

LILIANE LELIS DE OLIVEIRA

Propriedades multifuncionais dos sistemas cerâmicos de
 $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ($x = 0,04$; $x = 0,08$, $x = 0,12$)
na forma de nanopartículas e filmes

Liliane Lelis de Oliveira

**Propriedades multifuncionais dos sistemas cerâmicos de
 $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ($x = 0,04$; $x = 0,08$, $x = 0,12$)
na forma de nanopartículas e filmes**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do
Campus de Guaratinguetá, Universidade
Estadual Paulista, para a obtenção do título de
Doutora em Engenharia Mecânica na área de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões
Co-orientador: Prof. Dr. Luis Rogério de
Oliveira Hein

Guaratinguetá - SP
2020

O48p Oliveira, Liliane Lelis de
Propriedades multifuncionais dos sistemas cerâmicos de Ce 1-(3/4)XPrX02(x = 0,04; x = 0,08, x = 0,12) na forma de nanopartículas e filmes / Liliane Lelis de Oliveira – Guaratinguetá, 2020
109 f. : il.
Bibliografia: f. 92-105

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2020.
Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões
Coorientador: Prof. Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein

1. Nanopartículas. 2. Monóxido de carbono. 3. Material cerâmico.
I. Título.

CDU 620.1(043)

Luciana Máximo


Biblioteca-CRB-8/3595

LILIANE LELIS DE OLIVEIRA

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: DOUTORADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Ivonete Ávila
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:

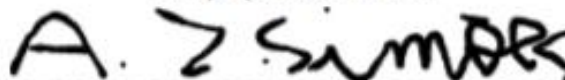


Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES
Orientador / UNESP/FEG



Prof. Dr. SÉRGIO FRANCISCO DOS SANTOS
UNESP/FEG

Participou por videoconferência



Dr. JOHAN ALEXANDER CORTES SUAREZ
FEG

Participou por videoconferência



Dr. LEANDRO SILVA ROSA ROCHA
UFSCAR

Participou por videoconferência



Prof. Dr. CESAR RENATO FOSCHINI
UNESP/FEB

Participou por videoconferência

DADOS CURRICULARES

LILIANE LELIS DE OLIVEIRA

NASCIMENTO 28.04.1982 – Guaratinguetá / SP

FILIAÇÃO Paulo Lelis de Oliveira
Nilsa Maria Silva de Oliveira

FORMAÇÃO ACADÊMICA

2002/2005 Curso de Graduação em Licenciatura em Matemática
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá
Universidade Estadual Paulista/UNESP

2009/2013 Curso de Graduação em Engenharia de Materiais
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá
Universidade Estadual Paulista/UNESP

2014/2016 Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Mecânica
Área de Materiais para obtenção do título de Mestra
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá
Universidade Estadual Paulista/UNESP

2016/2020 Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Mecânica
Área de Materiais para obtenção do título de Doutora
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá
Universidade Estadual Paulista/UNESP

Aos meus pais e professores pela influência e
por todas minhas conquistas.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões pelo direcionamento desta tese;

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein, pela atenção e colaboração no decorrer deste trabalho e vida acadêmica;

Ao meu melhor amigo Daniel Spencer Garceau, pelo incentivo: “FINISH IT!”.

Aos colaboradores da UNESP - Universidade Estadual Paulista:

Prof. Dr. Sérgio Francisco dos Santos do DMT, Guaratinguetá;

Prof. Dr. Valdir Alves Guimarães do DMT, Guaratinguetá;

Dr. Johan Alexander Cortés Suárez, Guaratinguetá;

Técnico Célio do DMT, Guaratinguetá;

Técnico Neto do DMT, Guaratinguetá;

À futura Engenheira de Materiais Barbara Caldeira, Guaratinguetá;

Mestre Ubirajara Coletto Junior, Araraquara;

Aos colaboradores da UFSCar – Universidade Federal de São Carlos:

Prof. Dr. Elson Longo;

Dr. Rafael Ciola;

Dr. Leandro da Silva Rosa Rocha;

Aos colaboradores da UNMDP - Universidad Nacional de Mar Del Plata, Argentina:

Prof. Dr. Celso Aldao;

Profa. Dra. Mariela Desimone;

Aos colaboradores da Universität Duisburg-Essen na Alemanha:

PhD. Ralf Meckenstock;

PhD. Ulf Wiedwald;

PhD. Michael Farle;

Miss Tanja Strusch and Mr. Jonas Wiemeler.

"O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) - código de financiamento 001."

“ Eu sei quem sou e quem posso ser, se eu
desejar. ”

Miguel de Cervantes em
Dom Quixote De La Mancha

RESUMO

Neste trabalho obteve-se material semiconductor de óxido de cério dopado com praseodímio utilizando o método de síntese hidrotérmal assistida por micro-ondas para em seguida, ser estudado na forma de nanopartículas, por meio da caracterização estrutural, óptica e magnética e na forma de filme, por meio da caracterização elétrica. As nanopartículas de óxido de cério foram dopadas com praseodímio em diferentes concentrações, respeitam a estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ para os valores de x igual a 0,04; 0,08 e 0,12 e inicialmente foram caracterizadas pelas técnicas de Difractometria de raios – X (DRX), indicando para todas as amostras a fase cúbica tipo fluorita do CeO_2 e grupo espacial $Fm\bar{3}m$ com ordem a longa distância interatômica, e a técnica de Refinamento de Rietveld indicou coerência nos resultados dos parâmetros de rede, além de apontar uma maior concentração de tensões na rede para a amostra dopada em 8% de praseodímio ($x = 0,08$); A técnica de Infravermelho (IR-FT) indica a síntese completa dos agentes precursores com a ausência do grupo nitrato; A caracterização de espectroscopia Raman além de apresentar ordem a curta distância interatômica dada a presença das unidades CeO_8 e PrO_8 , também mostra o modo F_{2g} para todas as amostras, relacionado com a estrutura tipo fluorita do óxido de cério, além do modo de segunda ordem indicar que o aumento do dopante promove a redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} e conseqüentemente, promove a formação de vacâncias de oxigênio; A Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) mostra para as amostras dopadas a presença de defeitos rasos, variações de valências dada a redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} associados às recombinações de espécies e vacâncias de oxigênios; As análises de área de superfície específica B.E.T. mostram que a dopagem do sistema do óxido de cério com praseodímio promove um aumento da área de superfície para o material na forma de nanopartículas; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) evidencia a presença de aglomerados da ordem de 17-30 nm tanto para o material dopado quanto puro; Com a técnica de Ultravioleta-visível (UV-Vis) foi possível identificar que a dopagem com o praseodímio aumenta o caráter condutor do material, indicando estágios eletrônicos intermediários entre os níveis 2p do oxigênio e o nível vazio 4f do Ce e Pr, indicando a redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} , formando vacâncias de oxigênio e diminuindo o valor do *band-gap*; A Espectroscopia de Ressonância Paramagnética (EPR) indica a presença de elétrons desemparelhados nos locais de vacâncias de oxigênio para todas as amostras dopadas, com maior concentração para a amostra dopada em 8% de praseodímio; A caracterização Magnética mostra para todas as amostras dopadas um material com múltiplos domínios e que assume dois comportamentos magnéticos distintos: acima da temperatura de bloqueio se comporta como um material Paramagnético,

visto que abaixo da temperatura de bloqueio, possui caráter Superparamagnético, apresentando coercitividade e remanescência. Os filmes dopados foram depositados em substrato de alumina pelo método manual *screen printing*, possuem espessura da ordem de 20 μm . Os filmes apresentam sensibilidade em atmosfera de monóxido de carbono por meio da queda da resistência na faixa de temperatura de 100 °C – 380 °C, apontando maiores sinais de resposta em temperaturas abaixo de 150 °C para as concentrações dopadas em 4% e 8% de praseodímio. Maiores valores da energia de ativação E_a para as amostras submetidas à atmosfera de monóxido de carbono podem indicar que o material tenha atingido um estado de energia mais estável, indicando a oxidação da superfície do filme em elevadas temperaturas e dada a presença do gás redutor (CO_g). Ainda é indicado o mecanismo de transporte de elétrons por tunelamento, dada a queda brusca da resistência em presença do gás monóxido de carbono.

PALAVRAS-CHAVE: Óxido de cério. Óxido de Praseodímio. Monóxido de carbono. Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas.

ABSTRACT

In this research, praseodymium-doped cerium oxide nanoparticles were obtained using the microwave-assisted hydrothermal synthesis to then be studied by structural, optical and magnetic characterization and in a solid film shape, through electrical characterization. The cerium oxide nanoparticles were doped with praseodymium in different concentrations, respecting the stoichiometry $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ for x values equal 0.04; 0.08 and 0.12. The material were initially characterized by X-ray diffraction techniques (XRD), indicating for all samples the CeO₂ fluorite-like cubic phase and Fm3m spatial group, with long-distance interatomic order. The Rietveld's refinement indicated consistency in the results of the lattice parameters, in addition to pointing out a higher concentration of stresses in the lattice for the sample doped in 8% praseodymium (x = 0.08); The Infrared technique (IR-FT) indicates the complete synthesis of precursor agents with the absence of the nitrate group; The Raman characterization presents a short interatomic distance order given the presence of CeO₈ and PrO₈ units, it also shows the F_{2g} mode for all samples, related to the fluorite-like structure of cerium oxide. In addition, the second order mode indicates that the increase in doping promotes the reduction of Ce⁴⁺ to Ce³⁺ and, consequently, promotes the formation of oxygen vacancies; Photoluminescence Spectroscopy (PL) shows for the doped samples the presence of shallow defects, variations in valences given the reduction from the Ce⁴⁺ to Ce³⁺ associated with recombination of species and oxygen vacancies; The Specific Surface Area Analyzes B.E.T. shows that the doping of the cerium oxide system with praseodymium promoted an increase in the surface area for the material in the form of nanoparticles; Scanning Electron Microscopy (SEM) shows the presence of agglomerates of the order of 17-30 nm for both doped and pure material; Using the Ultraviolet-visible technique (UV-Vis) it was possible to identify that doping with praseodymium increases the conductive character of the material, indicating intermediate electronic stages between the 2p levels of oxygen and the empty level 4f of Ce and Pr, indicating the reduction of Ce⁴⁺ to Ce³⁺, forming oxygen vacancies and decreasing the band-gap value; Paramagnetic Resonance Spectroscopy (EPR) indicates the presence of unpaired electrons in the oxygen vacancy sites for all doped samples, with a higher concentration for the doped sample in 8% of praseodymium; The Magnetic characterization shows for all doped samples a material with multiple domains and that assumes two distinct magnetic behaviors: above the blocking temperature it behaves such a Paramagnetic material, and below the blocking temperature, it has Superparamagnetic character, presenting coercivity and remnant. The doped films were deposited on an alumina substrate using the manual screen printing

technique, and showed ~20 μm thickness. The films present sensitivity in a carbon monoxide atmosphere dropping the resistance in the temperature range of 100 ° C - 380 ° C, indicating greater signs of response at temperatures below 150 ° C for the samples doped in 4% and 8 % of praseodymium. The highest values of activation energy E_a for samples submitted to the carbon monoxide atmosphere may indicate that the material has reached a more stable energy state, indicating the oxidation of the film surface at high temperatures and given the presence of the reducing gas (COg). The electron transport mechanism by tunneling is also indicated, given the sharp drop of the resistance values in presence of carbon monoxide gas.

KEYWORDS: Cerium oxide. Praseodymium oxide. Carbon monoxide. Microwave-assisted hydrothermal synthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Abundância relativa dos elementos químicos na crosta continental da Terra.....	23
Figura 2: Estrutura do tipo fluorita do óxido de cério.....	25
Figura 3: (a) Perfil de aquecimento de amostras sob irradiação de micro-ondas em comparação ao (b) perfil de aquecimento convencional (condução/convecção); (c) representação dos mecanismos de aquecimento (polarização dipolar e condução iônica) envolvidos nos mecanismos de aquecimento pela radiação das micro-ondas da figura (d).....	31
Figura 4: Representação esquemática da variação de resistência do material no vácuo, em presença de oxigênio e em atmosfera redutora de monóxido de carbono para um semiconductor tipo-n.....	35
Figura 5: Mecanismos patofisiológicos de toxicidade do monóxido de carbono no organismo.....	38
Figura 6: Fluxograma da metodologia usada na fabricação e caracterização das nanopartículas.....	39
Figura 7: Fluxograma da metodologia usada na fabricação e caracterização dos filmes.....	40
Figura 8: Micro-ondas adaptado e reator de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas.....	42
Figura 9: As fases para obtenção do pó separadas em 3 etapas: Preparo da Solução, Síntese Hidrotermal e Secagem do Pó.....	43
Figura 10: Substrato de alumina 96% de densidade com eletrodos de platina interdigitados usados para deposição dos filmes de CeO_2 dopado com óxido de praseodímio.....	44
Figura 11: Película sobre o substrato (a) imediatamente após ser depositada; (b) após receber o tratamento térmico.....	45
Figura 12: Equipamento de controle de atmosfera.....	46
Figura 13: O porta-amostras: (a) Porta amostras com a amostra instalada dentro da câmara de quartzo; (b) Equipamento pronto para o ensaio.....	48
Figura 14: Ciclos do ensaio em atmosfera constante com variação de temperatura.....	49
Figura 15: Espectrômetro IR modelo Equinox 55.....	53
Figura 16: Equipamento EPR utilizado pela Universität Duisburg-Essen na Alemanha.....	56

Figura 17: Equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da UNESP - Guaratinguetá.....	57
Figura 18: Difratoograma de raios-X das nanopartículas de óxido de cério puro e dopado com praseodímio com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ ($x = 0,04$; $x = 0,08$ e $x = 0,12$).....	59
Figura 19: Gráfico do parâmetro de rede e volume da célula unitária em função da concentração de dopante.....	61
Figura 20: Espectro de IR-FT das nanopartículas de óxido de cério puro e dopadas com praseodímio, com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ ($x = 0$; $x = 0,04$; $x = 0,08$ e $x = 0,12$).....	63
Figura 21: Espectroscopia Raman das nanopartículas de óxido de cério puro e dopadas com praseodímio com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ ($x = 0,04$; $x = 0,08$ e $x = 0,12$).....	65
Figura 22: Representação esquemática da célula cristalina (1x1x1) com o aumento de praseodímio (a-d) das nanopartículas de $Ce_{1-3/4x}Pr_xO_2$, ilustrando os clusters $[CeO_8]$ e $[PrO_8]$	66
Figura 23: Deconvolução dos espectros de fotoluminescência para (a) óxido de cério puro e dopado com praseodímio nas concentrações de (b) 4%; (c) 8% e (d) 12%.....	68
Figura 24: FEG-SEM e distribuição do tamanho de partícula respectivamente das nanopartículas de óxido de cério puro e dopadas com praseodímio com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ para: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,04$; (c) $x = 0,08$ e (d) 0,12.....	71
Figura 25: Análise de UV-Vis das nanopartículas de óxido de cério puro e dopadas com praseodímio com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ para: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,04$; (c) $x = 0,08$ e (d) 0,12.....	74
Figura 26: Ilustração das bandas de condução e banda de valência na transferência de elétrons para o óxido de cério dopado com Pr.....	75
Figura 27: Espectros de ressonância eletrônica paramagnética das nanopartículas de óxido de cério dopadas com praseodímio com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ (para $x = 0,04$; $x = 0,08$ e 0,12).....	77
Figura 28: Curvas de histerese sob temperatura de 10 K e 50 K das nanopartículas de óxido de cério dopado com praseodímio, com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ ($x = 0,04$; $x = 0,08$ e $x = 0,12$).....	80
Figura 29: Espectroscopia Raman dos filmes de óxido de cério dopado com praseodímio após passar pelo ciclo de atmosfera aberta (ar livre), vácuo e CO para o óxido de cério dopado com praseodímio com a seguinte estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ nas concentrações de: (a) $x = 0,04$; (b) $x = 0,08$; (c) $x = 0,12$	84

Figura 30: Concentração de vacâncias de oxigênio em função do aumento da concentração de dopante.....	85
Figura 31: MEV-FEG da secção transversal do filme de óxido de cério dopado com praseodímio sobre o substrato de alumina.....	87
Figura 32: MEV-FEG das amostras dos filmes de óxido de cério dopados com praseodímio com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ para: (a1-2) $x = 0,04$; (b1-2) $x = 0,08$; (c1-2) $x = 0,12$..1.....	88
Figura 33: Curva de resistência relativa para os filmes de óxido de cério dopado com praseodímio, com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ para: (a) $x = 0,04$; (b) $x = 0,08$ e (c) $x = 0,12$.6.....	90
Figura 34: Curva da variação da resistência em função da temperatura para os filmes de óxido de cério dopado com praseodímio com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ para: (a) $x = 0,04$; (b) $x = 0,08$ e (c) $x = 0,12$ sob vácuo, em ar livre e atmosfera de carbono.....	91
Figura 35: Curva da condutividade relativa para os filmes de óxido de cério dopado com praseodímio com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ para: (a1) $x = 0,04$ em vácuo; (a2) $x = 0,04$ em ar livre; (a3) $x = 0,04$ em CO; (b1) $x = 0,08$ em vácuo; (b2) $x = 0,08$ em ar livre; (b3) $x = 0,08$ em CO; (c1) $x = 0,12$ em vácuo; (c2) $x = 0,12$ em ar livre; (c3) $x = 0,12$ em CO.....	92
Figura 36: Efeito da atmosfera na resistência do material e mecanismo de condução de elétrons por tunelamento.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores dos raios iônicos e volume dos íons dos elementos cério e praseodímio.....	27
Tabela 2: Sintomas da inalação de monóxido de carbono dada a concentração de CO e carboxihemoglobina no sangue.....	37
Tabela 3: Massa em gramas de óxido de praseodímio e nitrato de cério usados para fabricação dos filmes dopados com 4, 8 e 12% em massa de Pr.....	41
Tabela 4: Dados do refinamento de Rietveld para as nanopartículas de óxido de cério puro e dopadas com praseodímio com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ ($x = 0,04$; $x = 0,08$ e $x = 0,12$).....	61
Tabela 5: Atribuições das bandas de absorção para as nanopartículas de óxido de cério puro dopadas com praseodímio, com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ ($x = 0,04$; $x = 0,08$ e $x = 0,12$).....	63
Tabela 6: Valores das posições dos picos e área em porcentagem para cada faixa do espectro de fotoluminescência das nanopartículas de óxido de cério puro e dopadas com praseodímio com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ ($x = 0,04$; $x = 0,08$ e $x = 0,12$)..	67
Tabela 7: Valores de área de superfície específica B.E.T. e diâmetro dos poros de adsorção.....	69
Tabela 8: Valores de E_g obtidos a partir do gráfico UV-Vis para a amostra de óxido de cério puro e dopado com praseodímio.....	74
Tabela 9: Parâmetros de magnetização para a curva de histerese sob temperatura de 10 K das nanopartículas de óxido de cério dopado com praseodímio com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ ($x = 0,04$; $x = 0,08$ e $x = 0,12$).....	81
Tabela 10: Relação entre a magnetização remanescente e magnetização de saturação.....	81
Tabela 11: Concentração de defeitos gerados por vacâncias de oxigênio dada a razão entre as áreas de F_{2g} e D. Frenkel das curvas de espectroscopia Raman dos filmes sob as atmosferas de vácuo, ar livre e monóxido de carbono.....	85
Tabela 12: Valores da energia de ativação E_a para os filmes de óxido de cério dopado com praseodímio com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ para $x = 0,04$, $x = 0,08$ e $x = 0,12$	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agencia Nacional de Vigilância Sanitária
B.E.T.	<i>Brunauer, Emmett, Teller</i>
Ce	Cério
CeO ₂	Óxido de Cério
CFC	Cúbica de face centrada
CO	Monóxido de Carbono
DATASUS	Departamento de Informática do Sistema Único de Saúde do Brasil
DQF	Departamento de Química e Física da UNESP, Campus de Guaratinguetá
DRX	Difratometria de raios X
Ea	Energia de Ativação
EPR	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica - <i>Electron Paramagnetic Resonance</i>
FCI	<i>Fast Ion Conductors</i>
Fm3m	Estrutura cúbica tipo fluorita
GoF	<i>Goodness of fit</i>
HAM	Hidrotermal assistida por micro-ondas
IR	Espectroscopia no infravermelho
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KOH	Hidróxido de Potássio
LIEC	Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PL	<i>Photoluminescence</i>
Pr	Praseodímio
Pr ₂ O ₃	Dióxido de praseodímio
Pt	Platina
R _P	<i>Result Pattern</i>
R _{WP}	<i>Result Weighted Pattern</i>
R _{Bragg}	Parâmetro de Bragg
S _{B.E.T.}	Área de superfície específica B.E.T.
SNC	Sistema Nervoso Central
UNESP	Universidade Estadual Paulista
UFSCAR	Universidade Federal de São Carlos
UNMDP	Universidad Nacional de Mar Del Plata
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1	OS TERRAS RARAS.....	23
3.2	O CÉRIO E O ÓXIDO DE CÉRIO.....	24
3.3	O PRASEODÍMIO E O ÓXIDO DE PRASEODÍMIO.....	27
3.4	SÍNTESE HIDROTERMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS.....	29
3.5	SENSORES DE GÁS NO ESTADO SÓLIDO.....	32
3.6	O GÁS MONÓXIDO DE CARBONO - CO _g	35
4	MATERIAIS E METODOLOGIA	39
4.1	PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES E OBTENÇÃO DO PÓ.....	40
4.1.1	Ajuste do pH	41
4.1.2	Síntese Hidrotermal assistida por micro-ondas	42
4.2	PREPARAÇÃO DO FILME.....	43
4.3	A CÂMARA DE CONTROLE DE ATMOSFERA.....	45
4.3.1	Ensaio na câmara de controle de atmosfera	47
4.3.2	A temperatura de trabalho	48
4.3.3	Ensaio com variação da temperatura em atmosfera constante	49
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	50
4.4.1	Difração de raios X	50
4.4.2	Refinamento de Rietveld	50
4.4.3	Espectroscopia Raman	51
4.4.4	Medidas da Área de Superfície Específica (B.E.T.)	52
4.4.5	Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)	53
4.4.6	Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	54
4.4.7	Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)	54
4.4.8	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR)	55
4.5	CARACTERIZAÇÃO DO FILME	56
4.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56
4.5.2	Caraterização Elétrica com Sonda de duas pontas	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58

