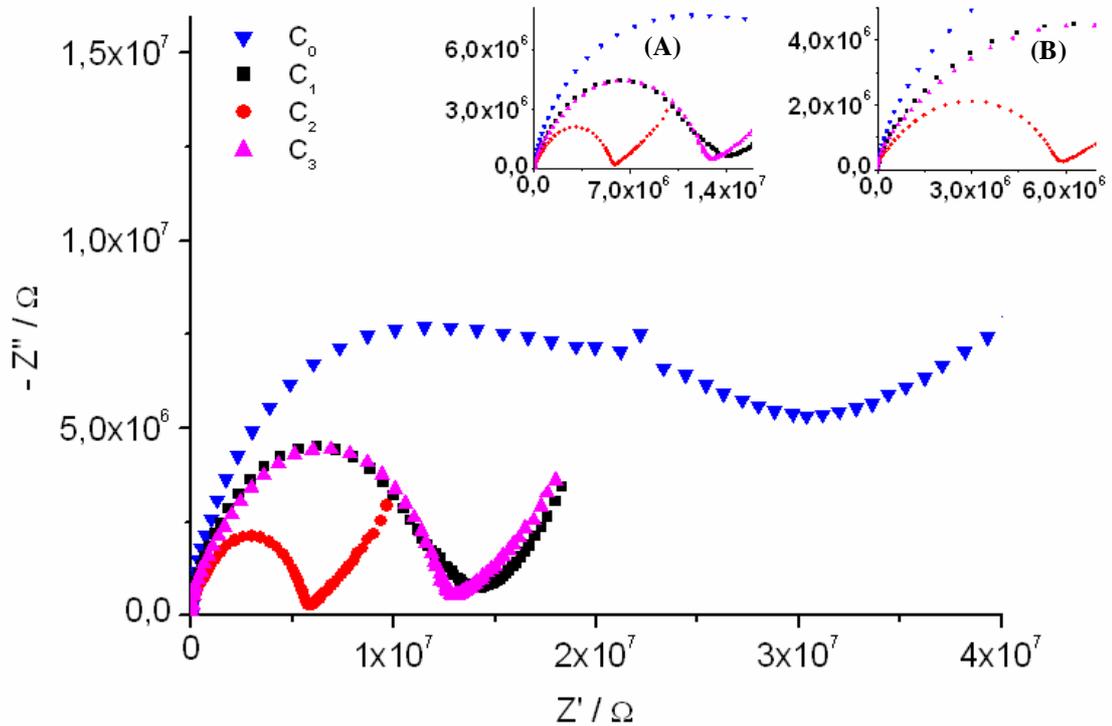


Figura 35– Diagrama de Nyquist na temperatura de calcinação de 700° C. (A) e (B) Diagrama ampliado.

A partir do diagrama de Nyquist, obteve-se os dados apresentados na tabela 5 sobre as propriedades elétricas das amostras na temperatura de calcinação de 700°C.

Tabela 5- Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância (Diagrama Nyquist) para as amostras na temperatura de calcinação de 700°C.

Amostras	$R_{\Omega} / 10^{+4} \Omega$	$R_p / 10^{+7} \Omega$	$C / 10^{-12} F$	$\sigma / 10^{-5} (\Omega.cm)^{-1}$	$\nu_{m\acute{a}x} / kHz$
C ₀	0,032	1,89	12,60	248,00	0,66
C ₁	0,83	1,24	7,30	9,57	1,77
C ₂	1,25	0,59	9,38	6,40	2,88
C ₃	5,25	1,27	9,03	3,36	1,38

Observa-se, a partir da tabela 5, que a amostra C₀ possui a maior condutividade, provavelmente devido ao fato de que essa amostra se encontra completamente na fase rutilo,

fase em que o TiO_2 é considerado um semicondutor tipo-n [49]. As condutividades das amostras dopadas são duas ordens de grandeza menores do que aquela da amostra pura. Entre as amostras dopadas a condutividade é da mesma ordem de grandeza, ocorrendo uma suave redução em função do aumento da concentração do dopante. Como foi observado nos difratogramas de raios-X, a partir da temperatura de 700°C observa-se que as amostras dopadas começam a apresentar picos de transição de fase anatásio-rutilo. Esses picos são mais intensos para a amostra de menor concentração, C_1 , enquanto são menos intensos para a amostra de maior concentração, C_3 . Essa transição anatásio-rutilo, provavelmente, produz esse pequeno aumento na condutividade na amostra C_1 .

