

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO DE CÉRIO
DOPADO COM PRASEODÍMIO

ANA CRISTINA TOLENTINO CABRAL

Itabira, fevereiro de 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

ANA CRISTINA TOLENTINO CABRAL

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO DE CÉRIO
DOPADO COM PRASEODÍMIO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.

Área de concentração: Materiais não metálicos

Orientador: Prof. Dr. Francisco Moura Filho

Co-orientador: Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva

Fevereiro de 2015

Itabira

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

ANA CRISTINA TOLENTINO CABRAL

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO DE CÉRIO
DOPADO COM PRASEODÍMIO

Dissertação aprovada por banca examinadora em 20 de fevereiro de 2015, conferindo ao autor o título de **Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia**.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Francisco Moura Filho (Orientador)

Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva (Co-orientador)

Profa. Dra. Maria Aparecida Zaguete Bertochi

Prof. Dr. Rossano Gimenes

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Joel e Izene, pelo amor, dedicação e apoio incondicionais,
A minha irmã Ana Paula e seu esposo André Luiz,
A minha sobrinha Giovana, pela certeza que a vida se renova nela,
E a todos os meus amigos pelo incentivo neste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar os meus agradecimentos:

- à minha família pelo apoio e por me incentivarem a estudar sempre;
- ao Prof. Dr. Francisco Moura Filho, pelos ensinamentos, motivação, confiança e oportunidade em desenvolver este trabalho;
- ao Prof. Dr. Márcio Martins Lage Júnior, pelos ensinamentos com o programa PeakFit, sobre a Teoria de grupos e espectroscopia de espalhamento Raman e o Teorema Funcional da Densidade (DFT);
- ao LIEC pelas medidas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de espalhamento Raman, espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV/FEG) e testes fotocatalíticos;
- ao IFSC (USP), mais especificamente ao Prof. Dr. Máximo Siu Li, pelas medidas de fotoluminescência;
- a Içamira da Costa Nogueira pelos cálculos com o Método de Rietveld;
- aos professores da banca pelas futuras contribuições;
- a todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia pelos ensinamentos transmitidos;
- a todos do LIMAv, professores, alunos, técnicos e funcionários, que estiveram presentes em todos os momentos, prestando um grande auxílio;
- a FAPEMIG e a CAPES pelo suporte técnico e financeiro indispensáveis;
- aos meus amigos;
- a todas as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram com a realização deste trabalho.

EPÍGRAFE

Para descobrir o que é felicidade,
Não há regras, mas princípios.
Abra a janela de sua mente,
Liberte as asas de seu imaginário,
Oxigene os pulmões de sua criatividade,
Rompa o cárcere da mesmice,
Percorra os passos nunca antes pisados,
Ande por ares nunca antes respirados,
Encontre endereços desconhecidos,
E, em especial, o endereço dentro de si mesmo.

Augusto Cury

RESUMO

Nos últimos anos, estudo de materiais cerâmicos vem evoluindo rapidamente, principalmente os relacionados com as cerâmicas denominadas funcionais. As diversas aplicações envolvendo estes materiais, principalmente como nanopartículas, justificam cada vez mais a necessidade de uma melhor compreensão da influência do método de síntese e da adição de dopantes na sua estrutura. O óxido de cério possui várias aplicações devido a sua alta condutividade de íons oxigênio, tais como catalisadores tipo três vias, células a combustível de óxido sólido e membranas iônicas. Neste trabalho, sintetizou-se pós cerâmicos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, obtendo nanopartículas de óxido de cério puro e dopado com diferentes porcentagens molares de praseodímio (0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2,0% mol). As nanopartículas foram estruturalmente caracterizadas por difração de raios X (DRX), refinamento de Rietveld, espectroscopia de espalhamento Raman e espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IV). A forma e o tamanho das nanopartículas foram observados por intermédio da microscopia eletrônica de varredura com emissão de elétrons (MEV-FEG) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As propriedades ópticas foram investigadas por espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) e espectroscopia de fotoluminescência (FL). Os padrões de DRX, os espectros Raman e FT-IV indicam a formação de soluções sólidas cristalinas com estrutura cúbica do tipo fluorita, pertencentes ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$. As imagens de microscopia das nanopartículas de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com diferentes concentrações (x) indicam que estas encontram-se altamente aglomeradas e com particulado primário na escala nanométrica. Os espectros de UV-Vis indicaram a existência de íons Ce^{3+} e Pr^{4+} em algumas amostras e as medidas de fotoluminescência têm sua maior intensidade em 475 nm na região do espectro de luz visível azul. Por último, foram realizados ensaios fotocatalíticos para as nanopartículas na presença de Rodamina B. Pôde-se observar que as amostras analisadas possuem baixa atividade catalítica, podendo esse fato ser atribuído ao tipo de defeitos superficiais presentes e destas emitirem na região do azul.

Palavras chave: Cerâmicas funcionais, óxido de cério, praseodímio, hidrotermal assistido por micro-ondas, propriedade óptica, atividade fotocatalítica.

ABSTRACT

In recent years, the study of ceramic materials has been growing rapidly, especially in connection with so-called functional ceramics. The widespread applications involving these materials, particularly the nanoparticles, justify each time more the need for a better understanding of the influence of the synthesis method and the addition of dopants in its structure. Cerium oxide has many applications due to its high conductivity of oxygen ions such as type three-way catalysts, and solid oxide fuel cells, and ionic membranes. In this work, were synthesized ceramic powders by hydrothermal method assisted by microwave obtaining nanoparticles of cerium oxide pure and doped with different molar percentages of praseodymium (0.4, 0.8, 1.2, 1.6 and 2.0 mol%). The nanoparticles were structurally characterized by X-ray diffraction (XRD), Rietveld refinement, Raman scattering spectroscopy, and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. The shape and size of the nanoparticles were observed by a scanning electronic microscopy with electron beam (FEG-SEM) and transmission electronic microscopy (TEM). The optical properties were investigated by optic spectroscopy in the ultraviolet-visible (UV-Vis) range and photoluminescence (PL) spectroscopy. The XRD patterns and Raman and FT-IR spectra indicate the formation of crystalline solid solutions with cubic structure fluorite type, all belongs to the space group Fm3m. The microscopic images of $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ nanocrystals with different concentrations (x) indicates that these are highly agglomerated and with primary particles of nanometric size. The UV-Vis spectra indicated the existence of ions Ce^{3+} and Pr^{4+} in some samples and PL measurements has its greatest intensity in 475 nm in the region of in the blue visible light spectrum. Finally, photocatalytic experiments were conducted with crystals in the presence of Rhodamine B. It was observed that the samples have low catalytic activity this fact can be attributed the type of surface defects present and these emit in the blue region.

Keywords: functional ceramics, cerium oxide, praseodymium, microwave hydrothermal method, optical property, photocatalytic activity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: a) Representação esquemática de aglomerado de nanopartículas esféricas e b) imagem obtida por MET de aglomerado de nanopartículas de alumina [5].	18
Figura 2: Morfologias das nanopartículas: (a) nanofio/nanofibra/nanobastão; (b) nanotubo; (c) nanofita e (d) nanofolha (aberta ou em fase de enrolamento) [26].	18
Figura 3: Estrutura cristalina da rede cúbica tipo fluorita, grupo espacial $Fm\bar{3}m$, de CeO_2 [39].	21
Figura 4: Ilustração esquemática demonstrando de forma simplificada a diferença entre o aquecimento convencional e o auxiliado por micro-ondas [99].	31
Figura 5: Processos de excitação e emissão para um material hipotético [104].	34
Figura 6: Representação esquemática dos modelos (a) Blasse, (b) Korzhik e (c) Leonelle [104].	35
Figura 7: Representação esquemática do modelo da banda larga [104].	36
Figura 8: Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor [114].	39
Figura 9: Fluxograma esquemático para a obtenção do óxido de cério puro a partir da síntese HMO.	42
Figura 10: Fluxograma esquemático para a obtenção do óxido de cério dopado com praseodímio a partir da síntese HMO.	43
Figura 11: Estrutura molecular da Rodamina B [136].	50
Figura 12: Ilustração esquemática do aparato utilizado nos testes fotocatalíticos [Elaborado pelo autor].	51
Figura 13: Padrões de DRX dos pós de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,4$; (c) $x = 0,8$; (d) $x = 1,2$; (e) $x = 1,6$ e (f) $x = 2,0$ sintetizados a $100^\circ C$ por 5 minutos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.	54
Figura 14: Refinamento de Rietveld das nanopartículas de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com $x = 0$; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2,0% mol, sintetizados a $100^\circ C$ por 5 minutos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.	56
Figura 15: (a) Parâmetros de rede e (b) volume da célula unitária dos pós de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com ($x = 0$; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2,0) sintetizados pelo método hidrotermal de micro-ondas.	58
Figura 16: Espectros de espalhamento Raman dos pós de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,4$; (c) $x = 0,8$; (d) $x = 1,2$; (e) $x = 1,6$ e (f) $x = 2,0$ sintetizados a $100^\circ C$ por 5 minutos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.	60
Figura 17: Ilustração esquemática das células unitárias cúbicas do tipo fluorita de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,08$; (c) $x = 0,16$ e (d) $x = 0,2$	61
Figura 18: Espectros FT-IV dos pós de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,4$; (c) $x = 0,8$; (d) $x = 1,2$; (e) $x = 1,6$ e (f) $x = 2,0$ sintetizados a $100^\circ C$ por 5 minutos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.	62
Figura 19: Micrografias de MEV-FEG das nanopartículas de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,4$; (c) $x = 0,8$; (d) $x = 1,2$; (e) $x = 1,6$ e (f) $x = 2,0$ sintetizados a $100^\circ C$ por 5 minutos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.	64

Figura 20: Micrografia de MEV-FEG das nanoparticulas de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com $x = 0,4$ sintetizadas a $100^\circ C$ por 5 minutos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.....	65
Figura 21: Micrografia de MET e padrão de difração de elétrons das nanoparticulas de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com (a) $x = 0$, (b) $x = 0,8$ e (c) $x = 2,0\%$ mol, sintetizadas a $100^\circ C$ por 5 minutos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.	67
Figura 22: Espectros de absorbância de UV-Vis dos pós de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,4$; (c) $x = 0,8$; (d) $x = 1,2$; (e) $x = 1,6$ e (f) $x = 2,0$ sintetizados a $100^\circ C$ por 5 minutos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.	70
Figura 23: Valores de <i>band gap</i> óptico em função da concentração (x).	71
Figura 24: Espectros FL das nanoparticulas de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,4$; (c) $x = 0,8$; (d) $x = 1,2$; (e) $x = 1,6$ e (f) $x = 2,0$ sintetizados a $100^\circ C$ por 5 minutos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.	75
Figura 25: Absorbância da Rodamina B sob radiação UV (254 nm). Espectro da Rodamina B com catalisador $Ce_{1-x}Pr_xO_2$, com $x = 0$	76
Figura 26: Absorbância da Rodamina B sob radiação UV (254 nm). Espectro da Rodamina B com catalisador $Ce_{1-x}Pr_xO_2$, com $x = 0,8$	76
Figura 27: Absorbância da Rodamina B sob radiação UV (254 nm). Espectro da Rodamina B com catalisador $Ce_{1-x}Pr_xO_2$, com $x = 2,0$	77
Figura 28: Descoloração da solução de Rodamina B <i>versus</i> o tempo para as nanoparticulas sintetizados (nas composições $x = 0, 0,8$ e $2,0$).....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores dos raios e volumes iônicos para os átomos de Ce e Pr [46].	24
Tabela 2 - Reagentes químicos utilizados para a síntese dos pós cerâmicos de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$.	41
Tabela 3 – Tamanho médio de cristalito (D_p).	55
Tabela 4 – Parâmetros de rede e índices de qualidade do refinamento de Rietveld dos pós de CeO_2 puro e dopados com Pr pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.	57
Tabela 5 - Comparação entre os modos vibracionais no infravermelho dos pós de	63
Tabela 6 – Resultados comparativos entre a energia do <i>band gap</i> óptico obtido nesse trabalho.	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CCD	Charge-coupled device
CFC	Cúbico de face centrada
CVT	Catalisador tipo três vias
DRX	Difração de raios X
FL	Fotoluminescente/Fotoluminescência
FT-IV	Absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
FWHM	Largura a meia altura
GSAS	General Structure Analysis System
HMO	Hidrotermal assistido por micro-ondas
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV/FEG	Microscopia eletrônica de varredura de emissão de elétrons
pV-TCH	Pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings
SOFCs	Células combustíveis de óxido sólido
STE	Self-trapped excitons
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
USP	Universidade de São Paulo
Unifei	Universidade Federal de Itajubá
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível
YSZ	Zircônia estabilizada com ítrio

LISTA DE SÍMBOLOS

Ce - Cério

CeO₂ - Óxido de cério

CeO_{2-x} - Óxido subestequiométrico de cério

Ce₂O₃ - Sesquióxido de cério

e⁻ - Elétron

E_{gap} - Energia do *band gap* óptico

h⁺ - Buraco

HNO₃ - Ácido nítrico

KOH - Hidróxido de potássio

MgO - Óxido de magnésio

NaOH - Hidróxido de sódio

(NH₄)₂Ce(NO₃)₆ - Nitrato de cério IV e amônio

NH₄OH - Hidróxido de amônio

Pr - Praseodímio

Pr₂O₃ - Óxido de praseodímio III

TiO₂ - Óxido de titânio IV

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	15
2.REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1.Materiais cerâmicos nanoestruturados	17
2.2.Terras raras	19
2.2.1.Óxido de cério	21
2.2.2 Solução sólida óxido de cério - praseodímio.....	23
2.3.Métodos de síntese	25
2.3.1.Técnicas via fase sólida	26
2.3.2.Técnicas via fase vapor	27
2.3.3.Técnicas via fase líquida	28
2.3.3.1.Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas.....	29
2.4.Luminescência.....	32
2.4.1.Fotoluminescência	33
2.4.2 Modelo de Banda Larga.....	36
2.5.Aplicações em processos oxidativos avançados	38
2.5.1.Fotocatálise heterogênea	38
3.MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1.Materiais precursores.....	41
3.2.Síntese das nanoestruturas de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$	41
3.3.Procedimentos de caracterização empregados	43
3.3.1.Difração de raios X	43
3.3.2.Refino pelo método de Rietveld	44
3.3.3.Espectroscopia de espalhamento Raman	46
3.3.4.Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	46
3.3.5.Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG)	47
3.3.6.Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	48
3.3.7-Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível	48
3.3.7.1.Cálculo da energia de band gap (E_{gap}).....	48
3.3.8.Espectroscopia de fotoluminescência (FL)	49
3.3.9.Testes fotocatalíticos.....	50
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO	53

4.1.Aspectos gerais.....	53
4.2.Análise de difração de raios X (DRX).....	53
4.3.Refinoamento Rietveld.....	55
4.4.Medidas de espectroscopia de espalhamento Raman.....	58
4.4.1.Representação esquemática das células unitárias dos cristais de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$.....	60
4.5-Medidas de espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IV).....	61
4.6-Microscopia eletrônica de Varredura (MEV-FEG).....	63
4.7-Microscopia eletrônica de Transmissão (MET).....	65
4.8-Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis).....	68
4.9-Espectroscopia de fotoluminescência.....	73
4.10.Especulação da atividade fotocatalítica.....	75
5-CONCLUSÃO.....	80
6.TRABALHOS FUTUROS.....	81
REFERÊNCIAS.....	82

1.INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, devido a globalização, a concorrência comercial vem sendo estimulada pelas grandes empresas multinacionais, o que tem direcionado o rumo das pesquisas científicas para o aperfeiçoamento ou a busca de novos materiais com propriedades físicas ou químicas atrativas, tais como propriedades magnéticas, dielétricas, piezoelétricas, ferroelétricas, catalíticas e fotoluminescentes [1,2,3,4,5,6]. Logo, o desenvolvimento de materiais com melhoria de uma ou mais propriedades é de grande interesse para diversos setores industriais, em virtude da necessidade da geração de novas tecnologias ou prolongamento da eficiência de dispositivos e/ou equipamentos que venham a suprir as exigências estabelecidas pela sociedade moderna.

Por estes motivos, as empresas que prezam a sustentabilidade e trabalham no desenvolvimento de tecnologias que ajudem a melhorar o meio ambiente, têm buscado cada vez mais alternativas para a geração de energia elétrica de forma limpa e eficiente, em alguns casos, através do desenvolvimento de eletrólitos com melhor desempenho do que a zircônia estabilizada com ítrio (YSZ) em células combustíveis de óxido sólido (SOFCs) de baixa temperatura, em outros, na melhoria dos dispositivos que realizam a depuração das emissões gasosas automotivas, como nos catalisadores do tipo três vias (CVT), além das que desenvolvem materiais para a fotocatalise heterogênea mais eficientes do que o dióxido de titânio, para a degradação de uma série de compostos orgânicos presentes nos efluentes industriais [7,8,9,10,11]. Em todos os casos, as propriedades catalíticas são de fundamental importância para garantir um melhor desempenho ou funcionamento do dispositivo. Além disso, buscando atender as exigências do mercado, alguns aspectos têm sido considerados de fundamental importância [7,12,13,14]:

- redução das dimensões dos dispositivos;
- aumento da eficiência dos componentes na condução de íons oxigênio,
- utilização de materiais não nocivos ao meio ambiente ou à saúde humana;
- uso de técnicas experimentais de baixo custo e ambientalmente corretas em todas as etapas de fabricação dos dispositivos.

Neste sentido, tendo em vista estes propósitos, os materiais com estrutura cúbica do tipo fluorita, tal como a do óxido de cério, podem ser considerados candidatos em potencial. Este material tem sido amplamente pesquisado, não somente pelas suas propriedades catalíticas, mas também por suas aplicações em sensores de gás e sensores eletroquímicos, revestimentos eletrocromáticos, catalisadores de conversão no craqueamento do petróleo, revestimentos

ópticos, estruturas supercondutoras *High-Tc*, produção e purificação de hidrogênio a partir do metanol, dispositivos capacitores de alto armazenamento, membranas iônicas, filtros e absorvedores de radiação UV na indústria de cosméticos, janelas de vidro, células solares, dispositivos coletores de luz e indicadores luminosos, portas para dispositivos semicondutores óxido-metal e fosforescentes, materiais de polimento e, mais recentemente, na fabricação de biosensores eletroquímicos, sendo inserido na interface do dispositivo com a finalidade de melhorar suas características [8,15,16,17,18,19,20,21,22]. De fato, as propriedades físicas e químicas deste óxido podem ser governadas ou modificadas por meio de um controle sobre a composição, tipo de estrutura, forma e tamanho das partículas (nano, meso e microescala) [8,9,16,20]. Porém, a literatura carece de explicações mais contundentes sobre a influência destes fatores morfológicos e estruturais nas propriedades do óxido de cério. Compreender estes conceitos pode significar mais um pequeno passo no caminho do conhecimento científico ou contribuir para o desenvolvimento das futuras gerações de cerâmica funcionais

Desta forma, este trabalho possui como objetivo, além de sintetizar nanoestruturas cristalinas de óxido de cério puro e dopado com praseodímio, verificar a influência deste dopante na sua estrutura e morfologia e em suas propriedades ópticas e de fotodegradação do corante Rodamina B.

Assim, neste trabalho foi realizado um estudo das nanopartículas de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com composição ($x = 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0$ %) obtidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas que consiste de duas etapas, primeiro de uma coprecipitação para a obtenção de uma suspensão aquosa e, posteriormente, do processamento em hidrotermal assistido por micro-ondas desta suspensão aquosa. Este método de síntese favorece os processos de formação e cristalização de óxidos cerâmicos em condições de baixas temperaturas, com elevado grau de homogeneidade química, diferentes forma e tamanho de partículas. Em seguida, foi realizada uma análise estrutural e morfológica para a compreensão dos mecanismos que explicam suas propriedades ópticas e catalíticas.

2.REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão relatadas algumas características dos materiais cerâmicos nanoestruturados, dos materiais terras raras, principalmente o cério e o praseodímio. Também serão apresentadas algumas influências da dopagem na estrutura do óxido de cério com praseodímio, além de propriedades e aplicações. No final, têm-se um estudo sobre as características do método de síntese empregada neste trabalho, e algumas propriedades ópticas e catalíticas do óxido de cério.

2.1.Materiais cerâmicos nanoestruturados

Nanociência pode ser definida como o estudo dos fenômenos e manipulação de materiais em escala atômica, molecular ou macromolecular, onde as propriedades do material diferem significativamente daquelas em maior escala. Já nanotecnologia é o *design*, caracterização, produção e aplicação das estruturas e sistemas, controlando a forma e o tamanho na escala nanométrica, consistindo na aplicação dos nanomateriais [23, 24,25].

Desta forma, percebe-se que além de manipular os materiais nanoparticulados e compreender suas propriedades, é necessário também, saber controlar a sua forma (morfologia) e o seu tamanho durante a síntese, caracterizar o material obtido, e determinar sua aplicação.

Uma das possibilidades da nanotecnologia é a aplicação de materiais nanoestruturados, ou seja, aqueles cujos constituintes apresentam tamanho na escala de nanômetros em pelo menos uma das dimensões. Sendo definida pela maioria dos pesquisadores que a faixa de maior interesse e potencial aplicação está abaixo de 100 nm [26]. Atualmente, os materiais nanoestruturados também são definidos como materiais policristalinos, monocristalino ou multifásicos com tamanho de partículas primárias na escala nanométrica, constituídos principalmente de nanocristais [27].

Os pós nanoestruturados tendem a ser formados por aglomerados ou agregados de nanopartículas que são mantidas próximas umas das outras por forças do tipo van der Waals. A Figura 1 ilustra uma representação esquemática de um aglomerado de nanopartículas esféricas e uma imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para um aglomerado deste tipo.

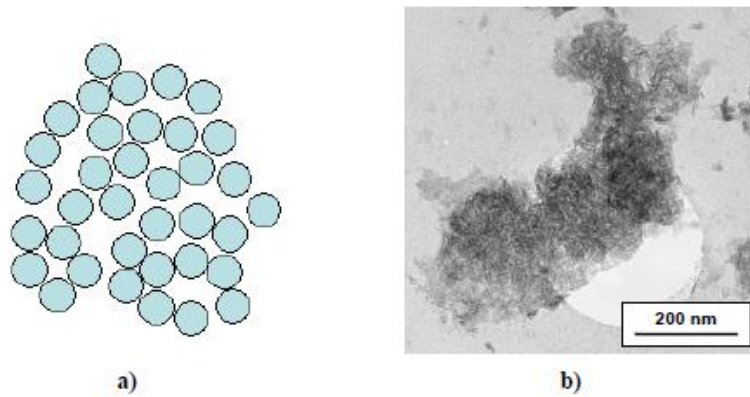


Figura 1: a) Representação esquemática de aglomerado de nanopartículas esféricas e b) imagem obtida por MET de aglomerado de nanopartículas de alumina [5].

Pode-se sugerir que as nanoesferas de negro de fumo produzidas no início do século XX foram as primeiras nanopartículas com aplicação tecnológica. Mas foram as descobertas acadêmicas do fulereno C₆₀ e dos nanotubos de carbono que despertaram o interesse dos cientistas pelo desenvolvimento das nanopartículas. Vale ressaltar que os estudos só puderam avançar devido às melhorias realizadas nas técnicas de caracterização de materiais, tal como o desenvolvimento da microscopia eletrônica por sonda. Posteriormente, iniciaram-se a síntese de nanotubos inorgânicos. Inúmeras publicações apresentam as mais variadas formas de nanopartículas: nanotubos, nanocristais, nanofios, nanofita, nanotiras, nanobastões, nanocintas, nanofolhas, nanofibras, nanoanéis e nanomolas [26]. A Figura 2 ilustra as morfologias de algumas nanopartículas.

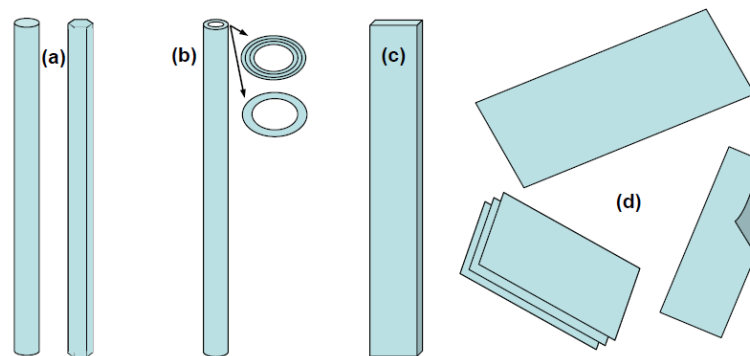


Figura 2: Morfologias das nanopartículas: (a) nanofio/nanofibra/nanobastão; (b) nanotubo; (c) nanofita e (d) nanofolha (aberta ou em fase de enrolamento) [26].

Devido a sua pequena dimensão, quando comparado aos correspondentes sólidos maciços (bulk), as nanopartículas apresentam uma elevada razão superfície/volume e, como consequência, uma proporção muito maior de átomos subcoordenados, o que pode alterar significativamente suas propriedades físicas e químicas. Alguns desses efeitos, de mudança nas propriedades, têm origem na mecânica quântica, devido ao chamado efeito do

confinamento quântico, enquanto outros estão relacionados a fenômenos de superfície, pois a proporção de átomos na superfície de uma partícula aumenta à medida que seu tamanho diminui [28,29].

Um bom exemplo para a mudança de propriedades devido a redução do tamanho de partícula são os semicondutores, pois estes tendem a ter um alargamento do *band gap*, além do deslocamento da banda de absorção para um menor comprimento de onda, o que pode incrementar o potencial redox do par e^-/h^+ foto gerado, o que tenderia a tornar o material mais ativo fotocataliticamente do que as respectivas micropartículas. Vale ressaltar que defeitos e espécies indesejáveis na superfície, inerentes a processos de síntese, podem alterar a eficiência fotocatalítica das nanopartículas [26].

2.2. Terras raras

Conforme recomendação feita pela Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a expressão terras raras é utilizada para designar o lantânio, os lantanídeos, o escândio e o ítrio. Os dois últimos elementos são classificados junto com os lantanídeos, em função das semelhanças nas propriedades químicas destes e também porque normalmente ocorrem nos mesmos minerais que os elementos deste grupo. O termo “série do lantânio” é reservado para os elementos de números atômicos 57 a 71 (La e Lu), e o termo “lantanídeos” é ainda mais restrito, pela exclusão do lantânio, incluindo-se os elementos de números atômicos 58 a 71 (Ce a Lu) [30, 31, 32].

De acordo com a IUPAC, portanto, os dois elementos químicos metálicos estudados neste trabalho, o cério e o praseodímio, pertencem ao grupo dos lantanídeos, sendo na maioria das vezes denominados de terras raras. No entanto, a expressão terras raras é imprópria, tendo estes elementos recebidos esta denominação pelo fato de seus óxidos serem semelhantes aos materiais conhecidos como terras. A expressão “raras” também não está de acordo, pois os lantanídeos são mais abundantes (com exceção do promécio que não ocorre na natureza) do que muitos outros elementos.

Os lantanídeos se caracterizam pelo preenchimento gradativo do antepenúltimo nível energético, 4f. Os elétrons desse nível são muito bem isolados do ambiente químico no qual se encontra o átomo, pelos elétrons 5s e 5p, o que faz com que eles não participem das ligações. Além disso, o fato dos orbitais f estarem preenchidos ou vazios, influenciam pouco

nas propriedades químicas desses elementos, sendo apenas seus espectros eletrônicos e suas propriedades magnéticas dependentes da configuração eletrônica [33].

Dos estados de oxidação, o trivalente é o mais comum e característico da grande maioria dos lantanídeos, sendo ainda o mais estável termodinamicamente. Este estado de oxidação (+III) não depende apenas da configuração eletrônica, mas também de um balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação para o caso de soluções. O estado de oxidação (+II) é pouco comum, devido à fácil oxidação para o estado de oxidação (+III). O único lantanídeo no estado de oxidação (+IV) que é suficientemente estável em solução aquosa é o íon Ce^{4+} , podendo ser encontrado neste estado tetravalente em alguns compostos com alto poder oxidante. Térbio, praseodímio e neodímio também são encontrados no estado tetravalente, mas são todos instáveis em solução, podendo ser obtidos somente como sólidos, na forma de fluoretos ou de óxidos [32, 33].

Logo, como neste trabalho, a síntese será realizada em meio aquoso, os íons cério tenderão a estar no estado de oxidação (+IV) e os íons praseodímio, no estado de oxidação (+III), que são as formas mais estáveis em solução aquosa.

