

GUILHERME DE ALMEIDA MERLO CATALDI

**NANOPARTÍCULAS DE CeO₂ MODIFICADAS COM Er OBTIDAS PELO MÉTODO
HIDROTHERMAL MICROONDAS: ESTUDO FOTOLUMINESCENTE**

GUILHERME DE ALMEIDA MERLO CATALDI

**NANOPARTÍCULAS DE CeO_2 MODIFICADAS COM Er OBTIDAS PELO MÉTODO
HIDROTHERMAL MICROONDAS: ESTUDO FOTOLUMINESCENTE**

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões

**Guaratinguetá – SP
2015**

C357n	Cataldi, Guilherme de Almeida Merlo Nanopartículas de CeO₂ modificadas com Er obtidas pelo método hidrotermal microondas: estudo fotoluminescente./ Guilherme de Almeida Merlo Cataldi– Guaratinguetá, 2015. 61 f. : il. Bibliografia: f. 57-61 Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015. Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões 1. Nanopartículas 2. Fotoluminescência 3. Microscopia eletrônica de varredura I. Título CDU 620.1
-------	--

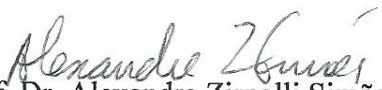
Guilherme de Almeida Merlo Cataldi

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

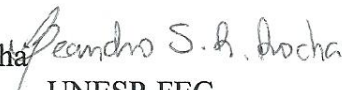
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS


Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Alexandre Zirpolli Simões
Orientador/UNESP-FEG


Dr.ª Cássia Cavalcante
UNESP-FEG


Leandro Rocha
UNESP-FEG

Dezembro de 2015

DADOS CURRICULARES

Guilherme de Almeida Merlo Cataldi

NASCIMENTO	08.06.1992 – SÃO PAULO / SP
FILIAÇÃO	Franco Angelo Giovanni Cataldi Denise de Almeida Merlo Cataldi
2013/2014	Curso de Graduação Engenharia Industrial – École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (EMSE).
2010/2015	Curso de Graduação Engenharia de Materiais – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista (UNESP)

DEDICATÓRIA

Aos meus familiares, especialmente meus pais e irmã, amigos, namorada, República Só na Manteiga e FEG UNESP pela oportunidade, por todo apoio e confiança em mim depositados.

CATALDI, G. A. M. **Nanopartículas de CeO₂ modificadas com Er obtidas pelo método hidrotermal microondas : estudo fotoluminescente**. 2015. 63 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

RESUMO

O desenvolvimento de materiais nanoestruturados tem despertado grande interesse das indústrias em todo país, uma vez que estes possibilitam o desenvolvimento de dispositivos que podem ser usados como isolantes de porta em transistores de silício, dispositivos eletrocromicos, eletrólitos sólidos em sensores de oxigênio e como materiais fotoluminescentes. Neste projeto, propõe-se investigar as propriedades ópticas do CeO₂ modificado com a terra rara Er processados em hidrotermal-microondas. As sínteses das nanoestruturas unidimensionais (1D) foram realizadas a partir das soluções aquosas diluídas dos sais e ácidos dos reagentes de partida em presença de bases química, depois estas soluções aquosas foram processadas em hidrotermal-microondas para crescimento das partículas. As partículas obtidas após processamento foram caracterizadas por difração de raios X, análise de Rietveld e espectroscopia Raman. A morfologia das partículas foi observada por microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo. A síntese das nanoestruturas 1D foram avaliadas para diferentes surfactantes e precursores de partida (diferentes sais de céria), pH, temperatura e pressão que podem variar as morfologias das nanoestruturas. Combinando-se experimentos de laboratório e cálculos teóricos desejou-se entender a organização das nanopartículas e sua estrutura resultante. Um rigoroso controle da homogeneidade química, estrutura cristalina, microestrutura e interação do “cluster” de CeO₂ com diferentes surfactantes usando o método de Hartree-Fock teve como finalidade a obtenção de propriedades compatíveis com seu uso em catalisadores e dispositivos ópticos. O uso do agente mineralizador KOH e o tempo de processamento de 8 minutos foram as condições de síntese escolhidas para a avaliação do efeito da solução sólida Er. Provou-se que a dopagem com esse terra-rara aumentou as propriedades fotoluminescentes do composto obtido sem que as propriedades estruturais e morfológicas típicas da Céria se modificassem.

PALAVRAS-CHAVE: Nanopartículas. CeO₂. Método Hidrotermal Microondas. Fotoluminescência. Érbio.

CATALDI, G. A. M. **CeO₂ nanoparticles modified with Er obtained by microwave-hydrothermal method: photoluminescent study**. 2015. 63 f. Graduate Work (Graduate in Materials Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

ABSTRACT

The development of nanostructured materials have aroused great interest of the industries all over the country, since they enable the development of devices that can be used as gate insulators on silicon transistors, electrochromic devices, solid electrolyte oxygen sensors and as a photoluminescent materials . In this project, it is proposed to investigate the optical properties of CeO₂ modified with rare earth Er processed in hydrothermal-microwave. The synthesis of one-dimensional nanostructures (1D) was measured from dilute aqueous solutions of acids and salts of starting reagents in the presence of chemical basis, after these aqueous solutions were processed on hydrothermal-microwave to particle growth. The particles obtained after processing were characterized by X-ray Diffraction, Rietveld Analysis and Raman Spectroscopy. The particle morphology was observed by scanning electron microscopy with field emission gun. The synthesis of 1D nanostructures are evaluated for different surfactants and starting precursors (ceria different salts), pH, temperature and pressure which can modify the morphology of the nanostructures. Combining laboratory experiments and theoretical calculations it was desired to understand the organization of the nanoparticles and their resulting structure. Strict control of chemical homogeneity, crystal structure, microstructure and interaction of the CeO₂ "cluster" with different surfactants using the Hartree-Fock method, was intended to obtain properties compatible with their use in catalysts and optical devices. The use of mineralizer agent KOH and 8 minutes of processing time synthesis conditions were chosen to evaluate the effect of Er dopant. It has been proved that this doping with rare earth increases the photoluminescent properties of the compound obtained without change the structural and morphological properties of ceria.

KEYWORDS: Nanoparticles. CeO₂. Microwave-Hydrothermal Method. Photoluminescence. Photodegradation. Erbium.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EPI – Equipamento de Proteção Individual
FL – Fotoluminescência
HAM – Hidrotermal Assistido por Microondas
HM – Hidrotérmica
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
MO – Microondas
PVC – Policloreto de Vinila
SHC – Sínteses Hidrotérmicas Convencionais
SHM – Síntese Hidrotermal Microondas

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	10
1.1	OBJETIVOS	11
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1	NANOESTRUTURAS	12
2.2	CÉRIO	13
2.3	MÉTODOS DE SÍNTESE E A SÍNTESE HIDROTÉRMICA	15
2.4	MECANISMOS DE CRESCIMENTO	18
2.5	FOTOLUMINESCÊNCIA	19
3.	METODOLOGIA	21
3.1	REAGENTES UTILIZADOS	21
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	21
4.	ANÁLISES	25
4.1	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	25
4.1.1-	Medidas de Difração de Raios-X	25
4.1.2-	Refinamento de Rietveld	25
4.1.3-	Medidas de Espectroscopia Raman	26
4.1.4-	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	27
4.1.5-	Espectroscopia Óptica nas Regiões do Ultravioleta Visível (UV-VIS)	27
4.1.6-	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	28
4.1.7-	Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)	28
4.1.8-	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	28
4.2	TOXICIDADE DOS REAGENTES	29
4.2.1	Manuseio dos Reagentes	30
4.2.2	Descarte e Tratamento de Resíduos	30
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	ANÁLISES PARA O CeO ₂ PURO E DIFERENTES BASES	31
5.1.1	Análises da Difração de Raios-X e Refinamento de Rietveld	31
5.1.2	Espectroscopia de Espalhamento Raman (FT-Raman)	34
5.1.3	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	35
5.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-SEM)	37
5.1.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	40
5.2	ANÁLISES PARA O Ce _{1-3/4X} Er _X O ₂ (X = 0, 1.6, 5 E 10%) E BASE KOH	41

5.2.1	Análises da Difração de Raios-X e Refinamento de Rietveld	42
5.2.2	Espectroscopia de Espalhamento Raman	47
5.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-SEM)	48
5.2.4	Espectroscopia Óptica nas Regiões do Ultravioleta Visível (UV-VIS)	49
5.2.5	Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)	51
6.	CONCLUSÃO.....	53
	SUGESTÕES PARA ETAPAS FUTURAS.....	54
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

1. INTRODUÇÃO

Os elementos da série dos lantanídeos, também chamados de terras-raras, foram descobertos em 1787 por Karl Axel Arrhenius e sua primeira aplicação ocorreu 100 anos depois. Foram necessários mais 100 anos para a sua consolidação como produto de cunho tecnológico (CARVALHO, E. JR., 1999). O óxido de cério (CeO_2) é um dos mais abundantes óxidos formados pelos elementos do grupo das terras-raras, estando presente em grande proporção na areia monazítica, em média 44%, extraída da região Norte Fluminense em Buena, distrito do município de São Francisco de Itabapoana na Unidade de Demonstração de Extração por Solventes da INB (ARBILLA *et al.*, 1996).

Nós últimos anos, vários métodos de síntese têm sido desenvolvidos e utilizados na preparação do CeO_2 . Estes métodos possibilitam atenuar estes fatores e também a obtenção destes materiais com diferentes tamanhos, morfologias e propriedades. Os diferentes métodos que vem sendo reportados na literatura para obtenção destes materiais são: sol-gel, decomposição térmica dos precursores precipitados, precursor polimérico, precipitação e hidrotermal. Em particular, o método hidrotermal tem sido recentemente bastante utilizado na preparação de diferentes óxidos nanoestruturados, micro e nanopartículas com diferentes propriedades. Este método tem recebido bastante atenção por parte da comunidade científica, devido às suas inúmeras vantagens em relação aos métodos convencionais, tais como: uso de solvente ambientalmente amigável e baixa temperatura de processamento ($\approx 200^\circ\text{C}$).

O óxido de cério (CeO_2) apresenta como principais características: boas propriedades luminescentes, fósforos quando dopados com terras raras, lasers de estado sólido e cintiladores. Também tem sido reportado na literatura um recente estudo sobre o uso de energia de microondas para rápida obtenção destes materiais e curto tempo (10 min). Porém, ainda não temos relatos de trabalhos reportados na literatura sobre a obtenção de CeO_2 dopado com terra rara obtidos pelo processamento em hidrotermal-microondas. Tendo em vista que nos últimos anos extensivas pesquisas na área de materiais têm sido realizadas e desenvolvidas por meio de processos químicos que possam ser viáveis para aplicações tecnológicas, principalmente que sejam ambientalmente amigáveis e baratos para construção de dispositivos emissores de luz visível, neste trabalho de graduação tem-se como proposta investigar as propriedades fotoluminescentes do CeO_2 modificado com Er obtidos por hidrotermal-microondas (DEUS, R. C. *et al.*, 2012).

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi a investigação das propriedades ópticas do CeO_2 puro e dopado com Er obtidos por hidrotermal-microondas.

Como objetivos específicos propôs-se: obter as partículas na forma de pós ultrafinos; analisar a influência das bases químicas (mineralizadores): KOH, NaOH e NH_4OH sobre a morfologia e as propriedades ópticas destes materiais; otimizar as técnicas de síntese de nanopartículas em função do tempo e da utilização de diferentes bases químicas na formação das nanoestruturas; estimar morfologia das nanopartículas para os diferentes agentes mineralizadores e concentrações da solução sólida por FEG-SEM; estimar o tamanho e parâmetros de rede das nanopartículas obtidas por DRX para diferentes concentrações da solução sólida; analisar a influência da solução sólida Er nas propriedades fotoluminescentes obtidas e avaliar as propriedades ópticas destes materiais na região do visível e ultravioleta.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

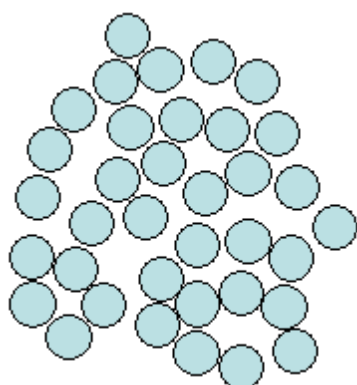
2.1 NANOESTRUTURAS

Na atualidade, os materiais nanoestruturados são definidos como materiais policristalinos mono ou multifásicos com tamanhos de grãos na escala nanométrica, constituídos principalmente de nanocristais (KEAR, B. *et al.*, 2001). Segundo (GLEITER, H., 1992) um material nanoestruturado é aquele que apresenta uma microestrutura com um tamanho característico (em pelo menos uma direção) menor que 100 nm.

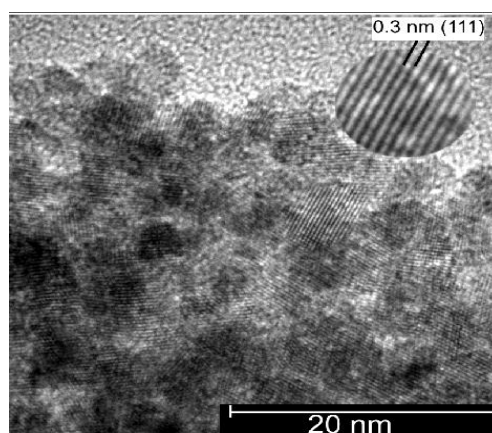
Devido a estas dimensões muito pequenas, os materiais nanoestruturados policristalinos são estruturalmente caracterizados por uma grande fração volumétrica de contornos de grãos ou interfaces, as quais podem alterar significativamente uma variedade de propriedades físicas e químicas quando comparados aos materiais cristalinos microestruturados. Estas variações nas propriedades resultam do tamanho reduzido, forma dos cristalitos, baixa densidade e/ou número de coordenação nas interfaces entre os grãos (GLEITER, H., 1995).

Os pós nanoparticulados possuem a característica de se aglomerar ou se agregar. Os aglomerados são definidos como um conjunto de nanopartículas mantidas próximas por forças fracas dos tipos van der Waals (Figura 1).

Figura 1 - a) Representação esquemática de aglomerado de nanopartículas esféricas e b) Imagem obtida por MET de aglomerado de nanopartículas de CeO_2 .



a)



b)

Fonte: (DEUS, R. C. *et al.*, 2012)

Como já mencionado, os materiais nanoestruturados apresentam propriedades com comportamento quântico que diferem drasticamente daquelas apresentadas pelo mesmo

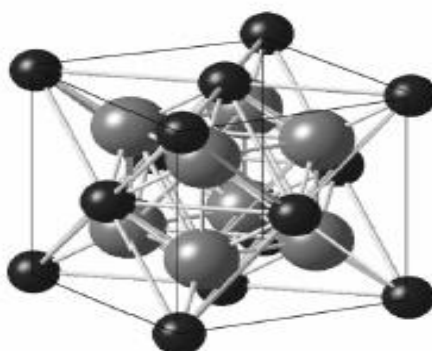
material de mesma composição química em escalas maiores. Abaixo dos 100 nanômetros, a física quântica transforma as propriedades dos elementos e compostos convencionais. Estas propriedades, tais como resistência, elasticidade, condutividade e cor podem mudar e continuar mudando quanto menor for sua dimensão. Entretanto, sua microestrutura, dimensão, distribuição de grãos e morfologia dos contornos, interfaces e arranjos atômicos são fatores que vão determinar as propriedades dos materiais nanoestruturados.

2.2 CÉRIO

Cério é o membro mais abundante da série dos elementos conhecidos como lantanídeos ou terras raras. Ele é caracterizado quimicamente como tendo dois estados de valência: Ce^{4+} denominado cérico e Ce^{3+} denominado ceroso. Suas propriedades químicas proporcionam muitos usos tecnológicos. O íon cérico é um poderoso agente oxidante, mas quando associado com o oxigênio, um agente ligante fortemente coordenado, ele é completamente estabilizado tornando-se óxido de cério, Ce^{4+}O_2 (também chamado céria). Esta é a forma do cério mais utilizada (KILBOURN, B., 1995).

O óxido de cério mais estável é o dióxido de cério, CeO_2 , também chamado céria ou óxido de cério (KILBOURN, B., 1995). A Céria (CeO_2) possui a estrutura fluorita, CaF_2 , grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, com quatro íons cério e oito íons oxigênio por célula unitária, como mostra a Figura 2.