Na temperatura de 700°C , já ocorreu grande parte de liberação de SO_3 , como foi observado na TG das amostras dopadas (figura 30), fazendo com que não tenha uma diferença muito grande com relação à ordem de grandeza das resistências de polarização. A amostra C_3 , que na temperatura de 500°C possuía uma menor resistência de polarização, agora em 700°C apresenta essa resistência de mesma ordem de grandeza que a amostra C_1 .

Na temperatura de calcinação de 900°C , obteve-se o seguinte diagrama de Nyquist, figura 36:

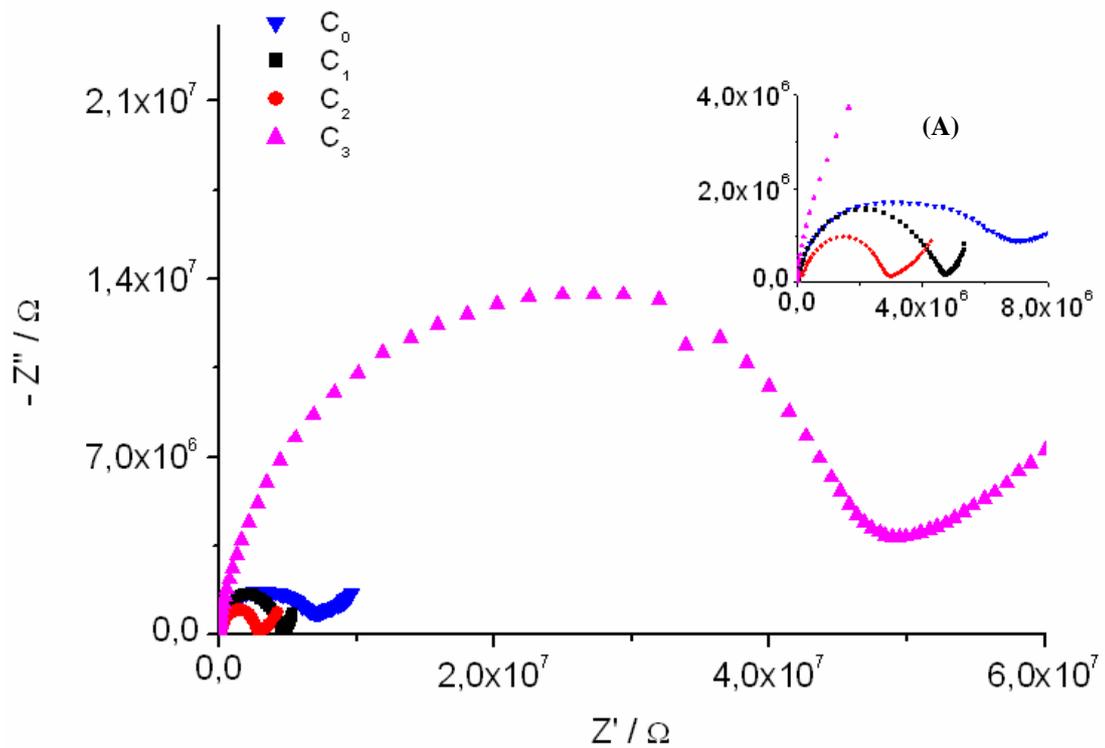


Figura 36 – Diagrama de Nyquist na temperatura de calcinação de 900° C. (A) Diagrama ampliado.

Observa-se, a partir do diagrama da figura 36, que o semicírculo da amostra C_3 aparece em uma região de menor frequência, quando comparado às outras amostras. Ou seja, em 900°C, observa-se que a amostra de maior concentração possui uma maior resistência de polarização. Enquanto que as outras amostras, de concentração menor (C_1 e C_2) e de TiO_2 puro, possuem seu semicírculo definido em frequências mais altas e, portanto, apresentam menor valor de resistência de polarização.

A partir do diagrama de Nyquist obtido para as amostras calcinadas a 900°C, determinou-se os dados relativos as propriedades elétricas. Esses dados são apresentados na tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância (Diagrama Nyquist) para as amostras na temperatura de calcinação de 900°C.