Nos compostos com esses íons trivalentes a luminescência ocorre devido às transições dos níveis 4f-4f. As bandas de absorção se apresentam na região do visível ou do ultravioleta próximo no espectro eletromagnético, sendo as cores observadas devido a essas transições. Mas, como dito anteriormente, os elétrons 4f são internos, sendo os efeitos do campo ligante muito fraco. Conseqüentemente, as propriedades eletrônicas são pouco afetadas pelo ambiente químico e as transições ópticas são muito finas e a posição da banda de absorção (isto é, cor) não varia em função do tipo de ligantes coordenados. Essas transições dos níveis 4f-4f são proibidas pela regra de seleção de Laporte, pois a variação no número quântico secundário é igual a zero, o que resulta em transições ópticas com tempo de vida longos (microsegundos a milissegundos) e cores observadas pouco intensas. Também são possíveis transições ópticas dos níveis 4f-5d, sendo estas muito mais intensas e largas, tendo suas posições influenciadas pela natureza dos ligantes. A luminescência do Eu^{2+} ($4f^7$) e Ce^{3+} ($4f^1$) são exemplos deste tipo de transição [33, 34].

A luminescência do íon lantanídeo por excitação direta é pouco eficiente, devido ao fato destes íons não terem absorvidades moleculares altas, sendo por este motivo muitas vezes utilizado um ligante para absorver a luz e, posteriormente, transferir energia para o íon lantanídeo, que então emite sua luminescência [32].

2.2.1. Óxido de cério

O óxido de cério mais estável é o dióxido de cério, CeO_2 , também chamado céria ou óxido de cério. Neste trabalho, por convenção, adotaremos a expressão óxido de cério para denominar o material estudado. Em determinadas condições de temperatura e de pressão parcial de oxigênio, o íon cério também pode formar com o íon oxigênio o sesquióxido de cério, Ce_2O_3 , e óxidos subestequiométricos de cério, CeO_{2-x} ($0 \leq x \leq 0,4$), sendo que este último são óxidos que apresentam deficiência de oxigênio [35, 36, 37].

A coloração do óxido de cério pode variar dependendo de alguns fatores, tais como pureza, tamanho e formato da partícula. Quando muito puro pode ser branco sendo utilizado como padrão de difração de raios X. O aumento na quantidade de impurezas torna sua coloração amarela pálida, sendo sensível a presença de outros lantanídeos ou a mudanças na estequiometria. A presença de praseodímio, por exemplo, resulta em uma coloração amarela-marrom atribuída a transição $\text{Ce}^{4+} - \text{Pr}^{3+}$, enquanto os óxidos subestequiométricos apresentam coloração escura, relacionada a transição $\text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{3+}$. Quando hidratado, $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, é amarelo gelatinoso, sendo normalmente obtido pelo tratamento de soluções de Ce (+IV) com hidróxidos [30, 36, 38].

Possui estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita com grupo espacial $Fm\bar{3}m$ em uma ampla faixa de temperatura, que vai desde a temperatura ambiente até a temperatura de fusão, 2400°C . Nesta estrutura, o íon cério está coordenado com oito ânions oxigênio nos vértices de um cubo. Cada ânion, por sua vez, coordena-se a quatro cátions Ce^{4+} nos vértices de um tetraedro. A Figura 3 representa esquematicamente uma estrutura cúbica de fase centrada (CFC) do tipo fluorita. Pode-se perceber que nesta estrutura estão contidos quatro átomos de cério e oito átomos de oxigênio [39].

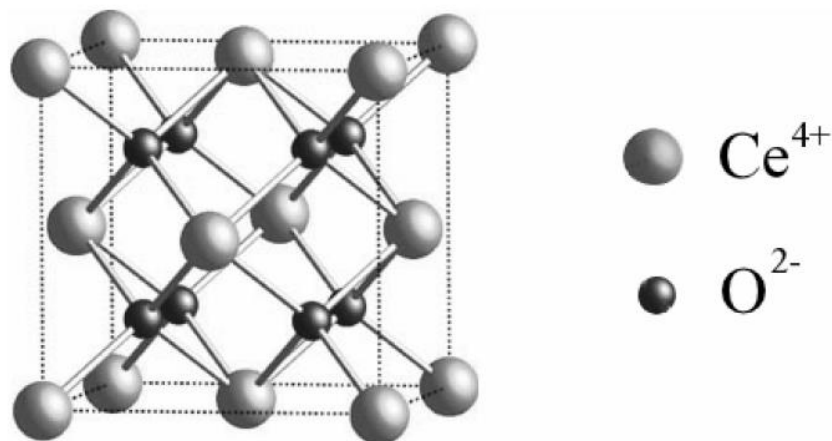


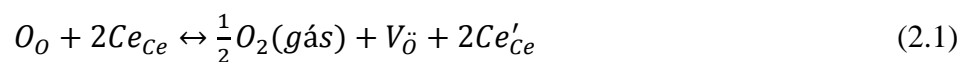
Figura 3: Estrutura cristalina da rede cúbica tipo fluorita, grupo espacial $Fm\bar{3}m$, de CeO_2 [39].

Neste tipo de estrutura, o parâmetro de rede do óxido de cério é de 0,5411 nm, à temperatura ambiente. Composições subestequiométricas no entanto, possuem parâmetros de rede maiores devido a diferença entre os raios iônicos do Ce^{4+} (0,097 nm) e do Ce^{3+} (0,1143 nm) [40,41].

O que tem atraído os cientistas para o estudo do óxido de cério é o balanço entre a grande estabilidade termodinâmica de sua estrutura cristalina e o potencial redox do par Ce^{4+}/Ce^{3+} de cerca de 1,7eV. A estabilização dos cátions tetravalentes é favorecida pela elevada energia reticular cristalina deste tipo de estrutura, pois a entalpia de formação da estrutura cúbica do tipo de fluorita se sobrepõe ao potencial de oxidação, podendo levar a dois estados de oxidação no óxido [42].

Alguns autores sugerem que o mecanismo de transição do CeO_2 para Ce_2O_3 está ligado à geração de vacâncias de oxigênio. O óxido de cério pode apresentar defeitos intrínsecos e extrínsecos, assim como os materiais semicondutores. A formação dos defeitos intrínsecos pode ocorrer devido à agitação térmica ou devido à exposição a atmosferas redutoras, enquanto que os defeitos extrínsecos, são formados por impurezas ou pela adição de dopantes aliovalentes na rede cristalina.

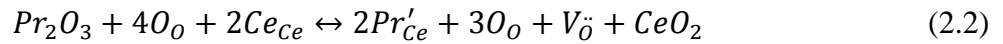
Defeitos intrínsecos do tipo Schottky ou Frenkel gerados por agitação térmica ocorrem em concentrações muito pequenas, portanto não provocam alterações consideráveis na estequiometria do óxido de cério. No entanto, um grande número de defeitos intrínsecos podem ser gerados quando este material é exposto a atmosferas redutoras, pois nestas condições, o óxido de cério tende a perder átomos de oxigênio para o ambiente, formando vacâncias de oxigênio na rede cristalina, além de reduzir o Ce^{4+} à Ce^{3+} , para que a neutralidade elétrica da rede seja mantida. A equação que descreve a redução do cério pode ser escrita como:



Em que, de acordo com a notação de Kroger e Vink [43], O_O e Ce_{Ce} representam os íons oxigênio e cério em suas respectivas posições, $V_{\bar{O}}$ refere-se a vacância criada no sítio do oxigênio e Ce'_{Ce} representa o cátion Ce^{3+} na posição do Ce^{4+} .

A presença de impurezas na rede cristalina, ou a dopagem do óxido de cério com óxidos de metais divalentes ou trivalentes, pode levar a formação de defeitos extrínsecos. Quando íons de valência +2 ou +3 são inseridos na rede do óxido de cério, a substituição de cátions Ce^{4+} pelos cátions dopantes pode ocorrer, induzindo a formação de vacâncias de

oxigênio para que o desequilíbrio de cargas seja compensado. A dopagem com o óxido de praseodímio, por exemplo, resulta na introdução de defeitos Pr'_{Ce} e $V_{\dot{O}}$ na rede cristalina do óxido de cério, esta reação pode ser descrita como:



Onde O_O e Ce_{Ce} representam os íons oxigênio e cério em suas posições regulares, Pr'_{Ce} refere-se ao íon Pr^{3+} no sítio do Ce^{4+} e o sítio vacante formado na posição do O^{2-} é representado por $V_{\dot{O}}$.

A estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita do óxido de cério é bastante tolerante a dissolução de íons de menor valência, suportando elevadas concentrações de dopantes sem que ocorra a formação de fases secundárias, podendo chegar a 40% em alguns casos [38, 44].

Na solução sólida formada após o processo de dopagem, pode ocorrer interação entre as vacâncias de oxigênio e os cátions substituintes. Estas interações tendem a aprisionar as vacâncias de oxigênio próximas aos cátions dopantes, limitando sua mobilidade e, conseqüentemente, reduzindo algumas propriedades, tal como a condutividade iônica. Normalmente, os efeitos dessas associações, conhecidas como par impureza-vacância, são mais significativas quando a concentração do dopante é elevada.

Usualmente, os óxidos de terras raras fazem também o papel de dopantes, podendo substituir o íon Ce^{4+} com a formação de vacâncias de oxigênio ou ocupando sítios intersticiais. A influência de alguns terras raras como dopantes para o óxido de cério já foram extensivamente estudadas, sendo alguns deles, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Ho, Tm e Yb [45]. O fato do praseodímio ter sido pouco estudado como dopante do óxido de cério, sendo apresentado em alguns trabalhos como codopante, demonstra a necessidade de estudos para uma melhor compreensão de como a sua adição influencia na microestrutura, morfologia e propriedades do óxido de cério.

2.2.2 Solução sólida óxido de cério - praseodímio

Como outro elemento terra rara, o praseodímio apresenta algumas propriedades semelhantes ao cério. Ambos são capazes de formar cátions nos estados de oxidação +3 e +4 e têm tamanhos de cátions muito semelhantes. A Tabela 1 apresenta os valores dos raios e volumes iônicos para os átomos de cério e praseodímio.

Tabela 1 - Valores dos raios e volumes iônicos para os átomos de Ce e Pr [46].

Elemento	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Pr ³⁺	Pr ⁴⁺
Raio iônico (Å)	1,14	0,97	1,13	0,96
Volume iônico (Å ³)	6,20	3,82	6,04	3,71

Este elevado grau de compatibilidade entre o cério e o praseodímio permite a formação de solução sólida do tipo Ce_{1-x}Pr_xO₂. Esta solução sólida tem sido muito estudada por suas possíveis aplicações em células combustíveis eletroquímicas, como catalisadores, em janelas eletrocromáticas e sensores de gás, além de células combustíveis de óxido sólido e pigmentos inorgânicos de baixa toxicidade [46,47].

De acordo com Stefanik e Tuller [47], a redução da rede hospedeira, este caso o óxido de cério, ocorre através da formação de vacâncias de oxigênio e elétrons quase livres. Quando o praseodímio é adicionado como dopante, tende a formar níveis eletrônicos de profundidade dentro do *band gap* do óxido de cério, podendo ocorrer a ionização de Pr³⁺ para Pr⁴⁺ pela excitação do elétron na banda de condução. A existência de níveis eletrônicos de profundidade vazios (Pr⁴⁺), em alta pressão parcial de oxigênio, tende a diminuir a energia necessária para a reação de redução, levando a um aumento na não estequiometria da solução sólida. Segundo os autores, as alterações na condutividade do íon oxigênio surgem devido a mudanças na concentração de vacâncias de oxigênio fixadas pelo íon Pr³⁺, sendo esta suposição válida para baixas concentrações de praseodímio.

De acordo com Borchert e colaboradores [48], a dopagem do óxido de cério com outros elementos terras raras, como praseodímio e gadolínio, tende a criar vacâncias de oxigênio que permitem a migração de íons oxigênio através da rede cristalina, gerando materiais com alta condutividade de íons oxigênio. Esta solução sólida, quando preparada pelo método Pechini, mostrou ter uma condutividade de íons oxigênio elevada, sendo que sua mobilidade na rede cristalina era dependente do teor de praseodímio.

Normalmente, um aumento no teor do dopante, até o limite de solubilidade, é seguido de um aumento na condutividade iônica. Mas, foi observado que existe uma concentração de dopantes, inferior ao limite de solubilidade, na qual obtém-se um valor máximo de condutividade. As explicações para tal fato são qualitativas e envolve o aumento da interação entre as vacâncias de oxigênio e os cátions substituintes, neste caso o praseodímio. Estas interações prendem as vacâncias de oxigênio aos cátions dopantes, limitando a mobilidade de íons oxigênio. Os efeitos dessas associações, conhecidas como par impureza-vacância, são mais significativas a elevadas concentrações de dopantes [39, 49, 50, 51, 52].

Segundo Chun e co-autores [53], trabalhos de óxidos mistos de cério e praseodímio, preparados em várias faixas de composição, mostraram um aumento da disponibilidade de íons oxigênio em relação ao óxido de cério puro, devido à dessorção térmica e redução com hidrogênio. Tendo em vista este fato, estudou-se a aplicação desta solução sólida em dispositivos que necessitam da mobilidade de elevados níveis de oxigênio (200-1000 μmol de O por grama) a baixa temperatura (100°C a 350°C). Espera-se que a adição de materiais que possam fornecer altos níveis de íons oxigênio a baixas temperaturas em catalisadores do tipo três vias, melhorem sua eficiência, ajudando na redução das emissões de arranque a frio.

Alguns autores sugerem que o valor do parâmetro de rede da solução sólida pode ser utilizado para auxiliar na verificação do estado de oxidação do praseodímio. De acordo com Borchert e colaboradores [48], o aumento do parâmetro de rede está relacionado com o aumento do teor de praseodímio na solução sólida, na forma de íons Pr^{3+} . Vale ressaltar que, os íons Pr^{3+} tendem a segregar na superfície das nanopartículas.

O mesmo fato não foi observado por Tadokoro e Muccillo [54], que em seu trabalho observaram uma variação irregular do parâmetro de rede devido à adição de Pr_6O_{11} no óxido de cério. Foi observado também que pode ocorrer um aumento na tendência à segregação de fases nos contornos de grão, ricas em praseodímio, que contribuem para o aumento da condutividade tipo p. Vale ressaltar que o PrO_2 apresenta estrutura cristalina cúbica tipo fluorita, enquanto, o Pr_6O_{11} , óxido mais estável à temperatura ambiente, tem estrutura cristalina tipo C, onde 25% dos sítios aniônicos são vacâncias ordenadas.

Esta solução sólida também tem sido estudada para aplicação em pigmento cerâmico e dentário por diversos autores, utilizando diferentes métodos de síntese. Mas, pouco se sabe sobre sua estabilidade térmica nos esmaltes cerâmicos, tendo sido verificado que estes pigmentos são estáveis até uma temperatura de 1000°C [55, 56].

2.3.Métodos de síntese

O método de síntese de materiais cerâmicos adotado deve fornecer pós com tamanho e distribuição de partículas bem definidos, alta pureza, homogeneidade química e estrutural, alta área de superfície específica e, portanto, alta reatividade das partículas para permitir a sinterização a baixas temperaturas, além da reprodutibilidade dos resultados [57].

As técnicas de síntese de materiais cerâmicos podem ser classificadas em técnicas via fase sólida, quando ocorre uma simples mistura dos óxidos, ou carbonatos ou ambos, e em

técnicas via fase vapor e via fase líquida, nas quais ocorre uma reação química entre os constituintes.

As duas últimas técnicas, mencionadas no parágrafo anterior, podem ser também denominadas de técnicas químicas de preparação de pós. As técnicas químicas podem ser definidas como aquelas que não possuem as etapas tradicionais de mistura, moagem e calcinação [58]. Além disso, suas temperaturas de calcinação são menores que as utilizadas nas reações do estado sólido pelo fato das distâncias de difusão serem menores nos pós preparados quimicamente [59].

Atualmente existem muitas pesquisas sendo realizadas utilizando-se os métodos de síntese química, pelo fato deles permitirem maior controle da composição química, do tamanho, da forma e da distribuição granulométrica das partículas, devido ao controle da reação ocorrer em nível molecular. Desta forma, é possível um maior controle microestrutural da cerâmica sinterizada, o que pode ocasionar num corpo cerâmico com propriedades físicas reproduzíveis [57].

2.3.1. Técnicas via fase sólida

O método por via seca, mais antigo e comum é o método convencional de síntese de pós cerâmicos multicomponentes denominado reação no estado sólido ou mistura de óxidos. Este método consiste em um processo em que óxidos e/ou carbonatos (ou outros sais apropriados) dos metais de interesse na forma de pó são mecanicamente misturados com auxílio de um moinho para promover a redução do tamanho das partículas, aumentando sua área superficial e intensificando a mistura. Posteriormente, a mistura é submetida a uma calcinação a elevadas temperaturas para permitir a interdifusão dos cátions. Este sistema é submetido a vários ciclos de moagem e calcinação para se conseguir uma melhor interação entre os constituintes [59, 60, 61].

Este método requerer um contato efetivo das partículas reagentes e uma distribuição homogênea de cada elemento para garantir um produto uniforme. A moagem pode introduzir contaminantes a partir dos materiais abrasivos, modificando as características dos materiais produzidos em diferentes lotes [62]. Além disso, reações entre óxidos simples em altas temperaturas resultam em óxidos não homogêneos [63].

Os problemas encontrados no processamento de soluções sólidas preparadas a partir de técnicas que empregam altas temperaturas são a dificuldade de se controlar o crescimento exagerado dos grãos, a segregação dos dopantes e a possível perda de estequiometria devido à volatilização dos reagentes em altas temperaturas [64].

Outras desvantagens são a formação de fases indesejáveis, baixa sinterabilidade, como resultado de pós fortemente aglomerados, crescimento anormal dos grãos, larga distribuição do tamanho de partículas com formas não uniformes, caráter multifásico, controle impreciso da estequiometria e da razão molar, baixo grau de homogeneidade química, principalmente quando são introduzidos óxidos dopantes durante a síntese de cerâmicas eletrônicas [64, 65, 66]. Apesar disto, industrialmente, o processamento convencional de reação no estado sólido é o mais empregado por ser o de mais baixo custo.

Pós de óxido de cério dopados com outros terras raras têm sido geralmente preparados por métodos convencionais consistindo da reação de estado sólido entre os respectivos óxidos metálicos. Kim e colaboradores [11], sintetizaram pelo método de reação no estado sólido soluções sólidas de óxido de cério dopado com gadolínio, samário e neodímio, para investigar o efeito da mudança no parâmetro de rede entre os cátions hospedeiro e dopante sobre a condutividade iônica do óxido de cério. Eles verificaram que o pó sintetizado por este método exibiu picos agudos no difratograma de raios X, indicando que apesar de serem monofásicos, este material apresentava um tamanho de cristalito maior do que os preparados por rotas químicas, além de uma distribuição de tamanho de partícula relativamente grande. Logo, percebe-se que os problemas gerados por estes métodos podem ser solucionados pela aplicação de métodos químicos, principalmente por via úmida.

2.3.2. Técnicas via fase vapor

As técnicas via fase vapor envolvem um ou mais reagentes na forma de vapor utilizando pequenas concentrações devido à baixa densidade dos gases. Como consequência, essas técnicas produzem pós muito finos e não aglomerados. No entanto, não são recomendáveis para materiais de composições complexas contendo três ou mais cátions, devido a necessidade de altas temperaturas para se obter a fase vapor desse componentes e as reações entre eles. Além disso, nem todas as soluções podem ser obtidas na fase vapor [67].

Uma de suas desvantagens é a necessidade de aquecimento em temperaturas elevadas que podem ser alcançadas somente em fornos especiais, tais como aquecimento por laser, plasma ou propagação de chamas, o que eleva o custo da técnica. As partículas são formadas a partir da nucleação homogênea de vapores supercondensados, que crescem por coalescência transformando-se em gotas maiores. Conforme ocorre a solidificação, as partículas passam a formar agregados sólidos, que são associados a aglomerados fracos de baixa resistência mecânica [59, 64].

As técnicas de fase vapor podem ser divididas de acordo com a natureza das reações na fase vapor: vaporização-condensação, que é o método mais comum para a fabricação de vapor de uma composição desejada, através da evaporação ou sublimação do material cerâmico; decomposição do vapor, na qual o material cerâmico desejado pode ser obtido pela decomposição da fase vapor de uma substância a alta temperatura; reações vapor-vapor; reações vapor-líquido e reações vapor-sólido, nestas três últimas não é necessário volatilizar o material precursor, sendo normalmente utilizados cloretos metálicos. Para a reação vapor-sólido, um exemplo simples é a oxidação de pós metálicos para formar óxidos [58, 68].

Estas técnicas são muito utilizadas para a preparação de filmes finos de óxido de cério puro e dopado com outros terras raras, por obter um material na escala manométrica com elevada qualidade para aplicação em eletrólitos para células combustíveis de óxido sólido [18, 69].

2.3.3. Técnicas via fase líquida

As técnicas de fase líquida ou solução envolvem uma série de métodos que apresentam em comum, o uso de soluções contendo os cátions desejados. Na maioria das vezes, essas soluções são preparadas pela dissolução do sal, normalmente nitratos, sulfatos, cloretos, e outros, num solvente, geralmente a água. A escolha do precursor é baseada principalmente na sua pureza, solubilidade e custo. Uma de suas principais vantagens é o alto grau de homogeneidade química, mesmo para composições mais complexas. A homogeneidade é obtida em escala atômica na solução e deve ser assegurada nos pós cerâmicos e nas peças cerâmicas sinterizadas. Assim, a etapa de eliminação do solvente é muito importante, pois deve ser realizada de forma a evitar a segregação dos componentes. Essa eliminação pode ser feita por vaporização, precipitação/filtração e/ou secagem do líquido [68].

No caso das técnicas de precipitação/filtração, inicialmente um precipitado é produzido, posteriormente, filtrado e seco. É uma das técnicas mais antigas empregadas na síntese de pós cerâmicos tanto em escala laboratorial quanto industrial, devido sua pequena razão custo/benefício, pois não há necessidade de equipamentos especiais [59, 70]. A forma mais comum de produzir um precipitado é através da adição de íons hidroxila a uma solução contendo todos os cátions desejados de tal forma que ocorra a precipitação simultânea (ou coprecipitação). Como resultado são obtidas partículas muito finas e intimamente misturadas permitindo a formação das fases desejadas após tratamento térmico a temperaturas relativamente baixas [68].

Podem ser citadas como técnicas de fase líquida mais utilizadas para a obtenção de óxido de cério puro e dopado, a reação de coprecipitação [8, 19, 20, 22, 54], o método hidrotermal convencional [71, 72], hidrotermal assistido por micro-ondas [73, 74, 75, 76, 77], solvotermal [9, 78], sol-gel [67, 79, 80], reação de combustão [11, 39] e o método dos precursores poliméricos [15, 16, 55, 81].

Alguns dos métodos citados acima foram desenvolvidos para reduzir o custo da obtenção de materiais cerâmicos, seja através da utilização de equipamentos mais baratos e menos sofisticados ou da redução do consumo de energia elétrica [82]. Entretanto, em alguns destes métodos ainda são verificados sérios inconvenientes, incluindo a formação de uma grande quantidade de resíduos orgânicos, distribuição do tamanho das partículas polidispersas e uma morfologia descontrolada. Uma alternativa para a redução destes fatores é a utilização do método de processamento hidrotermal. O hidrotermal convencional é um método eficiente de baixa temperatura (entre 60°C e 500°C) que permite a formação de pós com alto grau de cristalinidade e com fácil dispersão em meio aquoso [83]. Em contrapartida, o principal inconveniente desta técnica são os longos tempos de processamento (normalmente 12h a 24h), decorrentes da lenta velocidade de reação e a presença de intensos gradientes térmicos por toda a solução [84].

Nos anos 1990, Komarneni e colaboradores [85, 86, 87] combinaram radiação de micro-ondas com o sistema hidrotermal para sintetizar diversos pós cerâmicos. Conseqüentemente, o desenvolvimento desta nova rota sintética permitiu a formação de óxido de cério puro e dopado com diferentes morfologias e propriedades físicas e químicas. Desde então, o método hidrotermal assistido por micro-ondas tem atraído a atenção de diversos pesquisadores. Este método também pode fornecer pós cerâmicos com partículas na escala nanométrica, ocasionar uma redução na temperatura de sinterização (menor do que 1200°C) para a obtenção de uma cerâmica densa (99,8% da teórica para uma sinterização à temperatura de 1070°C, com tamanho de partícula de 48nm), sem que ocorra aumento do tamanho de partícula [73].

Como já vimos, o método de síntese traz diversas modificações ao material. No presente trabalho, foi utilizado o método de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas. Esse método será descrito a seguir.

2.3.3.1. Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas

A pesquisa hidrotermal teve origem na Europa no final do século 19 e início do século XX. No início, a técnica era muito popular, mas devido ao fato das autoclaves, necessárias

para a elevação da pressão e retenção do solvente, serem rudimentares, gerou muitos problemas (risco de explosões). Com a introdução das autoclaves de aço, as pressões puderam ser elevadas para mais de 10bar, tornando possível o desenvolvimento de vários materiais. Em 1994, Yoshimura e colaboradores [88], propuseram uma definição, a qual é atualmente aceita, que síntese hidrotermal é um processo reacional em meio aquoso realizado dentro de um sistema fechado em altas temperaturas ($> 100^{\circ}\text{C}$) e pressões ($> 1\text{atm}$).

Embora o processo hidrotermal convencional tenha mostrado bons resultados, a introdução de uma nova fonte de calor para realizar este tipo de síntese tornou-a popular. Esta fonte só foi possível devido a descoberta do magnetron na Segunda Guerra Mundial e, refere-se às micro-ondas, uma radiação eletromagnética com frequência entre 300MHz – 300GHz, sendo a mais empregada neste tipo de síntese a frequência de 2,45GHz [89, 90, 91].

Em ciências dos materiais, somente após 1950 que as micro-ondas passaram a ser empregadas na sinterização e no tratamento térmico de óxidos cerâmicos [91]. Com o avanço das pesquisas, percebeu-se que este tipo de radiação eletromagnética poderia aquecer uniformemente uma amostra, acelerar os mecanismos de difusão, aperfeiçoar as propriedades mecânicas de um sólido, elevar as taxas de aquecimento, minimizar os gastos com energia elétrica e reduzir as temperaturas e os tempos de sinterização [90, 91, 92]. Por outro lado, o seu emprego na síntese de compostos em ambientes líquidos começou somente na metade da década de 80 [93].

Em geral, os efeitos promovidos pela radiação micro-ondas são capazes de favorecer as reações químicas que poderiam não acontecer em sistemas de aquecimento convencionais. Estes efeitos resultam do acoplamento direto do material com as micro-ondas, independente da temperatura de reação. Portanto, o método de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas é geralmente rápido, limpo e mais econômico do que o método hidrotermal convencional. Em particular, o sistema hidrotermal assistido por micro-ondas tem recebido uma especial atenção devido a interessantes vantagens, que são: (a) rápido aquecimento e tratamento do controle de temperatura, podendo assim ter uma economia de tempo e energia; (b) aumento da velocidade de reação para uma ou duas ordens de magnitude; (c) formação de novas fases e (d) uma seletiva cristalização [94].

No sistema hidrotermal convencional, inicialmente o reator hidrotérmico (normalmente feito de aço) é aquecido por meio de uma fonte externa (por exemplo, banho de óleo, manta de aquecimento ou resistência elétrica) via condução térmica. Em seguida, as regiões da solução que estão em contato com as paredes do reator irão aquecer primeiramente, causando o aparecimento de gradientes térmicos dentro deste ambiente líquido. Por causa

deste fenômeno, correntes de convecção surgem no interior da solução, mantendo a mesma sob constante agitação até que a condição de equilíbrio térmico seja alcançada [89, 90].

No caso do sistema hidrotermal assistido por micro-ondas a radiação eletromagnética interage com a fase líquida desencadeando um rápido aquecimento a partir da rotação molecular. Os dipolos permanentes ou induzidos da fase dispersa também podem sofrer um rápido aquecimento das partículas. Portanto, a radiação interage com os dipolos induzidos e/ou permanentes da água e das partículas dispersas, fazendo com que eles se orientem na mesma direção do campo eletromagnético, com certo ângulo de defasagem, resultando na rotação das moléculas de água e das partículas e, conseqüentemente, rápido aquecimento do meio. Dessa forma, a transferência de energia não depende da difusão da energia na forma de calor através da superfície do material, sendo possível atingir o aquecimento rápido e uniforme em materiais espessos [95,96, 97, 98]. A Figura 4 apresenta uma ilustração esquemática da mesma reação ocorrendo sob a influência do aquecimento convencional e do aquecimento induzido por micro-ondas.