Figura 2 - Estrutura cristalina da rede fluorita cúbica ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) de CeO_2 . Íons Ce e O são mostrados como esferas pretas e cinzas respectivamente.



Fonte: (N. V. Skorodumova, 2001).

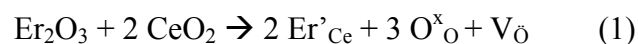
O fenômeno fotoluminescente pode ser potencializado pelo efeito de soluções sólidas e/ ou dopantes, que podem criar, dependendo da energia do seu campo ligante, novos estados

eletrônicos, que podem facilitar a transição de elétrons de um nível mais energético para um menos energético, emitindo energia na forma de fótons, ou seja, um decaimento radioativo. Por outro lado, as soluções sólidas podem diminuir a emissão de fótons, criando estados eletrônicos responsáveis pelo decaimento não-radioativo, provocando o que é conhecido como envenenamento. Um outro importante fator que influencia as propriedades ópticas de muitos sólidos inorgânicos é a sua densidade eletrônica na rede.

Óxidos formadores de rede apresentam basicamente ligações com natureza covalente e podem formar redes tridimensionais com o oxigênio. O fenômeno fotoluminescente pode ser previsto para estes formadores de rede, cuja escolha deve ser baseada em cátions metálicos, os quais formem, preferencialmente, complexos oxianions pelo íon oxigênio em uma coordenação octaédrica ou tetraédrica, com o oxigênio. Baseado neste conceito, para a obtenção de materiais com propriedade fotoluminescente, é necessário o controle da densidade de defeitos na estrutura cristalina. Esta etapa pode ser controlada pela escolha de soluções sólidas que possuam raio iônico próximo ao raio iônico do elemento da matriz (elemento hospedeiro) (ROCHA *et al.*, 2001), o que permite que não ocorra nem expansão nem contração na rede cristalina (KIM, D. J., 1989), resultando em uma energia de associação mínima entre a solução sólida e as vacâncias de oxigênio (INABA, H., 1999)

O raio iônico ideal é um valor próximo a 0,104 nm, para cátions trivalentes em sistemas de óxido de cério (KIM, D. J., 1989).

A dopagem mais comumente empregada é aquela em que íons trivalentes de terras raras são introduzidos substitucionalmente na estrutura cristalina do óxido de cério, gerando vacâncias de oxigênio para preservar a neutralidade elétrica. A escolha do Er também pode ser justificada pela semelhança do raio iônico (0,088 nm) próximo com o elemento matriz, fato que evita a expansão e a contração da rede cristalina. A introdução do óxido de érbio na estrutura cristalina do óxido de cério ocorre de acordo com a seguinte equação 1:



onde, Er'_{Ce} representa a substituição do íon Ce^{4+} por um íon Er^{3+} , $\text{O}^{\text{x}}_{\text{O}}$ representa o íon oxigênio na sua posição normal na rede cristalina, e V_{O} é a vacância de oxigênio duplamente ionizada. Desta forma, a importância de introduzir terra-raras na matriz de CeO_2 é ativar os

emissores luminescentes, permitindo avaliar o papel do modificador nos defeitos estruturais (vacâncias), distorções na rede cristalina e a densidade de estados eletrônicos do sólido.

Em relação às áreas de aplicação tecnológica do Cério, podemos citar: a metalurgia, vidros e cerâmicas, catálise de oxidação de poluentes e materiais luminescentes (KILBOURN, B., 1995).

As duas mais destacadas aplicações industriais e atuais do óxido de cério são como agente catalítico para o tratamento de gases de exaustão de automóveis e como agente inibidor de corrosão para alumínio e aço inoxidável (WANG, A. Q. *et al.*, 2003, HIBINO, T. *et al.*, 2000, PARK, S. *et al.*, 2000, DRESSELHAUS, M. S. *et al.*, 2001).

2.3 MÉTODOS DE SÍNTESE E A SÍNTESE HIDROTÉRMICA

As propriedades distintas e as numerosas aplicações de pós cerâmicos nanométricos tem motivado os investigadores a investigar e explorar métodos de síntese, tanto físicos como químicos, para preparar esses compostos. Os métodos químicos em fase líquida tem recebido especial atenção porque são promissores como rota de síntese para obter melhores materiais nanoestruturados. O interesse crescente por esses métodos de processamento químico para obter partículas cerâmicas em nanoescala já vem sendo manifestado na literatura por trabalhos e revisões sobre o tema, como exemplo temos os trabalhos de (LEITE, E.R., 2003, IJIMA, S., 1991).

Diferentes métodos para produção de pós nanocristalinos tem sido aplicados, tais como co-precipitação, sol-gel, spray-pirólise, “laser ablation” método de precursores poliméricos (método Pechini), rotas hidrotermais, entre outros. Neste sentido, as nanoestruturas obtidas por sínteses na fase de vapor tem despertado grande interesse por exigir condições reacionais e, por sua vez, as sínteses em fase sólida comumente não asseguram a totalidade de reação do sistema, o que pode resultar em impurezas nos produtos ou baixa cristalinidade. Uma maneira encontrada para superar estas dificuldades, tem sido o emprego de rotas sintéticas que ocorra em solução, usufruindo neste caso de condições de síntese amenas com excelente controle estequiométrico e de pureza dos produtos obtidos. A síntese hidrotérmica produz pós com alta pureza, alta cristalinidade, tamanho médios de partículas de 3 nanômetros até micrometros, estreita distribuição de partículas e bom controle estequiométrico, a baixas temperaturas. É uma técnica rápida e pode ter alto rendimento de produto. Tamanho de partícula e morfologia podem ser controlados alterando-se as variáveis do processo (ALIVISATOS, A.P., 1996, BRAUN, P.V. *et al.*, 1996).

Comparada a outros métodos, a síntese hidrotérmica é reconhecida como ideal para a precipitação de pós-cerâmicos com pequeno tamanho de partícula, morfologia uniforme e alta cristalinidade em um único passo experimental, utilizando baixas temperaturas e pressões. O processamento hidrotérmico envolve o tratamento de soluções homogêneas ou (hidro) suspensões de óxidos a temperaturas entre 60 e 500 °C. É necessária alta pressão para manter uma fase em solução (fase líquida com sais dissolvidos) em temperaturas elevadas. Esta fase em solução, a qual deve ser mantida durante a síntese, funciona como meio para o transporte de massa, promovendo uma rápida cinética de transformação de fase. Desta forma, esta técnica é bastante indicada para a preparação de partículas bem cristalinas. Neste processo, a energia livre necessária para estabilizar várias fases em equilíbrio, sob condições atmosféricas, é reduzida. Isto permite que estas fases possam ser formadas pelo efeito da temperatura e pressão. Apesar de todos estes benefícios, as principais desvantagens das Sínteses Hidrotérmicas Convencionais (SHC) recaem sobre: (a) longos tempos de processamento (normalmente de 12 h a 24 h), decorrentes da lenta velocidade de reação e (b) presença de intensos gradientes térmicos por toda solução, como uma consequência da flutuação de temperatura (HU, X *et al.*, 2008). Uma variável da técnica de síntese hidrotérmica é a síntese hidrotérmica assistida por microondas.

Em ciência dos materiais, somente após 1950 que as microondas passaram a ser empregadas na sinterização e no tratamento térmico de óxidos cerâmicos (GUPTA, M. *et al.*, 2007). Com o avanço das pesquisas neste segmento, foi notado que este tipo de radiação 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 (KAPPE, C.O. *et al.*, 2005), (GUPTA, M. *et al.*, 2007, OGHBAEI, M. *et al.*, 2010).

O termo síntese hidrotérmica-microondas foi proposto por Komarneni e colaboradores em 1992 e recentemente tem sido utilizado para síntese rápida de numerosas cerâmicas e pós-metálicos (FASOL, G., 1998, TENNE, R. *et al.*, 1992). Ela oferece algumas vantagens distintas sobre a síntese hidrotérmica convencional (MA, R. Z. *et al.*, 2002):

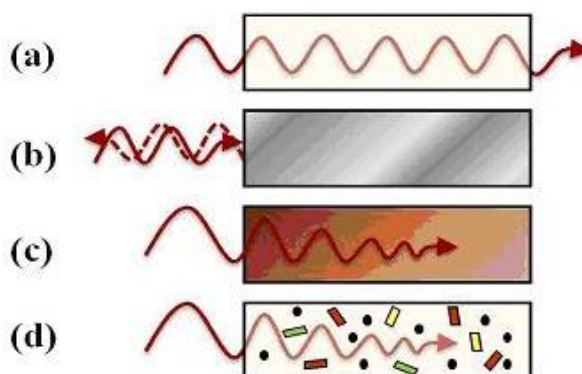
- (a) rápido aquecimento até a temperatura de cristalização, devido ao aquecimento volumétrico, resultando em nucleação homogênea;
- (b) rápida saturação pela dissolução de géis precipitados;
- (c) menor tempo de cristalização comparado ao aquecimento em autoclave convencional;

(d) Processo eficiente e econômico.

Quanto a forma de propagação das microondas, analisando especificamente o caso de sólidos, a literatura salienta que existe apenas três diferentes maneiras de ocorrer a interação das microondas com a matéria: reflexão, transmissão e absorção (KAPPE, C.O. *et al.*, 2008, RAHAMAN, M.N., 2008, MENEZES, R.R. *et al.*, 2007).

A reflexão de MO é um fenômeno tipicamente visualizado em metais, especialmente aqueles com alta condutividade elétrica. Embora não exista um processo de acoplamento, estas ondas eletromagnéticas podem ocasionar a indução de cargas elétricas na superfície destes sólidos (KAPPE, C.O. *et al.*, 2008, RAHAMAN, M.N., 2008, MENEZES, R.R. *et al.*, 2007).

Figura 3 - Representação esquemática da interação das MO com diferentes tipos de materiais: (a) metal, (b) isolante, (c) absorvedor e (d) misto (matriz isolante contendo fases absorvedoras)



Fonte: (Adaptado de LOUPY, A, 1998).

Os elementos chamados de transparentes ou isolantes à ação de MO são aqueles que permitem a livre passagem desta radiação sem causar perdas significativas em sua energia. Nesta categoria destacam-se como exemplos: o Teflon®, os vidros e a alumina (Al_2O_3), materiais capazes de suportar temperaturas elevadas, além disso, são transparentes à influência de microondas. Esta característica faz destes materiais excelentes candidatos para serem utilizados na fabricação de reatores de SHM (KAPPE, C.O. *et al.*, 2008, RAHAMAN, M.N., 2008, MENEZES, R.R. *et al.*, 2007, LOUPY, A., 1998, KAPPE, C.O. *et al.*, 2005, REMY, A. *et al.*, 2002).

Sabe se, portanto que para atingir o grande potencial das nanoestruturas para aplicações ópticas é necessário conhecer tanto a síntese destes materiais como o controle da estabilidade das fases durante o seu processamento. Mais que isso, o entendimento de como

as nanoestruturas são formadas e qual a sua relação com as propriedades ópticas serão de extrema importância para otimizar as propriedades. A possível utilização de nanoestruturas em dispositivos comerciais esta ligada à eficiência de sua obtenção e, portanto, entender o papel que os diferentes precursores, surfactantes, temperatura e tempo reacional desempenham sobre as propriedades permitirá obter-se nanoestruturas de forma e tamanho controlado. A reprodutibilidade das propriedades dessas nanoestruturas está diretamente ligada à homogeneidade química, a composição de fases e a sua microestrutura. Portanto, existem vários desafios a serem vencidos, tanto na síntese como no processamento das nanoestruturas visando à otimização das propriedades ópticas e sua reprodutibilidade.

2.4 MECANISMOS DE CRESCIMENTO

As propriedades físicas e químicas de qualquer material estão vinculadas à sua composição, estrutura, forma e tamanho de suas partículas (LUO, Z. *et al.*, 2007).

Obviamente, para poder assegurar a formação de partículas monodispersas e com formas bem definidas, é necessário que as etapas de nucleação e crescimento ocorram separadamente. Contudo, na maioria das vezes, isto não é uma tarefa muito simples devido à natureza do composto ou por causa das condições experimentais peculiares de cada rota de síntese (BUSCHOW, 2006, PARK, B.K. *et al.*, 2007).

Na prática, a etapa de nucleação começa quando a solução precursora torna-se supersaturada. A supersaturação leva o sistema químico a um mínimo de energia livre em sua configuração. Deste modo, o estado de equilíbrio termodinâmico é estabelecido mediante a coalescência das espécies existentes no meio reacional, dando origem aos núcleos. Em seguida, as moléculas ou íons presentes no soluto passam a migrar em direção à superfície destes núcleos, iniciando a etapa de crescimento (EASTOE, J. *et al.*, 2006).

Teoricamente, se houver dentro do ambiente reacional um processo competitivo entre nucleação e crescimento, definitivamente poderá ocorrer uma coalescência ou agregação de partículas de maneira aleatória e descontrolada. Consequentemente, isto refletirá na forma e distribuição do tamanho das partículas do sistema (PARK, B.K. *et al.*, 2007).

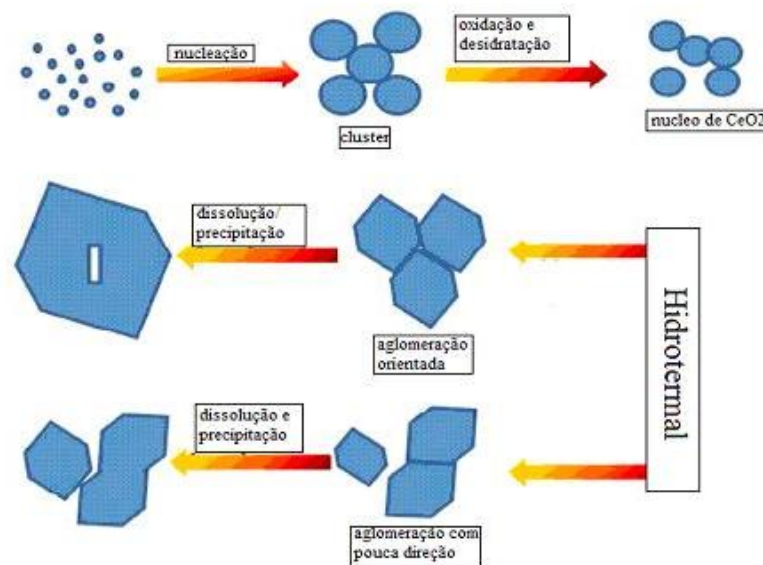
Alguns estudos (BUSCHOW, 2006, WADHWA, A.S. *et al.*, 2008, TARTAJ, P. *et al.*, 2003) apontam que durante as reações químicas podem acontecer dois tipos de nucleação: heterogênea e homogênea. A nucleação homogênea acontece em uma única e veloz etapa, quando a concentração das espécies alcança a supersaturação crítica. O crescimento uniforme dos núcleos ocorre devido à difusão do soluto para a superfície destes. Este mecanismo cessa

somente quando os núcleos atingem um tamanho crítico final (BUSCHOW, 2006, TARTAJ, P. *et al.*, 2003).

No segundo caso, a nucleação heterogênea ocorre por meio de sementes ou agentes nucleantes (por exemplo, impurezas ou partículas insolúveis) que servirão de núcleos estáveis para o crescimento preferencial das partículas desejadas (WADHWA, A.S. *et al.*, 2008, TARTAJ, P. *et al.*, 2003, SCHMELZER, J.W.P., 2005).

Mesmo que estas teorias estejam bem estabelecidas na comunidade científica, ainda há vários estudos sendo realizados por diversos pesquisadores para poder comprovar as hipóteses ou suposições que persistem quanto ao comportamento da dinâmica de nucleação e crescimento de partículas.

Figura 4-Diagrama esquemático que mostra a formação de nanocristais CeO_2 .