Amostras	$R_{\Omega} / 10^{+5} \Omega$	$R_p / 10^{+6} \Omega$	$C / 10^{-12} F$	$\sigma / 10^{-6} (\Omega.cm)^{-1}$	$\nu_{m\acute{a}x} / kHz$
C ₀	0,010	3,65	5,71	796,00	7,63
C ₁	0,0052	4,15	8,20	1538,00	4,68
C ₂	1,16	2,72	9,77	6,87	5,98
C ₃	2,05	50,13	20,58	3,89	0,15

A partir da tabela 6 observa-se que a resistência de polarização possui a mesma ordem de grandeza para as amostras C₀, C₁ e C₂, enquanto que a amostra C₃ apresenta uma maior resistência de polarização. Esse comportamento, provavelmente, se deve ao fato de que a partir de 900°C começa a surgir o CeO₂, como se observa pelos difratogramas de raios-X (figura 27) picos bem resolvidos para a amostra C₃ e, também, através da análise térmica (figura 30), nessa faixa de temperatura, que confirma a formação do óxido de cério.

Na temperatura de calcinação de 900°C, observa-se que a condutividade da amostra C₁ é uma ordem de grandeza maior que a amostra de TiO₂ puro, e três ordens de grandeza maior que as amostras de maior concentração, C₂ e C₃. Esse fato, provavelmente, é devido à dispersão do CeO₂ na estrutura cristalina do TiO₂ na fase rutilo, uma vez que nos difratogramas de raios X (figura 27) os picos de CeO₂ não são visualizados para a amostra C₁. De acordo com os resultados da curva de TG (figura 30), na temperatura de 900°C ainda não houve a formação completa do óxido de cério, existe a possibilidade de haver intermediários com resíduos de sulfato. Esses intermediários estão em maior quantidade nas amostras de concentração maior de dopante, C₂ e C₃, fazendo com que suas condutividades sejam menores.

O diagrama de Nyquist, para as amostras calcinadas à temperatura de calcinação de 1100°C, é mostrado na figura 37.

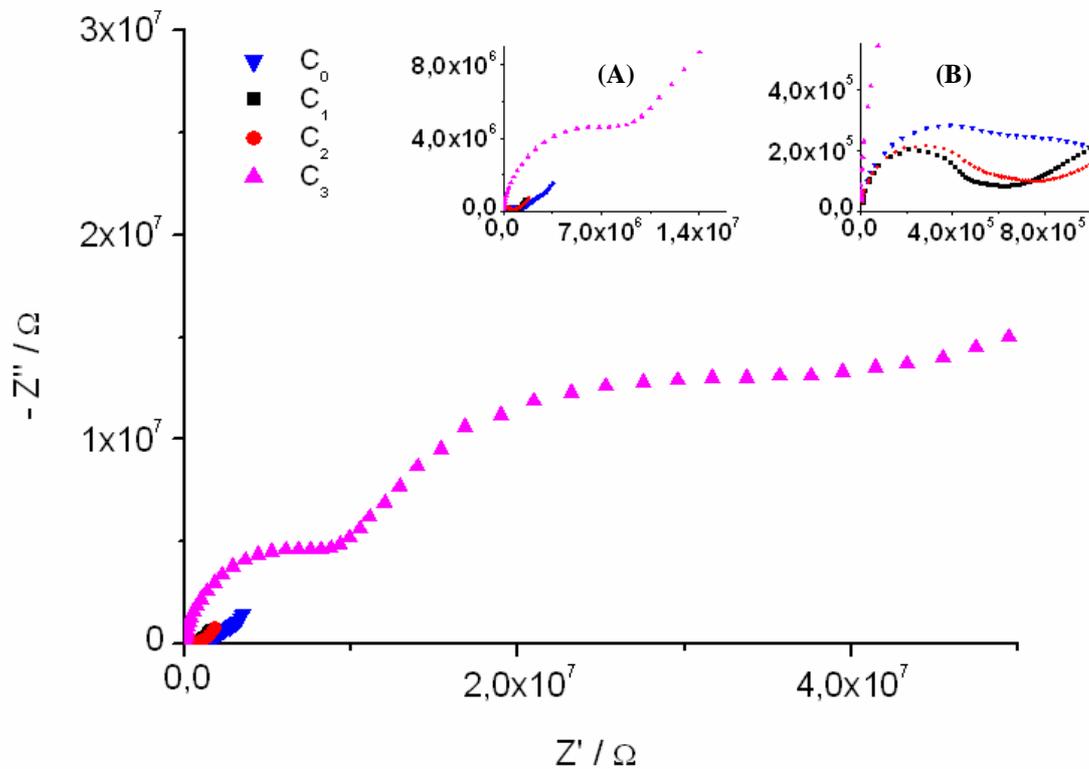


Figura 37 – Diagrama de Nyquist na temperatura de calcinação de 1100° C. (A) e (B)
Diagrama ampliado.