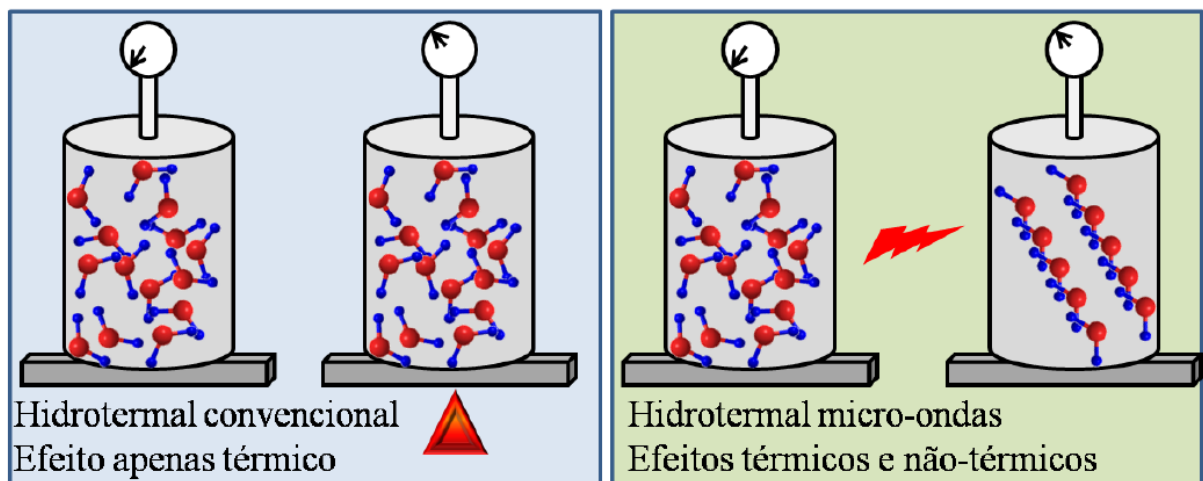


Figura 4: Ilustração esquemática demonstrando de forma simplificada a diferença entre o aquecimento convencional e o auxiliado por micro-ondas [99].

Devido ao tipo de aquecimento e das interações que esse sistema proporciona, o método hidrotermal assistido por micro-ondas tem sido o foco de interesse e estudo da comunidade científica na atualidade para a síntese de vários tipos de materiais cerâmicos. Uma das principais vantagens é a possibilidade de obter nano, meso ou microestruturas em temperaturas relativamente brandas (menores que 250°C).

Deus e co-autores [74], sintetizaram nanopartículas de óxido de cério pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, realizando um tratamento térmico a 100°C por apenas 8 minutos, empregando três diferentes agentes mineralizadores, NaOH, KOH e NH₄OH. Os

pós obtidos eram cristalinos e monofásicos, com distribuição de tamanho de cristalitos homogênea e bem dispersos, para os agentes mineralizadores NaOH e KOH.

Santos e colaboradores [75], obtiveram nanoesferas de óxido de cério pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas a 130°C por 20 minutos. Posteriormente, os pós foram calcinados a 500°C por 1, 2 e 4 horas. Pela análise de difração de raios X (DRX) nenhuma fase secundária foi encontrada em nenhum dos pós, tendo o pó não calcinado apresentado picos alargados, indicando que esta amostra apresentava tamanho de cristalito reduzido (entre 2 a 3nm). Os pós calcinados apresentaram estreitamento dos picos nos difratogramas de raios X com o aumento do tempo de calcinação, indicando que a cristalinidade é acelerada pela calcinação.

Em 2014, Deus e colaboradores [76] analisaram as propriedades fotoluminescentes a temperatura ambiente de nanopartículas de óxido de cério obtidas por este método. A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível sugeriu a presença de níveis de energia intermediários e um *band gap* de pós estruturalmente ordenados. As emissões fotoluminescentes mais intensas foram obtidas para as nanopartículas com menores tamanho de partícula.

2.4.Luminescência

A luminescência é uma importante propriedade óptica para aplicação tecnológica que vem sendo intensamente pesquisada. A propriedade luminescente de um material se caracteriza pelo fato de tal material converter certos tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética. Este fenômeno é observado em substâncias sólidas, líquidas ou gasosas, orgânicas ou inorgânicas [100]. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, mas esta pode ocorrer também em outras regiões do espectro eletromagnético, tais como ultravioleta ou infravermelho [101].

A luminescência pode ser classificada de acordo com a energia utilizada para a excitação. A eletroluminescência é excitada pela aplicação de um campo elétrico. A catodoluminescência por um feixe de elétrons de alta energia. A quimiluminescência pela energia de uma reação química. A termoluminescência não se refere à excitação térmica, mas sim à estimulação térmica de emissão luminescente a qual foi excitada por outro meio. A fotoluminescência é a excitação dos elétrons pela absorção de fótons, utilizando-se uma radiação eletromagnética [101].

No que diz respeito à ciência e engenharia de materiais, pesquisadores têm buscado elucidar quais aspectos físicos dominam a luminescência em sólidos, buscando com isto, tornar tecnologicamente viável a reprodutibilidade e o aumento da eficiência de dispositivos eletro-ópticos, por exemplo: lâmpadas, *lasers*, sensores de radiação e diodos emissores de luz visível.

2.4.1. Fotoluminescência

A fotoluminescência é classificada de acordo com a magnitude do tempo de retardo entre os eventos de absorção e emissão, sendo denominada fluorescência ou fosforescência. Na fluorescência, as transições de energia eletrônica não envolvem a mudança de spin eletrônico e, conseqüentemente, a emissão ocorre em tempos muito menores do que 10^{-5} segundos. Em contraste, uma mudança de *spin* eletrônico, acompanha as emissões fosforescentes, que por isso levam um tempo maior para decair (10^{-4} até vários segundos) [100].

No fenômeno da fotoluminescência, um dos casos específicos de transições eletrônicas é o processo banda-banda. A estrutura de bandas é definida pelo acoplamento entre as funções de onda que definem as energias dos estados eletrônicos dos átomos de uma rede. Estes estados possuem energias muito próximas e são limitados pela banda de valência e pela banda de condução, que na teoria dos orbitais moleculares, correspondem ao estado fundamental e excitado, respectivamente [101].

Quando luz com energia maior que a energia da banda proibida (*band gap*) incide sobre o material, fótons são absorvidos e excitações eletrônicas são criadas. Os portadores de carga excitados tendem a entrar em equilíbrio energético com a rede cristalina até que os elétrons retornem ao seu estado fundamental, emitindo luz. A luz emitida pelas relaxações radiativas é chamada fotoluminescência e ao ser coletada e analisada pode produzir um grande número de informações sobre o material fotoexcitado [101,102].

A Figura 5 representa os mecanismos de excitação e emissão responsáveis pela fotoluminescência de um material hipotético, com as representações esquemáticas dos níveis de energia. E_0 é o estado fundamental e de E_1 a E_5 , estão representados os estados excitados. Em baixas temperaturas, na ausência de uma energia de excitação, só o nível E_0 é ocupado. Após a excitação, elétrons são ativados para o nível E_5 . Os intervalos de energia entre os níveis adjacentes de E_2 ao E_5 são pequenos, enquanto que o intervalo entre E_2 e E_1 é grande. O material excitado tende a apresentar um decaimento não radiativo pela emissão de fônon, liberando energia na forma de calor, quando o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno. A radiação eletromagnética, que é resultante de um decaimento

radiativo de um nível eletrônico superior para o estado fundamental, pela emissão de um fóton, só ocorre quando o intervalo para um nível adjacente mais baixo está acima de um valor crítico. Quando um elétron é excitado para o nível E_5 , este perde energia até atingir o nível 2. Como o intervalo dos níveis 2 e 1 está acima do valor crítico, então o material decai radiativamente do nível 2 para o nível 1 ou 0, emitindo um fóton. Se o material decai radioativamente para o nível 1, este então, decai não radioativamente por intermédio do pequeno intervalo para o estado fundamental [103].

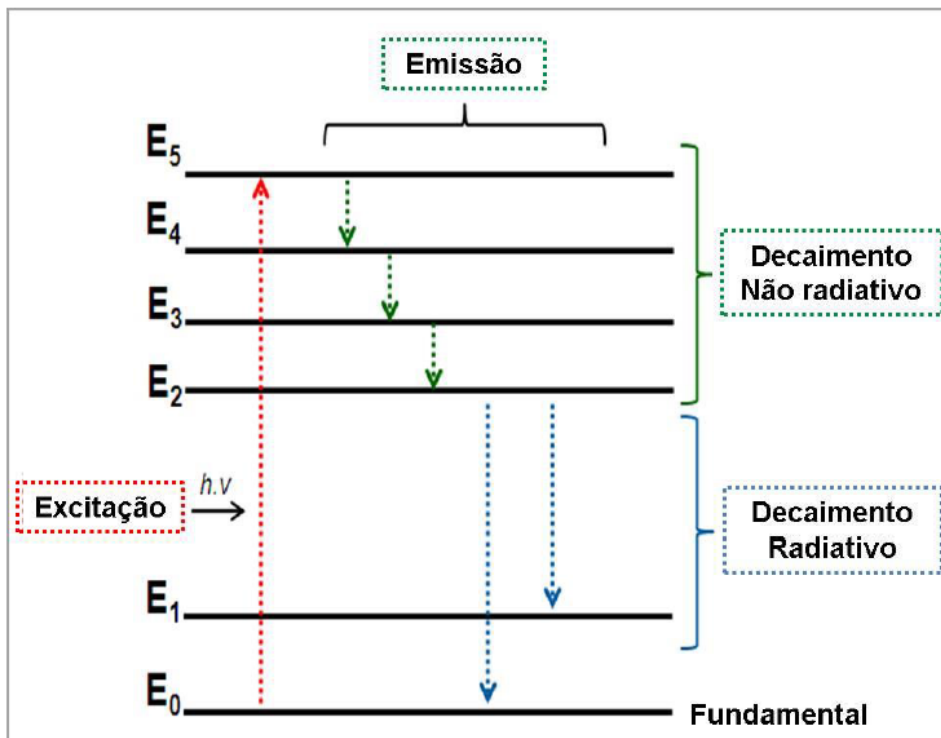


Figura 5: Processos de excitação e emissão para um material hipotético [104]

Os primeiros estudos fotoluminescentes foram realizados com materiais cristalinos, cuja emissão ocorre em temperaturas criogênicas, o que limita a aplicação destes materiais. O interesse em materiais amorfos se deu a partir dos anos 90, devido à descoberta de luz sintonizável em silício amorfo. Desde então, surgiram muitos modelos na tentativa de explicar a fotoluminescência destes materiais baseados em observações específicas da microestrutura e da natureza espectroscópica do processo de emissão de luz [103].

Alguns modelos que buscam interpretar os acontecimentos durante o processo de emissão fotoluminescente (FL) merecem destaque. Por exemplo, o modelo (a) proposto por Blasse [105] é baseado na transferência de cargas de um átomo que tem maior contribuição na banda de valência para um átomo que forma a banda de condução. O modelo (b) proposto por

Korzhik e colaboradores [106] sugere que existem estados localizados acima da banda de valência e abaixo da banda de condução devido a defeitos locais, tais como vacâncias de oxigênio. Outro importante modelo (c), apresentado por Leonelli e Brebner[107], sugere que alguns elétrons que são promovidos para a banda de condução pela absorção de fótons, formam pequenos *polarons*. Esses *polarons* interagem com buracos auto-armadilhados no cristal (defeitos e impurezas) e formam *excitons* auto-armadilhados (*self-trapped excitons* – STE) que contribuem para a emissão FL na região do visível. A Figura 6 ilustra a representação esquemática desses modelos e os principais acontecimentos.

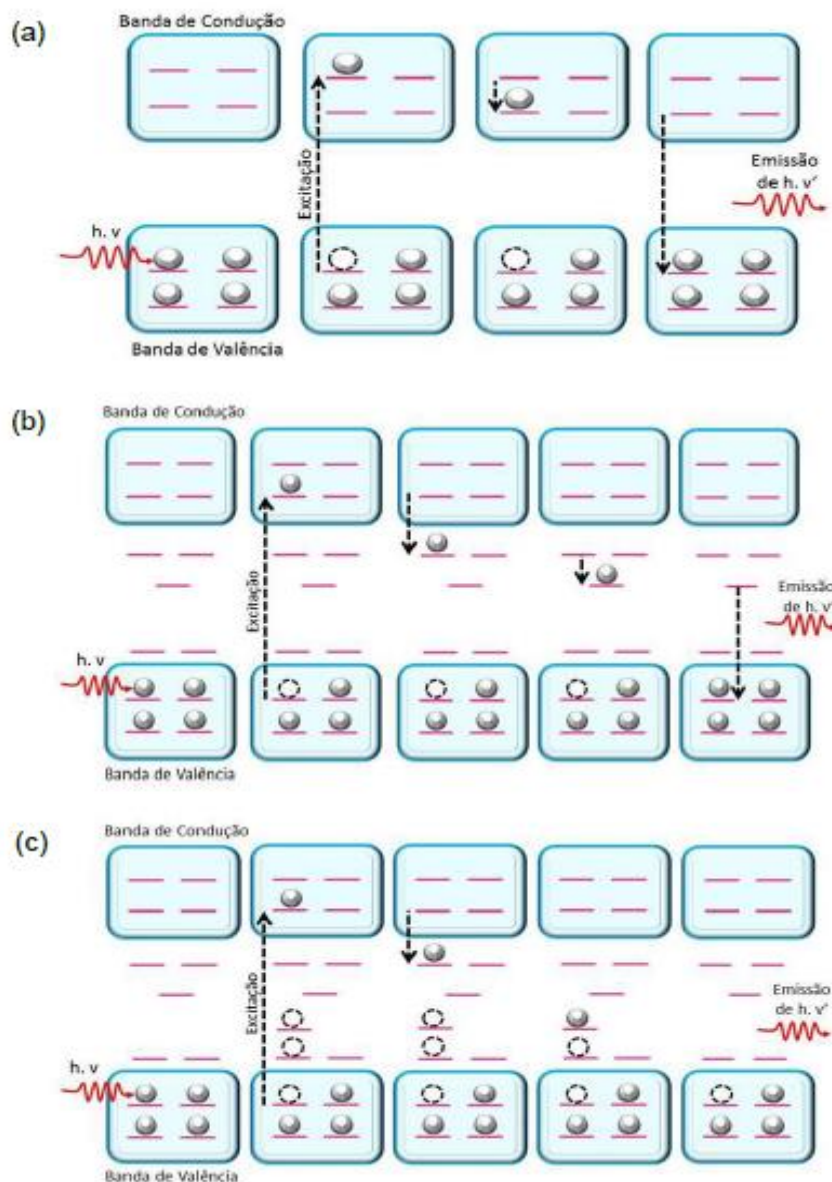


Figura 6: Representação esquemática dos modelos (a) Blasse, (b) Korzhik e (c) Leonelli [104].

Estes modelos e outros presentes na literatura explicam o mecanismo considerando o que ocorre somente após o processo de excitação. Modelos propostos mais recentemente, trazem uma discussão das características intrínsecas ao material, ou seja, considera as características do material antes do processo de excitação.

2.4.2 Modelo de Banda Larga

A partir de resultados experimentais e de cálculos teóricos, é possível observar a formação de novos níveis energéticos no *band gap*. Esses níveis energéticos são responsáveis pelas recombinações eletrônicas que possibilitam a emissão FL e estão associados à desordem estrutural do sistema [108,109,110,111]. Baseado nessas observações foi proposto o modelo da banda larga que tem sido muito bem aceito pela comunidade científica e está representado na Figura 7.

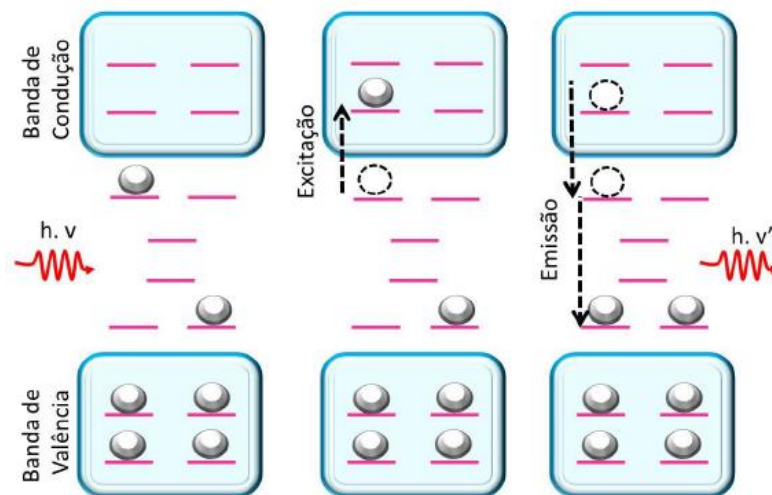


Figura 7: Representação esquemática do modelo da banda larga [104].

Este modelo pressupõe que os estados localizados na região proibida se originam da distribuição aleatória e não homogênea de cargas na estrutura da rede que são geradas pela quebra de simetria causada por deformações e/ou distorções, a curta, média ou longa distância, na rede cristalina. Estes estados já existentes no *band gap* podem capturar elétrons e quando ocorre a excitação eletrônica por fótons, os elétrons já armadilhados, próximos da banda de valência, são promovidos a níveis mais elevados de energia intermediária, localizados próximo da banda de condução. Durante a etapa de decaimento, no processo de recombinações radiativas, as energias decorrentes deste processo são convertidas em fótons, abrangendo um intervalo da região do espectro eletromagnético visível, dando origem ao espectro FL de banda larga [111, 112].

Diversas outras hipóteses baseadas em resultados experimentais e teóricos com o intuito de compreender a origem da emissão FL de banda larga tem sido reportadas na literatura. Para o óxido de cério existem algumas pesquisas desenvolvidas na explicação das propriedades ópticas e, conseqüentemente, fotoluminescentes apresentadas por este material. Em alguns casos a propriedade fotoluminescente é explicada pela ordem-desordem estrutural, pela morfologia e por defeitos de superfície influenciados pelos diferentes métodos de síntese e parâmetros experimentais. Alguns desses trabalhos são mencionados abaixo.

Em 1997, Morshed e co-autores [113] observaram emissão fotoluminescente na região violeta/azul em filmes de óxido de cério crescido epitaxialmente em um substrato de silício. A amostra foi excitada com um laser de He-Cd, com comprimento de onda de 325 nm. Eles atribuíram a fotoluminescência a defeitos, tal como vacâncias de oxigênio, presentes no cristal com níveis de energia eletrônicos da banda 4f do Ce.

Masalov e colaboradores [15] mostraram que a luminescência do óxido de cério é causada pelo relaxamento radioativo em dois centros ópticos diferentes: o primeiro é o estado de transferência de carga $Ce^{4+}-O^{2-}$ e o segundo são os íons Ce^{3+} . Sendo que a proporção de centros Ce^{4+}/Ce^{3+} depende da quantidade de vacâncias de oxigênio, portanto, a variação de estequiometria deste material permite a mudança da concentração de centros luminescentes $Ce^{4+}-O^{2-}$ e Ce^{3+} .

Em 2010, Palard e co-autores [19] estudaram o efeito do tratamento hidrotermal sobre as propriedades fotoluminescentes de nanopartículas de óxido de cério puro e dopado com ítrio e gadolínio. Eles observaram um crescimento de partícula moderado, após o processamento hidrotermal, apenas para as amostras dopadas. A banda de fotoluminescência em 400 nm, na região do vermelho, praticamente desapareceu para as nanopartículas dopadas, tendo sido ligeiramente mais fraca e deslocada para a amostra pura. Esta banda foi atribuída a defeitos superficiais presentes nas amostras, que tendem a desaparecer durante o crescimento em condições hidrotérmicas. Outra característica observada pelos autores foi que o crescimento limitado dos cristais provoca uma diminuição na intensidade desta banda.

Wang e colaboradores [20] sintetizaram nanopartículas por coprecipitação usando um tensoativo catiônico e observaram que as amostras obtidas apresentavam picos de emissão fotoluminescentes em temperatura ambiente, na região do visível, quando excitadas por um laser com comprimento de onda de 325 nm. Eles atribuíram as emissões em 400 e 500 nm ao salto de defeitos de diferentes níveis do orbital 4f do Ce para o 2p do O.

Desta forma, percebe-se que a origem e os mecanismos responsáveis pela emissão fotoluminescente do óxido de cério puro e suas soluções sólidas não são bem compreendidos, portanto, uma pesquisa mais detalhada se faz necessária.

2.5. Aplicações em processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido muito investigados nos últimos anos, por realizarem a mineralização da maioria dos contaminantes orgânicos, que consiste na transformação destes em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (que podem ser tratados mais facilmente), através de reações que envolvem espécies transitórias oxidantes, neste caso principalmente os radicais hidroxila [114].

Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2); semicondutores, como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO); e irradiação ultravioleta (UV). Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, pois envolvem mais de uma fase física, enquanto que os demais são chamados homogêneos [114].

A degradação fotocatalítica com semicondutor hoje em dia é vista como um método eficaz para a degradação de contaminantes orgânicos e inorgânicos, sendo atualmente a fotocatalise heterogênea com TiO_2 aplicada com sucesso na destruição de algumas classes de compostos, como por exemplo alcanos (metano, ciclohexano), haloalcanos (mono-, di-, tri- e tetraclorometano), álcoois alifáticos, ácidos carboxílicos alifáticos, alcenos, haloalcenos, aromáticos (benzeno, naftaleno), haloaromáticos, fenóis (fenol, hidroquinona), ácidos carboxílicos aromáticos, polímeros, surfactantes, herbicidas, pesticidas (DDT), corantes (azul de metileno, alaranjado de metila, fluoresceína e Rodamina B) [115].

2.5.1. Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea teve sua origem na década de 70, quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais mais baratos, visando a transformação de energia solar em energia química [116]. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda [117] descreveu a fotólise da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio.

O processo da fotocatalise heterogênea no qual contaminantes, no caso clorofórmio e triclorometano, foram totalmente mineralizados com incidência de radiação UV em presença

de TiO_2 , foi estudado pela primeira vez por Pruden e Ollis (1983) [118, 119], tendo sido evidenciado que todo o processo de fotocatalise tem como princípio a ativação, por incidência de luz, de um semiconductor (na maioria das vezes um óxido). Os semicondutores, assim como o dióxido de titânio, em seu estado normal não apresentam níveis contínuos de energia, o que não lhes confere condutividade elétrica, entretanto, quando irradiados com fótons de igual ou maior energia que o *band gap* ($3,2\text{eV} \approx 387\text{nm}$, para o TiO_2 anatase, por exemplo) ocorre uma excitação eletrônica e o elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução gerando um par elétron/lacuna, ilustrado na Figura 8. Este par poderá sofrer uma recombinação interna ou migrar para a superfície do óxido sofrendo ainda recombinação externa ou participando de reações de oxirredução com H_2O , OH^- , O_2 e compostos orgânicos presentes no meio [114], tal como apresentado na Figura 8.

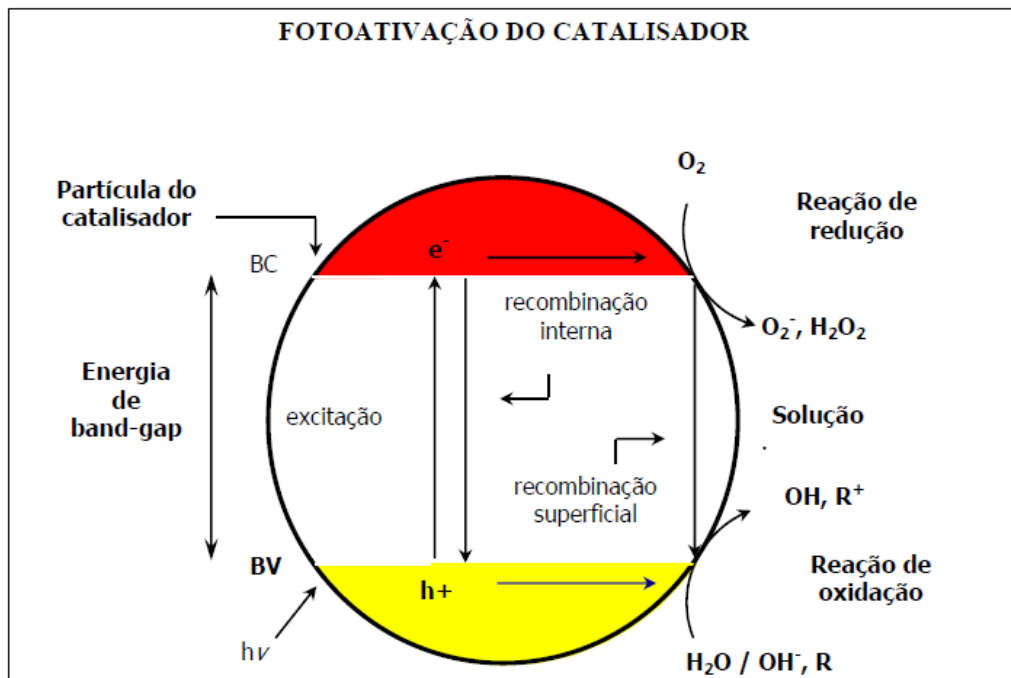


Figura 8: Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semiconductor [114].

Os pares elétron_{BC}/lacuna_{BV}, com *band gap* de energia de $3,2\text{eV}$ para o dióxido de titânio (fase anatase), são gerados na interface por esta irradiação e podem subsequentemente seguir por dois caminhos diferentes, os quais determinarão a eficiência do processo em questão: sofrer recombinação após migrarem pela superfície ou pelo volume estendido do semiconductor ou; constituir sítios superficiais efetivamente ativos, consolidando um ambiente com alto potencial de óxido-redução [116].

Como visto anteriormente, o semiconductor mais empregado no processo de fotocatalise heterogênea é o TiO_2 devido, principalmente, à sua estrutura de bandas eletrônicas e estabilidade fotoquímica e química frente a diversas espécies químicas [118].

Entretanto, a sua aplicação no processo de fotocatalise é possível somente com o emprego de radiação UV para a excitação eletrônica. Assim, sua utilização como fotocatalisador cria algumas dificuldades operacionais para a aplicação tecnológica do processo de fotocatalise heterogênea em grande escala, tais como a necessidade de emprego de fontes artificiais de radiação UV e, conseqüentemente, a elaboração de reatores para o emprego do processo de degradação, bem como os altos custos energéticos demandados pelo processo [119].

Algumas estratégias podem ser exploradas para minimizar as limitações impostas pelo emprego do TiO_2 como fotocatalisador e tornar a fotocatalise heterogênea mais vantajosa. Uma alternativa seria a diminuição na ocorrência das reações de recombinação entre o par elétron/lacuna nas partículas deste material, que pode aumentar a formação de radicais, favorecendo assim a degradação do poluente alvo [120]. Outra alternativa seria diminuir a energia do band gap do TiO_2 , a fim de promover a excitação eletrônica do semicondutor com radiações de comprimentos de onda maiores, na região do visível. Desta forma, a degradação de compostos de interesse ambiental por fotocatalise heterogênea seria possível simplesmente empregando-se radiação solar, com significativa diminuição dos custos do processo. Estes efeitos podem ser obtidos por meio de diferentes estratégias, tais como a modificação superficial do semicondutor com metais de transição, dopagem com elementos lantanídeos e preparação de óxidos mistos [121, 122, 123].

Um material que tem sido amplamente testado é o óxido de cério devido à sua baixa energia de *band gap* equivalente a 2,94eV, o que permite a fotodegradação utilizando comprimentos de onda próximos da região do visível. Essa característica do óxido de cério associada a sua capacidade de adsorção, explica o fato de diversos testes para a substituição e/ou utilização em conjunto com o óxido de titânio na fotodegradação [7].

Como pode ser observado, o aumento da atividade fotocatalítica dos semicondutores representa um desafio para a comunidade científica. Um dos maiores problemas a serem enfrentados é a competição entre as transferências de pares elétron/lacuna para as moléculas adsorvidas na superfície dos catalisadores e as reações de recombinação que inativam esses mesmo pares.

3.MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais precursores utilizados na síntese dos pós cerâmicos de óxido de cério puro e dopado com praseodímio, a metodologia de síntese desses pós e as técnicas utilizadas para caracterizá-los.

3.1.Materiais precursores

Na Tabela 2 estão ilustrados os reagentes químicos utilizados na síntese dos pós cerâmicos de óxido de cério puro e dopado com praseodímio, com seus respectivos fornecedores e níveis de pureza. O nitrato de cério IV e amônio e o óxido de praseodímio III foram utilizados como materiais precursores de cério e de praseodímio, respectivamente. O hidróxido de potássio foi empregado como agente precipitante para a obtenção do hidróxido de cério. O ácido nítrico foi empregado para a dissolução do óxido de praseodímio III em água destilada.

Tabela 2 - Reagentes químicos utilizados para a síntese dos pós cerâmicos de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$.

Reagentes	Grau de pureza (%)	Fornecedor	Fórmula
Nitrato de cério IV e amônio	99,0	Sigma	$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$
Óxido de praseodímio III	99,0	Aldrich	Pr_2O_3
Hidróxido de potássio	99,5	Synth	KOH
Ácido nítrico	98,0	Synth	HNO_3

3.2.Síntese das nanoestruturas de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$

Nanopartículas de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ foram sintetizadas usando o método hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO) para concentrações de 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2,0 % mol de praseodímio. As concentrações do dopante (Pr) foram escolhidas nestes sistemas para investigar o efeito de sua adição na estrutura e na morfologia do óxido de cério e, conseqüentemente, na propriedade fotoluminescente e de fotodegradação deste material. As proporções do dopante foram estimadas levando-se em consideração os resultados obtidos num trabalho referência [77], no qual foi possível verificar que dopagens acima de 1,6% mol tendem a causar um maior ordenamento na rede cristalina do óxido de cério, diminuindo algumas de suas propriedades, como foi o caso da fotoluminescência.

