UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

LUIZIANA A. GONZAGA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PIGMENTOS NANOESTRUTURADOS À BASE DE CeO_2 E DOPADOS COM TERRAS RARAS

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro - SP
2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

LUIZIANA A. GONZAGA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PIGMENTOS NANOESTRUTURADOS À BASE DE CeO_2 E DOPADOS COM TERRAS RARAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física, área de Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro - SP
2017

620.5 Gonzaga, Luiziana
G642s Síntese e caracterização de pigmentos nanoestruturados à base de CeO2 e dopados com terras raras / Luiziana Gonzaga. - Rio Claro, 2017
103 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Alexandre Mesquita

1. Nanotecnologia. 2. Pigmentos cerâmicos. 3. Nanopartículas. 4. Óxido de cério. 5. Precursores poliméricos. 6. Coordenadas colorimétricas. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Alexandre Mesquita (orientador)
Departamento de Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) – UNESP/RIO CLARO (SP)

Prof. Dr. Giovani Fornereto Gozzi
Departamento de Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) – UNESP/RIO CLARO (SP)

Prof. Dr. Waldir Avansi Junior
Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia (CCET) – UFSCar/SÃO CARLOS (SP)

Rio Claro – SP
25 de julho de 2017

Resultado: APROVADA

“Hay logros por los que nadie te otorga un diploma o medalla. El verdadero y gran premio es saber que, con tu esfuerzo, has alcanzado la meta.”

(Lucero)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Alexandre Mesquita pela orientação, apoio e ensinamentos, além da infinita paciência, compreensão com os horários, confiança e amizade que tornaram possíveis a execução desse trabalho.

À Prof[a]. Dr[a]. Maria Inês Basso Bernardi (IFSC-USP) pelas análises de colorimetria e DRX.

Aos professores Dr. Dario Antonio Donatti, Dr. Dante Luís Chinaglia , Dr. Lucas Fugikawa Silva e Dr. Luiz Antônio Barreiro por seus ensinamentos neste período e por contribuírem significativamente para a minha formação.

Aos professores Dr. Giovani Fornereto Gozzi e Dr. Fábio Simões de Vicente pelos ensinamentos, apoio, contribuições e correções do trabalho.

Ao Prof. Dr. Waldir Avansi Junior (CCET-UFSCar) pelas contribuições e correções do trabalho.

Ao professor Dr. Edson Denis Leonel pela competência como coordenador da pós-graduação e pelo apoio prestado.

Aos técnicos André Paganotti Faber, Geraldo Ap. de Lima Sobrinho e Leandro Xavier Moreno pelo suporte.

Aos meus amigos do Departamento de Física por toda a ajuda, pelas conversas e pelos momentos de descontração.

Aos funcionários da biblioteca por todo o suporte.

Aos diretores e servidores do HMC, agradeço pelo apoio, compreensão e suporte para conciliação do trabalho com o mestrado.

A todos os professores que participaram da minha formação e me inspiraram profissionalmente.

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Carlos Roberto de Moraes (FHO|UNIARARAS) por seus valiosos ensinamentos e pela ajuda não apenas durante a graduação.

Ao querido Prof. Ms. Huemerson Maceti (FHO|UNIARARAS), que esteve presente em boa parte da minha trajetória de estudos, agradeço por toda a ajuda, por seus valiosos ensinamentos, por todo o incentivo e, principalmente, por sua amizade.

Aos meus pais, por todo o apoio, pela compreensão e por seus papéis fundamentais na formação do meu caráter.

A todos os meus familiares e amigos agradeço pelo apoio, paciência, pelas “caronas” ao Departamento e por entenderem e respeitarem os momentos de ausência.

Aos meus queridos sobrinhos, Isabela, João e Felipe, por entenderem (às vezes) os momentos de ausência e por tornarem a vida mais alegre.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Às agências de fomento CNPq e Fapesp pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS I
LISTA DE TABELAS V
LISTA DE SIGLAS E ABREVIAÇÕES VI
LISTA DE SÍMBOLOS VII
RESUMO X
ABSTRACT XI
1. INTRODUÇÃO 1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5
2.1. Semicondutores nanoestruturados 5
2.2. Terras Raras 10
2.3. Pigmentos 12
2.4. Cor 12
2.4.1. Origem da cor nos sólidos 13
2.4.1.a) Transição eletrônica 14
2.4.1.b) Defeitos 14
2.4.1.c) Posição de ocupação dos cátions 16
2.5. Dopagem de materiais semicondutores 17
2.5.1. Dopagem de pigmentos com terras raras 18
2.6. O Dióxido de Cério 19
3. MATERIAIS E MÉTODOS 25
3.1. Métodos de síntese 25
3.1.1. O método dos precursores poliméricos 25
3.1.1.a) Síntese de CeO_2:La,Pr 28
3.2. Técnicas de caracterização 30
3.2.1. Difração de raios X (DRX) 30
3.2.2. Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS) 30
3.2.3. Espectroscopia de Espalhamento Raman 33
3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 34
3.2.5. Reflectância Difusa e Coordenadas Colorimétricas – CIE-Lab 35
3.2.5.a) O Sistema CIE - Lab 36
3.2.5.b) Cálculo da Energia de banda proibida (E_{gap}) 40

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 42
4.1. Resultados de Reflectância Difusa 42
4.1.1. Cálculo da energia do *band gap* óptico (E_{gap}) 45
4.1.2. Coordenadas Colorimétricas (CIE – Lab) 49
4.2. Análise da Difração de raios X 56
4.3. Espectroscopia de Espalhamento Raman 59
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 63
4.5. Análise dos espectros XANES 65
5. CONCLUSÃO 69
5.1. Conclusões gerais 69
5.2. Propostas para trabalhos futuros 71
REFERÊNCIAS 72
ANEXOS 82
ANEXO A – Síntese matemática da equação para cálculos de tolerância instrumental (ΔE_{00}) 82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Imagens obtidas por MET para aglomerados de nanopartículas de prata 6

Figura 2: Esquema representativo das morfologias das nanopartículas: a) nanofio / nanofibra / nanobastão, b) nanotubo, c) nanofita e d) nanofolha 6

Figura 3: Escala comparativa entre o mundo macroscópico e a nanoescala, que descresce a partir da altura de uma criança medindo 1 metro até o diâmetro de um átomo de hidrogênio 7

Figura 4: Esquema simplificado mostrando a localização do nível de Fermi e a banda proibida em um condutor, um semicondutor e um isolante 9

Figura 5: Representação esquemática da luz visível no espectro eletromagnético 13

Figura 6: Estruturas de bandas do CeO_2 e do $Ce_{0,95}Pr_{0,05}O_2$ preparados pelo método convencional de mistura de sólidos, esquematizando a variação na energia da banda proibida com a incorporação do dopante 15

Figura 7: Região do espectro eletromagnético correspondente à luz visível, indicando os limites aproximados das energias de banda proibida 16

Figura 8: Célula unitária da fluorita ilustrando as posições ocupadas pelos íons nos sítios 16

Figura 9: Bandas de energia de semicondutores do tipo “n” e “p” 18

Figura 10: Estrutura cristalina da rede fluorita cúbica (*Fm3m*) de CeO_2, onde átomos de Ce e O são, respectivamente, representados por esferas azuis e verdes 20

Figura 11: Fluxograma das aplicações dos compostos de cério 21

Figura 12: Modelo de estrutura cristalina de uma solução sólida de óxido de cério-gadolínio 23

Figura 13: Esquema genérico da esterificação do AC na presença de EG pelo método dos precursores poliméricos – quelação do metal e formação da cadeia polimérica 27

Figura 14: Representação de um espectro normalizado de absorção de raios X para a amostra de CeO_2, onde o espectro é dividido em duas regiões (XANES e EXAFS) que são analisadas de modos diferentes 31

Figura 15: Desenho esquemático ilustrando as diferenças básicas entre a microscopia óptica e a microscopia eletrônica de varredura 34
Figura 16: Representação gráfica das formas de reflexão da luz incidente 35
Figura 17: Curvas de reflectância difusa para amostras de goethita e hematita 36
Figura 18: Representação tridimensional do sistema CIE – L*a*b* 37
Figura 19: Gráfico CIE-Lab 37
Figura 20: Significado geométrico dos conjuntos de coordenadas L*a*b* e $L^*C^*h^o$ 38
Figura 21: Diagrama de cálculo da variação de cor no diagrama CIE-Lab 39
Figura 22: Reflectância difusa para a) o sistema $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ com x = 0,00 (CeO_2), x = 0,05 (CL5) e x = 0,10 (CL10); b) o sistema $Ce_{1-(x+y)}La_xPr_yO_{2-\delta}$ com x = y = 0,00 (CeO_2), x = 0,00 e y = 0,01 (CP1), x = 0,05 e y = 0,01 (CL5P1), x = 0,10 e y = 0,01 (CL10P1) mostrando a evolução da cor em função da concentração de dopante 43
Figura 23: Espectros de reflectância difusa para o sistema CeO_2 em função da temperatura de tratamento térmico 44
Figura 24: Espectros de reflectância difusa para o sistema $Ce_{0,99}Pr_{0,01}O_{2-\delta}$ (CP1) em função da temperatura de tratamento térmico 44
Figura 25: Espectros de absorbância das amostras de CeO_2 puro submetidas às diferentes temperaturas de tratamento térmico e seus respectivos valores calculados de *band gap*, sendo a) sem tratamento térmico, b) 500 ^oC, c) 600 ^oC, d) 700 ^oC e e) 800 ^oC 46
Figura 26: Espectros de absorbância das amostras de CP1 submetidas às diferentes temperaturas de tratamento térmico e seus respectivos valores calculados de *band gap,* sendo a) sem tratamento térmico, b) 500 ^oC, c) 600 ^oC, d) 700 ^oC e e) 800 ^oC 47
Figura 27: Espectros de absorbância das amostras de CL, com as diferentes concentrações de dopante, sendo a) CL5 e b) CL10 48
Figura 28: Espectros de absorbância das amostras CLP, com as diferentes concentrações de dopante, sendo a) CL5P1 e b) CL10P1 48

Figura 29: Fotografias dos pós do sistema CeO_2:La,Pr, sendo a) CeO_2 sem tratamento térmico e b) CeO_2 tratado a 800 ^oC; c) CP1 sem tratamento e d) CP1 tratado a 800 ^oC; e) CL5, f) CL10, g) CL5P1 e h) CL10P1, ambos sem tratamento térmico 50

Figura 30: Variação de tonalidades dos pós do sistema CeO_2:La,Pr, sendo a) CeO_2 sem tratamento térmico e b) CeO_2 tratado a 800 ^oC, c) CP1 sem tratamento e d) CP1 tratado a 800 ^oC 51

Figura 31: Gráfico CIE-Lab dos sistemas estudados 53

Figura 32: Gráfico de colorimetria L* ilustrando o efeito da temperatura na tonalidade da cor dos pigmentos de CeO_2:Pr 53

Figura 33: Gráfico de colorimetria a* ilustrando o efeito da temperatura na tonalidade da cor dos pigmentos de CeO_2:Pr 54

Figura 34: Gráfico de colorimetria b* ilustrando o efeito da temperatura na tonalidade da cor dos pigmentos de CeO_2:Pr 54

Figura 35: Difratogramas de raios X experimental e teórico para as amostras de CeO_2 nanoestruturado 57

Figura 36: Difratograma de raios X comparando as amostras de CeO_2:La,Pr (CeO_2, CL5, CL10, CL5P1, CL10P1 e CP1) nanoestruturadas obtidas pelo método dos precursores poliméricos 58

Figura 37: Difratograma de raios X comparando as amostras de CLP 59

Figura 38: Espectro de espalhamento Raman das nanopartículas de CeO_2 60

Figura 39: Espectro de espalhamento Raman comparando as nanopartículas de CeO_2, CL5, CL10, CP1, CL5P1 e CL10P1 60

Figura 40: Espectro de espalhamento Raman comparando os espectros das nanopartículas de CeO_2 sem tratamento térmico e tratadas a 800 ^oC 62

Figura 41: Espectro de espalhamento Raman comparando os espectros das nanopartículas de CP1 sem tratamento térmico e tratadas a 800 ^oC 62

Figura 42: Fotomicrografia obtida por MEV para a amostra CeO_2 sem influência de tratamento térmico 63

Figura 43: Fotomicrografia obtida por MEV para a amostra CeO_2 sob influência de tratamento térmico a 800 ^oC 64

Figura 44: Fotomicrografia obtida por MEV para a amostra CP1 sob influência de tratamento térmico a 800 ^{o}C 64

Figura 45: Distribuições gaussianas dos tamanhos das partículas das amostras de a) e b) CeO_2 sem tratamento térmico e tratada a 800 ^{o}C, c) CP1 sob tratamento térmico a 800 ^{o}C 65

Figura 46: Espectro XANES na borda L_{III} do Ce para as amostras CeO_2:La,Pr 66

Figura 47: Exemplo representativo do ajuste do espectro XANES para a amostra CeO_2 padrão 67

Figura 48: Gráficos de evolução da concentração de Ce^{3+} das amostras CeO_2:La,Pr; sendo a) CL e b) CLP 68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Cores absorvidas e cores complementares 13

Tabela 2: Reagentes utilizados para a síntese das amostras de CeO_2:La,Pr 28

Tabela 3: Composição das amostras de CeO_2:La,Pr de acordo com a porcentagem de dopante 29

Tabela 4: Definição da percepção do olho humano para os valores de ΔE 40

Tabela 5: Valores de E_{gap} obtidos para as nanopartículas de CeO_2 e dopadas com lantânio e praseodímio 49

Tabela 6: Coordenadas colorimétricas das amostras $Ce_{1-(x-y)}La_xPr_yO_{2-\delta}$ 52

Tabela 7: Coordenadas colorimétricas das amostras CeO_2 em função da temperatura de tratamento térmico 52

Tabela 8: Coordenadas colorimétricas das amostras CP1 em função da temperatura de tratamento térmico 52

Tabela 9: Diferença de cor em relação à amostra de CeO_2 referência 55

Tabela 10: Diferença de cor entre as amostras pertencentes ao sistema CeO_2 em função da temperatura de tratamento térmico 55

Tabela 11: Diferença de cor entre as amostras pertencentes ao sistema CP1 em função da temperatura de tratamento térmico 56

Tabela 12: Diferença de cor entre as amostras pertencentes ao sistema CLP 56

Tabela 13: Valores estimados para a concentração de Ce^{3+} 68

LISTA DE SIGLAS E ABREVIAÇÕES

AC	Ácido cítrico
CIE	Comissão Internacional de Iluminação (*Commission Internacionale de l'Elairage*)
CL5	Óxido de cério dopado com 5% de lantânio
CL10	Óxido de cério dopado com 10% de lantânio
CL5P1	Óxido de cério dopado com 5% de lantânio e 1% de praseodímio
CL10P1	Óxido de cério dopado com 10% de lantânio e 1% de praseodímio
CP1	Óxido de cério dopado com 1% de praseodímio
DRX	Difração de raios X
EG	Etilenoglicol
EXAFS	Estrutura fina estendida de absorção de raios X (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*)
ICSD	Banco de Dados Inorgânicos de Estrutura Cristalina (*Inorganical Structure Database*)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)
JCPDS	Comitê de Padrões de Difração de Pó (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*)
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TC	Transferência de carga
UV	Ultravioleta
XANES	Estrutura de absorção de raios X próximo à borda de absorção (*X-ray Absorption Near Edge Structure*)
XAS	Espectroscopia de Absorção de Raios X (*X-ray Absorption Spectroscopy*)

LISTA DE SÍMBOLOS

a*	coordenada de medição de cor (eixo verde – vermelho)
b*	coordenada de medição de cor (eixo azul – amarelo)
B	elemento boro
C	elemento carbono
C*	coordenada de cromaticidade
Cd	elemento cádmio
CdS_xSe_{x-1}	sulfoseleneto de cádmio
Ce	elemento cério
Ce^{3+}	íon cério trivalente
Ce^{4+}	íon cério tetravalente
$CeN_3O_9.6H_2O$	nitrato de cério hexahidratado
CeO_2	dióxido de cério
CeO_2:La	óxido de cério dopado com lantânio
CeO_2:La,Pr	óxido de cério dopado com lantânio e praseodímio
CeO_2:Pr	óxido de cério dopado com praseodímio
$Ce_{0,95}Pr_{0,05}O_2$	óxido de cério dopado com 5% de praseodímio
$C_2H_6O_2$	etilenoglicol
$C_6H_8O_7$	ácido cítrico
Co	elemento cobalto
-COOH	grupo carboxila
Cr	elemento cromo
Cu	elemento cobre
d	subnível energético atômico
D65	iluminante padrão luz do dia
D_p	diâmetro médio das partículas
E_{00}	tolerância instrumental baseada nos limites da visão humana
Eg	energia de gap
Eu^{2+}	íon európio
f	subnível energético atômico
Fe	elemento ferro
Fm3m	grupo espacial
gap	intervalo entre as bandas de energia

Gd^{3+}	íon gadolínio trivalente
h	índice de Miller no plano cristalográfico referente ao eixo x
H	elemento hidrogênio
h^{o}	coordenada de tonalidade
HNO_3	ácido nítrico
I	Intensidade relativa do pico no espectro de absorção de raios X
k	índice de Miller no plano cristalográfico referente ao eixo y
K	camada energética atômica
l	índice de Miller no plano cristalográfico referente ao eixo z
L	camada energética atômica
L*	coordenada de luminosidade
La	elemento lantânio
$La(NO_3)_3.6H_2O$	nitrato de lantânio hexahidratado
La_2O_3	óxido de lantânio
Ln	elementos lantanídeos
$Ln_x(Al_{2-x-y}Cr_y)O_3$	pigmento cerâmico vermelho perovskita
Lu	elemento lutércio
M	camada energética atômica
Mn	elemento manganês
N	elemento nitrogênio
Nd	elemento neodímio
Ni	elemento níquel
O	elemento oxigênio
-OH	grupo hidroxila
p	subnível energético atômico
Pb	elemento chumbo
Pb_3O_4	óxido de chumbo
Pr	elemento praseodímio
Pr^{3+}	íon praseodímio trivalente
Pr^{4+}	íon praseodímio tetravalente
Pr_2O_3	óxido de praseodímio
R	raio iônico
s	subnível energético atômico
Sb	elemento antimônio

Sc	elemento escândio
Se	elemento selênio
Sm	elemento samário
Ti	elemento titânio
V	elemento vanádio
x	porcentagem de dopante lantânio
y	porcentagem de dopante praseodímio
β	largura à meia altura do pico de difração
δ	vacância atômica
λ	comprimento de onda da radiação eletromagnética
θ	ângulo de difração de Bragg

RESUMO

Nos últimos anos, o estudo de materiais cerâmicos vem evoluindo muito rapidamente, principalmente os estudos relacionados com cerâmicas avançadas. As diversas aplicações envolvendo esses materiais, tais como pigmentos cerâmicos com partículas nanométricas, justificam cada vez mais a necessidade de uma melhor compreensão da influência da adição de dopantes nas propriedades finais dos materiais. No presente trabalho propõe-se analisar e estudar as propriedades estruturais e morfológicas de pigmentos cerâmicos a base de óxido de cério (CeO_2) e dopados com diferentes porcentagens molares de lantânio (5 e 10%) e praseodímio (1%). Um dos principais objetivos foi obter pigmentos cerâmicos com tamanho de partícula nanométrico de baixa toxicidade. O processo químico adotado para a obtenção dos pós foi o método dos precursores poliméricos. As nanopartículas foram estruturalmente caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção de raios X (XAS). A forma e o tamanho das nanopartículas foram observados por intermédio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). A caracterização óptica foi realizada utlizando-se dos resultados de reflectância difusa para obtenção das coordenadas colorimétricas. Os padrões de DRX e espectros Raman indicam a formação de soluções sólidas cristalinas monofásicas com estrutura cúbica do tipo fluorita, pertencentes ao grupo espacial *Fm3m.* O tamanho dos grãos foi da ordem de 20 a 30 nanômetros, como estimado por MEV. Por reflectância difusa e coordenadas colorimétricas foi determinado que as amostras de CeO_2 e CL (óxido de cério dopado com lantânio) possuem coloração amarela enquanto as amostras CLP (óxido de cério dopado com lantânio e praseodímio) e CP (óxido de cério dopado com praseodímio) possuem coloração que varia do magenta-alaranjado ao vermelho-amarronzado. Tonalidades mais intensas foram obtidas nos pigmentos dopados com praseodímio submetidos a tratamento térmico a 800 ^{o}C.

Palavras Chave: Nanopartículas, óxido de cério, CeO_2, pigmentos cerâmicos, precursores poliméricos, coordenadas colorimétricas.

ABSTRACT

In the last few years, the study of ceramic materials has increased very fast, mainly studies related to advanced ceramics. The several applications of these materials as ceramic pigments in nanometric scale justify more and more the need for a better understanding of the influence of the dopant addition on the final properties of the materials. In this present work, it was studied structural and morphological properties of ceramic pigments based on cerium oxide (CeO_2) and doped with differents molar percentages of lanthanum (5 and 10%) and praseodymium (1%). The goal of this work was to obtain nanosized ceramic pigments with a low-toxicity. The chemical route adopted to obtain materials was the polymeric precursor method. The nanoparticles were structurally characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray absorption spectroscopy (XAS). Optical characterization was carried out using the results of diffuse reflectance to obtain the colorimetric coordinates. The XRD patterns and Raman spectra indicate the formation of crystalline solid solutions with single phase and cubic structure (fluorite), all belongs to the space group *Fm3m*. The obtained grain size was in nanoscale range, 20 to 30 nm, according to MEV. By diffuse reflectance tecnique and colorimetric coordinates were verified that the CeO_2 and CL (cerium oxide doped with lanthanum) samples possess yellow coloration and the CLP (cerium oxide doped with lanthanum and praseodymium) and CP (cerium oxide doped with praseodymium) samples present coloration that varies from magenta-orange to red-brown. More intense shades were obtained in pigments doped with praseodymium at 800 ^{o}C temperature.

Palavras Chave: Nanoparticles, cerium oxide, CeO_2, ceramic pigments, polymeric precursors, colorimetric coordinates.

1. INTRODUÇÃO

Pigmentos são utilizados pela humanidade há muito tempo para aplicações em polímeros e cerâmicas [1]. Basicamente, existem dois tipos de pigmentos: orgânicos e inorgânicos, e a aplicação de um ou outro dependerá do seu propósito. Os pigmentos orgânicos têm como características tons variados e mais brilhantes e elevado poder de coloração, já os inorgânicos são materiais que apresentam uma excelente estabilidade química, térmica e menor toxicidade [2]. Aplicações cerâmicas, que passam por etapas de processamento envolvendo elevadas temperaturas, entre 1000 e 1300 ^{o}C, por exemplo, requerem o emprego do pigmento inorgânico.

Nas últimas décadas, as pesquisas científicas têm sido direcionadas ao aperfeiçoamento ou busca de novos materiais com propriedades físicas ou químicas mais atrativas, tais como propriedades magnéticas, dielétricas [3], piezoelétricas, ferroelétricas [4], catalíticas [5] e fotoluminescentes [6]. E o limite tecnológico dos atuais micro-dispositivos estimulam essa ampla pesquisa visando diminuir seu tamanho em pelo menos uma ordem de magnitude [7]. Sendo assim, os nanomateriais são uma das opções para atingir esse objetivo [7].

Materiais nanoestruturados são aqueles que apresentam uma estrutura com tamanho característico, em pelo menos uma direção, menor que 100 nm [8, 9, 10] e são definidos como materiais policristalinos, mono ou multifásicos, com tamanhos de grão em escala nanométrica, constituídos principalmente de nanocristais [11].

Semicondutores nanocristalinos apresentam propriedades eletrônicas intermediárias entre aqueles de estrutura molecular e sólidos macrocristalinos e são objeto de intensa pesquisa, apresentando uma grande diversidade de aplicações quando na forma nanoestruturada [12]. Os materiais nanoestruturados vêm sendo extensivamente estudados, não somente por novas propriedades e suas possíveis aplicações tecnológicas, mas também pela busca de uma melhor compreensão dos aspectos físicos e químicos que causam tais mudanças a partir de suas reduzidas dimensões [13, 14, 15, 16, 17].

Partículas nanométricas de materiais semicondutores exibem novas propriedades físicas e químicas quando comparadas aos materiais cristalinos microestruturados. Devido à suas dimensões muito pequenas, os materiais nanoestruturados policristalinos são estruturalmente caracterizados por uma grande

fração volumétrica de contornos de grãos ou interfaces, em que há o aumento da razão da área superficial em relação ao volume da amostra com a diminuição do tamanho da partícula. Esse aumento da razão da área superficial em relação ao volume da partícula faz com que exista a predominância das propriedades dos átomos localizados na superfície da partícula sobre as propriedades daqueles que estão localizados na região interna. Tal fenômeno tem influência sobre as propriedades da partícula em sua forma isolada e em relação às suas interações com outras, 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 [11].

Para citar alguns exemplos dessas mudanças pode ser considerado o ouro, que, sendo um condutor elétrico e não magnético, se comporta como isolante e magnético a determinada ordem na nanoescala [18]. Também podemos usar o exemplo da sílica, cujas partículas esféricas nanométricas incolores tornam-se materiais coloridos quando assumem arranjos cristalinos empacotados [19].

Em relação a materiais semicondutores, os estudos da estrutura em escala nanométrica têm recebido considerável interesse em razão do efeito de tamanho que exibem. Dentre esses materiais, o dióxido de cério (CeO_2) puro ou dopado tem recebido atenção em razão de notáveis propriedades fundamentais, versatilidade e potencial para diversas aplicações tecnológicas [13, 14, 15, 16, 20, 21].

O CeO_2 (céria) é um óxido quimicamente estável, com uma notável capacidade de armazenar ou liberar oxigênio. Esta propriedade está relacionada com a variação do estado de oxidação do cério, entre 3+ e 4+, sob condições redutoras ou oxidantes [22].

A céria apresenta diversas aplicações, em sensores de gás, sensores eletroquímicos, detectores de raios ultravioleta e dosímetros de radiação gama [23]. Também pode ser utilizada como filtros e absorvedores de radiação UV na indústria de cosméticos, como aditivo em vidros, para proteger materiais sensíveis à luz, como revestimento para proteção corrosiva de metais, como catalizador oxidante e como contra-eletrodo em dispositivos eletrocrômicos, entre outros [24, 25].

Entre as várias funções do CeO_2, a capacidade de armazenamento de oxigênio é sua propriedade mais importante. Esta função afeta inevitavelmente o

estado de oxidação dos elementos que são combinados com a céria provendo oxigênios adsorvidos em sua superfície ou retirando oxigênios de sua rede formando vacâncias [22]. Alguns trabalhos relataram o emprego do CeO_2 na dopagem de óxidos, como o TiO_2, demonstrando a capacidade deste material em modificar o desempenho catalítico deles [26, 27, 28].

Diversos estudos têm mostrado que o método de síntese também influencia no comportamento do material, assim, o grande desafio do ponto de vista da síntese desses materiais está no controle do processo, permitindo a obtenção de materiais nanoestruturados com composição química, forma e tamanho controlados [13]. Diferentes métodos de obtenção de materiais nanométricos baseados em sínteses químicas vêm sendo utilizados, e em se tratando da síntese de nanopartículas de CeO_2, podemos destacar o método hidrotermal ou solvotermal [29, 30, 31], microemulsão [32, 33], impregnação [34], co-precipitação [14, 35] hidrotérmico assistido por microondas [13, 15, 16, 25, 36, 37], combustão [38], sol-gel [14, 39, 40, [41] e precursores poliméricos [13, 14, 42].

Apesar de os pigmentos inorgânicos serem utilizados há milhares de anos, a pesquisa neste campo foi acelerada, apenas modernamente, objetivando o desenvolvimento de rotas de produção que consumam menos energia, sejam mais reprodutíveis, aumentem as opções de cores e permitam a obtenção de novos materiais a fim de acompanhar a crescente demanda do mercado tecnológico [43].

O estudo para desenvolvimento de novos pigmentos é motivado pela obtenção de um pigmento inorgânico estável, reprodutível, de tonalidade intensa e baixa toxicidade, com a possibilidade de substituir aqueles que contém metais pesados em sua composição, como por exemplo pigmentos à base de chumbo, que são nocivos à saude e ao meio ambiente [1, 44]. Estudos envolvendo o sistema CeO_2:Pr (óxido de cério dopado com praseodímio) apresentaram como resultado a obtenção de colorações na faixa do magenta-alaranjado ao vermelho-amarronzado, que variam de acordo com a quantidade de praseodímio, condições de síntese e temperaturas envolvidas no processo [14, 21, 45].

As propriedades físicas e químicas dos materiais podem ser governadas e modificadas por meio de um controle sobre sua composição, tipo de estrutura, forma e tamanho das partículas [46]. Todavia a literatura ainda não fornece explicações suficientemente contundentes em relação à influência destes fatores morfológicos e estruturais sobre as propriedades do óxido de cério. Portanto, uma melhor

compreensão destes conceitos pode contribuir para o desenvolvimento de novas alternativas para a cerâmica funcional.