Através do diagrama de Nyquist na temperatura de calcinação de 1100°C, pode-se observar que a amostra C₃ possui seu semicírculo definido em frequências bem menores, quando comparado às outras amostras, possuindo uma resistência de polarização maior. Além disso, na amostra C₃ houve uma provável tentativa de formação de um segundo semicírculo. Enquanto as amostras C₀, C₁ e C₂ apresentam apenas um semicírculo, todos definidos em frequências mais altas.

As propriedades elétricas das amostras calcinadas na temperatura de calcinação de 1100°C são mostradas na tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância (Diagrama Nyquist) para as amostras na temperatura de calcinação de 1100°C.

Amostras	$R_{\Omega} / 10^{+3} \Omega$	$R_p / 10^{+5} \Omega$	$C / 10^{-12} F$	$\sigma / 10^{-4} (\Omega.cm)^{-1}$	$\nu_{m\acute{a}x} / kHz$
C ₀	2,43	6,55	9,40	3,28	25,8
C ₁	6,38	4,35	6,83	1,25	53,6
C ₂	2,89	5,17	9,36	2,76	32,9
C ₃	0,25	108,22	8,33	31,79	1,77

Na temperatura de calcinação de 1100°C, observa-se que a amostra C₃ apresenta o maior valor de condutividade, diferente do que vinha acontecendo em temperaturas menores. Esse fato pode, provavelmente, ocorrer devido à predominância do CeO₂ na amostra C₃ que, através do difratograma de raios-X (figura 28), apresenta picos mais intensos de óxido de cério quando comparados às amostras de menor concentração do dopante. Uma vez que na temperatura de 1100°C houve uma formação maior de óxido de cério, com a decomposição dos seus intermediários, esse excesso de CeO₂ provoca um aumento nas vacâncias de oxigênio fazendo com que a condutividade da amostra C₃ seja maior.

O comportamento das resistências de polarização é semelhante às amostras na temperatura de calcinação de 900°C, onde se observa que a amostra de maior concentração do dopante apresenta maior valor na sua resistência de polarização. Entretanto, quando se compara essas resistências de polarização, para as amostras C₀, C₁ e C₂, com aquelas em temperaturas de calcinação de 900°C há uma redução de seu valor em uma ordem de grandeza enquanto que para a amostra C₃ a ordem de grandeza se mantém. Isso pode ser decorrente da presença do CeO₂, que está em maior quantidade na amostra C₃, fazendo com que a resistência de polarização se estabilize.

A partir dos dados obtidos dos diagramas de Nyquist das amostras à temperatura ambiente, e calcinadas em: 300, 500, 700, 900 e 1100°C, se obteve as condutividades e as resistências de polarização, apresentadas nas tabelas 8 e 9, respectivamente.

Tabela 8 – Condutividade em função das temperaturas.

T / °C	Condutividade das Amostras / ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹			
	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃
T. Ambiente	2,03 x 10 ⁻⁴	2,02 x 10 ⁻⁴	1,47 x 10 ⁻⁴	1,31x 10 ⁻⁴
300°C	9,00 x 10 ⁻⁵	2,89 x 10 ⁻³	1,04 x 10 ⁻⁴	1,35x 10 ⁻⁴
500°C	4,41 x 10 ⁻³	2,16 x 10 ⁻⁷	9,28 x 10 ⁻⁴	1,05x 10 ⁻⁵
700°C	2,48 x 10 ⁻³	9,57 x 10 ⁻⁵	6,40 x 10 ⁻⁵	3,36 x 10 ⁻⁵
900°C	7,96 x 10 ⁻⁴	1,54 x 10 ⁻³	6,87 x 10 ⁻⁶	3,89 x 10 ⁻⁴
1100°C	3,28 x 10 ⁻⁴	1,25 x 10 ⁻⁴	2,76 x 10 ⁻⁴	3,18 x 10 ⁻³

Tabela 9 – Resistências de Polarização em função das temperaturas.