O procedimento experimental para preparação do CeO_2 puro e dopado com Pr baseou-se na dissolução do nitrato de cérioIV e amônio (99% de pureza - Sigma) em meio aquoso, seguido de aquecimento à temperatura de 50°C, sob agitação constante. Separadamente, o óxido de praseodímio III (Pr_2O_3) (99% de pureza – Aldrich) foi dissolvido em solução de

ácido nítrico e adicionado à solução de cério. A mistura resultante foi aquecida à temperatura de 70°C sob agitação constante e seu pH ajustado por intermédio da adição de uma solução aquosa 1 molar de KOH (99,5% de pureza – Synth) até atingir um valor aproximado a 10, pois o pH no meio reacional desempenha um papel essencial na produção de nanopartículas com boa cristalinidade e morfologia esférica.

As soluções resultantes (de pH 10) foram transferidas para um reator de teflon, material transparente à radiação no comprimento das micro-ondas, que foi lacrado e inserido em um forno de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. O sistema foi mantido a 100°C durante 5 minutos, com uma taxa de aquecimento fixada em 10°C/min. As condições de síntese também foram baseadas em trabalhos referência [76,77], em que o óxido desejado foi obtido nesta temperatura e com tempos variando entre 5 e 8 minutos, tendo sido observado que com o tempo de apenas 5 minutos já se obtinha as nanopartículas cristalinas e esféricas de óxido de cério. Após a síntese HMO, o reator foi resfriado à temperatura ambiente. A suspensão resultante foi centrifugada várias vezes com água destilada para neutralizar o pH da solução, até aproximadamente 7, com o auxílio de uma centrífuga. Os precipitados foram coletados e secos a 100°C por 48 horas em estufa. Os pós obtidos foram reservados para análises posteriores. As Figuras 9 e 10 apresentam um fluxograma esquemático do procedimento experimental utilizado.

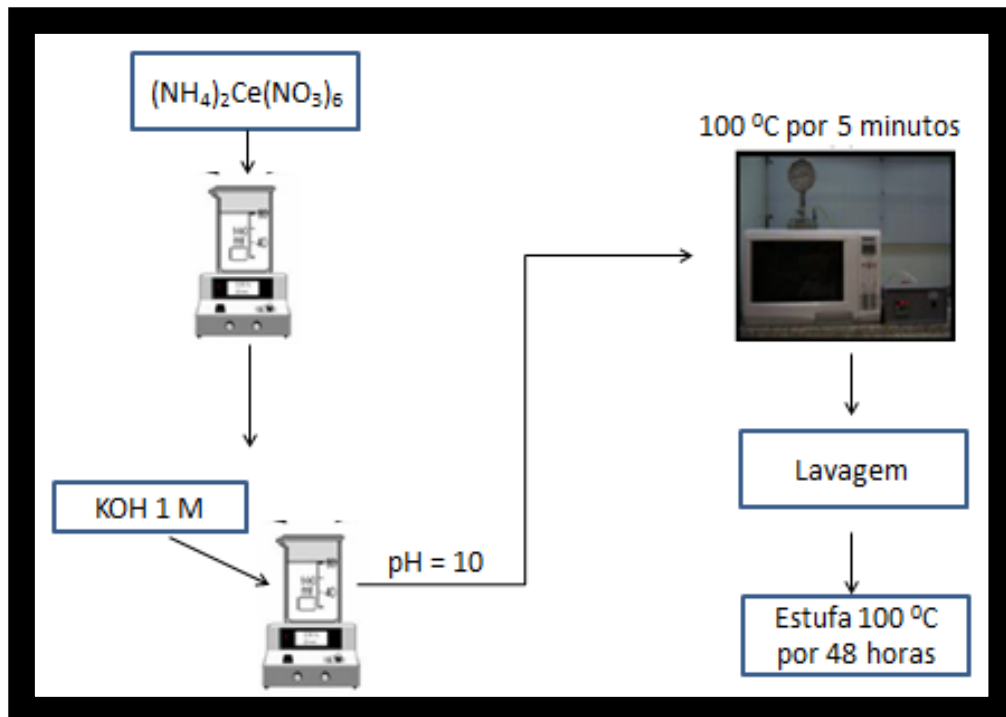


Figura 9: Fluxograma esquemático para a obtenção do óxido de cério puro a partir da síntese HMO.

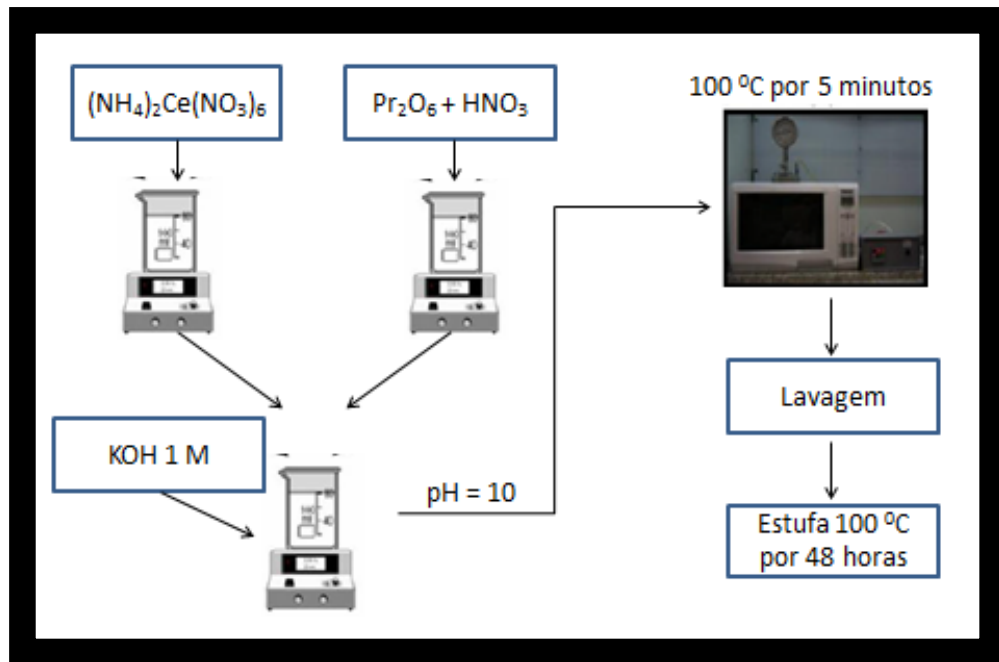


Figura 10: Fluxograma esquemático para a obtenção do óxido de cério dopado com praseodímio a partir da síntese HMO.

3.3.Procedimentos de caracterização empregados

Os pós de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ foram caracterizados estruturalmente por difração de raios X, refinamento de Rietveld, espectroscopia de espalhamento Raman e espectroscopia de absorção na região do infravermelho. A morfologia dos pós foi analisada por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo e microscopia eletrônica de transmissão. As propriedades ópticas foram investigadas por espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível e espectroscopia de fotoluminescência. O estudo fotocatalítico foi realizado através de ensaios de fotodegradação de um corante, a Rodamina B. Os equipamentos aqui citados encontram-se na Universidade Federal de Itajubá - *Campus* de Itabira, no Instituto de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – USP (São Carlos) e no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG. Cada técnica é detalhada nos subitens a seguir.

3.3.1.Difração de raios X

A evolução das fases e a identificação das estruturas cristalinas dos sistemas $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ foram analisadas por intermédio da técnica de difração de raios X (DRX). As medidas foram obtidas com um difratômetro modelo DMax/2500PC (Rigaku) no Instituto de Química da UFSCar. O equipamento foi operado sob as condições, voltagem de aceleração de 40kV e

corrente de 15 mA. A fonte de radiação utilizada para as medidas foi a linha de emissão do cobre (Cu -K α , $\lambda = 1.5406\text{\AA}$) e a taxa de varredura empregada de 0,02°/s para um intervalo em 2θ de 10 à 75°. Os difratogramas obtidos foram comparados e analisados com os padrões reportados nas fichas cristalográficas do banco de dados da ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Para o cálculo de refinamento de Rietveld, uma coleta especial de dados foi necessária. Assim, o difratograma de cada amostra foi obtido utilizando-se uma rotina mais lenta. Os ensaios foram realizados em 2θ de 10 a 110°, usando passo de 0,02° e tempo de contagem de 8 segundos.

3.3.2. Refinamento pelo método de Rietveld

A análise do refinamento de Rietveld é uma ferramenta voltada para o ajuste dos padrões de difração de raios X ou de nêutrons. O Método de Rietveld é baseado na construção de padrões de difração calculados de acordo com o modelo estrutural [124]. Neste trabalho, o método de Rietveld foi aplicado para o refinamento estrutural e determinação dos parâmetros de rede e volume da célula unitária.

O ajuste do padrão de difração calculado ao padrão observado é baseado na aplicação de um método estatístico que minimize os erros durante os ciclos do refinamento. O método aplicado é o método dos mínimos quadrados. A quantidade minimizada é o resíduo R:

$$R = \sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \quad (3.1)$$

Onde $w_i = 1/y_{io}$ é o peso atribuído a cada intensidade, y_{io} e y_{ic} são, respectivamente, as intensidades observadas (experimentalmente) e calculadas no i -ésimo passo do difratograma.

O modelo estrutural de partida deve estar suficientemente próximo do real para que a intensidade calculada seja suficientemente próxima da observada a fim de que o procedimento de mínimos quadrados possa convergir.

A partir da publicação da teoria do método de Rietveld foram desenvolvidas várias versões de programas de aplicação. O programa utilizado neste trabalho foi desenvolvido por A. C. Larson e R. B. Von Dreele e denomina-se GSAS (General Structure Analysis System) [125] com interface gráfica EXPGUI desenvolvida por B. H. Toby [126].

Os parâmetros refinados foram: os parâmetros de perfil (largura à meia altura, parâmetro de assimetria, parâmetro de orientação preferencial) e os parâmetros estruturais (fator de escala, parâmetros de rede, posições atômicas, deslocamentos atômicos, ocupação

atômica e fatores de temperatura). O background foi corrigido usando o polinomial de Chebyshev do primeiro tipo. A função do perfil do pico foi modelada usando uma função de pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (pV-TCH) [127] com a função de assimetria descrita por L. W. Finger e colaboradores [128], que explica a assimetria devido a divergência axial. Para explicar a anisotropia na largura à meia altura das reflexões foi usado o modelo de Stephens [129]. Os padrões difratométricos usados nos refinamentos foram retirados do banco de dados ICSD.

O refinamento pode ser avaliado pela verificação dos parâmetros estruturais e de perfil obtidos, comparação dos resultados com aqueles obtidos na literatura e visualização gráfica da plotagem dos padrões calculado e observado (gráfico de Rietveld). A qualidade do refinamento também é verificada através dos índices de qualidade, descritos a seguir.

O índice R_{wp} é o índice ponderado do refinamento em função dos pontos do perfil. O numerador dessa equação é a função minimização (equação 3.1). Esse é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo. Se R_{wp} está diminuindo, então o refinamento está sendo bem sucedido. No final do refinamento ele não deve estar mais variando, significando que o mínimo já foi atingido.

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i (y_i)^2} \right)^{1/2} \quad (3.2)$$

O índice R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} e é dado por:

$$R_{exp} = \left(\frac{(N-P)}{\sum_i w_i (y_{io})^2} \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

onde N é o número de pontos medidos e P é o número de parâmetros refinados.

Outro parâmetro a se levar em conta é a qualidade do ajuste, χ^2 .

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^{1/2} \quad (3.4)$$

χ^2 é chamado de “goodness of fit” e deve estar próximo de 1,0 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o R_{wp} já atingiu o limite que se pode esperar para os dados de difração medidos.

Embora todos esses índices forneçam subsídios para julgar a qualidade do refinamento, nenhum deles está relacionado com a estrutura cristalina e sim apenas com o perfil do difratograma. Para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, deve-se calcular o R_{Bragg} .

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_h |I_{ho} - I_{hi}|}{\sum_h I_{ho}} \quad (3.5)$$

Onde I_{ho} e I_{hi} são as intensidades observadas e calculadas, respectivamente, para as reflexões de Bragg de índice $h = (h \ k \ l)$.

Como a intensidade integrada está relacionada com a estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos), esse é o índice de interesse para se avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina.

3.3.3. Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica complementar à DRX, pelo fato de ser mais sensível às mudanças estruturais de ordem local em um dado material. Este método de caracterização de materiais consiste no espalhamento inelástico da luz visível. Como resultado deste fenômeno físico, verifica-se uma modificação entre as frequências da luz espalhada e incidente, permitindo desta maneira, identificar as estruturas cristalinas por meio de seus modos vibracionais. Nesta pesquisa, as medidas de espectroscopia de espalhamento Raman das amostras foram realizadas em temperatura ambiente com o auxílio de um espectrômetro modelo Synapse (HORIBA Jobin Yvon) acoplado com um microscópio óptico modelo BX41 (Olympus) e equipado com um laser de Nd-YAG ($\lambda = 514,5\text{nm}$) operado em 10 mW no Instituto de Química da UFSCar. Para a região compreendida de 200 cm^{-1} a 800 cm^{-1} , foram feitas 32 varreduras com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

Esta técnica não exige preparo da amostra, para a realização da análise, inicialmente desaglomerou-se os pós com o auxílio de um almofariz de ágata. Posteriormente transferiu-se parte desse pó para uma lâmina de vidro, prensando-o com o auxílio de uma lamínula também de vidro. Este procedimento foi realizado para todas as amostras.

3.3.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é utilizada na identificação de unidades estruturais encontradas nas substâncias com base nas frequências vibracionais de

suas moléculas. As bandas registradas são decorrentes da absorção da radiação eletromagnética, resultante dos movimentos de vibração dos átomos constituintes de uma molécula. No caso de sólidos, existe um grande número de bandas, sendo que cada uma corresponde a um tipo de vibração específica de um composto [130].

Neste trabalho, a espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IV) foi realizada empregando um espectrômetro modelo WQF-510A (Rayleigh) em modo de transmitância na Unifei – *Campus* Itabira. Os espectros foram medidos com 64 varreduras na região entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} usando uma resolução de 1 cm^{-1} . Todas estas medidas foram feitas em temperatura ambiente.

Quanto ao preparo das amostras, inicialmente misturou-se uma alíquota de 1mg de cada pó de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ com 100mg de brometo de potássio (substância opticamente transparente à comprimentos de onda situados na região do infravermelho). Posteriormente, foi necessário o uso de um pistilo e de um almofariz para desaglomerar e homogeneizar as partículas desta pequena quantidade de amostra de material. O material desaglomerado foi então inserido em um molde, e comprimido em pastilhas.

3.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG)

Nos materiais sólidos, além da composição química, a estrutura cristalina e os aspectos morfológicos são fatores de grande relevância que podem influenciar significativamente no comportamento das propriedades físicas e químicas dos mesmos. Em relação à morfologia, incluem-se principalmente o tamanho e a forma das estruturas ou dos grãos formados. Para poder estimar com precisão a microestrutura dos pós de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$, foi utilizado um microscópio de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss) no Instituto de Química da UFSCar.

O preparo de cada amostra consistiu em dispersar aproximadamente 1 mg de pó de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ em 20 mL de acetona. Em seguida, cada solução foi submetida a 20 minutos de ultrassom para dispersar as partículas nesse líquido. Na sequência, uma alíquota desta suspensão foi depositada sobre um substrato de silício e este aderido a um porta amostra de alumínio por fita condutiva de carbono. Após a evaporação do solvente, contatos elétricos foram feitos, interligando as bordas do substrato com a superfície do porta amostra, utilizando-se tinta de prata. Todas estas etapas foram realizadas sob condições de temperatura ambiente.

3.3.6. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O uso da microscopia eletrônica de transmissão se faz necessária para um bom entendimento dos sistemas nanométricos. Através das imagens pode-se obter informações importantes a respeito das nanopartículas, como por exemplo tamanho, crescimento, orientações, entre outros. Além disso através das imagens de alta resolução pode-se observar os planos cristalográficos do cristal sendo possível confirmar as fases obtidas pelo método de síntese e avaliar o seu nível de cristalinidade.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram realizada em equipamento Tecnai G2-20 (FEI) operando a 200 KV e munido de câmera CCD (charge-coupled device) que é um dispositivo de carga acoplada utilizado para a captação de imagens no Laboratório de Microscopia da UFMG. As amostras foram preparadas através da dispersão do respectivo pó em álcool isopropílico com auxílio de ultrassom. Uma gota desta suspensão foi depositada sobre filme de carbono suportado em grade de cobre.

3.3.7- Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível

Os espectros ópticos nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) são de fundamental importância para a compreensão da estrutura de bandas eletrônicas de um sólido. Em nosso caso, as medidas de UV-Vis das amostras de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ foram feitas em temperatura ambiente com o auxílio de um espectrômetro modelo Cary 56 (Varian), programado em modo de refletância difusa no Instituto de Química da UFSCar. Utilizaram-se comprimentos de onda situados na faixa de 200nm a 800nm para obter os espectros. A calibração do equipamento foi ajustada com o uso das esferas integradoras desenvolvidas pela empresa Labsphere [131]. Segundo o fabricante, o padrão branco (SRS-99-010) tem aproximadamente 99% de refletância, enquanto o preto (SRS-02-010) apresenta apenas 0,2%.

3.3.7.1. Cálculo da energia de band gap (E_{gap})

A teoria de Quantização de Energia fundamentada por Planck afirma que a energia de um único fóton E (J ou eV) é determinada por [132]:

$$E = h\nu \quad (3.6)$$

$$E = h \left(\frac{c}{\lambda} \right) \quad (3.7)$$

onde h é a constante de Planck ($h = 6,6262 \times 10^{-34}$ J.s), ν é a frequência (s^{-1}), c é a velocidade da luz ($c = 2,997 \times 10^8$ m/s) e λ é o comprimento de onda (m).

Quando se trata de fenômenos que abordam a interação de fótons com a matéria, às vezes, é necessário conhecer a absorvância α (adimensional) da substância que está sendo investigada. Para o caso de filmes finos, a lei de Beer-Lambert permite estimar o valor desta variável pela seguinte equação [133]:

$$\alpha = \left[-\ln \left(\frac{T}{100} \right) \right] / x_F \quad (3.8)$$

onde α (m^{-1} para este caso) é a absorvância, T é a transmitância e x_F a espessura do filme.

Como esta lei não se aplica para as situações em que os materiais estão sob a forma de pó, devido à indefinição do caminho óptico, então a equação (3.8) foi modificada para [133]:

$$\alpha = -\ln \left(\frac{R}{100} \right) \quad (3.9)$$

onde leva-se em consideração a refletância do pó (R) (%).

Tendo conhecimento de todas estas variáveis físicas, a E_{gap} de um óxido semiconductor pode ser calculada qualitativamente pelo método proposto por Wood e Tauc [134]. Conforme estes pesquisadores, a E_{gap} está relacionada com a absorvância e a energia dos fótons pela seguinte equação:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{gap})^n \quad (3.10)$$

onde A é uma constante e n é uma variável que depende do tipo de transição eletrônica ($n = 1/2, 2, 3/2$ ou 3 para permitida direta, permitida indireta, proibida direta ou proibida indireta, respectivamente).

3.3.8. Espectroscopia de fotoluminescência (FL)

A fotoluminescência é uma técnica espectroscópica utilizada para obter informações sobre a estrutura eletrônica e o grau de organização estrutural (defeitos) a curta e média distância nos materiais.

As medidas de fotoluminescência foram realizadas a temperatura ambiente com o auxílio de um monocromador Monospec 27 (Thermal Jarrel Ash) acoplado a uma

fotomultiplicadora modelo R446 (Hamamatsu Photonics, Japão). Um laser de criptônio (Coherent Innova 90K, USA) ($\lambda = 350$ nm) foi utilizado como fonte de excitação, e a sua potência máxima de saída foi mantida em 200 mW. Depois de passar pelo *chopper* óptico, a potência do laser foi reduzida e mantida a 40 mW nas amostras. Esta medida foi realizada no Instituto de Física da USP (São Carlos).

3.3.9. Testes fotocatalíticos

A atividade fotocatalítica das amostras sintetizadas foi avaliada por meio da fotodegradação de um poluente orgânico, o corante Rodamina B. A estrutura dessa molécula é apresentada na Figura 11. A escolha dessa molécula teste se deu devido a simplicidade na tomada de dados de fotodegradação, uma vez que durante os ensaios fotocatalíticos, os subprodutos não absorvem nas regiões próximas ao máximo de absorção da molécula original, facilitando a medida de decaimento de sua concentração [135].

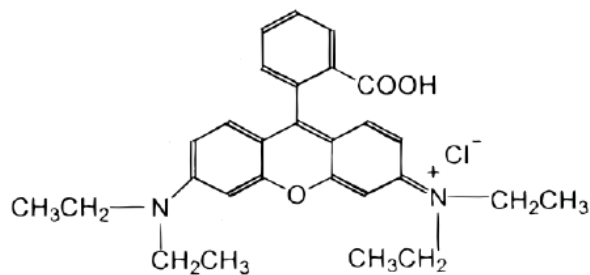


Figura 11: Estrutura molecular da Rodamina B [136].

O reator utilizado para os testes de fotodegradação foi construído nos laboratórios do Instituto de Química da UFSCar, procurando estabelecer um formato no qual a lâmpada germicida não entrasse em contato com a solução. A Figura 12 ilustra o reator construído nos laboratórios da UFSCar.



Figura 12: Ilustração esquemática do aparato utilizado nos testes fotocatalíticos [Elaborado pelo autor].

Os ensaios de fotodegradação com a Rodamina B foram conduzidos sob radiação UV para avaliar a fotoatividade das amostras de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com $x = 0; 0,8$ e $2,0$ % de Pr. Estes experimentos foram conduzidos em fotoreator termostatzado a $20\text{ }^\circ\text{C}$, com fonte de radiação UV (Lamps Phillips TUV, 15W intensidade máxima em 254 nm).

Para realizar os testes fotocatalíticos das três amostras, foram utilizadas soluções de Rodamina B (concentração inicial de $0,01\text{mmol/L}$) com fotocatalisador em suspensão (concentração de 1g/L). As suspensões foram submetidas, antes dos ensaios, à ultrassom por 10 minutos para que houvesse uma melhor dispersão do pó fotocatalisador. Posteriormente, a suspensão foi deixada sob agitação no reator fotocatalítico, e a primeira alíquota foi retirada, sendo considerada alíquota inicial ($t = 0$ min), em todos os casos a lâmpada permanecia apagada antes da retirada desta alíquota. Todos os ensaios de fotodegradação foram efetuados com agitação constante.

Irradiou-se as suspensões com luz germicida e retirou-se alíquotas em intervalos de 20 minutos, até 80 minutos, depois alíquotas em 120 e 160 minutos. As alíquotas de $0,5\text{ mL}$ foram, posteriormente, diluídas em um balão volumétrico de 5 mL e colocadas em tubos para centrífuga e centrifugadas por 5 minutos a 5000 rpm , para separar o pó fotocatalisador da solução de Rodamina B, já que em suspensão o óxido poderia alterar o resultado da

absorbância, mascarando a absorbância do fotocatalisador. Após a centrifugação foram retirados os sobrenadantes e realizadas as medidas de absorbância no espectrofotômetro.

Para estudar a variação da concentração do corante nas alíquotas, foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis da marca Shimadzu, modelo 1601PC. O aparelho foi utilizado no modo de varredura, sendo a faixa utilizada de 200 à 800 nm, já que o pico de absorção para soluções de Rodamina B é em aproximadamente 554 nm.

Os espectros de absorbâncias relativa foram obtidos utilizando como referência água destilada, a mesma utilizada nas soluções em estudo. O aparelho 1601PC foi conectado ao computador via porta serial, e emitida para cada análise uma tabela de dados com absorbância versus comprimento de onda. O valor do pico de absorbância em aproximadamente 554 nm foi utilizado para calcular a absorbância relativa nos diferentes tempos de reação, sendo que para a absorbância inicial (100%) foi utilizada o valor da absorbância da solução antes do início da reação, ou seja, $t = 0$ min.

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados das medidas de caracterização dos pós dos óxidos de cério puro e dopado com praseodímio sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas utilizando-se hidróxido de potássio como agente precipitante.

4.1.Aspectos gerais

A coprecipitação do hidróxido produziu um precipitado gelatinoso e de cor bege roxeado. Após o tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas o precipitado tornou-se amarelo claro. A secagem do precipitado a 100°C por 48 horas fez com que ele adquirisse uma coloração amarela mais intensa para o óxido de cério puro e tornou-se cada vez mais avermelhado devido ao aumento do teor de praseodímio na solução sólida. Esta rota apresentou um rendimento de cerca de 80%.

4.2.Análise de difração de raios X (DRX)

A Figura 13 ilustra os padrões de DRX dos pós de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($x = 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$ e 2,0 % mol) obtidos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas a 100°C por 5 minutos. Como pode ser observado nestes difratogramas, todos os pós de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ são cristalinos, periódicos a longas distâncias com estrutura cúbica do tipo fluorita, grupo espacial $Fm\bar{3}m$, de acordo com a ficha cristalográfica ICSD N° 72155 para o óxido de cério IV [137].

Outro aspecto importante, evidente em todos os difratogramas, é a presença de picos de difração intensos e alargados, característicos de material cristalino. O alargamento dos picos de difração indica que os pós possuem um tamanho relativamente pequeno de cristalitos. Além disso, nenhuma fase secundária foi observada.

Este resultado mostra que o método de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas promove à formação do óxido desejado em baixa temperatura (100°C) e com tempo reduzido (5 minutos). Isto pode estar relacionado com o método de síntese, dos sais metálicos solúveis e o agente precipitante (KOH) serem dissolvidos em um meio aquoso, que favorece a interação eletrostática entre os íons em suspensão promovendo a formação de um sólido cristalino [138].

As linhas de difração observadas em todas as amostras correspondem a estrutura do óxido de cério, o que indica a formação de solução sólida entre os óxidos de cério e

praseodímio, conforme observado por Casali [65], de acordo com a equação (4.1) de Kroger e Vink:

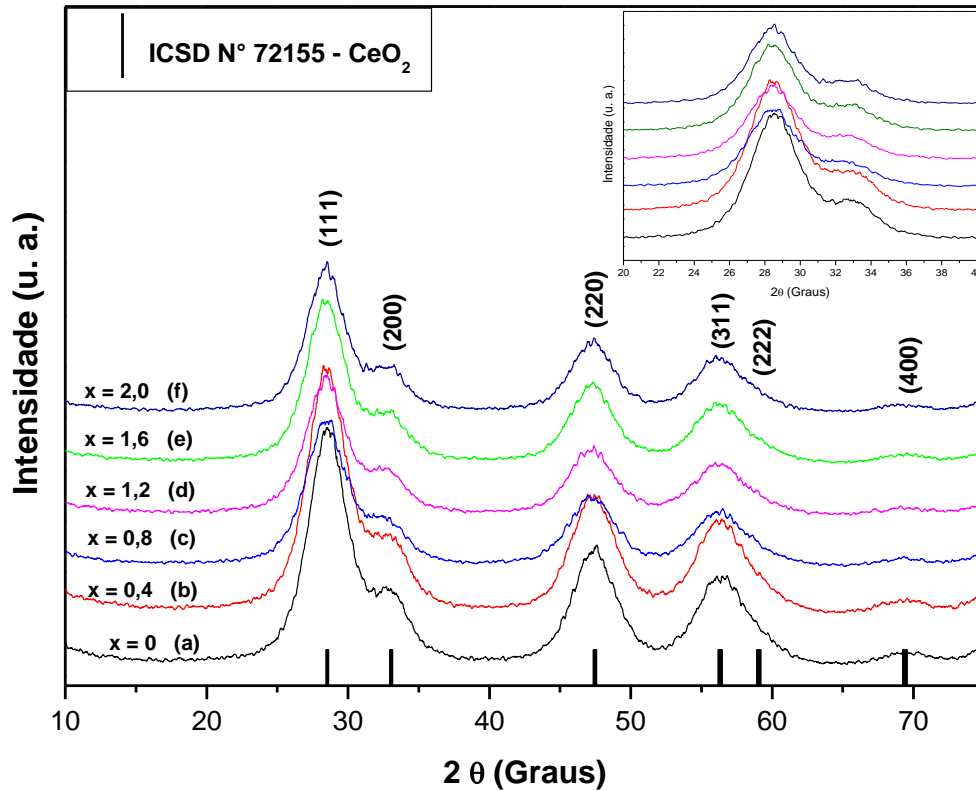
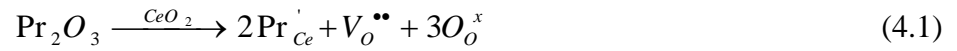


Figura 13: Padrões de DRX dos pós de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,4$; (c) $x = 0,8$; (d) $x = 1,2$; (e) $x = 1,6$ e (f) $x = 2,0$ sintetizados a 100°C por 5 minutos pelo método hidrotérmal assistido por micro-ondas.