Neste contexto, com o objetivo de realizar a síntese e a caracterização das nanopartículas dos sistemas CeO_2 puro e dopados com lantânio e/ou praseodímio (CeO_2:La,Pr), o método de síntese utilizado foi o método dos precursores poliméricos. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia Raman e, para a investigação da estrutura local, utilizou-se a espectrocopia de absorção de raios X na região de XANES (*X-ray absorption near edge structure*), cujas medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Foram preparadas amostras de materiais nanoestruturados de sistemas $Ce_{(1-x-y)}La_xPr_yO_{2-\delta}$, com x = y = 0.00 ($CeO_2$), x = 0.05 e y = 0.00 (CL5), x = 0.10 e y = 0.00 (CL10), x = 0.00 e y = 0.01 (CP1), x = 0.05 e y = 0.01 (CL5P1) e x = 0.10 e y = 0.01 (CL10P1).

A caracterização estrutural, morfológica e óptica objetivou a obtenção de um melhor entendimento sobre a influência das diferentes concentrações de dopantes e sua correlação com a temperatura de tratamento térmico bem como a obtenção de um pigmento cerâmico de cor vermelha estável e de baixa toxicidade.

Este trabalho possibilitou a preparação e caracterização de pigmentos à base de CeO_2 com a síntese dos referidos compostos puro ou dopados em escala nanométrica. Como resultado, foi possível a correlação das propriedades estruturais com as coordenadas colorimétricas das amostras.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são expostas algumas características dos materiais cerâmicos nanoestruturados e dos elementos terras raras, com foco no cério, lantânio e praseodímio. Também são apresentadas algumas influências da dopagem sobre a estrutura do óxido de cério, além de propriedades e aplicações desses materiais. Ao final, é apresentado um estudo sobre o método de síntese empregado neste trabalho.

2.1. Semicondutores nanoestruturados

A ciência dos materiais tem se desenvolvido continuamente devido à sua grande contribuição tecnológica. Neste contexto, a nanotecnologia representa um grande avanço em diversos campos de estudo. Nanociência pode ser definida como o estudo dos fenômenos de manipulação em escala atômica, molecular ou macromolecular, onde as propriedades do material diferem significativamente quando em escala maior. O termo “nanotecnologia”, utilizado por Richard Phillips Feynman em 1959, onde já idealizava uma tecnologia baseada em tamanho de átomos ou moléculas e fazia referência a materiais que poderiam ter suas propriedades melhoradas se desenvolvidos em pequenas escalas, trata do design, produção, caracterização, e aplicação das estruturas e sistemas, controlando-se a forma e o tamanho em escala nanométrica [47]. Embora o termo “nanotecnologia” tenha adquirido maior visibilidade a partir da contribuição de Feynman, há relatos de suas aplicações datados de séculos anteriores como, por exemplo, na Idade Média, em relação à coloração avermelhada ou amarelada de vidros, atribuída à interação com nanopartículas aditivas de sais de ouro e prata, respectivamente [48]. A nanotecnologia representa, portanto, um avanço tecnológico e impactante na economia e na sociedade. O desenvolvimento de nova metodologia teórica e experimental dá suporte à síntese e desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados e nanossistemas [49].

Fica claro então que, além de manipular os materiais nanoparticulados e compreender suas propriedades, é necessário também ter-se conhecimento sobre o controle de sua morfologia e tamanho durante a síntese, bem como saber caracterizar o material obtido e determinar sua aplicação.

Os pós nanoestruturados tendem a ser formados por aglomerados ou agregados de nanopartículas mantidas próximas umas às outras por forças do tipo Van der Waals [25].

A Figura 1 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para aglomerados de nanopartículas esféricas de prata [50].

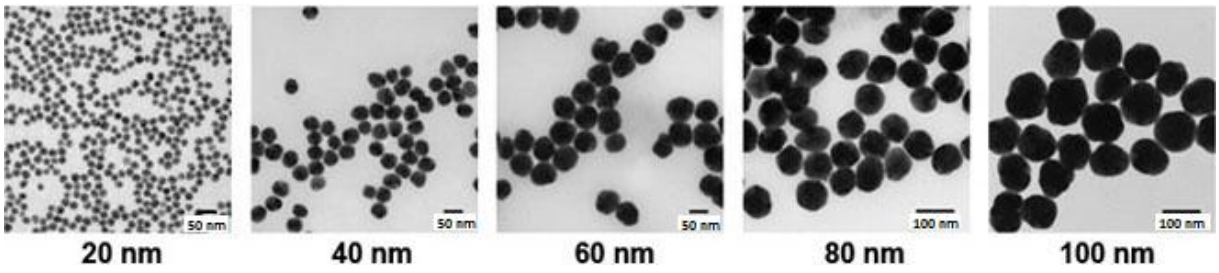


Figura 1 – Imagens obtidas por MET para aglomerados de nanopartículas de prata. Imagem retirada e adaptada das referências [50, 51].

Relatos encontrados na literatura apresentam variadas formas de nanopartículas. A Figura 2 apresenta um esquema reperesentativo de algumas dessas formas, como nanotubos, nanocristais, nanobastões, nanofios, nanofibras, nanoanéis, nanofitas e nanofolhas [52].

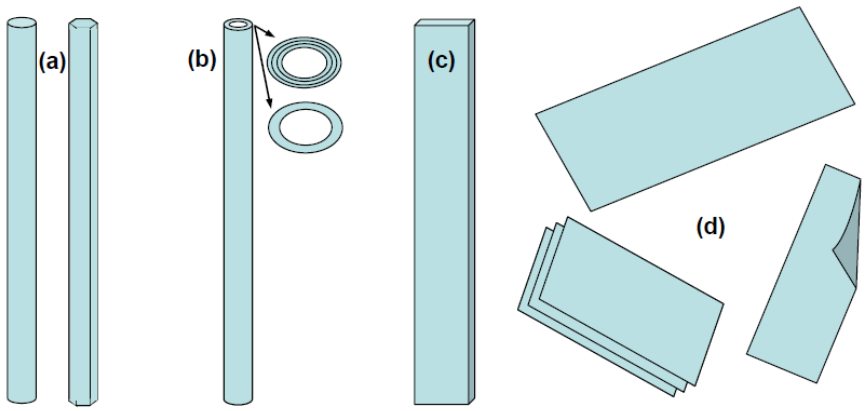


Figura 2 – Esquema representativo das morfologias das nanopartículas: (a) nanofio / nanofibra / nanobastão, (b) nanotubo, (c) nanofita e (d) nanofolha. Imagem retirada da referência [52].

Nanomateriais são materiais com dimensões intermediárias entre os limites de 1 e 100 nm. A unidade nanômetro (nm) representa o fator de escala 10^{-9} m, e tem

a origem de seu nome associada ao termo “anão”. Os nanomaterias abriram espaço para novas possibilidades relacionadas, por exemplo, à propriedades magnéticas, foto e eletroluminescentes, elétricas e eletrônicas [53]. Uma escala comparativa entre o mundo macroscópico e a nanoescala é apresentado na Figura 3.



Figura 3 – Escala comparativa entre o mundo macroscópico e a nanoescala, que decresce a partir da altura de uma criança medindo 1 metro até o diâmetro do átomo de hidrogênio. Imagem retirada e adaptada da referência [54].

Devido as suas pequenas dimensões quando comparadas aos correspondentes sólidos maciços (*bulk*), as nanopartículas apresentam uma elevada razão superfície/volume e, consequentemente, uma proporção muito maior de átomos subcoordenados, o que pode alterar significativamente suas propriedades físicas e químicas. Alguns desses efeitos de mudança nas propriedades têm origem na mecânica quântica, devido ao chamado efeito de confinamento quântico, outros estão relacionados a fenômenos de superfície, já que a proporção de átomos localizados na superfície de uma partícula aumenta com a diminuição de seu tamanho [53].

Um bom exemplo para a mudança de propriedades devido à redução do tamanho de partícula ocorre com os semicondutores, pois estes tendem a ter um alargamento da banda proibida, além do deslocamento da banda de absorção para um menor comprimento de onda [52].

Isolantes são materiais que possuem sua última banda, chamada valência, totalmentre preenchida, assim apresenta uma barreira de energia (*gap*), resultando na ausência de portadores de carga da banda de condução, ou seja, não há mobilidade eletrônica. Os materiais condutores possuem sua última banda de

energia não totalmente preenchida com elétrons, desta forma a radiação incidente, com comprimentos de onda na faixa do espectro visível, é absorvida pelos elétrons promovendo-os a estados desocupados acima do nível de Fermi e, ao retornarem ao estado de menor energia, liberam um fóton de comprimento dentro da faixa do espectro visível [55].

Os semicondutores são conhecidos por terem os estados vazios adjacentes à banda de valência parcialmente indisponíveis. Assim, os elétrons precisam atravessar uma barreira que separa a banda de valência da banda de condução para que exista a condução. Para isso, é necessário fornecer ao elétron a energia referente à diferença entre estes dois estados, que é aproximadamente igual ao intervalo de energia entre as bandas. Ou seja, semicondutores são materiais com poucos elétrons de condução e apresentam propriedades intermediárias entre isolantes e condutores. Tornam-se condutores pela agitação térmica dos elétrons, pela dopagem do material com outros átomos que contribuem com elétrons para a banda de condução, ou com incidência de luz [53].

Como já mencionado, para que elétrons em estados adjacentes se tornem livres, os elétrons precisam ser promovidos da banda de valência para a banda de condução, fazendo-se necessário o fornecimento de uma energia que permita que os elétrons ultrapassem o intervalo de energia proibido (*gap*). Desta forma, quanto maior for este intervalo entre as bandas, menor será a condutividade elétrica a uma determinada temperatura. Assim, a largura da banda proibida é o que difere materiais isolantes de semicondutores, já que o primeiro possui uma barreira maior entre as bandas de valência e condução. A Figura 4 mostra um esquema simplificado que identifica a localização do nível de Fermi e as bandas de cada tipo de material.

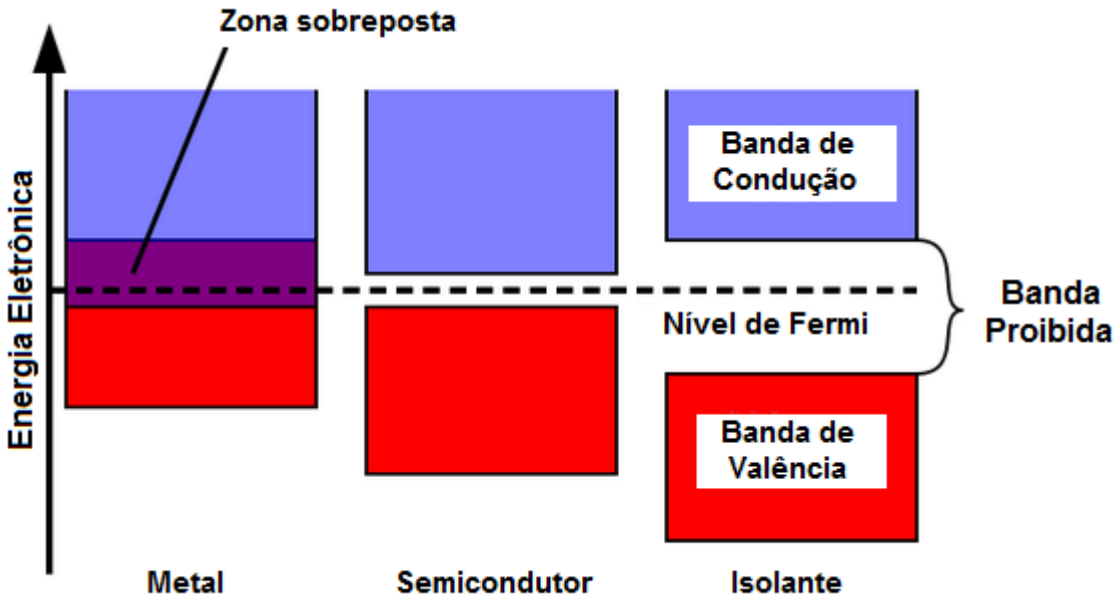


Figura 4 – Esquema simplificado mostrando a localizaçãodo do nível de Fermi e a banda proibida em um condutor, um semicondutor e um isolante. A escala vertical representa as energias dos diferentes estados, e as regiões coloridas indicam as bandas de valência e de condução. Imagem retirada e adaptada da referência [56].

Salienta-se que, em materiais semicondutores, a condutividade elétrica pode ser alterada por estímulos externos, tais como campo magnético e eletromagnético ou alterações de temperatura. O que ocorre é que, nestes materiais, as ligações entre os átomos são do tipo covalente e relativamente fracas, assim, os elétrons de valência não possuem uma ligação forte entre os átomos, o que permite que esses elétrons sejam removidos facilmente através destes estímulos energéticos [57].

Os nanocristais semicondutores têm atraído um grande interesse ao longo dos últimos anos devido suas propriedades serem diferentes dos materiais micrométricos [16]. Entre estas propriedades, a mais interessante para os semicondutores é a modificação da energia da banda proibida. Controlando esta energia, através de forma e defeitos estruturais por exemplo, é possível observar diferentes propriedades do mesmo material. Estes tipos de semicondutores possuem um grande número de aplicações, tais como *displays* de tela plana, sensores ópticos, dispositivos eletroluminescentes, janelas de infravermelho, catalisadores e *lasers* [16, 58].

Em termos de condutividade elétrica, uma característica relevante é que os materiais semicondutores apresentam comportamento sensível à presença de

impurezas no material, o que quer dizer que suas propriedades podem ser modificadas com a utilização de dopantes, pois o aparecimento de defeitos cristalinos e impurezas, bem como vibrações térmicas, têm influência sobre as magnitudes das mobilidades eletrônicas. Basicamente, as propriedades condutoras e ópticas, dependentes da mobilidade eletrônica, podem ser alteradas [52].

2.2. Terras Raras

Conforme recomendação da Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*), a expressão “terras raras” é utilizada para designar o lantânio, os lantanídeos, o escândio e o ítrio. Os dois últimos elementos são classificados junto com os lantanídeos em função das semelhanças nas propriedades químicas destes e também porque normalmente são encontrados nos mesmos minerais que os elementos deste grupo. O termo “série do lantânio” é reservado aos elementos com números atômicos entre 57 e 71 (La ao Lu), e o termo “lantanídeos” é ainda mais restrito pela exclusão do lantânio, incluindo-se os elementos com números atômicos entre 58 e 71 (Ce ao Lu) [59, 60].

Portanto, de acordo com a IUPAC, dois dos elementos químicos metálicos estudados neste trabalho, o cério e o praseodímio, pertencem ao grupo dos lantanídeos, sendo na maioria das vezes chamados de terras raras. No entanto, a expressão terras raras é imprópria, tendo estes elementos recebido esta denominação pelo fato de seus óxidos serem semelhantes aos materiais conhecidos como terras. A expressão “raras” também não está de acordo, pois os lantanídeos são mais abundantes (com exceção do promécio que não ocorre na natureza) do que muitos outros elementos [25].

Os lantanídeos se caracterizam pelo preenchimento gradativo do antepenúltimo nível energético, 4*f*. Os elétrons desse nível são muito bem isolados do ambiente químico no qual se encontra o átomo pelos elétrons 5*s* e 5*p*, o que faz com que eles não participem das ligações químicas. Além disso, o fato dos orbitais *f* estarem preenchidos ou vazios influenciam pouco nas propriedades químicas desses elementos, sendo apenas seus espectros eletrônicos e suas propriedades magnéticas dependentes da configuração eletrônica [61].

Entre os estados de oxidação, o estado trivalente é o mais comum e característico da grande maioria dos lantanídeos, sendo ainda o mais estável termodinamicamente. Este estado de oxidação (3+) não depende apenas da configuração eletrônica, mas também de um balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação para o caso das soluções. O estado de oxidação (2+) é pouco comum devido à fácil oxidação para o estado (3+). O único lantanídeo no estado de oxidação (4+) que é suficientemente estável em solução aquosa é o íon Ce^{4+}, podendo ser encontrado neste estado tetravalente em alguns compostos com alto poder oxidante. Térbio, praseodímio e neodímio também são encontrados no estado tetravalente, mas são todos instáveis em solução, podendo ser obtidos somente como sólidos, na forma de fluoretos ou de óxidos [25, 60].

Neste trabalho, cuja síntese foi realizada em meio aquoso, os íons cério tenderão a estar no estado de oxidação (4+) e os íons praseodímio no estado de oxidação (3+), que são as formas mais estáveis.

Nos compostos com esses íons trivalentes a luminescência ocorre devido às transições dos níveis 4*f*-4*f* [62]. As bandas de absorção se apresentam na região do visível ou do ultravioleta próximo no espectro eletromagnético, sendo as cores observadas devido a essas transições. Porém, como dito anteriormente, os elétrons 4*f* são internos, sendo os efeitos do campo ligante muito fracos. Consequentemente as propriedades eletrônicas são pouco afetadas pelo ambiente químico, as transições ópticas são muito finas e a posição da banda de absorção, ou seja, a cor, não varia em função do tipo de ligantes coordenados. Essas transições dos níveis 4*f*-4*f* são proibidas pela regra de seleção de Laporte, pois a variação do número quântico secundário é igual a zero, o que resulta em transições ópticas com tempo de vida longos (microssegundos a milissegundos) e cores observadas pouco intensas. Também são possíveis transições ópticas dos níveis 4*f*-5*d*, sendo estas muito mais intensas e largas, tendo suas posições influenciadas pela natureza dos ligantes. A luminescência do Eu^{2+} ($4f^7$) e Ce^{3+} ($4f^1$) são exemplos deste tipo de transição [61, 62].

A luminescência do íon lantanídeo por excitação direta é pouco eficiente devido ao fato de estes íons não terem absortividades moleculares altas, sendo, por este motivo, muitas vezes utilizado um ligante para absorver a luz e, posteriormente, transferir energia para o íon lantanídeo, que então emite a luz [60].

2.3. Pigmentos

Pigmentos são definidos, de forma geral, como um particulado sólido, orgânico ou inorgânico, natural ou sintético, de coloração branca, preta ou colorida, que seja insolúvel no substrato ao qual será incorporado, que não reaja quimicamente com este e que forneça a ele coloração através da simples dispersão mecânica no meio, diferentemente dos corantes ou tintas, que são solúveis no substrato, perdendo então suas características estruturais e cristalinas [63].

Pigmentos orgânicos têm como característica tons variados e brilhantes além de um elevado poder de coloração, enquanto os pigmentos inorgânicos tendem a apresentar estabilidade química e térmica muito boas; estes podem ainda ser classificados como naturais ou sintéticos. Pigmentos naturais são aqueles encontrados na natureza e entre os mais utilizados estão os óxidos simples. A aplicação final é o que determina a utilização de um ou outro tipo de pigmento [2].

Pigmentos cerâmicos são formados por uma rede hospedeira, matriz, por um cromóforo (geralmente um cátion de metal de transição) e por possíveis componentes modificadores que irão conferir, estabilizar ou reafirmar suas propriedades pigmentantes [64, 65, 66].

Em aplicações cerâmicas, os principais fatores considerados são a estabilidade térmica e química, entretanto, a capacidade de desenvolvimento de cor também é bastante importante [2, 67].

2.4. Cor

A luz solar emite radiação com comprimentos de onda que vão do ultravioleta ao infravermelho. A região denominada visível contém comprimentos de onda em uma faixa aproximada de 400 a 700 nm, conforme Figura 5. Neste intervalo situam-se as radiações correspondentes às cores que podem ser identificadas pelo olho humano [68,69].

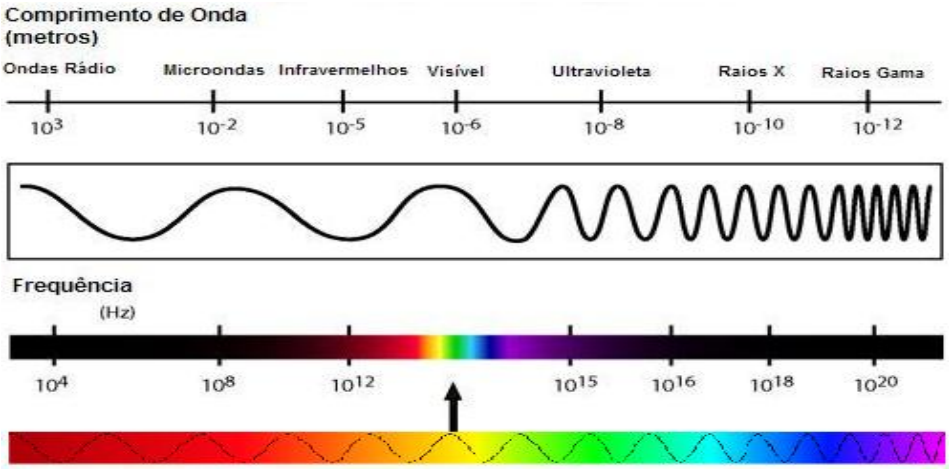


Figura 5 – A luz visível no espectro eletromagnético. Imagem retirada e adaptada da referência [69].

Quando a luz atinge um determinado material, a radiação em certos comprimentos de onda é absorvida. Se esta absorção ocorre na região do visível do espectro, a luz, de acordo com a Tabela 1, terá a cor complementar da que foi absorvida, ou seja, apresentará a cor que não foi absorvida [70].

Tabela 1 – Cores absorvidas e cores complementares. Tabela retirada e adaptada da referência [61].

Comprimento de Onda (nm)	Cor Absorvida	Cor complementar Refletida
380 – 420	Violeta	verde-amarelo
420 – 440	violeta-azul	Amarelo
440 – 470	Azul	Laranja
470 – 500	azul-verde	Vermelho
500 – 520	Verde	Púrpura
520 – 550	verde-amarelo	Violeta
550 – 580	Amarelo	violeta-azul
580 – 620	Laranja	Azul
620 – 680	Vermelho	azul-verde
680 – 780	Púrpura	Verde

2.4.1. Origem da cor nos sólidos

A cor em materiais cerâmicos é proveniente, geralmente, de um íon cromóforo que produz a cor absorvendo a radiação visível de forma seletiva,

necessitando de mecanismos químicos apropriados para manter estável essa cor sob condições de temperaturas elevadas [71, 72].

2.4.1.a) Transição eletrônica

Os íons cromóforos, geralmente elementos de transição, que apresentam os orbitais "*d*" e "*f*" parcialmente preenchidos, são os mais utilizados em pigmentos cerâmicos já que esses orbitais incompletos possibilitam transições eletrônicas *d-d* e transferência de carga, fenômenos responsáveis pelo surgimento da cor [73].

Nessas transições eletrônicas o elétron é excitado para um orbital mais energético, mas as transições são de tamanha energia que a absorção geralmente ocorre na região do ultravioleta (UV). Porém, circunstâncias especiais podem tornar possíveis transições com energias menores, apresentando assim, absorções na região do visível, ou seja, ocorrendo diminuição no intervalo entre as bandas, a já referida banda proibida esquematizada na Figura 4 [61].

A variação da tonalidade também se deve aos diferentes estados de oxidação de um mesmo elemento, como os elementos de transição: Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nd e Sm (escândio, titânio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, neodímio e samário), além dos elementos Ce e Pr (cério e praseodímio), comumente utilizados na pigmentação de materiais cerâmicos [74] e objetos de estudo deste trabalho.

2.4.1.b) Defeitos

Uma solução sólida é basicamente uma fase cristalina que pode apresentar composição variada. Estas soluções podem ser de dois tipos: substitucional ou intersticial [75].

Em uma solução sólida substitucional, o átomo ou íon introduzido substitui diretamente um átomo ou íon de mesma carga ou maior na estrutura principal. Já em uma solução sólida intersticial, o átomo ou íon introduzido ocupará um sítio vazio, sem que átomos ou íons sejam excluídos da estrutura [74].

Um íon pode facilmente substituir outro de tamanho similar e formar uma solução sólida estável em todas as temperaturas. Com íons que apresentem entre 15 e 20% de diferença no tamanho, a solução sólida pode ser formada a altas

temperaturas. Para íons que diferem em mais de 30% em tamanho, não é esperada a formação de uma solução sólida [74].

Alguns metais formam solução sólida intersticial com pequenos átomos, como H, C, B e N (hidrogênio, carbono, boro e nitrogênio), entrando em sítios intersticiais vazios na estrutura do metal hospedeiro [73].

Porém, é possível que uma solução sólida apresente as duas formações juntas, substitucional e intersticial, com a introdução de íons de cargas diferentes às dos átomos da estrutura principal ou com a criação de vacâncias [74].

Os defeitos podem ser intrínsecos, se estiverem associados a cristais estequiométricos, ou extrínsecos, se associados a dopantes ou impurezas. No caso do dopante, este irá ocupar sítios intersticiais ou substituir átomos (ou íons) na célula unitária. Se a concentração de dopante for alta, normalmente se refere ao material como solução sólida ao invés de material dopado [74].

A adição de dopantes pode ocasionar defeitos, causando distorções na rede cristalina, gerando níveis intermediários na região da banda proibida, ocasionando assim, modificações nas propriedades do material. Esta mudança no intervalo entre as bandas de valência e condução está diretamente relacionada com as variações de tonalidades e intensidades apresentadas na região do visível e em dados de colorimetria [76, 77]. A Figura 6 esquematiza um exemplo de variação na banda proibida com a introdução do óxido de praseodímio na rede matriz do CeO_2.

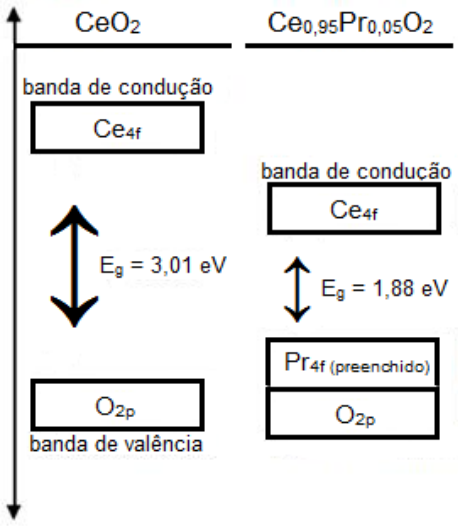


Figura 6 – Estruturas de bandas do CeO_2 e do $Ce_{0,95}Pr_{0,05}O_2$, preparados pelo método convencional de mistura de sólidos, esquematizando a variação na energia da banda proibida com a incorporação do dopante. Imagem retirada e adaptada da referência [44].

Um orbital 4*f* parcialmente preenchido do átomo Pr^{3+} se encontra acima da banda de valência do O_{2p}. A energia de banda do $Ce_{0,95}Pr_{0,05}O_2$ apresenta valor de 1,88 eV a partir da banda de absorção. Este estreitamento da banda proibida para o CeO_2 atribui-se ao nível eletrônico de energia adicional gerado pelo Pr^{4+} [44]. Diminuições da banda proibida tornam possíveis saltos eletrônicos de menor energia, permitindo que o material apresente absorções na faixa do visível [60].

A Figura 7 apresenta os limites aproximados das energias da banda proibida correspondentes à luz visível no espectro eletromagnético.



Figura 7 – Região do espectro eletromagnético correspondente à luz visível, indicando os limites aproximados das energias de banda proibida. Figura retirada e adaptada da referência [68].

2.4.1.c) Posição de ocupação dos cátions

A determinação da cor em um material é influenciada pela composição química, estrutura cristalina, defeitos estruturais, superfície e pela posição ocupada pelo cátion nos sítios, tetraédricos ou cúbicos, conforme ilustrado na Figura 8 [78, 79, 80].

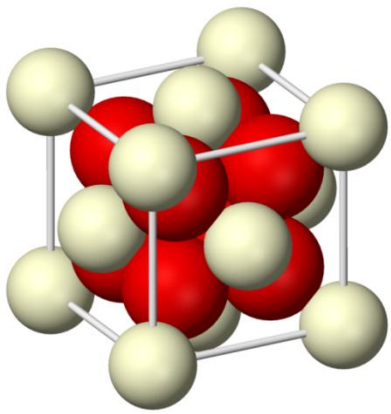


Figura 8 – Célula unitária da fluorita (CaF_2) ilustrando as posições ocupadas pelos íons nos sítios, onde os íons Ca e F são representados pelas esferas de coloração clara e vermelha, respectivamente. Imagem retirada e adaptada da referência [78].

A ocupação do sítio está relacionada ao elemento, considerando que átomos maiores têm preferência na ocupação de sítios maiores, quando existentes. No caso da fluorita, átomos maiores podem ocupar os sítios cúbicos, com número de coordenação 8. Desta forma, um cromóforo ocupando um sítio tetraédrico pode resultar em uma coloração diferente da resultante da ocupação de um sítio cúbico [21].

2.5. Dopagem de materiais semicondutores

A dopagem de um material semicondutor consiste na adição de impurezas químicas na rede cristalina com a finalidade de modificar suas propriedades. A adição de pequenas porcentagens de um átomo estranho nesta rede pode causar drásticas modificações, por exemplo, nas propriedades ópticas e elétricas do material. Quando dopados, os semicondutores podem ser classificados como de tipo “n” ou “p” [53].

Quando ao material cristalino semicondutor são adicionadas impurezas capazes de fornecer elétrons ao sistema, este é chamado de semicondutor do tipo “n”. Tais elétrons possuem energias de ligação muito menores que as dos elétrons ligantes, desta forma podem ser excitados com maior facilidade. Os elétrons fornecidos pelo dopante se encontram em níveis mais próximos ao topo da banda proibida do que os elétrons de valência [53].

Semicondutores do tipo “p” são aqueles dopados com impurezas capazes de receber elétrons do sistema. Quando há a introdução proposital destes dopantes ao sistema, esta resulta em “buracos”, níveis disponíveis para elétrons. Estes níveis criados não se encontram na banda de valência, já que um elétron dessa banda precisa receber uma determinada energia para ocupar esse estado [53].

A Figura 9 representa as bandas de energia de semicondutores do tipo “n” e “p”.