T / °C	Resistências de polarização das Amostras / Ω			
	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃
T. Ambiente	6,10 x 10 ⁺⁵	6,32 x 10 ⁺⁵	8,13 x 10 ⁺⁴	1,43 x 10 ⁺⁶
300°C	3,01 x 10 ⁺⁷	2,22 x 10 ⁺⁶	1,56 x 10 ⁺⁵	3,36 x 10 ⁺⁵
500°C	8,60 x 10 ⁺⁶	7,55 x 10 ⁺⁷	9,30 x 10 ⁺⁶	1,09 x 10 ⁺⁷
700°C	1,89 x 10 ⁺⁷	1,24 x 10 ⁺⁷	5,90 x 10 ⁺⁶	1,27 x 10 ⁺⁷
900°C	3,65 x 10 ⁺⁶	4,15 x 10 ⁺⁶	2,72 x 10 ⁺⁶	5,01 x 10 ⁺⁷
1100°C	6,55 x 10 ⁺⁵	4,35 x 10 ⁺⁵	5,17 x 10 ⁺⁵	1,08 x 10 ⁺⁷

Analisando as tabelas 8 e 9, observa-se que a amostra C₁ apresenta o menor valor de condutividade de todas as amostras dopadas, na temperatura de calcinação de 500°C. Entretanto, possui um alto valor de resistência de polarização, podendo, dessa forma, ser indicada como protetor de corrosão de superfícies metálicas.

Observa-se também, a partir das tabelas 8 e 9, que a amostra de maior concentração do dopante, C₃, possui maior valor de condutividade em 1100°C, embora sua resistência de polarização tenha se mantido na mesma ordem de grandeza a partir da temperatura de calcinação de 500°C. Esse maior valor de condutividade faz com que possa ser sugerida para aplicações, tais como, células solares.

CAPÍTULO 5

Conclusões

CAPÍTULO 5

Conclusões

- ✓ A análise dos Difractogramas de Raios-X para as amostras de TiO_2 puro em diversas temperaturas de calcinação mostra que a partir da temperatura de 500°C começa a aparecer picos correspondentes a fase rutilo, antes dessa temperatura a amostra se apresentava apenas na fase cristalina anatásio. A partir de 700°C a amostra se encontra completamente na fase rutilo.
- ✓ Para as amostras de TiO_2 dopadas com a solução de cério, observa-se que a transição anatásio-rutilo ocorre em uma temperatura mais alta, a partir de 700°C . Nessas amostras, observa-se também picos correspondentes ao óxido de cério a partir da temperatura de calcinação de 900°C .
- ✓ Através das curvas de TG/DTA observa-se que a amostra C_0 , TiO_2 puro, possui apenas um estágio de perda de massa, correspondente a desidratação, o que é observado pelo pico endotérmico que aparece na curva de DTA.
- ✓ Para as amostras C_1 , C_2 e C_3 , observa-se seis estágios de perda de massa, o primeiro representando a perda de água de hidratação, o segundo correspondente à perda de água quimissorvida e a resíduos orgânicos. As outras quatro perdas de massa são provenientes da decomposição do $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (SO_3 , alguns intermediários e CeO_2).
- ✓ Na curva de DTA, observa-se que todas as amostras dopadas apresentam o pico endotérmico correspondente a desidratação. A amostra C_3 apresenta um pico exotérmico, provavelmente, devido à transição de fase cristalina do $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.

- ✓ Através dos estudos da espectroscopia de Impedância, observa-se que o $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ provoca uma modificação nas propriedades elétricas do TiO_2 .

- ✓ A amostra que apresentou uma das maiores resistências de polarização foi a amostra de menor concentração do dopante, C_1 , na temperatura de 500°C . Essa amostra apresentou um baixo valor na condutividade, nessa temperatura, podendo ser utilizada como protetor de superfícies metálicas.

- ✓ Analisando o valor da condutividade com relação à modificação do dopante, a amostra C_3 apresentou um aumento no seu valor de condutividade a partir da temperatura de calcinação de 700°C , sendo o maior em 1100°C . Esse valor de condutividade faz com que essa amostra possa ser sugerida para aplicações, tais como, células solares.