5.1	RESULTADO DA SÍNTESE HIDROTHERMAL POR MICRO-ONDAS.....	58
5.1.1	Difratometria de raios X (DRX)	58
5.1.2	Refinamento de Rietveld	60
5.1.3	Espectroscopia de absorção no Infravermelho (FT-IR)	62
5.1.4	Espectroscopia de espalhamento Raman	64
5.1.5	Fotoluminescência (PL)	66
5.1.6	Medidas de área de superfície específica (B.E.T.) e (MEV-FEG)	69
5.1.7	Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-visível (UV-vis)	72
5.1.8	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	75
5.1.9	Caracterização Magnética	77
5.2	RESULTADOS DOS FILMES DE ÓXIDO DE CÉRIO DOPADO COM PRASEODÍMIO	82
5.2.1	Espectroscopia de Espalhamento Raman	82
5.2.2	Análise da secção transversal e superfície dos filmes por meio das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura	86
5.2.3	Caracterização elétrica	88
6	CONCLUSÕES	95
7	DIFICULDADES ENCONTRADAS	97
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
	REFERÊNCIAS	99
	APÊNDICE A – Refinamento de Rietveld	109
	APÊNDICE B – Protocolo para reprodução do estudo	110

1 INTRODUÇÃO

Desde 2012 pesquisadores da UNESP – Campus de Guaratinguetá em parceria com a Universidade Federal de São Carlos - UFSCar e Universidade Nacional de Mar Del Plata - UNMDP vem contribuindo com trabalhos que envolvem a caracterização de materiais semicondutores na forma de nanopartículas e de filmes de óxido de cério dopados com elementos da família terras raras. Todo o material nanoparticulado de óxido usado para obtenção dos filmes espessos (ordem de μ) são sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas através de parâmetros estudados e obtidos pelo grupo durante os anos de desenvolvimento de pesquisas nesta área.

Dentre os parâmetros estudados, (DEUS et al, 2013) mostrou com a utilização de diferentes mineralizadores que estes podem causar mudanças significativas na síntese, alterando parâmetros como crescimento das nanopartículas, formação de aglomerados, tempo e temperatura de síntese. Dentre os mineralizadores estudados, verificou-se que o hidróxido de potássio (KOH) seria o mais indicado para ser trabalhado com óxido de cério, pois além de diminuir as forças de ação de Van der Waals que contribuem na formação de aglomerados, este também diminui o tempo e temperatura de síntese além de contribuir para um material mais monodisperso. A partir daí, foi proposta uma rota para síntese de nanopartículas a base de óxido de cério utilizando a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, onde a técnica pode ser facilmente reproduzida para a obtenção do material desejado.

Partindo dos parâmetros da síntese já estudados e protocolados, o grupo deu início à síntese de pós nanoparticulados de óxido de cério dopado com elementos da família terra rara e iniciou investigações mais aprofundadas no que diz respeito ao comportamento destes materiais e suas possíveis aplicações. Em filmes espessos, o óxido de cério atua como um semicondutor do tipo-n não estequiométrico puro CeO_{2-x} e tem alta condutividade do íon oxigênio possibilitando sua atuação como sensor de monóxido de carbono devido a sua boa estabilidade estrutural e altos níveis de mobilidade de oxigênio (TEMERK et al, 2016). Defeitos na rede cristalina ainda podem ser introduzidos com a dopagem do óxido de cério por elementos da família terras raras, proporcionando um aumento na condutividade iônica e aumentando a eficiência desse material com o objetivo de melhorar o desempenho de dispositivos no sensoriamento do gás monóxido de carbono (DEUS 2016; ROCHA 2018)

Neste mesmo caminho (ORTEGA et al, 2019) utilizou as nanopartículas de óxido de cério dopadas com európio para obter filmes espessos que visavam a aplicação em sensores de gases. Os filmes espessos de óxido de cério puro e os filmes de óxido de cério dopado com európio

foram submetidos a atmosferas de monóxido de carbono, oxigênio e vácuo em temperatura de trabalho de 380 °C. As medidas elétricas para as diferentes atmosferas mostraram que os filmes dopados responderam com uma maior sensibilidade para a variação de atmosferas contendo monóxido de carbono, tal como provou que a introdução de cátions de európio na rede do óxido de cério aumenta a sensibilidade do material em presença do gás monóxido de carbono, apresentando queda da resistência elétrica com a adsorção do gás na superfície do material.

Ainda na tentativa de melhorar as propriedades desses filmes de óxido de cério utilizados como sensores na detecção de monóxido de carbono, (ROCHA et al., 2018) obteve com a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas o material nanoparticulado de óxido de cério dopado com lantânio que apresentou além da variação da resistência elétrica, uma variação do caráter óptico, que alterava sua cor de azul para amarelo na presença do gás monóxido de carbono. Trabalhando à temperatura de 380 °C, o material foi rápido ao detectar o gás alvo, apresentando uma imediata variação da cor azul para a cor amarela e comportamento reversível completo na ausência do gás. (ROCHA et al., 2018) ainda propõe como explicação para esses eventos o Mecanismo de Condução de Hopping, no qual o filme, na presença do gás redutor e do lantânio, contribui para redução da Ce^{+4} para Ce^{+3} deixando um elétron disponível no orbital 4f.

Analisado a partir do comportamento dos filmes de óxido de cério dopados com os elementos da família terra rara para possíveis aplicações em semicondutores que auxiliam na detecção do gás monóxido de carbono, torna-se pertinente o aprofundamento de estudos que envolvam esse assunto. De forma mais específica, um aprofundamento por meio de pesquisas investigativas que possam explicar as propriedades do material a partir da sinterização pela rota hidrotermal assistida por micro-ondas e mecanismos que expliquem o comportamento deste material na forma de filme espesso por meio da caracterização elétrica em atmosfera de monóxido de carbono e em outras diferentes atmosferas.

Uma busca recente na Web of Science e Direct Science mostra que nos últimos dez anos os números de pesquisas envolvendo semicondutores vem crescendo de forma significativa e dentre os países que protagonizam e contribuem com essas pesquisas estão os Estados Unidos, seguidos por Japão, França, Rússia e Alemanha. Apesar do número considerável de papers e reviews envolvendo semicondutores, esses números diminuem drasticamente quando relacionados com outros óxidos dopantes, tal como os óxidos de elementos da família terra rara. Os números são ainda menores quando o assunto “semicondutores” é relacionado aos óxidos de cério e praseodímio como agente dopantes do sistema. Partindo da deficiência de artigos que

relacionam os assuntos “semicondutores” e “óxido de cério dopado com praseodímio”, foi dado início à proposta desta pesquisa.

Para dar início a esta tese de doutorado foi escolhido óxido de praseodímio para atuar como o agente dopante do óxido de cério utilizando a rota hidrotermal assistida por micro-ondas e os parâmetros de síntese previamente determinados pelo grupo de pesquisa. Os ensaios de caracterização elétrica em atmosfera de monóxido de carbono foram mantidos para obtenção de informações que pudessem contribuir num futuro com o grupo de pesquisa e com a problemática das mortes ocorridas nos últimos anos no Brasil causadas pela intoxicação por inalação do gás monóxido de carbono.

O monóxido de carbono $\text{CO}_{(g)}$ é um gás tóxico, incolor, inodoro, insípido e é produzido pela combustão incompleta de combustíveis fósseis (à base de carbono). O monóxido de carbono possui uma afinidade de 200 à 250 vezes maior com a hemoglobina se comparado com o oxigênio (ERNST et al., 1998), provocando uma queda brusca da concentração do oxigênio nos tecidos quando presente na corrente sanguínea (STEFANIDOU et al., 2003). Todas essas características aumentam a preocupação em torno do monóxido de carbono, visto que não é possível perceber sua presença sem o auxílio de um sensor/detector de gás.

O DATASUS (Departamento de Informática do Sistema Único de Saúde do Brasil) divulgou que entre os anos de 2008 e 2017 o Brasil registrou 322 mortes causadas por intoxicação acidental de gases e vapores, sendo o monóxido de carbono o responsável pelo maior número dessas mortes. Ainda nos anos de 2018 e 2019, a trágica morte de quatro famílias brasileiras por inalação de gases tóxicos gerou grande repercussão e chamou ainda mais atenção para os riscos de mortes provocadas pelo monóxido de carbono nos períodos frios do ano, que é quando esse tipo de acidente se torna mais frequente.

Em estudos epidemiológicos realizados em países da Europa, nos Estados Unidos, Turquia e China o monóxido de carbono também é apontado com o principal responsável pelo número de mortes causadas por envenenamento por gases tóxicos. (CHEN et al., 2019); (HAMPSON 2016); (DIRLIK et al., 2017); (STEFANIDOU et al., 2012); (BRAUBACH et al., 2013); (NIELSEN et al., 2014).

Levando em consideração a linha de pesquisa desenvolvida nesta tese, espera-se que a ciência básica presente neste trabalho possa contribuir com o desenvolvimento de dispositivos que auxiliem na segurança de milhares de pessoas, salvando vidas e contribuindo para que o desenvolvimento da ciência e tecnologia seja acessível para todos que dela necessitem.

2 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

Este trabalho teve como objetivo entender o comportamento do óxido de cério quando dopado com íons Pr^{3+} no que diz respeito aos defeitos intrínsecos ao material e extrínsecos. Este ainda busca compreender como interferências externas como variação da atmosfera e temperatura podem variar a concentração e localização desses defeitos, interferindo nos mecanismos de condução e consequentemente nas propriedades elétricas, óticas e magnéticas do material.

Para atingir o objetivo deste presente trabalho, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

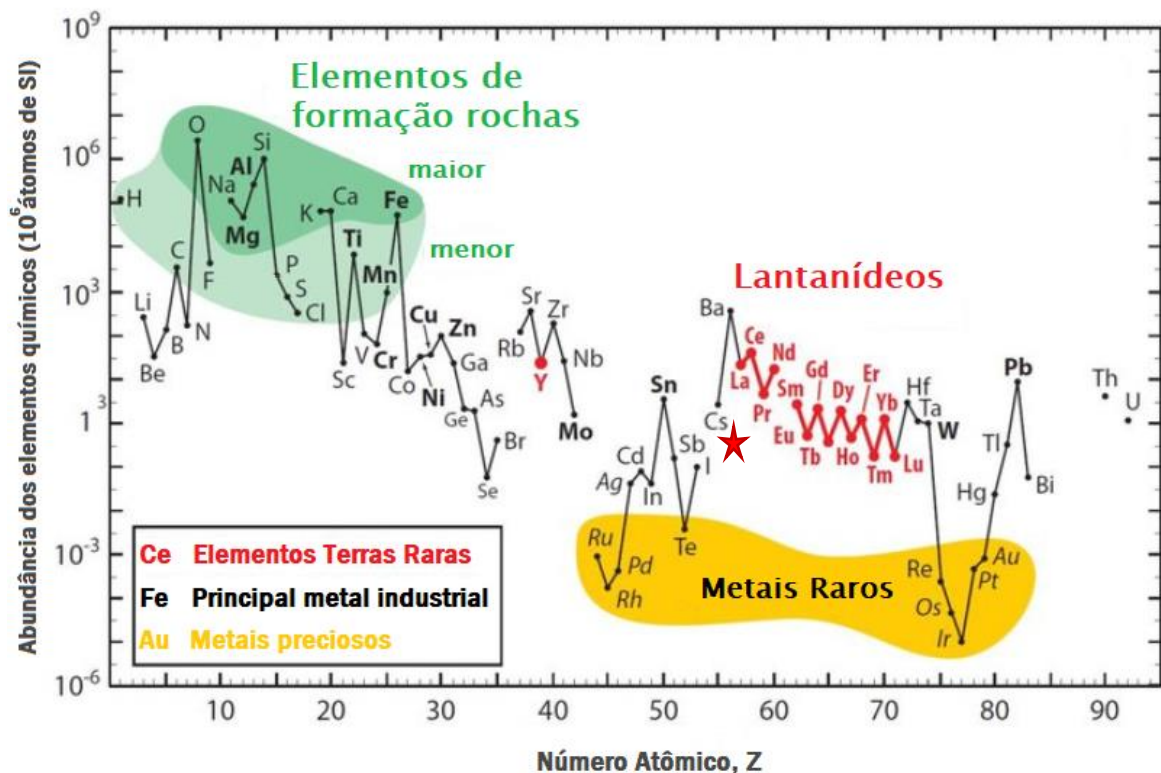
- I. Síntese pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas das nanopartículas de óxido de cério dopado com praseodímio respeitando a estequiometria $\text{Ce}_{1 - (\frac{3}{4}x)}\text{Pr}_x\text{O}_2$, para os valores de x igual a 0,04; 0,08; 0,12;
- II. Caracterização estrutural e morfológica das nanopartículas por meio da utilização técnicas de Difratoimetria de raios X (DRX), Espectroscopia Raman (RAMAN), Microscopia Eletrônica de Varredura por Feixe de Emissão de Campo (FEG-SEM), Espectroscopia Infravermelho (IR-FT), Fotoluminescência (PL), Espectroscopia de Ressonância Paramagnética (EPR) e Análise de Magnetismo;
- III. Preparação dos filmes de óxido de cério dopado com praseodímio respeitando a estequiometria $\text{Ce}_{1 - (\frac{3}{4}x)}\text{Pr}_x\text{O}_2$, para os valores de x igual a 0,04; 0,08; 0,12 a partir das nanopartículas obtidas com síntese;
- IV. Realização das medidas elétricas de resistência dos filmes em vácuo, atmosfera aberta (ar) e sob atmosfera de monóxido de carbono.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 OS TERRAS RARAS

O grupo dos elementos “terras raras”, segundo a IUPAC, é constituído por dezessete elementos químicos, sendo quinze deles elementos do grupo dos lantanídeos, o escândio e o ítrio, que devido às propriedades físico químicas semelhantes, juntaram-se ao grupo (LEIGH e et al., 1990). Apesar do nome, os elementos da família terra rara se encontram em relativa abundância na litosfera, sendo Monazita e Bastnasita as principais fontes de cério e outros lantanídeos, com 43 e 49,1% de Cério, respectivamente (COTTON, 2013). Dentre os elementos terras raras, o cério (Ce) é o mais abundante e pode ser encontrado na concentração de 44 ppm e o menos abundante, o túlio (Tm), pode ser encontrado na concentração de 0,5 ppm. Para meios de comparação, a prata (Ag) está na ordem de 0,07 ppm (MARTINS et al., 2005). Na Figura 1 é possível observar a concentração de cada elemento químico presente no planeta.

Figura 1: Abundância relativa dos elementos químicos na crosta continental da Terra.



Fonte Adaptado de Gaffet *et al.* (2017).

Os terras raras possuem propriedades físico-químicas muito semelhantes e isso pode ser explicado devido a configuração eletrônicas de todos os átomos da família, que no estado neutro, mantem a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável no nível 4f (sendo o lantânio uma exceção à regra, onde o nível 4f sempre permanecerá sem a presença de elétrons). De forma geral, a configuração dos elementos pode ser dada por: $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{n-1} 6s^2$ e por meio desta, pode-se observar que os orbitais 4f são impedidos de formarem ligações químicas com o meio, pois estão sendo protegidos pelos orbitais 5s, 5p, 5d e ainda o 6s (COTTON e LEE).

A ocupação variável no orbital 4f também está relacionada com um fenômeno chamado contração lantanídica, que se trata da diminuição progressiva dos raios atômicos/iônicos com o aumento do número atômico. Nesse fenômeno o aumento do número atômico leva ao preenchimento dos orbitais 4f, que possuem natureza interna e menor capacidade de blindagem do que elétrons em orbitais s, p ou d, o aumento da repulsão intereletrônica é, nesses casos, largamente superado pelo aumento da carga nuclear. Dessa forma, a carga nuclear efetiva sobre os elétrons mais externos que os elétrons 4f é consideravelmente elevada, resultando em uma atração mais intensa sobre os elétrons 5s, 5p (e 6s, no caso dos átomos neutros) e na diminuição dos raios atômicos e iônicos. Parte desse fenômeno também é normalmente atribuída a efeitos relativísticos, devido à maior suscetibilidade de elétrons s e p a tais fatores (DIRLIK et al., 2017).

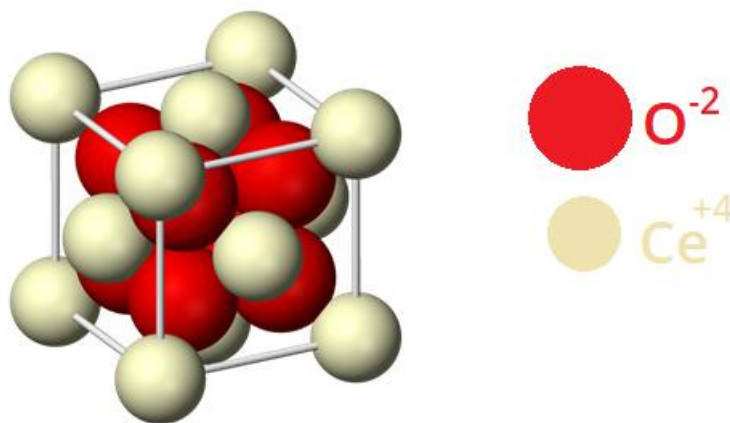
Ainda sobre os orbitais f, alguns elementos da família terras raras podem apresentar estados de oxidação +2 e +4, como é o caso do Ce^{+4} , Tb^{+4} , Eu^{+2} e Yb^{+2} e essa estabilidade é devida a possível formação das configurações f^0 , f^7 e f^{14} desses elementos. Existe também o estado de oxidação Pr^{+4} , que é formado pelo aquecimento dos óxidos e sais de Pr^{+3} ao ar. O óxido de praseodímio é um caso especial, apresentando cinco fases estáveis, cada uma contendo Pr^{+3} e Pr^{+4} entre eles, o Pr_2O_3 e o PrO_2 (NASCIMENTO et al., 2018 e LOS ALAMOS)

3.2 O CÉRIO E O ÓXIDO DE CÉRIO

O óxido de cério pode ser encontrado em duas estequiometrias diferentes, sendo a primeira, o CeO_2 ou óxido de cério (IV) (IUPAC) o seu estado de oxidação mais estável à temperatura ambiente e condições atmosféricas, e a segunda, o óxido de cério (III) Ce_2O_3 . O óxido de cério (IV) ou dióxido de cério possui estrutura tipo fluorita com grupo espacial cúbico tipo fluorita $Fm\bar{3}m$. Como ilustra a Figura 2, nesta estrutura os ânions formam uma rede cristalina CFC e têm coordenação cúbica de corpo centrado, enquanto que os cátions têm

coordenação tetraédrica, em resumo, essa estrutura é uma sobreposição de um arranjo CFC de cátions de Ce^{4+} sobre uma estrutura cúbica simples de ânions de oxigênio, sendo que cada íon de cério é coordenado por oito íons de oxigênio, enquanto que cada íon de oxigênio é coordenado tetraedricamente por quatro íons de cério.