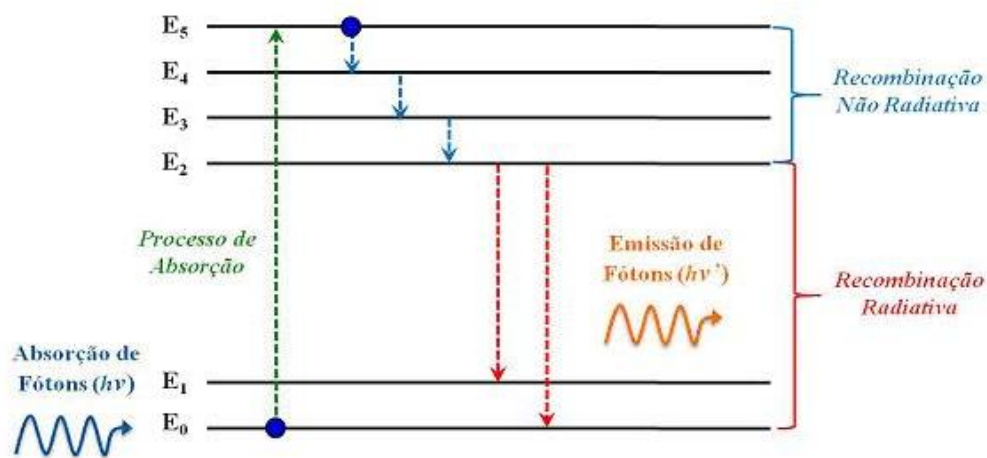
Fonte : (Adaptado de Ming Lin, 2012).

2.5 FOTOLUMINESCÊNCIA

Sendo um dos tipos de luminescência mais conhecidos, a fotoluminescência (FL) é frequentemente verificada em materiais com características semicondutoras. De modo geral, após a excitação mediante a absorção de fótons, os elétrons provenientes da banda de valência não permanecem por muito tempo nos estados de menor energia situados na banda de condução. Durante a etapa de decaimento, os processos de recombinação de elétrons podem

ser de duas maneiras: não radiativa e radiativa. A recombinação não radiativa ocorre quando o intervalo entre os níveis de maior energia é pequeno, dissipando então parte da energia eletrônica em térmica para a rede cristalina via excitação de fônons. Para tanto, geralmente quando há um grande afastamento dos estados energéticos como em transições do tipo banda-banda, as recombinações radiativas podem predominar por meio da liberação parcial da energia eletrônica sob a forma de fótons (HAWKES, P.W. *et al.*, 2007). A Figura 5 ilustra os processos competitivos de recombinação eletrônica.

Figura 5 - Modelos esquemáticos das recombinações envolvidas nas emissões de FL.



Fonte: (LUMB, M.D, 2012).

Nos últimos anos, analisando as teorias e as suposições que giram em torno do comportamento dos espectros de FL do CeO_2 , é possível concluir que existem ainda limitações e/ou contradições. Esta propriedade óptica é influenciada tanto pelo tipo como pelas condições experimentais dos métodos de síntese, dificultando de certa maneira, a formulação de uma teoria ou de um modelo mais globalizado. Podemos destacar como exemplo, alguns trabalhos relevantes previamente publicados.

(Palard, M. *et al.*, 2010) sintetizaram e caracterizaram um conjunto de nanopartículas de CeO_2 puro e dopado com Y e Gd pelo método hidrotermal (M. Hirano *et al.*, 1996), investigando o efeito do pH e dos mineralizadores, neste sistema. Os resultados apontaram uma sensível dependência da FL com os defeitos estruturais e com os aspectos morfológicos.

3. METODOLOGIA

3.1 REAGENTES UTILIZADOS

As empresas fornecedoras e os respectivos níveis de pureza de cada precursor estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Reagentes utilizados para a síntese das nanopartículas de $Ce_{1-3/4x}Er_xO_2$.

Reagentes	Grau de pureza (%)	Fornecedor	Fórmula
Nitrato de cério de amônio	99,0	Sigma	$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$
Óxido de érbio	99,0	Aldrich	Er_2O_3
Hidróxido de potássio	99,5	Synth	KOH
Hidróxido de sódio	97,0	Synth	NaOH
Hidróxido de amônio	27,0	Synth	NH_4OH
Ácido nítrico	64,0-66,0	Synth	HNO_3

Fonte: (Autoria Própria).

A utilização de cada reagente será melhor explicada na seção Procedimento Experimental.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nanopartículas de $Ce_{1-3/4x}Er_xO_2$ foram sintetizados usando o método de síntese hidrotérmica assistida por microondas com valores de $x = 0$; 1,6; 5,0; e 10 % mol. O procedimento experimental para preparação do CeO_2 puro e dopados com Er baseia-se na dissolução do amônio nitrato de cério (99% de pureza - Sigma) em meio aquoso, seguido de aquecimento à temperatura de 50°C, sob agitação constante. Separadamente, o óxido de érbio (Er_2O_3) (99% de pureza – Aldrich) foi dissolvido em meio de ácido nítrico e adicionado a solução de Céria. A mistura resultante foi aquecida à temperatura de 70°C sob agitação constante e seu pH ajustado por intermédio da adição de bases químicas como o NH_4OH (64,0-66,0% de pureza – Synth), solução aquosa 1 molar de KOH (99,5% de pureza – Synth) e solução aquosa de 1 molar de NaOH (97,0% de pureza – Synth) até atingir um valor aproximado a 10. Para a preparação da solução de óxido cério puro, isto é, sem solução sólida, o procedimento experimental foi o mesmo já descrito acima, porém sem a adição da solução proveniente do óxido de érbio.

A solução resultante foi transferida para uma autoclave de teflon (Figura 6(a)) que foi lacrado e inserido em um forno de síntese hidrotêmica assistida por microondas doméstico (Panasonic modelo NN-ST357WRP - 2,45 GHz, 800 W) que foi desenvolvido a partir da modificação de um forno de microondas (Figura 7). Para garantir um melhor controle e desempenho deste sistema durante as sínteses, o forno de microondas teve o seu painel eletrônico de programação totalmente desativado e o funcionamento do magnetron sendo diretamente operado por um controlador externo de temperatura. Também é importante ressaltar que os componentes metálicos deste equipamento (parafusos, tampa de aço inox etc.) foram devidamente aterradas, com a finalidade de evitar a formação de arcos voltaicos que possam resultar em danos ao equipamento. Quanto à célula de hidrotermalização (Figura 6(b)), a mesma é constituída por três partes principais, tais como: válvula de segurança, manômetro e célula reacional. A válvula de segurança, como o próprio nome diz, é responsável por manter a segurança tanto do operador como do equipamento. O manômetro, construído com aço inoxidável, tem a finalidade de fornecer o valor da pressão interna dentro da célula de hidrotermalização.

Neste caso, a célula reacional foi construída quase que completamente com Teflon devido este polímero praticamente não reagir com outras substâncias químicas devido à proteção exercida pelos seus átomos de flúor (KEYSON, D. *et al.*, 2006). Além disto, este material possui a capacidade de suportar temperaturas de aproximadamente 300 °C. Este polímero além de ser um excelente isolante elétrico, também possui uma baixa perda dielétrica ($\approx 3,0 \times 10^{-4}$) (KEYSON, D. *et al.*, 2006). Desta forma, o Teflon é um material transparente a ação de microondas. Outra característica importante da célula de hidrotermalização é que a pressão interna do sistema depende das condições de temperatura de processamento e da pressão de vapor dos reagentes envolvidos na reação química. Portanto, este equipamento não permite qualquer tipo de controle sobre a pressão interna, mas apenas sobre as variáveis físicas de temperatura, tempo de processamento e taxa de aquecimento. No interior do sistema, as microondas são emitidas pelo magnetron e espalhadas por todas as direções no interior do equipamento. A radiação ao passar através da célula reacional de Teflon inicia um processo de vibração dos dipolos permanentes que estão presentes na solução química. Devido a este mecanismo, ocorre um aquecimento desta solução que conseqüentemente acaba favorecendo o acoplamento entre os reagentes para a formação dos compostos finais.

A síntese hidrotérmica assistida por microondas foi realizada a 100°C por 8 minutos, tempo de processamento considerado ótimo e que será explicado posteriormente. A taxa de aquecimento deste sistema foi fixada em 10°C/min e a pressão na autoclave apresentou um valor médio de 1,2 atm durante o processo (lembrando que neste método a pressão não pode ser controlada) . Após a síntese HM, a autoclave foi naturalmente resfriada à temperatura ambiente. A suspensão resultante foi lavada diversas vezes com água deionizada para neutralizar o pH da solução até aproximadamente 7 com o auxílio de uma centrífuga. Finalmente os precipitados de coloração amarelada foram coletados e secos a 100°C por 48 horas em estufa.

Figura 6 - Fotos do SHM e seus principais componentes (a) copo de teflon, (b) reator.



Copo de Teflon

(a)

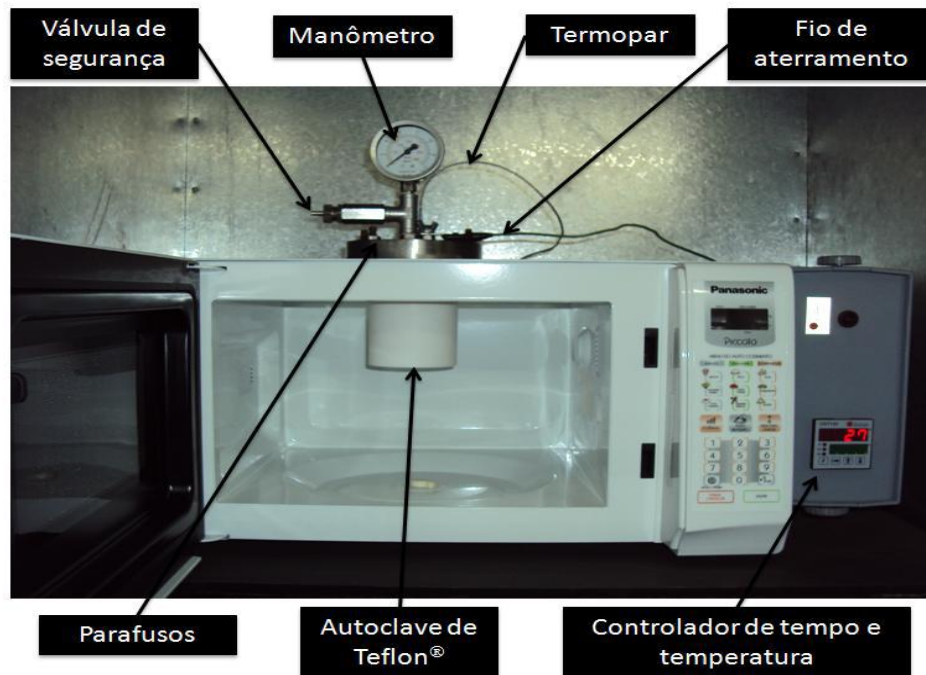


Reator Hidrotérmico

(b)

Fonte: (Autoria Própria).

Figura 7 - Forno de microondas doméstico: Sistema adaptado para sínteses de materiais cerâmicos.



Fonte: (Autoria Própria).

4. ANÁLISES

4.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1.1-Medidas de Difração de Raios-x

A estrutura cristalográfica dos pós foi determinada em um difratômetro da marca Rigaku modelo Dmax/2500PC (Japan). O equipamento foi operado sob as condições de 40kV e 150 mA. A radiação utilizada para as medidas foi a cobre- $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) e a taxa de varredura empregada foi de $0,02^\circ/\text{s}$ para um intervalo em 2θ de 10 a 90° . Para o cálculo dos parâmetros de rede, volume de uma célula unitária e posições atômicas do $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{Er}_x\text{O}_2$, foi utilizado o programa UNITCELL-97 (YOLDJIAN, G., 1985) e também o refinamento estrutural por método Rietveld no programa GSAS. A rotina de Rietveld foi realizada na faixa de 2θ de 20° a 110° , usando um passo angular de $0,02^\circ/\text{s}$.

4.1.2- Refinamento de Rietveld

A análise de refinamento de Rietveld é uma ferramenta voltada para a interpretação dos padrões de difração de nêutrons ou de raios X. A ideia fundamental deste método é encontrar o melhor ajuste possível de um difratograma experimental em relação a um padrão difratométrico. Isto permite extrair informações relacionadas à estrutura cristalina de um sólido (determinação de fases cristalográficas, dimensões da célula unitária, posições atômicas, tamanho de cristalito, microdeformações de rede, orientação preferencial) sem levar em consideração os efeitos provenientes de anomalias instrumentais ou de radiação de fundo (YONG, R.A., 1993, BISH, D.L. *et al.*, 1988).

No método de Rietveld, o critério para o refinamento dos parâmetros é definido por meio de uma função de minimização de resíduo (S) baseado no princípio dos mínimos quadrados, ou seja (YONG, R.A., 1993):

$$S = \sum_{i=1}^N w_i (y_i - y_{ic})^2 \quad (2)$$

onde N é o número de pontos medidos no difratograma, w_i é o peso atribuído a cada intensidade ($w_i = 1/y_i$), y_i e y_{ic} são as intensidades observadas e calculadas no i -ésimo ponto, respectivamente. Para verificar a qualidade do ajuste, devem-se examinar alguns indicadores

de confiabilidade rotineiramente executados no método de Rietveld, sendo que os mais comuns são: R_{wp} , R_{exp} e χ^2 . O índice ponderado do refinamento em função dos pontos do perfil (R_{wp}) é descrito por (JANSEN, E. et al., 1994):

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2}{\sum_i w_i (y_i)^2}} \quad (3)$$

O valor estatisticamente esperado para o R_{wp} (R_{exp}) é estimado pela seguinte equação (JANSEN, E. et al., 1994):

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N - P)}{\sum_i w_i (y_i)^2}} \quad (4)$$

onde P é o número de parâmetros refinados. O fator de convergência ou precisão do ajuste (χ^2) é determinado por (YONG, R.A., 1993):

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (5)$$

Um valor de χ^2 igual 1 na equação 5, indica que o R_{wp} atingiu o máximo dos valores estatisticamente esperados (R_{exp}) para todos os parâmetros refinados.

Para as amostras de CeO_2 com diferentes concentrações de Er, os refinamentos foram executados por meio do programa *General Structure Analysis System* (GSAS) (LARSON, A.C. et al., 1994) com interface gráfica EXPGUI (TOBY, B.H., 2001).

Os perfis e a assimetria dos picos foram ajustados por intermédio da função pseudo-Voigt modificada de THOMPSON-COX-HASTINGS (LARSON, A.C. et al., 1994) e pelo modelo de (FINGER et al, 1996).

Os padrões difratométricos usados nos refinamentos foram retirados do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) (“*Lab Sphere*”).

4.1.3-Medidas de Espectroscopia 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. Nesta pesquisa, as medidas de espectroscopia de espalhamento Raman com transformada de Fourier (FT-Raman) foram realizadas em temperatura ambiente com o auxílio de um espectrômetro modelo RFS100 (Bruker, Alemanha) equipado com um *laser* de Nd-YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$)

operado em 100 mW. Para a região compreendida de 50 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} , foram feitas 32 varreduras com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

4.1.4- Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

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 (SALA, O., 1996).

Neste trabalho, a espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada empregando um espectrômetro modelo Equinox 55 (Bruker, Alemanha) em modo de refletância difusa. Os espectros foram medidos com 32 varreduras na região entre 385 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} , usando uma resolução de 4 cm^{-1} . Todas estas medidas foram feitas em temperatura ambiente.

Quanto ao preparo das amostras, inicialmente misturou-se uma alíquota de 200 mg de cada pó de CeO_2 com 1,5 mg de brometo de potássio (substância opticamente transparente à λ situados na região de infravermelho). Posteriormente, foi necessário o uso de um pistilo e de um almofariz para desaglomerar e homogeneizar o tamanho das partículas desta *pequena* quantidade de material.

4.1.5-Espectroscopia Óptica nas Regiões do Ultravioleta Visível (UV-VIS)

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 $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{Er}_x\text{O}_2$ foram feitas em temperatura ambiente com o auxílio de um espectrômetro modelo Cary 5G (Varian, Estados Unidos), programado em modo de refletância difusa. Utilizaram-se λ situados na faixa de 200 nm a 800 nm para obter os espectros. A calibração do equipamento foi ajustada com o uso das esferas integradoras desenvolvidas pela empresa Labsphere. Segundo o fabricante, o padrão branco (SRS-99-010) tem aproximadamente 99 % de refletância, enquanto o preto (SRS-02-010)

apresenta apenas 0,2 %. Com a intenção de evitar qualquer suspeita quanto ao comportamento das curvas de UV-Vis, cada amostra passou por três medições no espectrômetro.

4.1.6-Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nos materiais sólidos, além da composição química, a estrutura cristalina e a morfologia são dois fatores de grande relevância que podem influenciar significativamente no comportamento das propriedades físicas 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 obtida dos pós de $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{Er}_x\text{O}_2$ foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura por canhão de emissão de campo de alta resolução (FEG-SEM). As medidas de FEG-SEM foram realizadas por meio de um equipamento da marca Carl Zeiss (Alemanha), modelo Supra 35-VP operado com feixe de elétrons incidentes de 6 kV.