Para estimar o tamanho médio de cristalito (D_p) das amostras sintetizadas utilizou-se a equação de Scherrer através de medições da largura à meia altura (FWHM) do pico mais intenso (111), após a sua deconvolução para a diminuição do erro, encontrando-se os valores na Tabela 3. Conforme relatado na literatura, a equação de Scherrer é descrita da seguinte forma:

$$D_p = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (4.1)$$

onde D_p é o diâmetro médio dos cristalitos; k é a constante de Scherrer, usualmente tomada como 0,94 indicado para partículas de morfologia esférica e estrutura cúbica; λ é o comprimento de onda do raio X; θ é o ângulo de Bragg (em graus); β é a largura a meia altura do pico principal (em radianos)[140].

A Tabela 3 ilustra os resultados obtidos pela equação de Scherrer, para o tamanho médio de cristalito dos pós de óxido de cério puro e dopado. Verificou-se que foram obtidos pós com tamanho médio de cristalitos manométricos. Os valores encontram-se abaixo dos relatados na literatura para o óxido de cério puro que estão compreendidos entre 5 e 15 nm, dependendo da temperatura de decomposição térmica ou tratamento hidrotermal, como informado por Muccillo e colaboradores [141].

Observou-se que o tamanho médio de cristalito praticamente não variou, levando-se em consideração o erro relacionado com a técnica. Mas, a partir da composição de 1,6% mol de Pr, percebe-se uma variação um pouco superior. Este fato pode ser um indicativo que o praseodímio em certa concentração pode influenciar no tamanho dos cristalitos do óxido de cério. Além disso, os padrões de DRX revelaram uma influência negligenciável do dopante e das concentrações empregadas nos valores de 2θ , como pode ser observado na Figura 13 e nos dados contidos na Tabela 3.

Tabela 3 – Tamanho médio de cristalito (D_p)

Amostra	2θ (Graus) (111)	Tamanho médio de cristalito (nm)
CeO ₂	28,5591	2,62
Ce _{0,996} Pr _{0,004} O ₂	28,4933	2,60
Ce _{0,992} Pr _{0,008} O ₂	28,4163	2,56
Ce _{0,988} Pr _{0,012} O ₂	28,4200	2,58
Ce _{0,984} Pr _{0,016} O ₂	28,4198	2,67
Ce _{0,980} Pr _{0,020} O ₂	28,4218	2,68

4.3. Refinamento Rietveld

Os parâmetros de rede e volume da célula unitária dos cristais de óxido de cério puro e dopado com praseodímio nas concentrações ($x = 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$ e $2,0\%$ mol), obtidos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas foram determinados por refinamento estrutural usando o método de Rietveld. O programa utilizado neste trabalho foi desenvolvido por Larson e Von Dreele e denomina-se GSAS (General Structure Analysis System) [125] com interface gráfica EXPGUI desenvolvida por Toby [126].

A Figura 14 ilustra o resultado gráfico do refinamento. Esses gráficos consistem da sobreposição do padrão observado (mostrado por pontos) e o padrão calculado (mostrado por uma linha contínua), segmentos de linha verticais que ilustram as posições dos picos de Bragg para cada fase, e mais abaixo está a diferença entre o difratograma observado e o calculado.

A intensidade dos picos foi ajustada adequadamente aos padrões ICSD N° 72155 para o CeO₂ [137]. Em geral, a diferença entre os perfis dos padrões de DRX observados e os

calculados é muito pequena na escala de intensidade, como ilustrado pela linha ($Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$), havendo uma boa correlação entre os padrões de difração, as intensidades e as posições dos picos de Bragg. Estes resultados de refinamento de Rietveld confirmam as fases puras dos pós de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ com diferentes composições (x), de acordo com o que foi observado pela técnica de DRX.

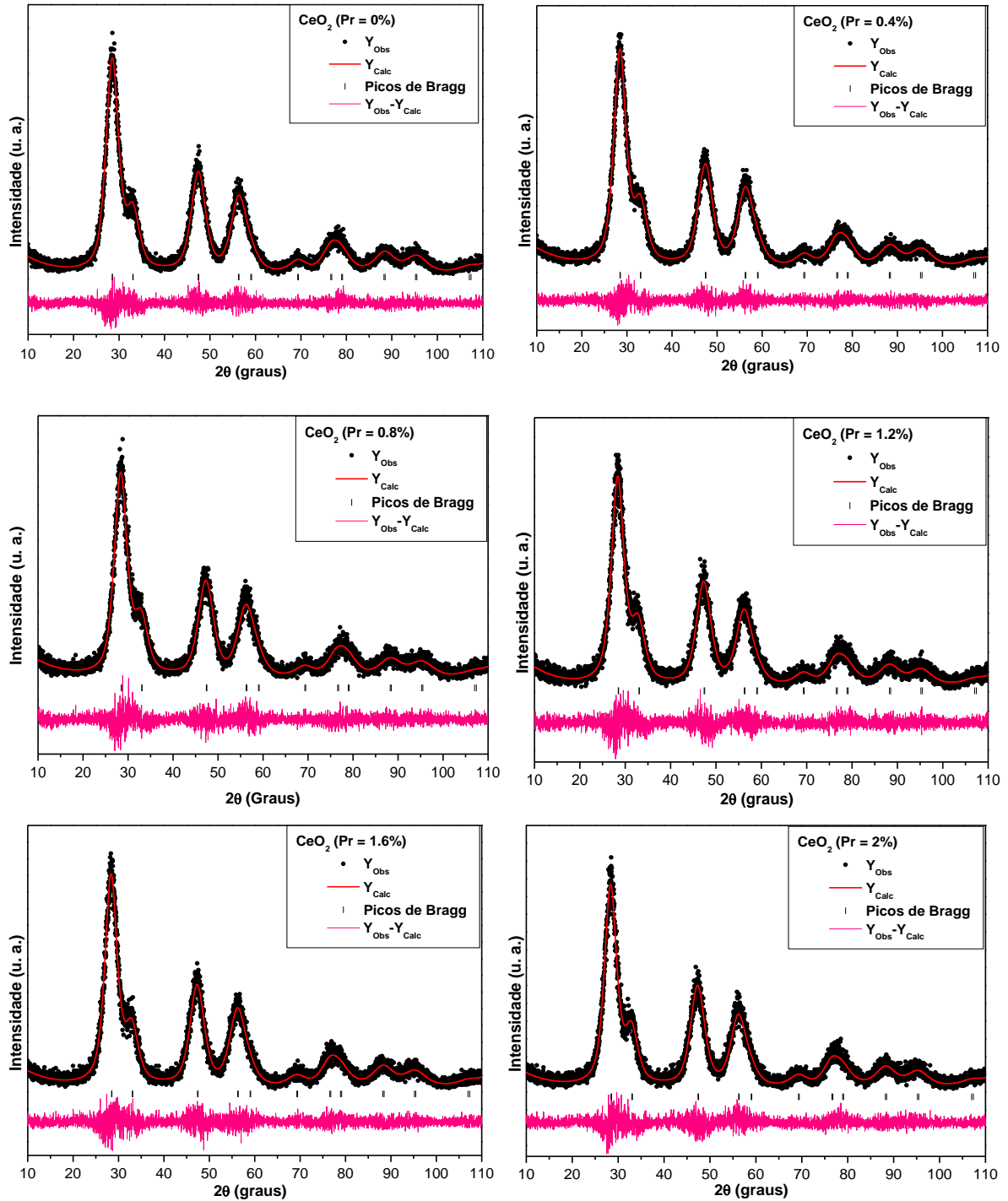


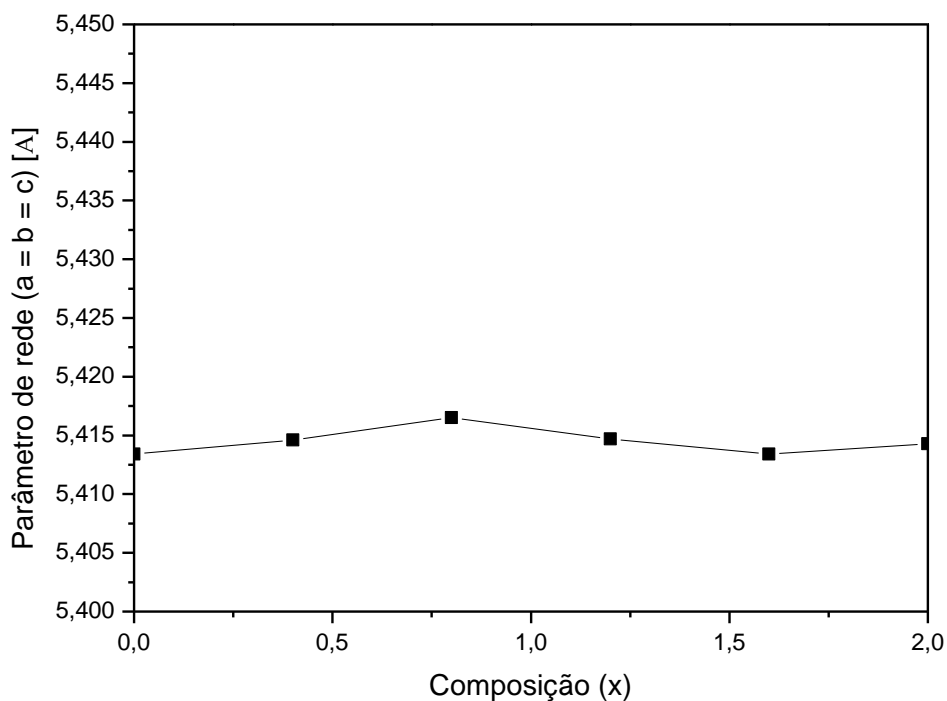
Figura 14: Refinamento de Rietveld das nanopartículas de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ com $x = 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$ e $2,0\%$ mol, sintetizados a 100°C por 5 minutos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.

Além da visualização gráfica, a Tabela 4 apresenta os valores dos índices estatísticos de qualidade do refinamento (R_{exp} , R_{wp} , R_{Bragg} e χ^2). Os indicadores estatísticos da qualidade do ajuste de Rietveld (χ^2), com valores entre 1,03 e 1,06 estão dentro da faixa de valores aceitáveis (valores próximos de 1,0). Valores típicos de R_{exp} e R_{wp} para refinamentos utilizando difração de raios X variam de 10 a 20%. Valores permissíveis para R_{Bragg} em análises de Rietveld via difração de raios X chegam aos 9%. Desta forma, constata-se que os valores obtidos estão de acordo com os valores aceitáveis para uma boa qualidade do refinamento estrutural.

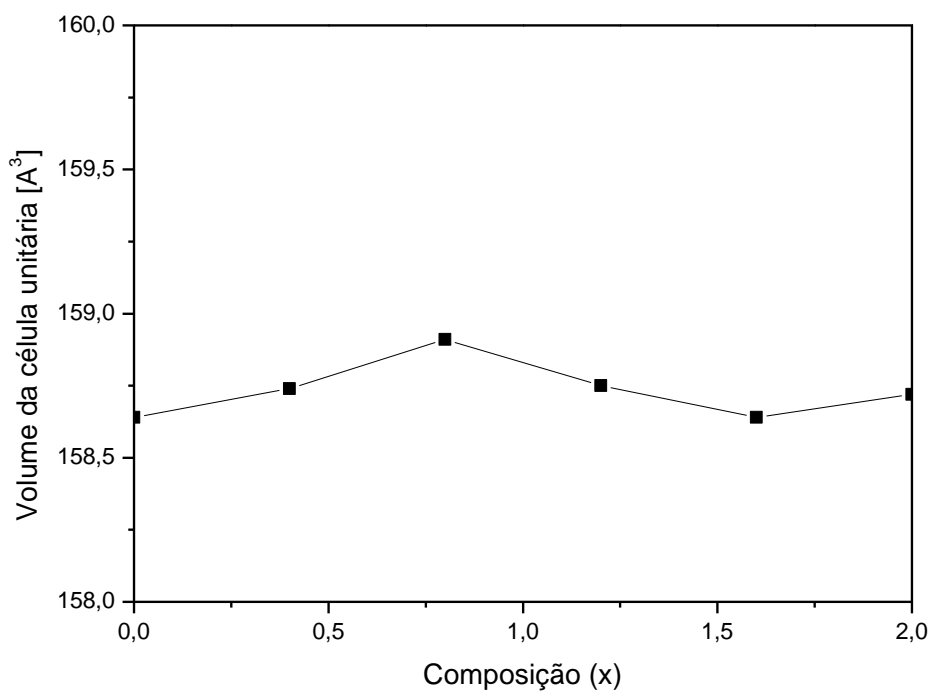
Tabela 4 – Parâmetros de rede e índices de qualidade do refinamento de Rietveld dos pós de CeO_2 puro e dopados com Pr pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.

Fórmula Refinada ($Ce_{1-x}Pr_xO_2$)	Parâmetros de rede		Volume da célula (Å^3)	R_{Bragg} (%)	χ^2 (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)
	a = b = c (Å)	$\alpha = \beta = \gamma$					
x = 0	5,4134 (6)	90	158,64 (6)	3,06	1,05	12,18	9,04
x = 0,4	5,4146 (6)	90	158,74 (5)	2,59	1,04	11,82	8,63
x = 0,8	5,4165 (9)	90	158,91 (8)	4,56	1,05	15,42	11,31
x = 1,2	5,4147 (9)	90	158,75 (8)	4,72	1,06	16,05	11,77
x = 1,6	5,4134 (8)	90	158,64 (7)	4,30	1,03	14,73	10,83
x = 2,0	5,4143 (8)	90	158,72 (7)	4,59	1,04	15,72	11,56

As Figuras 15a e 15b ilustram os gráficos dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária dos pós de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ obtidos a partir do refinamento de Rietveld com a composição (x). A partir dos dados da Tabela 4 ilustrados nas Figuras 15, pode-se observar que não houve variação do parâmetro de rede e, conseqüentemente, do volume da célula unitária devido ao aumento do teor de praseodímio, pois a variação é muito pequena, estando dentro do erro estatístico. Isto pode ser explicado pelo fato do praseodímio ter alta solubilidade na matriz de óxido de cério, formando solução sólida como pôde ser observado nos difratogramas da Figura 13, além dos raios atômicos destes dois metais serem muito próximos, de $1,82\text{Å}$ para o Ce e de $1,83\text{Å}$ para o Pr e, da concentração empregada de dopante ter sido muito pequena. Alguns autores relataram uma variação do parâmetro de rede com o aumento do teor de dopante para concentrações acima de 10% e com variação do raio atômico [11].



(a)



(b)

Figura 15: (a) Parâmetros de rede e (b) volume da célula unitária dos pós de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com ($x = 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$ e $2,0$) sintetizados pelo método hidrotermal de micro-ondas.

4.4. Medidas de espectroscopia de espalhamento Raman

Sabe-se que num cristal deve-se considerar os movimentos oscilatórios na rede cristalina, que são as vibrações de cada átomo influenciando os movimentos dos átomos vizinhos. Devido ao modelo periódico, os movimentos dos modos vibracionais

corresponderão às ondas de deslocamentos que caminham através do cristal, constituindo as vibrações da rede, isto é, as vibrações dos átomos, com determinadas frequências, darão origem a uma onda que se propaga na rede e cujo comprimento de onda dependerá da diferença de fase entre uma célula e a célula vizinha. Desta forma, a espectroscopia Raman mostra o grau de ordem - desordem da estrutura atômica a curta distância.

A investigação por espectroscopia de espalhamento Raman revelou o efeito da substituição dos íons Ce^{4+} por íons Pr^{3+} nos modos vibracionais ativos Raman da rede cristalina do $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$. De acordo com cálculos por teoria de grupos, o óxido de cério IV, com estrutura cúbica do tipo fluorita, pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$, contém um modo Raman ativo triplamente degenerado de simetria F_{2g} e dois fônons ativos no infravermelho, de simetria F_{1u} [65, 77, 142, 143, 144, 145]. Portanto, o espectro Raman de primeira ordem do CeO_2 consiste de uma única linha Raman. No espectro Raman de segunda ordem da fase fluorita registra-se quatro ou cinco linhas Raman, que podem ser obtidas indiretamente por ajustes nas medidas de reflectividade no infravermelho.

A Figura 16 ilustra os espectros Raman dos pós de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$ e $2,0$ % mol) dentro da faixa de 200 a 800 cm^{-1} . A banda observada em 449 cm^{-1} e 434 cm^{-1} para as amostras pura e dopadas, respectivamente, é a banda de primeira ordem (F_{2g}), referente ao modo de vibração simétrico dos átomos de oxigênio em torno de cada cátion, devido a unidade vibracional $[\text{CeO}_8]$ no qual apenas os átomos de oxigênio se movem, sendo que esse modo de vibração independe das massas dos cátions. São reportadas na literatura a presença de bandas relacionadas a vacâncias de oxigênio em aproximadamente 250 , 600 e 700 cm^{-1} , sendo estas bandas de segunda ordem [81,146]. Neste trabalho não foi possível a detecção destas bandas, pois elas se encontram pouco definidas, podendo este fato ter sido causado por algum problema experimental.

Quando se compara os espectros Raman do óxido de cério puro aos das amostras dopadas com praseodímio observa-se um deslocamento dos modos Raman ativos, para menores números de onda, provavelmente devido à adição de clusters de $[\text{PrO}_8]$, uma vez que os cátions Pr^{3+} possuem raios iônicos maiores do que os cátions Ce^{4+} , sendo de $1,13\text{Å}$ e de $0,97\text{Å}$, respectivamente. Este comportamento é, provavelmente, devido ao fato do cluster $[\text{PrO}_8]$ causar uma assimetria no ordenamento cristalino das nanopartículas a curto alcance, gerando uma desordem local e diminuindo o número de onda dos modos vibracionais, juntamente com o alargamento da banda Raman [8]. Outro fator que pode ocasionar o deslocamento do ponto de máxima amplitude é o aumento do background na região de baixos números de onda [54].

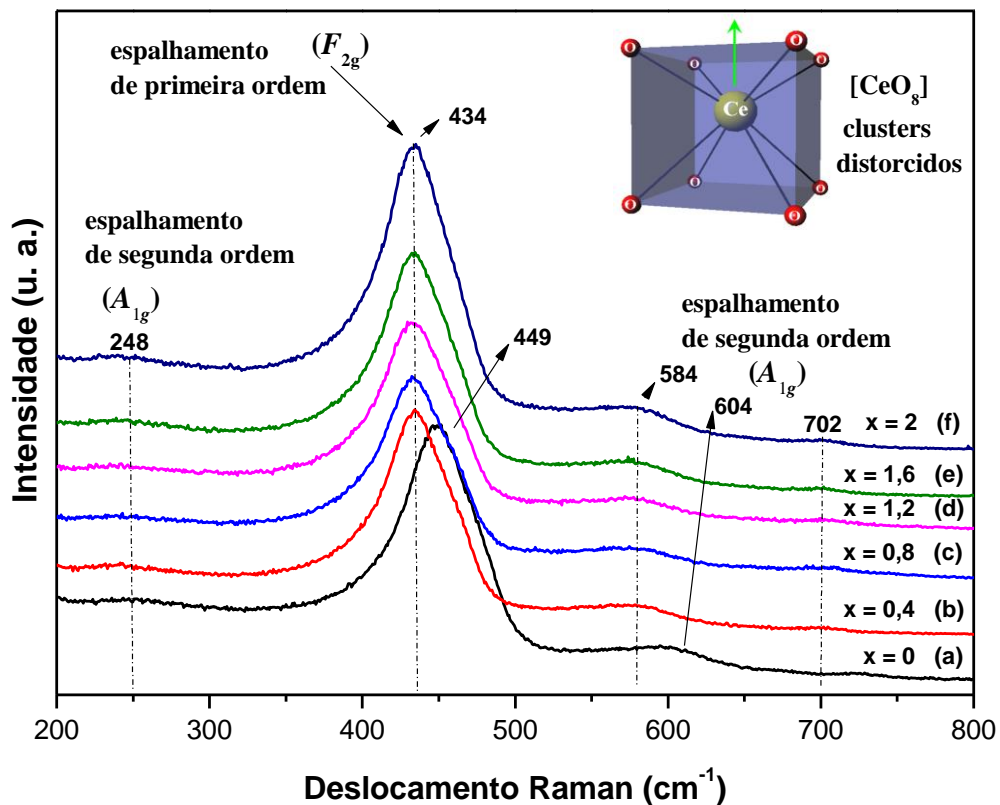


Figura 16: Espectros de espalhamento Raman dos pós de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,4$; (c) $x = 0,8$; (d) $x = 1,2$; (e) $x = 1,6$ e (f) $x = 2,0$ sintetizados a 100°C por 5 minutos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.

4.4.1. Representação esquemática das células unitárias dos cristais de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$

As células unitárias dos pós de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ foram modeladas por intermédio do programa Diamond Crystal and Molecular Structure Visualization (Versão 3.2g para Windows) [147]. As Figura 17 (a-d) ilustram a representação esquemática das células unitárias para os cristais de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,08$; (c) $x = 0,16$ e (d) $x = 0,2$.

Todas as diferentes composições dos cristais de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ pertencem a estrutura cúbica do tipo fluorita, com grupo espacial $Fm\bar{3}m$, simetria de grupo pontual $(O_h)^5$ e quatro fórmulas por célula unitária, constituídas por um total de 12 átomos [148]. As Figuras 17 (a-d) ilustram as ligações entre os átomos (O – Ce – O) e (O – Pr – O) projetadas para fora da célula unitária. Em todas essas células unitárias, átomos de cério (Ce) e praseodímio (Pr) são coordenados a oito átomos de oxigênio (O) que formam clusters hexaédricos $[\text{CeO}_8]$ e $[\text{PrO}_8]$, com grupo de simetria (CT_d) , denominados poliedros hexaédricos (8 vértices, 6 faces e 12 arestas). Estes clusters possuem a mesma coordenação, mas densidades eletrônicas diferentes, o que pode causar contração ou expansão da célula unitária, dependendo da concentração do dopante.

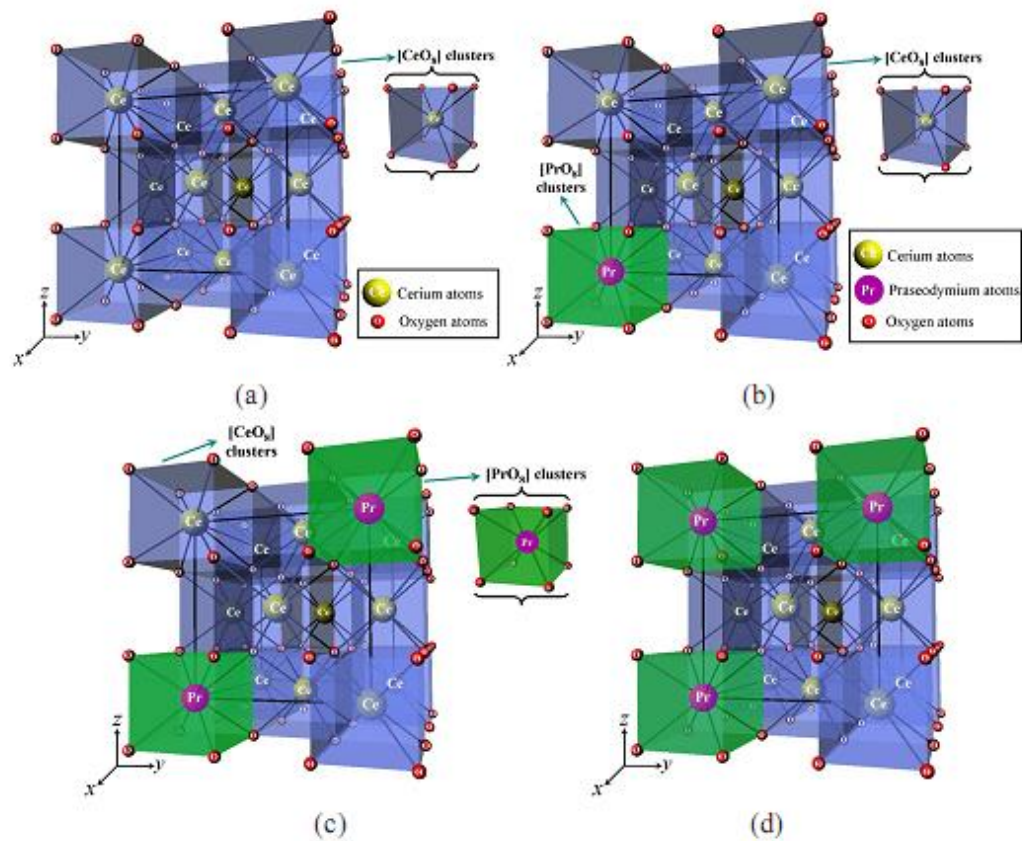


Figura 17: Ilustração esquemática das células unitárias cúbicas do tipo fluorita de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,08$; (c) $x = 0,16$ e (d) $x = 0,2$.

4.5-Medidas de espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IV)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada como uma técnica complementar ao espalhamento Raman, procurando com isto, identificar possíveis modificações no comportamento das unidades estruturais referentes ao CeO_2 e ou detectar prováveis presenças de fases adicionais ou espécies contaminantes adsorvidas na superfície da amostra.

A Figura 18 ilustra os espectros de FT-IV dos pós de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($x = 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$ e $2,0$ % mol) dentro da faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

Em todos os espectros foram encontradas as duas bandas de absorção relacionadas ao cluster $[CeO_8]$, como indicado pela teoria de grupos. As duas bandas localizadas a 1500 cm^{-1} e a 1300 cm^{-1} , têm sua origem nas vibrações de estiramento assimétrico das ligações Metal – O [20, 149]. Por outro lado, os modos de flexão simétricos correspondentes a estas ligações foram verificados em aproximadamente 510 cm^{-1} [19, 20]. Demais bandas poderiam ser detectadas situadas em números de onda inferiores a 400 cm^{-1} , pois as bandas atribuídas à ligação metal-oxigênio começam a surgir nos espectros na região abaixo de 700 cm^{-1} [81].

Estas regiões foram impossíveis de serem detectadas pelo equipamento WQF-510A (Rayleigh), devido ao limite imposto pelo alcance espectral (400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}). As bandas pouco intensas em torno de 1600 , 1500 e 1000 cm^{-1} , são semelhantes aos espectros de FT-IV de pós comerciais e de nanopartículas de CeO_2 [19].

Além disso, nos espectros destes pós foram encontradas outras bandas de absorção, que são provenientes do dióxido de carbono (CO_2) e da água adsorvida da atmosfera ambiente. As bandas em torno de 3400 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} podem ser atribuídas à vibração de estiramento das ligações O – H devido a umidade adsorvida na superfície da pastilha da amostra em KBr. A banda em cerca de 2300 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de estiramento C = O do CO_2 presente no ar, assim como as observadas na região em cerca de 1000 cm^{-1} [19, 20]

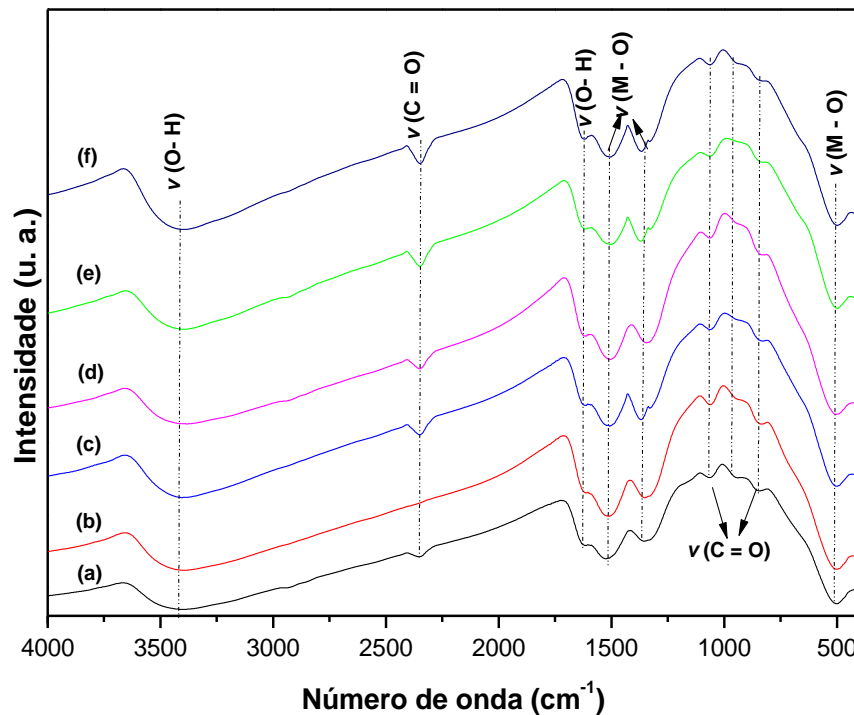


Figura 18: Espectros FT-IV dos pós de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,4$; (c) $x = 0,8$; (d) $x = 1,2$; (e) $x = 1,6$ e (f) $x = 2,0$ sintetizados a 100°C por 5 minutos pelo método hidrotérmal assistido por micro-ondas.