Figura 2: Estrutura tipo fluorita do óxido de cério.



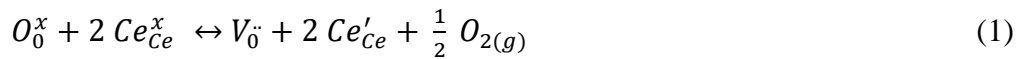
Fonte do autor (2019).

Atualmente a forma mais comum de se obter o óxido de cério (IV) é através de técnicas de precipitação utilizando o método de decomposição térmica de um sal precursor (que pode estar na forma de carbonato, hidróxido ou óxido hidratado) (HUSSEIN et al., 1996; TSUZUKI et al., 2001). Apesar de existirem muitas outras técnicas, entre elas, o método dos precursores poliméricos (XIA et al., 2001), condensação de gás inerte (PUROHIT et al., 2001), hidrotermal (MOURE et al., 2002) spray-pyrolysis (LAVIC et al., 1997) e sol-gel (ZDRAVKOVIC et al., 2015), a técnica de precipitação e decomposição térmica ainda é a mais utilizada em escala industrial por permitir que haja uma maior reprodutibilidade, por obter alto rendimento e quantidades em grande escala, além de proporcionar o melhor custo benefício entre os métodos. (MUCCILOLO et al., 2005)

Em uma breve busca do óxido de cério pelos sites divulgadores de pesquisas no mundo, é possível encontrar aplicações e possíveis futuras aplicações para esse material envolvendo as mais diversas áreas de pesquisa, e em sua grande maioria, envolvendo aplicações catalíticas e de fotocatalise, devido à sua capacidade em absorver e liberar oxigênio através da transição reversível entre Ce^{4+} e Ce^{3+} (YOUNIS et al., 2016). De forma geral, as aplicações do óxido de cério envolvem a capacidade deste em armazenar oxigênio (absorver ou liberar) e está relacionado com a localização/deslocalização de elétrons nos orbitais 4f do cério, responsáveis

por formar e movimentar as vacâncias de oxigênio (V_{O}) promovendo a redução do CeO_2 para Ce_2O_3 (MUÑOZ et al., 2017).

O processo de formação de vacâncias que promove a redução do CeO_2 pode ser demonstrado pela notação de Kröger-Vink (KRÖGER AND VINK, 1958).



Essa reação forma um composto não estequiométrico (CeO_{2-x}). No CeO_2 os quatro elétrons da camada de valência ($6s^2 5d^1 4f^1$) são transferidos para o orbital 2p de dois oxigênios. Considerando uma rede cristalina perfeita, cada íon de oxigênio está situado no centro de um tetraedro com íons Ce^{4+} nos vértices. Ao deixar a sua posição na rede, gerando uma vacância, os dois elétrons cedidos pelo cério para o orbital 2p do oxigênio são deixados para trás. Esses elétrons então ocupam o orbital com o menor estado de energia possível, sendo este o orbital 4f do cério. Esse processo de formação de vacâncias indica a capacidade do CeO_2 de armazenar oxigênio (SKORODUMOVA et al., 2002).

Em outras palavras, a redução do CeO_2 pode ser vista como a formação, migração e ordenação de complexos $\text{Ce}^{3+} - V_{\text{O}}$. A vacância é formada primeiramente na superfície, migrando para o interior da rede cristalina ao mesmo tempo em que átomos de oxigênio fazem o caminho contrário (para a superfície). Cálculos quânticos mostram que o defeito estrutural mais estável para o dióxido de cério é $\text{Ce}^{3+} - V_{\text{O}} - \text{Ce}^{3+}$ (CHOUDHURY et al., 2012). A condutividade iônica do CeO_2 pode ser melhorada através da dopagem com um óxido terra-rara, devido ao aumento no número de vacâncias de oxigênio como resultado da introdução de cátions de menor valência na rede (a maioria dos lantanídeos possui estado de oxidação 3+) (NAKAYAMA et al., 2009). O aumento das vacâncias promove uma rápida difusão de íons de oxigênio, propriedade característica dos chamados Condutores Rápidos de Íons (*FCI – Fast Ion Conductors*).

É importante notar que este processo é reversível e depende das condições externas, ricas ou pobres em oxigênio. As distintas propriedades do óxido de cério, como resistência mecânica, condutividade de íons oxigênio, estabilidade térmica, capacidade de armazenamento de oxigênio, entre outras (ZHANG et al., 2016), permite o seu uso nas mais diversas aplicações.

A mobilidade das vacâncias de oxigênio e sua consequente elevada condutividade iônica também faz do óxido de cério um promissor eletrólito sólido para células de combustível (GANGOPADHYAY et al., 2014). A aplicabilidade do óxido de cério em sensores de gás faz

uso de uma combinação de propriedades, como mobilidade de vacâncias, capacidade de armazenar oxigênio, condutividade iônica e sua resposta em termos de resistividade mediante a interação com gases como o monóxido de carbono (DEUS et al., 2016).

3.3 O PRASEODÍMIO E O ÓXIDO DE PRASEODÍMIO

Preparado de forma relativamente pura pela primeira vez em 1848, o praseodímio é um elemento metálico não tóxico, macio, maleável e dúctil pertencente aos lantanídeos e a família dos elementos terras raras. O praseodímio possui cor prateada, mas desenvolve um revestimento de óxido verde que não adere à superfície quando exposto ao ar, e por isso deve ser mantido sob proteção anticorrosiva. Apesar da sua aparente baixa resistência à corrosão, ele é ainda mais resistente que outros elementos da mesma família, como por exemplo, o cério.

O elemento praseodímio apresenta propriedades que fazem com que ele se assemelhe ao cério, o que não é nenhuma surpresa, visto que ambos pertencem a família dos terras raras. Dentre essas propriedades, a mais importante delas é a capacidade de formação de cátion nos estados de oxidação +3 e +4 com raios iônicos muito próximos, como mostra a Tabela 1. Os íons de praseodímio ainda estão disponíveis em outros estados de oxidação, o que torna o material interessante e versátil segundo (GAZULLA et al., 2019) e faz dele um óxido do grupo de oxidação binária que apresenta uma grande variedade de estequiometria.

Tabela 1: Valores dos raios iônicos e volume dos íons dos elementos cério e praseodímio.

Elementos	Ce⁺³	Ce⁺⁴	Pr⁺³	Pr⁺⁴
Raio Iônico (Å)	1,03	0,87	1,00	0,85
Volume Iônico (Å³)	6,20	3,82	6,40	3,71

Fonte do autor (2020).

Os diferentes estados de oxidação do praseodímio a proximidade entre os valores dos raios iônicos e volume dos íons são uns dos motivos que permite a formação de uma solução sólida com o óxido de cério do tipo $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ estudadas em diversas aplicações, como por exemplo, na síntese de pigmentos de baixa toxicidade como matéria prima na produção de tintas (SULCOVÁ et al., 2001), (HE et al, 2011), (GAZULLA et al., 2007). Devido a sua estabilidade, o óxido de praseodímio junto com outros óxidos da família terras raras está entre as substâncias mais refratárias conhecidas atualmente (NASCIMENTO et al., 2018) e por isso encontramos também estudos que envolvem o óxido de praseodímio para aplicações em células catalíticas,

dada propriedade de promover a adsorção (LIU et al., 2019) e sensores de gás (SHARMA et al., 2019) que é um dos focos das análises de caracterização deste trabalho. O praseodímio assim como outros elementos da família terra rara possuem propriedades óticas e a serem investigadas (OLIVEIRA et al., 2020 e ROCHA et al., 2018).

Na indústria o praseodímio em adição com o magnésio é capaz de produzir ligas de alta resistência à corrosão utilizadas em motores de aviões. O praseodímio também é utilizado no núcleo de lâmpadas de carbono utilizadas para iluminação de estúdios e em projetores na indústria cinematográfica. O praseodímio na forma de óxido ainda é encontrado em pedras de ignição de isqueiros, em pigmentos amarelos usados para fabricação de esmaltes e vidros de forma geral, sendo o mais utilizado, vidros de óculos de proteção. Como podemos ver, o elemento praseodímio e seus óxidos são muito presentes no nosso cotidiano.

Nos mais diversos casos de aplicação, o praseodímio é utilizado na forma de elemento integrante de um sistema. No caso deste trabalho, o óxido de praseodímio é utilizado como agente dopante do óxido de cério puro por meio da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, onde a rede cristalina do óxido de cério proporciona um ambiente favorável para recebimento dos íons de praseodímio por meio da formação de vacâncias de oxigênio e pela presença de elétrons livres no sistema. Assim que o praseodímio é adicionado à rede cristalina do óxido de cério, ocorrem supostas mudanças na condutividade do íon de oxigênio devida a variação na concentração de vacâncias de oxigênio que foram fixadas pelo íon Pr^{3+} , e com o aumento da adição de dopante até o limite de solubilidade, ocorre um aumento da condutividade iônica.

Num trabalho que estuda as propriedades químicas do óxido de cério dopado com praseodímio, (BORCHERT et al., 2005) observou que há uma concentração de dopante inferior ao limite de solubilidade onde o valor de condutividade dos íons é máxima, e uma provável explicação para esse evento, segundo (MALAVASI et al., 2010), pode ser dado pelo aumento da interação entre as vacâncias de oxigênio e os íons de praseodímio, que se prendem entre si limitando a mobilidade de íons de oxigênio.

Embora existam muitos trabalhos que envolvam os óxidos de cério e muitas associações entre outros comportamentos físico-químicos e elétricos dos elementos da família dos terras raras e o praseodímio, ainda surgem algumas lacunas sobre os mecanismos das variações de estados de oxidação deste elemento. O estudo e conhecimento desses mecanismos pode não só auxiliar no melhor entendimento de processos de síntese, mas também no desenvolvimento de novas tecnologias.

3.4 SÍNTESE HIDROTHERMAL CONVENCIONAL E ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

O método de síntese hidrotermal convencional é uma técnica de síntese de nanopartículas que acontece em altas temperaturas e pressão, permitindo um melhor controle da homogeneidade, tamanho e morfologia da partícula, composição química e fases. Todo o processo ocorre dentro de uma autoclave com a dissolução de sais e complexos em água, que favorece a nucleação e o crescimento de nanoestruturas cristalinas. Por trabalhar com precursores simples e baixo consumo de energia, esse método é tido como um processo econômico e de baixo custo (NADIMPALLI et al., 2018).

O método de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas também acontece dentro de uma autoclave e se diferencia do método convencional por usar radiações eletromagnéticas com frequência entre 0,3 e 300 GHz e comprimento de onda entre 1 mm e 1 m para fornecer energia durante o aquecimento. As micro-ondas são capazes de penetrar uniformemente e fornecer a energia necessária na totalidade do volume do material, e com isso, elevam a temperatura da reação acima do ponto de ebulição do solvente, o que gera um aumento na taxa de reação e permite que estas aconteçam mais rapidamente (minutos ou segundos) se comparadas com as reações no método convencional que podem durar horas (MIRZAEI et al., 2017). Essa eficiência no tempo de processamento possibilita uma redução do uso de energia durante a síntese e possibilita que esta seja menos agressiva ao meio ambiente. (BERNARDO et al., 2017)

Quando comparado com o método convencional, o método assistido por micro-ondas além de diminuir o tempo de processamento evita os gradientes de temperatura que promovem condições reacionais não uniformes e cinética de cristalização lenta (PHURUANGRAT et al., 2017), fazendo com que esse processo também seja mais eficiente na obtenção de nanopartículas de elevada cristalinidade e pureza (WANG et al., 2016).

O mecanismo de aquecimento por micro-ondas é baseado na habilidade dos materiais em absorverem energia eletromagnética e transformá-las em energia mecânica na forma de vibrações, e por consequência, gerando energia na forma de calor. De forma mais técnica, o aquecimento por micro-ondas de uma solução qualquer pode ser determinado pelo coeficiente de perda $tg \delta$, definida pela razão entre o fator de perda dielétrica (ϵ'') e a constante dielétrica (ϵ').

$$tg \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2)$$

O fator de perda dielétrica (ϵ'') está relacionado com a habilidade da solução em converter a energia eletromagnética armazenada em calor por meio da relaxação das moléculas polarizadas; e a constante dielétrica (ϵ'), relacionada à habilidade da solução em armazenar a energia eletromagnética através do mecanismo de polarização de cargas vizinhas, caracterizadas como as duas propriedades fundamentais que medem a resposta de um material a um campo elétrico (ROCHA, 2019). Dada a existência de vários mecanismos de polarização, as propriedades dielétricas serão descritas pelas fórmulas (3) e (4), onde σ corresponde a condutividade do material e f a frequência da radiação, sendo este termo correspondente às perdas por condução e o restante às perdas dielétricas (BHATTACHARYA et al, 2016).

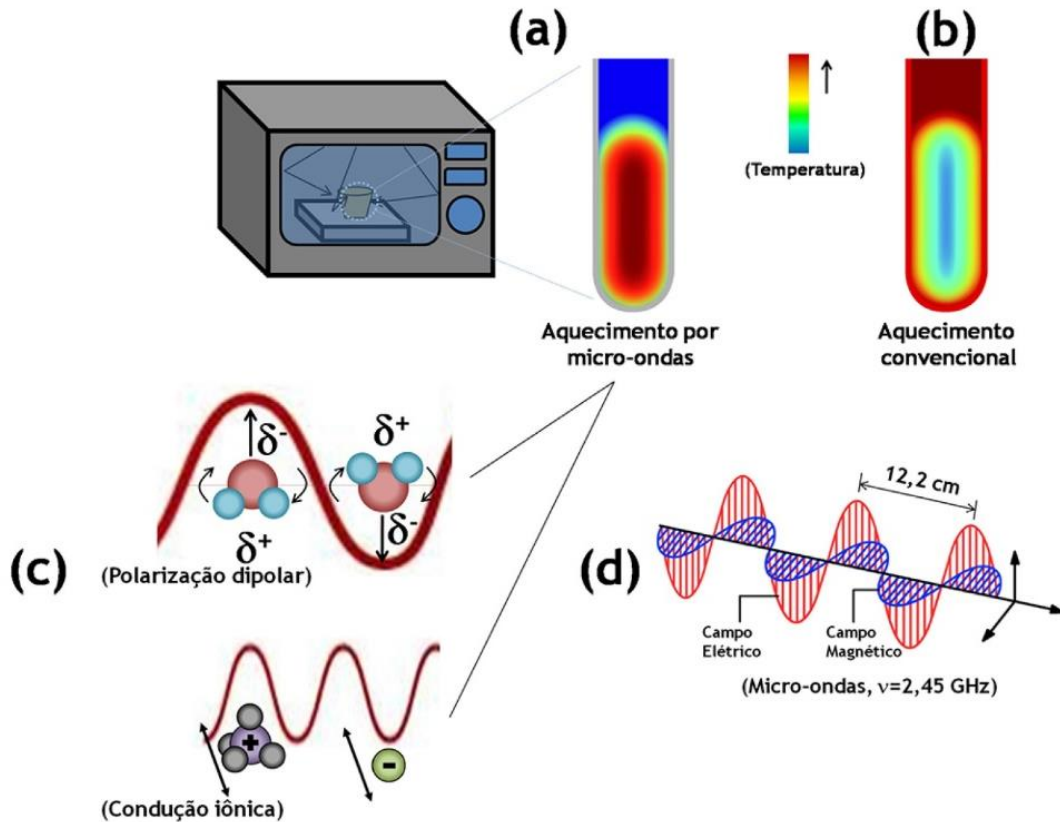
$$\epsilon' = \epsilon'_{\text{dipolar}} + \epsilon'_{\text{interfacial}} + \epsilon'_{\text{iônico}} + \epsilon'_{\text{eletrônico}} \quad (3)$$

$$\epsilon'' = \epsilon''_{\text{dipolar}} + \epsilon''_{\text{interfacial}} + \epsilon''_{\text{iônico}} + \epsilon''_{\text{eletrônico}} + \frac{\sigma}{(2\pi f)} \quad (4)$$

Dadas as propriedades acima, os materiais podem então ser classificados em relação às micro-ondas como sendo materiais refletores, transmissores e absorvedores. Como exemplo de materiais refletores, temos os metais, que refletem as ondas de radiações incidentes e por isso não são aquecidos. Os materiais transmissores são aqueles que permitem a passagem total das ondas de radiação através do seu volume sem absorvê-las, como por exemplo, o Teflon[®], material escolhido na fabricação da autoclave usada na síntese das nanopartículas desse trabalho. Por fim, os materiais absorvedores, que absorvem as radiações das micro-ondas gerando energia em forma de calor.

A frequência de micro-ondas normalmente utilizada em aparelhos domésticos e em laboratórios é de 2,45 GHz, correspondendo a um comprimento de onda de aproximadamente 12,2 cm. Levando em consideração esses valores, moléculas polares ou íons de um solvente tendem a se orientar de acordo com o campo magnético emitido pela radiação das micro-ondas, e são esses movimentos em um campo alternante que fazem com que as moléculas sofram movimentos de rotação, fricção e colisão, como mostra a Figura 3, gerando calor e promovendo o mecanismo de aquecimento por polarização dipolar (SOUSA et al., 2015). E tratando-se dos íons, o aquecimento acontece devido ao mecanismo de condução iônica, onde as espécies carregadas se movem em solução, mudando constantemente de direção devido a flutuação do campo elétrico.

Figura 3: (a) Perfil de aquecimento de amostras sob irradiação de micro-ondas em comparação ao (b) perfil de aquecimento convencional (condução/convecção); (c) representação dos mecanismos de aquecimento (polarização dipolar e condução iônica) envolvidos nos mecanismos de aquecimento pela radiação das micro-ondas da figura (d).



Fonte Adaptado de Sousa *et al.* (2015).

A capacidade do material em absorver a radiação emitida pelas micro-ondas está relacionada à polaridade do solvente. Quanto mais polar o solvente, mais energia será absorvida e mais eficiente será o aquecimento. Essa propriedade será indicada por um alto valor do coeficiente de perda $\text{tg } \delta$ (GHEDIYA *et al.*, 2018) que quanto mais próximo de 1, maior será a capacidade desta em absorver as radiações. Para materiais com o coeficiente de perda $\text{tg } \delta = 0$, estes serão classificados como transmissor e não absorverá energia emitida pelas micro-ondas. Como exemplo, a água possui fator de perda ou coeficiente de perda $\text{tg } \delta_{\text{água}} = 0,123$, sendo considerada um mau absorvedor de radiação por micro-ondas; o etanol possui um coeficiente de perda de $\text{tg } \delta_{\text{etanol}} = 0,941$, considerado um bom absorvedor dessas radiações (SCHMINK *et al.* 2010). Em trabalho de síntese por micro-ondas utilizando solventes à base de água, estes podem ser classificados da seguinte forma com base no coeficiente de perda $\text{tg } \delta$: alta ($> 0,5$), média ($0,1 - 0,5$) e baixa ($< 0,1$) (DALLINGER *et al.*, 2007).

O fator ou coeficiente de perda, em resumo, é a energia dissipada ou perdida ao atravessar um certo material até uma determinada profundidade. Quanto maior for a profundidade de penetração da radiação, significa que menor foi a perda de energia dissipada e menor será o valor de $tg \delta$; e para menores profundidades de penetração da radiação, isso vai significar maior perda de energia por dissipação e um maior valor de $tg \delta$. Também foi reportado para micro-ondas na frequência de 2,45 GHz que o fator de perda do solvente diminui com o aumento da temperatura da solução, fazendo com que as radiação das micro-ondas consigam atingir maiores profundidades em soluções com temperaturas mais elevadas se comparadas com as mesmas condições, porém com temperaturas mais baixas (HORIKOSHI et al 2009).