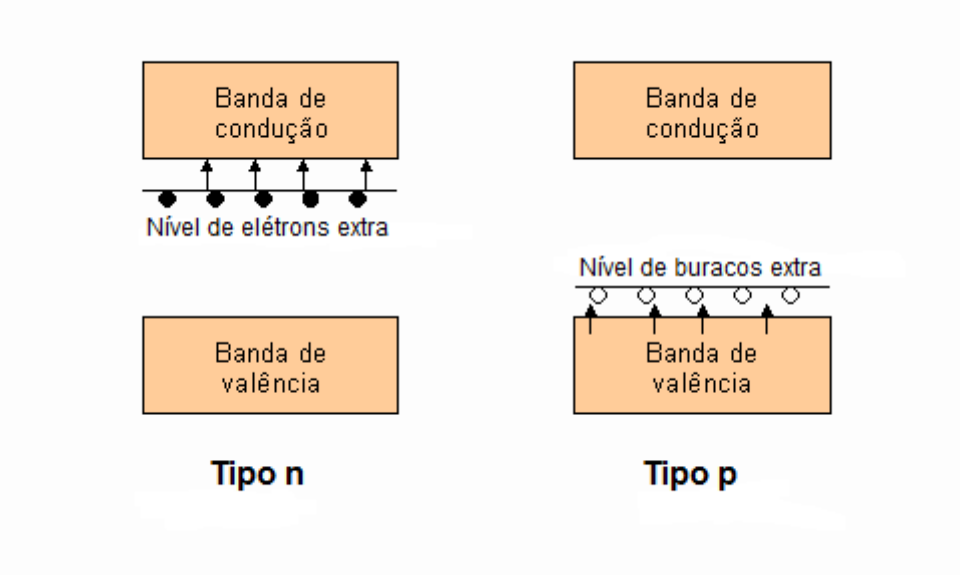


Figura 9 – Bandas de energia de semicondutores do tipo “n” e “p”. Imagem retirada da referência [81].

2.5.1. Dopagem de pigmentos com terras raras

O aumento da necessidade de pigmentos, o desejo de novas cores e o fato de muitos pigmentos conterem elementos tóxicos (como por exemplo, Pb, Cr, Sb, Cd e Se) têm estimulado o desenvolvimento de novos pigmentos não agressivos ao meio ambiente [1].

Os íons de interesse para a pigmentação são aqueles que possuem sua própria cor iônica. Esta cor iônica se deve às camadas *d* e *f* parcialmente preenchidas, assim os íons de coloração mais comuns são aqueles da primeira série de transição (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu), além dos íons de terras raras, como Ce, Pr e Nd, ocasionalmente utilizados [14, 21, 25, 82].

A indústria, atualmente, tem encontrado problemas na produção de um pigmento estável de cor vermelha. Os pigmentos disponíveis são, em sua maioria, instáveis a altas temperaturas e bastante tóxicos. Como exemplo podem ser citados o sulfoseleneto de cádmio (CdS_xSe_{x-1}) e o óxido de chumbo (Pb_3O_4) [83].

Neste contexto, o uso de matérias-primas com baixa toxicidade favorece a prevenção de riscos à saude e/ou danos ao meio ambiente. Assim, por sua conhecida baixa toxicidade, a utilização de lantanídeos é uma boa escolha. Estudos da perovskita $Ln_x(Al_{2-x-y}Cr_y)O_3$, sendo Ln um elemento lantanídeo, têm relatado o uso do óxido de cromo (III) ou sais de cromo (VI) [84]. Apesar de os compostos de Cr (III)

não apresentarem toxicidade inerente, seu uso é controlado devido à possibilidade de oxidação para Cr (VI), comprovadamente uma substância carcinógena [85].

A literatura apresenta alguns estudos sobre as propriedades ópticas do óxido de cério dopado com terras raras [16, 25]. Neste trabalho a dopagem do composto CeO_2 foi realizada através da inserção de duas terras raras, sendo elas o lantânio (La) e o praseodímio (Pr).

2.6. O Dióxido de Cério

O elemento cério, que possui configuração eletrônica $[Xe]4f^15d^1s^2$, é muito eletropositivo e suas interações são predominantemente iônicas devido ao baixo potencial de ionização (3,49 kJ mol^{-1}) para a remoção dos primeiros elétrons [26]. O cério é o elemento mais abundante da série dos elementos conhecidos como lantanídeos ou terras raras [85] e, como outros lantanídeos, o estado mais estável de oxidação deste elemento é o 3+. O cério trivalente tem propriedades semelhantes a outros íons lantanídeos com o mesmo estado de oxidação, exceto por sua fácil oxidação para Ce^{4+} e instabilidade em ar e água. E, diferentemente dos demais elementos dessa classe, o estado de oxidação 4+ também é estável, principalmente por sua configuração eletrônica $[Xe]4f^0$ ser semelhante à de um gás nobre [26].

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 dióxido de cério, $Ce^{4+}O_2^{2-}$. Assim, dentre os compostos de Ce^{4+}, o dióxido de cério (também chamado de céria ou óxido de cério) é o mais estável, em todo intervalo de temperatura desde ambiente até o ponto de fusão, em virtude de sua estrutura cúbica tipo fluorita (grupo espacial *Fm*3*m*) [78, 26, 86, 87], Figura 10, assim como um considerável número de estruturas cerâmicas com fórmula química MX_2. Essa estrutura, a forma do cério mais utilizada, constitui em uma rede cúbica de face centrada (cfc), com três íons (um íon Ce^{4+} e dois íons O^{2-}) associados com cada ponto da rede e em cada unidade de célula existem 12 íons (quatro íons Ce^{4+} e oito íons O^{2-}) [88].

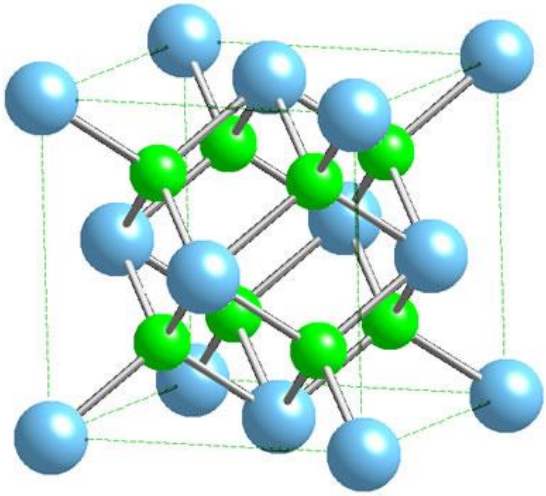


Figura 10 – Estrutura cristalina da rede fluorita cúbica (*Fm3m*) de CeO_2, onde átomos de Ce e O são, respectivamente, representados por esferas azuis e verdes. Imagem retirada e adaptada da referência [78].

Neste tipo de estrutura, em temperatura ambiente, o óxido de cério apresenta parâmetro de rede igual a 0,541 nm. Compostos subestequiométricos apresentam parâmetros de rede maiores devido a diferença entre os raios iônicos do Ce^{4+} e do Ce^{3+} (0,097 e 0,114 nm, respectivamente, de acordo com a ficha JCPDS 34-0394).

Os compostos de cério têm um enorme potencial para diversas aplicações tecnológicas devido a algumas de suas propriedades, tais como faixa de potencial redox, alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina e alta afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre [26]. Algumas dessas aplicações são mostradas no fluxograma da Figura 11.

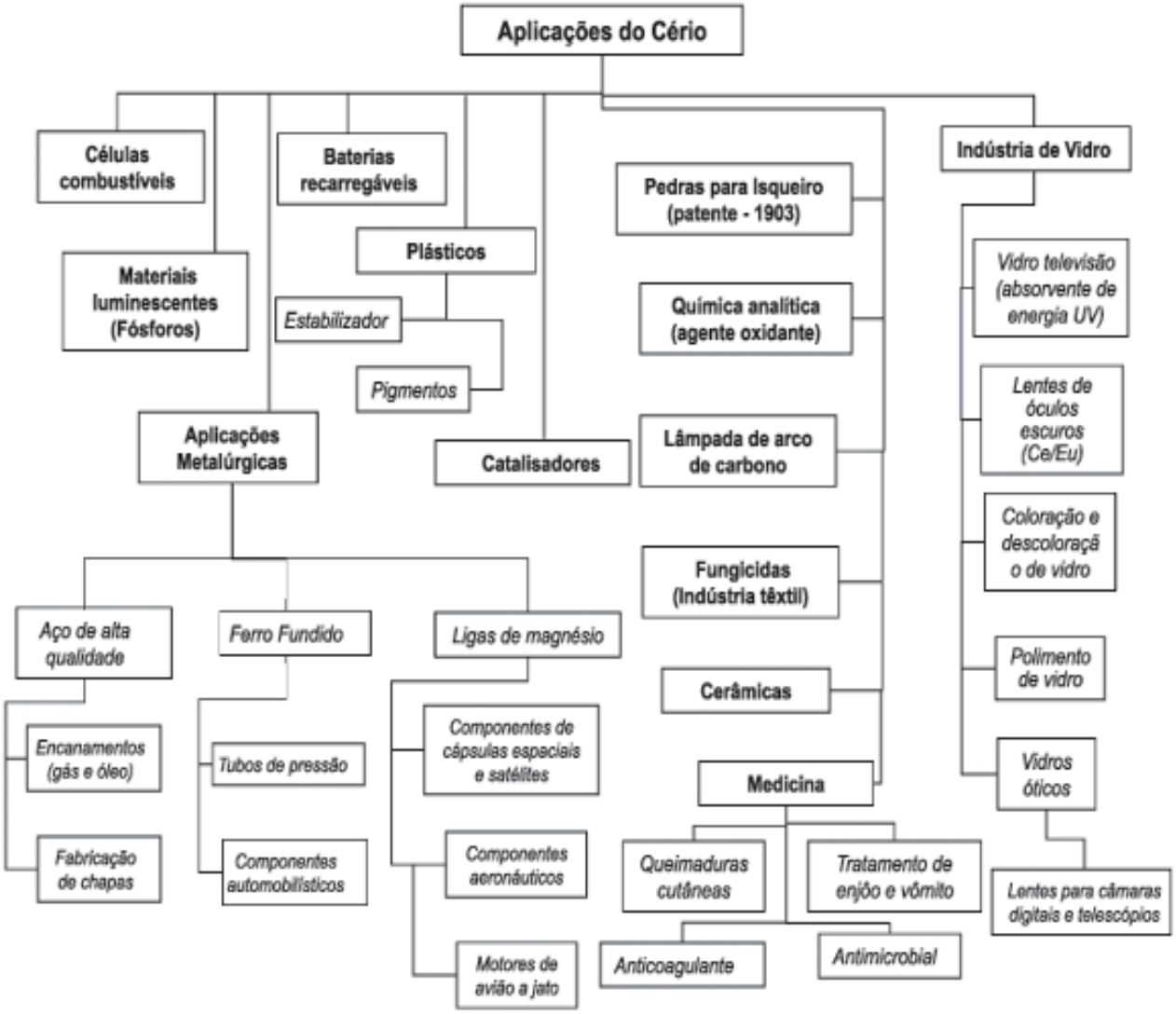


Figura 11 – Fluxograma das aplicações dos compostos de cério. Imagem retirada e adaptada das referências [16, 21, 26].

Em relação ao estudo do óxido de cério, o que vem atraindo o interesse da comunidade científica é o balanço entre a grande estabilidade termodinâmica de sua estrutura e o potencial redox do par Ce^{4+}/Ce^{3+} de cerca de 1,7 eV [89]. A elevada energia reticular cristalina deste tipo de estrutura favorece a estabilização dos cátions tetravalentes, pois a entalpia de formação da estrutura cúbica do tipo fluorita se sobrepõe ao potencial de oxidação podendo levar a dois estados de oxidação no óxido [90].

Como materiais semicondurores, o óxido de cério pode apresentar defeitos intrínsecos e extrínsecos onde suas formações podem se dar por agitação térmica

ou exposição à atmosferas redutoras (defeitos intrínsecos), ou pela presença de impurezas ou adição de dopantes na rede cristalina (defeitos extrínsecos).

Defeitos intrínsecos gerados por agitação térmica ocorrem em concentrações muito pequenas, desta forma não provocam consideráveis alterações na estequiometria do óxido de cério. Porém, um grande número de defeitos intrínsecos podem ser gerados quando o material é exposto a atmosferas redutoras pois, nestas condições, o óxido de cério tende a perder átomos de oxigênio gerando vacâncias na rede cristalina, além de reduzir o Ce^{4+} a Ce^{3+}, para que a neutralidade elétrica da rede seja mantida. A Equação 1 descreve esta redução segundo a notação de Kröger-Vink [91].

$$2Ce_{Ce} + O_O \leftrightarrow 2Ce'_{Ce} + \tfrac{1}{2}O_{2(g\acute{a}s)} + V_{\ddot{O}} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

onde Ce_{Ce} e O_O representam os íons cério e oxigênio, Ce'_{Ce} representa o cátion Ce^{3+} no lugar do Ce^{4+} e $V_{\ddot{O}}$ refere-se à vacância criada no sítio do oxigênio [92].

Como já citado, a presença de impurezas na rede cristalina ou a dopagem do óxido de cério com óxidos de metais divalentes ou trivalentes pode ocasionar defeitos extrínsecos na rede. Usualmente os óxidos de terras raras podem desempenhar o papel de dopantes, substituindo o íon Ce^{4+}, formando vacâncias de oxigênio ou ocupando sítios instersticiais.

A dopagem mais comumente utilizada é aquela em que íons trivalentes de terras raras são introduzidos de forma substitucional na estrutura cristalina do óxido de cério gerando vacâncias de oxigênio para preservar a neutralidade elétrica. Quando os íons de valência 2+ ou 3+ são inseridos na rede do óxido de cério os cátions dopantes podem substituir cátions Ce^{4+} levando ao surgimento de vacâncias de oxigênio para compensar o desequilíbrio de cargas. O óxido de lantânio é introduzido na estrutura cristalina do CeO_2 de acordo com a Equação 2.

$$La_2O_3 + 2\,Ce0_2 \rightarrow 2\,La'_{Ce} + 3\,O_O + V_{\ddot{O}} \qquad \text{Eq. (2)}$$

De acordo com a notação de Kröger-Vink para defeitos pontuais em sólidos iônicos, La'_{Ce} representa a substituição do íon Ce^{4+} por um íon La^{3+}, O_O representa o

íon oxigênio em sua posição normal dentro da rede cristalina e $V_{\ddot{O}}$ é a vacância de oxigênio [16, 92].

O modelo estrutural da solução sólida de óxido de cério-lantânio é similar ao sistema óxido de cério-gadolínio representada na Figura 12.

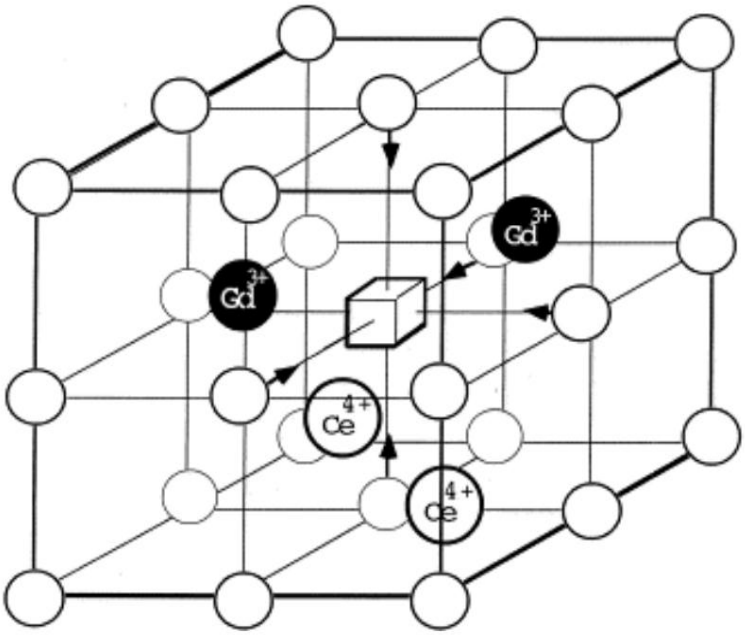


Figura 12 – Modelo de estrutura cristalina da solução sólida de óxido de cério-gadolínio. Imagem retirada das referências [16, 93].

Nesta ilustração, os íons oxigênio são representados pelos círculos menores e os íons Gd^{3+} e Ce^{4+} ocupam, de forma alternada, o centro de oito pequenos cubos. O cubo menor, posicionado ao centro, representa uma vacância de oxigênio e as setas representam o deslocamento dos íons O^{2-} de sua posição ideal na estrutura tipo fluorita [93].

A dopagem da céria com o óxido de praseodímio resulta no surgimento de defeitos na rede cristalina conforme reação descrita na Equação 3.

$$Pr_2O_3 + 2Ce_{Ce} + 4O_O \rightarrow 2Pr'_{Ce} + 3O_O + V_{\ddot{O}} + CeO_2 \qquad \text{(Eq. 3)}$$

onde Ce_{Ce} e O_O representam os íons em suas respectivas posições, Pr'_{Ce} representa o íon Pr^{3+} no sítio do Ce^{4+} e $V_{\ddot{O}}$ é a vacância formada no sítio do oxigênio.

Estudos que mostram a obtenção de um pigmento vermelho baseado em CeO_2 dopado com praseodímio são encontrados na literatura, utilizando o método de síntese convencional de mistura de óxidos, porém acompanhados do relato da perda da coloração quando trabalhados a temperaturas relativamente altas [94]. Este método de síntese consiste na mistura sólida de CeO_2 e Pr_6O_{11}, formando o sistema $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ por meio da interdifusão de íons a elevadas temperaturas de calcinação (1250 a 1350 ^oC) [95, 96], mas a alta temperatura de sinterização, a falta de homogeneidade do sistema e o tamanho elevado das partículas constituem nas desvantagens deste método [97].

Optando-se pelo método dos precursores poliméricos, neste trabalho foram estudados os sistemas $Ce_{1-(x+y)}La_xPr_yO_{2-\delta}$, com a finalidade de obter pigmentos que não prejudiquem o meio ambiente e cujas cores pudessem complementar a faixa atual dos pigmentos cerâmicos utilizando-se ainda de uma menor temperatura de processamento [87].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os materiais utilizados e os procedimentos para a síntese dos sistemas $Ce_{1-(x+y)}Pr_xLa_yO_{2-\delta}$, bem como as técnicas de caracterização destes materiais.

3.1. Métodos de síntese

Os pigmentos cerâmicos podem ser obtidos por diferentes métodos de síntese, podendo ser classificados de acordo com o estado físico dos materiais envolvidos na reação. Desta forma, pode-se dar a preparação por reações no estado sólido, comumente chamada de método cerâmico ou mistura de óxidos; e a preparação por rota química, através do processo sol-gel, co-precipitação e o método dos precursores poliméricos [98].

Estudos mostram que os métodos por via úmida oferecem vantagens quando comparados ao método de reação no estado sólido por permitirem, por exemplo, a obtenção de uma mistura mais homogênea dos reagentes, alta pureza e temperaturas de processamento relativamente baixas [14].

Os métodos químicos baseados na obtenção de materiais nanoparticulados a partir de uma solução são considerados promissores por permitirem, além do controle do tamanho das partículas, o controle também de sua morfologia [13, 99, 100, 101]. Neste contexto, o método dos precursores poliméricos se destaca como um método simples e eficiente para obtenção dessas nanopartículas [14].

3.1.1. O método dos precursores poliméricos

O método do complexo polimérico orgânico pode ser classificado em duas categorias distintas: I) um processo incluindo a polimerização de orgânicos "*in situ*" e II) um processo utilizando um polímero coordenado com afinidade a íons metálicos. O método de polimerização de orgânicos "*in situ*" apresenta como uma de suas características a inclusão de um processo combinado de formação de complexo-metal com a polimerização de orgânicos "*in situ*". Um exemplo representativo desta aproximação é o método patenteado por Pechini em 1967 [102].

A patente original deste método descreve a formação de uma resina polimérica, obtida mediante a poliesterificação entre o complexo metal-quelato, usando ácidos α-hidrocarboxílicos e um polihidroxiálcool. O método dos precursores poliméricos, uma variação do método Pechini, utiliza ácido cítrico (AC) e etilenoglicol (EG) por apresentarem algumas características peculiares, como por exemplo:

- Muitos íons metálicos, exceto cátions monovalentes, formam complexos do tipo quelato estáveis com AC;

- O complexo metal-AC formado pode ser estabilizado em EG, que possui dois grupos funcionais hidroxiálcool com forte afinidade de complexação por íons metálicos;

- Como o AC contém três grupos carboxílicos (-COOH) e EG contém dois grupos hidroxila (-OH), reações sucessivas de esterificação entre o AC e EG podem ocorrer para a formação de um poliéster.

A química básica envolvida no método dos precursores poliméricos é, então, relatada para a formação de complexos do tipo quelato. Muitos dos complexos formados entre AC e metal são solúveis e estáveis em uma mistura de EG e água. Sob aquecimento (temperatura moderada entre 100-150 ^{o}C), a esterificação do AC ocorre facilmente na presença de EG, e o contínuo aquecimento da solução faz com que o excesso de etilenoglicol seja evaporado, o que promove a poliesterificação que resultará em uma resina polimérica e assegurando a distribuição homogênea dos íons metálicos constituintes, minimizando um dos problemas mais frequentemente encontrados nos demais métodos: a falta de homogeneidade dos metais na resina polimérica [13, 14].

Muitos íons metálicos diferentes de cátions monovalentes formam quelatos muito estáveis com AC, uma vez que o AC é um composto polibásico que tem três grupos ácido carboxílico e um grupo alcoólico na molécula, como mostra a Figura 13. A habilidade potencial do AC para solubilizar uma larga faixa dos íons metálicos em uma mistura solvente de EG e água é de fundamental importância, especialmente para sistemas envolvendo cátions que possam ser facilmente hidrolizados na forma de precipitados insolúveis na presença de água, como no caso dos compostos de cério [13].

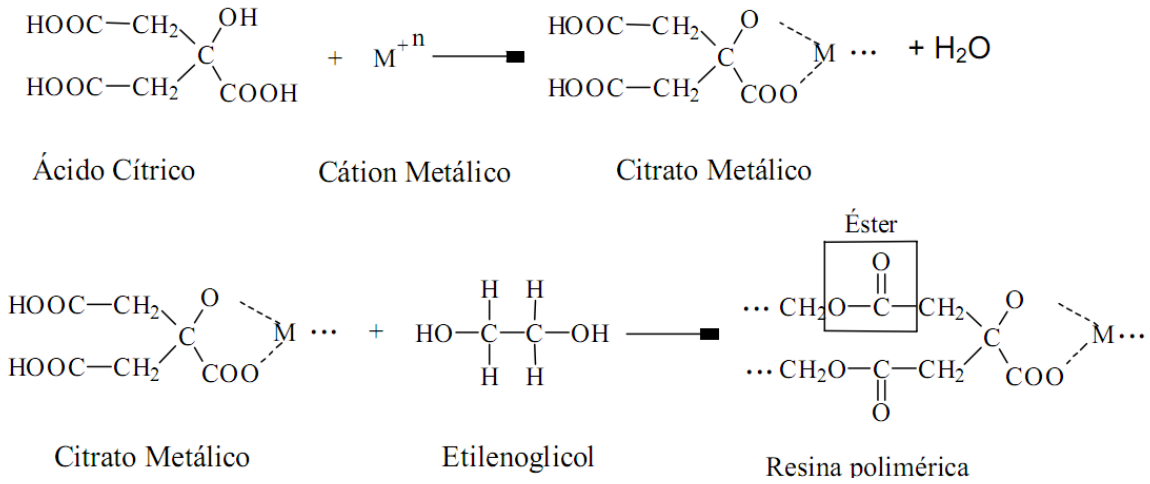


Figura 13 – Esquema genérico da esterificação do AC na presença de EG pelo método dos precursores poliméricos – quelação do metal e formação da cadeia polimérica. Imagem retirada das referências [13, 14].

Neste exemplo de esterificação, o produto resultante contém dois grupos hidroxil alcoólicos (-OH) e dois grupos ácido carboxílicos (-OOH), de forma que ele pode reagir novamente com outro AC ou EG, formando uma estrutura maior.

Como já citado, um aspecto importante do método dos precursores poliméricos é que o complexo individual metal-AC pode ser imobilizado em uma rede poliéster enquanto a estequiometria inicial dos íons metálicos é preservada durante a polimerização. O princípio do método dos precursores poliméricos é obter uma resina polimérica que inclui, casualmente, polímeros ramificados, ao longo da qual os cátions são distribuídos uniformemente conforme esquema apresentado.

Com o aquecimento da resina polimérica a altas temperaturas (400 ^{o}C), ocorre a decomposição térmica do polímero, e um tratamento térmico adicional apropriado produz um pó fino de óxido. Apesar da termoplasticidade do polímero, acredita-se que a segregação menos pronunciada de vários cátions ocorra durante o tratamento térmico, devido à baixa mobilidade dos cátions nos polímeros ramificados [13, 14]. Devido a este caráter notável, a rota dos precursores poliméricos tem uma vantagem em relação às outras técnicas baseadas em soluções, em particular na síntese de óxidos multicomponentes complicados, em que é crucial para se obter um precursor homogêneo com elementos bem intercalados para um bom resultado [14].

Atualmente, este método vem sendo largamente aplicado na preparação de óxidos simples e complexos, apresentando grande versatilidade na preparação de pós nanométricos, com temperatura de calcinação relativamente baixa, garantindo um controle sobre a estrutura, estequiometria e morfologia dos mesmos [13].

3.1.2. Síntese do CeO_2:La,Pr

Para a síntese das amostras de CeO_2 puro e dopados com lantânio e praseodímio, através do método Pechini, foram utilizados os reagentes constantes na Tabela 2.

Tabela 2 – Reagentes utilizados para a síntese das amostras de CeO_2:La,Pr.

Reagente	**Fórmula**	**Fornecedor**
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	Synth
Ácido nítrico	HNO_3	Vetec Sigma-Aldrich
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	Synth
Nitrato de cério (III) hexahidratado	$CeN_3O_9.6H_2O$	Vetec Sigma-Aldrich
Nitrato de lantânio hexahidratado	$La(NO_3)_3.6H_2O$	Vetec Química
Óxido de praseodímio (III)	Pr_2O_3	Alfa Aesar

Os materiais utilizados como precursores para a síntese das amostras com lantânio foram o nitrato de cério hexahidratado $CeN_3O_9{\cdot}6H_2O$ e o nitrato de lantânio hexahidratado $LaN_3O_9{\cdot}6H_2O$. A composição sintetizada para as amostras foi $Ce_{1-(x+y)}Pr_xLa_yO_{2-\delta}$ com x = y = 0.00 (CeO_2), x = 0.05 e y = 0.00 (CL5), x = 0.10 e y = 0.00 (CL10), x = 0.00 e y = 0.01 (CP1), x = 0.05 e y = 0.01 (CL5P1) e x = 0.10 e y = 0.01 (CL10P1), conforme também ilustra a Tabela 3.

Tabela 3 – Composição das amostras de CeO_2:La,Pr de acordo com a porcentagem de dopante.

Nomenclatura	Composição	Concentração de Lantânio (y)	Concentração de Praseodímio (x)
CeO_2	CeO_2	0	0
CL5	$Ce_{0,95}La_{0.05}O_{2-\delta}$	5%	0
CL10	$Ce_{0,90}La_{0,10}O_{2-\delta}$	10%	0
CP1	$Ce_{0,99}Pr_{0,01}O_{2-\delta}$	0	1%
CL5P1	$Ce_{0,94}La_{0,05}Pr_{0,01}O_{2-\delta}$	5%	1%
CL10P1	$Ce_{0,89}La_{0,10}Pr_{0,01}O_{2-\delta}$	10%	1%

Os precursores foram dissolvidos em água e, em seguida, adicionado a eles uma solução aquosa de ácido cítrico anidro – P.A ($C_6H_8O_7$) com uma relação molar ácido:metal de 3:1 a 100 ^oC sob agitação constante. Esta reação dissocia os grupos nitratos aos quais o cério está ligado fazendo com que ele se ligue aos grupos citratos do ácido cítrico, formando o citrato de cério. Em seguida, para promover a polimerização do citrato através de uma reação de poliesterificação, etilenoglicol ($HOCH_2CH_2OH$), um álcool, foi adicionado à mistura formando um polímero com átomos de cério distribuídos homogeneamente na cadeia polimérica. A relação ácido cítrico:etilenoglicol foi de 60:40 (relação em massa). Estas composições foram escolhidas porque os resultados apresentados na literatura demostraram ser eficientes [13].

O óxido foi obtido através da queima da resina polimérica até 400 ^oC com taxa de aquecimento de 3 ^oC/min e calcinada a esta máxima temperatura por 3 horas com a finalidade de obter um material termicamente estável.

O procedimento experimental para a preparação das amostras dopadas com praseodímio realizou-se dissolvendo, separadamente, o óxido de praseodímio (Pr_2O_3) em solução de ácido nítrico, a 100 ^oC, sob agitação constante, e posteriormente adicionado à solução formada de citrato de cério. Em seguida foi adicionado etilenoglicol para promover a poliesterificação. O processo de queima da resina polimérica se deu da mesma forma como foi feito para as amostras de CeO_2 puro e dopadas com lantânio.