4.1.7- Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)

As medidas de FL foram realizadas em temperatura ambiente usando um monocromador Monospec 27 (Thermal Jarrel Ash, Estados Unidos) acoplado a uma fotomultiplicadora modelo R446 (Hamamatsu Photonics, Japão). Um *laser* de criptônio (Coherent Innova 90 K, USA) ($\lambda = 350 \text{ nm}$) foi empregado como fonte de excitação, mantendo a sua máxima potência de saída em 200 mW. Teoricamente, quanto maior a quantidade de matéria exposta ao λ incidente, mais fótons serão emitidos pelo material, resultando em um ganho significativo na intensidade das emissões FL. Portanto, para assegurar um comportamento mais coerente com a natureza do material, os espectros de FL de todas as amostras foram normalizados em termos de massa ($\approx 25 \text{ mg}$). Neste caso, esta quantidade em massa de pó foi colocada sobre os porta-amostras, antes destes serem posicionados em direção ao feixe de *laser*.

4.1.8- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

É uma técnica que possui grande poder de resolução, atingindo a faixa atômica, além de oferecer vantagens importantes como: (a) possibilidade de observar o que existe no volume dos materiais, pois, os elétrons que formam a imagem atravessam toda a amostra; (b)

facilidade de identificação dos detalhes da microestrutura através da técnica de difração de raios X.

A parte mais importante do equipamento é chamada de coluna, onde o feixe de elétrons é gerado e dirigido para atravessar a amostra. Depois, a imagem é ampliada e observada na tela, permitindo também o registro em câmera fotográfica. Várias lentes associadas permitem o controle da passagem de elétrons pela coluna, cujo vácuo deve atingir 10^{-5} mbar nas posições mais críticas (canhão e amostra). Nos microscópios mais modernos o vácuo é controlado por um sistema pneumático de válvulas. O equipamento ainda possui: (a) um sistema de geração de alta tensão, que atinge a ordem de 100 a 200 kV nos microscópios tradicionais e acima de 1 MV nos chamados microscópios de alta voltagem; (b) sistemas de alimentação e de controle da corrente nas diversas lentes eletromagnéticas; (c) bobinas de alinhamento. Existe também o mecanismo de contraste (espessura de massa; difração e fase), que gera diferenças nas imagens observadas na tela.

O poder de resolução é da ordem de 0,2 nm e permite a observação de detalhes da estrutura cristalina dos materiais. A preparação das amostras dos filmes para análise da secção transversal por MET (Philips CM-20), foi feita cortando-se dois pedaços menores do que ~ 3 mm de largura por ~2 cm de comprimento, as quais foram coladas pelas faces do filme através da resina epóxi (EPFL - Departamento de Ciência dos Materiais - Lausanne). Durante o tratamento de cura da resina, deve ser aplicada uma pressão para assegurar um volume mínimo de resina entre os filmes. Deste sanduíche, foram cortados 3 ou 4 amostras com, aproximadamente, 200 μ m de espessura. Cada amostra foi então afinada por polimento mecânico até atingir a espessura aproximada de 30 μ m, quando então foi colada num suporte de cobre com furo de 2×1 mm². Estas amostras foram afinadas por feixe iônico (Ion Beam Milling - Bal- Tec Modelo RES 010) em ambos os lados com um ângulo de incidência de ~ 10° e tensão/corrente nos canhões de 3,5 kV e 1,5 mA.

4.2 TOXICIDADE DOS REAGENTES

Todos os óxidos metálicos são inodoros, higroscópicos e pulverulentos e/ou granulados e são classificados como nocivos por inalação, ingestão ou absorção cutânea, sendo irritantes para olhos, pele, mucosas, e vias respiratórias.

O $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, como todos os metais de terras raras, é de baixa a moderada toxicidade. O cério é um forte agente redutor e inflama-se espontaneamente no ar a 65-80 °

C. Vapores de cério são muito tóxicos. Reage com água para produzir gás hidrogênio. A exposição ao cério apresentara coceiras, sensibilidade ao calor e lesões na pele.

O Er_2O_3 , como todas as terras raras, é de baixa a moderada toxicidade e não tem nenhum papel biológico conhecido.

O KOH, se for ingerido, pode causar danos permanentes, inclusive a morte.

O HNO_3 , provoca queimaduras graves em contato com a pele. Necessário uso de máscara em caso de formação de vapores/aerossóis, óculos de segurança, luvas e roupa protetora contra ácidos, em alguns casos.

4.2.1 Manuseio dos Reagentes

Os procedimentos de manipulação de óxidos metálicos incluem estocagem à temperatura ambiente, em depósito fechado, e com boa ventilação. Para peneirar, diluir, ou pesar os óxidos, deve ser usado os EPIs adequados; os Equipamentos de Proteção Individual necessários para o manuseio, dos pós são: luvas, botas, avental de PVC; óculos de segurança; e máscara do tipo Niosh, contra pós e gases, com filtro de pó misto. Evitar a formação de poeira, e abrir o frasco e manusear com cuidado. Em caso de contato com os olhos, lavar abundantemente com água e procurar auxílio médico.

4.2.2 Descarte e Tratamento de Resíduos

Os óxidos metálicos são poluentes e prejudiciais ao meio ambiente, (água, solo e ar), por serem muito tóxicos para fauna e flora. Todos os resíduos de óxidos metálicos e materiais contaminados devem ser descartados em local específico apropriado para lixo perigoso, e devem ser destruídos, em incineradores químicos adequados, sob altas temperaturas. Deve-se evitar que os resíduos escoem para cursos de água e os efluentes industriais e esgotos devem ser tratados antes de serem despejados nos rios. Muitas vezes é necessário precipitar cátions e ânions tóxicos, para facilitar o descarte. Os cátions e ânions podem ser divididos em íons de alta periculosidade (Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , W^{6+} , V^{5+}) e baixa periculosidade (Sn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Nb^{5+} , Cu^{2+} , e O^{2-}). Muitos metais são precipitados como óxidos, sulfitos ou hidróxidos, geralmente em pH 7-10, pois muitos não precipitam em solução 1N de NaOH (pH = 14), (Sn^{2+} , Ta^{5+} , V^{5+} , Nb^{5+} , W^{6+} , Zn^{2+}), ou seja se dissolvem em excesso de base (KEYSON, D. *et al.*, 2006, YOLDJIAN, G., 1985).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

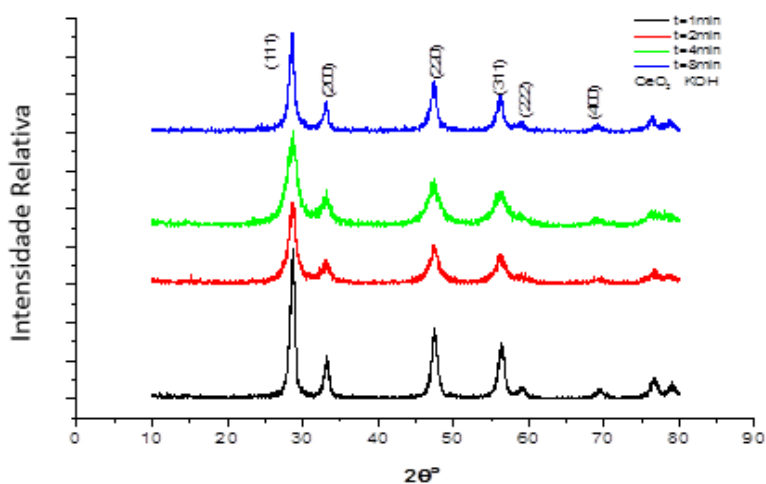
5.1 ANÁLISES PARA O CeO_2 PURO E DIFERENTES BASES

Inicialmente este capítulo vem apresentar resultados obtidos por meio das técnicas de difração de raios-X (DRX), Refinamento de Rietveld, Espectroscopia Raman (FT-Raman), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-SEM) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das nanopartículas de CeO_2 puro, otimizando o melhor entre os três agentes mineralizadores KOH, NaOH e NH_4OH e tempos de processamento, para posterior dopagem com o terra-rara Er.

5.1.1 Análises da Difração de Raios-X e Refinamento de Rietveld

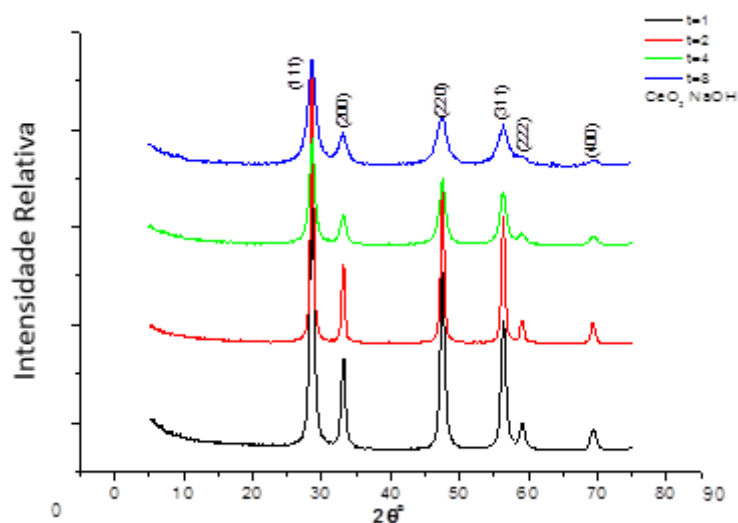
Analisando as variações estruturais e formação de fases do CeO_2 puras em função do tempo de processamento para os diferentes mineralizadores (KOH, NaOH e NH_4OH), observa-se a mesma estrutura cristalina para todas as condições de síntese utilizadas. Os padrões de DRX dos pós das nanopartículas de céria pura comparados com dados da literatura indicam que a amostra sintetizada neste trabalho, de fato, corresponde a uma estrutura atômica composta unicamente pela fase CeO_2 , sem ter ocorrido a formação de fases secundárias (DEUS, R. C. *et al.*, 2012). Nenhum pico de qualquer outra fase é detectada.

Figura 8 (a) - Padrões do DRX de CeO_2 puro preparados com KOH para os tempos 1, 2, 4 e 8 min.



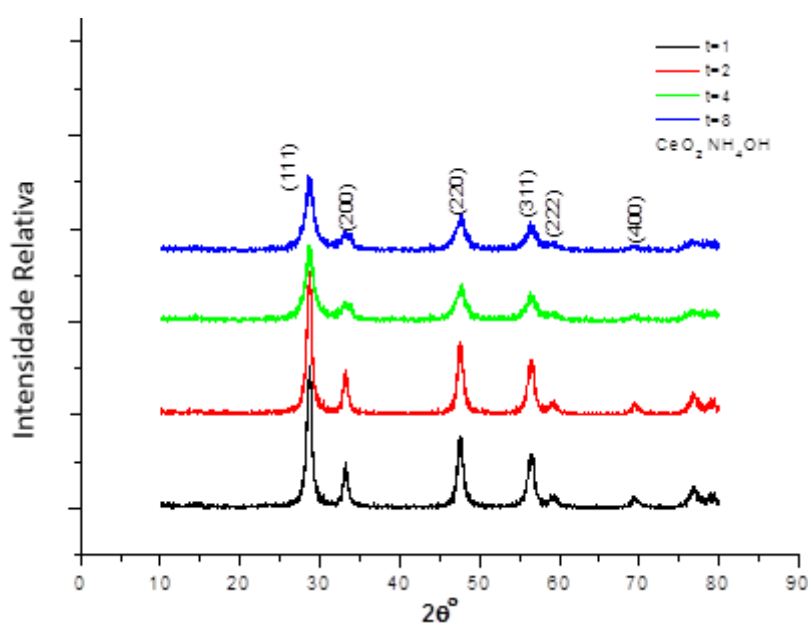
(a)

Figura 8 (b) - Padrões do DRX de CeO_2 puro preparado com NaOH para os tempos 1, 2, 4 e 8 min.



(b)

Figura 8 (c) - Padrões do DRX de CeO_2 puro preparados com NH_4OH para os tempos 1, 2, 4 e 8 min.



(c)

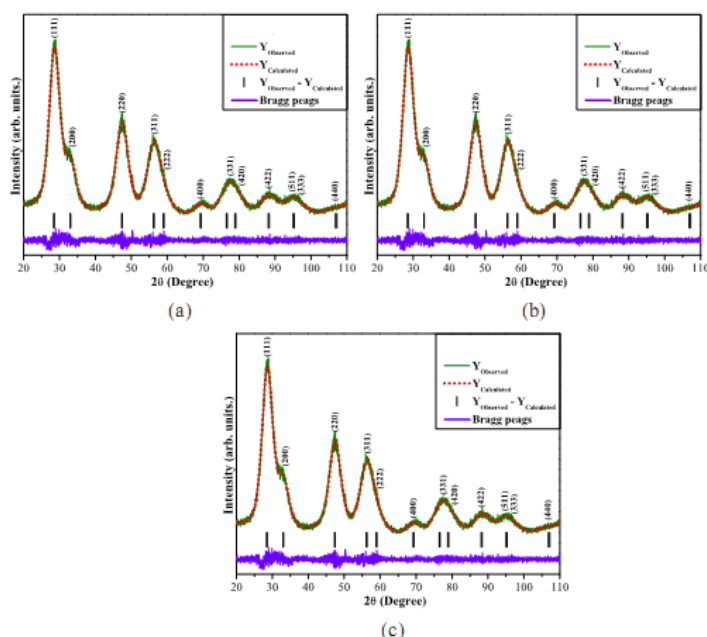
Fonte: (DEUS, R.C. *et al*, 2012).

A técnica de refinamento Rietveld foi utilizada para investigar a estrutura cristalina das partículas de CeO_2 . Os dados foram coletados a partir de nanopartículas de CeO_2 de KOH, NaOH e NH_4OH obtidas a 100°C durante 8 minutos no HAM. De acordo com (DEUS, R.C. *et al*, 2012), este tempo de processamento permitiu a quantificação da formação das fases cristalinas e a observação de todos os planos do intervalo

dos Picos de Bragg, sendo escolhido como tempo ótimo de processamento. Todos os agentes mineralizadores indicaram boa qualidade do refinamento devido a sua pequena diferença entre as linhas teóricas e experimentais.

As posições atômicas obtidas por análises de Rietveld pertencem ao arquivo JCPDS para CeO_2 (JCPDS 34-394) com grupo espacial: $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Os picos de difração foram indexados à estrutura cúbica tipo fluorita, sendo calculado de acordo com a referência (DEUS, R. C. *et al.*, 2012).. Nenhum pico de qualquer outra fase é detectada. Os tamanhos de cristalitos médio calculado é cerca de 3,1; 5,8 e 9,1 nm para KOH; NaOH e NH_4OH , respectivamente (DEUS, R. C. *et al.*, 2012).. Os resultados obtidos confirmam que as partículas de CeO_2 cristalizam-se na fase cúbica sem alterações durante o refinamento. A partir dos baixos valores do índice de refinamento S ($S = \text{RWP} / \text{R}_{\text{exp}} = 1,2\%$), pode-se assumir que o refinamento das partículas obtidas de CeO_2 a 100°C durante 8 minutos foi realizada com sucesso e de acordo com os parâmetros investigados na literatura (DEUS, R. C. *et al.*, 2012).

Figura 9 - Gráfico de Rietveld mostrando os difratogramas (a)KOH, (b) NaOH e (c) NH_4OH .



Fonte: (DEUS, R. C. *et al.*, 2012).

Os parâmetros de rede, o volume da célula unitária e as posições atômicas para todas as nanopartículas foram obtidos pelo refinamento de Rietveld (YOLDJIAN, G., 1985) e calculados através do software GSAS (LARSON, A.C. *et al.*, 1994).

Os resultados obtidos com o refinamento de Rietveld para o CeO_2 puro e dopado encontram-se nas tabelas 4 e 5, na seção “Análises para o $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{ErO}_2$ ($x = 0, 1.6, 5$ e 10%) e base KOH”, sendo avaliados qualitativamente e quantitativamente.

Tabela 2 - Tamanho médio de cristalito de CeO_2 puro para os diferentes mineralizadores no $t=8$ min (D_{DRX}).

Amostras	Tamanho de cristalito (nm)
CeO_2 KOH	3,15
CeO_2 NaOH	5,80
CeO_2 NH_4OH	9,10

Fonte: (DEUS, R. C. *et al.*, 2012).

