



Síntese do TiO₂ dopado com Zr por meio do método Pechini: Avaliação dos efeitos da temperatura de calcinação

M. A. Ribeiro^{1*}, L. S. Neiva¹, D. F. Maia¹, J. B. L. de Oliveira², L. Gama

¹Departamento de Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de Campina Grande
Avenida Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – CEP: 58429-140 Campina Grande, PB – Brasil.

²Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Av. Salgado Filho, Sn. Lagoa Nova, Natal-RN CEP: 59.078-970-Brasil

(Recebido em 13/03/2012; revisado em 25/08/2012; aceito em 27/08/2012)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Este trabalho tem por objetivo sintetizar TiO₂ dopado com Zr a partir de uma rota baseada nos precursores poliméricos, mais conhecido como método Pechini. Foram obtidas três amostras de TiO₂ dopado com 0,25 mol de Zr, para a obtenção destas três amostras a única diferença na metodologia de síntese foi a temperatura de calcinação que cada uma experimentou. As três amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise textural por adsorção/dessorção de N₂ (BET). O tamanho de cristalito variou entre 4,8 e 14,6 nm. O caráter nanométrico das partículas que constituem as amostras dos pós obtidos ficou evidenciado por meio dos tamanhos das mesmas que variaram entre 10,4 e 49,6 nm. A análise por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura revelou uma distribuição de tamanho bastante uniforme para os aglomerados das partículas unitárias das três amostras analisadas.

Palavras-chave: TiO₂; TiO₂-ZrO₂; partícula nanométrica; método Pechini.

Abstract:

This work aims to synthesis TiO₂ doped with Zr by means a route based on polymeric precursor, also known as the Pechini method. Three samples were synthesized composed by TiO₂ doped with 0.25 mol of Zr. For the obtain these three samples the unique difference in the method of synthesis has been the calcination temperature that each sample experienced. The three samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and textural analysis by adsorption/desorption of N₂ (BET). In general, the crystallite size varied between 4.8 to 14.6 nm. The dimension of the particles size which constitutes the samples of the powders was evidenced by means of the same sizes on ranging between 10.4 and 49.6 nm. The analysis carried out by the technique of scanning electron microscopy revealed a fairly uniform size distribution for the clusters of particles unit of three analyzed samples.

Keywords: TiO₂; TiO₂-ZrO₂; size nano particle; Pechini method.

1. Introdução

A titânia (TiO₂) é uma substância mundialmente utilizada como pigmento branco, a mesma tem baixo custo, não apresenta toxicidade, apresenta comprimento de onda de absorção de 365 nm, é foto estável e tem diversas aplicações como no melhoramento do brilho, na opacidade e na alvura na produção de tintas [1]. A titânia nanocristalina é encontrada em três diferentes estruturas: rutilo (tetragonal) [2], anatásio (tetragonal) [3] e bruquita (ortorrômbica) [4]. No entanto, as formas anatásio e rutilo são as mais estudadas e utilizadas nas inúmeras aplicações deste material semicondutor [5]. Estudos têm demonstrado que as propriedades finais do TiO₂ dependem do tamanho, morfologia e cristalinidade das

nanopartículas deste material [6].

Os estudos da estabilidade de fase têm estabelecido que o tamanho das partículas desempenha um papel importante na determinação da fase do TiO₂ [7]. A baixas temperaturas, partículas de tamanho nanométricos, tendem a se cristalizar na fase anatásio (tetragonal). Por outro lado, quando o tamanho das partículas aumenta acima de 10nm os nanocristais formam a fase bruquita (ortorrômbica). Tanto a fase anatásio quanto a fase bruquita são metaestáveis e, com o aumento da temperatura, ambas se transformam em rutilo que é termodinamicamente estável [8-9].