As amostras do sistema CeO_2:Pr foram também submetidas à tratamentos térmicos onde procedeu-se o aquecimento do pó a uma taxa de 10 ^oC por minuto, e tempo de calcinação de 3 horas. As temperaturas de tratamento térmico foram

estabelecidas em 500, 600, 700 e 800 ^{o}C e as amostras foram analisadas em um comparativo com os pigmentos sem tratamento.

3.2. Técnicas de caracterização

3.2.1. Difração de Raios X (DRX)

Quando se aplica um feixe colimado e monocromático de raios X sobre a amostra cristalina, ocorrem interferências construtivas e destrutivas de raios X difratados. As interferências construtivas resultam num conjunto de linhas ou picos de difração, que é relacionado ao espaçamento entre os diversos planos do retículo cristalino, num ângulo de refração igual ao de incidência θ e deve obedecer a relação de Bragg, em Equação 4 [103].

$$n_i\lambda = 2dsen\theta \qquad \text{Eq. (4)}$$

em que: n_i é um número inteiro, λ o comprimento de onda da radiação eletromagnética, *d* a distância entre os planos hkl e *θ* o ângulo de Bragg formado com a direção do feixe de raios X e o espaçamento *d* [103].

Neste estudo, as fases cristalinas foram identificadas por meio de difratogramas de raios X (DRX) para cada amostra obtida. O equipamento utilizado foi um difratômetro automático Rigaku Ultima 4 utilizando a radiação K_{α} do cobre (Cu-Kα, λ = 1,542 Å). A varredura foi realizada para um intervalo em 2θ de 20 a 80º, com passo de 0,02º e tempo de contagem de 5 segundos por ponto. Os difratogramas das amostras foram analisados e comparados com as fichas cristalográficas ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) [104].

3.2.2. Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS)

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS, do inglês *X-ray Absorption Spectroscopy*) é uma ferramenta que permite estudar a estrutura em torno de um determinado elemento contido no material e baseia-se fundamentalmente na promoção do efeito fotoelétrico através da incidência de raios X na amostra. Assim, um fóton com uma determinada energia atinge a amostra, sendo absorvido. A

quantidade básica medida com XAS é o coeficiente de absorção de raios X. Quando a energia desse fóton é suficiente para excitar o elétron, este é promovido de um determinado nível energético a um nível mais alto. Desta forma, a taxa de absorção de energia do material aumenta ligeiramente e o espectro de absorção em função da energia incidente apresenta um salto. Este salto identifica a borda de absorção do material analisado. Assim, se o elétron é excitado do nível 1s, a borda de absorção é chamada de K. Se um elétron for retirado do nível n = 2, a borda de absorção será a L e, se o elétron for retirado no nível n = 3, a borda de absorção será a M. No caso da borda L, esta é composta por três outras bordas, pois o nível n = 2 é dividido nos níveis 2s (borda L_I), $2p_{1/2}$ (borda L_{II}) e $2p_{3/2}$ (borda L_{III}). Da mesma forma, para a borda M existirão outras cinco bordas M.

A Figura 14 mostra o espectro de absorção de raios X normalizado para a amostra de CeO_2, a fim de ilustrar o espectro obtido pela referida técnica. É possível notar o salto mencionado acima representando a absorção em uma dada borda, assim como dito anteriormente. Para fins de análise, o espectro de absorção é dividido em duas regiões: a região de XANES (do inglês *X-ray Absorption Near Edge Structure*) e a região EXAFS (do inglês *Extended X-ray Absorption Fine Structure*), também destacados na referida figura.

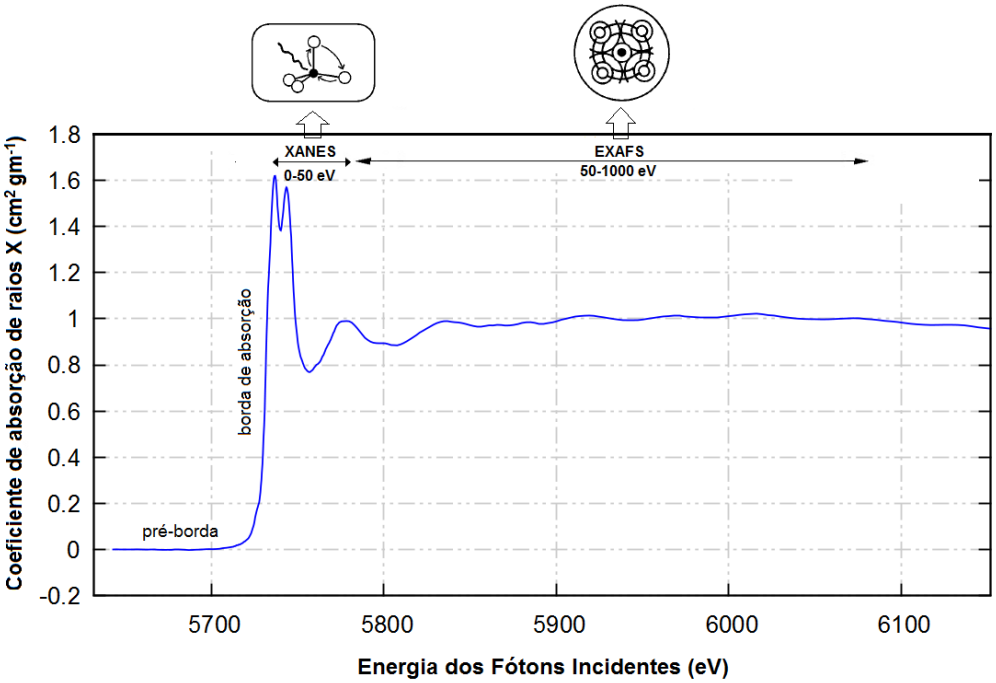


Figura 14 – Representação de um espectro normalizado de absorção de raios X para a amostra de CeO_2. O espectro é dividido em duas regiões (XANES e EXAFS) que são analisadas de modos diferentes [Imagem fornecida pelo autor].

A região de XANES está compreendida na faixa de até 50 eV acima da borda de absorção, apresentando variações estreitas e intensas de absorção. O espectro XANES apresenta-se na região onde o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas, portanto, seu livre caminho médio é suficientemente longo para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Assim, o espectro XANES envolve espalhamentos múltiplos e transições a níveis desocupados fornecendo informações como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que o átomo absorvedor encontra-se inserido. A região de XANES, como mostra a figura, compreende a região da borda de absorção (após o salto). Para valores logo acima da borda de absorção, o elétron é excitado para os primeiros estados desocupados acima do nível de Fermi [105].

A absorção de energia que ocorre na faixa entre 50 e 1000 eV acima da borda e apresenta oscilações mais suaves na absorção, indica o espectro EXAFS. Neste espectro estão envolvidos apenas dois átomos, um absorvedor e outro retroespalhador, ocorrendo o chamado espalhamento simples. Para energias do fóton superiores à energia de ligação do elétron, esse possui energia cinética não nula, podendo assim se deslocar pelo material e acaba por interagir com os átomos ao redor do átomo absorvedor. Os resultados dessa interação, considerando o comportamento ondulatório do elétron interagindo com os átomos vizinhos, são oscilações no coeficiente de absorção para energias do fóton logo após a borda de absorção. A partir deste espectro é possível obter informações a respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central além de sua desordem estrutural. Nesta região, o caminho livre médio do fotoelétron é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis [106].

A espectroscopia de absorção de raios X é uma técnica recente que permite o acesso a informações em termos de descrição da estrutura atômica local e de médio alcance em cristais, no caso dessa pesquisa, sistemas cristalinos em nanoescala. Diferentemente da técnica de difração de raios X, a espectroscopia de absorção de raios X pode ser utilizada em diferentes sistemas, tais como: sólidos amorfos, filmes finos, sistemas dispersos e materiais cristalinos [106].

Os espectros de absorção de raios X das amostras de céria pura e dopadas com lantânio e praseodímio foram obtidos em medidas realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na linha D04B-XAS1. Os espectros foram

medidos na borda L_{III} do átomo de cério. Os espectros XANES da borda L_{III} do átomo de Ce para cada uma das amostras foram obtidos entre 5600 e 5800 eV. O anel do LNLS foi operado com um feixe eletrônico de 1,36 GeV e corrente variando entre 100 e 160 mA. A escolha do monocromador foi do tipo channel-cut Si (1 1 1), que depende da borda a ser analisada, nesse caso, a borda L_{III} do cério.

Foi utilizado o modo de transmissão através de câmaras de ionização para a detecção do espectro das amostras de CeO_2 e CeO_2:La,Pr; estas utilizadas em forma de pó e obtidas através do mesmo método de síntese (método dos precursores poliméricos). As amostras foram submetidas a diferentes concentrações de dopante para análise de sua influência nas propriedades do material.

A interpretação dos espectros foi realizada com o programa Athena [107]. Para fazer as comparações entre os espectros das diferentes amostras, os espectros de XANES tiveram o *background* removido e normalizado.

3.2.3. Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica complementar à DRX (Difração de raios X), mais sensível às mudanças estruturais em um dado material. Na espectroscopia Raman os átomos em sólidos vibram a uma frequência entre 10^{12} a 10^{13} Hz, aproximadamente. Os modos vibracionais podem ser excitados a estados de alta energia por absorção de radiação em frequência apropriada. O espectro Raman é obtido como função de frequência ou número de onda. Nesta técnica a amostra é submetida a uma luz monocromática normalmente gerada por um *laser*. Há dois tipos de espalhamento que são produzidos pela amostra: o espalhamento Rayleigh, que aparece com a mesma energia e comprimento de onda que a luz incidente; e o espalhamento Raman, o qual emerge tanto em comprimentos de onda menores quanto maiores que a luz incidente [108].

As amostras obtidas foram analisadas em temperatura ambiente por espectroscopia Raman para auxiliar na determinação estrutural das mesmas. Para esta técnica foi utilizado um espectrômetro Raman MonoVista CRS da S&I, acoplado com um microscópio óptico Olympus e irradiadas com um *laser* He-Ne (λ= 633 nm), operado a uma potência de 35 mW. Para a região compreendida entre 50 cm^{-1} a 800 cm^{-1}, foram feitas 32 varreduras com resolução espectral de 4 cm^{-1}.

Para a realização da análise por espectroscopia Raman, os pós foram desaglomerados com o auxílio de um almofariz de ágata e posteriormente prensados em forma de pastilhas. Tal procedimento foi realizado para as amostras do sistema CeO_2:La,Pr.

3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônida de varredura (MEV) é uma técnica que permite um melhor entendimento dos sistemas nanométricos, onde, através de imagens de alta resolução é possível obter importantes informações a respeito das nanopartículas, como por exemplo a forma, tamanho e distribuição do tamanho das partículas [109].

Um microscópio óptico convencional tem seu limite máximo de resolução estabelecido pelos efeitos de difração da luz devido ao comprimento de onda da radiação incidente. Para aumentar a resolução, pode-se utilizar como fonte de iluminação uma radiação com comprimento de onda menor que a luz visível. A Figura 15 apresenta um desenho esquemático, onde é possível observar a diferença do princípio de funcionamento de um microscópio óptico em relação a um microscópio eletrônico de varredura [109].

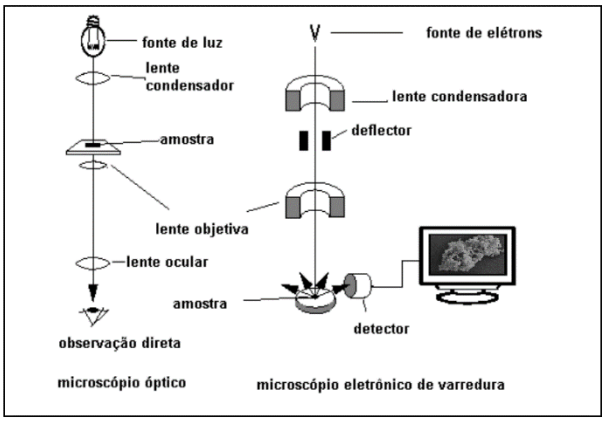


Figura 15 – Desenho esquemático ilustrando as diferenças básicas entre a microscopia óptica e a microscopia eletrônica de varredura. Imagem retirada e adaptada da referência [109].

Basicamente, o princípio da MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro gerado na coluna do equipamento para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas de modo a varrer a superfície da

amostra e transmitir o sinal do detector para uma tela sincronizada onde obtém-se uma imagem que pode ser ampliada e registrada fotograficamente [109].

As medidas de MEV foram realizadas em temperatura ambiente dispersando as nanopartículas em etanol e depositando-as sobre um substrato metálico. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV) Zeiss Sigma, operando a 3, 5 e 6 KV.

3.2.5. Reflectância Difusa e Coordenadas Colorimétricas (CIE-Lab)

Quando há a incidência de luz sobre uma amostra, parte desta é refletida pelas partículas da superfície de modo especular, parte atravessa a superfície e é refletida de forma difusa, e parte é absorvida [110]. A Figura 16 representa as formas de reflexão da luz incidente.

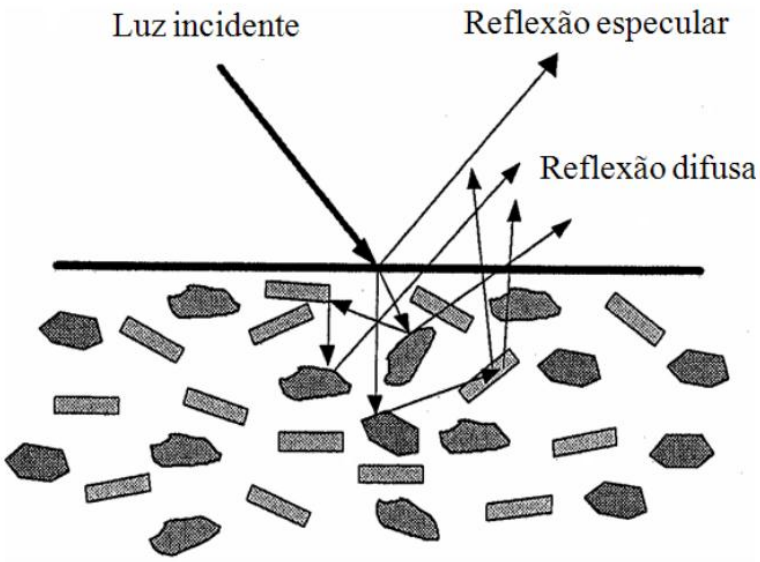


Figura 16 – Representação gráfica das formas de reflexão da luz incidente. Imagem retirada da referência [111].

A absorção da luz está relacionada com a parte visível do espectro, ou seja, comprimentos de onda na faixa entre 400 e 700 nm. Tal absorção é resultado da interação entre a luz incidente e os elétrons de valência nos compostos, gerando a curva de reflectância difusa. A Figura 17 apresenta um exemplo de curvas de reflectância difusa para amostras de goethita e hematita, cujas absorções características situam-se entre 480 e 650 nm para a primeira e entre 550 e 630 nm para a segunda.

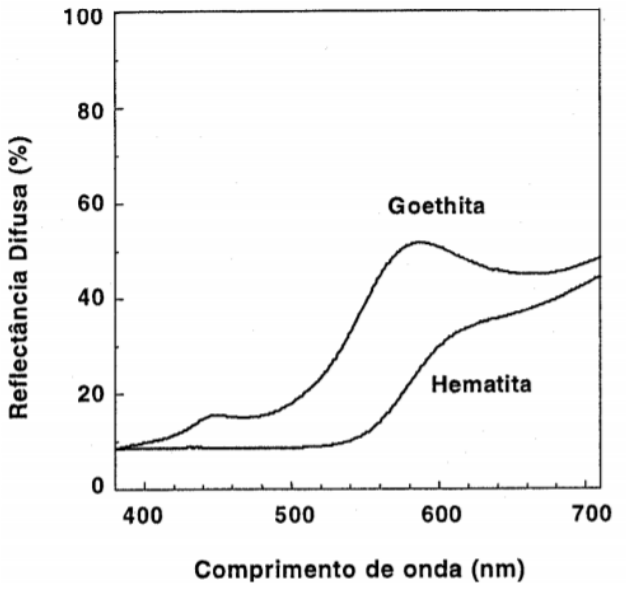


Figura 17 – Curvas de reflectância difusa para amostras de goethita e hematita. Imagem retirada da referência [110].

Valores maiores de reflectância caracterizam pigmentos mais claros e amarelados, enquanto que valores menores indicam que a coloração se apresenta mais escura e avermelhada [110].

A curva de reflectância difusa apresenta bandas de absorção ao invés de picos, requerendo, assim, a utilização de uma metodologia para a obtenção das coordenadas colorimétricas. No presente estudo, para identificação das cores das amostras, foi utilizado o sistema CIE-Lab.

3.2.5.a) O Sistema CIE – Lab

A CIE (*Commission Internacionale de l'Eclairage*) estabeleceu, em 1931, o diagrama cromático e, em 1976, o espaço colorimétrico L*a*b*. O modelo de notação de cor aperfeiçoado e chamado de CIE – Lab, é composto por um fator de luminosidade dos eixos de cores [112].

CIE-Lab é um sistema de coordenadas que utiliza três parâmetros para a identificação de uma cor. **L*** é uma coordenada que indica o grau de luminosidade (escala de cinza) e varia de 0 (preto) a 100 (branco). Os parâmetros **a*** e **b*** são coordenadas de cromaticidade; se **a*** < 0, o desvio indicará maior participação do verde e, se **a*** > 0, maior participação do vermelho; em relação ao parâmetro **b***, se **b*** < 0, mostrará o desvio para a tonalidade azul; e, se **b*** > 0, o desvio será para a

cor amarela [68]. A escala de luminosidade está situada no centro, perpendicularmente aos eixos **a** e **b**. Este sistema está representado graficamente nas Figuras 18 e 19.

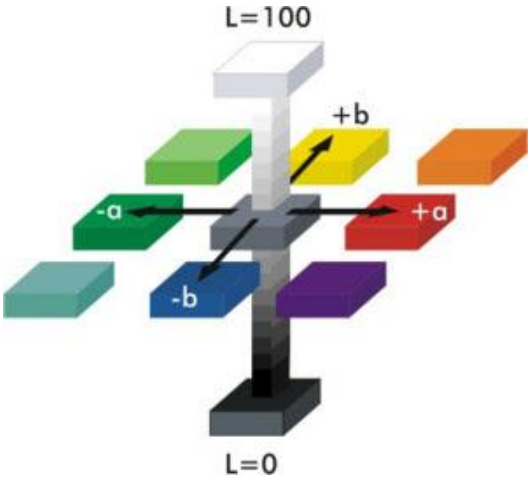


Figura 18 – Representação tridimensional do sistema CIE – L*a*b*. Imagem retirada e adaptada da referência [113].

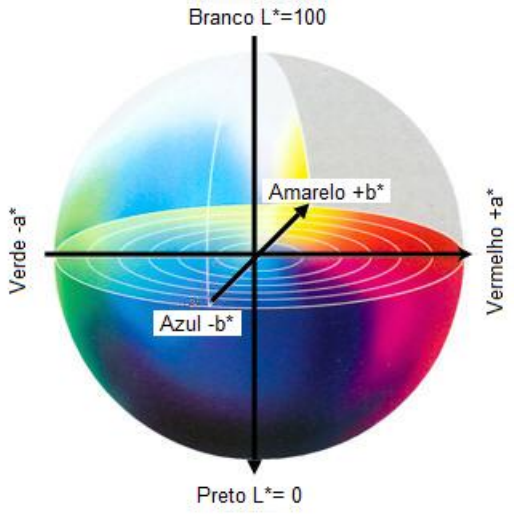


Figura 19 – Gráfico CIE-Lab. Imagem retirada e adaptada da referência [112]

No espaço psicométrico CIE-Lab, as cores podem ser descritas por luminosidade (L*), coordenada a* (conteúdo de vermelho a verde) e coordenada b* (conteúdo de amarelo a azul) ou através das coordenadas de luminosidade (L*), tonalidade (h^o) e croma (C*). A Figura 20 ilustra o significado geométrico destes conjuntos de coordenadas.

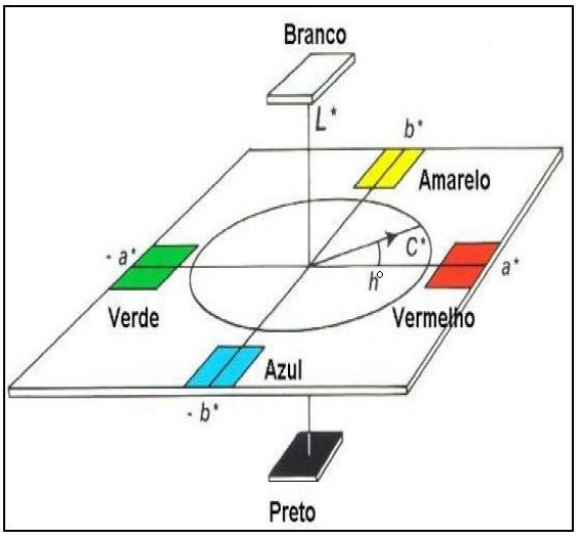


Figura 20 – Significado geométrico dos conjuntos de coordenadas L*a*b* e L*C*h^{o}. Imagem retirada e adaptada da referência [113].

As Equações 5 a 9 (CIE, 1986) definem as coordenadas CIE L*a*b* e L*C*h^{o}. Observa-se que tais coordenadas podem ser obtidas através dos valores triestímulos, XYZ, que definem um espaço tridimensional. Em geral, as cores também diferem entre si tanto em cromaticidade quanto em luminância, desta forma, é recomendado o uso do sistema CIE-Lab, que inclui um fator de luminância em um plano de cromaticidade.

$L^* = 116\,(Y/Y_0)^{1/3} - 16$ (luminosidade métrica) Eq. (5)

$a^* = 500\left[(X/X_0)^{1/3} - (Y/Y_0)^{1/3}\right]$ [eixo vermelho (+) / verde (-)] Eq. (6)

$b^* = 200\left[(Y/Y_0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3}\right]$ [eixo amarelo (+) / azul (-)] Eq. (7)

$C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$ (croma métrica) Eq. (8)

$h^o = arc\tan b^*/a^*$ (tonalidade métrica) Eq. (9)

para X/X_0, Y/Y_0 e $Z/Z_0 > 0{,}00856$

Para a obtenção de uma boa avaliação da cor por este método são necessários alguns cuidados como: definir os iluminantes (luz do dia, fluorescentes,

etc.) e utilizar métodos para separar a cor de outras propriedades da aparência do objeto (brilho, textura, etc.)

No espaço CIE-Lab é possível, além da caracterização da cor, quantificar as diferenças em termos psicométricos de ΔL*, Δa*, Δb* e ΔE* ou ΔL*, ΔC*, ΔH* e ΔE* de acordo com o diagrama da Figura 21.

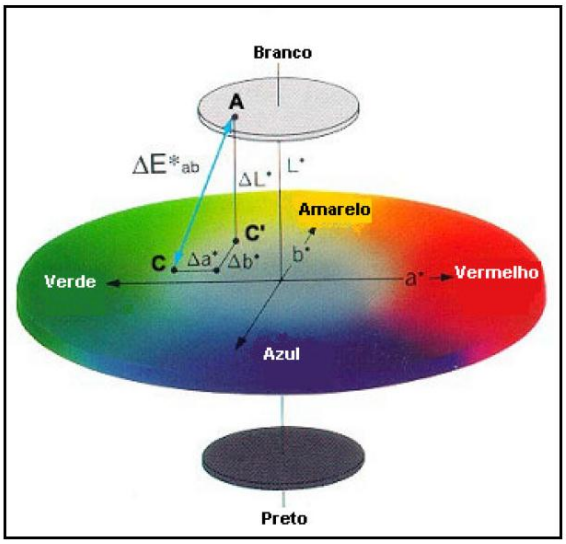


Figura 21 – Diagrama de cálculo da variação de cor no diagrama CiE-Lab. Imagem retirada da referência [114].

Avalia-se a tolerância instrumental, que se baseia nos limites de tolerância da visão humana, indicando se a variação da cor (ΔE*) encontra-se em uma faixa aceitável. Esta análise pode ser realizada aplicando-se a Equação 10, onde se obtem a variação da cor da amostra em relação a um padrão de referência. O anexo A apresenta uma síntese matemática desta equação [115].

$$\Delta E_{00} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{K_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{K_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{K_H S_H}\right)^2 + R_T \left(\frac{\Delta C'}{K_C S_C}\right)\left(\frac{\Delta H'}{K_H S_H}\right)} \qquad \text{Eq. (10)}$$

Estudos apontam que valores maiores que 1,0 para ΔE são os que podem ser detectados pelo olho humano [116, 117]. A Tabela 4 apresenta uma definição para os valores de ΔE, considerando a sensibilidade de percepção do olho humano.

Tabela 4 – Definição da percepção do olho humano para os valores de ΔE. Tabela retirada da referência [117].

ΔE	**Variação da cor**
< 0,2	Imperceptível
0,2 – 0,5	Muito pequena
0,5 – 1,5	Pequena
1,5 – 3,0	Distinguível
3,0 – 6,0	Facilmente percebida
6,0 – 12,0	Grande
>12,0	Muito grande

Verifica-se que os valores acima de 1,5 para ΔE apresentam variação de cor distinguível, assim, podem ser consideradas como não estando dentro da faixa aceitável de variação.

A reflectância difusa e as coordenadas colorimétricas dos pigmentos em estudo foram medidos usando um espectrofotômetro Minolta Modelo CM2600d na faixa de 400 a 700 nm, equipado com fonte de iluminação padrão D65 (luz do dia), seguindo o método colorimétrico CIE-Lab recomendado pelo CIE (Commission Internationale de l'Eclairage).

3.2.5.b) Cálculo da energia da banda proibida (E_{gap})

A teoria de quantização de energia fundamentada por Max Planck afirma que a energia de um fóton é determinada através das Equações 11 e 12.

$$E = h\nu \qquad \text{(Eq. 11)}$$

$$E = h(c/\lambda) \qquad \text{(Eq. 12)}$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência, c é a velocidade da luz e λ o comprimento de onda.

Para fenômenos envolvendo a interação de fótons com a matéria, é necessário conhecer a absorbância α da substância que está sendo investigada. A Lei de Beer-Lambert permite estimar o valor desta variável para filmes finos através da Equação 13.

$$\alpha = \left[-ln\left(\frac{T}{100}\right)\right]/X_F \qquad \text{(Eq. 13)}$$

onde α é a absorbância, T é a transmitância e X_F é a espessura do filme.

Devido a esta lei não se aplicar a situações em que os materiais se encontram na forma de pó, por causa da indefinição do caminho óptico, a Equação 14 traz uma modificação levando em consideração a reflectância do pó.

$$\alpha = -ln\left(\frac{R}{100}\right) \qquad \text{(Eq. 14)}$$

sendo R a reflectância.

Conhecidas estas variáveis, a E_{gap} pode ser estimada pelo método de Wood-Tauc, em que a E_{gap} está relacionada com a absorbância e energia dos fótons pela Equação 15.

$$\alpha hv = A\left(hv - E_{gap}\right)^n \qquad \text{(Eq. 15)}$$

onde A é uma constante e n uma variável dependente do tipo de transição eletrônica (1/2, 2, 3/2 ou 3 para as regiões permitida direta, permitida indireta, proibida direta e proibida indireta, respectivamente) [118].

A energia do *band gap* óptico pode ser calculada pelo método proposto por Kubelka e Munk [119]. Este método baseia-se na transformação das medidas de reflectância difusa para estimar os valores de E_{gap} dentro dos limites das hipóteses quando modelado em três dimensões. A equação de Kubelka-Munk é apresentada em Equação 16.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} = F(R) \cong \alpha \qquad \text{(Eq. 16)}$$

onde $F(R)$ é a função de Kubelka-Munk, K é o coeficiente de absorção molar, S é o coeficiente de espalhamento e R a reflectância difusa.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados, inicialmente, os resultados experimentais e análises das nanopartículas de $Ce_{1-(x+y)}La_xPr_yO_{2-\delta}$ conforme dopagens apresentadas na Tabela 4, sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos, onde são mostrados e discutidos os resultados de reflectância difusa e as análises das coordenadas colorimétricas, as caracterizações por difração de raios X (DRX), XANES e espectroscopia Raman.

4.1. Resultados de Reflectância Difusa

Os espectros de reflectância difusa das amostras, com diferentes concentrações e combinações de dopantes, são apresentados na Figura 22.

É possível observar na Figura 22.a) que a adição de lantânio como dopante teve fraco efeito sobre a tonalidade da cor dos pigmentos quando comparados ao composto CeO_2 puro, mas interferiu na cor das amostras dopadas também com praseodímio, como se verifica na figura 22.b). Ou seja, aparentemente, a influência do lantânio é pouca, independentemente da dopagem com praseodímio. Por outro lado, a dopagem com praseodímio interfere significativamente na reflectância difusa.

O praseodímio, mesmo em quantidade mínima (1%), é o responsável pela cor avermelhada apresentada pela amostra. A cor das amostras dopadas com praseodímio pode estar relacionada a uma banda de transferência de carga, devido à transferência de um elétron do orbital ligante para o cátion praseodímio [120].