Em estudos desenvolvidos por (ZHU e CHEN et al., 2014), é utilizada a mesma rota hidrotermal ou solvotermal convencional, porém, com aquecimento via micro-ondas para obtenção de partículas nanoestruturadas em fase líquida. Como foi dito antes, o aquecimento via micro-ondas permite tempos de reação expressivamente menores, com temperaturas mais baixas, um melhor controle do processo de aquecimento e como resultado, um material com alto grau de cristalização e pureza.

Pesquisadores da UNESP – Campus de Guaratinguetá em parceria com a Universidade Federal de São Carlos – UFSCar vem desenvolvendo pesquisas envolvendo a produção de partículas nanoestruturadas de óxido de cério dopados com terras raras a partir do método de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas. Das nanopartículas são produzidos filmes e submetidos aos tratamentos térmicos em três diferentes atmosferas (monóxido de carbono, ar e vácuo).

3.5 SENSORES DE GÁS NO ESTADO SÓLIDO

Os sensores de gases surgiram da necessidade de verificar a presença de moléculas nocivas presentes no ambiente e que apenas com os sentidos fisiológicos humanos não são possíveis de serem percebidos. Sendo assim, sensores de gases auxiliam no controle e monitoramento da liberação de gases poluentes na atmosfera, para segurança de locais insalubres como laboratórios, ambientes domésticos, além de outras aplicações (MIRZAEI et al., 2016). O mercado atualmente disponibiliza diversas técnicas e dispositivos capazes de selecionar e detectar com alta precisão e em baixa concentração até cinco tipos diferentes de gases. Dentre essas diversas técnicas e dispositivos, neste trabalho vamos nos atentar aos sensores de gases do estado sólido (como os sensores de óxidos metálicos) que tem atraído a atenção para sensoriamento de gases sob condições atmosféricas por apresentar baixo custo e

flexibilidade da produção além de ter uma ampla gama de atmosferas detectáveis (ZHANG et al., 2017).

Dado o tempo de pesquisa envolvendo sensores de gases no estado sólido (SEIYAMA et al., 1962) mais de cinco décadas até os dias atuais, muitas exigências foram atribuídas para que esse dispositivo pudesse ser comercializado, dentre eles temos a apresentação um sinal estável e reproduzível em um determinado período de tempo. Para que isso seja possível, as variáveis que podem promover a instabilidade devem ser extintas do sistema durante a operação, e algumas delas são: (i) erros de design; (ii) mudanças estruturais, tais como variação no tamanho de grão ou na estrutura cristalina; (iii) deslocamentos de fase, geralmente relacionados à segregação de aditivos utilizados como dopantes; (iv) contaminação ocasionado por reações químicas, ou mesmo (v) variações no ambiente ao redor, como por exemplo alteração de umidade. (ROCHA, 2019).

Levando em consideração que o material esteja livre de variáveis que interfiram negativamente no sistema, segundo (LIU et al., 2012) um sensor de gás com boa performance deve apresentar eficiência nas seguintes propriedades:

- (i) Sensibilidade: A capacidade de detectar o gás alvo com valores mínimos de concentração;
- (ii) Seletividade: A habilidade do sensor em identificar uma atmosfera ou gás específico dentre uma mistura;
- (iii) Tempo de resposta (t_{resp}): Período de tempo entre a detecção do gás e o sinal de alerta;
- (iv) Consumo de energia;
- (v) Tempo de recuperação: A capacidade do material sensor de retornar ao seu “estado fundamental”;
- (vi) Capacidade de adsorção;
- (vii) Custo de fabricação.

O sinal do detector e os parâmetros (i), (ii), (iii), (iv) escritos quantitativamente nas equações de 5 – 9 (MWAKIKUNGA et al., 2013).

$$\text{Sinal detector: } (S): S_{red} = \frac{R_o}{R} = \frac{G}{G_o} \geq 1; S_{ox} = \frac{R}{R_o} = \frac{G_o}{G} \geq 1; \quad (5)$$

$$\text{Sensibilidade (m): } m_{red} = -\frac{\partial R}{\partial c} = \frac{\partial G}{\partial c}; m_{ox}(c) = \frac{\partial R}{\partial c} = -\frac{\partial G}{\partial c}; \quad (6)$$

$$\text{Tempo de resposta (t}_{\text{resp}}\text{): } t_{90\%(\text{Rgás-Rar})} - t_{\text{Rar}}; \quad (7)$$

$$\text{Tempo de recuperação (t}_{\text{rec}}\text{): } t_{10\%(\text{Rgás-Rar})} - t_{\text{Rgás}}; \quad (8)$$

$$\text{Seletividade (m}_i\text{): } m_{i,j}(\text{C}_i, \text{C}_j) = \frac{S_i}{S_j}; \quad (9)$$

Segundo (KOROTCENKOV et al., 2011), materiais à base de óxido de cério contribuem para uma boa performance em sensores de óxido metálico, visto que estes possuem uma boa estabilidade térmica e química. Esses materiais semicondutores funcionam como sensores a partir de reações redox entre o gás alvo e o oxigênio adsorvido na superfície do filme, que leva a uma variação eletrônica que então é traduzida como uma variação de propriedade elétrica do sensor. Logo, o mecanismo de funcionamento desses sensores é baseado em mudanças de resistência e resistividade do material devido à interação entre os gases e as espécies de oxigênio adsorvidas na superfície. Em temperaturas usuais de operação, acima de 100 °C, os elétrons podem ser excitados termicamente, e ao invés de passarem da banda de valência para a banda de condução, são rearranjados gerando oxigênio com as cargas -1 ou -2, na superfície do material, modificando sua resistividade na camada superficial, como proposto em literatura (DURRANI et al., 2008), (DEUS et al., 2016).

Durante o processo em atmosfera aberta, o filme de óxido adsorve oxigênio, e com isso remove os elétrons da sua banda de condução, dada a equação (10):



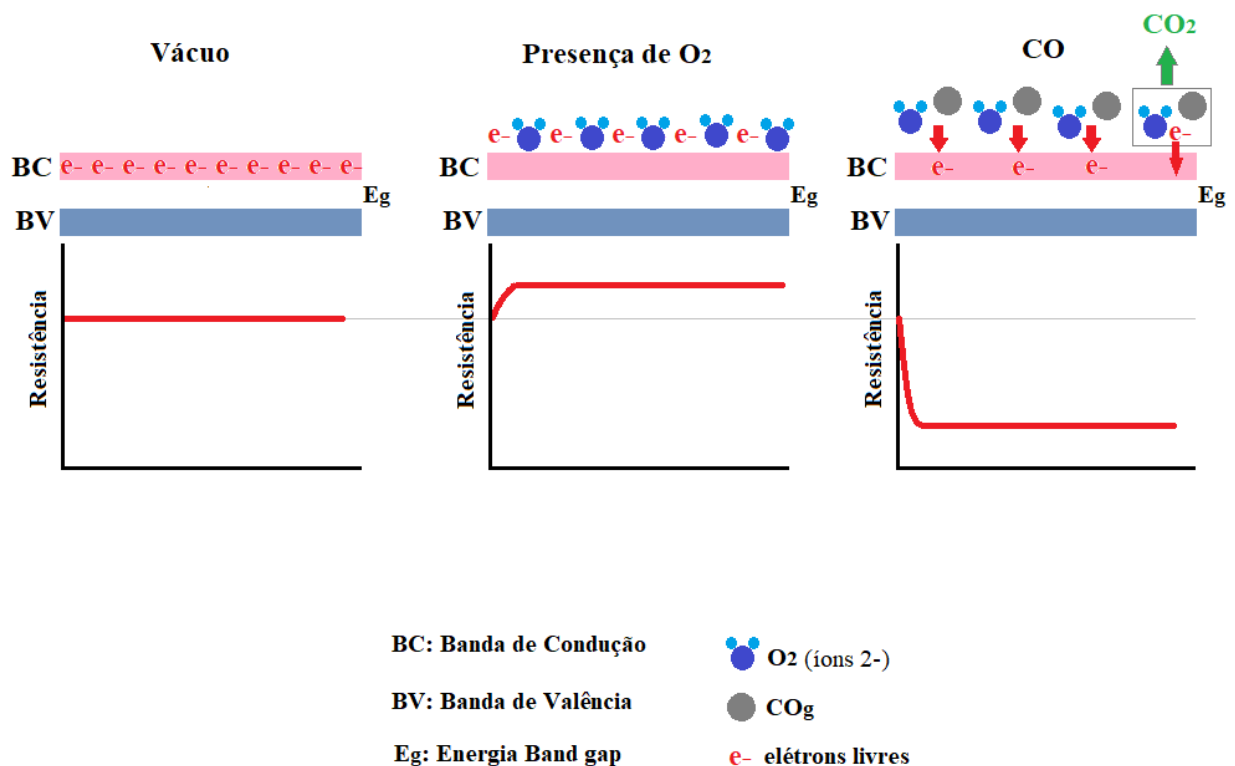
Ao introduzir um gás redutor ou agente redutor (R), inicia-se o processo de difusão dentro do semicondutor, seguido de reação com oxigênio da superfície, o qual libera os elétrons aprisionados, dada a equação (11):



Os elétrons resultantes do processo de redução retornam para a banda de condução, modificando a concentração de elétrons e consequentemente, a condutividade elétrica. Quando aquecido a altas temperaturas, neste caso, variando entre 100 °C e 380 °C, na ausência de

oxigênio, os elétrons circulam livremente através do filme semiconductor de óxido de cério. Na ausência do gás redutor/gás alvo, o oxigênio responsável por capturar os elétrons livres no sistema é adsorvido na superfície do semiconductor e com isso, forma uma barreira de resistência que diminui o fluxo de elétrons levando à queda de potencial elétrico, como mostra a Figura 4 (CHOOPUN et al., 2012). Em atmosfera redutora, como por exemplo, em atmosfera de monóxido de carbono, as moléculas adsorvidas na superfície geram oxidação, diminuindo a barreira de resistência e aumentando o potencial elétrico, ou fluxo de elétrons, no caso de semicondutores do tipo-n, ocorre uma queda da resistência elétrica. Ainda existe dois casos prováveis para um semiconductor do tipo-n: aqueles que sofrem influência de gases redutores, diminuindo sua resistência (caso do gás CO_g) e aqueles que sofrem influência de gases oxidantes e que tem um aumento da resistência.

Figura 4: Representação da variação de resistência do material no vácuo, em presença de oxigênio e em atmosfera redutora de monóxido de carbono para um semiconductor tipo-n.



Fonte do autor (2019).

3.6 O GÁS MONÓXIDO DE CARBONO – CO_g

O monóxido de carbono foi identificado como um sendo um gás composto constituído por oxigênio e carbono - CO em 1880 por William Cruikshank. O monóxido de carbono

apresenta-se na forma de gás e é conhecido como “*silente killer*” (assassino silencioso) por ser uma substância inodora, não irritante, altamente tóxica e que gera anualmente um considerável número de vítimas fatais em todo o mundo.

O monóxido de carbono pode ser liberado pela queima/combustão incompleta de hidrocarbonetos provenientes de combustíveis fósseis. Essa liberação pode acontecer por falha em dispositivos de aquecimento ou devido a utilização de combustão em locais com ventilação inadequada, diminuindo sem repor a concentração de oxigênio necessárias para queima completa. (BLEECKER et al., 2015).

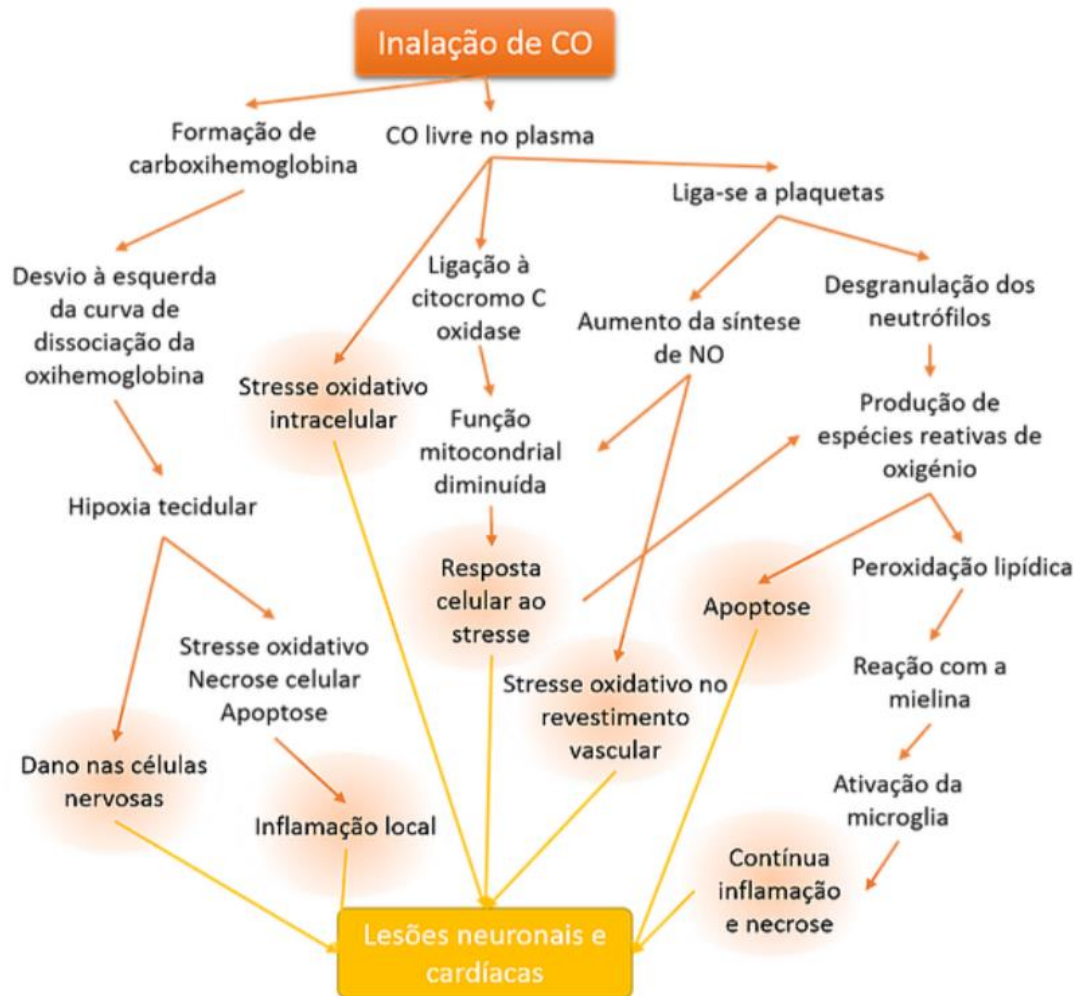
Os efeitos da inalação do monóxido de carbono na saúde podem ser vistos na Figura 5, que mostra o mecanismo de toxicidade do monóxido de carbono que depende da concentração da substância no sangue, que por sua vez varia com a sua concentração no ar, com o tempo de exposição e o estado de saúde do indivíduo afetado (dados obtidos pelo órgão *Consumer Product Safety Commission*). O monóxido de carbono, depois de inalado e difundido para os vasos sanguíneos, combina com a hemoglobina formando carboxihemoglobina (COHb), com afinidade ao monóxido de carbono cerca de 200 - 240 vezes superior quando comparada com o oxigênio (CHIEW et al., 2014), diminuindo a quantidade de hemoglobina disponível para o transporte de oxigênio para os tecidos, como mostra a Figura 5 (DUBREY et al., 2015). Dada a Tabela 2 com dados obtidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, é possível associar os sintomas causados pela inalação de monóxido de carbono com a concentração do gás no ar e concentração de carboxihemoglobina (COHb) na corrente sanguínea.

Tabela 2: Sintomas da inalação de monóxido de carbono dada a concentração de CO e carboxihemoglobina no sangue.

MONÓXIDO DE CARBONO – CO		
Concentração CO (ppm)	COHb (%)	Sintomas
< 35 ppm	5	<i>Nenhum ou leve cefaleia</i>
0,005% (50 ppm)	10	<i>Cefaleia, dispneia, prostração</i>
0,01% (100 ppm)	20	<i>Cefaleia intensa, dispneia, prostração intensa</i>
0,02% (200 ppm)	30	<i>Cefaleia intensa, fadiga, visão turva</i>
0,03-0,05% (300-500 ppm)	40-50	<i>Cefaleia, taquicardia, confusão, letargia, colapso</i>
0,08-0,12% (800-1200 ppm)	60-70	<i>Coma, convulsões</i>
0,19% (1900 ppm)	80	<i>Fatal</i>

Fonte Agencia Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. (2018).

Figura 5: Mecanismos patofisiológicos de toxicidade do monóxido de carbono no organismo.



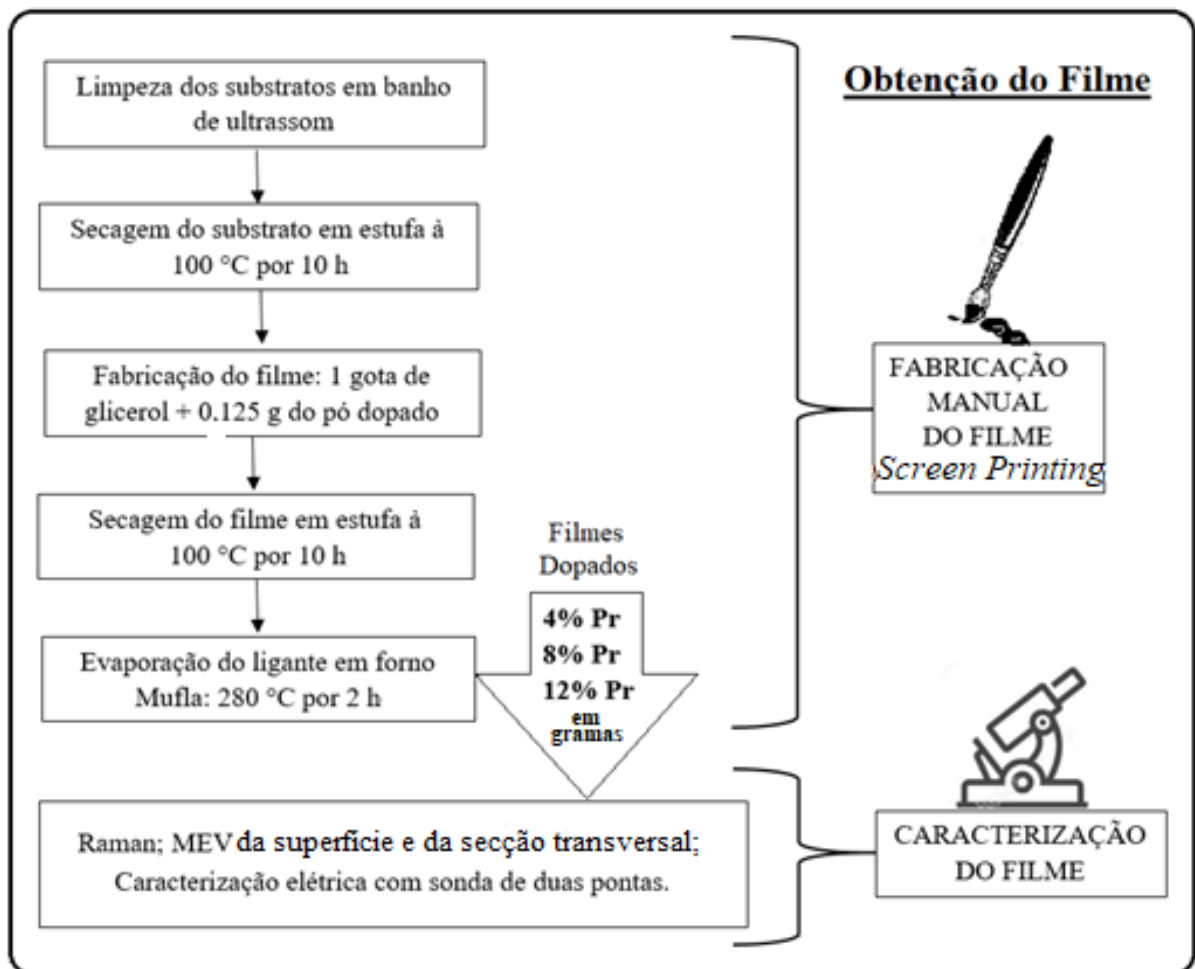
Fonte Adaptado de Dubrey et al. (2015).