Para melhorar as características semicondutoras da titânia, modificações foram introduzidas na sua matriz cristalina por dopagem seletiva de íons metálicos [10-12]. Nos

*Email: m_aparecidaribeiro@yahoo.com.br (M. A. Ribeiro)

últimos anos, tem sido relatado que a adição de pequenas quantidades de ZrO_2 na rede do TiO_2 pode diminuir o tamanho das partículas de TiO_2 , devido às diferentes geometrias de núcleos, bem como pode levar a um aumento da área de superfície das partículas do TiO_2 [13]. Além da elevada área superficial, a acidez de superfície também é elevada no óxido binário ZrO_2 - TiO_2 devido à presença de grupos OH. No caso desse óxido binário, o grupo OH é aprisionado pelas vacâncias e suprime o processo de recombinação que, por sua vez, melhora as características semicondutoras. Além disso, pequenas quantidades de ZrO_2 inibe o crescimento das partículas do material final e, portanto, os cristais do óxido binário são altamente microcristalinos. A adição de ZrO_2 na estrutura do TiO_2 pode também impedir as transformações de fase anatásio a rutilo e, assim, promover a estabilidade térmica do material. Esta última informação favorece a aplicação deste material em processos catalíticos [13].

Entre os métodos de síntese química relatados na literatura para produção de óxidos metálicos, constituídos por partículas nanométricas, o método Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos, tem sido visto como um método promissor para a obtenção de pós cerâmicos, uma vez que este método possibilita a utilização de diferentes faixas de temperatura e diferentes proporções de cátions metálicos, o que é importante para a obtenção de pós com boa homogeneidade, alta cristalinidade, estrutura monofásica e com dimensões nanométricas [14].

Com base neste contexto, este trabalho tem por objetivo sintetizar titânia (TiO_2), dopada com 0,25 mol de Zr por meio do método Pechini, aplicando-se diferentes temperaturas de calcinação. As amostras a serem sintetizadas deverão ser obtidas na forma de pó cerâmico. Faz parte do objetivo deste trabalho submeter o material obtido a análises estruturais para se avaliar a influência das diferentes temperaturas de calcinação utilizadas.

2. Materiais e Métodos

Neste trabalho foram sintetizadas três amostras compostas por TiO_2 dopado com 0,25 mol de Zr. As amostras obtidas foram sintetizadas por meio do método Pechini. Foi empregada a mesma metodologia de síntese para a obtenção das três amostras, exceto com relação à temperatura de calcinação das mesmas. Pois, cada amostra obtida foi calcinada sob um valor distinto de temperatura.

As três amostras sintetizadas neste trabalho foram obtidas, na forma de pós cerâmicos, por meio da reação do citrato de titânio e citrato de zircônia com etileno glicol. A razão etileno glicol/ácido cítrico foi estabelecida em 40%/60% em massa, respectivamente, de acordo com a metodologia proposta por Pechini (1967) [15]. Em seguida, a solução obtida com a mistura destes precursores foi aquecida em uma temperatura em torno de 120°C, para favorecer a formação de uma resina, a qual foi pirolisada (submetida a uma pré-calcinação) sob a temperatura de 400°C por 1 hora, com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

O produto desta etapa de pirólise apresentou-se na forma de um material carbonizado que precisou ser submetido a uma etapa de desaglomeração em um almofariz de ágata e, em seguida, este produto foi peneirado em uma malha ABNT nº 200. O produto do peneiramento foi, por fim, submetido a uma etapa de calcinação. Cada amostra obtida foi calcinada durante 1 hora, com velocidade de aquecimento de 10°C/min, sob um valor de temperatura distinto, foram utilizados os seguintes valores de temperatura: 500, 700 e 900°C para a etapa de calcinação. O produto da etapa de calcinação, independente do valor da temperatura utilizada nesta etapa, foi uma amostra composta pelo óxido metálico binário TiO_2 - ZrO_2 , precisamente composto por uma matriz hospedeira de TiO_2 dopada com 0,25 mol de Zr.

Desta forma, as amostras obtidas foram denominadas em função do valor da temperatura experimentada na calcinação. Na Tabela 1 estão apresentados os códigos adotados para a denominação das amostras em função do valor da temperatura de calcinação empregada na metodologia de obtenção das mesmas.