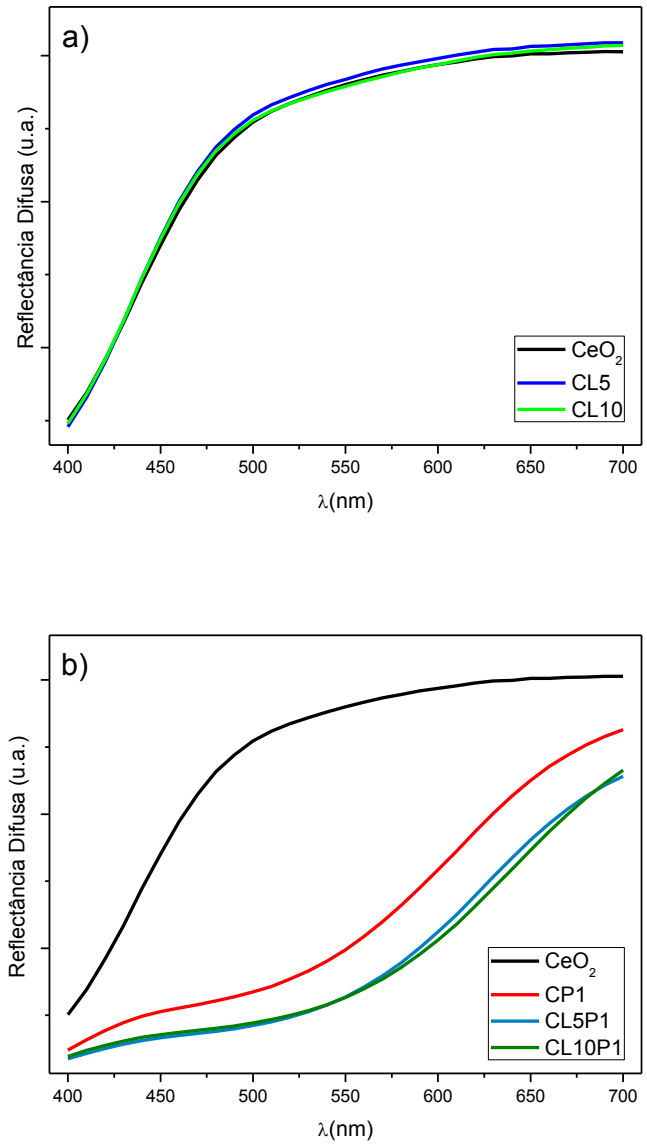


Figura 22 – Reflectância difusa para a) o sistema $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ com x = 0,00 (CeO_2), x = 0,05 (CL5) e x = 0,10 (CL10); b) o sistema $Ce_{1-(x+y)}La_xPr_yO_{2-\delta}$ com x = y = 0,00 (CeO_2), x = 0,00 e y = 0,01 (CP1), x = 0,05 e y = 0,01 (CL5P1), x = 0,10 e y = 0,01 (CL10P1) mostrando a evolução da cor em função da concentração de dopante.

Nas figuras 23 e 24 são apresentados os espectros de reflectância difusa para as amostras de CeO_2 e CeO_2:Pr, respectivamente, submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico.

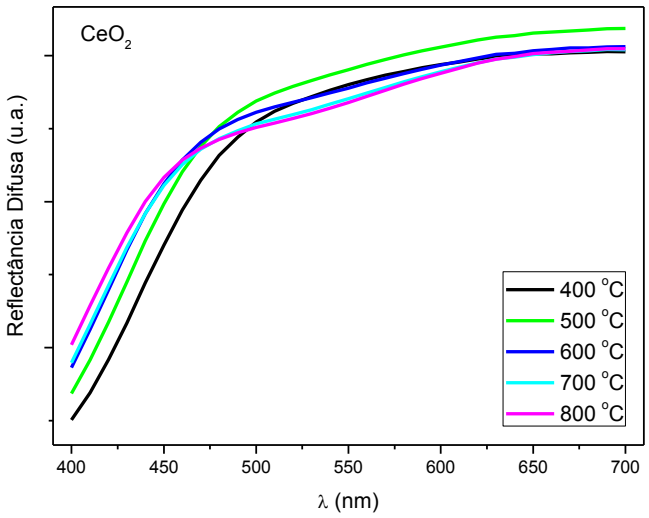


Figura 23 – Espectros de reflectância difusa para o sistema CeO_2 em função da temperatura de tratamento térmico.

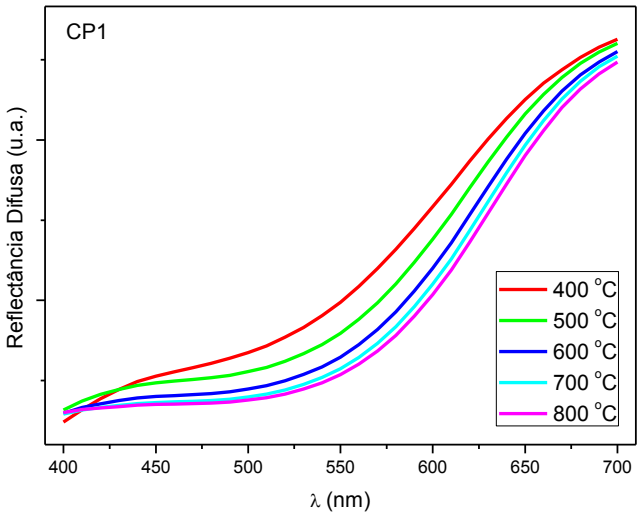


Figura 24 – Espectros de reflectância difusa para o sistema $Ce_{0,99}Pr_{0,01}O_{2-\delta}$ (CP1) em função da temperatura de tratamento térmico.

Na Figura 23 é possível observar que as bandas características deslocam para maiores comprimentos de onda com o aumento da temperatura de tratamento térmico. É possível verificar também que, aparentemente, as curvas de reflectância difusa para o composto CeO_2 sem tratamento térmico adicional (400 ºC) e tratado a 500 ºC, têm a mesma forma, mas intensidades diferentes. Como a cor de um material depende da intensidade relativa da reflexão para diferentes comprimentos

de onda, isto indica que as amostras possuem a mesma cor, mas reflectâncias distintas.

A cor avermelhada obtida nas amostras dopadas com praseodímio corresponde a pós que apresentaram uma banda de reflexão na faixa de 630 a 700 nm, que no espectro eletromagnético de luz visível compreende a faixa que vai do alaranjado ao vermelho [61, 69]. Observou-se, a partir dos dados apresentados na Figura 24, que pode ter ocorrido diferentes reduções das intensidades das reflectâncias em diferentes comprimentos de onda.

Diversos trabalhos encontrados na literatura indicam que a morfologia, o tamanho das partículas e o grau de cristalinidade têm importantes efeitos na cor dos materiais [121, 122]. O aumento no tamanho das partículas, diminui o valor em energia da banda proibida e aumenta a faixa de absorção do espectro de luz visível dos materiais [116]. Assim, o deslocamento dos espectros para a região do vermelho pode ser atribuído a pequenas diferenças no tamanho das partículas com o aumento das temperaturas de tratamento térmico.

4.1.1. Cálculo da energia do *band gap* óptico (E_{gap})

Neste trabalho se propõe que os cristais cúbicos de CeO_2:La,Pr apresentem resultados experimentais de E_{gap} bastante próximos das transições permitidas diretas [25]. Assim, os valores de E_{gap} desses cristais foram calculados considerando n = 1/2 na Equação 15. As Figuras 25 a 28 apresentam os espectros de absorção dos nanocristais e ilustram os valores de *band gap* encontrados quando a reta, a partir da extrapolação da região linear, intercepta o eixo x. A incerteza desses valores foi estimada em 0,05 eV, considerando o ajuste feito para realização da extrapolação linear.

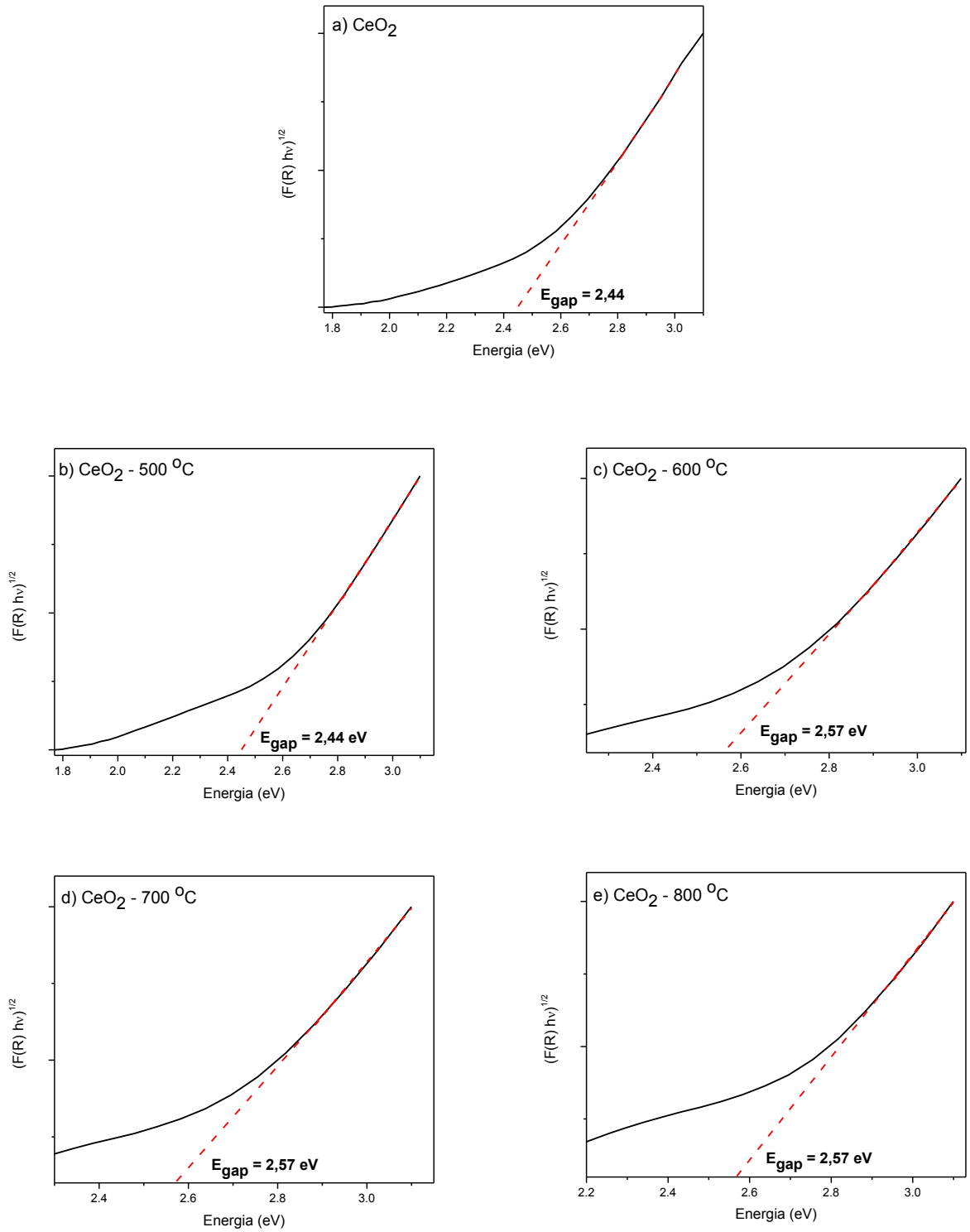


Figura 25 – Espectros de absorbância das amostras de CeO_2 puro submetidas às diferentes temperaturas de tratamento térmico e seus respectivos valores calculados de E_{gap}, sendo **a)** sem tratamento térmico, **b)** 500 °C, **c)** 600 °C, **d)** 700 °C e **e)** 800 °C.

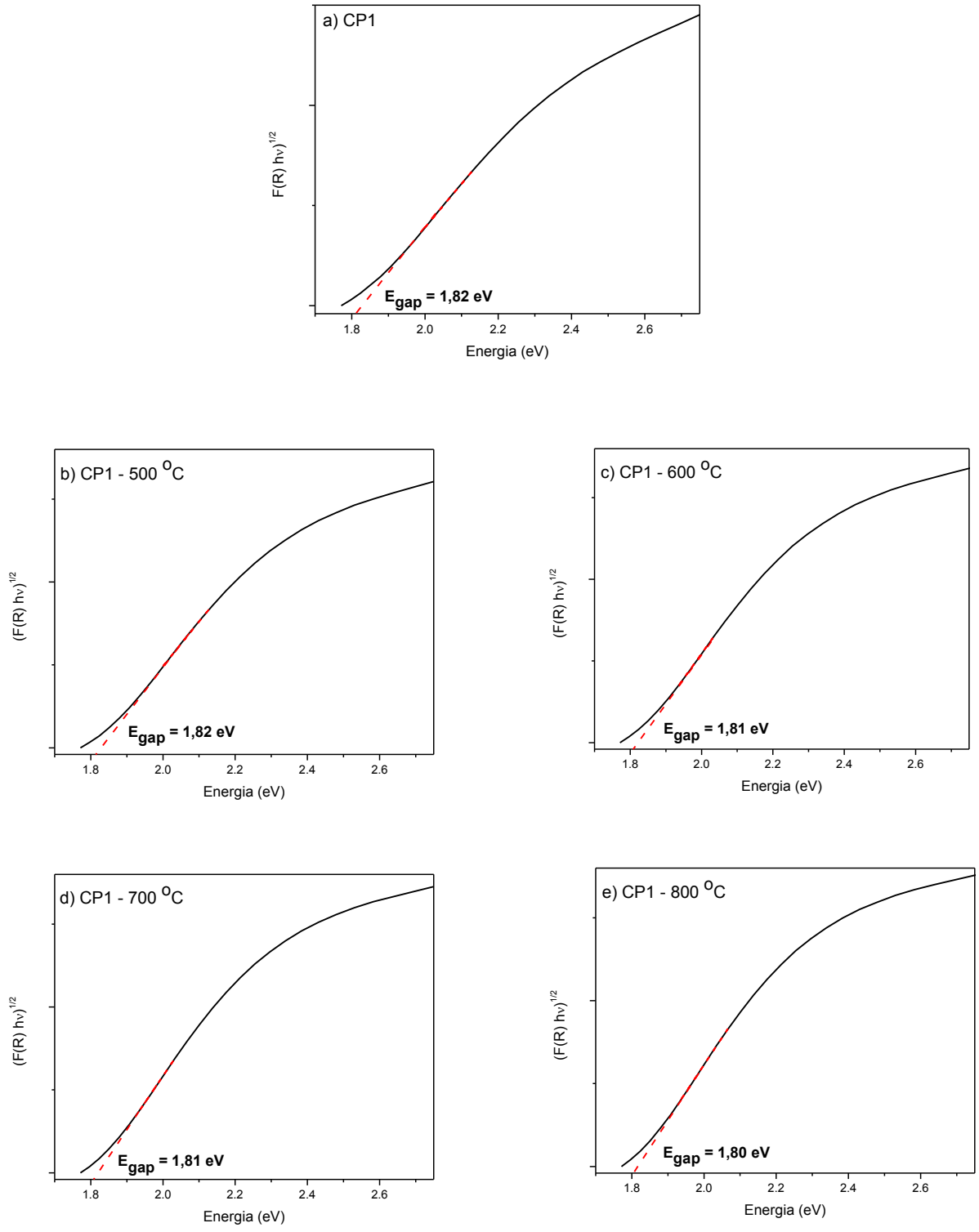


Figura 26 – Espectros de absorbância das amostras de CP1 submetidas às diferentes temperaturas de tratamento térmico e seus respectivos valores calculados de E_{gap}, sendo **a)** sem tratamento térmico, **b)** 500 °C, **c)** 600 °C, **d)** 700 °C e **e)** 800 °C.

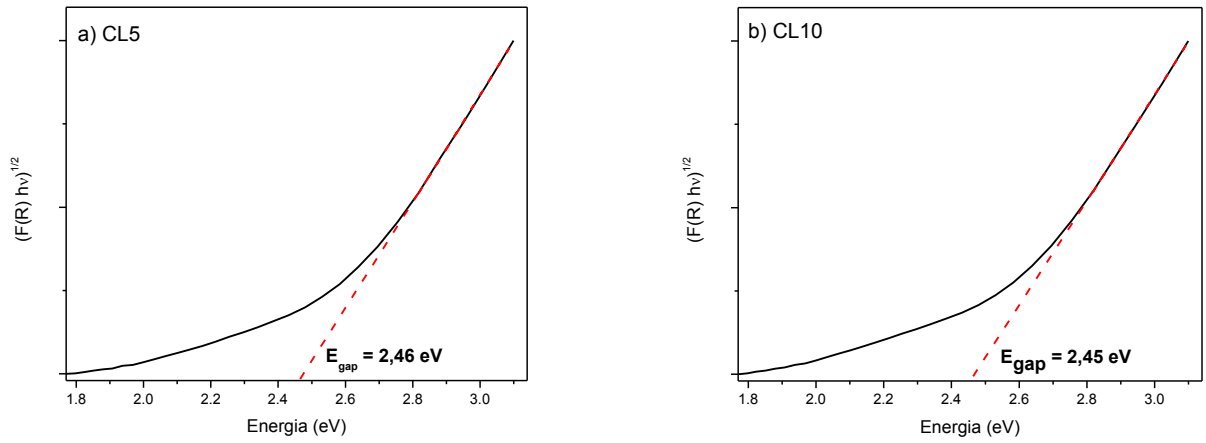


Figura 27 – Espectros de absorbância das amostras de CL, com as diferentes concentrações de dopante, sendo **a)** CL5 e **b)** CL10.

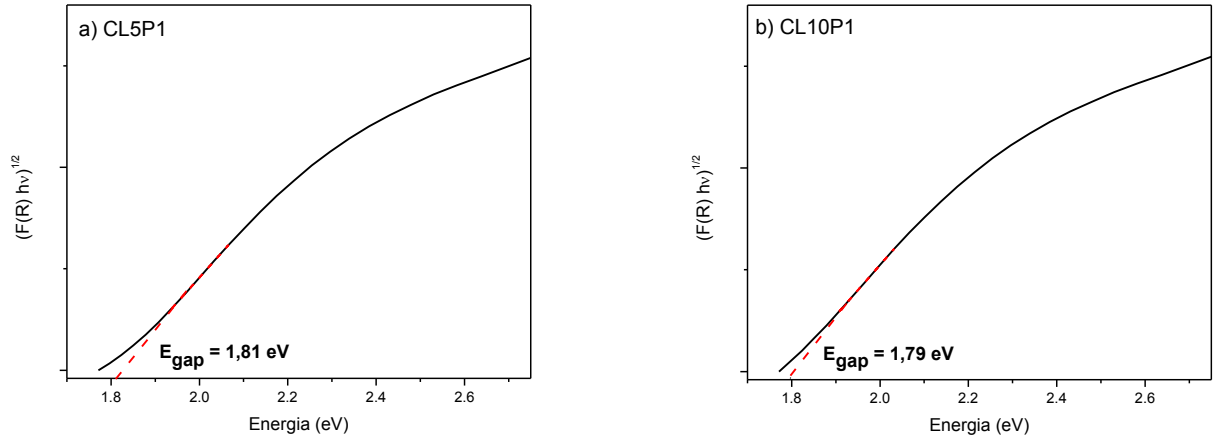


Figura 28 – Espectros de absorbância das amostras CLP, com as diferentes concentrações de dopante, sendo **a)** CL5P1 e **b)** CL10P1.

As principais alterações no valor da energia de *band gap* podem ser correlacionadas com a redução ou criação de defeitos estruturais ou de estados localizados na região de banda proibida, podendo aumentar ou diminuir os níveis de energia intermediários [25]. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores de E_{gap} estimados para as nanopartículas de CeO_2 e dopadas com lantânio e praseodímio.

Nomenclatura	Composição	Temperatura de tratamento térmico	E_{gap} (eV) $\pm$0,05
CeO_2	CeO_2	Sem tratamento	2,44
CeO_2	CeO_2	500 ^oC	2,44
CeO_2	CeO_2	600 ^oC	2,57
CeO_2	CeO_2	700 ^oC	2,57
CeO_2	CeO_2	800 ^oC	2,57
CL5	$Ce_{0,95}La_{0.05}O_{2-\delta}$	Sem tratamento	2,46
CL10	$Ce_{0,90}La_{0,10}O_{2-\delta}$	Sem tratamento	2,45
CP1	$Ce_{0,99}Pr_{0,01}O_{2-\delta}$	Sem tratamento	1,82
CP1	$Ce_{0,99}Pr_{0,01}O_{2-\delta}$	500 ^oC	1,82
CP1	$Ce_{0,99}Pr_{0,01}O_{2-\delta}$	600 ^oC	1,81
CP1	$Ce_{0,99}Pr_{0,01}O_{2-\delta}$	700 ^oC	1,81
CP1	$Ce_{0,99}Pr_{0,01}O_{2-\delta}$	800 ^oC	1,80
CL5P1	$Ce_{0,94}La_{0,05}Pr_{0,01}O_{2-\delta}$	Sem tratamento	1,81
CL10P1	$Ce_{0,89}La_{0,10}Pr_{0,01}O_{2-\delta}$	Sem tratamento	1,79

Observou-se um aumento no valor de E_{gap} para as amostras de CeO_2 quando submetidas à temperaturas maiores de tratamento térmico. As amostras dopadas com praseodímio apenas apresentaram uma diminuição destes valores em relação às amostras de CeO_2. Na dopagem combinada com lantânio e praseodímio também houve diminuição dos valores de E_{gap} comparados aos das amostras de céria pura.

Os valores menores de E_{gap} para as amostras de CeO_2 submetidas aos tratamentos térmicos podem significar defeitos intrínsecos na rede, como a presença de vacâncias de oxigênio devido à redução do Ce^{4+} a Ce^{3+} [25].

As análises também não indicaram mudanças significativas para as amostras dopadas unicamente com lantânio.

4.1.2. Coordenadas Colorimétricas (CIE – Lab)

Fotografias das amostras são apresentadas na Figura 29. Medidas de colorimetria foram realizadas com o objetivo de se determinar as coordenadas colorimétricas de acordo com o sistema CIE-Lab.

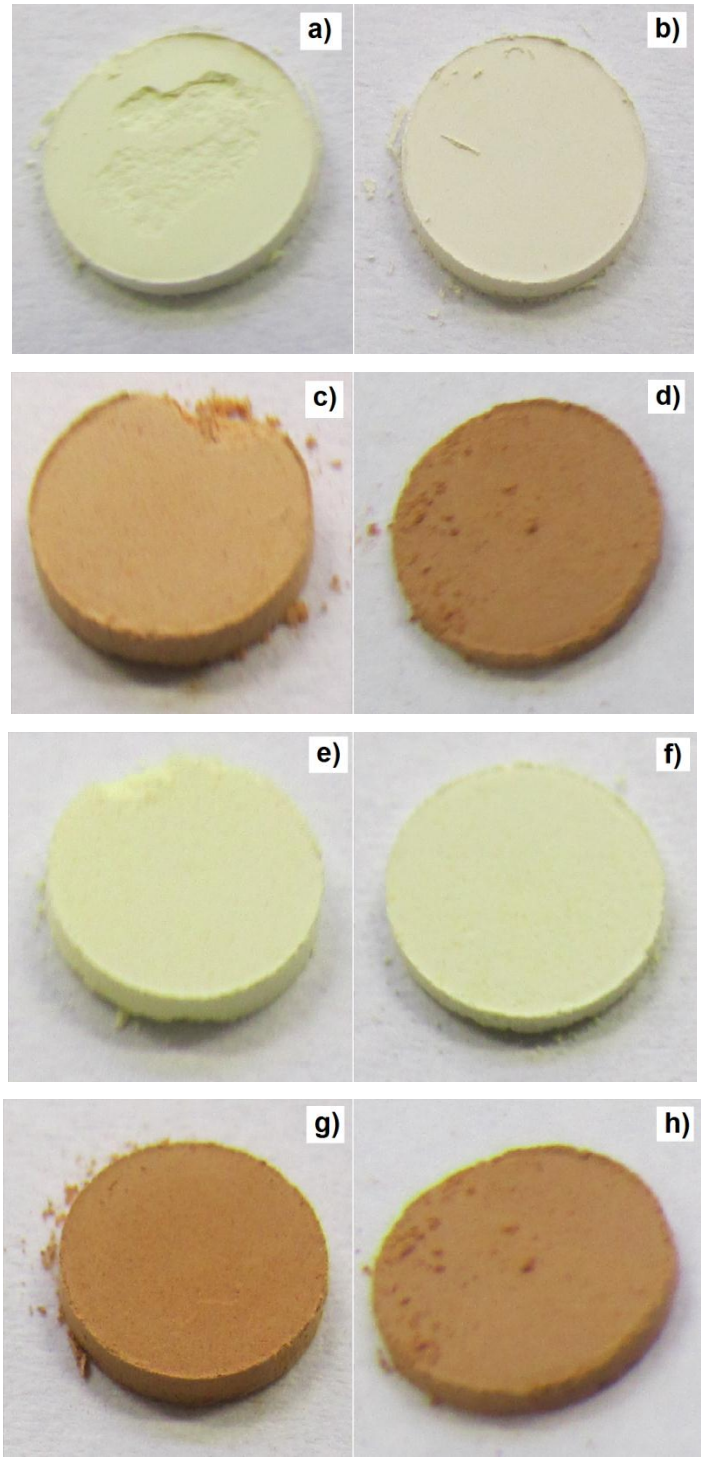


Figura 29 – Fotografias dos pós do sistema CeO_2:La,Pr, sendo **a)** CeO_2 sem tratamento térmico e **b)** CeO_2 tratado a 800 ^oC; **c)** CP1 sem tratamento e **d)** CP1 tratado a 800 ^oC; **e)** CL5, **f)** CL10, **g)** CL5P1 e **h)** CL10P1, ambos sem tratamento térmico.

A Figura 30 apresenta a variação de tonalidade das amostras de CeO_2 e CP1 sob influência do tratamento térmico a 800 ^oC.

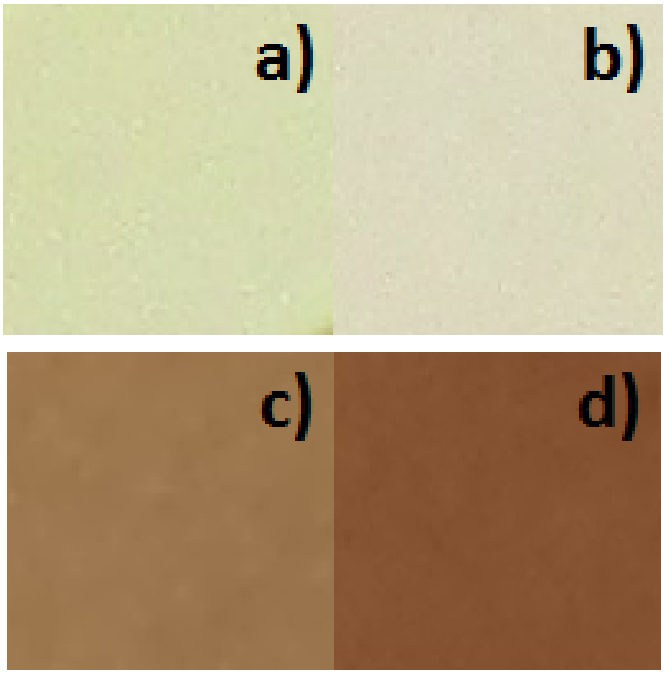


Figura 30 – Variação de tonalidades dos pós do sistema CeO_2:La,Pr, sendo **a)** e **b)** CeO_2 sem tratamento térmico e CeO_2 tratado a 800 ^oC, respectivamente; **c)** e **d)** CP1 sem tratamento e tratado a 800 ^oC, respectivamente.

Partindo da coloração da amostra de CeO_2 (padrão) observa-se um grande escurecimento quando é adicionado o óxido de praseodímio, e estas apresentaram tons bastante parecidos. Optou-se por manter a concentração de praseodímio em 1%, variando-se a temperatura de tratamento térmico e a concentração de lantânio, pelo fato de esta concentração de praseodímio já garantir uma grande alteração na cor do material. O fato de a coloração obtida para o material tender ao vermelho o torna bastante atrativo do ponto de vista comercial, já que pigmentos com esta tonalidade com baixa toxicidade são bastante difíceis de serem obtidos. Além disso, a literatura contém estudos com resultados que demonstram a menor tendência à tonalidade vermelha com o aumento da concentração de praseodímio na rede de CeO_2 [1, 44, 45].

As coordenadas colorimétricas obtidas na caracterização das amostras de CeO_2:La,Pr são encontrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Coordenadas colorimétricas das amostras $Ce_{1-(x+y)}La_xPr_yO_{2-\delta}$.

(%) dopante x	(%) dopante y	L*	a*	b*	C*	h°
0,00	0,00	92,62	-4,80	27,27	27,69	99,99
0,05	0,00	93,19	-4,85	27,10	27,53	100,14
0,10	0,00	92,64	-4,51	26,37	26,75	99,70
0,00	0,01	64,16	19,75	30,38	36,23	56,98
0,05	0,01	54,43	22,02	28,84	36,29	52,64
0,10	0,01	53,96	20,28	25,93	32,79	51,96

Uma mudança na cor dos pigmentos dopados com praseodímio foi medida por valores camparativos de L*, a* e b*. A Figura 29 mostra que, visualmente, a cor do pó não varia com a adição do dopante lantânio em 5 ou 10%, mas que fica evidente o deslocamento do eixo amarelo ao vermelho com a adição do óxido de praseodímio.

As tabelas 7 e 8 apresentam, respectivamente, as coordenadas colorimétricas das amostras CeO_2 e CP1, em função da temperatura de tratamento térmico, onde observa-se que as amostras apresentaram uma diminuição dos valores de L*, ou seja, uma intensificação na cor dos pigmentos com o aumento da temperatura de tratamento.

Tabela 7 – Coordenadas colorimétricas das amostras CeO_2 em função da temperatura de tratamento térmico.