Devido a maior concentração de oxigênio exigida pelo cérebro e coração para que mantenham suas funções vitais e do restante do corpo, estes órgãos são os mais afetados em vítimas sobreviventes em casos de alto grau de intoxicação por monóxido de carbono. Dentre os danos causados pela exposição aos altos níveis de CO, temos danos agudos do miocárdio e danos irreversíveis ao sistema nervoso central (SNC). (VELIOGLU et al., 2013) e (LI et al., 2015).

4 MATERIAIS E METODOLOGIA

Neste capítulo estão descritas todas as etapas desenvolvidas nesse trabalho, iniciando pela síntese das nanopartículas por meio da rota hidrotérmal assistida por micro-ondas e seguido pelas técnicas de caracterização do material ainda em estado particulado exibido pelo fluxograma na Figura 6.

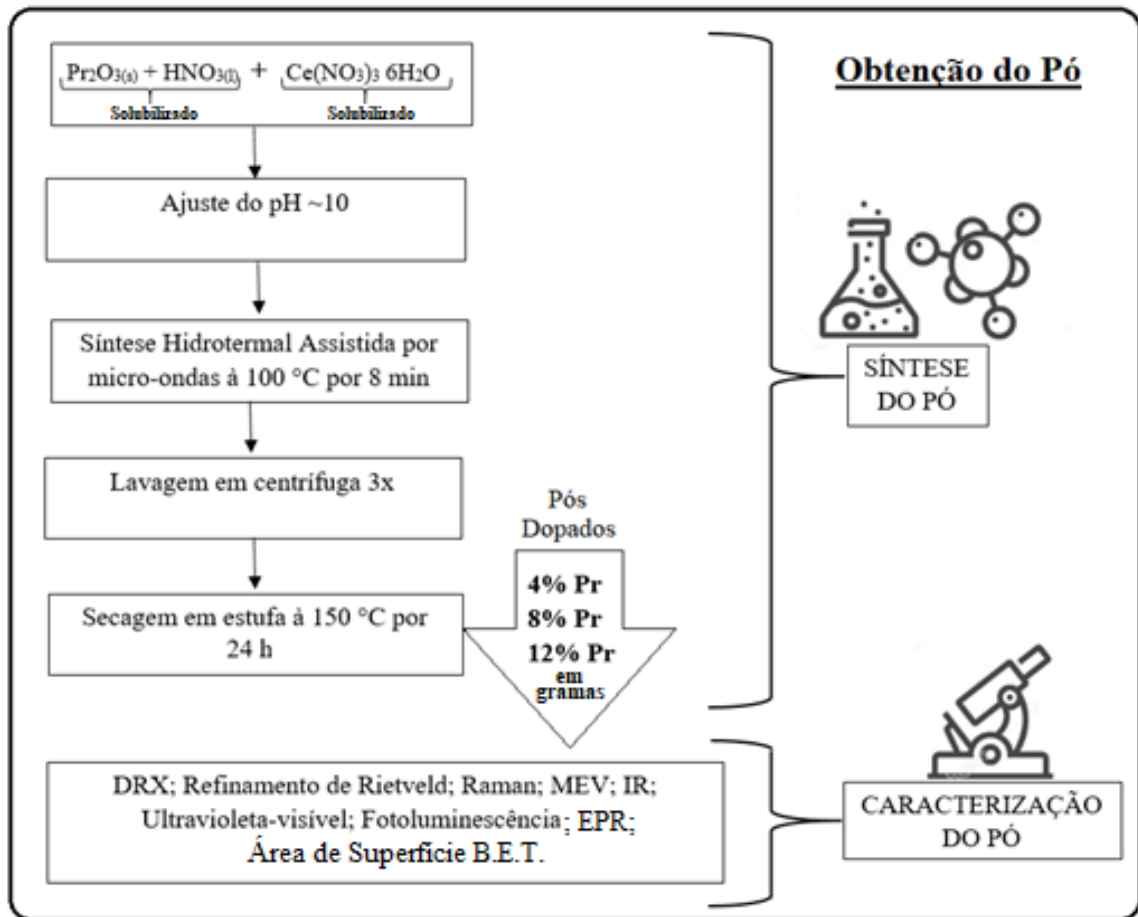
Figura 6: Fluxograma da metodologia usada na fabricação e caracterização das nanopartículas.



Fonte do autor (2019).

Dando andamento às etapas seguintes, com a obtenção das nanopartículas, foram então fabricados os filmes espessos (com espessura da ordem de μm) sobre um substrato de alumina para caracterização elétrica em vácuo, ar livre e em presença do gás monóxido de carbono como ilustra o fluxograma na Figura 7.

Figura 7: Fluxograma da metodologia usada na fabricação e caracterização dos filmes.



Fonte do autor (2010).

4.1 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES E OBTENÇÃO DO PÓ

Para a síntese do pó de óxido de cério dopado com praseodímio com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ para $x = 0,04; 0,08$ e $0,12$ ou em peso molecular de 4%, 8% e 12% de praseodímio, os seguintes procedimentos foram seguidos:

O nitrato de cério hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ – 99%, SigmaAldrich) e do óxido de praseodímio (Pr_2O_3 99%, SigmaAldrich) foram pesados dentro de beckeres separadamente em uma balança analítica de precisão Shimadzu AY220 do Laboratório de Materiais Cerâmicos do DMT na UNESP - Campus de Guaratinguetá. A Tabela 3 mostra os valores correspondentes de cada fração em massa utilizada para fabricação do pó.

Tabela 3: Massa em gramas de óxido de praseodímio e nitrato de cério hexahidratado usados para fabricação das nanopartículas de óxido de cério dopadas com praseodímio com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ para $x = 0,04$, $x = 0,08$ e $x = 0,12$.

<i>Dopante Pr % em</i>	<i>Óxido de Praseodímio (g)</i>	<i>Nitrato de cério hexahidratado (g)</i>
<i>$x = 0,04$</i>	0,0376	4,8941
<i>$x = 0,08$</i>	0,0750	4,8566
<i>$x = 0,12$</i>	0,1510	4,6640

Fone do autor (2019).

Após a pesagem foi adicionado em cada becker o volume de água de aproximadamente 20 ml para iniciar a solubilização com o auxílio do agitador magnético. A solubilização completa do nitrato de cério hexahidratado em água durou aproximadamente 10 min em temperatura ambiente. Já para o óxido de praseodímio, a solubilização completa durou 15 min com adição de algumas gotas de ácido nítrico (HNO_3 63%) e aquecimento perto de $70\text{ }^\circ\text{C}$.

Com ambas soluções solubilizadas em única fase, as mesmas foram misturadas num único Becker, e o volume foi completado até 80 ml e deixada em repouso por 24 h.

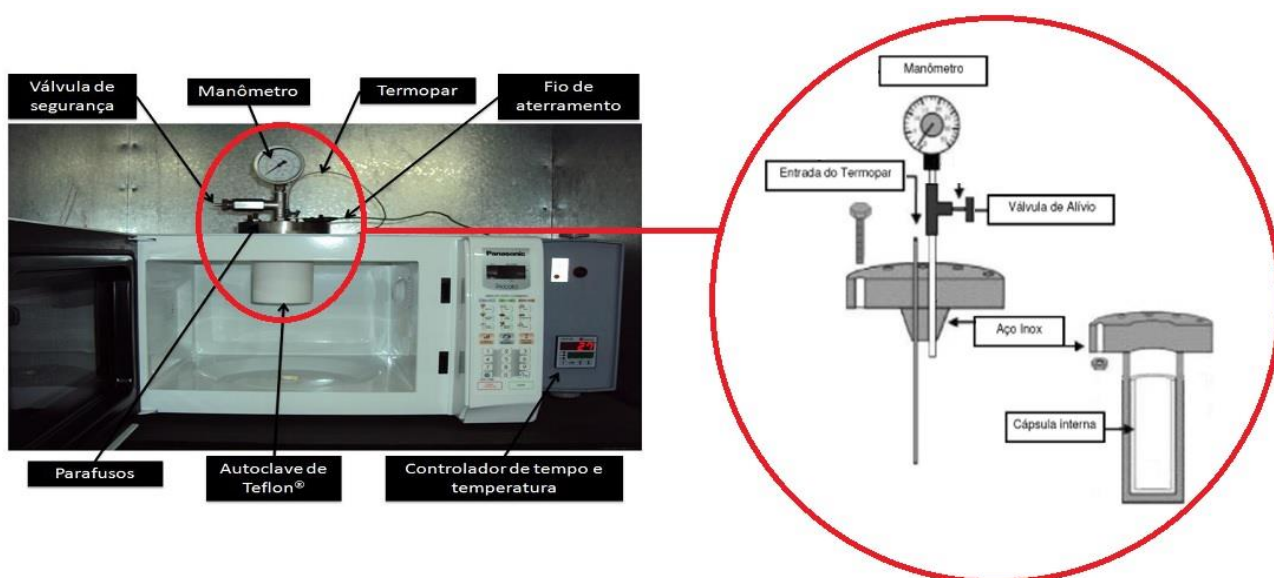
4.1.1 Ajuste do pH

Para o ajuste do pH foi usado agitador e pHmetro de bancada TECNOPON do Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento do DMT na UNESP, Campus de Guaratinguetá. As soluções se encontravam inicialmente com o pH entre 1-2 e foram ajustadas com a adição da solução básica de hidróxido de potássio (KOH 2M) até apresentarem $pH = 10$. A solução básica de hidróxido de potássio que atua também como agente mineralizador na solução mostrou bons resultados para homogeneização e dispersão das nanoestruturas em outros trabalhos realizados por colaboradores do mesmo grupo de pesquisas em filmes espessos de óxido de cério (DEUS et al., 2013; ROCHA et al., 2018; ORTEGA et al., 2019) e por esse motivo, a solução básica foi escolhida para esse trabalho.

4.1.2 Síntese Hidrotermal Assistida por Micro-ondas (HAM)

Depois de ajustado o pH da solução a mesma foi despejada em um copo da autoclave vedada de Teflon® inerte às radiações emitidas pelo forno de micro-ondas (BEHREND et al., 2017) onde foi dado início ao processo de síntese do pó. O equipamento usado para síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (HAM) é um micro-ondas adaptado Panasonic NN-ST357WRP, 2.45 GHz, 800 W do DMT na UNESP, Campus de Guaratinguetá e está exemplificado na Figura 8.

Figura 8: Micro-ondas adaptado e reator de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas.



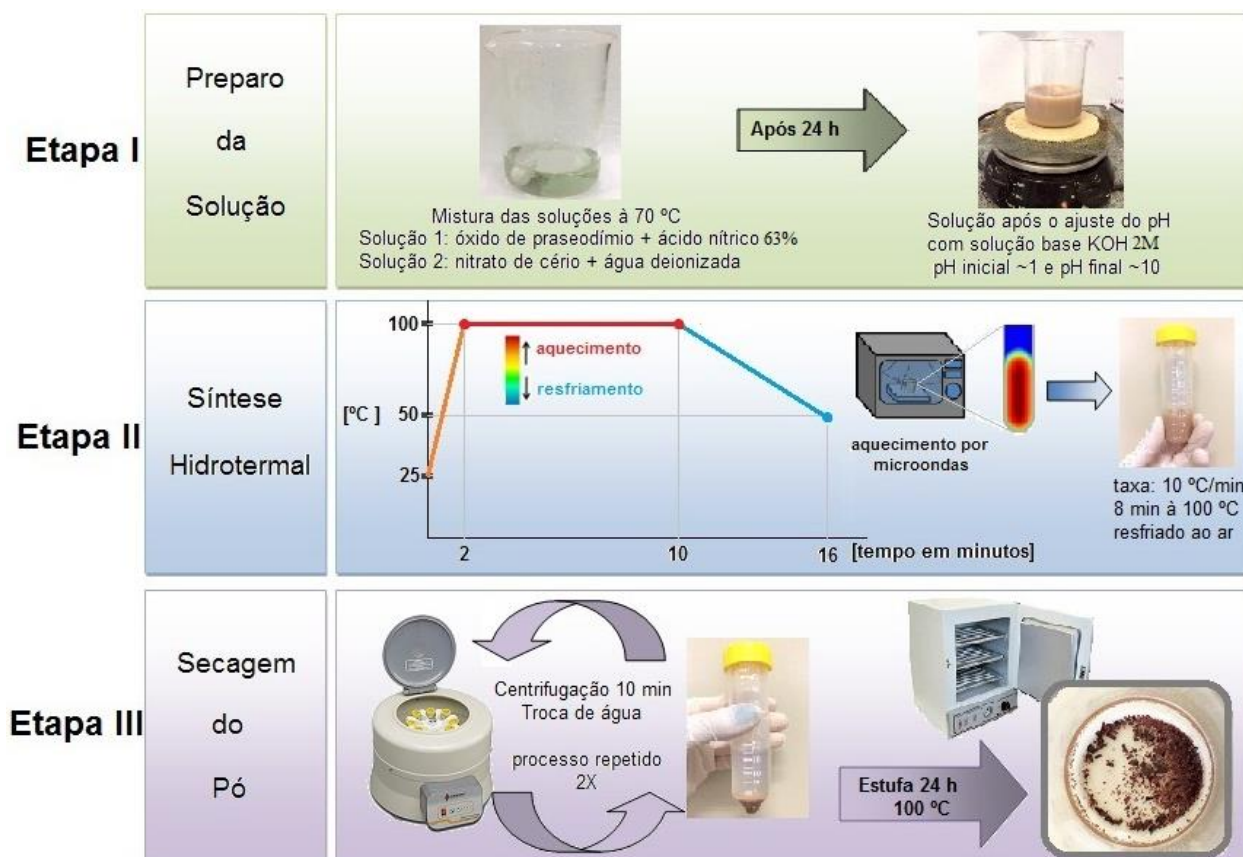
Fonte Adaptado de Rocha (2017); Mourão et al. (2009).

A síntese hidrotermal em micro-ondas foi feita à temperatura de 100 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, com um tempo de síntese de 8 min, e deixado para resfriar até temperatura ambiente.

A solução à temperatura de aproximadamente 24 °C foi separada em 4 alíquotas de aproximadamente 15 ml para centrifugação com rotação de 1000 rpm durante 10 min. Com a precipitação do material particulado no fundo do tubo de Falcon, a solução nadante foi descartada e acrescentada água ionizada para lavagem do pó. Esse procedimento foi realizado mais duas vezes consecutivas. No final do ciclo, o precipitado foi levado para secar em estufa à temperatura de 100 °C por 24 h para obtenção do pó de óxido de cério dopado com praseodímio.

O pó ainda passou por moagem em almofariz de alumina para uniformizar e homogeneizar a granulometria do material. De forma esquemática, a Figura 9 exemplifica todas as etapas para obtenção do pó.

Figura 9: As fases para obtenção do pó separadas em 3 etapas: Preparo da Solução, Síntese Hidrotermal e Secagem do Pó.



Fonte do autor (2018).

4.2 PREPARAÇÃO DO FILME

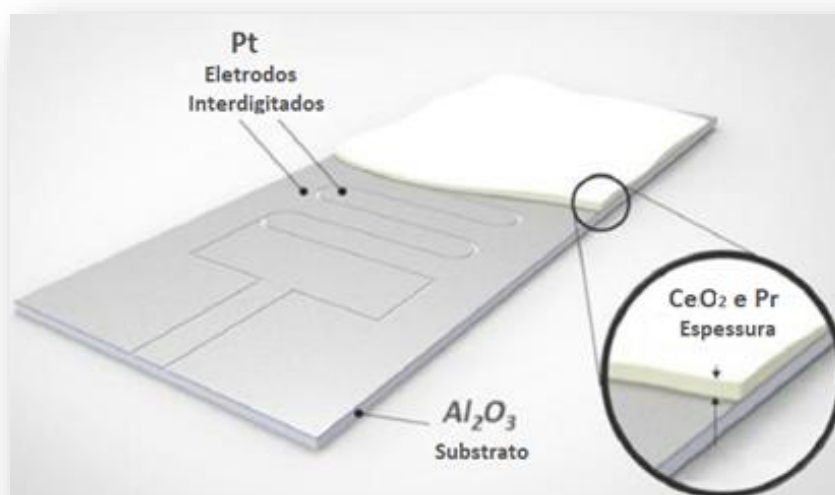
Durante a preparação todos os filmes foram considerados “filmes espessos” por serem depositados na forma de uma pasta de óxido metálico, e depois de finalizados, apresentarem espessura acima de 1 μm (PAZINI, 2011). Todas as etapas de preparação do filme foram feitas na UNMDP na Argentina.

Os substratos de alumina Al_2O_3 possuem eletrodos interdigitados de platina e são substratos com densidade experimental de 96%, produzidos a partir da deposição de uma camada de adesão de 25 nm de titânio, seguido da deposição do filme de platina de 200 nm como mostra a Figura 10. Para a definição dos eletrodos interdigitados, os substratos foram

submetidos à caixa de micromanipulação a laser, construído no Centro de Tecnologia da Informação, CTI em Campinas.

Dando início a preparação dos filmes, os substratos de alumina passaram pelos procedimentos de limpeza em banho de ultrassom para eliminar resíduos de impurezas da superfície. O banho de ultrassom foi dividido em três etapas de 20 minutos: a primeira, imerso em água deionizada e sabão neutro líquido; a segunda, em água deionizada e a terceira, em acetona.

Figura 10: Substrato de alumina 96% de densidade com eletrodos de platina interdigitados usados para deposição dos filmes de CeO_2 dopado com óxido de praseodímio.



Fonte: Adaptado de Ortega, *et al.* (2019).

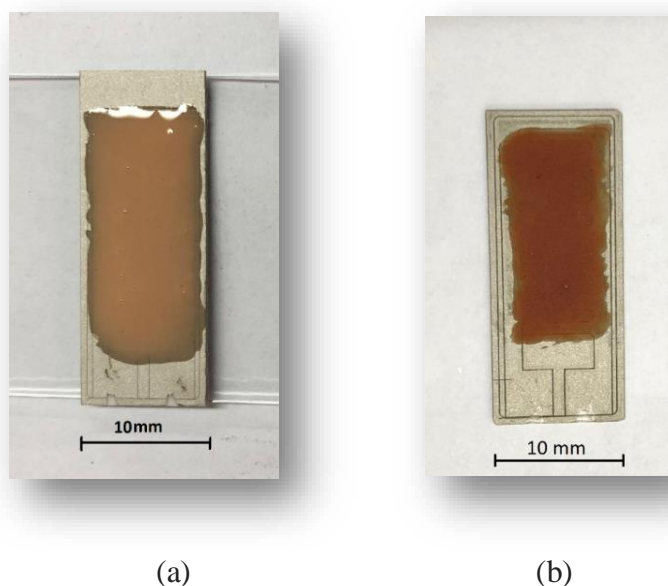
Com os substratos limpos, deu-se início a preparação dos filmes. Pesou-se então 0,125 g do pó e misturando em uma gota de glicerol (agente aglutinante) num almofariz de alumina. Da mistura foi obtido uma pasta que foi depositada manualmente sobre o substrato pelo método *Screen Printing*, e a partir daí, levado para estufa para secagem, onde permaneceu por 10 h à 100 °C. O filme foi submetido à segunda etapa de secagem para evaporação do agente ligante glicerol em forno Mufla à temperatura de 280 °C por duas horas em atmosfera de ar seco à uma taxa de aquecimento 1 °C/min. (ROCHA *et al.*, 2018).

Esse procedimento foi aplicado para obtenção dos filmes de óxido de cério dopado com praseodímio nas concentrações de 4%, 8% e 12% em peso molecular. A Figura 11 mostra o filme recém depositado e seco, pronto para iniciar os ensaios. Com a obtenção dos filmes tratados termicamente, foi feita a análise Raman para avaliar a cristalinidade dos filmes e

certificar de que houve a evaporação completa do agente aglutinante. Somente a partir daí, deu-se o início aos ensaios na câmara de gás.

É importante ressaltar que não há como garantir uma reprodutibilidade fiel na deposição dos filmes visto que esse processo é feito de forma manual e está susceptível a imperfeições quando comparados entre si. Utilizando os recursos da microscopia eletrônica de varredura MEV verificou-se que tanto a espessura quanto a morfologia da superfície eram semelhantes para os três filmes e que essas características já garantiriam a possibilidade de comparação dos resultados, eliminando qualquer interferência que a imperfeição entre os filmes possa apresentar nessa pesquisa.