Para os óxidos de cério dopados com praseodímio, não foi observada nenhuma mudança na intensidade relativa das bandas relacionadas às vibrações de estiramento correspondentes às ligações Metal – O.

Tabela 5 - Comparação entre os modos vibracionais no infravermelho dos pós de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ obtidos neste trabalho com resultados reportados na literatura (em cm^{-1}).

Modos	x = 0	x = 0,4	x = 0,8	x = 1,2	x = 1,6	x = 2	x = 0 [20]	x = 0 [19]
$\nu(Ce - O)$	1519	1509	1509	1502	1502	1512	1558	1500
$\nu(Ce - O)$	1356	1342	1372	1340	1372	1365	1373	1300
$\nu(Ce - O)$	502	505	499	502	505	499	-	500

Acredita-se que o deslocamento para menores número de onda dos modos vibracionais está relacionado à redução da distância da ligação M – O devido à contração da rede cristalina com a substituição de clusters $[CeO_8]$ por clusters $[PrO_8]$. Como neste trabalho a quantidade de dopante adicionada foi muito pequena, quase não se observa deslocamento dos modos vibracionais devido à adição de praseodímio.

As posições relativas nos modos vibracionais no infravermelho mostrados na Tabela 5 são comparadas com as posições nos modos vibracionais no infravermelho para os cristais obtidos por outros métodos como reportado por G. Wang *et al.* [20] e M. Palard *et al.* [19].

4.6-Microscopia eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

As Figuras 19 (a-f) ilustram as micrografias de MEV-FEG dos cristais de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($x = 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$ e $2,0$ % mol). Não é possível obter informações conclusivas referentes às diferenças entre as imagens destas Figuras.

Devido ao tamanho dos cristais, as imagens não são muito bem definidas, já que não se consegue uma magnificação adequada. Verificou-se nessas micrografias partículas de tamanho indefinido e a presença de uma quantidade grande de aglomerados. Provavelmente, este efeito é uma consequência da cinética do processo de formação do óxido. De acordo com A. C. Chaves [149], o aumento da temperatura ou do tempo do tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas, tende a transformar estas formas distorcidas em formas mais definidas, característica de uma estrutura com caráter mais cristalino.

A partir da micrografia de menor magnificação, apresentada na Figura 20, foi possível observar o tamanho, a forma e o estado de aglomeração das partículas. Uma elevada distribuição de tamanho de aglomerados foi observado nos pós de todas as soluções sólidas. Vale ressaltar que embora várias micrografias tenham sido feitas, a análise de microscopia eletrônica de varredura oferece apenas uma estimativa da forma e do tamanho dos aglomerados.

Desta forma, conclui-se que em todas as amostras sintetizadas existem aglomerações. Analisando-se as amostras dopadas com praseodímio observa-se um comportamento

semelhante, logo, nestas condições de síntese, não há diferença significativa na morfologia entre as diferentes porcentagens de dopantes que possam ser observadas através destas micrografias.

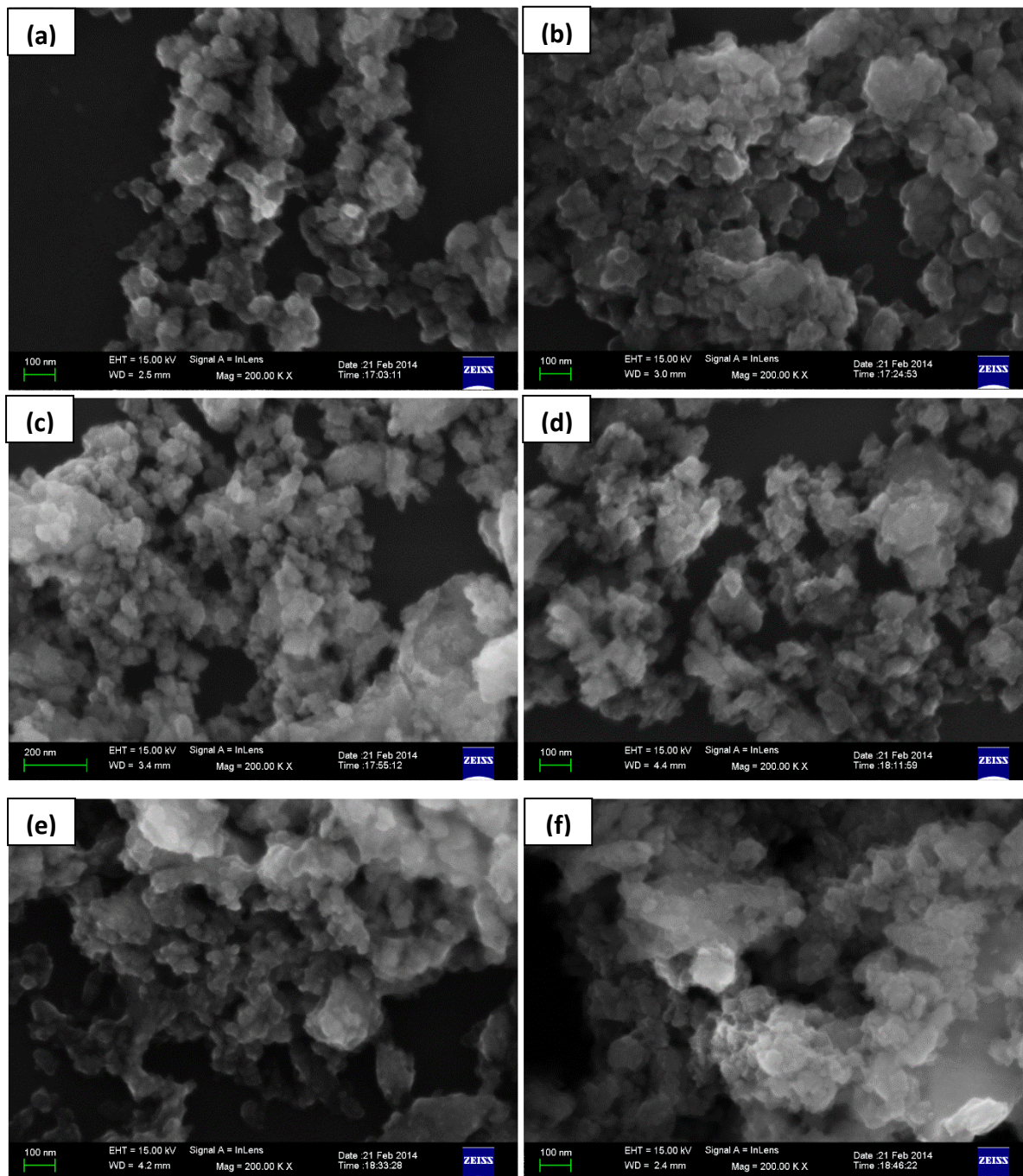


Figura 19: Micrografias de MEV-FEG das nobnopartículas de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,4$; (c) $x = 0,8$; (d) $x = 1,2$; (e) $x = 1,6$ e (f) $x = 2,0$ sintetizados a $100^\circ C$ por 5 minutos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.

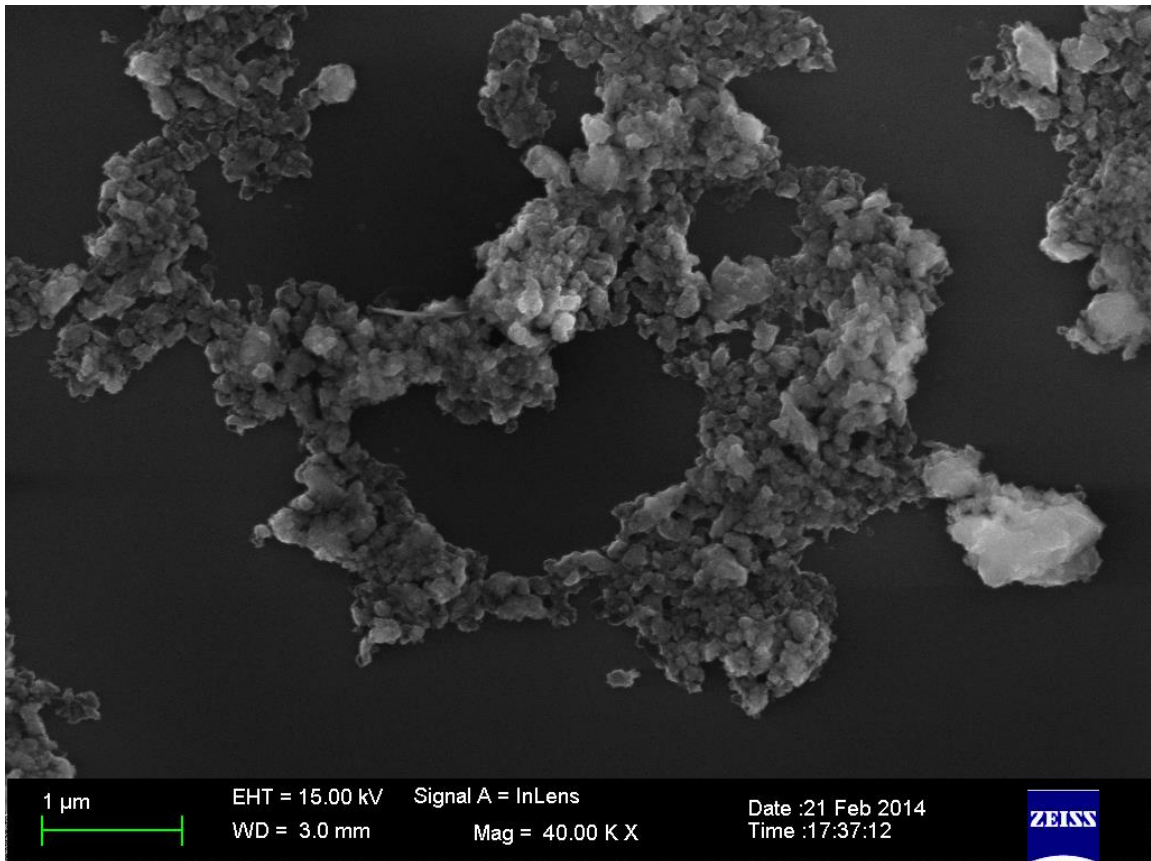


Figura 20: Micrografia de MEV-FEG das nanopartículas de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com $x = 0,4$ sintetizadas a $100^\circ C$ por 5 minutos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.

4.7-Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)

A eficiência dos processos de fotocatalise heterogênea pode relacionar-se a diversos fatores, como o tamanho da partícula e a sua geometria, que pode decorrer do crescimento preferencial em direções cristalográficas mais reativas. Assim, por meio da técnica de MET, analisou-se a morfologia dos pós de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$.

As Figuras 21 (a-c) ilustram as imagens de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons das nanopartículas de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com $x = 0; 0,8$ e 2% mol, respectivamente. Pode-se observar uma estrutura formada por policristais, sendo difícil afirmar o tamanho de partícula devido à grande superposição de nanocristais, mas percebe-se que estes encontram-se abaixo de 5 nm , por comparação com a escala. Este resultado encontra-se um pouco superior aos valores calculados através da equação de Scherrer para o tamanho médio de cristalitos.

Os padrões de difração de elétrons confirmam a natureza policristalina das amostras com estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita do óxido de cério, uma vez que as reflexões (111), (200), (220) e (311) foram atribuídas. Não há anéis de difração adicionais no padrão de difração de elétrons em área selecionada decorrentes de outras impurezas cristalinas,

confirmando novamente que houve a formação de solução sólida entre o óxido de cério e o praseodímio conforme evidenciado anteriormente pelas técnicas de DRX, espectroscopia Raman e FT-IV.

As micrografias de MET mostram planos cristalográficos bem desenvolvidos, que são orientados aleatoriamente uns em relação aos outros, confirmando os resultados da difração de elétrons. As distâncias entre as franjas mais frequentes das nanopartículas de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com $x = 0; 0,8$ e 2% mol foram de aproximadamente de $0,28\text{nm}$, $0,31\text{nm}$ e $0,29\text{nm}$, respectivamente. Estes valores estão em concordância como o valor fixado para o plano (111) do óxido de cério, que normalmente é de $0,30\text{nm}$ nas referências [20].

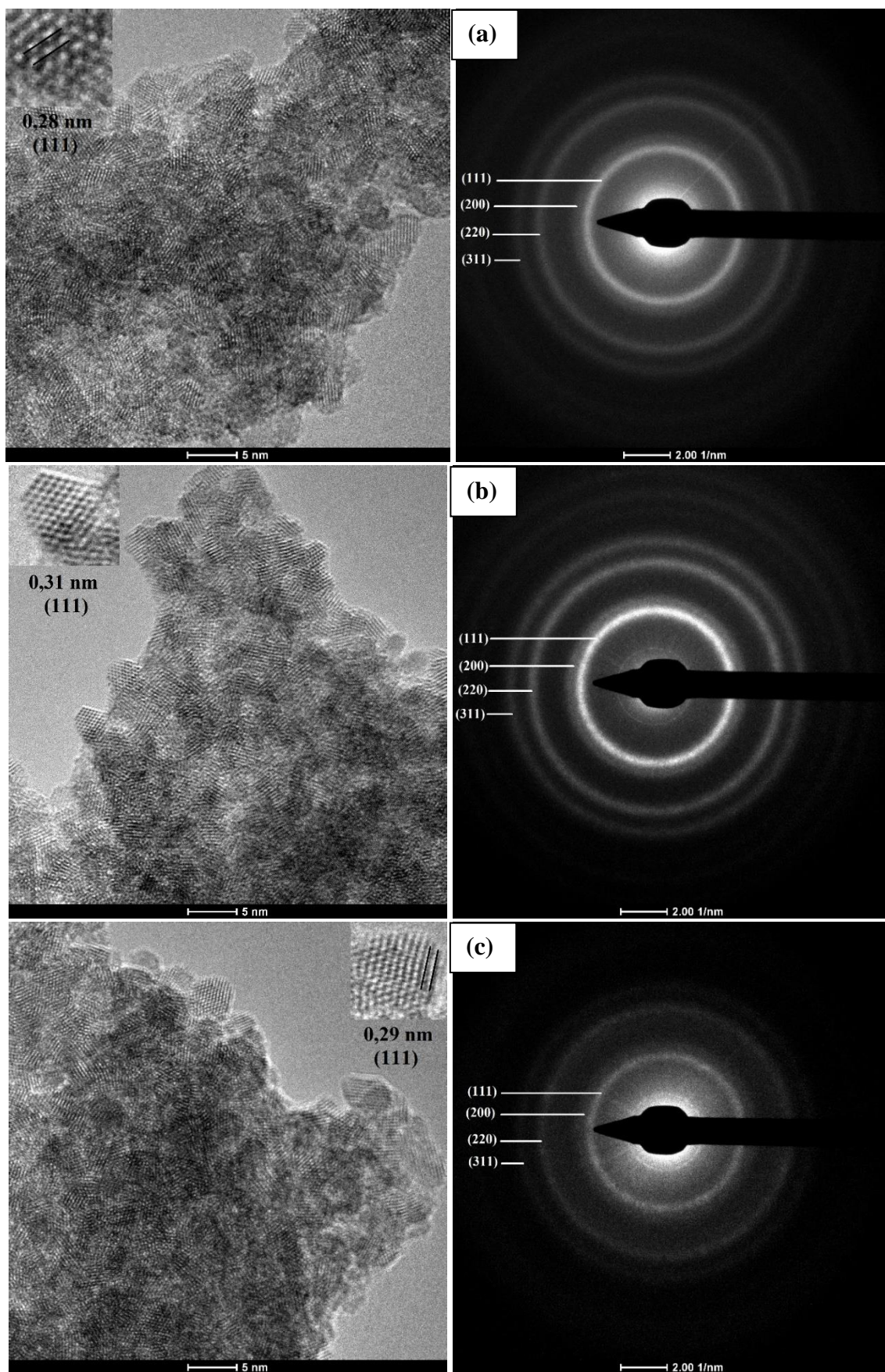


Figura 21: Micrografia de MET e padrão de difração de elétrons das nanopartículas de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ com (a) $x = 0$, (b) $x = 0,8$ e (c) $x = 2,0\%$ mol, sintetizadas a 100°C por 5 minutos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.

Uma primeira análise aponta que os aglomerados das nanopartículas dos materiais são similares. Mas, uma análise mais atenciosa das micrografias revela que a amostra de óxido de cério pura é formada por partículas quase-esféricas e as dopadas por partículas facetadas, apresentando alguma falha no empilhamento dos átomos, que pode ser observado através das imagens ampliadas.

Em seu trabalho, Hewer [150] observou por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, que a morfologia para amostras de CeO₂-TiO₂ que apresentava melhor eficiência fotocatalítica eram aquelas em que as partículas primárias se acoplavam formando bastonetes. Como as micrografias da Figura 21 não apresentaram esta morfologia, este fato pode ser um indicativo que o acoplamento das partículas primárias não expõe preferencialmente faces mais reativas da superfície destes materiais.

4.8-Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis)

A energia do band gap óptico (E_{gap}) dos pós de Ce_{1-x}Pr_xO₂ nas composições ($x = 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; \text{ e } 2,0$) foi calculada pelo método proposto por P. Kubelka e F. Munk [151]. Esta metodologia baseia-se na transformação das medidas de refletância difusa para estimar os valores de E_{gap} com boa precisão dentro dos limites das hipóteses, quando modelado em três dimensões. Particularmente, é útil em casos limitados de uma camada de amostra infinitamente espessa. A equação de Kubelka-Munk (4.2) para qualquer comprimento de onda é descrita como:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2 k}{2R_{\infty} s} \quad (4.2)$$

onde $F(R_{\infty})$ é a função de Kubelka-Munk ou refletância absoluta da amostra, $R_{\infty} = R_{\text{amostra}}/R_{\text{MgO}}$ (R_{∞} é a refletância quando a amostra é infinitamente espessa). Neste experimento, o óxido de magnésio (MgO) foi utilizado como amostra padrão nas medidas de refletância, k é o coeficiente de absorção molar, e s é o coeficiente de espalhamento. Em uma estrutura de banda parabólica, o *band gap* óptico e o coeficiente de absorção de óxidos semicondutores podem ser calculados pela equação de D. L. Wood e J Tauc [134], equação (3.10).

Propõe-se neste trabalho que os cristais cúbicos de Ce_{1-x}Pr_xO₂ ($x = 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$ e 2,0% mol) apresentem resultados experimentais de E_{gap} muito próximos das transições

permitidas diretas. Baseado nestas informações, os valores de E_{gap} dos cristais cerâmicos de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ foram calculados usando $n = 1/2$ na equação (3.5).

Finalmente, usando a função de Kubelka-Munk descrita na equação (4.2) e com o termo $k = 2\alpha$ e $s = C_2$ como constante, obtém-se a equação modificada como indicado na equação (4.3).

$$[F(R_\infty)hv]^2 = C_2(hv - E_{gap}) \quad (4.3)$$

Portanto, encontrando o valor de $F(R_\infty)$ a partir da equação (4.3) e traçando um gráfico de $[F(R_\infty)hv]^2$ em função de hv , foi possível determinar o valor de E_{gap} dos cristais de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$, traçando-se uma reta a partir da extrapolação da região linear e determinando-se o valor quando esta toca no eixo x.

Uma característica da curva de absorção do UV-Vis é a existência de um decaimento exponencial, que é chamado de cauda de F. Urbach [152]. O perfil deste decaimento reflete na densidade de estados de energia existentes na região proibida. Quanto menor for a inclinação da extrapolação linear realizada sobre esta cauda, maior será o grau de desordem que poderá possuir o material. Assim, esta desordem pode produzir níveis intermediários de energia na região proibida do material, associada com vacâncias de oxigênio, impurezas, tensões e deformações nas ligações entre os átomos. As diferentes distribuições de níveis energéticos na região proibida estão organizadas em níveis rasos ou profundos, possibilitando inúmeras transições eletrônicas [13, 104, 111].

As Figuras 22 (a-f) ilustram os espectros de UV-Vis dos cristais de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($x = 0$; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2,0 % mol) e a Figura 23 ilustra os valores da energia do *band gap* em função da concentração (x).

Em nanocristais de óxido de cério estruturalmente ordenados, as medidas de absorvância sugerem que a curva de absorção de UV-Vis apresenta, como citado anteriormente, uma cauda que está relacionada com estados localizados [77]. As principais alterações no valor da energia do *band gap* óptico (E_{gap}) podem ser correlacionadas com a redução ou criação de defeitos estruturais ou de estados localizados dentro da região proibida, que podem diminuir ou aumentar os níveis de energia intermediários.

Os valores da energia do *band gap* óptico foram estimados variando entre 2,02 e 2,88 eV (429 a 614 nm). A incerteza desses valores foi estimada em 0,05 eV. Esses valores foram inferiores com os dados publicados na literatura, que são de 3,2 eV [9] e 3,1 eV [79] para transições indiretas; 3,6 eV [80] e 3,62[19] para transições diretas.

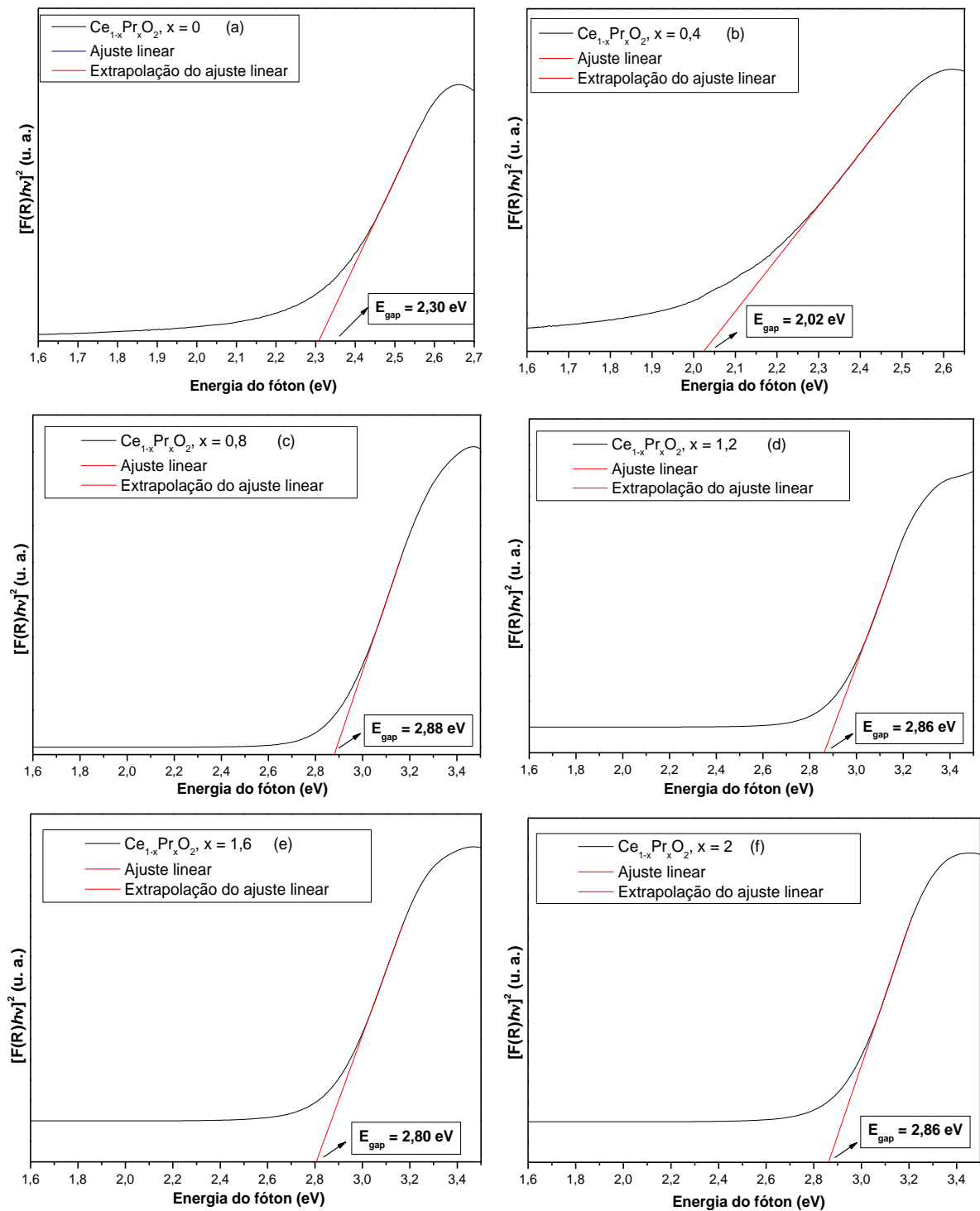


Figura 22: Espectros de absorvância de UV-Vis dos pós de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,4$; (c) $x = 0,8$; (d) $x = 1,2$; (e) $x = 1,6$ e (f) $x = 2,0$ sintetizados a 100°C por 5 minutos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.

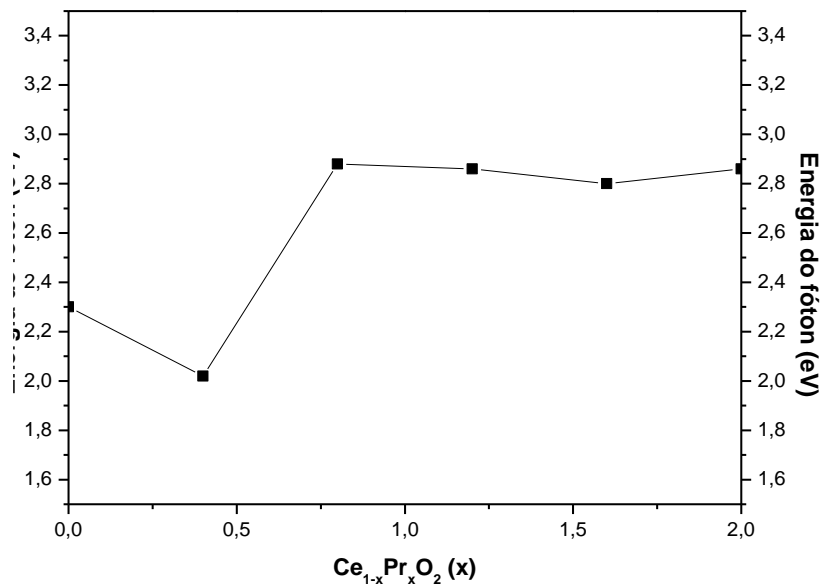


Figura 23: Valores de *band gap* óptico em função da concentração (x).

Com o aumento da concentração de praseodímio, o valor da energia do *band gap* óptico da amostra inicialmente diminui, provavelmente devido ao aumento da densidade de defeitos, promovendo o aparecimento de níveis eletrônicos intermediários e irregularidades nos valores de energia do *band gap* óptico. O surgimento dessas irregularidades podem ser relacionadas com o método de preparo, à forma do material (filme ou pó), morfologia da partícula, ao tamanho médio de cristalito, ao tratamento térmico e o tempo de processamento [77]. Todos esses fatores resultam em diferentes defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio, distorções nas ligações), que são capazes de promover a formação de estados intermediários de energia dentro do *band gap*.

Posteriormente, o valor da energia do *band gap* óptico da amostra aumenta, provavelmente devido ao desaparecimento de níveis eletrônicos intermediários, principalmente através da redução da densidade de defeitos. Além disso, acredita-se que essas diferenças no E_{gap} nestes cristais são, principalmente, devido aos diferentes níveis de distorção nos clusters $[\text{CeO}_8]$ e $[\text{PrO}_8]$ da rede cristalina cúbica a curta e média distância. Outro aspecto interessante que contribui para diminuição nos valores de E_{gap} é a substituição do íon Ce^{4+} por íons Pr^{3+} ou íons Pr^{4+} .

De acordo com Casali [153], a presença de íons Pr^{4+} pode ser evidenciada por bandas de absorção largas, que são bandas de transferência de carga, devido a transferência de um elétron do orbital ligante do cátion praseodímio. Esta transição tende a ocorrer entre dois metais de transição externa. Desta forma, a amostra pode apresentar forte absorção em comprimentos de onda na faixa de 550 a 650 nm, que no espectro eletromagnético da luz

visível aborda a faixa de cor amarelo ou vermelha. Logo, a absorção da amostra com 0,4% de Pr em 614 nm pode ser um indicativo da presença de Pr⁴⁺ nesta amostra.