O tamanho das partículas desse material obtidas pelo HAM podem ser comparadas as obtidas pelo método de combustão, com tamanho de 25 nm. O método de combustão induzida por microondas encontrou tamanhos de partículas variando de 20 a 50 nm (DEUS, R. C. *et al.*, 2012).. Tamanhos de partícula da ordem de 5,6 nm a 7,2 nm foram obtidos por meio de rota hidrotérmica quando calcinadas a 450 °C e 650 °C, respectivamente, partindo de um tempo e temperatura de síntese de 24h e 220 °C (parâmetros bem superiores ao do presente trabalho). Nanopartículas de CeO_2 partindo do método de microemulsões de água em óleo fazendo uso de temperaturas variadas de síntese e tempo de reação de 24h conduziram a partículas com 5,2 nm de tamanho (DEUS, R. C. *et al.*, 2012).

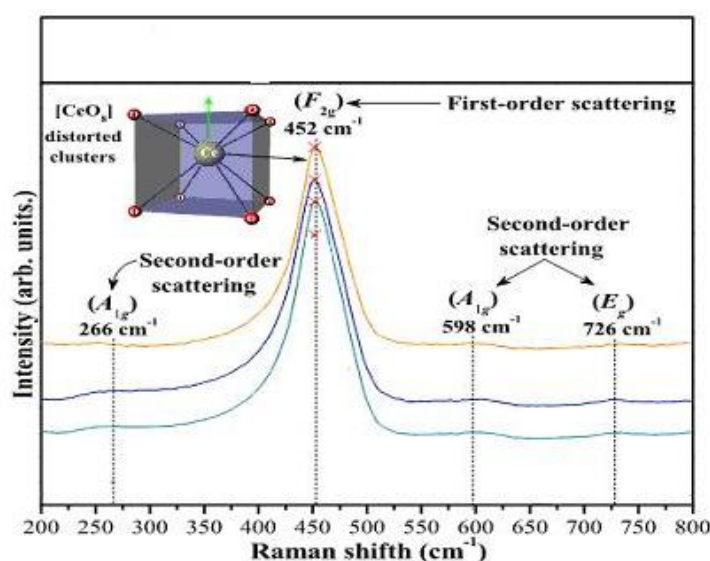
5.1.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman (FT-Raman)

Raman provou ser uma técnica valiosa para obter informações sobre as nanoestruturas dos materiais. Para confirmar a formação de cério puro, o espectro FT-Raman foi obtido pela forma mostrada na Figura 10. Uma estrutura cúbica do tipo fluorita do metal-dióxidos teve um único modo de Raman a $464,5 \text{ cm}^{-1}$, tendo simetria F_{2g} , e pode ser visto como um modo de agitação simétrica dos átomos de O em torno de cada átomo de Ce. Uma vez que apenas os átomos de O se movem, o modo de vibração é quase independente da massa do cátion.

A rápida transformação e organização estrutural das partículas de CeO_2 pelo método hidrotermal assistido por microondas pode ser relacionada com o aquecimento que ocorre a partir do interior para a superfície da partícula. A energia de microondas é transformada em calor por meio da interação entre as moléculas e átomos com o campo eletromagnético. Isto

resulta em uma interação de aquecimento interno e volumétrico dos pós que promove a formação de gradientes de temperatura e fluxos de calor. A Figura 10 também ilustra que para os três diferentes agentes mineralizadores, há presença de três bandas de baixa intensidade de espalhamento de segunda ordem detectadas em 266, 598 e 726 cm^{-1} , respectivamente. Estas bandas são usualmente atribuídos à presença de vacâncias extrínsecas de oxigênio gerados no retículo da céria melhorando o transporte de massa do sistema.

Figura 10 – Espectroscopia de espalhamento raman do CeO_2 puro para os três mineralizadores KOH, NH_4OH e NaOH.



Fonte: (DEUS, R. C. *et al.*, 2012).

5.1.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

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

A Figura 11 ilustra os espectros de FT-IR dos pós de CeO_2 formados pelo método HAM, usando os mineralizadores KOH, NH_4OH e NaOH. Para uma melhor visualização, cada uma das bandas foram simuladas nos programas DCMSV. Bandas intensas foram observadas em 3435, 2358, 1589 cm^{-1} e abaixo de 700 cm^{-1} . As bandas intensas em 3435 e 1589 cm^{-1} correspondem aos modos ν (O-H) de moléculas de água (H-ligado) e δ (OH), respectivamente. A água residual e os grupos hidroxí são normalmente detectados nas

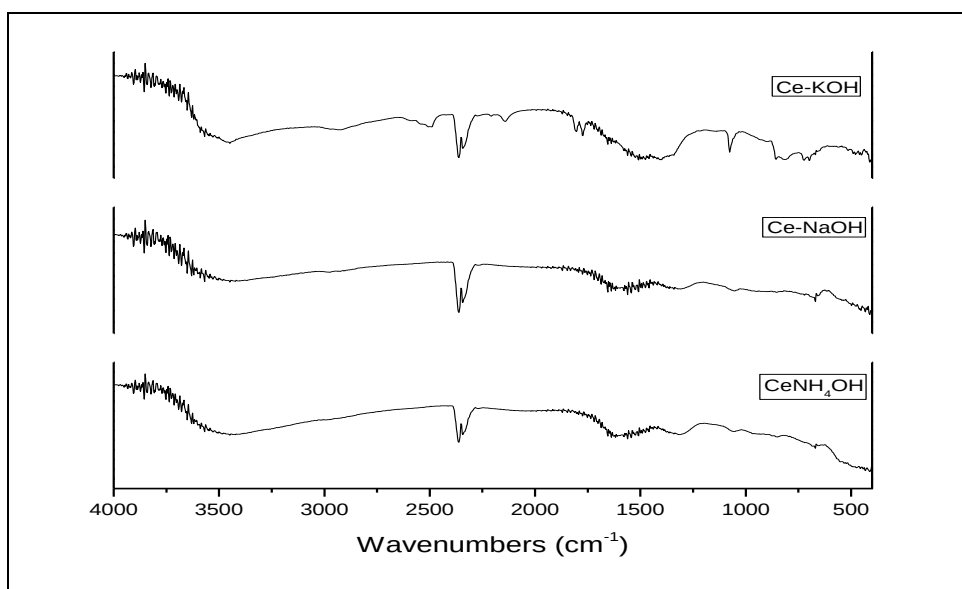
amostras de céria, independentemente do método de síntese utilizado e mais calor no tratamento é necessário para a sua eliminação. O espectro de FT-IR da céria também evidencia uma banda larga abaixo de 700 cm^{-1} que é devido ao δ (Ce-O-C) .

Especificamente, os picos de absorção fortes em $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídos ao alongamento e flexão de vibração do Ce-O, sendo as características dos grupos tetraédricos CeO_4 nos compostos. A hidroxilação e desprotonação de íons metálicos podem ser aceleradas por aumento da temperatura ou pressão de solução. Uma banda acentuada em 1385 cm^{-1} indica alongamento da vibração $\text{N}=\text{O}$. Este pico indica vestígios de nitrato. Os picos a 1055 cm^{-1} são atribuídos às vibrações associadas com a falta de coordenação dos adsorvidas NO_3^{-} . Uma banda na região de 2358 cm^{-1} foi atribuída à frequência de alongamento do grupo acetona sugerindo que este grupo se liga quimicamente à superfície dos nanocristais de céria. Este é provavelmente o resultado de reações que formam ligações químicas entre a superfície e a molécula de nanocristais orgânico. Isto ocorre em condições únicas de reação da água supercrítica, sendo que os solventes orgânicos são essenciais para uma perfeita dispersão e para o arranjo de nanocristais. Novos estudos devem ser realizados para evitar a sua presença. A nanopartícula cristalizada apresenta bandas referentes ao íon OH^- , devido ao álcali utilizada nas condições reacionais presentes. Além disso, o teor de hidroxila varia para os diferentes agente mineralizadores, que pode ser devido à ação vigorosa da energia de microondas para remover estes grupos, em temperaturas elevadas durante o processo hidrotermal.

Em processamento hidrotermal microondas, a frequência de alta radiação eletromagnética interage com o dipolo permanente do líquido (H_2O), que inicia o aquecimento rápido a partir da rotação resultante molecular. Além disso, dipolos permanentes ou induzidos na fase dispersa causam rápido aquecimento das partículas, resultando em excesso do líquido circundante na reação o que causa um superaquecimento localizado. A hidrólise refere-se às reações metálicas de íons com água que libertam prótons e produzem sólidos na forma de hidróxido ou óxido. Íons Ce^{4+} que tem uma basicidade de baixa e alta carga, são submetidos à forte hidratação. Em primeiro lugar, íons complexos de Ce^{4+} são hidrolisados e formam com moléculas de água ou OH^- o complexo $(\text{Ce}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y)^{(4+x)+}$, em que $x + y$ é o número de coordenação de Ce^{4+} . Em uma solução aquosa a molécula de H_2O que tem característica polar retira prótons do hidróxido coordenado a este grupo, levando à formação do composto $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Este processo pode ser descrito pelas equações seguintes:



Figura 11 - Espectros de FT-IR dos pós de CeO₂ puro para os diferentes mineralizadores.



Fonte: (Autoria Própria).

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-SEM)

Micrografias FEG-SEM de CeO₂ obtidos com diferentes agentes mineralizadores são mostradas na Figura 12. De acordo com a imagem, a maioria das partículas são homogêneas e bem distribuídas com os agentes mineralizadores KOH e NaOH. O tamanho individual de cada partícula está entre 6 e 11,5 nm. No entanto, os pós de CeO₂ obtido com NH₄OH revelam algumas partículas grandes, com uma forma irregular. Os cristalitos de CeO₂ nanométricos e isotrópicos obtidos neste estudo são bastante diferentes a partir do estudo anterior, onde pós aglomerados de CeO₂ estão em uma forma cúbica com o tamanho de 4,8 nm sob condições hidrotermais (DEUS, R. C. *et al.*, 2012)..

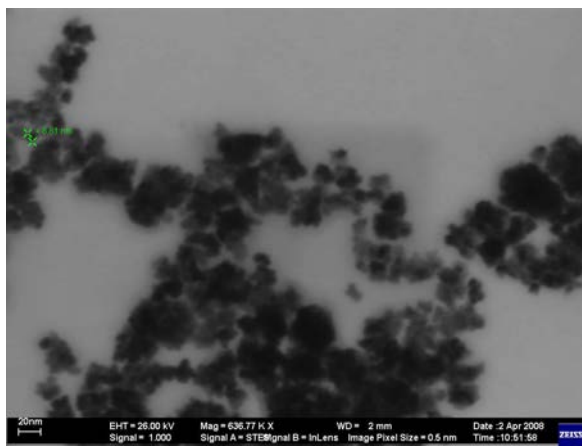
No processo hidrotérmico, a presença de um meio alcalino é essencial para obtenção de uma única fase. No nosso caso, um agente mineralizador ideal poderia existir acima do qual a formação de poucos aglomerados foi favorecida, e a formação de aglomerados CeO₂ foi altamente dependente do mineralizador NH₄OH. O processo de “dissolução e cristalização” podem ser utilizados para descrever a reação hidrotérmica. Durante o tratamento

hidrotérmico, hidróxidos de Ce^{+3} ou Ce^{+4} sofrem ataque do meio básico para dissolver e reagir a temperaturas e pressões elevadas, e em seguida precipitam como partículas insolúveis de óxido a partir do fluido sobressaturado. Se a temperatura e condições de pressão são cuidadosamente mantidas durante o experimento, nem a formação de cristais nem de aglomerados de CeO_2 é observada (DEUS, R. C. *et al.*, 2012)..

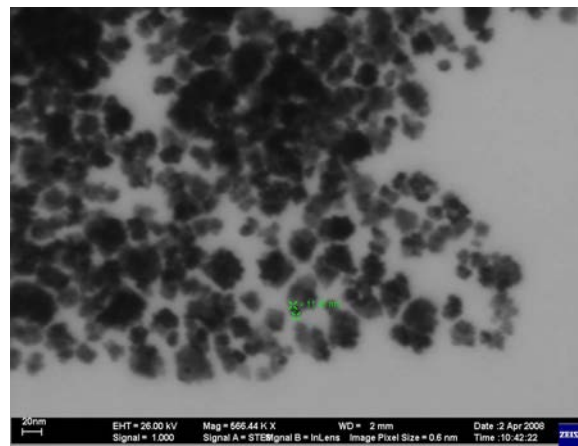
Portanto, o processo de “dissolução e cristalização” continuou no fluido sobressaturado estabilizando o sistema. A dissociação de hidróxido de cério e a formação de complexos iônicos podem impedir o crescimento de cristalitos de CeO_2 e limitar o tamanho nanométrico das partículas. O processo de aglomeração pode ser atribuído às forças de Van der Waals. Para reduzir a energia de superfície, as partículas primárias têm uma tendência para formar aglomerados quase esféricos, em uma relação mínima superfície/volume. Este tipo de estrutura é um resultado de um crescimento anormal das partículas / descontínuo e também chamado crescimento exagerado das partículas ou crescimento anormal, onde algumas partículas crescem mais rapidamente do que outras com o aumento temperatura. O crescimento anormal pode resultar: (1) a existência de segunda fase, precipitados ou impurezas, (2) em materiais com alta anisotropia e (3) materiais com alto equilíbrio químico. Presume-se que o crescimento anormal das partículas neste trabalho depende dos fatores (1) e (3).

O processo de agregação aleatória entre as pequenas partículas pode ser relacionado com um aumento das taxas de colisão efetiva entre pequenas partículas que são submetidas a radiação de microondas. A energia de microondas favorece um crescimento anisotrópico causado pelas diferenças nas energias de superfície, o que pode ocasionar imperfeições ou diferenças entre a altura e a largura destas partículas.

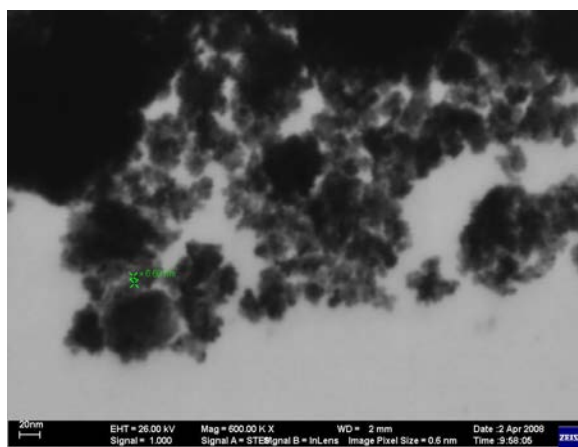
Figura 12 – Micrografias FEG-SEM das amostras de CeO_2 sintetizadas em diferentes bases (a) KOH; (b) NaOH e (c) NH_4OH



(a)



(b)



(c)

Fonte : (Autoria Própria).

Tabela 3– Tamanho médio das nanopartículas pelo FEG-SEM de CeO_2 puro em $t=8\text{min}$.

Mineralizador	Tamanho médio (nm)	Forma
KOH	11,5	Regular, dispersa e homogêneas
NaOH	8,8	Irregular e aglomeradas
NH_4OH	6,7	Irregular e aglomeradas

Fonte : (Autoria Própria).

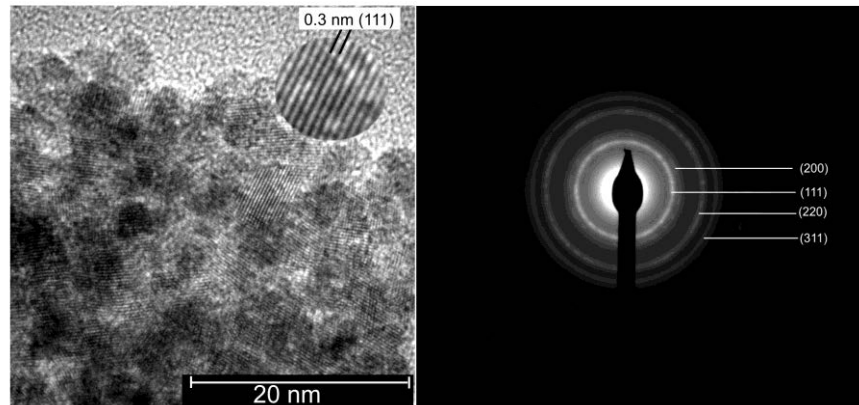
Comparando a tabela acima com as micrografias de FEG-SEM, podemos concluir que o agente mineralizador KOH foi aquele que apresentou melhores propriedades quanto à forma

das nanopartículas, sendo essas regulares, dispersas e mais homogêneas do que as obtidas com os agentes mineralizadores NaOH e NH_4OH . Esse comportamento pode ser explicado pelo fato do seu alto grau de basicidade, conseguindo nuclear um maior número de partículas e se ligar de uma maneira mais eficiente ao hidróxido de céria, quando comparado ao NaOH.