Tabela 1. Códigos das amostras obtidas em função do valor da temperatura de calcinação para obtenção das mesmas

Código da Amostra	Composição da Amostra	Temperatura de calcinação (°C)
T5	$Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$	500
T7	$Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$	700
T9	$Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$	900

Os produtos da etapa de calcinação (as amostras T5, T7 e T9) foram submetidos a análises de caracterização por difração de raios X, para identificação das fases formadas na estrutura das amostras e para determinação do tamanho médio dos cristalitos, por meio do alargamento do pico de difração de maior intensidade da fase majoritária, usando a fórmula de Scherrer [16]. Para esta primeira análise foi utilizado um difratômetro de raios X Shimadzu (modelo XRD-6000, radiação $Cu K\alpha$) que opera com tubo de alvo de cobre a uma voltagem de 40 kV com 30 mA de corrente. Foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a observação da morfologia dos aglomerados das partículas das amostras obtidas, para isso foi utilizado um microscópio eletrônico Philips, modelo XL30 FEG SEM. As características texturais das estruturas obtidas, tais como área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros foram determinados por meio da técnica de adsorção/dessorção de N_2 , para isso foi utilizado um equipamento Quantachrome, modelo Nova 3200 e, para a determinação destas características foi utilizada a teoria desenvolvida por Braunauer, Emmet e Teller (método BET).

3. Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios X das amostras T5, T7 e T9 calcinadas nas temperaturas de 500, 700 e 900°C por 1h, respectivamente, estão apresentados na Figura 1.

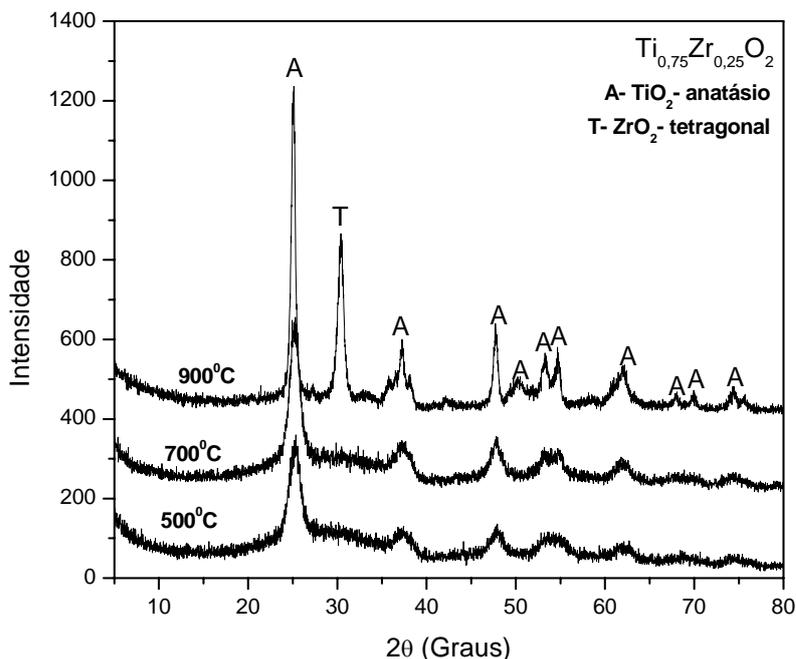


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras T5, T7 e T9

Os difratogramas ilustrados na Figura 1 revelaram a presença da fase TiO₂, como fase majoritária para as três amostras analisadas. Nas temperaturas de calcinação de 500 a 700°C, foram detectados unicamente picos de difração correspondentes à fase TiO₂ (anatásio). Resultado semelhante foi obtido por Zou et al. (2004) [17], que relata a preparação de óxidos mistos de TiO₂-ZrO₂ com Ti/Zr= 3:1 pelo método sol-gel. Com o aumento da temperatura de calcinação, foi observado a formação de uma fase segregada constituída por ZrO₂ com estrutura pertencente ao sistema cristalino tetragonal. Schaedler et al., (2008) [18] atribui esse comportamento a formação de uma solução sólida entre a titânia e a zircônia, no qual a titânia consegue dissolver entre 10-20% em mols de ZrO₂ em sua rede cristalina. Com o aumento da temperatura de calcinação, o processo de difusão dos íons Zr⁺⁴ na rede cristalina da titânia é interrompido devido à saturação de íons na rede desta matriz hospedeira. Sendo assim, os íons restantes são responsáveis pela formação da fase segregada.

No presente estudo as amostras contendo uma pequena quantidade de Zr (Ti/Zr=3:1) mantiveram a forma anatásio do TiO₂ em todas as temperaturas de calcinação analisadas. Este resultado evidencia que 25% de Zr, em moles, estabilizou a fase anatásio da matriz hospedeira do material. Neppolian et al. (2007) [19], mostraram que a adição de pequenas quantidades de Zr tem impedido as transformações da fase anatásio a rutilo, promovendo assim a estabilidade térmica destes materiais que têm potencial para serem aplicados como suportes catalíticos.