A Tabela 6 apresenta alguns resultados comparativos entre a energia do *band gap* óptico obtida nesse trabalho e os reportados na literatura para o óxido de cério. Provavelmente as diferenças verificadas no E_{gap} do óxido de cério podem ser associadas aos fatores mencionados anteriormente. Os resultados obtidos nesse trabalho indicam que os pós de Ce_{1-x}Pr_xO₂ são estruturalmente ordenados a longa e curta distância, estando de acordo com os resultados de DRX e as análise de espectroscopia Raman (Figuras 13 e 16, respectivamente). Desse modo três principais fatores devem ser considerados sobre os valores da E_{gap}: (i) a amostra de composição (x) igual a zero pode apresentar defeitos intrínsecos, tais como presença de vacâncias de oxigênio, devido a redução do Ce⁴⁺ a Ce³⁺; (ii) a adição de pequenas concentrações de praseodímio na amostra tende a formar defeitos extrínsecos devido a oxidação de Pr³⁺ a Pr⁴⁺ e; (iii) a adição de maiores concentrações de praseodímio tende a reduzir a quantidade de defeitos na amostra devido a substituição do Ce⁴⁺ pelo Pr⁴⁺ com propriedades semelhantes.

Tabela 6 – Resultados comparativos entre a energia do *band gap* óptico obtido nesse trabalho.

Método	Forma	Temperatura (°C)	Tempo (min)	E _{gap} (eV)	Referência []
-	-	-	-	3,2	[9] e [15]
Sol-gel	filme	450	60	3,1	[79]
Coprecipitação	pó	400	120	3,6	[80]
Hidrotermal	pó	250	360	3,62	[19]
HMO	pó	100	5	2,30	[X]

X = Este trabalho

O espectro de radiação no UV-Vis também é uma maneira indireta de avaliar o comprimento de onda das radiações capazes de excitar os materiais, cuja atividade fotocatalítica decorre de suas propriedades semicondutoras. Para a amostra de óxido de cério puro as radiações são absorvidas a partir de 539 nm, para a amostra dopada com 0,4% de Pr a partir de 613 nm e as demais amostras a partir de 425 nm.

Hewer [150], em seu trabalho relata que para o óxido de cério puro as radiações são a partir de 450 nm (2,76 eV). De acordo com ele, o deslocamento para comprimentos de onda maiores, favorece a excitação eletrônica por radiações com comprimentos de onda maiores, ou seja, menos energéticas, o que representa a diminuição do *band gap*.

4.9-Espectroscopia de fotoluminescência

Foi realizado um estudo do comportamento óptico dos pós de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ a partir das medidas de emissão fotoluminescente e de acordo com as diferentes concentrações (x). A Figura 24 ilustra os espectros de fotoluminescência realizados a temperatura ambiente, para os cristais de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($x = 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$ e $2,0$ % mol), excitados com um laser de criptônio (350 nm).

Normalmente, a análise é feita comparando-se os picos obtidos com valores calculados teoricamente e com valores obtidos em análise anteriores. Como neste trabalho não foi realizado cálculos teóricos, os picos obtidos serão comparados com os valores obtidos pela espectroscopia óptica na região do UV-Vis.

Durante o processo de excitação, alguns elétrons são promovidos do orbital 2p do oxigênio para o orbital 4f do cério por meio da absorção de fótons. O processo de emissão de fótons ocorre quando um elétron localizado no orbital 4f do cério decai dentro de um orbital vazio do oxigênio 2p. Dependendo do comprimento de onda usado para a excitação é possível promover elétrons da BV para a BC, ocasionando no aparecimento de diferentes emissões FL, bem como variações na intensidade.

Como demonstrado pela análise de DRX e espectroscopia Raman (Figuras 13 e 16, respectivamente), todas as amostras estão ordenadas a longas e curtas distâncias. Desta forma, os estados de energia entre a BV e a BC podem ser provenientes de uma ordem-desordem estrutural a médio alcance. De acordo com J. C. Sczancoski [139], a origem destes estados pode ser devido a distorções dos clusters $[CeO_8]$ provenientes do método de síntese empregado. Na síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, a cinética de formação, cristalização e crescimento é rápida devido a interação entre as partículas e o meio líquido com as micro-ondas [89, 90]. Esta radiação pode ainda promover um superaquecimento local do sólido ou líquido, em regiões com uma enorme concentração de portadores de carga (íons), o que ocasiona no aparecimento de alguns defeitos [154]. Provavelmente, devido a estes fatores, durante os períodos iniciais de processamento, as micro-ondas promovam uma acentuada organização estrutural (redução de defeitos) do material. Porém, com o transcorrer do tempo, esta radiação eletromagnética começa a gerar novos defeitos estruturais, (por exemplo, distorção dos clusters de $[CeO_8]$). Por causa deste fenômeno de ordem-desordem estrutural, os estados energéticos dentro do *band gap* se rearranjam outra vez. Neste trabalho como a emissão FL foi muito baixa, este fato pode ser atribuído ao tempo de síntese empregado, apenas 5 minutos, que ocasionou em um crescimento limitado das nanopartículas

e, conseqüentemente, diminuição na intensidade das bandas de emissão. Outro fator que pode ocasionar a baixa emissão FL é o fato de materiais cristalinos emitirem em temperaturas criogênicas, tendo sido a análise efetuada à temperatura ambiente.

Diversas hipóteses tem sido reportadas na literatura para explicar os possíveis mecanismos responsáveis pelas propriedades FL e a geração da emissão de cor específica dos cristais de óxido de cério, tais como, controle da morfologia/forma, distribuição de tamanho de partícula, crescimento com orientação preferencial, transferência de carga, defeitos estruturais e defeitos de superfície [15, 77].

Estas bandas largas de baixa intensidade na região do espectro visível, na faixa entre 400 nm a 550 nm, característico da cor azul, podem ser atribuídas aos níveis de energia do material, sendo consistente sua atribuição às transições de transferência de carga entre os íons O^{2-} e os íons Ce^{4+} [77, 155]. Normalmente, esta banda também é atribuída à defeitos superficiais específicos presentes em partículas obtidas por coprecipitação em temperatura ambiente, qualquer que seja o pH, a pressão e o tamanho de partícula.

De acordo com Martins e Isolani [32], transições ópticas 4f-5d são possíveis e originam bandas mais intensas que transições tipo 4f-4f, sendo estas bandas geralmente muito largas como as apresentadas na Figura 24. Como a luminescência do Ce^{3+} ($4f^1$) é um exemplo deste tipo de transição, este pode ser um indicativo que as amostras com até 0,8% de Pr possuem íon Ce com este estado de oxidação, como foi evidenciado anteriormente pela análise de espectroscopia de UV-Vis. Logo, essa baixa emissão pode ser devido a transição eletrônica do estado $5d^1$ excitado para os estados $4f^1$ fundamentais do Ce^{3+} .

Íons cério em nanocristais estequiométricos estão quase todos no estado de oxidação (+IV), com configuração eletrônica $4f^0$, não possuindo quaisquer propriedades luminescentes como mencionado por Masalov e co-autores [15]. Logo, as amostra com maiores teores de Pr devem apresentar íons Ce e Pr no estado de oxidação (+IV), não havendo desequilíbrio de cargas na estrutura cristalina que deva ser compensado pela formação de vacâncias de oxigênio, como evidenciado também pela técnica de espectroscopia de UV-Vis.

O fato dos espectros das amostras puras e dopadas serem similares mostra que a criação de vacâncias de oxigênio pela dopagem com íons trivalentes não desempenha papel importante no comportamento fotoluminescente das amostras. A mudança na intensidade da emissão FL com o aumento no teor de praseodímio normalmente é associada à transferência de carga entre os íons cério, praseodímio e oxigênio [15].

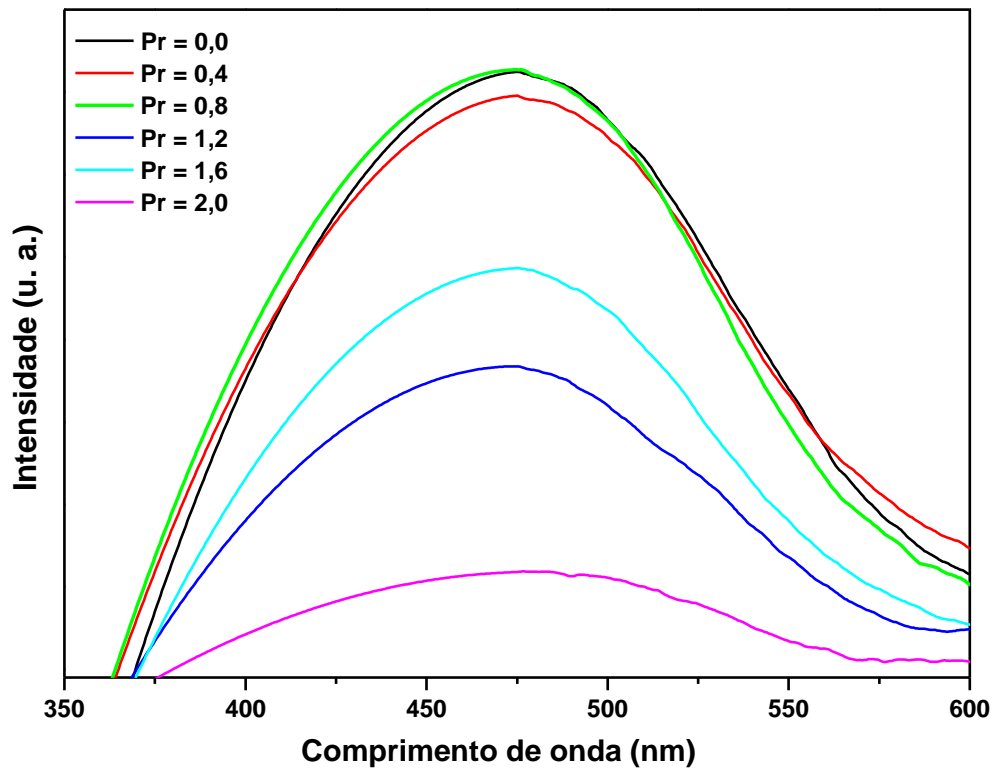


Figura 24: Espectros FL das nanopartículas de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,4$; (c) $x = 0,8$; (d) $x = 1,2$; (e) $x = 1,6$ e (f) $x = 2,0$ sintetizados a $100^\circ C$ por 5 minutos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.

4.10. Especulação da atividade fotocatalítica

Neste último tópico serão discutidos os ensaios fotocatalíticos que foram realizados com o corante Rodamina B na presença de três amostras sintetizadas e sob radiação UV. Como pode ser observado pelas Figuras 25, 26 e 27, ocorre a redução da intensidade da banda de absorção da Rodamina B à medida que o tempo evolui. Todos os demais espectros possuem esse mesmo perfil de deslocamento.

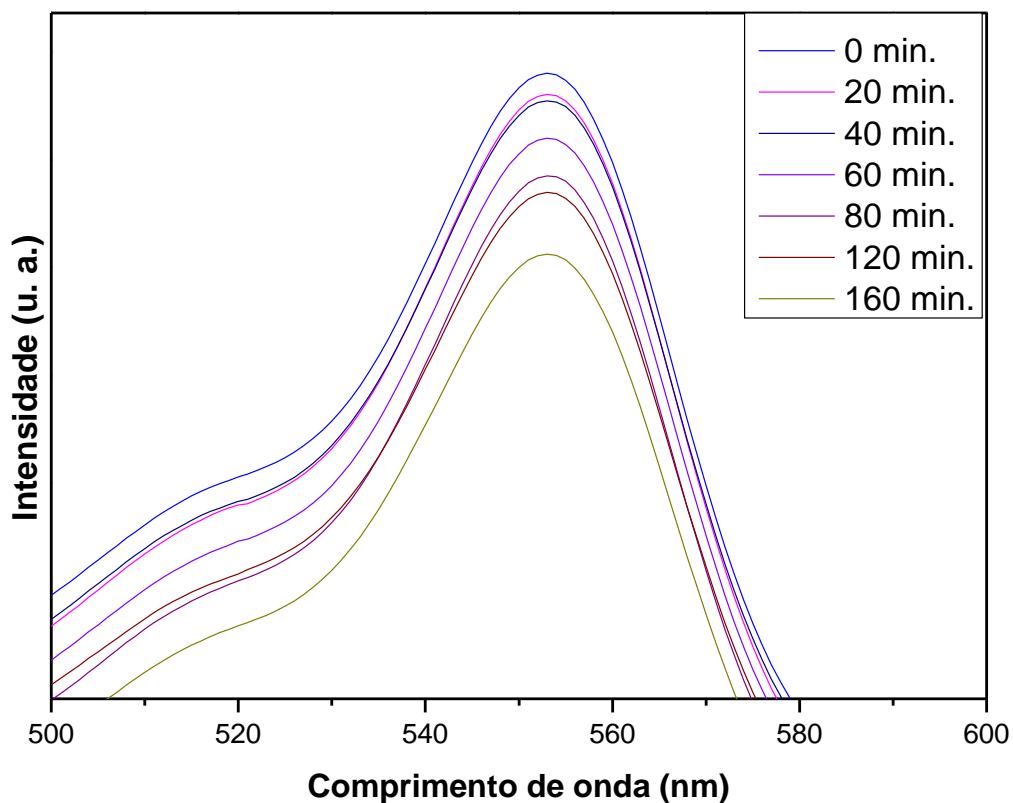


Figura 25: Absorbância da Rodamina B sob radiação UV (254 nm). Espectro da Rodamina B com catalisador $Ce_{1-x}Pr_xO_2$, com $x = 0$.

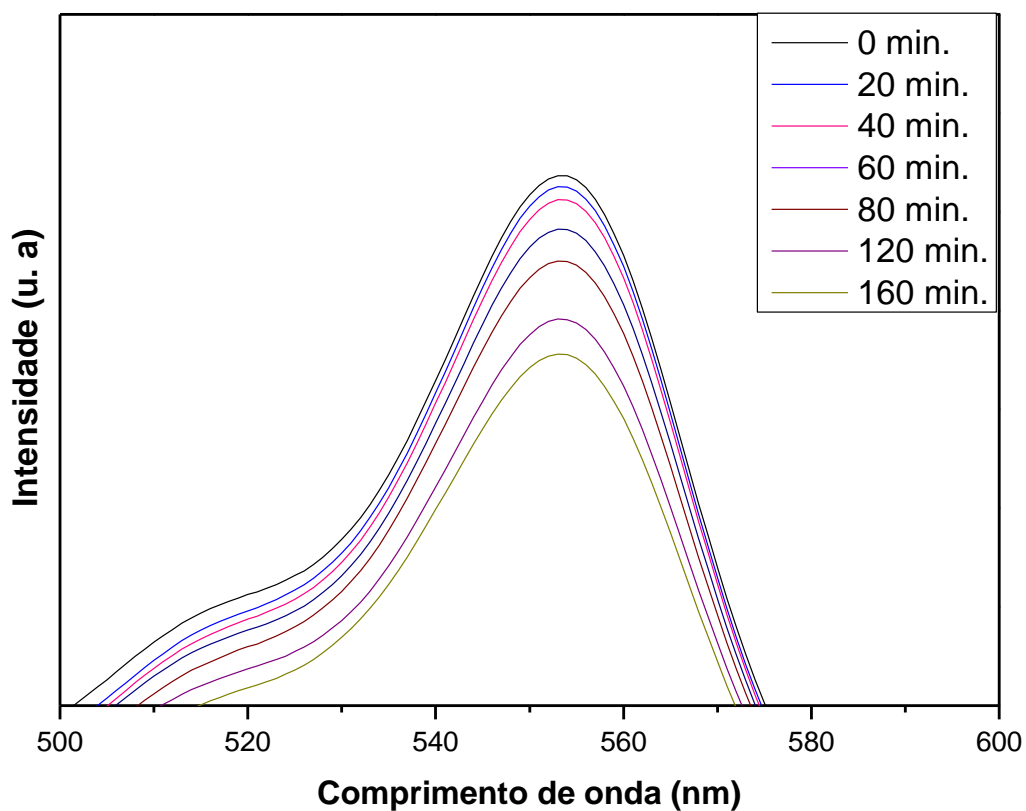


Figura 26: Absorbância da Rodamina B sob radiação UV (254 nm). Espectro da Rodamina B com catalisador $Ce_{1-x}Pr_xO_2$, com $x = 0,8$.

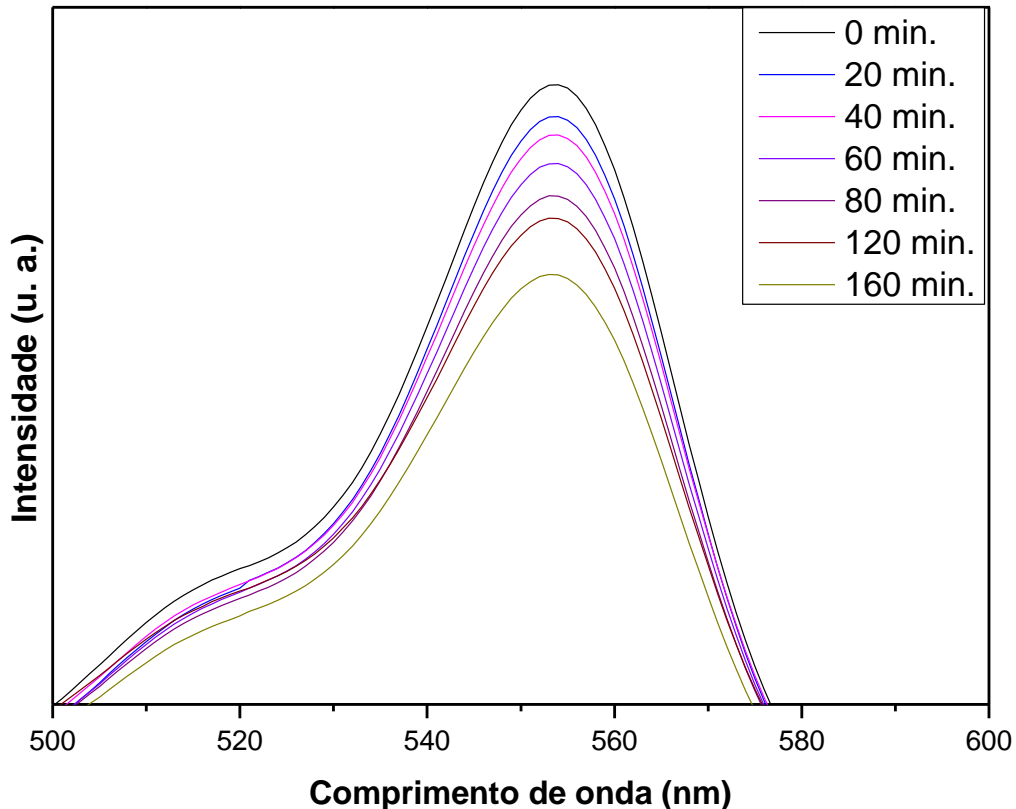


Figura 27: Absorvância da Rodamina B sob radiação UV (254 nm). Espectro da Rodamina B com catalisador $Ce_{1-x}Pr_xO_2$, com $x = 2,0$.

A partir do conjunto de máximos de absorvância em função do tempo foi possível construir curvas cinéticas de descoloração para cada amostra. Essas curvas possibilitam a verificação da eficiência de cada composição na descoloração da Rodamina B. A Figura 28 apresenta esses resultados. Os processos cinéticos de descoloração foram monitorados por um período de 160 minutos. Ao final desse tempo, considerando a matriz de degradação, os resultados encontrados apresentaram baixa eficiência fotocatalítica, podendo este fato estar relacionado com a morfologia das partículas serem facetadas, como evidenciado pela análise MET. As partículas facetadas das amostras dopadas apresentam um arranjo cristalino mais ordenado do que as partículas quase-esféricas da amostra pura, tendo estas menos defeitos superficiais. Além do fato de uma maior presença de planos cristalográficos (111) na superfície da partícula, sendo este plano constituído por átomos de oxigênio.

Para uma boa atividade fotocatalítica os materiais devem ter como característica, o tipo de superfície gerada durante o crescimento, pois planos mais reativos devem estar expostos; possuir baixa energia de band gap, para facilitar a transferência do elétron da BV para a BC e; possuir alto tempo de recombinação do par elétron-buraco, tendo emissões FL nas regiões do laranja, amarelo ou vermelho.

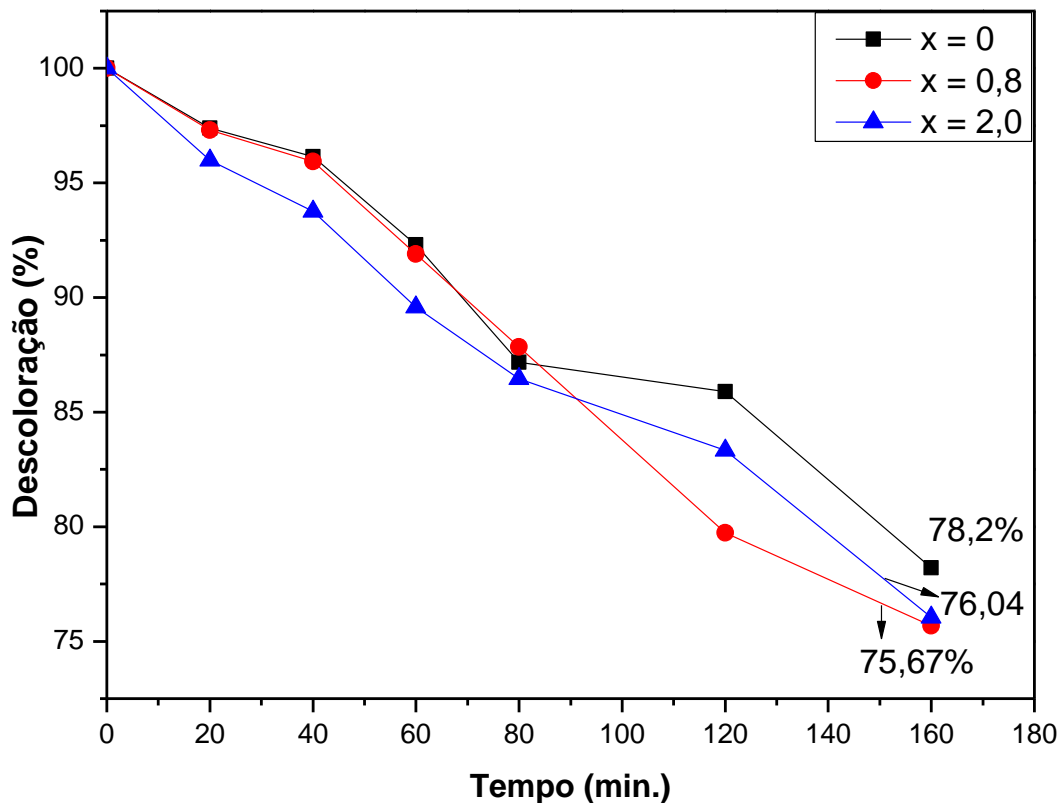


Figura 28: Descoloração da solução de Rodamina B *versus* o tempo para as nanopartículas sintetizadas (nas composições $x = 0, 0,8$ e $2,0$).

A literatura [156, 157] aponta que a chave para as propriedades fotocatalíticas baseia-se na velocidade de recombinação entre o par elétron-buraco gerado na superfície do cristal. Uma vez que as amostras não apresentaram boa eficiência fotocatalítica, supõe-se que não deve existir defeitos superficiais gerados pelos cátions substituintes capazes de diminuir a velocidade de recombinação entre o par elétron-buraco.

Contudo, cabe salientar que não foram feitos quaisquer estudos a respeito da solução resultante da descoloração. Por causa disso, não nos comprometemos em afirmar que houve de fato a degradação do corante. Ao invés disso consideramos tal processo como sendo um fenômeno de descoloração.

O fenômeno de formação do par elétron-buraco é essencialmente o mesmo processo que é observado nas espectroscopias de fotoluminescência e de UV-Vis. A diferença básica está relacionada ao efeito que cada técnica é capaz de mapear. Na fotocatalise, por exemplo, a discussão desse fenômeno é realizado pela compreensão dos mecanismos pelos quais ocorre a formação de radicais redox. Enquanto na FL, o efeito é observado por meio dos mecanismos em que uma radiação inicial incidente é emitida e na espectroscopia UV-Vis o mecanismo estudado é inverso ao da FL, isto é, o da absorção da radiação incidente [158].

Normalmente, materiais com baixos valores da energia do *band gap* óptico, tal como a amostra com 0,4% mol de Pr, possuem maior facilidade na transferência do elétron da banda de valência para condução. Mas o fato de todas as amostras apresentarem sua banda de máxima emissão FL na região do azul facilitando a recombinação do par elétron-buraco, o que diminui sua eficiência fotocatalítica.

5-CONCLUSÃO

Baseado nos resultados e discussões descritos anteriormente, pode-se concluir que:

- Estruturas cristalinas cúbica do tipo fluorita do óxido de cério foram sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas a 100°C por 5 minutos.
- Os padrões de DRX e os espectros de espalhamento Raman comprovam que as amostras estão ordenadas tanto a longa como a curta distância, pois os picos apresentaram bem definidos nos difratogramas e observou-se em todos os espectros a banda de espalhamento de primeira ordem F_{2g} .
- A espectroscopia absorção na região do infravermelho apontou a presença de três bandas de absorção (duas de estiramento assimétrico e uma de flexão simétrica) típicas dos clusters de $[CeO_8]$.
- As micrografias de MEV-FEG ilustram que a rota de síntese e processamento foi capaz de produzir nanopartículas, com tamanho inferior a 5 nm, altamente aglomeradas de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$.
- As variações na E_{gap} estimadas através dos espectros de UV-Vis indicaram a provável existência dos íons Ce^{3+} e Pr^{4+} em algumas amostras, o que tende a modificar sua propriedade fotoluminescente.
- As medidas de fotoluminescência tiveram menor intensidade com o aumento da concentração de praseodímio, e não influenciaram na região da emissão (aproximadamente 475 nm) para a maior intensidade na região do espectro azul.
- Os ensaios fotocatalíticos mostraram que as amostras não são eficientes na descoloração da solução de Rodamina B, indicando que o praseodímio não tende a gerar defeitos no material que dificultam a recombinação do par elétron/buraco.

6. TRABALHOS FUTUROS

Têm-se como sugestão para trabalhos futuros:

- Efetuar medidas de XPS para determinar o número de oxidação dos cátions presentes;
- Efetuar cálculos teóricos para determinar o valor da energia do *band gap* óptico teórico das amostras;
- Efetuar medidas colorimétricas para verificar sua possível aplicação como pigmento em prótese dentária.

REFERÊNCIAS

- [1] X.-M. Liu, S.Y. Fu, L.-P. ZHU, “High-yield synthesis and and characterization of monodisperse sub-microsized CoFe_2O_4 octahedra”, *Journal Solid State Chemistry*, v. 180, p. 461-466, 2007.
- [2] J.-C. Zheng, A. I.Frenkel, L. Wu, J.Hanson, W. Ku, E. S. Bozin, S. J. L. Billinge, Y. Zhu, “Nanoscale disorder and local eletronic properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ na integrated study of eléctron, nêutron, and x-ray diffraction, x-ray absorpction fine structure, and first-principles calculations”, *Physical review B*, v. 81, n. 1, p. 1-19, 2010.
- [3] T.-L.Ren,H.-J.Zhao, L.-T. Liu, Z.J. Li, “Piezoelectric and ferroelectric films for microeletronic applications”, *Materials Science Engineering: B*, v. 99, p. 159-163, 2003.
- [4] G. Han, J. Lee, “The effect of metallic oxide layer on reliability of lead zirconate titanate thin film capacitors”, *Surface and Coating Technology*, v. 131, p. 543-555, 2000.
- [5] H. Fu, J. Lin, L. Zhang, Y.Zhu, “Photocatalytic activities of a novel ZnWO_4 catalyst prepared by a hydrothermal process”, *Applied Catalysis A*, v. 306, p. 58-67, 2006.
- [6] C.Cui, J.Bi, F.Shi, X.Lai, D. Gao, “Unique photoluminescence properties of highly crystallized BaMoO_4 film prepared by chemical reaction” *Materials Letters*, v. 61, p. 4525-4531, 2007.
- [7] T. S. Martins, T. L. R. Hower, R. S. Freire, “Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais” *Química nova*, v. 30, n. 8, p. 2001-2006, 2007.
- [8] J. E. Spancer, R. D. Robinson, F. Zhang, S-W. Chan, I. P. Herman, “Size-dependent properties of CeO_2 -y nanoparticles as studied by Raman scattering”, *Physical Review B*, v. 64, n. 24, p. 245407 (1-8), 2001.
- [9] Bo Liu, Bingbing Liu, Q. Li, Z. Li, M. Yao, R. Liu, X. Zou, H. Lv, W. Wu, W. Cui, Z. Liu, D. Li, B. Zou, T. Cui, G. Zou, “High-pressure Raman Study on CeO_2 nanospheres self-assembled by 5 nm CeO_2 nanoparticles”, *Physica Status Solidi B*, v. 248, n. 5, p. 1154-1157, 2011.
- [10] I. R. Larramendi, N. Ortiz-Vitoriano, B. Acebedo, D. J. Aberasturi, I. G. Muro, A. Arango, E. Rodrigues-Castellon, J. I. R. Larramendi, T. Rojo, “Pr-doped ceria nanoparticles as intermediate temperature ionic conductors”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 10981-10990, 2011.
- [11] G. Kim, N. Lee, K.-B., Kim, B.-K.Kim, H. Chang, S.-J. Song, J.-Y. Park, “Varius synthesis methods of aliovalent-doped ceria and their electrical properties for intermediate temperature solid oxide electrolytes”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n.3, p. 1571-1587, 2013.
- [12] G. P. Mambrini, “Filmes finos de LaNiO_3 depositados sobre substratos monocristalinos pelo método dos precursores poliméricos”. 2004. 84p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- [13] E. Orhan, M. Anicete-Santos, M. A. M. A. Maurera, F. M. Pontes, C. O. Paiva-Santos, A. G. Souza, J. A. Varela, P. S. Pizani, E. Longo, “Conditions giving rise to intense visible room temperature photoluminescence in SrWO_4 thin films: the role of disorder”, *Chemical Physics*, v. 312, p. 1-9, 2005.
- [14] L. Chen, Y. Gao, “Fabrication of luminescent SrWO_4 thin films by a novel electrochemical method”, *Materials Research Bulletin*, v. 42, p. 1823-1830, 2007.

