

5 DISCUSSÃO

O diagrama de fases relativo ao sistema $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ é bastante complexo (figura 31). As fases CeO_2 cúbico e ZrO_2 monoclinico são imiscíveis abaixo de 327°C de acordo com o diagrama de fases. Apesar disso, fases tetragonais metastáveis têm sido propostas para sólidos com concentração de CeO_2 até 80 % [29].

De acordo com alguns autores [20] três diferentes fases denominadas t , t' e t'' , de grupo espacial $P4_2/nmc$, podem ser distinguidas com base em experimentos de difração de raios-X e espectroscopia Raman. A fase t é a mais estável e é formada por difusão e decomposição de fase cúbica; já a fase t' é formada por transição sem difusão. Finalmente, a fase t'' , que é intermediária entre t' e a estrutura cúbica, tem o mesmo grupo espacial de t' , mas apresenta o raio c/a (tetragonalidade) igual a 1. Isto é, na fase t'' o cátion da rede cristalina se mantém cúbico, sendo diferenciada somente devido ao deslocamento do oxigênio da posição correspondente na estrutura tipo fluorita. Alguns autores [23,24] sugerem que concentrações de Ce entre 20 - 40 % conduzem à fase t , ao passo que concentrações entre 40 - 65 % e 60 - 80 % se referem às fases t' e t'' , respectivamente.

Os resultados de DRX mostraram a formação de uma solução sólida de estrutura cúbica para amostras preparadas com $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Por outro lado, os resultados de espectroscopia Raman e os dados da literatura sugerem a presença da fase t'' . Esta contradição já foi observada por outros grupos [23,25]. Uma vez que os cátions da rede são as espécies que mais contribuem ao resultado de DRX, esta técnica não é sensível ao deslocamento das posições ideais da rede e pode ser incapaz de detectar essas pequenas diferenças entre as estruturas t'' e cúbica [25].

Então, para as amostras preparadas com $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, os resultados de DRX, associados a um deslocamento do modo F_{2g} e pequenas bandas a 300 e 140 cm^{-1} observadas na espectroscopia Raman, sugerem a presença da fase t'' .

Os resultados de DRX mostraram que, para as amostras preparadas com $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, há a presença de uma mistura de óxidos. O método de Rietveld sugeriu que poderia ser uma mistura de $c\text{-CeO}_2$ com $c\text{-ZrO}_2$ ou $t\text{-ZrO}_2$. Levando em consideração os resultados de Raman que sugerem a presença de uma fase tetragonal e também o diagrama de fases (figura 31), poderia ser proposto que neste caso, uma mistura das fases $c\text{-CeO}_2$ e $t\text{-ZrO}_2$ é provavelmente formada. Vale lembrar que na superfície destas amostras também se observa solução sólida segundo a adsorção de metanol por infravermelho (figura 30).

Observando-se as tabelas VI, VII, VIII e XI percebe-se que não há uma correlação muito clara entre o tamanho médio de cristalito e os valores de OSC. Além disso, pode-se verificar através das tabelas IX e XI que também não há uma direta correlação entre a área específica e os valores de OSC. Os resultados de OSC estão de acordo com os de TPR (tabela X) que mostram que a redução não é limitada à superfície do óxido.

Considerando-se a literatura e os resultados obtidos, pode-se sugerir que algumas outras propriedades tais como defeitos na rede cristalina e/ou variações da razão Ce/Zr nas partículas $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ podem variar de acordo com a modificação dos procedimentos, alterando a redutibilidade destes sistemas.

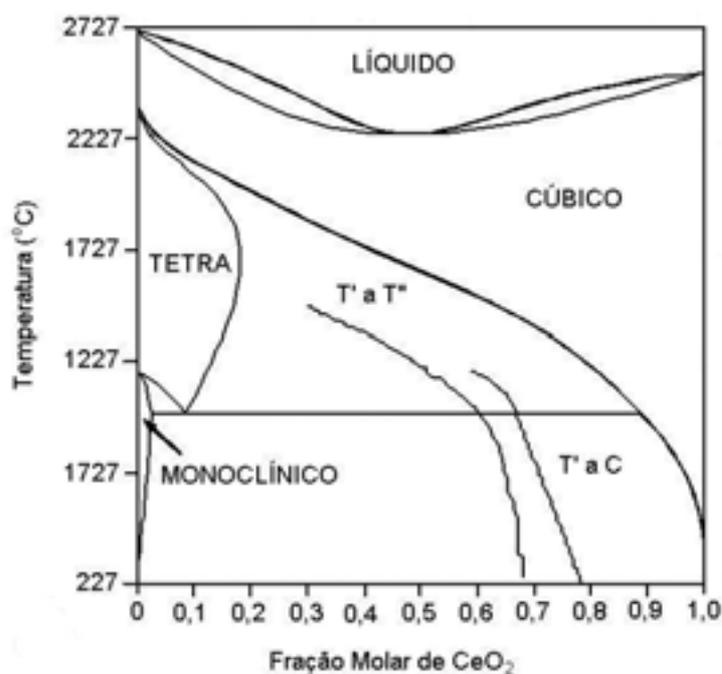


Figura 31. Diagrama de fase do sistema $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. $T^{t-t''}$: transição da fase t' para a fase t'' ; T^{t-c} : transição da fase t'' para a fase cúbica [29].

O precipitado obtido a partir do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e o $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_3$ muda de roxo para amarelo durante os processos de secagem e envelhecimento, sugerindo a oxidação do Ce^{3+} . Todavia, para estes sistemas não foi observada a formação de solução sólida como descrito anteriormente. Os resultados relacionados à amostra C3ZP/15h também mostram que ao aumentar o tempo de calcinação, as propriedades texturais variam, mas não promovem a formação de solução sólida. Sendo assim, pode-se concluir que a inserção de zircônio é um processo que ocorre na presença de espécies Ce^{4+} antes dos processos de secagem e de calcinação e possivelmente durante a precipitação ou ainda em solução.

A química de solução dos precursores nitratos utilizados neste trabalho não é muito simples. O íon cério tetravalente formado na solução aquosa de nitrato de cério amoniacal ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{2-}$) é na verdade um complexo com número de coordenação 12 em que cada ligante NO_3^- é ligado ao Ce^{4+} através de dois átomos de oxigênio [30]. O cério IV é presente na solução como um complexo aniônico, ao contrário do cério III que é um cátion hidrolisado. A diferença de carga beneficiaria a aproximação eletrostática do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ aniônico e o cátion zirconila (ZrO^{2+}) catiônico que seria introduzido pela adição do precursor de zircônio na solução.