Temperatura	L*	a*	b*	C*	h°
400 °C	92,62	-4,80	27,27	27,69	99,99
500 °C	94,27	-3,54	22,55	22,83	98,92
600 °C	92,93	-1,98	17,06	17,18	96,61
700 °C	92,09	-0,85	16,12	16,14	93,01
800 °C	91,88	0,17	14,34	14,34	89,34

Tabela 8 – Coordenadas colorimétricas das amostras CP1 em função da temperatura de tratamento térmico.

Temperatura	L*	a*	b*	C*	h°
400 °C	64,16	19,75	30,38	36,23	56,98
500 °C	59,84	23,21	25,86	34,75	48,10
600 °C	55,74	25,33	25,26	35,77	44,92
700 °C	53,46	26,23	24,42	35,84	42,95
800 °C	52,13	26,28	23,16	35,03	41,39

Nas Figuras 31 a 34, em relação aos valores de a*, obtidos pela escala estendida de verde (-a) a vermelho (+a), observa-se a predominância da cor verde

sobre a vermelha para amostras de CeO_2 puro e dopadas somente com lantânio, mas a predominância da cor vermelha sobre a verde para as amostras dopadas com praseodímio. No entanto, quanto aos valores de b* obtidos pela escala estendida de azul (-b) a amarelo (+b), observa-se a predominância da cor amarela sobre a azul para todas as amostras estudadas.

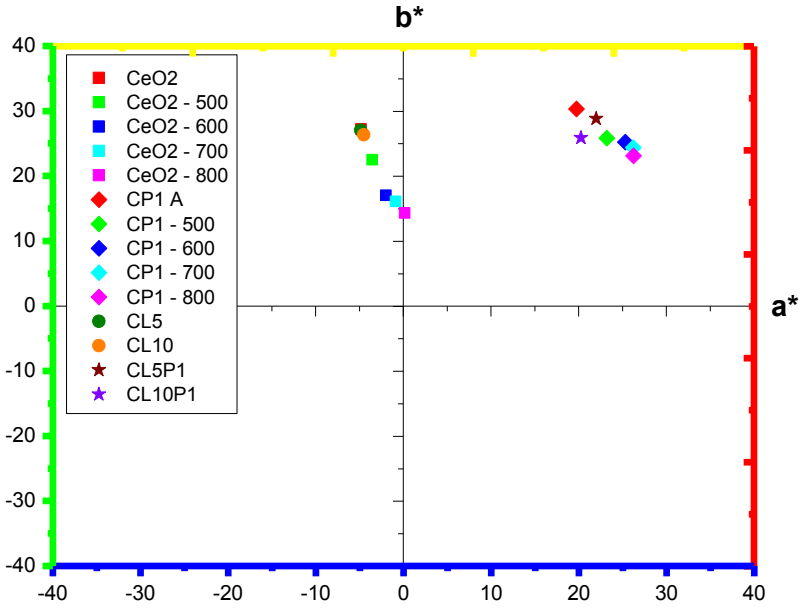


Figura 31 – Gráfico CIE-Lab dos sistemas estudados.

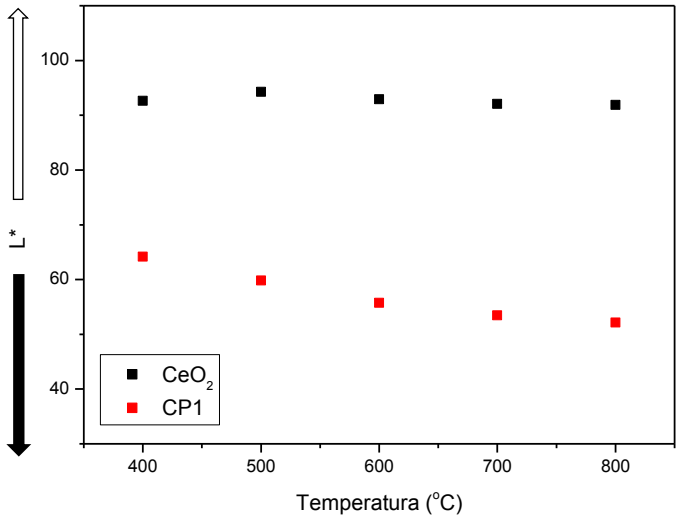


Figura 32 – Gráfico de colorimetria L* ilustrando o efeito da temperatura na tonalidade da cor dos pigmentos de CeO_2:Pr.

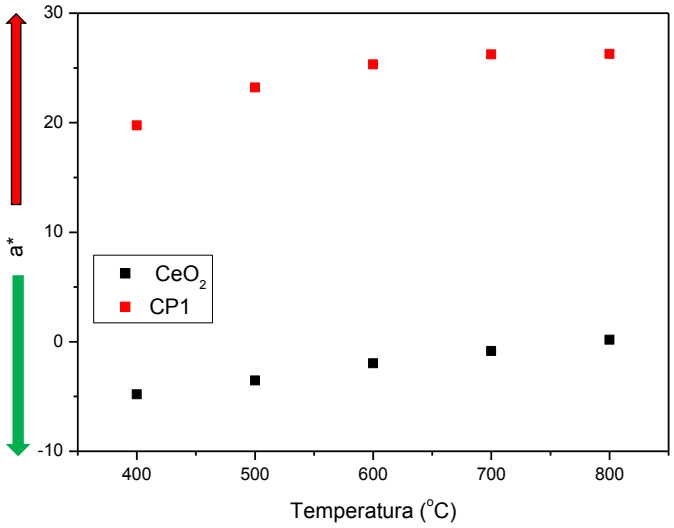


Figura 33 – Gráfico de colorimetria a* ilustrando o efeito da temperatura na tonalidade da cor dos pigmentos de CeO_2:Pr.

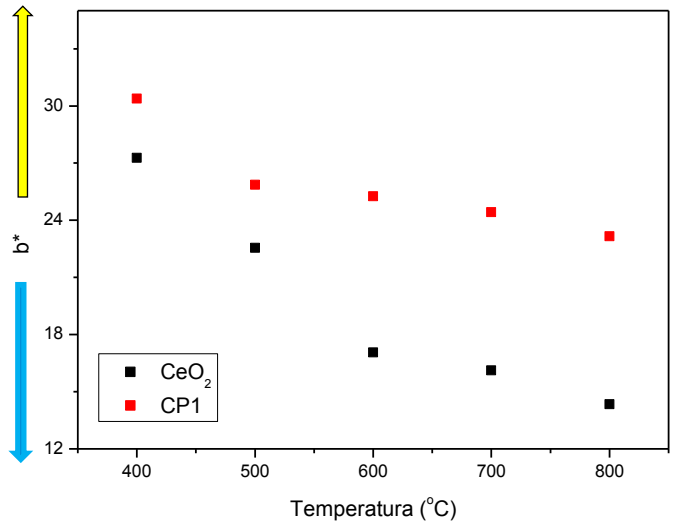


Figura 34 – Gráfico de colorimetria b* ilustrando o efeito da temperatura na tonalidade da cor dos pigmentos de CeO_2:Pr.

Observa-se que, com o aumento nas temperaturas de tratamento térmico, as amostras apresentam um aumento na coordenada a* e uma redução nas coordenadas L* e b*, indicando que a cor vermelho-amarronzada das amostras do sistema CeO:Pr torna-se mais pronunciada para tratamentos térmicos em temperaturas maiores.

A Tabela 9 apresenta o valor da tolerância instrumental (ΔE) que permite a verificação das diferenças nas tonalidades das amostras analisadas e se estas diferenças são perceptíveis ao olho humano.

Tabela 9 – Diferença de cor em relação à amostra de CeO_2 referência.

Amostra	$(\Delta E)_{00}$	Diferença de cor
CeO_2 – 500 °C	5,16	Facilmente percebida
CeO_2 – 600 °C	10,60	Grande
CeO_2 – 700 °C	11,84	Grande
CeO_2 – 800 °C	13,75	Muito grande
CL5	0,60	Pequena
CL10	0,95	Pequena
CP1 – 400 °C	37,71	Muito grande
CP1 – 500 °C	43,14	Muito grande
CP1 – 600 °C	47,67	Muito grande
CP1 – 700 °C	50,04	Muito grande
CP1 – 800 °C	51,21	Muito grande
CL5P1	46,69	Muito grande
CL10P1	46,10	Muito grande

Verifica-se também, através dos valores de ΔE apresentados nas Tabelas 10 a 12, que as amostras de CeO_2 possuem uma menor alteração em sua coloração com o aumento da temperatura de tratamento térmico do que as amostras dopadas com praseodímio. Estas variações também podem estar relacionadas com a variação do tamanho das partículas com o aumento da temperatura de tratamento térmico e à diminuição dos defeitos na superfície das partículas com o aumento da cristalinidade.

Tabela 10 – Diferença de cor entre as amostras pertencentes ao sistema CeO_2 em função da temperatura de tratamento térmico.

Amostras Comparadas	$(\Delta E)_{00}$	Diferença de cor
400 °C e 500 °C	5,16	Facilmente percebida
500 °C e 600 °C	5,86	Facilmente percebida
600 °C e 700 °C	1,69	Distinguível
700 °C e 800 °C	2,06	Distinguível

Tabela 11 – Diferença de cor entre as amostras pertencentes ao sistema CP1 em função da temperatura de tratamento térmico.

Amostras Comparadas	$(\Delta E)_{00}$	Diferença de cor
400 °C e 500 °C	7,15	Grande
500 °C e 600 °C	4,65	Facilmente percebida
600 °C e 700 °C	3,61	Facilmente percebida
700 °C e 800 °C	1,83	Distinguível

Tabela 12 – Diferença de cor entre as amostras pertencentes ao sistema CLP.

Amostras Comparadas	$(\Delta E)_{00}$	Diferença de cor
CP1 e CL5P1	10,11	Grande
CP1 e CL10P1	11,14	Grande
CL5P1 e CL10P1	3,42	Facilmente percebida
CL5 e CL10	0,97	Pequena

4.2. Análise da difração de raios X

A difração de raios X permite a verificação da presença de fases. Neste caso, quanto mais puro o material, menos fases ele apresentará, preferencialmente fase única, e mais reprodutível será a formulação. A fase única é obtida quando a matriz possui todo o dopante incorporado nela. Quando o dopante não é totalmente incorporado ocorre a formação de uma ou mais fases, diminuindo sua reprodutibilidade, isso porque a probabilidade de, em uma próxima síntese, a quantidade de dopante que entra na estrutura ser exatamente a mesma é mínima. Dessa forma, sendo essa quantia diferente, haverá alteração nas propriedades do material, como por exemplo, na coloração.

O difratograma de raios X para o CeO_2 puro obtido pelo método dos precursores poliméricos é mostrado na Figura 35. São mostrados os respectivos picos de difração para a referida amostra em comparação com o difratograma teórico de DRX simulado através do programa Mercury 3.3 [123]. A simulação foi realizada sob as mesmas condições do padrão experimental (radiação Cu-Kα e faixa angular de varredura em 2θ) utilizando o arquivo “.cif” da estrutura cristalina determinada à temperatura ambiente.

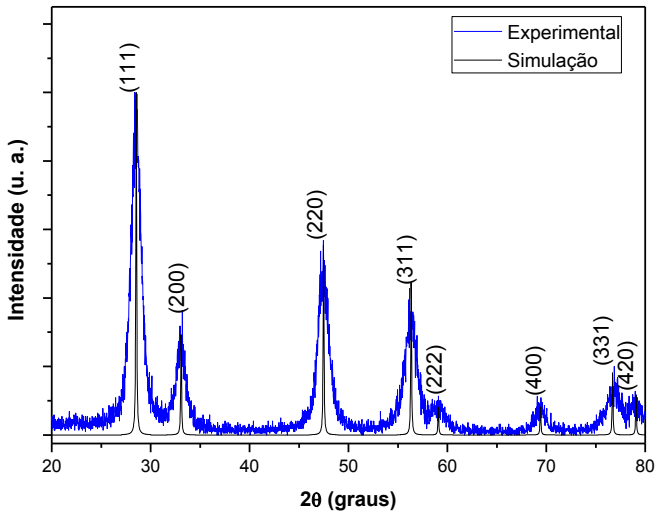


Figura 35 – Difratogramas de raios X experimental e teórico para as amostras de CeO_2 nanoestruturado.

Todos os picos foram indexados à estrutura cúbica de CeO_2 puro, de grupo espacial *Fm3m*, em concordância com o arquivo ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) para o CeO_2 na estrutura fluorita (156250-ICSD). Nenhuma outra fase foi detectada no difratograma, indicando que o método de síntese utilizado foi eficiente para a obtenção de nanopartículas monofásicas. Os alargamentos dos picos são atribuídos ao pequeno tamanho dos cristalitos [13, 124].

A Figura 36 ilustra o difratograma de raios X das nanopartículas de CeO_2 comparado aos difratogramas das amostras de $Ce_{0,95}La_{0,05}O_{2-\delta}$ (CL5), $Ce_{0,90}La_{0,10}O_{2-\delta}$(CL10), $Ce_{0,99}Pr_{0,01}O_{2-\delta}$ (CP1), $Ce_{0,94}La_{0,05}Pr_{0,01}O_{2-\delta}$ (CL5P1) e $Ce_{0,89}La_{0,10}Pr_{0,01}O_{2-\delta}$ (CL10P1) sintetizadas pelo mesmo método de preparação. A concentração de óxido de praseodímio foi fixada em 1% com base em estudos encontrados na literatura e pelo fato de a amostra CP1 ter apresentado fase única e, visualmente, coloração já tendendo ao vermelho.

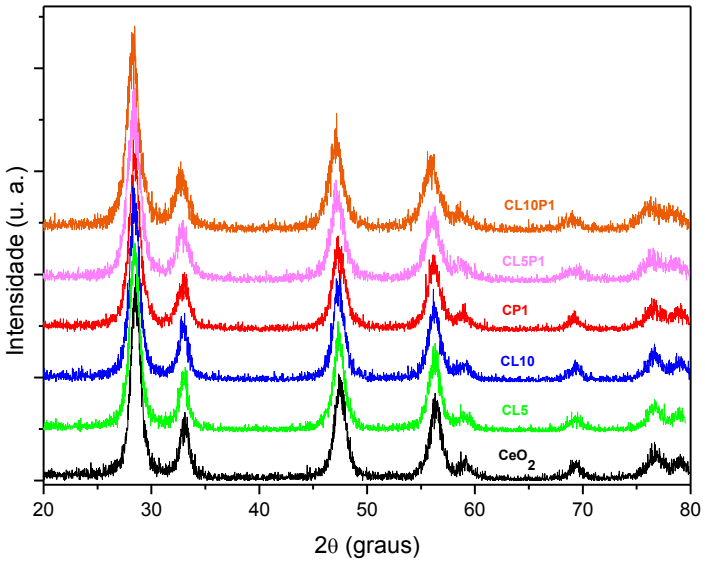


Figura 36 – Difratograma de raios X comparando as amostras de CeO_2:La,Pr (CeO_2, CL5, CL10, CL5P1, CL10P1 e CP1) nanoestruturadas obtidas pelo método dos precursores poliméricos.

Os resultados de DRX confirmaram que as nanopartículas de CeO_2 dopadas exibem estrutura cristalina similar ao do óxido de cério puro. As linhas de difração observadas para as nanopartículas de cério dopadas com lantânio correspondem às linhas de difração da estrura do óxido de cério, o que indica a formação de solução sólida entre os óxidos de cério e de lantânio [14, 16], bem como as nanopartículas do sistema $Ce_{0,99}Pr_{0,01}O_{2-\delta}$ que também apresentaram apenas picos referentes à fase fluorita do CeO_2, o que indica que todo o praseodímio encontra-se dentro da rede do óxido de cério.

De acordo com a literatura, os íons lantânio entram na estrutura do óxido de cério com relativa facilidade pois apresentam raio iônico [$R(La^{3+})$ = 0,092 nm] menor que o do íon cério [$R(Ce^{4+})$ = 0,097 nm], e originam defeitos substitucionais não carregados (La_{Ce}) na solução sólida [16, 97, 125].

Como já citado, o praseodímio apresenta algumas propriedades semelhantes às do cério, ambos são capazes de formar cátions nos estados de oxidação 3+ e 4+ e têm tamanhos de cátions bastante parecidos [$r(Ce^{3+})$ = 0,114 nm; $r(Ce^{4+})$ = 0,097 nm e $r(Pr^{3+})$ = 0,113 nm; $r(Pr^{4+})$ = 0,096 nm]. Este alto grau de compatibilidade entre Ce e Pr permite a formação de solução sólida do tipo $Ce_{1-x}Pr_xO_2$.

Na figura 37, observa-se que para as amostras CLP há um desvio dos picos de difração para ângulos menores. De acordo com a Lei de Bragg (Equação 4), quanto menor o valor do ângulo de difração, maior será a distância interplanar e maior o parâmetro de rede.

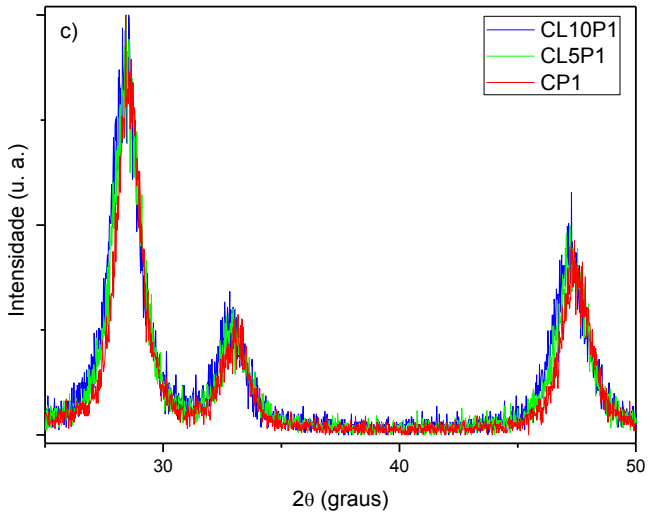


Figura 37 – Difratograma de raios X comparando as posições dos picos de difração das amostras de CLP.

Observou-se que, embora não apresente alterações significativas quando utilizado como único dopante na matriz de CeO_2, o lantânio provoca um desvio na posição dos picos dos compostos dopados com praseodímio (CLP). Ou seja, as amostras CLP apresentam maiores parâmetros de rede em comparação com as amostras dopadas unicamente com praseodímio.

4.3. Espectroscopia de espalhamento Raman

Dióxidos com estrutura fluorita, como é o caso do CeO_2, apresentam um único modo Raman, que tem uma simetria F_{2g} e pode ser vista como um modo de respiração simétrico dos átomos em torno do cátion [25,126, 127, 128] . A frequência deste modo é de 465 cm^{-1} para a amostra de CeO_2, como mostra a Figura 38.

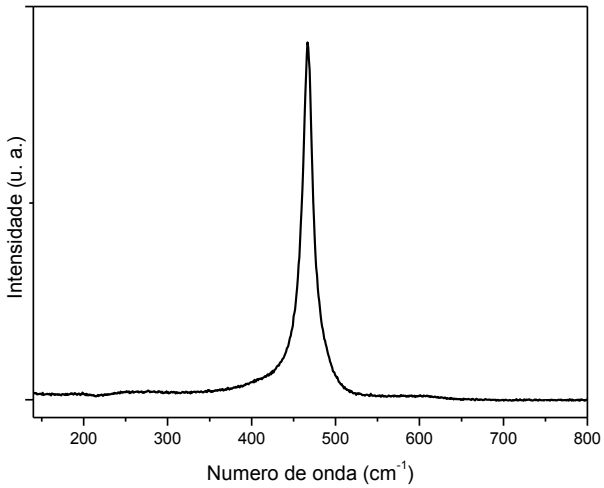


Figura 38 – Espectro de espalhamento Raman das nanopartículas de CeO_2.

A Figura 39 apresenta os espectros de espalhamento Raman obtidos a partir das nanopartículas de CeO_2 em um comparativo deste com os espectros obtidos no estudo das demais amostras do sistema $Ce_{1-(x+y)}La_xPr_yO_{2-\delta}$. Nesta figura verifica-se que a adição de dopante lantânio não causa variação na posição ou alargamento do pico, enquanto para as amostras dopadas com praseodímio o modo F_{2g} se desloca para frequências mais baixas e torna-se mais largo e assimétrico.

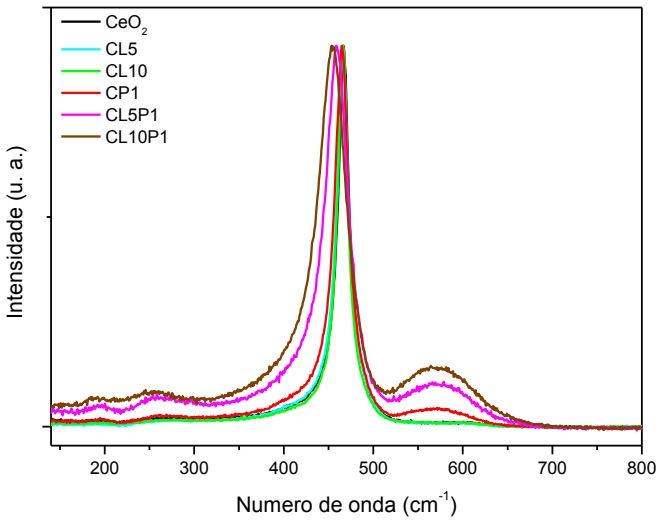


Figura 39 – Espectro de espalhamento Raman, comparando as nanopartículas de CeO_2, CL5, CL10, CP1, CL5P1 e CL10P1.

Os espectros das amostras dopadas com praseodímio apresentaram quatro bandas Raman, sendo uma mais intensa em torno de 465 cm^{-1}, relacionada ao modo vibracional F_{2g}, como apresentada pela amostra de CeO_2 puro, e outras três bem menos intensas em torno de 196, 268 e 567 cm^{-1}. Estas três últimas bandas se intensificam com a adição do praseodímio e são associadas às vacâncias extrínsecas de oxigênio e efeitos devido ao tamanho nanométrico das partículas [129].

É importante notar que a amostra de CeO_2 pura não apresenta as referidas bandas relacionadas às vacâncias de oxigênio, o que evidencia que a criação destas se devem à dopagem com íons trivalentes.

Nota-se também que para as amostras dopadas unicamente com lantânio não houve aumento na intensidade da banda localizada em torno 567 cm^{-1} com o aumento da concentração de dopante, relacionado à formação da solução sólida entre óxido de cério e lantânio, em conformidade com a literatura [129]. A banda que ocorre em 567 cm^{-1} refere-se à formação da solução sólida céria-praseodímio, atribuída à presença de vacâncias de oxigênio na rede fluorita da céria, criadas com a finalidade de manter a neutralidade életrica do sistema durante a reação de formação [21].

Segundo relatos da literatura, em casos de soluções sólidas de céria-lantânio ocorre uma intesificação da banda dimetilciclo-hexano localizada na faixa em torno de 570 cm^{-1} com o aumento do teor de dopante [16]. Estudos anteriores mostraram que soluções sólidas de composição $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ com x > 20% sofrem decomposição e formação de segunda fase fluorita quando sintetizadas acima de 800 ^oC [16].

Os espectros obtidos mostram que a estrutura da solução sólida é cúbica, do tipo fluorita e, que a dopagem com praseodímio proporcionou o surgimento de vacâncias de oxigênio, intensificados com a adição de lantânio.

A Equação 17 demonstra como pode ocorrer o surgimento dessas vacâncias, dada a polivalência do Ce.

$$2Ce_{Ce}^{x} + O_O^x \leftrightarrow 2Ce'_{Ce} + V_O + {}^1/_2\, O_{2(g)} \qquad \text{(Eq. 17)}$$

onde Ce_{Ce}^{x} e O_{O}^{x} representam o cério e o oxigênio em suas posições normais na rede cristalina, Ce'_{Ce} representa a substituição de um íon Ce^{4+} por um íon Ce^{3+}, e V_O é a vacância de oxigênio [16].

As figuras 40 e 41 apresentam, respectivamente, os espectros de espalhamento Raman comparando o comportamento das nanopartículas de CeO_2 e CP1 quando não submetidas a nenhum tratamento térmico e sob a influência do tratamento a 800 ^{o}C.

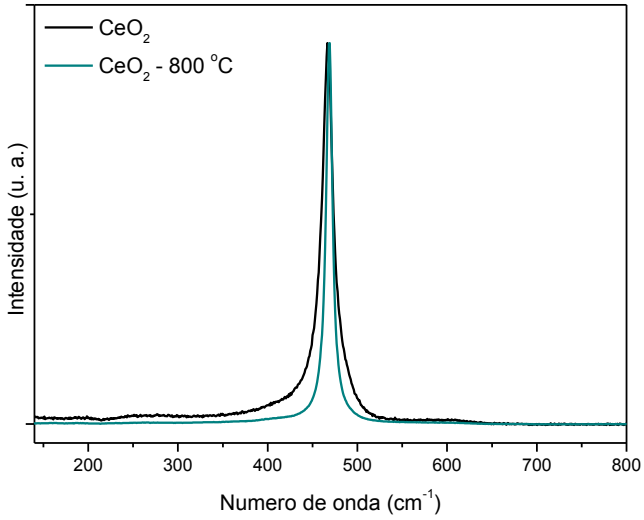


Figura 40 – Espectro de espalhamento Raman comparando os espectros das nanopartículas de CeO_2 sem tratamento térmico e tratadas a 800 ^{o}C.

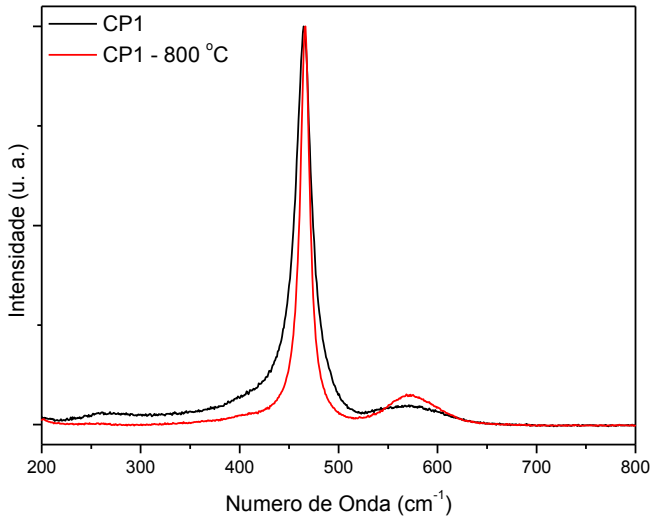


Figura 41 – Espectro de espalhamento Raman comparando os espectros das nanopartículas de CP1 sem tratamento térmico e tratadas a 800 ^{o}C.

Sob tratamento, observa-se a presença do pico Raman bastante estreito e definido para a amostra de CeO_2 puro, enquanto que na amostra dopada com praseodímio, além deste estreitamento, ocorre uma maior definição da banda localizada em torno de 567 cm^{-1}.

Diversos fatores contribuem para alterações na posição e largura do pico Raman localizado na região em torno de 465 cm^{-1}, entre eles, inclui-se defeitos, distribuição e variações no tamanho das partículas [46]. O estreitamento da largura a meia altura no pico indica o ordenamento do cristal em ambas amostras quando tratadas a 800 ^oC, enquanto o aumento da banda localizado em 567 cm^{-1} se deve a maiores concentrações de defeitos e acumulação de carga nas superfícies das nanopartículas (130).

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A Microscopia eletrônica de varredura foi realizada para as amostras de CeO_2 sem tratamento térmico, tratada a 800 ^oC e dopada com praseodímio. As Figuras 42 a 44 apresentam as imagens obtidas para as referidas amostras.

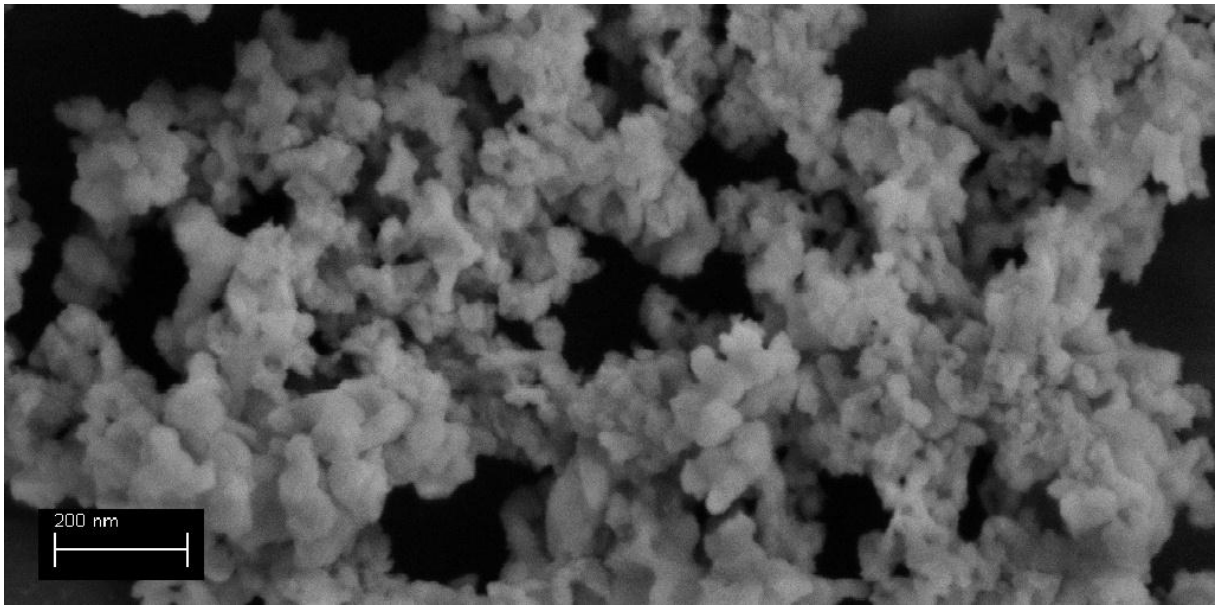


Figura 42 – Fotomicrografia obtida por MEV para a amostra CeO_2 sem influência de tratamento térmico.