- [15] A. Masalov, O. Viagin, P. Maksemchuk, V. Seminko, I. Bespalova, A. Aslanov, Y. Malyukin, Y. Zorenko, "Formation of luminescent centers in CeO₂ nanocrystals", *Journal of luminescence*, v. 145, p. 61-64, 2014.
- [16] I. Kosacki, T. Suzuki, H. U. Anderson, P. Colomban, "Raman scattering and lattice defects in Nanocrystalline CeO₂ thin films", *Solid State Ionics*, v. 149, p. 99-105, 2002.
- [17] Y. M. Choi, H. Abernathy, H-T. Chen, M. C. Lin, M. Liu, "Characterization of O₂-CeO₂ interactions using in situ Raman Spectroscopy and first-principle calculations", *Chem. Phys. Chem*, v. 7, p. 1957-1953, 2006.
- [18] S. Gangopadhyay, D. D. Frolov, A. E. Masunov, S. Seal, "Structure and properties of cerium oxides in bulk and nanoparticulate forms", *Journal of Alloys and compounds*, v. 584, p. 199-208, 2014.
- [19] M. Palard, J. Balencie, A. Maguer, J-F. Hochepeid, "Effect of hydrothermal ripening on the photoluminescence properties of pure and doped cerium oxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, v. 120, p. 79-88, 2010.
- [20] G. Wang, Q. Um, T. Chen, Y. Wang, "Synthesis, characterization and photoluminescence of CeO₂ nanoparticles by a facile method at room temperature", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 493, p. 202-207, 2010.
- [21] A. Nakajima, A. Yoshihara, M. Ishigame, "Defect-induced Raman spectra in doped CeO₂", *Physical Review B*, v. 50, n. 18, p. 13297-12207, 1994.
- [22] M. Cheliah, J. B. B. Rayappan, U. M. Krishnam, "Synthesis and characterization of cerium oxide nanoparticles by hydroxide approach", *Journal of Applied Sciences*, v. 12, n. 16, p. 1734-1737, 2012.
- [23] M. J. Pitkethly, "Nanomaterials: The driving force", *Nanotoday*, v. 7, p. 20-29, 2004.
- [24] The Royal Society and the Royal Academy of Engineering, "Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties", London, 2004.
- [25] Committee for the Review of the National Nanotechnology Initiative, "Small Wonders, Endless Frontiers: A Review of the National Nanotechnology Initiative", The National Academies, 2004.
- [26] E. Morgado Jr, "Estudos de titanatos nanoestruturados obtidos por tratamento hidrotérmico de óxido de titânio em meio alcalino". 2007. 204 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.
- [27] B. H. Kear, W. E. Colaizze, S. C. Liao, "On the processing of the nanocrystalline and nanocomposite ceramics", *Scripta Materials*, v. 44, p. 2065-2068, 2001.
- [28] S. V. N. T. Kuchibhata, A. S. Karakdi, D. Bera, S. Seal, "One dimensional nanostructured materials", *Progress in Materials Science*, v. 52, p. 699-913, 2007.
- [29] W. D. Callister Jr, D. G. Rethwisch, "Ciência e engenharia de materiais: uma introdução", 8 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2013, 817p.
- [30] A. Abrão, "Química e tecnologia das terras-raras", *Série Tecnologia mineral*, nº 66, Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
- [31] N. E. F. K. Albanez, "Obtenção de óxido de cério com alta área superficial específica". 1996. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear Básica) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1996.

- [32] T. S. Martins, P. C. Isolani, “Terras raras: aplicações industriais e biológicas”, *Química Nova*. V. 28, nº 1, p. 111-117, 2005.
- [33] J. D. Lee, “Química inorgânica não tão concisa”. 5ª ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999, 527 p.
- [34] T. Moeller, “The Chemistry of the Lanthanides”, Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry; Pergamon Press: New York, 1975, vol. 26.
- [35] P. Patsalas, S. Logothetidis, L. Sygellou, S. Kennou, “Structure-dependent electronic properties of Nanocrystalline cerium oxide films”, *Physical Review B*, v. 68, p. 0351041-03510413, 2003.
- [36] B. T. Kilbourn, “Cerium a guide to its role in chemical technology”, Molycorp, White Plains, New York, 1992.
- [37] G. Adachi, N. Imanaka, “The binary rare Earth oxides”, *Chemical Reviews*, v. 98, p. 1479-1514, 1998.
- [38] M. Mongensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, “Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria”, *Solid State Ionics*, v. 129, p. 63–94, 2000.
- [39] R. Ferreira, “Síntese e caracterização de cerâmicas à base de céria duplamente dopada. 2011. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- [40] ICDD – International Committee for Diffraction Data. [S.l.].
- [41] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Crystallographica Section A*, v. 32, p. 751-767, 1976.
- [42] W. Xiaodong, L. Qing, W. Xiaodi, W. Duan, “Role of surface adsorption in fast oxygen storage/release of CeO₂-ZnO₂ mixed oxides”, *Journal of Rare Earths*, v. 25, p. 416-421, 2007.
- [43] F. A. Kröger, H. J. Vink, *Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids*. New York: Academic Press Inc, 1956.
- [44] T. H. Etsell, S. N. Flengas, “The electrical properties of solid oxide electrolytes”, *Chemical Reviews*, v. 70, n. 3, p. 339–376, 1970.
- [45] H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi, H. Arai, “Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure”, *Journal of Applied Electrochemistry*, Springer Netherlands, v. 18, p. 527-531, 1988.
- [46] Q. He, S. Mukerjee, S. Parres-Esclapez, A. Bueno-López, “Effect of praseodymium oxide and cerium-praseodymium mixed oxides in the Pt electrocatalyst performance for the oxygen reduction reaction in PAFCs”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 41, n. 8, p. 891-899, 2011.
- [47] T. S. Stefanik, H. L. Tuller, “Nonstoichiometry and defect. Chemistry in praseodymium-cerium oxide”, *Journal of electroceramics*, v. 13, p. 799-803, 2004.
- [48] H. Borchert, Y. V. Frolova, V. V. Kaichev, I. P. Prosvirin, G. M. Alikina, A. I. Lukashevich, V. I. Zaikovskiy, E. M. Moroz, S. N. Trukhan, V. P. Ivanov, E. A. Paukshtis, V. I. Bukhtiyarov, V. A. Sadykov, “Electronic and chemical properties of nanostructured cerium dioxide doped with praseodymium”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 12, p. 5728-5738, 2005.

- [49] A. Trovarelli. "Catalysis by ceria and related materials". Catalytic Science Series. V. 2. Imperial College Press, 2000.
- [50] S. J. Skinner, J. A. Kilner, "Oxygen ion conductors", *Materials Today*, v. 6, n. 3, p. 30-37, 2003.
- [51] L. Malavasi, C. A. J. Fisher, M. S. Islam, "Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features", *Chemical Society Reviews*, v. 39, n. 11, p. 4370-4387, 2010.
- [52] H. Inaba, H. Tagawa, "Ceria-based solid electrolytes", *Solid State Ionics*, v. 83, p. 1-16, 1996.
- [53] W. Chun, G. W. Grahan, J. A. Lupescu, R. W. McCabe, M. M. Koranne, R. Brezny, "Reducibility of catalyzed cerium-praseodymium mixed oxides", *Catalysis Letters*, v. 106, n. 2-4, p. 95-100, 2006.
- [54] S. K. Tadokoro, E. N. S. Muccilo, "Microestrutura e condutividade elétrica em $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}R_xO_{2-\delta}$ (R= Pr, Tb)", *Cerâmica*, v. 53, p. 89-98, 2007
- [55] S. F. Santos, M. C. de Andrade, J. A. Sampaio, A. B. da Luz, T. Ogasawara, "Synthesis of ceria-praseodymia pigments by citrate-gel method for dental restorations", *Dyes and Pigments*, v. 75, p. 574-579, 2007.
- [56] N. Masó, H. Beltrán, R. Muñoz, B. Julián, J. B. Carrda, P. Escribano, "Optimization of Praseodymium-doped cerium pigment synthesis temperature", *Journal of the American Ceramic Society*, v. 86, n. 3, p. 435-430, 2003.
- [57] J. S. Reed, "Principles of ceramics processing", New York: John Wiley & Sons, 2 ed., 1995.
- [58] D. W. Johnson Jr, "Nonconventional powder preparation techniques", *American Ceramic Society Bulletin*, v. 60, p. 221-224, 1981.
- [59] D. Segal, "Chemical synthesis of ceramic materials", *Journal of Materials Chemistry*, v. 7, p. 1297-1305, 1997.
- [60] M. Kakihana, "Sol-gel preparation of high temperatures superconducting oxides", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 6, p. 7-55, 1996.
- [61] L. P. S. Santos, "Estratégias de síntese para obtenção de niobatos e perovskitas a base de chumbo". 2006, 87 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2006.
- [62] C. Marcilly, P. Courty, B. Delmon, "Preparation of highly dispersed mixed oxides and oxide solid solutions by pyrolysis of amorphous organic precursors", *Journal of American Ceramic Society*, v. 53, n. 1, p. 56-57, 1970.
- [63] M. Kakihana, S. Kato, M. Yashima, M. Yoshimura, "Preparation of tetragonal ZrO_2 - 12mol% CeO_2 and ZrO_2 - 6mol% $YO_{1.5}$ solid solutions at reduced temperature by a simple aqueous solution route using acid citric as a complexant", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 280, p. 125-130, 1998.
- [64] D. L. Segal, "Chemical synthesis and advanced ceramic materials". Cambridge, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [65] G. P. Casali, "Pigmentos de TiO_2 dopado com os metais de transição cromo e manganês". 2001. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2001.

- [66] H. Sengul, T. L. Theis, S. Ghosh, “Toward sustainable nanoproducts: an overview of nanomanufacturing methods”. *Journal Industry Ecology*, v. 12, n. 3 p. 329-359, 2008.
- [67] S. K. Tadokoro, “Obtenção e caracterização de cerâmicas de céria com dupla dopagem”. 2004. 183 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2004.
- [68] D. W. Johnson Jr. In: *Advances in Ceramic – Ceramic Powder Science*, 21, Ed. G. L. Meessing, K. S. Mazdisyani, MacCauley, R. A. Haber, American Ceramic Society Inc., Westville – OH, 1987.
- [69] S. Wang, W. Wang, J. Zuo, Y. Qian, “Study of the Raman spectrum of CeO₂ nanometer thin films”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 68, p. 246-248, 2001.
- [70] T. C. Porfirio, “Influência do cálcio e do lítio na sinterização e na condutividade elétrica do óxido contendo gadolínio”. 2011. 88 f. Dissertação (Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2011.
- [71] C. D. Goshorn, “Hydrothermal synthesis and applications of ceria-based oxides”, *Literature seminar*, p. 21-24, 2003.
- [72] A. R. Arakaki, “Obtenção de cerâmicas de céria-samária-gadolínia para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido (SOFC)”. 2010. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2010.
- [73] W. E. Mahmoud, A. Faidah, “Microwave assisted hydrothermal synthesis of engineered cerium oxide nanopowders”, *Journal of the European Society*, v. 32, p. 3537-3541, 2012.
- [74] R. C. Deus, M. Cilense, C. R. Foschini, M. A. Ramirez, E. Longo, A. Z. Simões, “Influence of mineralizer agents on the growth of crystalline CeO₂ nanospheres by the microwave-hydrothermal method”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 550, p. 245-251, 2013.
- [75] M. L. dos Santos, R. C. Lima, C. S. Riccardi, R. L. Tranquilin, P. R. Bueno, J. A. Varela, E. Longo, “Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method”, *Materials Letters*, v. 62, p. 4509-4511, 2008.
- [76] R. C. Deus, C. R. Foschini, B. Spitova, F. Moura, E. Longo, A. Z. Simões, “Effect of soaking time on the photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles”, *Ceramics International*, v. 40, p. 1-9, 2014.
- [77] A. C. Cabral, L. S. Cavalcante, R. C. Deus, E. Longo, A. Z. Simões, F. Moura, “Photoluminescence properties as praseodymium doped cerium oxide nanoparticles”, *Ceramics International*, v. 40, p. 4445-4453, 2014.
- [78] Q. Yuan, H.-H. Duan, L.-L. Li, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, C.-H. Yan, “Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 335, p. 151-167, 2009.
- [79] N. Özer, “Optical properties and electrochromic characterization of sol-gel deposited ceria films”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 68, p. 391-400, 2001.
- [80] M. Darroudi, M. Sarani, R. K. Oskuee, A. K. Zak, H. A. Hosseini, L. Gholami, “Green synthesis and evaluation of metabolic activity of starch mediated nanoceria”, *Ceramics International*, v. 40, p. 2041-2045, 2014.

- [81] R. A. Rocha, "Obtenção e caracterização de eletrólitos sólidos de céria-gadolínia". 2001. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2001.
- [82] J. Bi, C.-H. Cui, X. Lai, F. Shi, D.-J. Gao, "Synthesis of luminescent SrMoO₄ thin films by a non-reversible galvanic cell method", *Materials Research Bulletin*, v. 43, p. 743-747, 2008.
- [83] J.-H. Lee, C.-K. Kim, S. Katch, R. Murakami, "Microwave-hydrothermal versus conventional hydrothermal preparation of Ni-and Zn-ferrite powders", *Journal of Alloys Compounds*, v. 325, p. 276-280, 2001.
- [84] V. Sreeja, P. A. Jay, "microwave-hydrothermal synthesis of γ Fe₂O₃ nanoparticles and their magnetic properties", *Materials Research Bulletin*, v. 42, p. 1570-1576, 2007.
- [85] S. Komarneni, R. Roy, Q. H. Li, "Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders", *Materials research Bulletin*, v. 27, p. 1393-1405, 1992.
- [86] S. Komarneni, Q. H. Li, R. Roy, "Microwave-hydrothermal processing for synthesis of layered and network phosphates", *Journal Materials Chemistry*, v. 4, p. 1903-1906, 1994.
- [87] S. Komarneni, R. Pidugu, Q. H. Li, R. Roy, "Microwave-hydrothermal processing of metal powders", *Journal of Materials Research*, v. 10, p. 1687-1692, 1995.
- [88] K. Byrappa, M. Yoshimura, "Handbook of hydrothermal technology: a technology for crystal growth and materials processing". [S. 1]: Willian Andrew, 2001.
- [89] C. O. Kappe, D. Dallinger, S. S. Murphree, "Practical microwave synthesis for organic chemists: strategies, instruments, and protocols". Weinheim, Wiley-VHC, 2008. P. 11-20.
- [90] C. O. Kappe, A. Stadler, "Microwaves in organic and medicinal chemistry. 1sted. Weinheim, Wiley-VHC, 2005. P. 2-16.
- [91] M. Gupta, E. W. W. Leong, "Microwaves and metals. 2nd ed. Hoboken, John Willey, 2007. P. 4-163.
- [92] M. Oghbaei, O. Mirzaee, "Microwave versus conventional sintering: a review of fundamentals, advantages and applications", *Journal of Alloys compounds*, v. 494, p. 175-189, 2010.
- [93] A. Loupy. "Microwave in organic synthesis. 2nd ed. Weinheim, Wiley-VHC, 2006. P. 2-103.
- [94] R. L. Tranquilin, "Estudo das propriedades microestruturais e ópticas do BaMoO₄ processado em hidrotermal assistido por microondas". 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Universidade estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Araraquara, 2009.
- [95] M. A. Herrero, J. M. Kremsner, C. O. Kappe, "Nonthermal microwave effects revisited on the importance of internal temperature monitoring and agitation in microwave chemistry", *The Journal of Organic Chemistry*, v. 73, n. 1, p. 36-47, 2007.
- [96] C. O. Kappe, "Controlled microwave heating in modern organic synthesis", *Angewandte Chemie International Edition*, v. 43, n. 46, p. 6250-6284, 2004.
- [97] D. K. Dallinger, "Microwave assisted synthesis in water as solvent", *Chemical Reviews*, v. 107, p. 2563-2591, 2007.
- [98] W. Huang, R. Richert, "The physics of heating by time-dependent fields: microwaves and water revisited". *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 12, n.32, p. 8909-9008, 2008.

- [99] J. M. Andrade, “Ferritas de cobre e zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos: hidrotermal assistido por micro-ondas, precursores poliméricos, reação no estado sólido e decomposição térmica”. 2012. 122 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2012.
- [100] A. D. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, “Princípios de análise instrumental”. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002, 836 p.
- [101] G. Blasse, B. C. Grabmaier, “Luminescent Materials”, 1 ed. Berlin: Springer, 1994, 234 p.
- [102] I. F. Silva, “Espectroscopia de fotoluminescência. IE 607A – Medidas de caracterização e análise de materiais”. Disponível: <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/Pl.pdf>. Acesso em: 26 nov 2014.
- [103] P. R. de Lucena, F. M. pontes, C. D. Pinheiro, E. Longo, P. S. Pizani, S. Lázaro, A. G. Souza, I. M. G. dos Santos, “Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural”, *Cerâmica*, v. 50, p. 138-144, 2004.
- [104] I. C. Nogueira, “Fotoluminescência dos compostos $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ sintetizados com diferentes solvents. 2013. 116 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2013.
- [105] F. Kellendok, E. G. Blasse, “Luminescence and energy transfer in $\text{EuAl}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$ ”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 75, p. 561-571, 1981.
- [106] M. V. Korzhik, V. B. Pavlenko, T. N. Timoschenko, V. A. Katchanov, A. V. Singovskii, A. N. Annenkov, V. A. Ligun, I. M. Solsku, J.-P. Peigneux, “Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in PdWO_4 single crystals”, *Physica Status Solid A*, v. 154, p. 779-788, 1996.
- [107] R. Leonalli, J. L. Brebner, “time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate”, *Physical Reviews B*, v. 33, p. 8649-8656, 1986.
- [108] C. D. Pinheiro, E. Longo, E. R. Leite, F. M. Pontes, R. Magnani, J. A. Varela, P. S. Pizani, T. M. Beoschi, F. Lanciotti, “The role of defect states in the creation of photoluminescence in SrTiO_3 ”, *PPLIED Physics A: Materials Science Process*, v. 77, p. 81-85, 2003.
- [109] E. Longo, E. Orhan, F. M. Pontes, C. D. Pinheiro, E. R. Leite, J. A. Varela, P. S. Pizani, T. M. Boschi, F. Lanciotti, A. Beltrán, J. Andrés, “Density functional theory calculation of the electronic structure of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$: photoluminescent properties and structural disorder”, *Physical Review B*, v. 69, n. 12, p. 125115-125115-7, 2004.
- [110] E. Orhan, M. Anicete-Santos, M. A. M. A. Maurera, F. M. Pontes, C. O. Paiva-Santos, A. G. Souza, J. A. Varela, P. S. Pizani, E. Longo, “Conditions giving rise to intense visible room temperature photoluminescence in SrWO_4 thin films: the role of disorder”, *Chemical Physics*, v. 312, p. 1-9, 2005.
- [111] V. M Longo, L. S. Cavalcante, A. T. de Figueiredo, L. P. S. Santos, E. Longo, J. A. Varela, J. R. Sambrano, C. A. Paskocimas, F. S. de Vicente, A. C. Hernandez, “Highly intense violet-blue-light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO_3 powders”, *Applied Physics Letters*, v. 90, p. 091906-091906-3, 2007.
- [112] M. Anicete-Santos, E. Orhan, M. A. M. A. Maurera, L. G. P. Simões, A. G. Souza, P. S. Pizani, E. R. Leite, J. A. Varela, J. Andrés, A. Béltran, E. Longo, “Contribution of structural order-disorder to the green photoluminescence of PbWO_4 ”, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, v. 75, p. 165105-165115, 2007.

- [113] A. H. Morshed, M. E. Moussa, S. M. Bedair, R. Leonard, S. X. Liu, N. El-Masry, "Violet/blue emission from epitaxial cerium oxide films silicon substrates", *Applied Physics Letters*, v. 70, p. 1647-1649, 1997.
- [114] C. P. A. B. Teixeira, W. F. Jardim. Caderno 3: Processos oxidativos avançados, conceitos teóricos. Disponível em: <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>. Acesso em: 26 nov. 2014.
- [115] A. Mills, R. H. Davies, D. Worsley, "Water purification by semiconductor photocatalysis", *Chemical Society Review*, v. 22, p. 417-425, 1993.
- [116] R. A. J. Ingino, "Síntese de pós fotocatalíticos a base de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ dopados com AgO ". 2011. 92 f. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade Estadual Paulista. São Paulo, 2011.
- [117] A. Fujishima, K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, n. 328, p.37-38, 1972.
- [118] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, "Photochemical process for water treatment", *Chemical Reviews*, v. 93, p. 671-698, 1993.
- [119] T. L. Thompson, J. T. Yates, "Surface science studies of the photoactivation of TiO_2 -new photochemical processes", *Chemical Reviews*, v. 106, n. 10, p. 4428-4453, 2006.
- [120] M. A. Fox, M. T. Dulay, "Heterogeneous photocatalysis", *Chemical Reviews*, v. 83, p. 341-357, 1993.
- [121] E. S. Bárdos, H. Czili, A. Horváth, "Photocatalytic oxidation of oxalic acid enhanced by silver deposition on a TiO_2 surface", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 154, p. 195-201, 2003.
- [122] A. Dobosz, A. Sobczynski, "The influence of silver additives on titania photoactivity in the photooxidation of phenol", *Water research*, v. 37, p. 1489-1496, 2003.
- [123] I. M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, M. C. Bernard, D. Labou, S. G. Neophytides, P. Falaras, "Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 42, p. 187-201, 2003.
- [124] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, p. 65-71, 1969.
- [125] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 1994. Disponível em:<http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/>. Acesso em 27 nov. 2014.
- [126] B. H. Toby, "EXPGUI, a graphical user interface for GSAS", *Journal of Applied Crystallography*, v. 34, p. 210-213, 2001.
- [127] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, "Rietveld Refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 ", *Journal of Applied Crystallography*, v.20, p. 79-83, 1987.
- [128] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, "Correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence", *Journal of Applied Crystallography*, v.27, p. 892-900, 1994.
- [129] P. W. Stephens, "Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction", *Journal of Applied Crystallography*, v. 32, p. 281-289, 1999.

- [130] O. Sala, “Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho”. São Paulo: Editora Unesp, 1996. 223 p.
- [131] Disponível em: (<http://www.labsphere.com/>). Acesso em 12 jun 2014.
- [132] I. Roditi, “Dicionário Houaiss de física”. Rio de Janeiro: Objetiva, 2005. 188 p.
- [133] V. M. Parsekian, “Estudo teórico e experimental da propriedade fotoluminescente das perovskitas SrTiO_3 e SrZrTiO_3 com ordem e desordem estrutural”. 2008. 102 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- [134] D. L. Wood, J. Tauc, “Weak absorption tails in amorphous semiconductors”, *Physical Review B: Condensed Matter*, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.
- [135] Y. Ma, J.-N. Yao, “comparison of photodegradative rate of Rhodamine B assisted by two kinds of TiO_2 films”, *Chemosphere*, v. 38, p. 25407-25411, 1999.
- [136] F. P. Kataoka, “Estudo da eficiência fotocatalítica em função da morfologia de nanoestruturas de TiO_2 sintetizadas pelo método hidrotérmico”, 2011, 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista. Bauru, 2011.
- [137] M. Wolcyrz, L. Kepinski, “Rietveld refinement of the structural of CeOCl formed in Pd/CeO₂ catalyst: notes on the existence of a stabilized tetragonal phases of La₂O₃ in La-Pd-O system”, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 99, p. 409-413, 1992.
- [138] Z. L. Wang, Z. Zhang, Y. Liu, “Handbook of nanophase and nanostructured materials”. New York, Kluwer Academic/Kluwer, 2003. P. 67-68.
- [139] J. C. Sczancoski, “Estudo das propriedades ópticas e morfológicas de pós de SrMoO_4 processados em sistemas hidrotérmicos”. 2011. 177 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2011.
- [140] H. Klug, L. Alexander, “X-Ray diffraction procedures”. New York, John Wiley and Sons, 1962.
- [141] E. N. S. Muccillo, T. C. Profírio, S. K. Tadokoro, J. F. Q. Rey, R. A. Rocha, M. C. Steil, R. Muccillo, “Propriedades físicas do óxido de cério preparado por técnica de solução e a condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio em cerâmicas sinterizadas”, *Cerâmica*, v. 51, p. 157-162, 2005
- [142] G. A. Kourouklis, A. Jayaraman, G. P. Espinosa, “High-pressure Raman study of CeO_2 to 35 GPa and pressure induced phase transformation from the fluorite structure”, *Physical Review B*, v. 37, n. 8, p. 4250-4253, 1988.
- [143] S. Rekhi, S. K. Saxena, “High-pressure Raman study on Nanocrystalline CeO_2 ”, *Journal Applied Physical*, v. 89, n. 5, p. 2931-2968, 2001.
- [144] X.-M. Lin, L.-P. Li, G.-S. Li, W.-H. Su, “Transport property and Raman spectra of Nanocrystalline solid solutions $\text{Ce}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_{2,8}$ with different particle size”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 69, p. 236-240, 2001.
- [145] B. M. Reddy, A. Khan, “Raman and X-ray photoelectron spectroscopy study of CeO_2 - ZrO_2 and V_2O_5 - CeO_2 - ZrO_2 catalysts”, *Langmuir*, v. 19, p. 3025-3030, 2003.
- [146] V. Fernandes, “Ferromagnetismo robusto em filmes fotoeletrodepositados de CeO_2 e CeO_2 dopados com Co sobre Si (001)”. 2007. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

- [147] K. Brandenburg, H. Putz. (2011) Diamond. Version 3.2g. University of Bonn, Mechernich, Germany. Disponível em: <<http://www.crystalimpact.com/diamond/>>. Acesso em: 16 dez. 2014.
- [148] W. H. Weber, K. C. Hass, J. R. McBride, “Raman study of CeO₂: second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects”, *Physical review B*, v. 48, n. 1, p. 178-185, 1993.
- [149] A. C. Chaves, “Síntese, estudo cinético e análise microestrutural do Sistema cério-níquel obtido pelo método Pechini”. 2009. 97 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2009.
- [150] T. L. R. Hewer. “Preparação, modificação, caracterização e aplicação de catalisadores visando a degradação de compostos orgânicos poluentes por processos oxidativos avançados”. 2010. 171 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.
- [151] P. Kubelka, F. Munk, “Ein Beitrag zur optic der farbanstriche”, *Zeit. Fur. Tech. Physik.*, v. 12, p. 593-601, 1931.
- [152] F. Urbach, “The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids”, *Physical Review*, v. 92, p. 1324-1328, 1952.
- [153] G. P. Casali. “Pigmentos cerâmicos nanométricos a base de CeO₂ dopado com Pr₆O₁₁, NiO e CoO”. 2005. 114 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2005.
- [154] D. Bogdal, “Microwave-assisted organic synthesis”. Amsterdam, Elsevier, 2005. p. 1-21.
- [155] Y. W. Zhang, S. Rui, C. S. Liao, C. H. Yan, “Fe doped CeO₂ nanoparticles”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, p. 10159-10163, 2003.
- [156] Z. Gao, Y. Gu, Y. Zhang, “First-principles studies on the structural transition of ZnO nanowires at high pressure”, *Journal of Nanomaterial*, v. 2010, p. 1-5, 2010.
- [157] A. H. Abdulllah, U. I. Gaya, “Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2008.
- [158] L. S. Cavalcante, F. M. C. Batista, M. A. P. Almeida, A. C. Rabelo, I. C. Nogueira, N. C. Batista, J. A. Varela, M. R. M. C. Santos, E. Longo, M. Li Siu. “Structural Refinement, Growth Process, Photoluminescence and Photocatalytic Properties of (Ba_{1-x}Pr_{2x/3})WO₄ Crystals Synthesized by the Coprecipitation method”. *RSC Adv.*, v. 2, p. 6438, 2012.