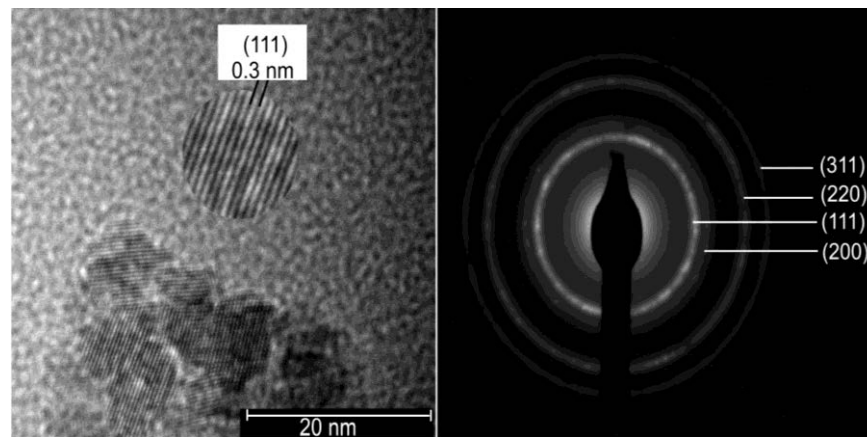
5.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O tamanho de partícula dos pós de CeO_2 foram examinadas usando MET (Figura 13). A síntese das nanopartículas de CeO_2 por HAM sob NH_4OH a 100°C durante 8 min, revela os tamanhos de partículas que são de aproximadamente 8 nm (Figura 13 C). O pó resultante têm uma forma esférica e são geralmente aglomerados com diâmetro de aproximadamente 6 nm. A Fig. 13 A e 13B apresenta micrografias de MET para nanopartículas de CeO_2 preparados em condições de HAM em dois diferentes agentes mineralizadores. O tamanho de partícula para o KOH é de 12 nm, com diâmetros de 4 nm, enquanto para o NaOH é de aproximadamente 9 nm. As partículas dos pós resultantes estão bem dispersas e homogeneamente distribuídas quando comparadas com o NH_4OH . O pequeno tamanho das partículas para esta base pode ser explicado de forma simples. Postula-se que no início da reação a um grande número de núcleos em solução e que a solução é muito diluída. Dessa maneira, as características do agente o mineralizador como: força, pressão de vapor e pureza limitarão o crescimento das partículas, fazendo com que estas não cresçam além de 7 nm. Forças de Van der Waals podem ser responsáveis pela formação de aglomerados de CeO_2 . Após o aquecimento com o KOH e NaOH, os grandes aglomerados desapareceram e tornaram-se menores e o máximo tamanho de partícula atinge um valor entre 9 e 12 nm. O tratamento com NH_4OH provou ser ineficiente para reduzir aglomerados. Nesta condição, o pó de CeO_2 mostrou uma maior quantidade de água. Normalmente, a partícula adsorve na superfície moléculas de água, de modo que as ligações de hidrogênio podem ser formadas entre partículas adjacentes. Portanto, ligações de hidrogênio podem levar a aglomerados rígidos durante a secagem e calcinação. A base KOH e NaOH mostraram-se mais eficazes para desidratar a água adsorvida e diminuir o efeito de ligação de hidrogênio deixando o aglomerado do pó de cério pouco hidratado. O processo de dissolução / precipitação ocorre em meio básico porque a solubilidade de hidróxido de cério é muito elevada em pHs básicos.

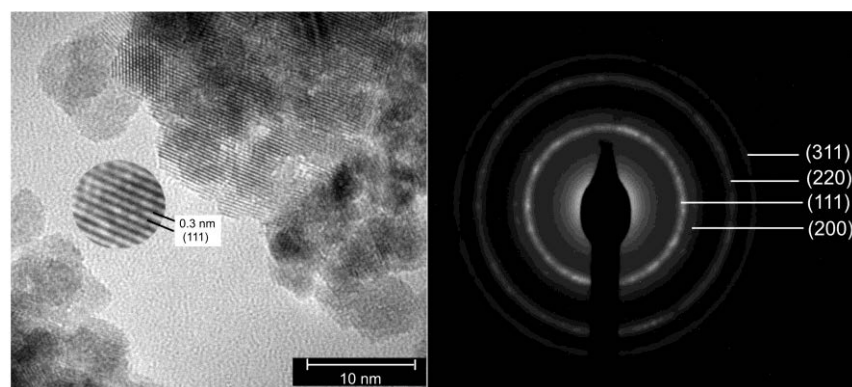
Figura 13 – Micrografias de MET das amostras de CeO_2 sintetizadas em diferentes bases (a) KOH; (b) NaOH e (c) NH_4OH .



(A)



(B)



(C)

Fonte: (Autoria Própria).

5.2 ANÁLISES PARA O $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{Er}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 1.6, 5$ E 10%) E BASE KOH

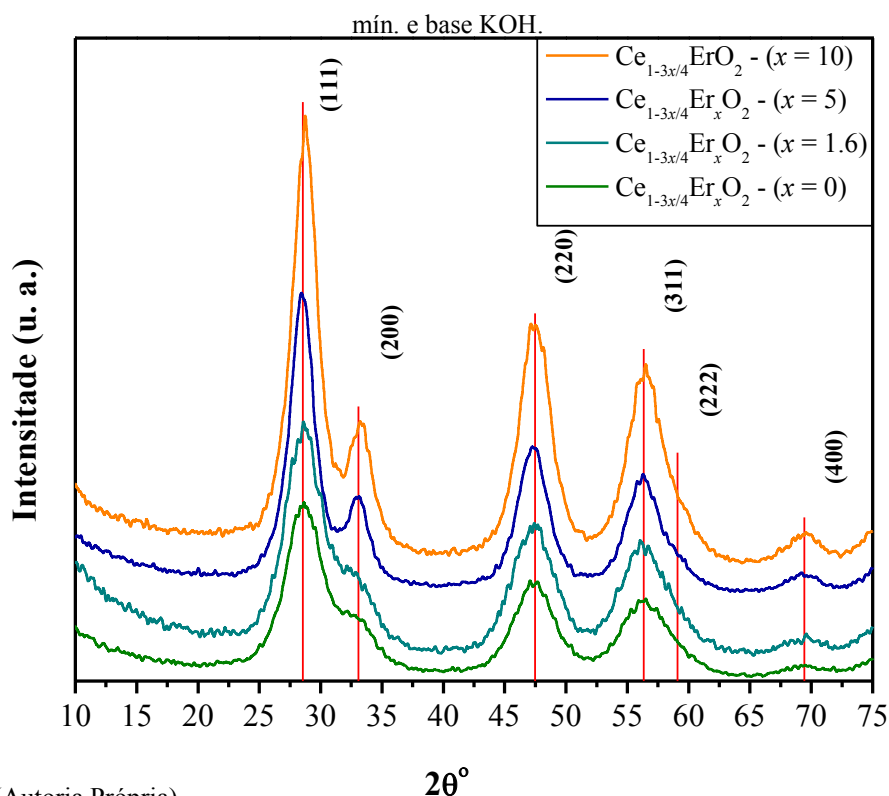
Este capítulo vem apresentar resultados obtidos por meio das técnicas de difração de raios-X (DRX), Refinamento de Rietveld, Espectroscopia Raman (FT-Raman), Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-SEM), Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis) e Fotoluminescência (FL) das nanopartículas de CeO_2 dopado segundo a estequiometria $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{Er}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 1.6, 5$ e 10%).

Para obtenção das amostras dopadas com Er, as condições de processamento utilizadas foram: utilização do agente mineralizador KOH e tempo de processamento de 8 minutos. Apenas o agente mineralizador KOH foi escolhido por esse ser uma base forte, possuir alta taxa de nucleação, facilidade na formação dos primeiros núcleos cristalinos de CeO_2 e a menor taxa de aglomerados obtida com a utilização deste, além das análises descritas nas seções anteriores para o CeO_2 puro (Análise para o CeO_2 puro e Diferentes Bases). O tempo de 8 minutos foi escolhido conforme já explicado anteriormente neste trabalho.

5.2.1 Análises da Difração de Raios-x e Refinamento de Rietveld

Analizando as variações estruturais e formação de fases do $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{Er}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 1.6, 5$ e 10%) em função da variação da concentração da solução sólida Er para o agente mineralizador KOH e tempo de processamento de 8 minutos, observa-se a mesma estrutura cristalina para todas as condições de dopagem utilizadas. Os padrões de DRX dos pós das nanopartículas de céria dopada com terras-raras comparados com dados da literatura indicam que a amostra sintetizada neste trabalho, de fato, corresponde a uma estrutura atômica composta unicamente pela fase CeO_2 , do tipo fluorita, sem ter ocorrido a formação de fases secundárias (DEUS, R. C. *et al.*, 2012).. Nenhum pico de qualquer outra fase é detectada, provando que o composto não possui impurezas, independente da porcentagem de dopagem utilizada.

Figura 14 – Difratogramas de raios-x para as nanopartículas de $\text{Ce}_{1-3x/4}\text{Er}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 1.6, 5$ e 10%), $t = 8$



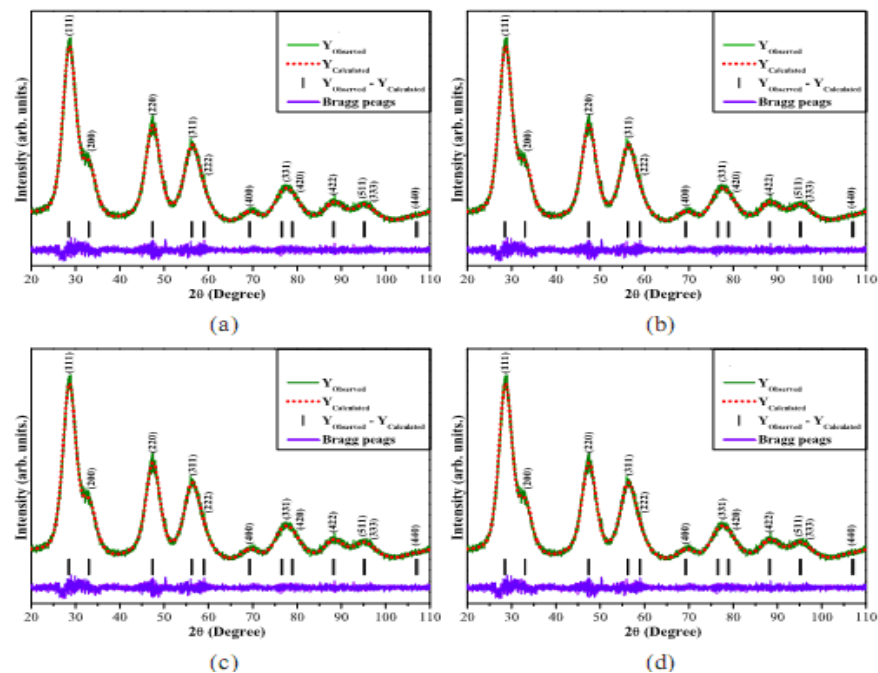
Fonte: (Autoria Própria).

Os dados de refinamento de Rietveld nos mostram que as diferentes concentrações da solução sólida indicaram boa qualidade do refinamento devido a sua pequena diferença entre as linhas teóricas e experimentais.

Os picos de difração também foram indexados à estrutura cúbica tipo fluorita, sendo calculado de acordo com a referência (DEUS, R. C. *et al.*, 2012).. Nenhum pico de qualquer outra fase é detectada. Os resultados obtidos confirmam que as partículas de CeO_2 cristalizam-se na fase cúbica sem alterações durante o refinamento. A partir dos baixos valores do índice de refinamento S ($S = \text{RWP} / \text{Rexp} = 1,2\%$), pode ser assumido que o refinamento das partículas obtidas de $\text{Ce}_{1-3x/4}\text{Er}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 1.6, 5$ e 10%) a 100°C durante 8 minutos no HAM foi realizada com sucesso com os parâmetros investigados perto dos dados da literatura (DEUS, R. C. *et al.*, 2012)..

De acordo com os gráficos da Figura 15, as linhas horizontais azuis nos mostram que a diferença do esperado e do calculado é uma linha base constante, provando que os índices calculados estão de acordo com os cálculos teóricos. A partir disso, os dados de parâmetros de rede, volume de célula unitária e tamanho médio de cristalito foram obtidas e serão mostrados a seguir.

Figura 15 – Gráficos de Rietveld ilustrando as posições do pico de Bragg para as nanopartículas de $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{Er}_x\text{O}_2$ (a) $x = 0$; (b) $x = 1,6\%$; (c) $x = 5\%$ e (d) $x = 10\%$, $t = 8\text{min.}$ e base KOH.

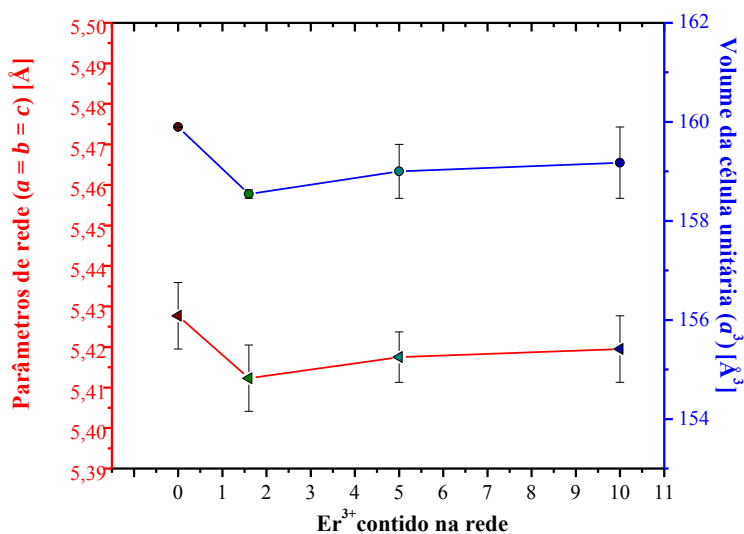


Fonte: (Autoria Própria).

Utilizando o refinamento de Rietveld foi possível ajustar os padrões de DRX das amostras, conforme ilustrado na Figura 15. Analisando os difratogramas (DRX) das amostras cristalinas de $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{Er}_x\text{O}_2$ apresentados na Figura 14, verifica-se que ocorre uma diminuição da intensidade dos picos referentes aos planos cristalográficos (111) e (220), com 2θ igual a 28° e 48° , respectivamente.

Pode-se observar que os picos são mais intensos no CeO_2 puro e aumentam de intensidade com o aumento da concentração da solução sólida, sendo que este tipo de comportamento tem sido associado à “perturbação” da estrutura cristalina quando soluções sólidas são introduzidas (DEUS, R. C. *et al.*, 2012)..

Figura 16 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária para nanopartículas de $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{Er}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 1.6\%, 5\%$ e 10%), $t = 8\text{min}$ e base KOH.



Fonte: (Autoria Própria).

Percebe-se que os parâmetros de rede experimental calculados pelo refinamento de Rietveld estão em boa concordância com ICSD – N° 43. Os dados obtidos experimentalmente foram inseridos na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária para nanopartículas de $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{Er}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 1.6, 5$ e 10) para $t = 8\text{min}$ e base KOH.

Composição	Parâmetros (Å)	Volume (Å ³)
CeO_2	5,428	160,2
$\text{Ce}_{0,984}\text{Er}_{0,016}\text{O}_2$	5,414	158,8
$\text{Ce}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{O}_2$	5,416	159,1
$\text{Ce}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{O}_2$	5,419	159,2

Fonte: (Autoria Própria).

Os valores obtidos foram comparados com aqueles relatados na literatura. O parâmetro de rede do CeO_2 é $5,41134 \text{ Å}$ (Ficha ICDD 34-0394). No entanto, a polivalência do cério permite a formação de fases distintas não estequiométricas, sendo os extremos representados por $\text{CeO}_{1,5}$ e CeO_2 . Os parâmetros de rede obtidos, determinados pela difratometria de raios-X das nanopartículas, podem ser utilizados para o monitoramento da composição e tipo de estrutura cristalina. A Tabela 5 mostra alguns desses dados para comparação.