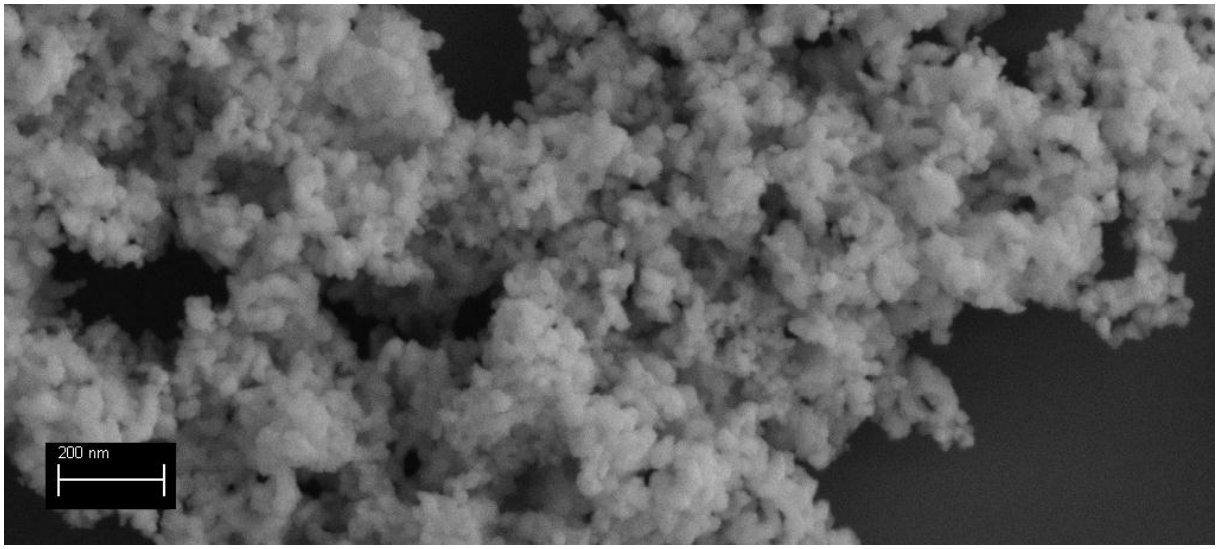


Figura 43 – Fotomicrografia obtida por MEV para a amostra CeO_2 sob influência de tratamento térmico a 800 ^{o}C.

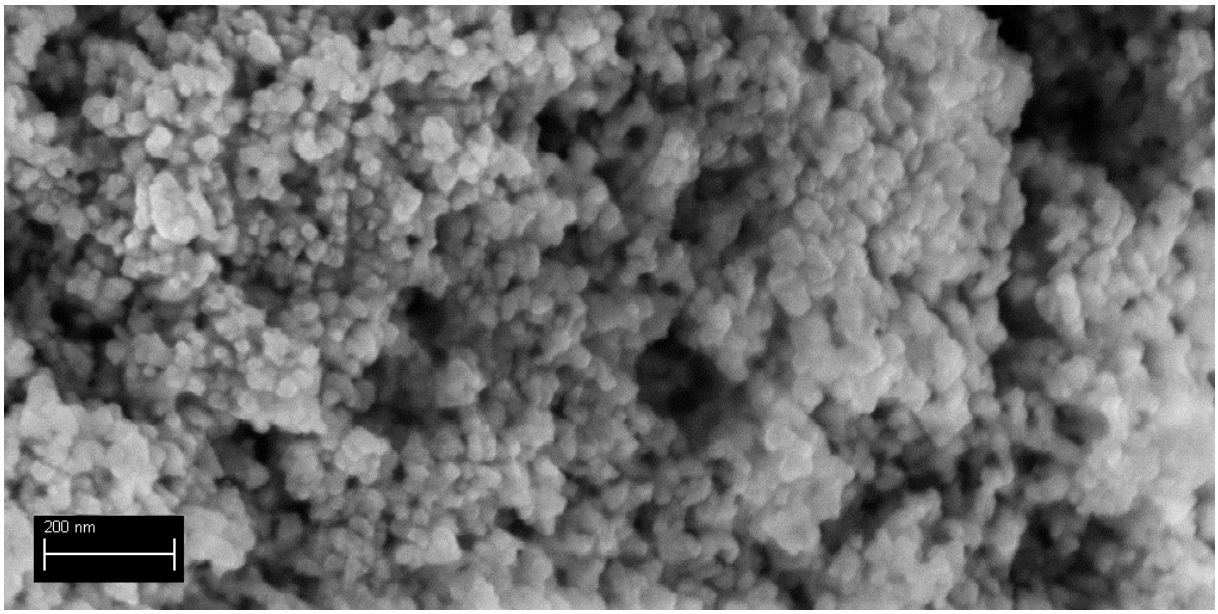


Figura 44 – Fotomicrografia obtida por MEV para a amostra CP1 sob tratamento térmico a 800 ^{o}C.

As partículas dos óxidos em estudo apresentaram-se com formato aparentemente esférico e o processo de aglomeração foi atribuído às forças de Van der Waals. Para reduzir a energia de superfície, as partículas primárias tendem a formar aglomerados quase esféricos [16].

A partir das imagens de MEV, obteve-se uma estimativa do tamanho médio das partículas através de uma distribuição gaussiana dos tamanhos apresentada na Figura 45 [a), b) e c)], com cerca de 100 medidas por amostra.

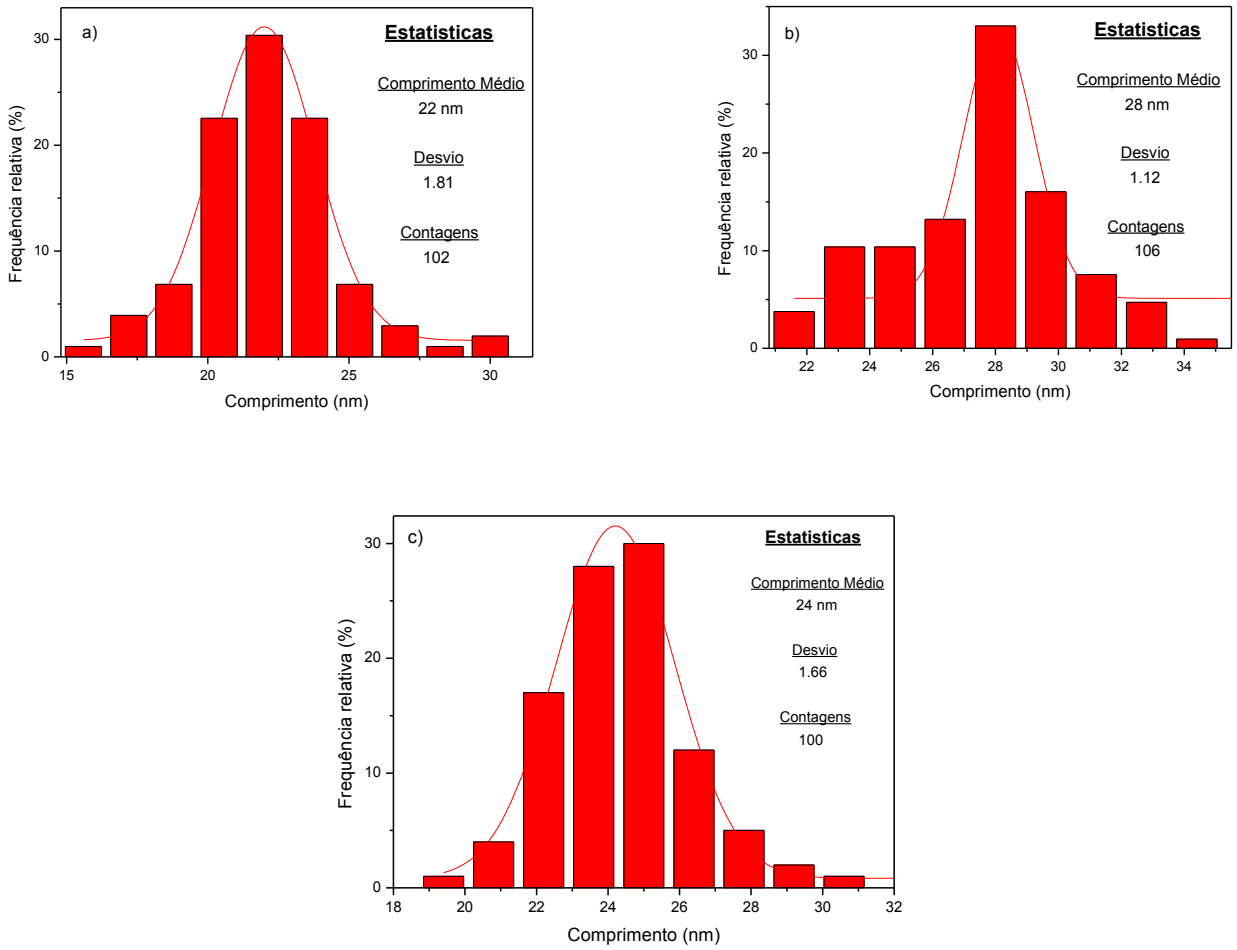


Figura 45 – Distribuições Gaussianas dos tamanhos das partículas das amostras de a) e b) CeO_2 sem tratamento térmico e tratada a 800 ^oC; c) CP1 sob tratamento térmico a 800 ^oC.

De acordo com as imagens, a maioria das partículas são homogêneas e com tamanho de partícula individual aproximado de 22 (± 2) e 28 (± 2) nm para as amostras de CeO_2 puro sem influência de tratamento térmico e tratada a 800 ^oC, respectivamente; e de aproximadamente 24 (± 2) nm para a amostra dopada com praseodímio. Observou-se que o tamanho das partículas apresentaram um aumento pouco significativo com as temperaturas de tratamento térmico utilizadas.

4.5. Análise dos espectros XANES

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS) foi utilizada com a finalidade de estudar a estrutura local do sistema CeO_2:La,Pr. Os espectros de absorção foram realizados na borda L_{III} do cério (5723 eV).

Os espectros XANES podem fornecer informações sobre a simetria de coordenação e sobre a valência dos íons incorporados no sólido. A energia de ligação dos elétrons aumenta com o aumento da valência, consequentemente a energia da borda de absorção varia em relação à valência do íon absorvedor. Outro fator é que a borda de absorção é dependente da densidade local de estados não preenchidos e da simetria de absorção do átomo absorvedor [131].

Os espectros XANES na borda L_{III} do Ce resultam da interação de configuração que, no caso dos lantanídeos, podem ser classificadas em dois tipos: aquelas em que as configurações excitadas estão energicamente próximas da configuração fundamental e aquelas em que estão distantes, de modo a produzir uma interação fraca entre elas [131]. No caso, esta interação de configuração é devido à mistura dos orbitais de valência, Ce 4*f* e O 2*p*, que são associados ao desdobramento do campo cristalino do estado final do Ce 5*d* [132,133].

A Figura 46 apresenta os espectros XANES das amostras obtidas comparados ao espectro de um padrão de referência microcristalino fornecido pelo LNLS.

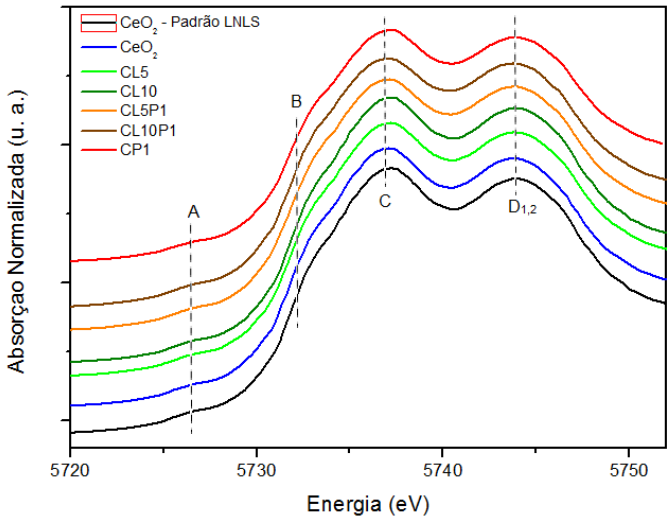


Figura 46 – Espectro XANES na borda L_{III} do Ce para as amostras CeO_2:La,Pr.

Os picos localizados entre 5735 e 5750 eV nos espectros XANES foram designados como devido às multiconfigurações eletrônicas $L4f^05d^1$ e $L4f^15d^1$, respectivamente, onde L indica o buraco na camada 2*p*, e $5d^1$ refere-se ao elétron excitado no estado 5*d* desocupado anteriormente [134].

Na região de pré-borda, o pico identificado como A está associado à transição proibida de um dipolo proibido decorrente das transições na região inferior

da banda de condução [135]. As componentes espectrais $D_{1,2}$ identificam um pico do Ce^{4+} e corresponde ao estado final de $2p4f^{0}5d^{1}$. O pico identificado como C também inclui um pico do Ce^{4+} com um estado final de $2p4f^{0}5d^{1}\upsilon$, o que quer dizer que além de um elétron excitado a partir da camada do Ce 2*p* para a camada 5*d*, um outro elétron também é excitado da banda de valência (O 2*p*) para a camada do Ce 4*f*, resultando em um buraco (υ) na banda de valência [135, 136].

Como pode ser visto na Figura 45, a borda de energia para o espectro das amostras analisadas está próxima à banda de energia do espectro da amostra do padrão de referência, indicando a predominância do Ce^{4+} [137].

A concentração de íons Ce^{3+} ($[Ce^{3+}]$) nas amostras pode ser estimada a partir do tracejado denominado B, cujo pico aparece para energias menores que C, cerca de 2 eV. Com isso, pode-se usar a intensidade relativa do pico B (IB) como uma estimativa da concentração de Ce^{3+} através da Equação 18 [135, 136, 137].

$$[Ce^{3+}] = \frac{I_B}{I_B + I_C + I_{D_1} + I_{D_2}} \qquad \text{(Eq. 18)}$$

Com a finalidade de obter esta estimativa, os picos foram ajustados com funções gaussianas e uma função arco tangente foi subtraída para simular o salto da borda no espectro [135, 138]. Um exemplo representativo do *Fit* do espectro XANES da amostra CeO_2 padrão fornecida pelo LNLS é apresentado na Figura 47.

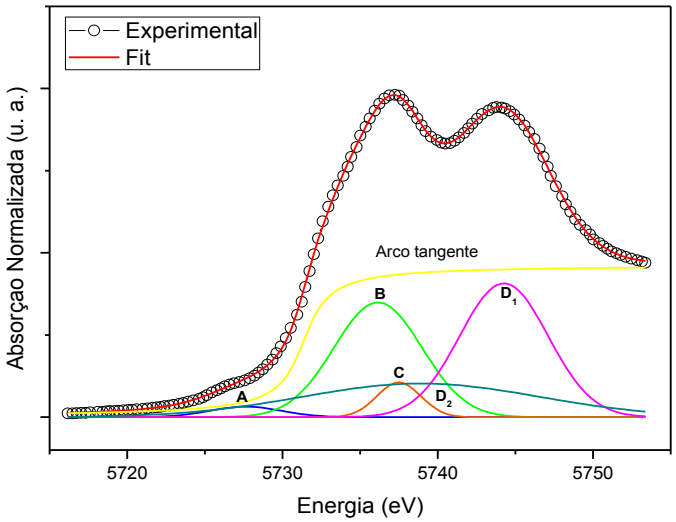


Figura 47 – Exemplo representativo do ajuste do espectro XANES para a amostra CeO_2 padrão.

Os valores estimados para a concentração de íon Ce^{3+} obtidos com este cálculo são mostrados na Figura 48 e Tabela 13.

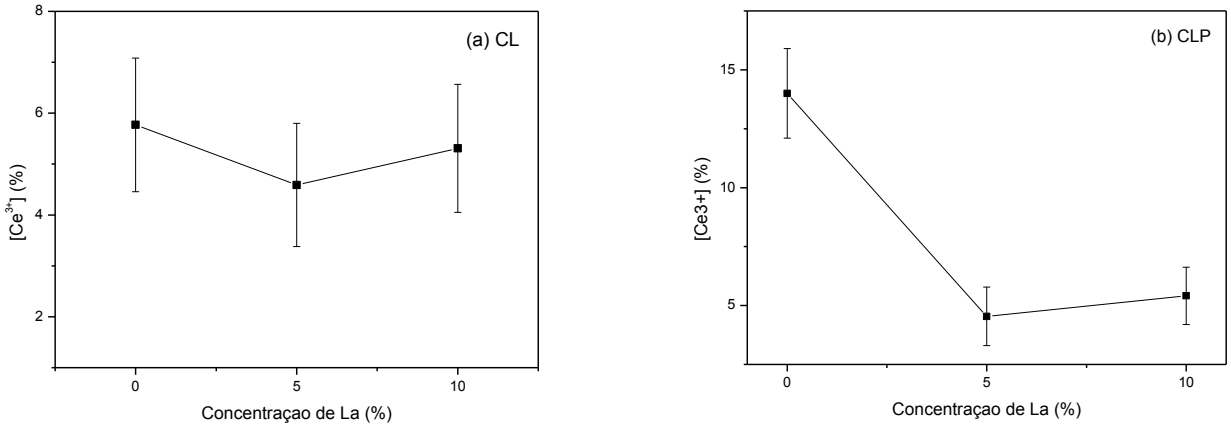


Figura 48 – Gráfico de evolução da concentração de Ce^{3+} das amostras CeO_2:La,Pr, sendo **a)** CL e **b)** CLP.

Tabela 13 – Valores estimados para a concentração de Ce^{3+}.

Composto	$[Ce^{3+}]$
CeO_2	6%($\pm$2%)
CL5	5%($\pm$2%)
CL10	5%($\pm$2%)
CL5P1	5%($\pm$2%)
CL10P1	5%($\pm$2%)
CP1	14%($\pm$2%)

Verifica-se um aumento na concentração estimada de Ce^{3+} para a mostra dopada com praseodímio, enquanto as amostras dopadas com lantânio e na combinação lantânio-praseodímio não apresentaram diferenças significativas para os valores da concentração de Ce^{3+} em relação ao CeO_2 puro.

5. CONCLUSÃO

5.5. Conclusões Gerais

O método dos precursores poliméricos mostrou-se eficiente na obtenção de pigmentos nanoestruturados de sistema $Ce_{1-(x+y)}La_xPr_yO_{2-\delta}$, com fase única, em colorações que partiram do amarelo, para as amostras puras de CeO_2 e dopadas com lantânio; e do magenta-alaranjado ao vermelho-amarronzado para as amostras com praseodímio.

As técnicas de caracterização permitiram uma melhor compreensão estrutural e morfológica do comportamento das amostras de CeO_2 em sua forma nanoestruturada.

Através dos padrões de difração de raios X (DRX) e os espectros de espalhamento Raman, permitiu-se verificar que as amostras em estudo possuem estrutura cúbica do tipo fluorita e estão ordenadas tanto a longa como a curta distância, pois os picos se apresentaram bem definidos nos difratogramas e pôde-se observar em todos os espectros a banda de espalhamento de primeira ordem F_{2g}.

Os tamanhos nanométricos puderam ser verificados através das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A referida técnica revelou tamanhos médios de partículas da ordem de 20 a 30 nm e forma esférica.

Observou-se também que para as amostras CLP há um desvio dos picos de difração para ângulos menores, revelando a ocorrência de um aumento no parâmetro de rede das amostras. Os dados de Raman também ilustraram alterações nas posições e na largura do pico de primeira ordem quando da incorporação dos referidos dopantes e a ocorrência de outras 3 bandas atribuídas a vacâncias de oxigênio.

As medidas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) permitiram o acesso a informações morfológicas da estrutura. Os espectros XANES indicaram a existência de íons Ce^{3+} cuja quantidade foi estimada através das intensidades relativas dos picos, sendo sua maior ocorrência para a amostra dopada com praseodímio.

As fotomicrografias não apresentaram aumento significativo no tamanho das nanopartículas com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Observou-se também que as amostras dopadas apresentaram um comportamento bastante

parecido, ou seja, não houve mudança significativa na morfologia entre as amostras submetidas à dopagem.

Os dados de reflectância difusa e análise das coordenadas colorimétricas permitiram quantificar as variações nas tonalidades dos pigmentos quando submetidos à dopagem e/ou tratamento térmico.

Foi possível observar que a adição de lantânio como dopante não teve qualquer efeito sobre a tonalidade da cor dos pigmentos quando comparados ao composto CeO_2 puro, mas interferiu na evolução da cor das amostras dopadas também com praseodímio. O praseodímio, mesmo em quantidade mínima, é o responsável pela cor avermelhada apresentada pelas amostras.

As coordenadas colorimétricas das amostras CeO_2 e CP1, em função da temperatura de tratamento térmico, apresentaram uma diminuição dos valores de L*, ou seja, uma intensificação na cor dos pigmentos com o aumento da temperatura de tratamento. Em relação aos valores de a*, obtidos pela escala estendida de verde (-a) a vermelho (+a), observou-se a predominância da cor verde sobre a vermelha para amostras de CeO_2 puro e dopadas somente com lantânio, mas a predominância da cor vermelha sobre a verde para as amostras dopadas com praseodímio, cor que fica mais intensa quando submetida ao tatamento térmico a 800 ^{o}C. No entanto, quanto aos valores de b* obtidos pela escala estendida de azul (-b) a amarelo (+b), observou-se a predominância da cor amarela sobre a azul para todas as amostras estudadas.

O fato de a coloração obtida para o material dopado com praseodímio tender ao vermelho o torna bastante atrativo do ponto de vista comercial, já que pigmentos com esta tonalidade, com baixa toxicidade, são bastante difíceis de serem obtidos.

Conclui-se que o método de síntese proposto mostrou-se eficiente na obtenção de pigmentos à base de CeO_2 e dopados com terras raras, utilizando-se de baixas quantidades de dopantes, baixas temperaturas de processamento e boa estabilidade térmica, tendo como resultado materiais de baixa toxicidade, prevenindo riscos à saúde e danos ao meio ambiente.

5.2. Propostas para trabalhos futuros

Propõe-se para trabalhos futuros as seguintes atividades:

- Realizar medidas de XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica por Absorção de Raios X) para determinar o número de oxidação dos cátios presentes bem como os defeitos;

- Efetuar cálculos teóricos para determinar os valores dos parâmetros de rede;

- Utilizar temperaturas mais elevadas de tratamento térmico (até 1200 ºC) para avaliação do comportamento das cores dos pigmentos e verificação da possibilidade em aplicações cerâmicas.

- Estender os estudos dos materiais obtidos para possíveis aplicações em catálise.

REFERÊNCIAS

(1) KUMARI, L. S., RAO, P. P., REDDY, M. L.; Environment-friendly Red Pigments from CeO_2 – Fe_2O_3 – Pr_6O_{11} Solid Solutions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 461, n. 1-2, p. 509-515, 2008.

(2) BONDIOLI, F., MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. N.; Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial, **Cerâmica Industrial**, v. 3, p. 4-6, 1998.

(3) ZHENG, J. –C., FRENKEL, A. I., WU, L., HANSON, J., KU, W., BOŽIN, E. S., BILLINGE, S. J. L., ZHU, Y., Nanoescale disoreder and local electronic properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$: An integrated study of electron, nêutron, and x-ray diffraction, x-ray absorption fine structure, and first-principles calculations.**Physical Review B**, v. 81, n. 1, p. 1-19, 2010.

(4) REN, T.,-L., ZHAO, H.-J., LIU, L.-T., LI, Z,-J.; Piezoelectric and ferroelectric films for microelectronic applications. **Materials Science and Enginnering: B**, v. 99, n 1-3, p. 159-163, 2003.

(5) FU, H., LIN, J., ZHANG, L., ZHU, Y.; Photocatalytic activities of a novel $ZnWO_4$ catalyst prepared by a hydrothermal process. **Applied Catalysis A; General**, v. 306, p. 58-67, 2006.

(6) CUI, C., BI, J., SHI, F., LAI, X., GAO, D.; Unique photoluminescence properties of highly crystallized $BaMoO_4$ film prepared by chemical reaction. **Materials Letters**, v. 61, n. 23-24, p. 4525-4527, 2007.

(7) WANG, Y.; CAO, G.; Synthesis and Enhanced Intercalation Properties of Nanostructured Vanadium Oxides.**Chemistry of Materials**, v. 18, p.2787-2804, 2006.

(8) GLEITER, H.; Material with Ultrafine Microstructures: Retrospective and Perspectives. **Nanostructured Materials**, v. 1, p. 1-19, 1992.

(9) GLEITER, H.; Nanostructured Materials: State of the Art and Perspectives. **Nanostructured Materials**, v. 6, n. 1-4, p. 3-14, 1995.

(10) GLEITER, H.; Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure. **Acta Materialia**, v. 48, n. 1, p. 1-29, 2000.

(11) KEAR, B. H., COLAZZI, J., MAYO W. E., LIAO, S. –C.; On the Processing of Nanocrystalline and nanocomposite Ceramics. **Scripta Materialia**, v. 44, n. 8-9, p. 2065-2068, 2001.

(12) YI, G.-C. **Semiconductor Nanostructures for Optoeletronic Devices: processing, Characterizaton and Applications**. Springer, Berlin, 335 p., 2012.

(13) ARAÚJO, V. D. de; **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de $Ce_{(1-x)}Cu_xO_2$ e $Ce_{(1-y)}Co_yO_2$: Obtenção de hidrogênio através da reforma a vapor de etanol e oxidação preferencial de monóxido de carbono**, Tese de Doutorado, USP, São Carlos, 2013.

(14) CASALI, G. P.; **Pigmentos Cerâmicos Nanométricos a base de CeO_2 dopado com Pr_6O_{11}, NiO e CoO**, Tese de Doutorado, UFSCar, São Carlos, 2005.

(15) SANTOS, C. L. dos.; **Síntese e Aplicação de Nanoestruturas de Óxido de Cério (IV), obtidas pelo Método Hidrotermal de Micro-ondas**, Tese de Doutorado, UFPB/CCEN, João Pessoa, 2013.

(16) DEUS, R. C. de; **Estudo das Propriedades Ópticas e Fotoluminescentes das Nanopartículas do CeO_2 modificadas com La pelo Método Hidrotermal assistido por Microondas**, Dissertação de Mestrado, UNESP, Guaratinguetá, 2013.

(17) CURCIO, A. L.; **Síntese e caracterização de materiais semicondutores nanoestruturados luminescentes à base ZnS**, Dissertação de Mestrado, UNESP, Rio Claro, 2016.

(18) GARITAONANDIA, J. S., INSAUSTI, M., GOIKOLEA, E., SUZUKI, M., CASHION, J. D., KAWAMURA, N., OHSAWA, H., MURO, I. G. de, SUZUKI, K., PLAZAOLA, F., ROJO, T.; Chemically Induced Permanent Magnetism in Au, Ag, and Cu Nanoparticles: Localization of the Magnetism by Element Selective Techniches. **Nanoletters**, v. 8, n. 2, p. 661-667, 2008.

(19) TOMA, H. E.; **O mundo Nanométrico: a dimensão do novo século** - Série: Inventando o Futuro. 2ª Ed, Oficina de Textos, São Paulo, 2009, 102 p.

(20) GODINHO JUNIOR, M.; **Síntese e Caracterização da Céria dopada com Gadolínio para uso em Células Combustíveis**, Tese de Dutorado, UFSCar, 2007.

(21) OLEGARIO, R. C.; **Estudo dos Sistemas $CeO_{2(1-x)}$:$Pr_6O_{11(x)}$; $CeO_{2(1-x)}$:$Fe_2O_{3(x)}$ e $CeO_{2(0,95-x)}$:$Pr_6O_{11(0,05)}$:$Fe_2O_{3(x)}$ para Aplicação como Pigmentos Inorgânicos de Baixa Toxicidade**, Dissertação de Mestrado, UEPG/BICEN, Ponta Grossa, 2012.

(22) KOPIA, A., KOWALSKI, K., LEROUX, C.; Electron microscopy and spectroscopy investigations of CuO_x-$CeO_{2-\delta}$/Si thin films, **Surface Science**, v. 602, n. 7, p. 1313-1321, 2008.

(23) LI, Y., DONG, X., GAO, J. HEI, D., ZHOU, X., ZHANG, H.; A highly sensitive γ-radiation dosimeter based on the CeO_2 nanowires, **Physica E: Low-dimensional Systems ans nanostructures**, v. 41, n. 8, p. 1550-1553, 2009.

(24) WANG, H., ZHU, J.-J., ZHU, J.-M., LIAO, X.-H., XU, S., DING, T., CHEN, H.-Y.; Preparation of nanocrystalline ceria particles by sonochemical and microwave assisted heating methods. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 15, p. 3794-3799, 2002.

(25) CABRAL, A. C. T.; Síntese e Caracterização de nanoestruturas de Óxido de Cério dopado com Praseodímio. Dissertação de Mestrado, UNIFEI, Itabira, 2015.

(26)MARTINS, T. S., HEWER. T. L. R., FREIRE, R. S.; Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2001-2006, 2007.