Figura 11: Película sobre o substrato (a) imediatamente após ser depositada; (b) após receber o tratamento térmico.



Fonte do autor (2018).

4.3 A CÂMARA DE CONTROLE DE ATMOSFERA

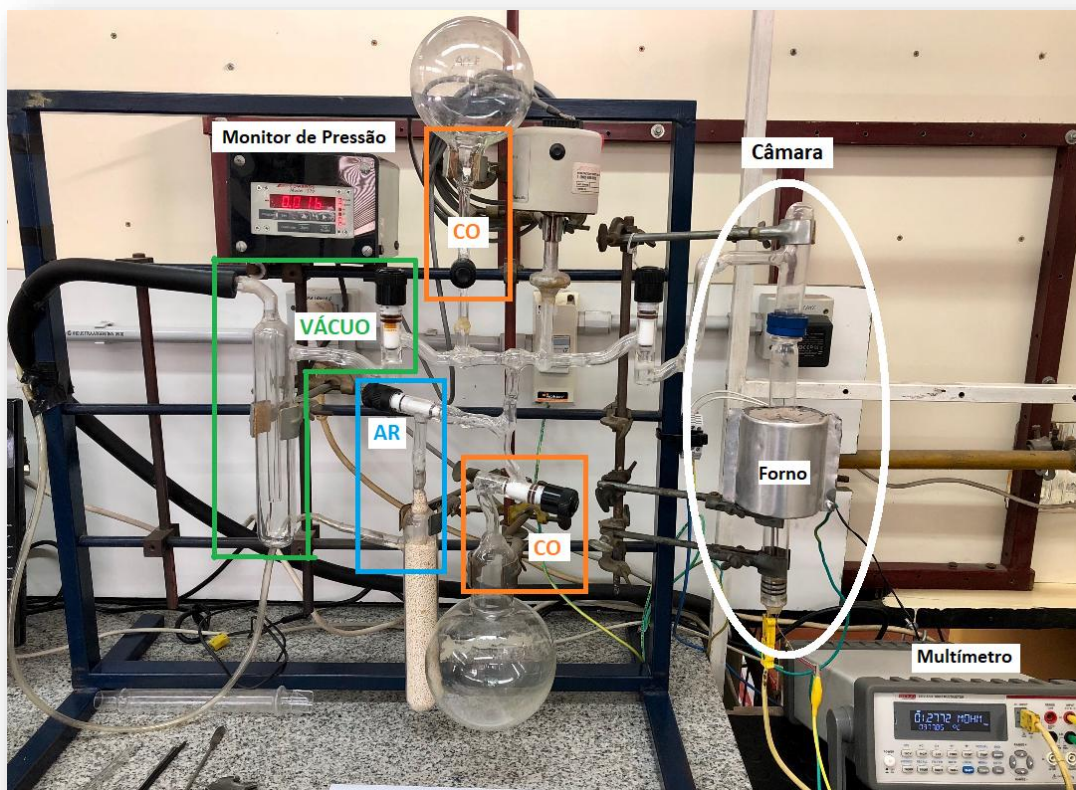
Os ensaios de medida de resistividade e medidas elétricas do filme em atmosfera de vácuo, ar e monóxido de carbono foram realizados no equipamento desenvolvido pelo grupo de pesquisadores da UNMDP – INTEMA e patenteadado na Argentina sob o número de registro AR2015P103953 e no Brasil BR1020160283833. O equipamento, como mostra a Figura 12 é composto:

1. Monitor de controle de pressão Edwards modelo 1570;

2. Multímetro Keithley modelo 2110 5 ½ dígitos (4-20 mA);
3. Fonte de Energia Xantrex XFR 300-4;
4. Válvula para entrada/controla de ar;
5. Válvula para entrada/controla da concentração de monóxido de carbono (CO);
6. Válvula conectada à bomba de vácuo;
7. Bomba de vácuo modelo AITCOOL modelo VP160 Simples Estágio;
8. Forno removível;
9. Câmara de quartzo;
10. Termostato;
11. Software de coleta de dados.

É importante frisar que não há possibilidade de se controlar o fluxo e concentração do gás monóxido de carbono durante o ensaio de variação da atmosfera com temperatura constante. Durante este ensaio em específico, adicionou-se pressão da ordem de 300 - 700 mmHg na presença do gás monóxido de carbono. A pressão atmosfera na presença do monóxido de carbono foi controlada em 100 mmHg apenas nos ensaios com variação de temperatura.

Figura 12: Equipamento de controle de atmosfera:



4.3.1 Ensaios na câmara de gás

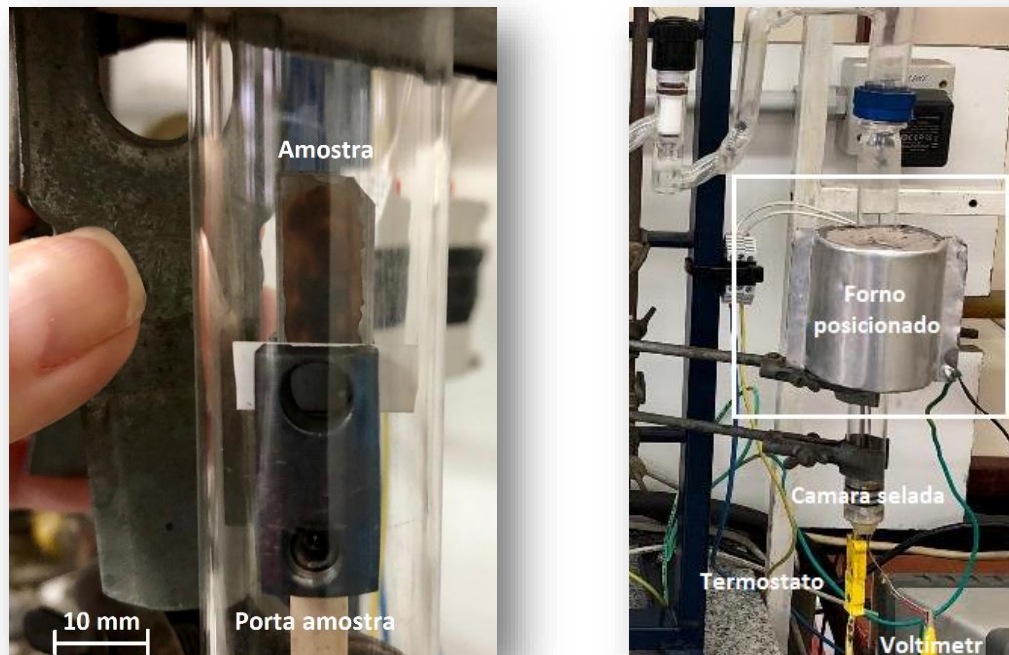
As amostras são instaladas no suporte (porta amostra) onde contém os conectores com saída para o multímetro e termostato, como mostra a Figura 13. Em seguida, com os polos já conectados, a amostra é inserida dentro da câmara de quartzo onde serão aferidas as resistências elétrica do filme em função da variação de temperatura e da pressão atmosférica dos gases aplicados dentro da câmara. Todos os valores foram coletados por um software que grava os resultados em arquivo txt.

Para o ensaio em atmosfera de vácuo, após adaptada a amostra e selada, a câmara é então submetida ao vácuo constante de 300 mmHg, ligando-se a bomba de vácuo e selando as demais válvulas. Com a pressão de vácuo ajustada, é feito o ensaio com a atmosfera constante a variando a temperatura. Nesse ensaio são feitos três ciclos de aquecimento e resfriamento com a temperatura variando de 100 °C até 380 °C.

Da mesma forma o procedimento foi realizado para atmosfera de ar livre, porém não houve um controle da pressão. A válvula de entrada de ar foi aberta e com isso a câmara foi encharcada com ar sob pressão atmosférica. Nesse ensaio são feitos três ciclos de aquecimento e resfriamento com a temperatura variando de 100 °C até 380 °C.

No ensaio sob atmosfera de monóxido de carbono, o balão contendo o gás foi aberto para encharcar a câmara após o ensaio em atmosfera aberta. Foi aplicada uma pressão de 300 mmHg. Nesse ensaio são feitos três ciclos de aquecimento e resfriamento com a temperatura variando de 100 °C até 380 °C.

Figura 13: O porta-amostras: (a) Porta amostras com a amostra instalada dentro da câmara de quartzo; (b) Equipamento pronto para o ensaio.



(a)

(b)

Fonte do autor (2018).

4.3.2 A temperatura de trabalho

A temperatura de trabalho é obtida a partir do processo de aquecimento com taxa constante de $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para cada amostra sob atmosfera de vácuo, ar e monóxido de carbono respectivamente. O processo de aquecimento vai até onde as medidas de resistividade ainda são obtidas, ou seja, até onde o material responde com a variação da resistividade em função do aumento da temperatura.

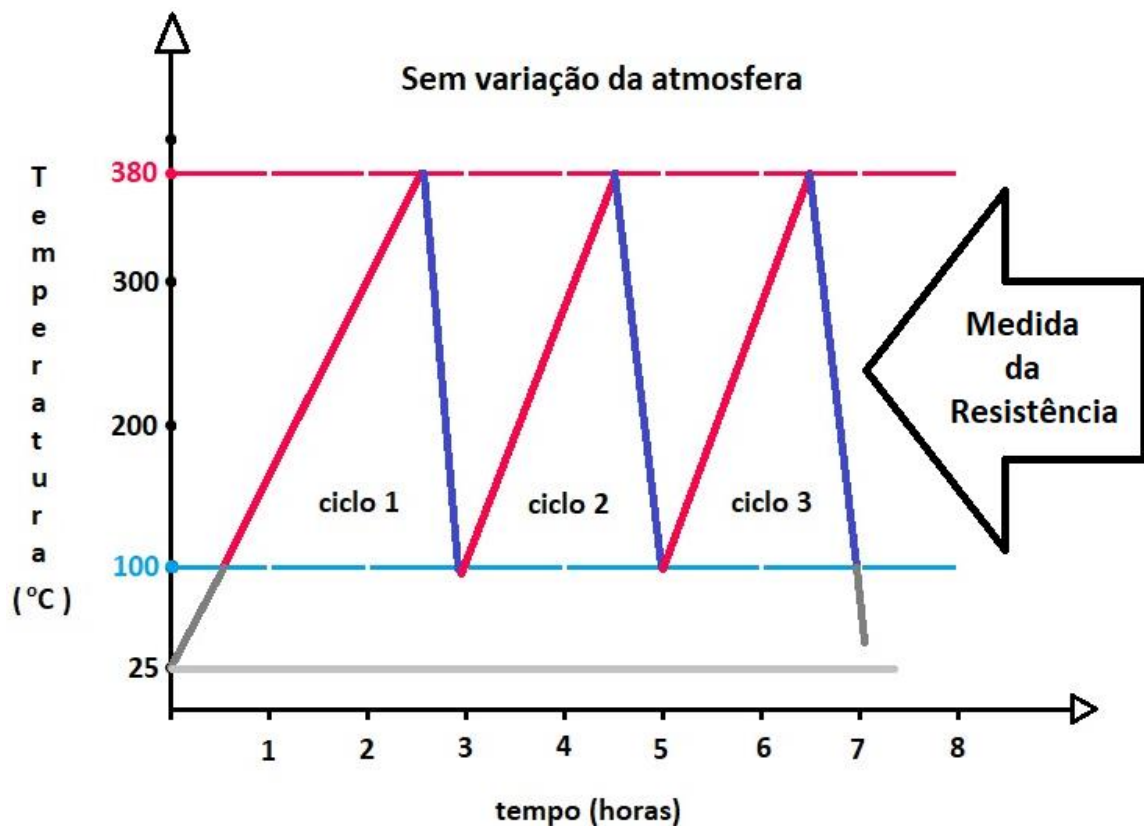
A partir das medidas obtidas nas três atmosferas citadas acima para cada amostra, são então plotados os gráficos de resistência relativa em função da variação da temperatura. A temperatura de trabalho é obtida onde o material apresenta o maior sinal de resposta. Obtida a temperatura de trabalho, são então iniciados os ensaios de caracterização elétrica.

4.3.3 Ensaio com variação da temperatura e atmosfera constante

Neste ensaio a medida da resistência do filme foi feita à atmosfera constante e variando apenas a temperatura do filme à uma taxa de aquecimento constante. Foram reproduzidos três ciclos para cada uma das atmosferas estudadas.

Os três primeiros ciclos são feitos em vácuo, seguido por três ciclos em atmosfera aberta (ar) e concluindo com mais três ciclos em atmosfera de monóxido de carbono. Cada ciclo inicia e termina em 100 °C. A partir de 100 °C a amostra é aquecida até os 380 °C, seguido do resfriamento até os 100 °C. Iniciando novamente o aquecimento, dava-se início a um novo ciclo, como mostra a Figura 14. Em cada ciclo a taxa de aquecimento foi controlada em 2 °C/min e o resfriamento foi feito dentro da câmara. Nos ciclos a vácuo, foi usada uma pressão de vácuo de 300 mmHg; atmosfera de 100 mmHg em volume do gás CO; Atmosfera aberta e em condições normais de temperatura e pressão para o ar.

Figura 14: Ciclos do ensaio em atmosfera constante com variação de temperatura.



Fonte do autor (2018).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

4.4.1 Difractometria de raios X (DRX)

Este método faz uso dos raios X que são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda conhecidos usados para determinar os espalhamentos dos planos cristalinos desconhecidos, ou seja, este caracteriza a presença de fases cristalinas e a intensidade das fases em cada material. Os feixes de raios X possuem alta energia e pequeno comprimento de onda. Quando o feixe de raios X atinge os átomos do material analisado, seus elétrons são acelerados e passam a reemitir radiação com a mesma energia (mesmo comprimento de onda), porém em todas as direções. Se os átomos estiverem num tipo de arranjo periódico, as ondas sofrerão interferência, ou seja, ocorre uma flexão apenas em certos ângulos de incidência e reflexão identificando então a presença de fases cristalinas.

Para que ocorra o fenômeno de difração de raios X e então a identificação de fases cristalinas, as dimensões das células unitárias devem ser de mesma ordem de comprimento de onda dos feixes de raios X. A flexão dos ângulos que geram o fenômeno de interferência nos feixes capturado pelos sensores ocorre devido ao espaçamento interplanar d , veja equação 12:

$$\eta \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (12)$$

A equação proveniente da Lei de Bragg (COWLEY et al., 1975), onde η identifica o padrão ou grau de interferência, λ é o comprimento de onda do feixe incidente, d é a distância interplanar e θ o ângulo de difração. Esta técnica permite que o feixe de raios X interaja com finas camadas do material que podem ser de alguns nanômetros ou poucos micrômetros. As análises de DRX utilizaram o equipamento Rigaku RINT 2000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) nanocromatizada por cristal de grafite, velocidade de varredura de $0,2 \text{ %/min}$ variando de 20° até 80° e foram feitas no IQ na UNESP do Campus de Araraquara.

4.4.2 Refinamento de Rietveld

A técnica de refinamento de Rietveld é um método de refinamento de estrutura usada para caracterização de materiais cristalinos na forma de pó. A técnica se baseia nos espectros de raios X que nada mais são que os picos de difração que se encontram nas posições angulares 2θ para determinar a estrutura do material. O refinamento de Rietveld utiliza o método estatístico

matemático de mínimos quadrados e faz uso dos valores da altura, largura e a posição dos picos de difração para determinar com alta precisão a estrutura e fases dos materiais.

Para a determinação da estrutura do óxido de cério pura e dopada com praseodímio, os dados de DRX foram coletados no intervalo de 2θ entre 10 até 120 graus, com incremento de $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ e tempo de contagem por ponto de 12 s. Foi utilizado tubo de cobre com radiações $K_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$ e $K_{\alpha 2} = 1.5444 \text{ \AA}$ (relação $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2} = 0,005$), fenda de divergência igual a 2 mm e de recepção igual a 0,6 mm, 40 kV e 30 mA. Os difratogramas foram analisados utilizando o método de Rietveld para a caracterização estrutural. O programa utilizado para refinamento da estrutura cristalina foi o TOPAS e os parâmetros utilizados foram: R_{exp} que é uma análise estatística dos dados com intenção de prever o valor final de refinamento, ou seja, do R_{wp} ; R_{wp} que é R ponderado.

A qualidade do refinamento será indicada pelos valores de R_{exp} e R_{wp} , ou seja, quanto mais próximo o valor de R_{exp} estiver do valor de R_{wp} melhor será o refinamento, pois indica que os valores experimentais se encaixam com maior precisão ou estão próximos dos valores do modelo teórico utilizado. O parâmetro S é a razão entre R_{wp} e R_{exp} e deve ser próxima do valor numérico 1 (um). São considerados refinamentos com bom grau de confiabilidade valores de até 1,8 para esse parâmetro. Para obtenção dos difratogramas de DRX foi utilizado o equipamento Bruker D8 ADVANCE com DAVINCI F em 2θ baixo ângulo, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,53 \text{ \AA}$), velocidade de varredura de $2,66^\circ/\text{min}$ variando de 10 até 120 graus, do DMT na UNESP do Campus de Guaratinguetá.

4.4.3 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman fornece o grau de ordem/desordem da rede cristalográfica por meio de uma luz monocromática proveniente de uma fonte de laser que incide na superfície de um material. Após a interação do feixe de laser com a superfície da amostra ocorre uma alteração da frequência do fóton e conseqüentemente o espalhamento inelástico desta luz. É válido dizer que apenas cerca de 0,001% da luz incidente produz espalhamento inelástico.

Os fótons do feixe de luz são então absorvidos e reemitidos com uma frequência monocromática diferente do original, gerando o efeito Raman. Essa interação é responsável por fornecer informações sobre transições vibracionais e rotacionais dos átomos da amostra. Esse método também é sensível às mudanças de média ordem na estrutura cristalina e é usado frequentemente no estudo de defeitos e/ou fases secundárias nos materiais.

As medidas de espectroscopia Raman das amostras em pó foram realizadas em temperatura ambiente por meio de um espectrômetro da marca Bruker, modelo RFS100 na UFSCAR – LIEC. Foi utilizado o feixe de laser de Nd-YAG com comprimento de onda de 1064 nm e potência de 100 mW. Já as medidas de espectroscopia Raman dos filmes foram realizadas sob mesma condição na Universidad Nacional de Mar del Plata, UNMDP por meio de um espectrômetro da marca Renishaw, modelo In-Via Reflex, comprimento de onda 514 nm potência de 50 mW; para comprimento de onda de 785 nm a potência usada foi 300 mW.

4.4.4 Medidas de Área de Superfície Específica (B.E.T.)

O método B.E.T. introduzido em 1938 na *Journal of the American Chemical Society* por *Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller* mede a superfície específica total (interna e externa) de um sólido por meio da determinação do volume de gás adsorvido fisicamente na superfície da amostra. Durante o procedimento experimental analítico, é utilizado o gás nitrogênio (N_2) por apresentar uma interação relativamente baixa com a grande maioria das superfícies sólidas. De forma simplificada, a amostra é submetida ao vácuo parcial para eliminação de qualquer material adsorvido sobre ela, e então, quantidades conhecidas do gás nitrogênio são gradualmente liberadas dentro da câmara com o monitoramento da variação da pressão devido ao processo de adsorção. Formadas as camadas de gás nitrogênio adsorvidas na superfície da amostra, é retirada a atmosfera de nitrogênio e a amostra passa a ser aquecida para liberar/eliminar o nitrogênio adsorvido. A quantificação é feita a partir de uma isoterma (volume do gás adsorvido vs pressão relativa).

O que torna interessante a utilização da técnica de medidas de área de superfície específica é que ela pode ser correlacionada às propriedades elétricas do material, o que torna possível estimar a sensibilidade e velocidade de resposta dos filmes espessos de óxido de cério dopados com praseodímio quando comparados com materiais de características semelhantes ou com materiais da mesma família. O prévio conhecimento da área de superfície específica de um sensor está relacionado com a concentração de sítios para adsorção de gases. (HIEN et al., 2017) explica que um material com uma maior área de superfície possui um maior número de sítios para adsorção de gases, e no caso de um material sensor, isso contribui para um aumento na agilidade da sensibilidade e resposta.