Tabela 5 - Parâmetros de rede para algumas fases não estequiométricas do óxido de cério. Ficha ICDD na 34-0394

Composição	Tipo de estrutura	Parâmetros (Å)
CeO _{1,5}	Tipo A	a = 3,889; c = 6,054
CeO _{1,65-1,54}	Tipo C	a = 11,126 – 11,107
CeO _{1,717}	Pseudo-hexagonal	a = 3,921; c = 9,637
CeO _{1,775}	Pseudo-hexagonal	a = 3,910; c = 9,502
CeO _{1,812}	Pseudo-hexagonal	a = 3,890; c = 9,538
CeO ₂	Cúbica tipo fluorita	a = 5,411

Fonte: (Autoria Própria).

O óxido de érbio (ErO₂) apresenta estrutura cúbica do tipo fluorita, assim como o óxido de cério (CeO₂). Os parâmetros de rede dos óxidos de érbio são de 5,395 Å. A forma mais estável deste óxido é Er₆O₁₁, sendo neste caso a estrutura cúbica do tipo C, onde 25% dos sítios aniônicos são vacâncias ordenadas.

O tamanho médio de cristalito foi estimado pela equação de Scherrer através de medições da largura à meia altura (FWHM) do pico mais intenso (111). Conforme relatado na literatura, a equação de Scherrer é descrita da seguinte forma:

$$D_p = \frac{0.94\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta} \quad (8)$$

Onde D_p é o diâmetro médio dos cristalitos, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, θ é o ângulo de difração, $\beta^2 = \beta_m^2 - \beta_s^2$ onde β é a largura a meia altura corrigida, β_m é a largura a meia altura da reflexão (111) do óxido sintetizado e β_s é a largura a meia altura da reflexão (111) em uma amostra padrão de CeO₂ (DEUS, R. C. *et al.*, 2012)..

A partir de análises qualitativas e quantitativas, foi possível verificar que as nanopartículas de CeO₂ puro e dopado para KOH no tempo de 8 minutos na tabela 6 apresentam dimensões nanométricas.

Tabela 6 - Tamanho médio de cristalito (D_{DRX}) de CeO_2 puro e dopado para KOH e $t = 8\text{min}$.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)
CeO_2	3,15
$\text{Ce}_{0,97}\text{Er}_{0,016}\text{O}_2$	2,90
$\text{Ce}_{0,94}\text{Er}_{0,05}\text{O}_2$	4,80
$\text{Ce}_{0,91}\text{Er}_{0,1}\text{O}_2$	5,10

Fonte: (Autoria Própria).

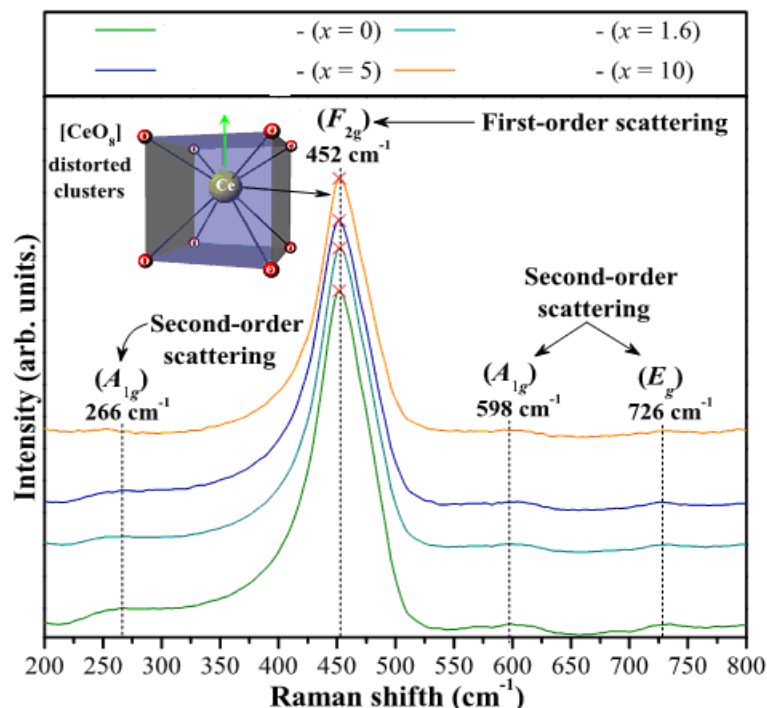
Verificou-se que houve a formação de um composto cristalino monofásico com picos estreitos. Nota-se uma tendência à diminuição do tamanho médio de cristalito com a adição de 1.6% de érbio, porém, com o aumento da concentração de érbio para 5% e para 10%, ocorre uma tendência em promover tamanhos médios de cristalitos respectivamente maiores.

5.2.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Para as amostras de CeO_2 dopadas, a espectroscopia Raman apresentou dados semelhantes aos do CeO_2 puro, com modos de espalhamento presentes basicamente nas mesmas regiões, independente da porcentagem da solução sólida, provando que a dopagem não influenciou em mudanças na estrutura cúbica do tipo fluorita (modo de Raman de primeira ordem) da céria. Os outros três modos de baixa intensidade de espalhamento de segunda ordem também foram detectados devido à presença de vacância de oxigênio extrínsecos gerados no retículo da matriz.

Além disso, os espectros de Raman ilustraram que as diferentes porcentagens de solução sólida interferem na intensidade do pico de primeira ordem, o que é causado pela desordem que o íon da solução sólida causa na rede da céria quando ocorre a formação da solução sólida.

Figura 17 – Espectros Raman das nanopartículas de $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{Er}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 1.6, 5$ e 10%).



Fonte: (Autoria Própria).

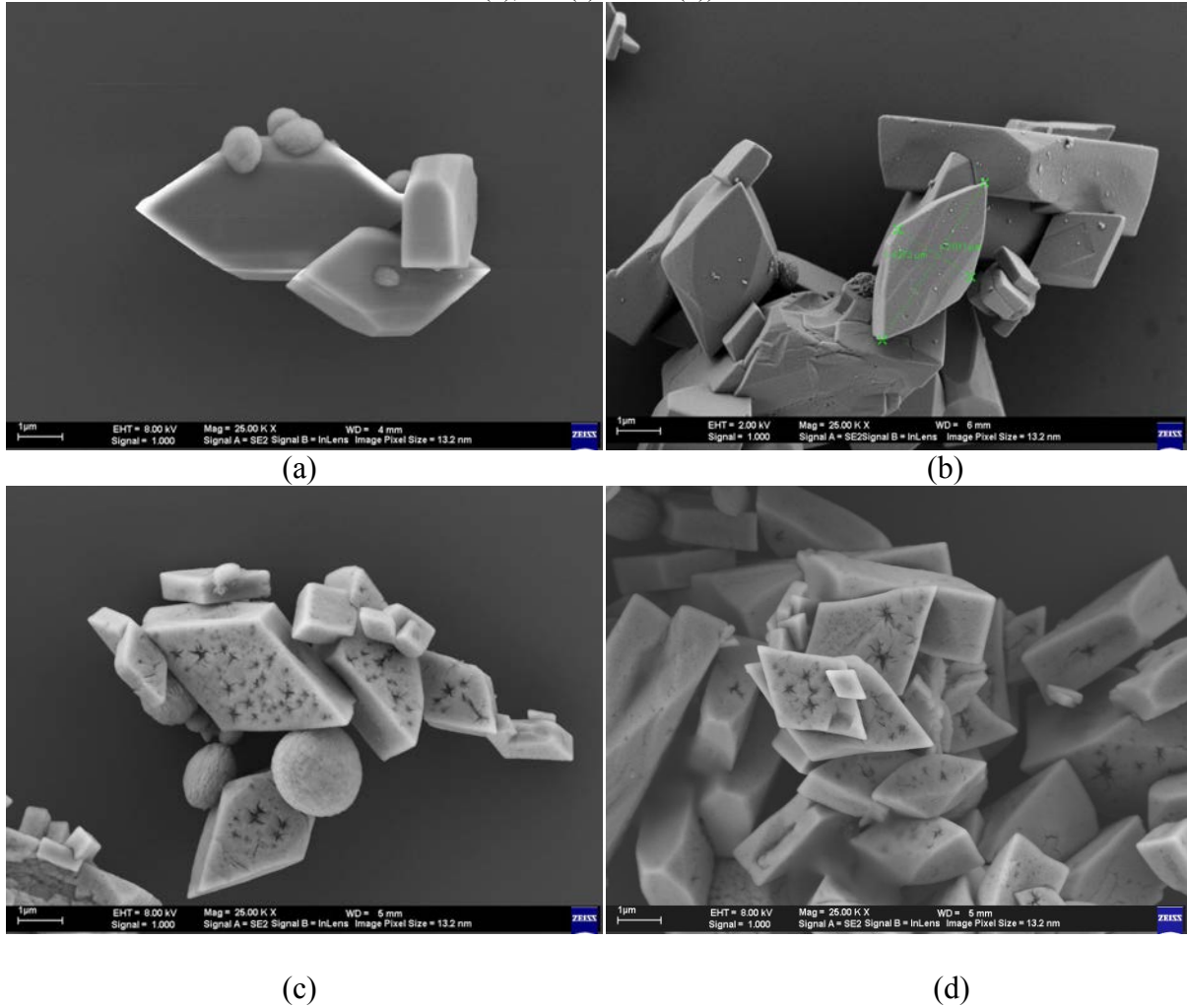
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-SEM)

Com o objetivo de avaliar a morfologia das nanopartículas de $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{Er}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 1.6, 5$ e 10%), as micrografias de FEG-SEM abaixo foram obtidas para o tempo de processamento de 8 minutos e agente mineralizador KOH. De acordo com as imagens, esse agente mineralizador possibilitou a formação de partículas homogêneas e bem distribuídas. A morfologia das nanopartículas de CeO_2 tende a assumir forma hexagonal para todas as porcentagens da solução sólida, provando que a inserção da solução sólida Er não altera as propriedades físicas das nanopartículas obtidas.

Notou-se ainda um processo de aglomeração entre as partículas, sendo também explicado por forças de Van der Waals, conforme explicado anteriormente na Seção “Análises para o CeO_2 puro para Diferentes Bases”.

As partículas esféricas que podemos notar nas micrografias são um exemplo do crescimento anormal, representando compostos de hidróxidos que não sofreram conversão total em óxidos. Conforme explicado na Seção “Análises para o CeO_2 puro para Diferentes Bases”, a energia do microondas favorece o crescimento anisotrópico das partículas, causando imperfeições ou diferenças entre a altura e a largura destas partículas.

Figura 18 - Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação das nano-partículas de $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{Er}_x\text{O}_2$ ($x = 0$ (a), 1.6% (b), 5% (c) e 10% (d))



Fonte: (Autoria Própria).

5.2.4 Espectroscopia Óptica na Região do UV-Visível

Foi avaliada a absorção óptica na região do UV-Visível para estimar o valor do *band gap* das amostras CeO_2 puro e dopado utilizando-se o agente mineralizador KOH. A Figura 19 mostra as absorbâncias em função do comprimento de onda (eV) na região do UV-Visível. É importante observar que na região de alta energia da curva de absorbância, a energia da banda proibida está relacionada com a absorbância e a energia do fóton pela equação:

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_{\text{gap}}^{\text{opt}})^2 \quad (9)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência, α é o coeficiente de absorção e $(h\nu - E_{\text{gap}}^{\text{opt}})^2$ é o “gap” de banda, também conhecido como “gap” de Tauc. Usando a equação de Wood-

Tauc, a expressão para a absorbância no eixo das ordenadas torna-se $(E\alpha)^{0,5}$. A absorção de óxido de cério na região UV origina-se a partir de transições de transferência de carga entre os orbitais do O2p e do Ce 4f e dos íons O^{2-} e Ce^{4+} . Esta absorção é muito mais forte do que a transição $4f^1 - 5d^1$ das espécies Ce^{3+} . Variações nos valores do *gap* óptico observadas para amostras ordenadas indicam que a borda de absorção óptica exponencial e a energia do *band gap* óptico são controlados pelo grau de ordem e desordem estrutural na rede destes pós. Os valores experimentais do “band gap” para as amostras de CeO_2 puro e dopadas com Er (1.6%, 5% e 10%) em KOH processados em HAM à 100°C para o tempo de 8 minutos estão representados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores do “bandgap” do CeO_2 puro e dopado para o tempo de processamento de 8 minutos e base KOH

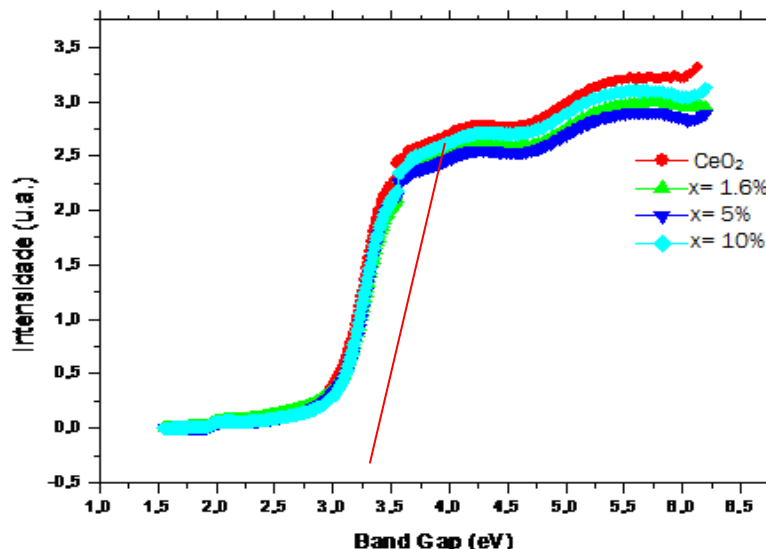
	<i>Band gap</i> (eV)
CeO_2	2,98
$Ce_{0,97}Er_{0,016}O_2$	2,88
$Ce_{0,94}Er_{0,05}O_2$	2,99
$Ce_{0,91}Er_{0,10}O_2$	2,78

Fonte: (Autoria Própria).

Observa-se valores de *band gap* que variam de 2,78 eV até 2,98eV conforme variação da porcentagem da solução sólida, resultado de um comportamento irregular e da presença de energia entre as bandas de valência e condução. Comparado ao monocristal de óxido de cério, que apresenta um valor de *band gap* de 6 eV, fica nítido que todos os sistemas possuem defeitos localizados na região proibida (DEUS, R. C. *et al.*, 2012)..

Diante da notável diferença entre esses valores de *band gap*, verifica-se que a dopagem, assim como o tempo de processamento, são fatores que podem influenciar nas diferentes organizações estruturais, afetando diretamente a resposta do “gap óptico” e da resposta fotoluminescente do sistema. Este fato será melhor explicado na seção abaixo.

Figura 19-Espectros de UV-Vis das amostras de $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{Er}_x\text{O}_2$: $x=0$; 1.6; 5 e 10%.



Fonte: (Autoria Própria).

5.2.5 Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)

Para um material exibir emissão fotoluminescente extrínseca à temperatura ambiente, é necessário que ele apresente-se desordenado, mas com alguma ordem estrutural. De acordo com a literatura e com as análises feitas anteriormente, o $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{Er}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 1.6\%, 5\%$ e 10%) apresenta ordem estrutural à curta distância. Sendo assim, uma conclusão aceitável seria dizer que o material não apresenta emissão FL. No entanto, o espectro fotoluminescente obtido para as nanopartículas (Figura 20), nos mostra que esse comportamento não é observado, uma vez que a intensidade fotoluminescente apresenta-se bem elevada para as amostras pura e dopada com 1.6% de Er. Portanto, é presumível dizer que o material não contempla uma ordem estrutural à média e à longa distância, ou de maneira similar, que o material apresenta ainda desordem estrutural nessas distâncias, evidenciando a presença de defeitos.

A intensidade da emissão FL é maior no $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{Er}_x\text{O}_2$ dopado com 1.6% de Er, assim como a maior gama de comprimentos de onda, contemplando praticamente todas as cores do espectro. Pode-se inferir que com uma pequena concentração da solução sólida, ocorre um aumento na desordem estrutural. Uma diminuição na intensidade de fotoluminescência ocorre para as amostras $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{Er}_x\text{O}_2$ ($x = 5\%$ e 10%), este fato está associado ao ordenamento e estabilização estrutural do material. Alguns autores observaram que as propriedades fotoluminescentes destes materiais são fortemente alteradas com altas concentrações da

solução sólida. O comprimento de onda correspondente à máxima intensidade FL normalizada, também é influenciado pela concentração da solução sólida. Isto sugere que a substituição do cério pelo érbio promove uma mudança no “gap” (barreira de energia entre a banda de valência e a banda de condução) do material, conforme dito anteriormente. Um início de cristalização diminui a desordem do material reduzindo os defeitos e, conseqüentemente, provoca um decréscimo na emissão fotoluminescente.