Os tamanhos médios dos cristalitos das amostras T5, T7 e T9 foram determinados pela equação de Scherrer [18] e estão apresentados na Tabela 1.

O tamanho médio dos cristalitos para as amostras T5, T7 e T9 calcinadas a temperaturas de 500, 700 e 900°C por 1h, respectivamente, variou entre 4,8 e 14,6 nm, evidenciando o caráter nanométrico das partículas do pó. Com o aumento da temperatura de calcinação, houve um aumento no tamanho médio dos cristalitos, isso ocorreu, devido ao coalescimento de pequenos cristais. Segundo Neppolian et al. (2007) [19], comumente, o tamanho de cristalito da fase TiO₂ pura aumenta mais rapidamente do que o tamanho de cristalito da fase TiO₂ dopado com Zr. Estes pesquisadores atribuem este comportamento à forte interação existente entre a zircônia e a titânia, o qual dificulta o crescimento do tamanho dos cristais, isto é, para estes pesquisadores a dopagem com Zr inibe o crescimento dos cristais da fase TiO₂.

Tabela 1. Tamanho médio dos cristalitos das amostras

Amostras	Tamanho de Cristalito (D _{DRX}) (nm)
T5	4,8
T7	5,5
T9	14,6

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras T5, T7 e T9 calcinadas nas temperaturas de 500, 700 e 900°C por 1h, respectivamente, estão apresentadas na Figura 2.

De acordo com a literatura os perfis das isotermas apresentadas na Figura 2 podem ser classificados como sendo do tipo II [20,21,22]. As isotermas do tipo II caracterizam materiais porosos que apresentam porosidade média na faixa da mesoporosidade, isto é, o diâmetro dos poros variam entre 2 e 50 nm nesse tipo de estrutura.

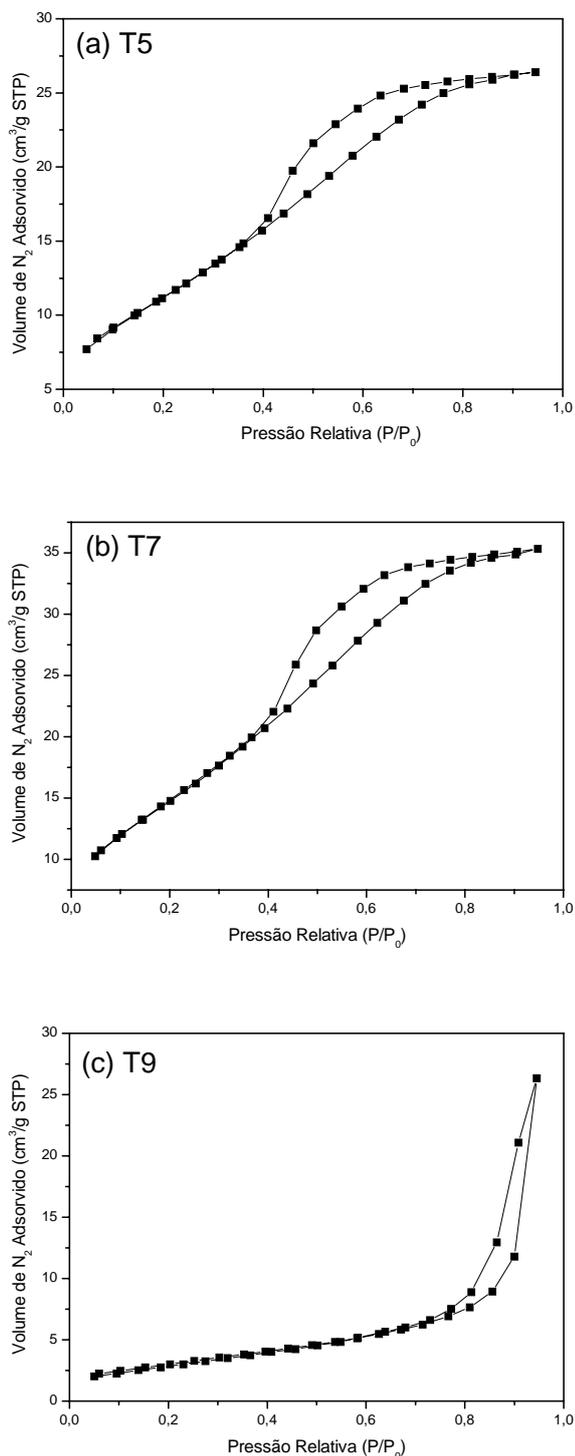


Figura 2. Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 das amostras T5, T7 e T9, sintetizadas pelo método Pechini e calcinadas nas temperaturas de 500, 700 e 900°C por 1h, respectivamente