Para a análise da área superficial específica e da distribuição do tamanho de partículas pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.) foi utilizado o equipamento Micromeritics ASAP 2010 do Instituto de Química da UNESP – Campus de Araraquara. Foi utilizada para

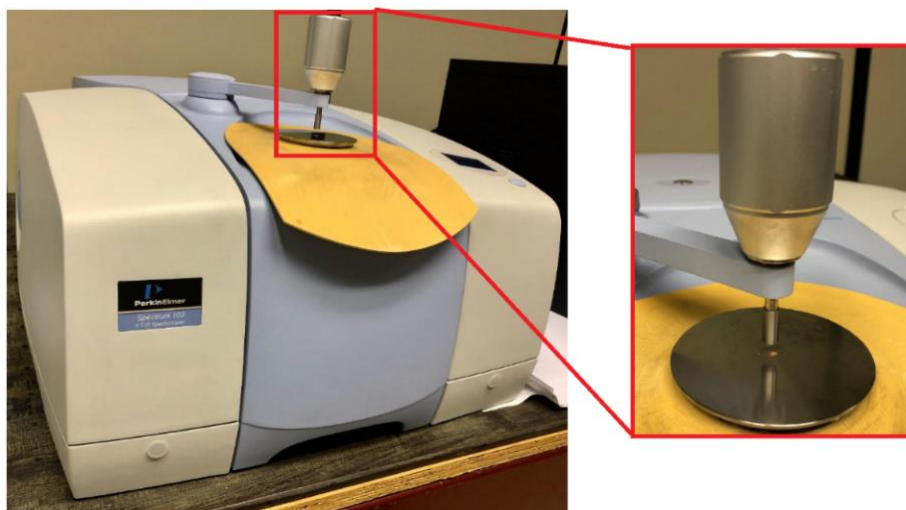
análise a quantidade mínima de 0,1 g por amostra em atmosfera de nitrogênio à temperatura de 77 K (que corresponde à temperatura de ebulição do nitrogênio, - 196 °C). Antes da análise B.E.T. todas as amostras foram submetidas à temperatura de 350 °C por 24 h em forno convencional modelo EDGCON – modelo 3P para completa eliminação de umidade entre outros contaminantes adsorvidos na superfície das mesmas, além de um processo de degaseificação para garantir a precisão da análise.

4.4.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier é usada para identificar cada uma das unidades estruturais presentes no material. As medidas se baseiam a partir da absorção de radiação eletromagnética que resulta dos movimentos vibracionais dos átomos que constituem as moléculas do material. Para materiais no estado sólido, existe um grande número de bandas, sendo que cada uma corresponde a um tipo de vibração específica de um composto.

Neste trabalho a espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada empregando um espectrômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum 100 do DFQ da UNESP no Campus de Guaratinguetá, como mostra a Figura 15. A análise foi realizada em temperatura ambiente, com o material na forma de pó e usando o modo de refletância difusa.

Figura 15: Espectrômetro de Infravermelho (IR) modelo Equinox 55.



Fonte do autor (2019).

4.4.6 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A técnica de espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível foi usada para a quantificação do *band-gap* das amostras de óxido de cério puro e do óxido de cério dopado com praseodímio em diferentes concentrações. O *band gap* é a diferença de energia entre o nível mais energético da banda de valência e o nível menos energético da banda de condução, onde os elétrons podem transitar após sofrerem variações de energia. Este conceito está relacionado à condutividade elétrica dos materiais e a partir do espectro de refletância difusa das amostras, obtém-se a função de KUBELKA-MUNK, convertendo o eixo vertical (y) para $F(R_{\infty})$. A energia do *band gap* (E_g) para as nanoestruturas de céria é então determinada plotando o quadrado da função modificada em função da energia do fóton ($h\nu$), em elétron-volts (eV), conhecido por gráfico de TAUC.

Para a análise foi utilizado um espectrômetro modelo Cary 5G do Instituto de Química da UNESP no Campus de Araraquara, programado em modo de refletância difusa, para λ dentro da faixa de 200 nm a 800 nm para obter os espectros. A calibração do equipamento foi ajustada com o uso das esferas integradoras desenvolvidas pela empresa Labsphere. O padrão branco (SRS-99-010) tem aproximadamente 99 % de refletância, enquanto o preto (SRS-02-010) apresenta apenas 0,2 %. Com a intenção de evitar qualquer suspeita quanto ao comportamento das curvas de UV-Vis, cada amostra passou por três medições.

4.4.7 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

A espectroscopia de fotoluminescência é uma técnica utilizada para se obter informações dos níveis energéticos de um sistema atômico por meio da emissão de luz resultante da excitação da amostra pela absorção de fótons. A fotoluminescência ocorre quando o sistema atômico absorve energia de um feixe incidente, transitando do estado fundamental para outro de maior energia, posteriormente fazendo uma transmissão para um estado de maior energia e, decorrente desse processo, ocorre a liberação na forma de luz dessa energia absorvida.

A análise dessa luz emitida contém informações sobre os níveis de energia envolvidos nessa transição, os quais por sua vez, são característicos de cada elemento, tornando seu espectro de emissão uma identidade única. Do ponto de vista energético, o que acontece na fluorescência é que o elétron é excitado pela radiação incidente para um nível de maior energia. O elétron então pode decair para um outro nível que não seja o inicial, emitindo luz. Quando uma amostra é irradiada e ocorre a absorção, ela pode ser reemitida em todas as direções e em

comprimentos de onda maiores que a radiação incidente. O ensaio para obtenção dos espectros de fotoluminescência do pó de cério puro e dos pós dopados com diferentes concentrações de praseodímio foram realizados à temperatura ambiente com feixe de laser de 405 nm no LIEC na UFSCar.

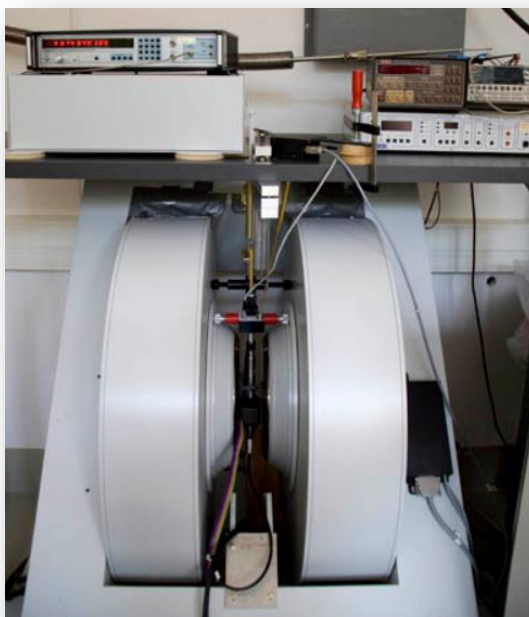
4.4.8 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica ou do inglês *Electron Paramagnetic Resonance (EPR)* é uma técnica que detecta as espécies químicas com elétrons desemparelhados, ou em outras palavras, espécies paramagnéticas. A medição é feita por meio da absorção e conversão da radiação eletromagnética em sua primeira derivada, apresentando-a no eixo Y em função do campo magnético no eixo X, que pode ser representado pela unidade de medida Gauss (G) ou Tesla (T).

Como característica, os elétrons desemparelhados apresentam dois estados energéticos degenerados disponíveis dada a variação de seu momento magnético de spin. A medida que o campo magnético externo aplicado sobre o material é elevado, ocorre um deslocamento desse estado degenerado disponível, absorvendo a energia da radiação quando esta ocorre em mesma frequência de magnitude. Logo o fenômeno da ressonância é caracterizado pela varredura da energia absorvida da radiação incidente em função do campo aplicado.

Toda a caracterização EPR foi realizada na Universität Duisburg-Essen – Alemanha e as medições do equipamento são automáticas com dependentes angulares no plano e fora do plano. O equipamento ainda possui campo magnético de até 2.6T (campos deslizantes e campos estáticos), cavidades de micro-ondas com fatores de qualidade de até 8000 cavidades ajustáveis em frequência (8-14GHz), pontes e cavidades de micro-ondas para bandas L, S, X, K e Q. A modulação pode ser ajustada em campo de até 100kHz, possui criostato de hélio a baixa temperatura (5K a RT) para banda X, K e Q e para alta temperatura, unidade de T = 80-800K. Para a obter os espectros de EPR em temperatura baixa, foram usados para 4% Pr, 8% Pr e 12% Pr respectivamente as massas de 32,37 mg, 29,02 mg e 26,91 mg. Ainda foram feitas curvas de histerese medidas sob temperatura de -192 °C e uma medida de magnetização por variação de temperatura. A Figura 16 mostra o equipamento utilizado para espectroscopia EPR.

Figura 16: Equipamento EPR utilizado pela Universität Duisburg-Essen na Alemanha.



Fonte: Universität Duisburg-Essen (2019).

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO FILME

4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O equipamento de microscopia eletrônica de varredura Zeiss Evo LS- 15 do Laboratório de Imagens do DMT na UNESP, Campus de Guaratinguetá foi utilizado para fazer análise química dos filmes de óxido de cério dopado com praseodímio por meio do ensaio de microanálise por energia dispersiva. Para análise dos picos dos elementos contidos na superfície do filme foi utilizado o detector de microanálise por energia dispersiva de raios X Inca xact da Oxford Instruments, montado no microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO LS-15 e controlado pelo sistema Inca Energy 250, como mostra a Figura 17.

Para análise o equipamento trabalhou em modo de pressão estendida (EP), onde a pressão interna da câmara é ajustada entre 30 e 100 Pa. O gás utilizado na câmara foi o nitrogênio (N_2) com grau 5.0 (pureza de 99,999%). Foram amostrados sinais de elétrons retroespalhados (BSE) utilizando o detector Zeiss 4Q-BSD, semiconductor de quatro quadrantes e o de elétrons retroespalhados, usando o detector Zeiss VPSE-G3, específico para pressões até 400 Pa que coleta fótons gerados pela quebra de moléculas de N_2 por elétrons secundários que emergem da amostra.

Figura 17: Equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da UNESP campus de Guaratinguetá.



Fonte do autor (2015).

4.5.2 Caracterização elétrica com sonda de duas pontas

As análises foram realizadas em parceria com a Universidad Nacional de Mar Del Plata - UNMDP na Argentina. Foram feitas medidas de resistência em função da variação da temperatura, utilizando-se taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para atmosferas de vácuo e CO , com pressão constante de 100 mmHg durante todo o ciclo, que foi realizado em dispositivo para caracterização optoeletrônica de materiais. As medidas deram início com as amostras em estado estacionário, ou seja, sem que houvesse a variação do valor de resistência em função do tempo e com amplitude de corrente fornecida pela fonte de 1 mA, obtida por corrente direta. Tal como reportado em outro estudo as amostras se comportam como materiais ôhmicos devido ao regime de corrente aplicado, e por isso, foram descartadas a contribuição na capacitância total no sistema em função dos eletrodos.

Foram realizadas as medidas da resistência elétrica com a variação da temperatura entre 100°C e 380°C em vácuo, em ar livre e sob atmosfera de monóxido de carbono. A partir daí, foram retiradas informações sobre a resistência, resistividade do material e temperatura de trabalho.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RESULTADO DA SÍNTESE HIDROTHERMAL POR MICRO-ONDAS

Para a caracterização das nanopartículas sinterizadas via hidrotérmal assistida por micro-ondas foram utilizadas as técnicas de DRX juntamente com refinamento de Rietveld para verificação da cristalinidade e das fases presentes no material, tal como variação dos parâmetros de rede após a inclusão e aumento da concentração de Pr; A Espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier FT-IR foi usada para verificação de contaminantes e grau de pureza do pó obtido; A espectroscopia de espalhamento Raman mostrou eventos a curta distância dentro das estruturas como formação de vacâncias e movimentação dos átomos substitucionais; Com a fotoluminescência foi possível analisar emissões distintas associada a vacâncias de oxigênio localizadas próximas à banda de condução (defeitos rasos) com a adição do dopante; O FEG-SEM mostra a formação dos aglomerados influenciados pelas forças de Van der Waals, bem como a tendência de se agregar espontaneamente para diminuir a energia da superfície e com o auxílio da técnica de medida de área de superfície específica B.E.T. foi possível calcular o diâmetro de partícula; Além disso, um estudo inicial sobre a influência do praseodímio na resposta magnética da CeO_2 foi analisado e distintos comportamentos foram notados em função da temperatura de análise.

Após as análises descritas acima, foi dada continuidade para a próxima etapa deste estudo, que é a obtenção de filmes para caracterização elétrica em atmosfera de monóxido de carbono.

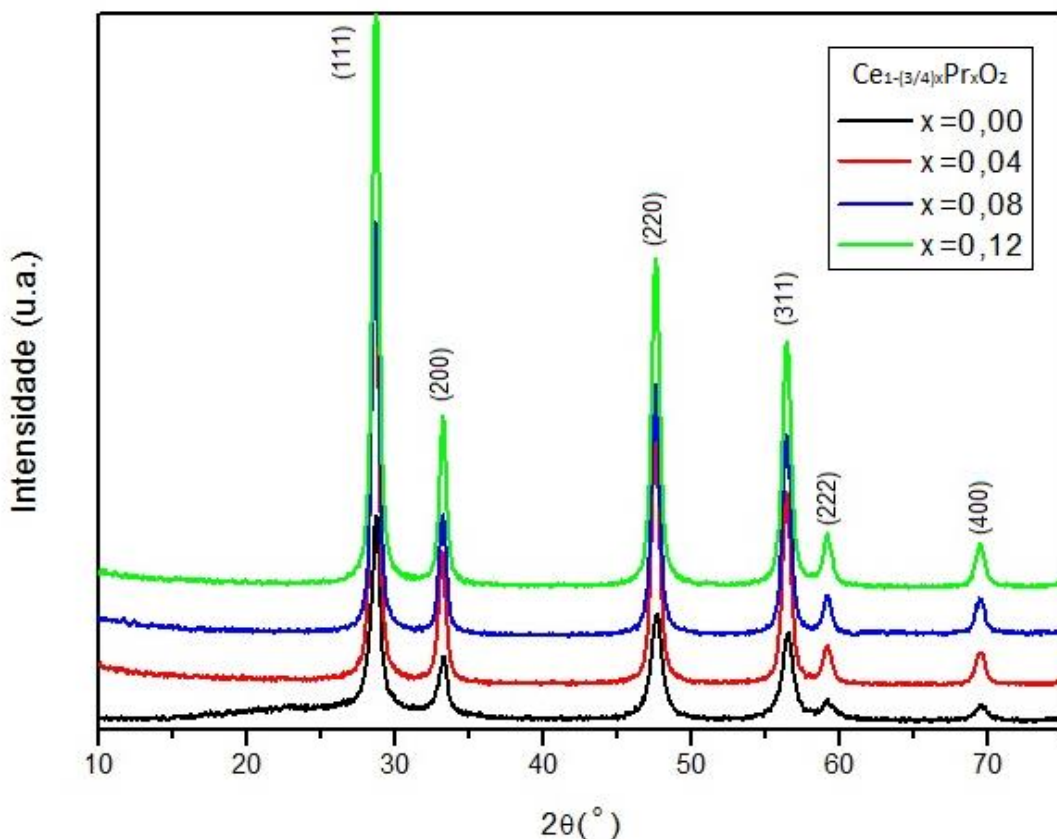
5.1.1 Difratomia de raios X (DRX)

Na Figura 18 é possível observar os difratogramas das nanopartículas de óxido de cério puro e dopado com diferentes concentrações de praseodímio obtidos pelo método hidrotérmal assistido por micro-ondas. Em todas as amostras dopadas foram observados os picos característicos da fase cúbica CeO_2 do tipo fluorita com grupo espacial $Fm\bar{3}m$ e parâmetro de rede de $5,411 \text{ \AA}$, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS (34-0394) de sistemas à base de óxido de cério e tal reportado (ROCHA et al., 2018; ORTEGA et al., 2019; OLIVEIRA et al., 2020). É importante ressaltar que não foi observada a presença de outras fases formadas pela reação química entre o agente mineralizador nitrato de potássio (KOH) e o ácido nítrico (HNO_3) usado para solubilizar o óxido de praseodímio Pr_2O_3 , indicando que o método hidrotérmal assistido por micro-ondas fornece a energia necessária para que as reações químicas de

transformação do produto em um óxido estável aconteçam dentro dos parâmetros estabelecidos (HIRANO et al., 2000).

Tal como foi reportado por (ROCHA et al., 2018) em sistema dopado com lantânio e por (ORTEGA et al., 2019) em sistema dopado com európio, quando comparado com o óxido de cério puro, as nanopartículas dopadas indicam uma preferência de organização para estrutura tipo fluorita-cúbica. Pode também ser considerado que não houve mudanças perceptíveis no ângulo de difração dos picos para os pós dopados com praseodímio, indicando uma possível substituição dos íons Pr^{3+} pelos íons de cério na estrutura do óxido de cério sem causar grandes distorções na rede cristalina, visto que essas substituições são dependentes da carga e do raio iônico do dopante, que neste caso, são valores muito próximos, $\text{Pr}^{3+} = 1,00 \text{ \AA}$ e $\text{Ce}^{4+} = 0,87 \text{ \AA}$. Um sutil alargamento das bases dos picos pode ser observado com o aumento gradual do dopante, indicando a presença de tensões e deformações causadas por defeitos na rede cristalina do material, como vacâncias de oxigênio geradas pela redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} e alteração do Ce^{3+} para Ce^{4+} (VELIOGLU et al., 2013).

Figura 18 – Difratoograma de raios-X das nanopartículas de óxido de cério puro e dopado com praseodímio com estequiometria $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ($x = 0,04$; $x = 0,08$ e $x = 0,12$).



Fonte do autor (2019).

5.1.2 Refinamento de Rietveld

Os valores e parâmetros de refinamento (R_{wp} , R_p , R_{bragg} e Goodness of fit - GoF) foram apresentados na Tabela 4 para as nanopartículas do óxido de cério puro e para as dopadas com praseodímio que foram obtidas a partir do método de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. Os parâmetros de refinamento apresentados também foram comparados com as cartas padrão ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) com os recursos disponíveis no *software* TOPAS (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe Germany).

A qualidade dos difratogramas foi verificada por meio dos parâmetros de R_p (*R-pattern*), o qual quantifica a diferença entre os dados observados e calculados em cada ponto; O parâmetro R_{wp} (*R-weighted pattern*) é o índice que melhor reflete o refinamento, pois este pondera os resíduos e dá maior importância aos dados de intensidade mais alta. O GoF (*godness-of-fit*) avalia a qualidade entre o ajuste calculado e o observado, onde um refinamento considerado perto do ideal, o parâmetro GoF estar próximos ou tender a 1; O R_{bragg} , descrito como função das intensidades integradas dos picos e que relacionada com a estrutura cristalina do óxido de cério (ORTEGA et al., 2019). Analisando a coluna com os valores de GoF, é possível afirmar que o refinamento apresenta uma coerência nos resultados obtidos e um alto grau de confiabilidade. O parâmetro de rede para a amostra pura é igual a 5,413 Å, o que é compatível com o valor teórico para óxido de cério encontrado na literatura (DEUS et al., 2013).

Os valores dos parâmetros de rede embora sejam muito próximos, ainda podem causar pequenas distorções na rede consequentes dessa diferença entre o raios iônicos dos cátions cério e praseodímio, como mostrado no resultado de DRX. Ainda é válido lembrar que a ausência dos picos referentes à fase Pr_2O_3 no difratogramas de DRX pode indicar uma substituição dos íons de cério por Pr^{3+} na rede, da mesma forma como foi reportado pela literatura (OLIVEIRA et al., 2020).