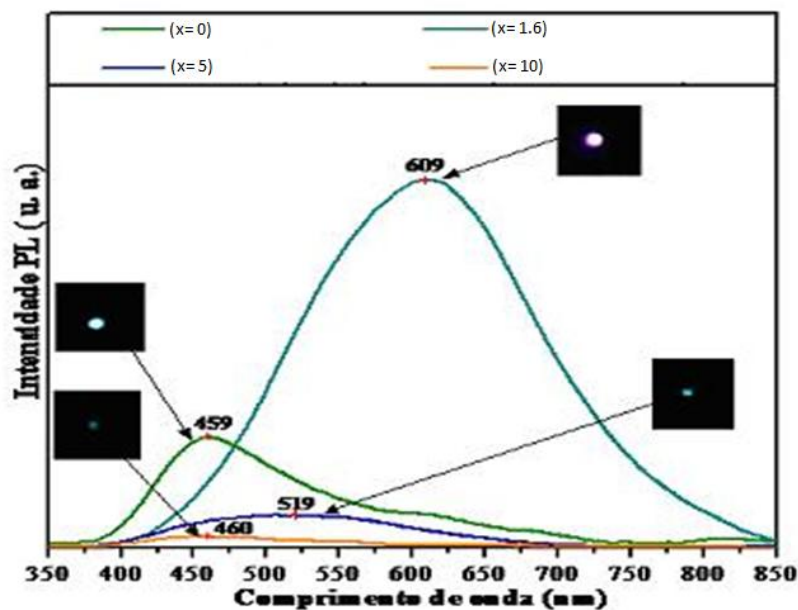
Como a luminescência muda de comprimento de onda devido a adição de pequenas concentrações de Er empregadas, sugere-se que o fenômeno fotoluminescente, foi formado devido a defeitos pontuais que surgem durante a dopagem e influenciam na intensidade da fotoluminescência para o “red ou blue shift”.

Estas bandas já foram relatadas na literatura e podem ser atribuídas a defeitos de superfície (vacâncias de oxigênio) que existem entre o estado $Ce4f$ e $O2p$ na banda de valência (DEUS, R. C. *et al.*, 2012)..

As setas da Figura 20 mostram as fotos digitais dos pós sob a irradiação de uma laser de comprimento de onda de 350 nm.

Podemos dizer ainda, que possivelmente, existam outras porcentagens de concentração de solução sólida entre 1.6% e 5% que apresente alta intensidade fotoluminescente, sendo esta uma sugestão de análises futuras para esse material.

Figura 20 - Espectros de Fotoluminescência das amostras de $Ce_{1-3/4x}Er_xO_2$: $x=0$; 1.6; 5 e 10%.



Fonte: (Autoria Própria).

6. CONCLUSÃO

Sobre o método de síntese utilizado, nota-se que o método de síntese hidrotermal assistido por microondas demonstrou ser um método de síntese eficiente na obtenção de nanopartículas de $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{Er}_x\text{O}_2$ ($x=0$; 1.6, 5 e 10%), sendo de grande importância, devido ao fato de sua cinética de reação ter um incremento na magnitude de 1-2 ordens para a formação de materiais em escala nanométrica com diferentes morfologias. Além do fato de necessitar de uma baixa temperatura de síntese, neste caso, apenas 100°C , possuir uma rápida taxa de aquecimento, o que faz com que ele tenha uma redução no tempo de processamento, baixo custo de energia, sendo por estes motivos, ambientalmente amigável. O grande interesse na síntese destas nanopartículas envolve também a sua baixa toxicidade, prevenindo riscos a saúde no local de trabalho e danos ao meio ambiente.

Os difratogramas de raios-X para todas as amostras de $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{Er}_x\text{O}_2$ ($x=0$, 1.6%, 5% e 10%) apresentam picos característicos da estrutura fluorita da céria, o que indica a formação de solução sólida entre os óxidos de cério e de érbio.

Os refinamentos de Rietveld para as amostras analisadas mostraram concordância de fases com as obtidas por difração de raios-X, tendo sido possível conhecer os valores de parâmetro de rede e volume da célula unitária.

Os dados de Raman ilustraram que as diferentes porcentagens de solução sólida interferem na intensidade do pico de primeira ordem, o que é causado pela desordem que o íon da solução sólida causa na rede da céria quando ocorre a formação da solução sólida.

Micrografias de FEG-SEM das nanopartículas de $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{Er}_x\text{O}_2$ ($x=0$, 1.6, 5 e 10) preparados pelos métodos de SHM (síntese hidrotermal por microondas) revelam a existência de partículas com aspecto hexagonal uma vez que cristais com altas energias de superfície crescem rapidamente.

Os dados referentes a UV-Vis nos possibilitam uma melhor caracterização da evolução das bandas características para a transição de elétrons.

O gráfico obtido na espectroscopia de fotoluminescência nos mostrou que a adição de 1.6% de Er demonstrou a formação de uma solução sólida mais eficiente por apresentar maior intensidade fotoluminescente em relação ao CeO_2 puro e com as porcentagens de 5 e 10%. Além disso, esta porcentagem permitiu que a solução sólida obtivesse emissão fotoluminescente num grande intervalo de comprimentos de onda.

Provou-se neste trabalho que a propriedade fotoluminescente do CeO_2 pode ser intensificadas quando este é “dopado” com elementos terras-raras e que a quantidade de defeitos neste material está relacionada diretamente às propriedades ópticas desenvolvidas por ele.

Estes resultados demonstram a necessidade de estudos futuros, tendo em vista que este método de síntese tem sido eficiente para a obtenção de estruturas nanocristalinas, que são normalmente obtidas quando calcinadas em altas temperaturas por longos tempos, o que requer alto consumo de energia e, conseqüentemente, alto custo.

Além disso, este trabalho não esgota o estudo sobre este tema, havendo a necessidade de novos estudos neste campo acerca da possibilidade da síntese de outros tipos de materiais através deste método, para a obtenção de pós em escala nanométrica.

SUGESTÕES PARA ETAPAS FUTURAS

Tendo em vista resultados satisfatórios obtidos para as nanoestruturas de $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{Er}_x\text{O}_2$ sintetizados pelo novo método hidrotermal assistido por microondas, utilizando-se KOH, NaOH e NH_4OH como base e tempo de processamento de 8 minutos, sugere-se como possíveis etapas futuras a execução das seguintes etapas:

- 1 - Determinação do estado de valência da céria, bem como os possíveis defeitos gerados durante a síntese da nanoestrutura por XPS. Determinação do arranjo espacial dos átomos na vizinhança e a densidade de estados desocupados e distâncias interatômicas ao redor do átomo por XANES e EXAFS;
- 2 – Alteração nas porcentagens de adição de Er (de $x=0$ até $x=2\%$) para encontrar a porcentagem ótima na formação de solução sólida com melhores propriedades fotoluminescentes e posterior caracterização das nanopartículas quanto à espectroscopia no Infravermelho, Raman, UV/Vis e Fotoluminescência.
- 3 – Estudar a fotodegradação, fotocatalise, propriedade sensora, anti fugicida, anti bactericida das nanopartículas de $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{Er}_x\text{O}_2$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALIVISATOS, A.P., Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots. **Science**, Washington, v. 271, n.5251, p. 933-937, 1996.

ARBILLA, G., CORREA S. M. ; CARVALHO M.S. **Ciência Hoje**, São Paulo, v. 21, n. 122. 1996.

BISH, D.L.; HOWARD, S.A. Qualitative phase analysis using the Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, v.1, p. 21-86, 1988.

BRAUN, P.V.; OSEAR, P.; STUPP, S.I., Semiconducting superlattices templated by molecular assemblies. **Nature**, Londres, v. 380, p. 325-328, 1996.

BUSCHOW, K.H.J. **Handbook of Magnetic Materials**. Amsterdam: Elsevier., 2006. p. 410-413.

CARVALHO Jr., E. **Filmes Finos de CeO₂ Depositados por Spray-pirólise em Substratos Diversos**. 1999. 87f. Projeto de Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Estadual Norte Fluminense UENF, Rio de Janeiro, 1999.

DEUS, R. C.; CILENSE, M.; FOSCHINI, C. R; RAMIREZ, M. A; LONGO, E.; SIMÕES, A.Z. Influence of mineralizer agents on the growth of crystalline CeO₂ nanospheres by the microwave-hydrothermal method. **J. Alloy and Compounds**, Guaratinguetá, 2012, in press.

DRESSELHAUS, M.; THOMAS, I. L. Alternative Energy Technologies, **Nature**, Londres, v. 414, 2001.

EASTOE, J.; HOLLAMBY, M.J.; HUDSON, L. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles. **Advances in Colloid and Interface Science**, Bristol, v. 128-130, n.5, 2006.

FASOL, G. Applied physics: nanowires: small is beautiful. **Science**, Washington, v. 280, p. 545-546, 1998.

FINGER, L.W.; COX, D.E.; JEPHCOAT, A.P. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. **Jornal of Applied Crystallography**, Copenhagen, p. 27-892, 1994.

GLEITER, H. Materials with ultrafine microstructures: retrospective and perspectives. **Nanostructured Materials**, Karlsruhe, v. 1, p. 1-19, 1992.

GLEITER, H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives. **Nanostructured Materials**, Karlsruhe, v. 6, p. 3-14, 1995.

GUPTA, M.; LEONG, E.W.W. **Microwaves and Metals**. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2007. p. 4-163.

HAWKES, P.W.; MULVEY, T.; KAZAN, B.; PARISH, C.M.; RUSSELL, P.E.; PERFILIEVA, I. **Advances in Imaging and Electron Physics**. San Diego: Academic Press, 2007. p. 9-11.

HIBINO, T.; HASIMOTO, A.; INOUE T.; TOKUNO J.; YOSHIDA, S.; SANO M.; A low-operating-temperature solid oxide fuel cell in hydrocarbon-air mixtures. **Science**, Washington, v. 288, p. 2031-2033, 2000.

HU, X.; YU, J.C. Continuous aspect-ratio tuning and fine shape control of monodisperse α -Fe₂O₃ nanocrystals by a programmed microwave hydrothermal method. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 18, n.880, 2008.

IJJIMA, S., Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, Londres, v. 354, p. 56-58, 1991.

INABA, H.; SAGAWA, R.; HAYASHI, H.; KAWAMURA, K. Molecular dynamics simulation of gadolinia-doped ceria. **Solid State Ionics**, Chiba, v. 122, p. 95-103, 1999.

INABA, H.; TAGAWA, H., Ceria-based solid electrolytes. **Solid State Ionics**, Chiba, v. 83, p. 1-16, 1996.

JANSEN, E.; SCHÄFER, W. ; WILL, G. R values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, 27, n.492, 1994.

KAPPE, C.O.; STADLER, A. **Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. p. 2-16.

KAPPE, C.O.; DALLINGER, D.; MURPHREE, S.S. **Practical microwave synthesis for organic chemists: strategies, instruments, and protocols**. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. p. 11-20.

KEAR, B. H.; COLAIZZI, W. E.; LIAO, S.-C. On the processing of nanocrystalline and nanocomposite ceramics. **Scripta Mater**, Piscataway, v. 44, p. 2065-2068, 2001.

KEYSON, D.; LONGO, E.; VASCONCELOS, J. S.; VARELA, J. A.; ÉBER, S.; DERMADEROSIAN, A. Síntese e Processamento de Cerâmicas em Forno de Microondas Doméstico. **Cerâmica**, v. 52, n. 321. São Paulo, jan./mar 2006.

KILBOURN, B., Cerium: A guide to its role in chemical technology. **Library of Congress**, New York, Catalog Card Number. 92-93444 , 1995.

KIM, D. J. Lattice Parameters, Ionic Conductivities, and **Solubility** Limits in Fluorite-Structure MO₂ Oxide (M = Hf⁴⁺, Zr⁴⁺, Ce⁴⁺, Th⁴⁺, U⁴⁺) Solid Solutions. **Journal of American Ceramic Society**, Ohio, v. 72, p. 1415, 1989.

LAB SPHERE. **Advancing the technology of light, measure, create, reflect**. Disponível em: <<http://www.labsphere.com>>. Acesso em: 19 set. 2015.

LARSON, A.C.; VON DREELE, R.B. General structure analysis system (GSAS). **Los Alamos National Laboratory Report LAUR**, Los Alamos, p. 86-748, 2000.

LEITE, E.R. Nanocrystals assembled from the bottom up, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, Los Angeles, v.6, p. 537-554, 2003.

LOUPY, A. **Microwave in Organic Synthesis**. 2nd ed., Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2006.

LUO, Z., LI, H., XIA, J., ZHU, W., GUO, J., ZHANG, B. Microwave-assisted synthesis of barium tungstate nanosheets and nanobelts by using polymer PVP micelle as templates. **Materials Letters**, Zhenjiang, v. 61, p. 1845-1848, 2007.

M. HIRANO, E. KATO. Hydrothermal synthesis of cerium (IV) Oxide. **Journal of American Ceramic Society**, Ohio, v. 79 p. 777-780, 1996.

MA, R.Z.; BANDO, Y.; SATO, T., Controlled synthesis of BN nanotubes, nanobamboos, and nanocables, **Advanced Materials**, Tsukuba, v. 14, p. 366-368, 2002.

MENEZES, R.R.; SOUTO, P.M.; KIMINAMI, R.H.G.A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: aspectos fundamentais. **Cerâmica**, São Paulo, v. 53, 2007.

MOELLER, T. **Comprehensive inorganic chemistry: lanthanides transition metal compounds**". 4.ed. New York: Pergamon Press, 1973.

PALARD M., BALENCIE J., MAGUER A., HOCHÉPIED J. F. Effect of hydrothermal ripening on the photoluminescence properties of pure and doped cerium oxide nanoparticles. **Materials, Chemistry and Physics**, Paris, v. 120, p. 79-88, 2010.

PARK, B.K., JEONG, S.; KIM, D.; MOON, J.; LIM, S. & KIM, J.S. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method. **Journal of Colloid and Interface Science**, Seoul, v. 311, p. 417-424, 2007.

PARK, S.; VOHS M. J.; GORTE J. R.. Direct Oxidation of Hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. **Nature**, Londres, v. 404, p. 265-267, 2000.

RAHAMAN, M.N. **Sintering of Ceramics**. Boca Raton, CRC Press, 2008. p. 348-353.

REMY, A.; GAY, M.; GONTHIER, R. **Materiais**. 2. ed. Curitiba: Hemus, 2002. p. 330.

RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography** 2, Petten, p. 65-71, 1939.

ROCHA, R. A.; MUCCILLO, E. N. S., Particle size effect on formation and stability of beta-La₂Mo₂O₉ ionic conductor. **Journal of Alloys and Compound**, São Paulo. v. 443, p. 149-154, 2007.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo, Editora Unesp, 1996. p. 223.

SCHMELZER, J.W.P. **Nucleation theory and applications**. Weinheim: Wiley, 2005. p. 76-80.

SKORODUMOVA, N. V.; AHUJA R.; SIMAK S. I.; ABRIKOSOV I. A.; JOHANSSON B.; AND LUNDQVIST B. I.; Electronica, bonding and optical properties of CeO₂ and Ce₂O₃ from first principles. **Physical Review B**, Göteborg, v. 64, 2001.

TARTAJ, P.; MORALES, M.P.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S.; GONZÁLEZ-CARREÑO, T.; SERNA, C.J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Madrid, v. 36, 2003.

TENNE, R.; MARGULIS, L.; GENUT, M.; HODES, G. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulfide, **Nature**, Londres, v. 360, p. 444-446, 1992.

TOBY, B.H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, v. 34, p. 210-213, 2001.

WADHWA, A.S.; DHALIWAL, H.S. **A Textbook of engineering material and metallurgy**. New Delhi: University Science Press, 2008. p.115- 121.

WANG, A. Q.; GOLDEN, T. D., ELECTROCHEM, J.. Anodic electrodeposition of cerium oxide thin films. **J. Electrochem. Soc.**, Denton, v. 150, 2003.

YOLDJIAN, G., The Use of Rare Earths in Ceramics. **Journal of the Less Common Metals**, Paris, v. 111, n. 1-2, p. 17-22, 1985.

YONG, R.A. **The Rietveld Method**. Oxford: Oxford University Press, 1993. p.1-13.