CAPÍTULO 6

Sugestões para Trabalhos Futuros

CAPÍTULO 6

Sugestões para Trabalhos Futuros

- ✓ Realizar um estudo de espectroscopia de Infravermelho nas amostras, com a finalidade de caracterizar os produtos de decomposição do $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.
- ✓ Repetir o estudo de análise térmica (DTA) com razão de aquecimento menor, 5°C min^{-1} , a fim de se analisar melhor as transições de fase do sistema.
- ✓ Estudar as propriedades elétricas desse sistema em outras concentrações de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.

Referências

- [1] PAVASUPREE, S.; SUZUKI, Y.; PIVSA-ART, S.; YOSHIKAWA, S., *Ceramics International*, v.31, p.959, 2005.
- [2] OVENSTONE, J.; YANAGISAWA, K., *Chem. Mater*, v.11, p.2770, 1999.
- [3] ALEMANY, L. J.; BAÑARES, M. A.; PARDO, E.; MARTIN – JIMENEZ, F.; BLASCO J. M., *Materials Characterizations*, v.44, p.271, 2000.
- [4] HEWER, T. L. R., - Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogenia no tratamento de compostos fenólicos, *Dissertação de Mestrado*, USP - São Paulo, 2006.
- [5] WOITICIK, J. C.; NELSON, E. J.; KRONIK, L.; JAIN, M.; CHELIKOWSKY, J. R.; HESKETT, D.; BERMAN, L. E.; HERMAN, G. S., *Phys. Rev. Lett*, v.89, p.077401, 2002.
- [6] SWAMY, V.; GALE, J. O.; DUBROVINSKY, L. S., *J. Phys. Chem. Solids*, v.62, p.887, 2001.
- [7] YANG, J. S.; KIM, D. H.; BU, S. D.; NOH,; DHARK, S. H.; KHIM, Z. G.; *Appl. Phys. Lett*, v.82, n.18, p.3080, 2003.
- [8] BOKHIMI, X.; PEDRAZA, *J. Solid State Chem*, v.7, p.2456, 2004.
- [9] PEDRAZAA, F.; VAZQUEZB, A., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.60, p.445, 1999.
- [10] YIN, S.; FUJISHIRO, Y.; WU, J.; MINORU AKI, SATO, T., *Journal of Materials Processing Technology*, v.137, p.45, 2003.
- [11] KIMA, C. S.; MOONB, B. K.; PARKA, J. H.; CHUNGC, S. T.; SON, S. M., *Journal of Crystal Growth*, v.254, p.405, 2003.

- [12] GARTNERA, M.; SCURTUA, R.; GHITA A, A.; ESCUA, M. Z.; EA NUB, M. M.; RAPALISC, C.T.; KOKKORISC, M.; KORDASC, G., *Thin Solid Films*, v.455, p.417, 2004.
- [13] HONGA, S. S.; LEEA, M. S.; LEEA, G. D.; LIMB, K. T.; HAC, B. J., *Materials Letters*, v.57, p.2975, 2003.
- [14] NAGAVENI, K.; SIVALINGAM, G.; HEGDE, M.S.; MADRAS, G., *Applied Catalysis B: Environmental*, v.48, p.83, 2004.
- [15] MATSUMOTO, Y.; ISHIKAWA, Y.; NISHIDA, M.; S. II, *J. Phys. Chem B*, v.104, p.4204, 2000.
- [16] JONES, A. C.; CHALKER, P. R., *J. Phys. D: Appl. Phys*, v.36, p.80, 2003.
- [17] ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L.T., *Química Nova*, v.25, n.5, p.835, 2002.
- [18] WANG, Z. M.; LIN, Y. S., *Journal of Catalysis*, v.174, p.43, 1998.
- [19] DEGAN, G.; TOMKIEWICZ, M., *The Journal of Physical Chemistry*, v.97, p.49, 1993.
- [20] TINGHONG, H.; JIAN, M.; XIAODONG, Z.; MINDING, T., *Rare Metals*, v.25, n.4, p.331, 2006.
- [21] AGNALDO, J. S.; BASTOS, J. B. V.; CRESSONI, J.C.; VISWANATHAN, G. M., *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v.28, n.1, p.77, 2004.
- [22] LIU, Z.; GUO, B.; HONG, L.; JIANG, H., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.66, p.161, 2005.
- [23] NEPPOLIAN, B.; CHOI, H.C.; SAKTHIVEL, S.; ARABINDOO, B.; MURUGESAN, V., *Chemosphere*, v.46, p.1173, 2002.
- [24] MUCCILLO, E. N. S.; PORFÍRIO, T. C.; TADOKORO, S. K.; REY, J. F. Q.; ROCHA, R. A.; STEIL, M. C.; MUCCILLO, R., *Cerâmica*, v.51, p.157, 2005.
- [25] LI, M.; LIU, Z.; HUB, Y.; SHI, Z.; LI, H., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.301, p.153, 2007.