(27) XU, Y.-H., CHEN, H.-R., ZENG, Z.-X., LEI, B.; Investigation on mechanism of photocatalytic activity enhancement of nanometer cerium-doped titania. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 24, p. 8565-8570, 2006.

(28) XIE, Y., YUAN, C., LI, X.; Photosensitized and photocatalyzed degradation of azo dye using Ln^{n+}-TiO_2 sol in aqueous solution under visible light irradiation. **Materials Science and Engineering:**, v. 117, n. 3, p. 325-333, 2005.

(29) TITIRICI, M.-M., ANTONIETTI, M, THOMAS, A.; A Generalized Synthesis of Metal Oxide Hollow Spheres Using a Hydrotermal Approach. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 16, p. 3808-3812, 2006.

(30) CHEN, G., XU, C., SONG, X., DING, Y., SUN, S.; Template-free Synthesis of Single-Crystalline-like CeO_2 Hollow Nanocubes. **Crystal Growth and Design**, v. 8, n. 12, p. 4449-4453, 2008.

(31) WU, X. S., KAWI, S.; Synthesis, Grow Mechanism, and Properties of Open-Hexagonal and Nanoporous-Wall Ceria Nanotubes Fabricated via Alkaline Hydrothermal Route. **Crystal Growth and Design**, v. 10, n. 4, p. 1833-1841, 2010.

(32) DZIEMBAJ, R., MOLENDA, M., CHMIELARZ, L., DROZDEK, M., ZAITZ, M. M., DUDEK, B., RAFALSKA-LASOCHA A., PIWOWARSKA, Z.; Nanostructured Cu-Doped Ceria Obtained by Reverse Microemulsion Method as Catalysts for Incineration of Selected VOCs. **Catalysis Letters**, v. 135, n. 1, p. 68-75, 2010.

(33) GAMARRA, D., MUNUERA, G., HUNGRÍA, A. B., FERNÁNDEZ-GARCÍA, M., CONESA, J. C., MIDGLEY, P. A., WANG, X. Q., HANSON, J. C., RODRÍGUES, J. A., MARTÍNEZ-ARIAS, A.; Structure-Activity Relationship in Nanostructured Copper-Ceria-Based Preferential CO Oxidation Catalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 29, p 11026-11038, 2007.

(34) GAMARRA, D., BELVER, C., FERNÁNDEZ-GARCÍA, M., MARTÍNEZ-ARIAS, A.; Selective CO Oxidation in Excess H_2 over Copper-Ceria Catalysts: Identification of Active Entities/Species. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 40, p. 12064-12065, 2007.

(35) AVGOUROPOULOS, G., IOANNIDES, T., MATRALIS, H.; Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO_2 catalysts for the selective oxidation of CO. **Applied Catalysts B: Environmental**, v. 56, n. 1-2, p. 87-93, 2005.

(36) GAO, F., LU, Q., KOMARNENI, S.; Fast Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles and Nanorods. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, n. 12, p. 3812-3819, 2006.

(37) CAO, C.-Y., CUI, Z.-M., CHEN, C.-Q., SONG, W,-G, CAI, W.; Ceria Hollow Nanospheres Produced by a Template-free Microwave-Assisted Hydrothermal Method for heavy Metal Ion Removal and Catalysis. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 21, p. 9865-9870, 2010.

(38) AVGOUROPOULOS, G., IOANNIDES, T.; Selective CO oxidation over CuO-CeO_2 catalysts prepared via urea-nitrate combustion method. **Applied Catalysis a: General**, v. 244, n. 1, p. 155-167, 2003.

(39) AVGOUROPOULOS, G., IOANNIDES, T., PAPADOPOULOU, C., BATISTA, J., HOCEVAR, S., MATRALIS, H. K.; A comparative study of Pt/γ-Al_2O_3, Au/α-Fe_2O_3 and CuO-CeO_2 catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen. **Catalysis Today**, v. 75, n. 1-4, p. 157-167, 2002.

(40) ARAÚJO, V. D., BERNARDI, M. I. B.; Synthesis and optical and structural characterization of $Ce_{(1-x)}O_2$:M_xO (M = Cu, Co) pigments. **Journal of Thermal Analysis and Colorimetry**, v. 103, n. 2, p. 501-506, 2011.

(41) ATKINSON, A., DOORBAR, J., SEGAL, D. L., WHITE, P. S. J.; Sol-Gel ceramic pigments. **Key Engineering Materials**, v. 150, p. 15-20, 1998.

(42) POTEMKIN, D. I., SNYTNIKOV, P. V., PAKHARUKOVA, V. P., SEMIN, G. L., MOROZ, E. M., SOBYANIN, V. A.; Cooper-cerium oxide catalysts prepared by the Pechini method for CO removal from hydrogen-containing mixtures. **Kinetics and Catalysis**, v. 51, n. 1, p. 119-125, 2010.

(43) SILVA, E. M., GALVÃO, S. B., PASKOCIMAS, C. A.; Síntese de Pigmentos Cerâmicos pelo Método dos Precursores Poliméricos. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat**. Campos do Jordão - SP, 2010.

(44) KUMARI, L. S., RAO, P. P., KOSHY, P.; Red pigments based on CeO_2-MO_2-Pr_6O_{11} (M = Zr and Sn): solid solutions for the coloration of plastics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 5, p. 1402-1408, 2010.

(45) SULCOVÁ, P., TROJAN, M.; Study of $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ pigments. **Thermochimica Acta**, v. 395, n. 1-2, p. 251-255, 2002.

(46) SPANIER, J. E., ROBINSON, R. D., ZHANG, F., CHAN, S.-W., HERMAN, I. P.; Size-dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studies by Raman scattering. **Physical Review B**, v. 64, n. 24, p. 245407, 2001.

(47) FEYNMAN, R. P.; There's Plenty of Room at the Bottom. **Engineering and Science**, v. 23, n. 5, p. 22-36, 1960.

(48) CMDMC – Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos. **Nanotecnologia**. Disponível em <http://www.cmdmc.com.br/pesquisa/nanotecnologia/>. Acesso em 06 Mar. 2016.

(49) PITKETHLY, M. J.; Nanomaterials - The driving force.**Materialstoday**, v. 7, n. 12, p. 20-29, 2004.

(50) LANKVELD, D. P. K., OOMEN, A. G., KRYSTEK, P., NEIGH, A., TROOST – de JONG, A., NOORLANDER, C. W., VAN EIJKEREN, J. C. H., GEERTSMA, R. E., De JONG, W. H.; The kinectis of the tissue distribuition of silver nanoparticles of differents sizes. **Biomaterials**, v. 31, n. 32, p. 8350-8361, 2010.

(51) NANOCOMPOSIX. **Nanotoxicology: Particle Selection**. Disponível em: <http://nanocomposix.com/pages/nanotoxicology-particle-selection>. Acesso em 06 Mar. 2016.

(52) MORGADO Jr., E.; Estudos de titanatos nanoestruturados obtidos por tratamento hidrotérmico de óxido de titânio em meio alcalino. Tese de Doutorado. UFRN, |natal, 2007. 206 p.

(53) CALLISTER, W. D. Jr., RETHWISCH, D. G.; **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8ª Ed., LTC, Rio de Janeiro, 2013, 817 p.

(54) SUREDA, M.; **¿Qué es la nanotecnología?**. Disponível em: <http://www.gaiaciencia.com/2015/02/que-es-la-nanotecnologia/>. Acesso em 13 Dez. 2015.

(55) PADILHA, A. F.; **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. Hemus, Curitiba, 2007, 350 p.

(56) KITTEL, C.; **Introdução à Física do Estado Sólido**. Tradução: Adir M. Luiz, M. Sc., 5ª Ed., Guanabara, Rio de Janeiro, 1978.

(57) SINGH, J.; **Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures**.Cambridge, New York, 2007, 560 p.

(58) FERRER, M.M.; Estudo das propriedades fotoluminescentes do ZnS e ZnS:Eu obtidos pelo método solvotérmico assistido por microondas. Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Carlos, 2012.

(59) ABRÃO, A.; **Química e Tecnologia das Terras-Raras**. Série Tecnologia Mineral, n. 66, CETEM/CNPQ, Rio de Janeiro, 1994, 212 p.

(60) MARTINS, T. S., ISOLANI, P. C.;Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

(61) LEE, J. D.; **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. Trad. 5ª Ed., Bluscher, São Paulo, 1999.

(62) MOELLER, T.; **The Chemistry of the Lanthanides: Pergamon Texts in Inorganic Chemistry**. V. 26, Pergamon Press, New York, 1973, 104 p.

(63) LEWIS, P. A.; **Pigment Handbook: Properties and Economics**. 2ª Ed., Wiley-Interscience, New York, 1988, 976 p.

(64) ANDERSON, H. U., PENNELL, M. J., GUHA, J. P.; Polymeric Systhesis of lead magnesium niobate powders. **Ceramic Powder Science: Advances in Ceramics**, v. 21, n. 2, p. 91-98, 1987.

(65) BURGYAN, A., EPPLER, R. A.; Classification of Mixed-metal-oxide inorganic pigments. **Ceramic Bulletin**, v. 62, n. 9, p. 1001-1003, 1983.

(66) ESTRIBANO, L. P., LAMBIES, L. V., GUILLEM, M. C.; Estudio y formacion de los pigmentos del sistema NiO-Nd_2O_3-Al_2O_3. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 18. N. 3, p.167-170, 1979.

(67) BONDIOLI, F., MANFREDINI, T., SILIGARDI, C., FERRARI. A. M.; New Glass-Ceramic Inclusion Pigments. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 4, p. 1070-1071, 2005.

(68) MELCHIADES, F. G., BOSCHI, A. O.; Cores e Tonalidades em revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 4, n. 16, p. 1-6, 1999.

(69) BARTHEM, R.; **Temas Atuais de Física – A Luz**. Sociedade Brasileira de Física – SBF, Livraria da Física, São Paulo, 2005, 114 p.

(70) CASQUEIRA, R. G., SANTOS, S.F.; **Pigmentos Inorgânicos: Propriedades, Métodos de Síntese e Aplicações, Série: Rochas e Minerais Industriais**. CETEM/MCT, Rio de janeiro, 2008.

(71) NUNEZ, L., PORE, I.V., CORDONCILLO, E., ESCRIBANO, P., KOZHUKHAROV, V. CARDA, J. B.; Study of the synthesis conditions of the ceramic pigments pink coral, Fe-$ZrSiO_4$. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 37, n. 4, p. 299-305, 1998.

(72) TLACZALA, T., BARTECKI, A.; Spectroscopy and Trichromaticity Colorimetry of some Inorganic Pigments and their Mixtures. **Dyes and Pigments**, v. 28, n. 1, p. 47-56, 1995.

(73) ZASSO, C. F.; AInfluência da Granulometria de Corantes e Esmaltes no Desenvolvimento das Cores. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 3-4, p. 41-49, 1997.

(74) WEST, A. R.; **Basic Solid State Chemistry**, 2ª Ed., Wiley-Blackwell, New Jersey, 1999, 496 p.

(75) FURUKAWA, S., MASUI, T., IMANAKA, N.; Synthesis of new environmental-friendly yellow pigments. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 418, n 1-2, p. 255-258, 2006.

(76) JONES, C. J.; **A Química Elementos dos Blocos d e f**. Bookman, Porto Alegre, 2006, 184 p.

(77) BERNARDI, M. I. B., CAVA, S., PAIVA-SANTOS, C. O., LEITE, E. R., PASKOCIMAS, C. A., LONGO, E.; Comparison of the blue pigments by two different methods.**Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 16, p. 2911-2919, 2002.

(78) SKORODUMOVA, N. V., AHUJA, R., SIMAK, S. I., ABRIKOSOV, I. A., JOHANSSON, B. LUNDQVIST, B. I.; Electronic, bonding, and optical properties of CeO_2 and Ce_2O_3 from first principles. **Physical Review B**, v. 64, n. 11, 115108, 2001.

(79) SHACKELFORD, J. F.; Crystalline structure-perfection. In: **Introduction to Materials Science for Engineers**, 8ª Ed., Pearson, California, 2014, 778 p.

(80) PORTNOI, M.; **Teoria das bandas**. University of Delaware. Disponível em: <https://www.eecis.udel.edu/~portnoi/academic/academic-files/bandtheory.html>. Acesso em 06 Jan. 2016.

(81) TROJAN, M., SULCOVÁ, P. P., MOSNER, P.; The synthesis of binary zinc(II) – nickel(II) cyclo – tetraphosphates as new special pigments. **Dyes Pigments**, v. 44, n. 3, p. 161-164, 2000.

(82) GOUVEIA, D. S., ROSENHAIM, R., MAURERA, M. A. M. A. de, LIMA, S. J. G., PASKOCIMAS, C. A., LONGO, E. SOUZA, A. G., SANTOS, I. M. G.; Thermal study of $Co_xZn_{7-x}Sb_2O_{12}$ spinel obtained by Pechini method using different alcohols. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, n. 2, p 453-460, 2004.

(83) OLAZCUACA, R., LEFLEM, G., ALARCÓN, J.; Introducción de Tb^{+4} em CeO_2 para la obtención de pigmentos rojos estables a altas temperatures. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 32, n. 5, p. 307-310, 1993.

(84) BALDI, G., DOLEN, N., BARZANTI, A., FASO, V.; Synthesis of a new class of red pigments based on perovskite-type lattice $A_xB_{(2(x-y))}Cr_yO_3$ with $0.90<x<1.1$, $0.05<y<0.12$ A=Y, lantanides, B=Al for use in body stain and high temperature glazes. **Key Engineering Materials**, v. 264, p. 1545-1548, 2004.

(85) KILBOURN, B. T.; **Cerium: A Guide to its Role in Chemical Technology**. Molycorp, Colorado, 1992, 42 p.

(86) MOGENSEN, M., SAMMES, N. M., TOMPSETT, G. A.; Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. **Solid State Ionics**, v. 129, n. 1-4, p. 63-94, 2000.

(87) TROVARELLI, A.; Structural properties and nonstoichiometric behavior of CeO_2. **Catalysis by Ceria and Related Materials**, v. 2, p. 15-50, 2002.

(88) SHACKELFORD, J. F.; Crystalline structure-perfection. In: **Introduction to Materials Science for Engineers**, 8ª Ed., Pearson, California, 2014, 778 p.

(89) PAULENOVA, A., CREAGER, S. E., NAVRATIL, J. D., WEI, Y.; Redox potentials and kinectics of the Ce^{3+}/Ce^{4+} redox reaction and sulubility of cerium sulfates in sulfuric acid solutions.**Journal of Power Sources**, v. 109, n. 2, p. 431-438, 2002.

(90) XIAODONG, W., QING, L., XIAODI, W., DUAN, W.; Role of Surface Adsorption in Fast Oxygen Storage/Release of CeO_2 - ZnO_2 Mixed Oxides.**Journal of Rare Earths**, v. 25, n. 4, p. 416-421, 2007.

(91) KRÖGER, F. A., VINK, H. J.; Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids.**Solid State Physics**, v. 3, p. 307-435, 1956.

(92) Editoria LQES. **Notação de Kröger-Vink para Defeitos Pontuais em Sólidos Iônicos**. Em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_index_defeitos_pontuais.pdf>. Acesso em 10 dez. 2015.

(93) INABA, H., SAGAWA, R., HAYASHI, H., KAWAMURA, K.; Molecular dynamics simulation of gadolinia-doped ceria. **Solid State Ionics**, v. 122, n. 1-4, p. 95-103, 1999.

(94) GARCÍA, A., LLUSAR, M., CALBO, J., TENA, M. A., MONRÓS, G.; Low-toxicity red ceramic pigments for porcelainised stoneware from lanthanide-ceranite solid solutions. **Green Chemistry**, v. 3, n. 5, p. 238-242, 2001.

(95) SULCOVÁ, P., TROJAN, M., SOLC, Z.; Cerium Dioxide Fluorite Type Pigments. **Dyes and Pigments**, v. 37, n. 1, p. 65-70, 1998.

(96) OLAZCUAGA, R., LEFLEM, G., ALARCÓN, J.; Evolución cromática del pigmento $Ce_{0,95}Pr_{0,05}O_2$: del rojo al amarillo. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 32, n. 4, p. 251-254, 1993.

(97) SULCOVÁ, P., TROJAN, M.; Synthesis of $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ pigments with other lanthanides. **Dyes and Pigments**, v. 40, n. 1, p. 87-91, 1999.

(98) CASALI, G, P.; **Pigmentos de TiO_2 Dopado com os Metais de Transição Cromo e Manganês**. Dissertação de Mestrado, USFCar, São Carlos, 2001, 85 p.

(99) ALIVISATOS, A. P.; Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 31, p. 13226-13239, 1996.

(100) HYEON, T., CHUNG, Y., PARK, J., LEE, S. S., KIM, Y,-W., PARK, B. H.; Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Cobalt Ferrite Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 27, p. 6831-6833, 2002.

(101) LEITE, E. R.; Nanocrystals Assembled from the Bottom Up. In: Nalwa H.S. (ed.) **Encyclopedia of nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, p. 537-554, 2004.

(102) KAKIHANA, M., YOSHIMURA, M.; Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 72, n. 7, p. 1427-1443, 1999.

(103) SANDERSON, B. S.; Characterization of Pigment Particles. In: **Pigment Handbook: Characterization and Physical Relationships**. LEWIS, P. A. (Ed.), 2ª Ed., p. 107-116, Wiley-Interscience, Ohio, 1987. 976 p.

(104) ICSD Web; FIZ Karlsruhe. Web version 3.3.0. Disponível em: <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/index.xhtml>.

(105) MESQUITA, A., **Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de composição $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ em escala nanométrica**. Dissertação de Mestrado, USP, São Carlos, 2007.

(106) BUNKER, G., **Introction to XAFS: A Practical Guide to X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy**. Cambridge University Press, New York, 2010, 260 p.

(107) B. Ravel and M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, Journal of Synchrotron Radiation 12, 537-541, 2005. Demeter version 0.9.21, Ifeffit 1.2.12, University of Chicago, 2015.

(108) WEST, A. R.; **Solid State Chemistry and its Applications**. John Wiley & Sons, New York, 1987, 742 p.

(109) DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G.; **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. EDIPUCRS, Porto Alegre, 2007.

(110) TORRENT, J., BARRÓN, V., Diffuse Reflectance Spectroscopy. In: **Methods of Soil Analisis. Mineralogical Methods.** ULERY, A. L., DREES, L. R.(Ed.), SSSA Book Series, n. 5, p. 367-387, 2008.

(111) CARIOCA, A. C., **Caracterização de minério de ferro por espectroscopia de reflectância difusa**. Dissertação de Mestrado, UFOP, Ouro Preto, 2010.

(112) GONÇALVES, B., PEREIRA, A. C., ULBRICHT, V. R.; Modelos Cromáticos no Design Digital: Um Módulo Hipermídia para Percepção dos Fundamentos Físicos da Cor. In: **Simpósio Nacional de Geometria Descritiva e Desenho Técnico**, ABEG, Ouro Preto, 2000.

(113) HunterLab; **Measuring Color using Hunter L, a, b versus CIE 1976 L*a*b***. Hunter Associates Laboratory Inc., Virgínia, USA, 2012. Disponível em: <https://hunterlabdotcom.files.wordpress.com/2012/07/an-1005-measuring-color-using-hunter-l-a-b-versus-cielab.pdf>. Acesso em 21 Nov. 2015.

(114) MINOLTA, K.; **Precise Color Communication: Color Control from Perception to Instrumentation**. Konica Minolta Sensing, Japan, 2007, 61 p.

(115) BERNS, R. S.;**Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology**.3ª Ed., Wiley-Interscience, New York, 2000, 272 p.

(116) PUJOL i RAMO, J., ARTIGAS, J. M., PEREA, P. C.; **Fundamentos de Colorimetría**. Universita de València, València, 2002, 231 p.

(117) PETTER, C. O., GLIESE, R.; **Fundamentos de Colorimetria**. Curso de Extensão - Colorimetria Aplicada. Laboratório de Processamento Mineral, UFRGS, Porto Alegre, 2000.

(118) WOOD, D., TAUC, J.; Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors.**Physical Review B**, v. 5, p. 3144-3151, 1972.

(119) KUBELKA, P., MUNK, F.; Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche. **Zeitsschrift für Technisque Physik**, v. 12, p. 593-601, 1931.

(120) BONDIOLI, F.; CORRADI, A. B., MANFREDINI, T.; Nonconventional Synthesis of Praseodymium-Doped Ceria by Flux Method. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 2, p. 324-330, 2000.

(121) WANG, J., WHITE, W. B., ADAIR, J. H.; Optical Properties of Hydrothermally Synthesized Hematite Particles Pigments. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 12, p. 3449-3454, 2005.

(122) MARSHALL, L. J. R., WILLIAMS, J. R., ALMOND, M. J., ATKINSON, S. D. M., COOK, S. R., MATTHEWS, W., MORTIMORE, J. L.; Analysis of ochres from Clearwell Caves: the role of particle in determining colour. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 61, n. 1-2, p. 233-241, 2005.

(123) MERCURY; Version 3.3 – 2013. The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDS 2001-2013). Disponível em: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/mercury/>.Acesso em 16 Abr. 2017.

(124) DJURICK, B., PICKERING, S.; Nanostructured cerium oxide: Preparation and properties of weakly-agglomerated powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, n. 11, p. 1925-1934, 1999.

(125) GONÇALVES, R. F. CARREÑO, N. L. V., ESCOTE, M. T., LOPES, K. P., VALENTINI, A., LEITE, E. R., LONGO, E., MACHADO, M. A.; Fotoluminescência e Adsorção de CeO_2 em nanopartículas de $CATiO_3$ dopadas com Lantânio. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 862-865, 2004.

(126) CABRAL, A. C., Cavalcante, L. S., DEUS, R. C., LONGO, E., SIMÕES, A. Z., MOURA, F.; Photoluminescence properties as praseodymium doped cerium oxide nanoparticles. **Ceramics International**, v. 40, n. 3, p. 4445-4453, 2014.

(127) KOUROUKLIS, G. A., JAYARAMAN, A., ESPINOSA, G. P.; High-pressure Raman study of CeO_2 to 35 GPa and pressure-induced phase transformation from the fluorite structure. **Physical Review B**, v. 37, n. 8, p. 4250-4253, 1988.

(128) REKHI, S., SAXENA, S. K., LAZOR, P.; High-pressure Raman study on nanocrystalline CeO_2. **Journal of Applied Physics**, v. 89, n. 5, p. 2968-2971, 2001.

(129) MCBRIDE, J. R., HASS, K. C., POINDEXTER, B. D., WEBER, W. H.; Raman and X-ray Studies of $CeO_{1-x}RE_xO_{2-y}$, where RE = La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 4, p. 2435-2441, 1994.

(130) POPOVIĆ, Z. V., DOHČEVIĆ-MITROVIĆ, Z. D, PAUNOVIĆ, N., RADOVIĆ, M.; Evidence of change delocalization in $Ce_{1-x}Fe^{2+(3+)}O_{2-y}$ nanocrystals (x=0, 0.06, 0.12). **Physical Review B**, v. 85, n. 1, p. 0143102, 2012.

(131) YATSIMIRSKII, K. B., DAVIDENKO, N. K.; Absorption spectra and structure of lanthanide coordination compounds in solution. **Coordination Chemistry Reviews**. V. 27, n. 3, p. 223-273, 1979.

(132) BIANCONI, A., MARCELLI, A., DEXPERT, H., KARNATAK, R., KOTANI, A., JO, T., PETIAU, J.; Specific intermediate-valence state os insulating 4f compounds detected by L_3 x-ray absorption. **Physical Review B**, v. 35, n. 2, p. 806-812, 1987.

(133) SOLDATOV, A. V., IVANCHENKO, T. S., DELLA LONGA, S., KOTANI, A., IWAMOTO, A., BIANCONI, A.; Crystal-structure effects in the Ce L_3-edge x-ray-absorption spectrum of CeO_2: Multiple-scattering resonances and many-body final states. Fotoluminescência e Adsorção de CeO_2 em nanopartículas de $CATiO_3$ dopadas com Lantânio. **Physical Review B**, v. 50, n. 8, p. 5074-5080, 1994.

(134) NACHIMUTHU, P., SHIH, W-C., LIU, R-S., JANG, L-Y., CHEN, J-M.; The Study of Nanocrystalline Cerium Oxide by X-Ray Absorption Spectroscopy. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 149, n. 2, p. 408-413, 2000.

(135) FERNANDES, V.; **Estudo da Origem do Ferromagnetismo em Filmes Finos Eletrodepositados de Céria Deficientes em Oxigênio**. Tese deDoutorado, UFPR, Curitiba, 2010.

(136) BERNARDI, M. I. B., MESQUITA, A., BÉRON, F., PIROTA, K. R., ZEVALLO, A. O. de, DORIGUETTO, A. C., CARVALHO, H. B.; The role of oxygen vacancies and their location on the magnetic properties of $Ce_{1-x}Cu_xO_{2-\delta}$ nanorods. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 5, p. 3072-3080, 2015.

(137) El FALLAH, J., BOUJANA, S., DEXPERT, H. KIENNEMAN, A., MAJEROUS, J., TOURET, O., VILLAIN, F., Le NORMAND, F.; Redox Processes on Pure Ceria and on Rh/CeO_2 Catalyst Monitored by X-Ray Absorption (Fast Acquisition Mode).**The Journal of Physical Chemistry**. V. 98, n. 21, p. 5522-5533, 1994.

(138) SHAHIN, A. M., GRANDJEAN, F., LONG, G. J., SCHUMAN, T. P.; Cerium L_{III}-Edge XAS Investigation of the Structure of Crystalline and Amorphous Cerium Oxides. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 2, p. 315-321, 2005.

ANEXO A – SÍNTESE MATEMÁTICA DA EQUAÇÃO PARA CÁLCULOS DE TOLERÂNCIA INSTRUMENTAL (ΔE_{00})

A tolerância instrumental é baseada nos limites de tolerância da visão humana, que, de acordo com estudos, estabelece que para valores de ΔE* maiores que 1 estes podem ser detectados pelo olho humano (112).

Este anexo traz uma síntese matemática para o cálculo deste valor.

$$\Delta E = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{K_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{K_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{K_H S_H}\right)^2 + R_T \left(\frac{\Delta C'}{K_C S_C}\right)\left(\frac{\Delta H'}{K_H S_H}\right)} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

$$\bar{L}' = \frac{(L_1 + L_2)}{2}$$

$$C_1 = \sqrt{{a_1}^2 + {b_1}^2}$$

$$C_2 = \sqrt{{a_2}^2 + {b_2}^2}$$

$$\bar{C} = \frac{(C_1 + C_2)}{2}$$

$$G = 1 - \left(\sqrt{\frac{\bar{C}^7}{\bar{C}^7 + 25^7}}\right)\Big/ 2$$

$$a'_1 = a_1(1 + G)$$

$$a'_2 = a_2(1 + G)$$

$$C'_1 = \sqrt{{a'_1}^2 + {b_1}^2}$$

$$C'_2 = \sqrt{{a'_2}^2 + {b_2}^2}$$

$$\bar{C}' = \frac{C'_1 + C'_2}{2}$$

$$h'_1 = \begin{cases} tan^{-1}(b_1/a'_1) & tan^{-1}(b_1/a'_1) \geq 0 \\ tan^{-1}(b_1/a'_1) + 360° & tan^{-1}(b_1/a'_1) < 0 \end{cases}$$

$$h'_2 = \begin{cases} tan^{-1}(b_2/a'_2) & tan^{-1}(b_2/a'_2) \geq 0 \\ tan^{-1}(b_2/a'_2) + 360° & tan^{-1}(b_2/a'_2) < 0 \end{cases}$$

$$\overline{H}' = \begin{cases} (h_1/h'_1)/2 & |h'_1 - h'_2| \leq 180° \\ (h_1/h'_1 + 360°)/2 & |h'_1 - h'_2| > 180° \end{cases}$$

$$T = 1 - 0{,}17\cos\left(\overline{H}' - 30°\right) + 0{,}24\cos\left(2\overline{H}'\right) + 0{,}32\ \cos\left(3\overline{H}' + 6°\right) - 0{,}20\cos\left(4\overline{H}' - 63°\right)$$

$$\Delta h' = \begin{cases} h'_2 - h'_1 & |h'_1 - h'_2| \leq 180° \\ h'_2 - h'_1 + 360° & \left|h'_1 - h'_2\right| > 180°; h'_2 \leq h'_2 \\ h'_2 - h'_1 - 360° & \left|h'_1 - h'_2\right| \leq 180°;\ h'_2 > h'_1 \end{cases}$$

$$\Delta L' = L_2 - L_1$$

$$\Delta C' = C_2 - C_1$$

$$\Delta H' = 2\sqrt{C'_1 C'_2}\, sen\left(\Delta h'/_2\right)$$

$$S_L = 1 + \frac{0{,}015\left(\overline{L}' - 50\right)^2}{\sqrt{20 + \left(\overline{L}' - 50\right)^2}}$$

$$S_C = 1 + 0{,}045\overline{C}'$$

$$S_H = 1 + 0{,}015\overline{C}'T$$

$$\Delta\theta = 30exp\left[-\left(\frac{\overline{H}' - 275°}{25}\right)^2\right]$$

$$R_C = 2\sqrt{\frac{\overline{C}'^7}{\overline{C}'^7 + 25^7}}$$

$$R_T = -R_C sen(2\Delta\theta)$$

$$K_L = 1 \qquad default$$

$$K_C = 1 \qquad default$$

$$K_H = 1 \qquad default$$