Ainda segundo a literatura, os ‘loops’ de histerese nas amostras T5 e T7 são do tipo H4, enquanto que para a amostra

T9 esse mesmo parâmetro mostrou-se como sendo do tipo H2. É sabido que, em geral, o tipo de histerese apresentada na isoterma caracteriza a morfologia do poro na estrutura analisada. Desta forma, um *loop* de histerese do tipo H4 indica a presença de sólidos cujo raio do poro é menor que 1,3 nm com dimensões das moléculas de adsorbato, e morfologia dos poros não definida. Em contrapartida, um *loop* de histerese do tipo H2 caracteriza a presença de poros cilíndricos abertos e fechados por estrangulações, resultando em uma morfologia irregular do tipo garrafa [21,22]. Laniecki et al. (2006) [23] aplicaram o método da hidrólise para obtenção de pós com composição TiO_2-ZrO_2 , obtiveram resultados semelhantes para os tipos de curvas de adsorção/dessorção, no que tange as características da porosidade dos materiais que eles analisaram.

A análise das isothermas revela ainda uma melhoria nos perfis de curvas com o aumento da temperatura de calcinação. Isto provavelmente se deve pela melhoria da microestrutura das partículas com o aumento da temperatura de calcinação, bem como pelo maior grau de aglomeração e uma melhora significativa na morfologia dos poros.

A área superficial e o tamanho de partícula das amostras T5, T7 e T9 foram determinadas por meio da aplicação da técnica de adsorção de N_2 , para isso, foi utilizado o método BET e equação constante no livro de Reed [24]. Os valores determinados para a área superficial, volume do poro e tamanho de partícula, para as amostras desenvolvidas e analisadas neste trabalho estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Características texturais das amostras T5, T7 e T9, sintetizadas pelo método Pechini e calcinadas nas temperaturas de 500, 700 e 900°C por 1h, respectivamente

Amostras	Área superficial (BET) (m^2/g)	Volume de poro (nm)	Tamanho de Partícula (D_{BET}) (nm)
T5	148,9	0,134	10,4
T7	81,07	0,1362	19
T9	25,13	0,09178	52,3*

Densidade teórica do óxido de titânio de 3,893 g/cm^3 (Ficha JCPDS 21-1272).

Densidade teórica de óxido de zircônia de 5,861 g/cm^3 (Ficha JCPDS 71-1282).

* Densidades mássicas médias do óxido de titânio e óxido de zircônia: 4,5621 g/mol .

De acordo com os dados apresentados na Tabela 2, observa-se que na medida em que o valor da temperatura de calcinação aumentou o valor da área superficial diminuiu para as amostras obtidas neste trabalho. O valor da área superficial apresentado pela amostra T5, calcinada a 500°C, pode ser o resultado de um menor grau de cristalização e coalescência das partículas do material que compõe esta amostra. O difratograma referente a esta amostra corrobora com esta afirmação.

Park et al. (2009) e Pérez et al. (2008) [25, 26], que também realizaram estudos semelhantes e pertinente ao TiO_2-ZrO_2 , envolvendo outros métodos de obtenção de óxidos metálicos, concluíram que o valor da temperatura de

calcinação exerce influência inversamente proporcional no valor da área superficial das partículas nesse tipo de material.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras T5, T7 e T9, calcinadas nas temperaturas de 500, 700 e 900°C por 1h, respectivamente, estão apresentadas na Figura 3. Todas as micrografias ilustradas a seguir apresentam ampliações de 5.000 X.