- [26] ZHAI, Y.; ZHANG, S.; PANG, H., *Materials Letters*, v.61, p.1863, 2007.
- [27] TOK, A.I.Y.; BOEY, F.Y.C.; DONG, Z.; SUN, X.L., *Journal of Materials Processing Technology*, v.190, p.217, 2007.
- [28] REDDY, B. M.; KHAN, A.; YAMADA, Y.; KOBAYASHI, T.; LORIDANT, S.; VOLTA, J. C., *J. Phys. Chem. B*, v.107, p.11475, 2003.
- [29] AKAMA, Y.; KANNO, H., *Anal. Chim. Acta*, v.309, p.153, 1995.
- [30] TSUNEKAWA, S.; SIVAMOHAN, R.; ITO, S.; KASUYA, A.; FUKUDA, T., *NanoStructured Materials*, v.11, n.1, p.141, 1999.
- [31] SERRE, C.; GARIN, F.; BELOT, G.; MAIRE, G., *J. Catal*, v.141, n.141, p.9, 1993.
- [32] VALENTE, J. P. S.; ARAÚJO, A. B.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O., *Eclética Química*, v.30, n.4, p.7, 2005.
- [33] SONG, G. B.; LIANG, J. K.; LIU, F.S.; PENG, T. J.; RAO, G. H., *Thin Solid Films*, v.491, p.110, 2005.
- [34] LISBOA, M. S., Síntese sol-gel e caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica do TiO₂ dopado com Na₂MoO₄ e CaO, *Dissertação de Mestrado*, UFRN – Natal, 2005.
- [35] CASARI, B. M.; VRATISLAV LANGER, *Journal of Solid State Chemistry*, v.180, p.1616, 2007.
- [36] TONG, T.; ZHANG, J.; TIAN, B.; CHEN, F.; HE, D.; ANPO, M., *Journal of Colloid and Interface Science*, v.315, p.382, 2007.
- [37] FANG, J.; BI, X.; SI, D.; JIANG, Z.; HUANG, W., *Applied Surface Science*, 2007.
- [38] SOHN, J. R.; SHIN, D. C., *Applied Catalysis B: Environmental*, v.77, p.386, 2008.
- [39] ZHANG, M.; WANG, H.; WANG, X., *Materials and Design*, v.27, p.489, 2006.

- [40] PEZ, T. L.; ROJAS, F.; KATZ, R. A.; GALINDO, F.; BALANKIN, A.; BULJAN, A., *Journal of Solid State Chemistry*, v.177, p.1873, 2004.
- [41] FLOIRAN, G. M. G.; ADOLFO, D., *Journal of Chemical Education*, v.9, p.1025, 2002.
- [42] WOLYNEC, S., *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- [43] DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T., *Química Nova*, v.27, n.6, 2004.
- [44] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R., *Impedance Spectroscopy – Theory, Experiment, and Applications*, Second Edition, Wiley-Interscience, 2005.
- [45] SKOOG, D. A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T. A., *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª Edição, Editora Bookman, 2002.
- [46] PADILHA, A. F.; FILHO, A. F., *Técnicas de Análise Micro Estrutural*, São Paulo, 1985.
- [47] RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O., *XVII Seminário “Aplicação da Técnica de Análise Térmica voltada para Institutos Acadêmicos e Indústria”* - Netzsch CD - ROM, 04 de Outubro de 2002, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [48] SUNG, Y.; PARK, K.; PARK, S. M.; ANILKUMAR, G. M., *Journal of Crystal Growth*, v.286, p.173, 2006.
- [49] HUBER, B.; BRODYANSKI, A.; SCHEIB, M.; ORENDORZ, A.; ZIEGLER, C.; GNASER, H.; *Thin Solid Films*, v.472, p.114, 2005.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)