Como pode ser observado nas micrografias ilustradas na Figura 3, os aglomerados de partículas unitárias se apresentam

com aspecto denso, visivelmente com uma forte tendência para um estado de agregação das partículas, dando origem a uma estrutura perceptivelmente porosa. Esta imagem de estrutura perceptivelmente porosa, associada à informação de que a porosidade desta estrutura é de dimensão meso, faz desse material um candidato, com forte potencial, para aplicação como catalisador em reações de processamento de cargas gasosas

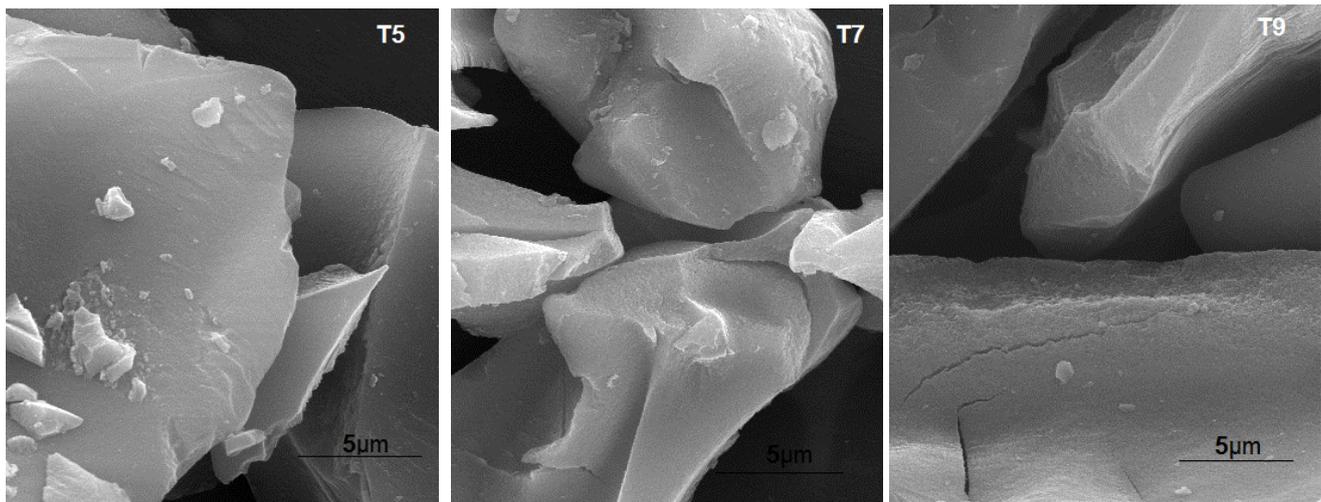


Figura 3. Micrografias obtidas por MEV para as amostras T5, T7 e T9

4. Conclusões

Com base nos resultados, pode-se afirmar que o método de síntese Pechini é um meio viável para a preparação de pós cerâmicos compostos por TiO₂ dopado com 0,25 mol de Zr, constituídos por estruturas atômicas cristalinas e partículas de dimensões nanométricas.

De acordo com os difratogramas de raios X, as três amostras analisadas apresentaram a fase do TiO₂ (anatásio) como fase majoritária e zircônia tetragonal.

As amostras calcinadas a 500, 700 e 900°C apresentaram poros de dimensão meso em suas estruturas. As amostras calcinadas nas temperaturas de 500 e 700° apresentaram-se com poros mais estreitos, sem forma definida e as amostras calcinadas a 900°C apresentaram poros na forma de “garrafas”.

As diferentes temperaturas de calcinação aplicadas não influenciaram, aparentemente, na morfologia dos aglomerados de partículas unitárias das amostras analisadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e ao PROCAD-CAPES pelo apoio financeiro..

Referências

- [1] Santos, J. G., Melo, E. E., Cunha, J. W., Ogasawara, D. T., “Aspectos e Características da Transição Anatásio e Rutilo”, In: Anais do XV CBECIMAT, Natal, RN p. 71-76, 2002.
- [2] Grant, F.A., Properties of Rutile (Titanium Dioxide), Review of Modern Physics, 31, 646-674, 1959.
- [3] Samsonov, G.V. The Oxide Handbook, IFI/Plenum Press, New York, 1982.
- [4] Quorzal, S., Tamimi, M., Assabbane, A., Ait-ichou, Y., “Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO₂ surface in a dynamic reactor”, Journal of Colloid and Interface Science, 286, p. 621, 2005.
- [5] Hewer, T. L. R. Síntese e Modificação Superficial do TiO₂ Visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos. Dissertação. (Mestrado em Química), Universidade de São Paulo, 2006.
- [6] G-Lai, L., G-Hou, W. Morphologies of rutile form TiO₂ twins crystals, Journal of Materials and Science Letters, v. 18, p. 243 – 1246, 1999.
- [7] Zhang, H., Banfield, J. F., “Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂”, Journal of Physical Chemical B, v. 104, p. 3481-3489, 2000.

- [8] Dimitrijevic, N. M., Saponjic, Z. V., Rabatic, B. M., Poluektov, O. G., T. Rajh, "Effect of Size and Shape of Nanocrystalline TiO_2 on Photogenerated Charges. An EPR Study", *Journal of Physic Chemical C Letter*, v. 111, p.1459-1463, 2007.
- [9] Iskandar, F., Nandiyando, A. B. D., Kim, Y., Hogan, C. J., Okuyama, K., Biswas, P., "Enhanced Photocatalytic Performance of Brookite TiO_2 Macroporous Particles Prepared by Spray Drying with Colloidal Templating", *Advanced Materials*, v. 19, p. 1408-1411, 2007.
- [10] Hoffmann, M. R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D. W., "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chemical Reviews*, v. 95, p. 69-74, 1995.
- [11] Jung, S. M., Grange, P., "Characterization and reactivity of pure $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ SCR catalyst: influence of SO_4^{2-} content", *Catalysis Today*, v. 59 p. 305-311, 2000.
- [12] Gao, X, Wachs, I. E. "Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties", *Catalysis Today* 1999, 51: 233-54.
- [13] X. Fu, LA. Clark, Q.Yang. M.A. Anderson "Enhanced Photocatalytic Performance of Titania-Based Binary Metal Oxides: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ ", *Environmental Science Technology*, vol. 30, p. 647-653, 1996.
- [14] Neiva, L. S., Andrade, H. M. C., Gama, L. CuO-CeO_2 catalytic systems destined CO removal synthesized by means Pechini method: An evaluation of the structures obtained. *Journal of Chemical Engineering and Materials Science*, v. 2, n. 5, p. 69-75. 2011.
- [15] Pechini, M. P., Metedology of preparing lead and alkaline: earth, litanates and niobates and coating. Method using the same to for a capacitor. *Us Patent* 3.330.697, 1967.
- [16] Klug, H., Alexander, L. *X-Ray Powder Procedures*, Jonh Wiley & Sons, New York, p. 491, 1962.
- [17] Zou, H., Lin, Y. S., Structural and surface chemical properties of sol-gel derived $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ oxides, *Applied Catalysis A: General*, v. 265, p. 35-42, 2004.
- [18] Schaedler, T. A., Fabrichnaya, O., Levi, C. G. Phase equilibria in the $\text{TiO}_2\text{-YO}_{1.5}\text{-ZrO}_2$ system, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 28, p. 2509-2520, 2008.
- [19] Neppolian, B., Wang, Q., Yamashita, H., Choi, H. Synthesis and characterization of $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ binary oxide semiconductor nanoparticles: Application and interparticle electron transfer process. *Applied Catalysis A: General*, v. 333, p. 264-271, 2007.
- [20] Braunauer, S., Demis, L. S., Deming, W. S., Teller, E., On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *Journal of the American Chemical Society*, v. 62, p. 1723-1732, 1940.
- [21] Figueiredo, J. L., Ribeiro, F. R. *Catálise Heterogênea*, Lisboa: Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [22] Findenegg, G. H. *Fundamentals of Adsorption*, New York: Engeneering Foundation, p. 207-218, 1984.
- [23] Lanieceki, M., Ignacik, M., Water-gas shift reaction over sulfided molybdenum catalysts supported on $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides Support characterization and catalytic activity, *Catalysis Today*, v. 116, p. 400-407, 2006.
- [24] Reed, J. S., *Principles of Ceramics Processing*, John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [25] Park, S., Seo, J. G., Jung, J. C., Baeck, S-H., Kimc, T. J., Chung, Y-M., Oh, S-H., Song, I. K. Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen over palladium catalysts supported on $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed metal oxides, *Catalysis Communications*, v.10, p.1762-1765, 2009.
- [26] Pérez-Hernández, R., Mendoza-Anaya, D., Fernández, M., Gómez-Cortés, E. A. Synthesis of mixed $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ oxides by sol-gel: Microstructural characterization and infrared spectroscopy studies of NO_x , *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 281, p. 200-206, 2008.