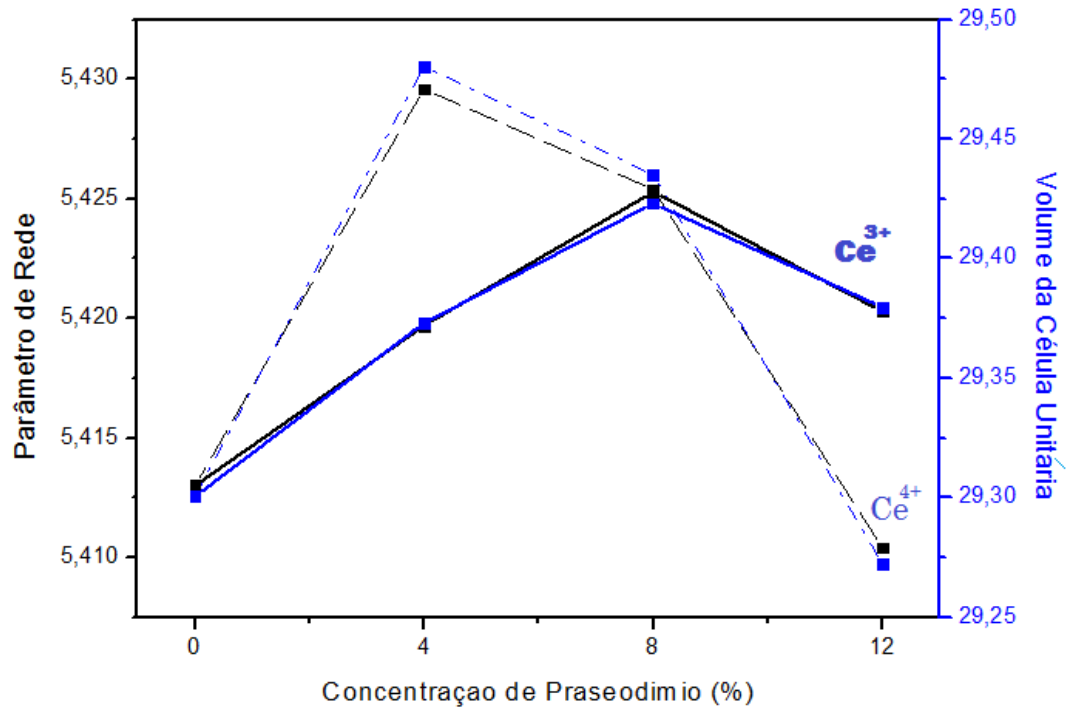
Dado o gráfico representado pela Figura 19 e a Figura no Anexo 1 que mostra o refinamento para as amostras dopadas, é possível observar que a dopagem com Pr^{3+} aumenta o parâmetro de rede e consequentemente o volume da célula unitária. As tensões na estrutura são maiores para a amostra de 8% quando comparada com 4% e seguida por 12%, devido à presença de defeitos como vacâncias de oxigênio, falhas de empilhamento e pareamento eletrônico.

Tabela 4: Dados do refinamento de Rietveld para as nanopartículas de óxido de cério puro e dopadas com praseodímio com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ ($x = 0,04$; $x = 0,08$ e $x = 0,12$).

X	Amostra	(a=b=c) Å	R _p	R _{wp}	GoF	R _{Bragg}
Puro	CeO ₂	5,4130	7,47	11,52	1,10	1,56
x = 0,04	Ce _{1-(3/4)x} Pr _x O ₂ - Ce ³⁺	5,4197	6,28	8,046	1,097	1,58
	Ce _{1-(3/4)x} Pr _x O ₂ - Ce ⁴⁺	5,4196	6,30	8,054	1,098	1,70
x = 0,08	Ce _{1-(3/4)x} Pr _x O ₂ - Ce ³⁺	5,4253	5,72	7,419	1,022	0,68
	Ce _{1-(3/4)x} Pr _x O ₂ - Ce ⁴⁺	5,4254	5,72	7,420	1,022	0,74
x = 0,12	Ce _{1-(3/4)x} Pr _x O ₂ - Ce ³⁺	5,4203	5,76	7,451	1,055	1,01
	Ce _{1-(3/4)x} Pr _x O ₂ - Ce ⁴⁺	5,4104	5,76	7,451	1,055	0,98

Fonte do autor (2019).

Figura 19: Gráfico do parâmetro de rede e volume da célula unitária em função da concentração de dopante.



Fonte do autor (2019).

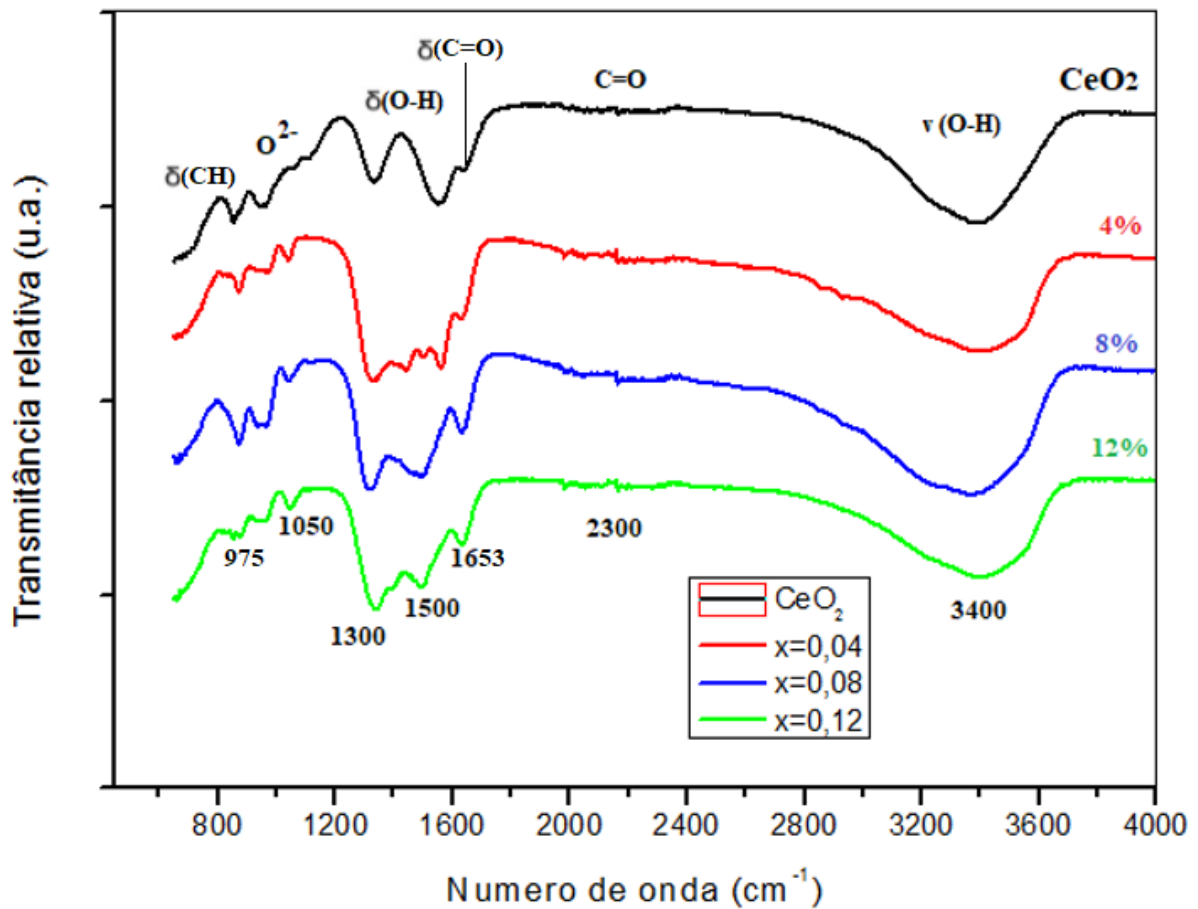
5.1.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A Figura 20 e a Tabela 5 representam respectivamente os espectros de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier e as atribuições para cada evento para as amostras na forma de nanopartículas de óxido de cério puro e dopadas com praseodímio em diferentes concentrações, obtidas através da síntese hidrotérmal assistida por micro-ondas. Ainda dentre as bandas mais intensas e que são detectadas em amostras contendo CeO_2 (independentemente do método de síntese utilizado) (WANG et al., 2017a; ARASU et al., 2017; DIACONEASA et al., 2015; MENG et al., 2016a), observa-se na região de 1500 cm^{-1} as bandas associadas ao modo de deflexão δ (O-H) e em 3400 cm^{-1} associadas ao estiramento ν (O-H) de agrupamentos hidroxila oriundos de moléculas de água provenientes do ambiente que são adsorvidas na superfície da amostra durante a preparação. Outra região de banda coincidente nos espectros, mas que aparece com baixa intensidade está a região de banda de 2300 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento das ligações (C = O) da adsorção de grupos carbonílicos ou carboxílicos também oriundos do ambiente durante preparação das amostras (JOHNSON et al., 2016).

Perto de 1050 cm^{-1} a curva nessa região de banda indica a presença de peróxidos (O_2^{2-}) e superóxidos (O^{2-}) originados de uma interação de moléculas de oxigênio do ambiente com a superfície da amostra (LI et al., 1990).

Contudo, não foi observada a presença de grupos nitratos, potássio, ou qualquer outro tipo de impurezas provenientes dos materiais precursores empregados no processo de síntese, como por exemplo (nitrato de cério hexahidratado $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de potássio (KOH), indicando que a reação de formação dos nanocristais de óxido de cério dopado com praseodímio pelo método da síntese hidrotérmal assistida por micro-ondas obteve por completo o processo de nucleação e crescimento das nanopartículas, como também mostram os resultados de DRX.

Figura 20: Espectro de IR-FT das nanopartículas de óxido de cério puro e dopadas com praseodímio, com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ ($x = 0$; $x = 0,04$; $x = 0,08$ e $x = 0,12$).



Fonte do autor (2019).

Tabela 5: Atribuições das bandas de absorção para as nanopartículas de óxido de cério puro dopadas com praseodímio, com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ ($x = 0,04$; $x = 0,08$ e $x = 0,12$).

Frequência Vibracional (cm^{-1})				
CeO ₂	x=0,04	x=0,08	x=0,12	Atribuição
969	981	973	973	$\delta(C-H)$
1052	1044	1044	1059	O ²⁻
-	1501	1494	1494	$\delta(O-H)$
1645	1639	1639	1632	$\delta(C=O)$
2245	2260	2260	2260	$\nu(C=O)$
3382	3405	3376	3405	$\nu(O-H)$

ν : estiramento da ligação e δ : deformação angular.

Fonte do autor (2019).

5.1.4 Espectroscopia de espalhamento Raman

Raman é uma técnica valiosa para obter informações sobre as estruturas das nanopartículas no que diz respeito a ordem-desordem de curto alcance para materiais semicondutores, analisando a coordenação dos *clusters* Ce e Pr como constituintes dos cristais de CeO₂ tal como mostrada na representação esquemática da Figura 22 referente à célula cristalina de Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO₂. A Figura 21 mostra os modos vibracionais no espectro Raman usando o feixe de elétrons de comprimento de onda $\lambda = 786 \text{ cm}^{-1}$ para os pós de óxido de cério puro e dopado com praseodímio obtido pelo método de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. O primeiro modo vibracional 465 cm^{-1} das amostras dopadas coincide com os espectros do óxido de cério puro CeO₂ que é atribuído à simetria cúbica tipo fluorita e aparece em maior intensidade para todas as amostras (JAMSHIDIJAM, et al., 2017). Este modo está relacionado à unidade [CeO₈] que pode ser vista como um estiramento simétrico na ligação entre o cério e os oito átomos de oxigênio ao seu redor (PENG et al., 2018) e (ARTINI et al., 2017). Uma comparação entre os espectros dopados com diferentes concentrações de praseodímio mostrou para os modos mais intensos, à 465 cm^{-1} referentes às vibrações Ce-O, que estes mudam para uma frequência mais baixa afetando o modo de segunda ordem localizado à 1050 cm^{-1} e atribuídos à expansão-contração da rede de óxido devido à introdução de cátions (HERNÁNDEZ et al., 2011). É importante ressaltar sobre o modo 1050 cm^{-1} , que apesar de não haver um aumento gradual dos picos com o aumento da concentração de dopante, estes ainda estão em evidência quando comparados com amostra de óxido de cério puro, além de que estes indicam a taxa de conversão de Ce⁴⁺ para Ce³⁺. (ORTEGA et al., 2019) reportou tal evento para o mesmo modo vibracional com a introdução európio na rede de óxido de cério, atribuindo estes eventos à presença de vacâncias de oxigênio extrínsecos gerados no retículo da matriz melhorando a taxa de difusão de oxigênio na estrutura.

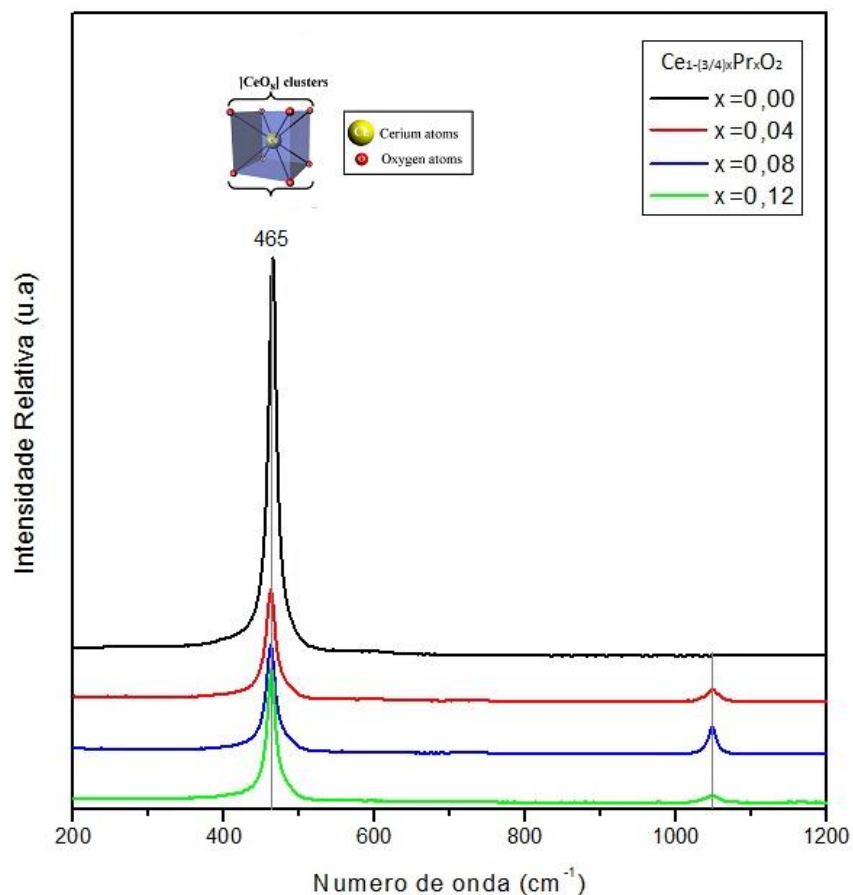
Como as interações de indução à curtas distâncias causam polarização nos aglomerados vizinhos, pode-se dizer que os aglomerados de óxido de cério acabam tendo uma densidade de carga eletrônica menor quando comparados com os aglomerados de praseodímio. Mesmo com uma maior densidade de carga eletrônica, os aglomerados de praseodímio são responsáveis por um relaxamento na rede, dada à geração de vacâncias de oxigênio, aumentando o caráter do semicondutor tipo n.

Levando em consideração que as análises Raman das nanopartículas foram feitas com o laser de comprimento de onda $\lambda = 786 \text{ nm}$, não foi possível observar de forma nítida a banda próxima a região de 572 cm^{-1} atribuída aos defeitos induzidos pelo dopante e que podem estar

associados a vacâncias de oxigênio na rede de CeO_2 . Esses mesmos modos aparecem muito evidentes como modos de segunda ordem nas análises Raman dos filmes, onde foi usado o laser de comprimento de onda $\lambda = 514 \text{ nm}$ para as análises, como mostra a Figura 29.

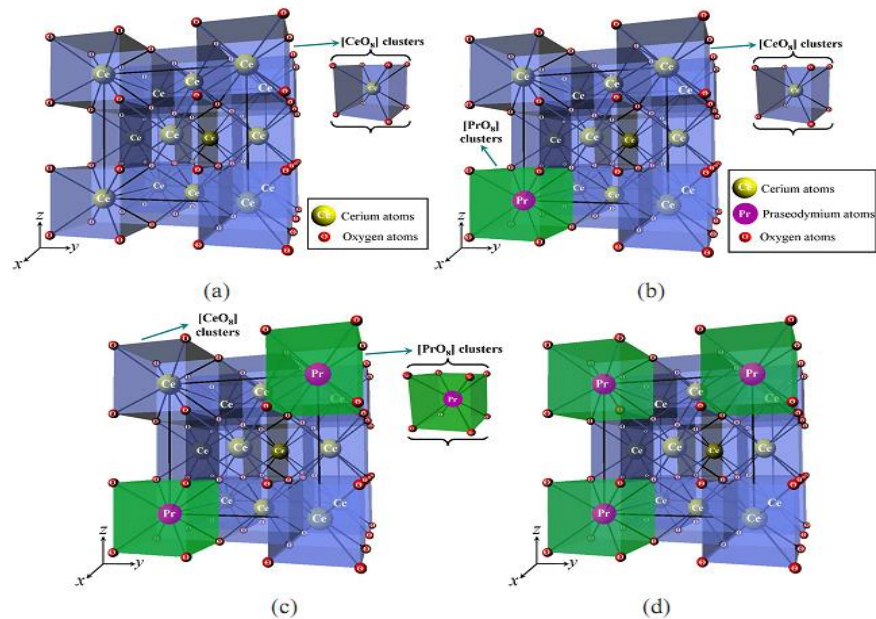
Na Figura 25, observamos o modelo periódico da supercélula $1 \times 1 \times 1$ do $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{Pr}_x\text{O}_2$, os átomos de oxigênio estão nos vértices da célula unitária e os átomos de cério e de praseodímio no centro, onde estes últimos encontram-se circundados de 8 e 6 átomos de oxigênio respectivamente, resultando numa configuração cúbica de face centrada (cfc) do tipo fluorita. A ordem estrutural a média distância pode ser discutida em termos do ângulo diedral na estrutura cristalina. Se existe a ordem estrutural a curta distância interatômica, pode-se dizer que estão presentes CeO_8 e PrO_8 . Do mesmo modo, se existe uma periodicidade, formada pela repetição de unidades assimétricas, é possível afirmar que existe ordem estrutural à longa distância interatômica, já confirmado pelo DRX. Neste caso pode-se dizer que estão presentes clusters $\text{CeO}_8 - \text{CeO}_8$ e $\text{CeO}_8 - \text{PrO}_8$, sendo que estes *clusters* se repetem periodicamente.

Figura 21: Espectroscopia Raman das nanopartículas de óxido de cério puro e dopadas com praseodímio com estequiometria $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ($x = 0,04$; $x = 0,08$ e $x = 0,12$).



Fonte do autor (2019).

Figura 22: Representação esquemática da célula cristalina (1x1x1) com o aumento de praseodímio (a-d) das nanopartículas de $Ce_{1-3/4x}Pr_xO_2$, ilustrando os *clusters* $[CeO_8]$ e $[PrO_8]$.



Fonte do autor (2019).

5.1.5 Fotoluminescência (PL)

As curvas de fotoluminescência das amostras de óxido de cério puro e dopadas com praseodímio sob a estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ para concentrações $x = 0,04$, $x = 0,08$, $x = 0,12$ sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas à temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 min foram analisadas através da Figura 23 junto com a Tabela 6 e indicam a intensidade de cada banda e emissão de luz para as respectivas amostras acompanham os ensaios de fotoluminescência. Como pode ser visto, todas as amostras apresentaram emissões diferentes correspondentes ao espectro visível. Sabe-se que as emissões intrínsecas de PL de óxido de cério originam-se do processo de transferência de carga nos clusters de octaedro de CeO_8 , que é a unidade básica desse composto. Essas emissões podem estar associadas a defeitos presentes no sistema, sendo principalmente estes, as vacâncias de oxigênio.

Ainda sobre esses defeitos presentes no sistema, notamos que para a amostra 4% eles estão distribuídos entre a banda de condução e a banda de valência, a maioria mais próxima da banda de condução, denominada também defeitos rasos e responsáveis pela emissão do vermelho-alaranjado, tal como a literatura (NAJAFI et al., 2015). Por outro lado, o aumento da emissão verde apresentada na amostra 8% está associado ao aumento do tamanho das partículas e às recombinações entre buracos de elétrons, conforme relatado (ZANGH et al. 2017). Esse

resultado está de acordo com o refinamento de Rietveld, que considera a flutuação de valência entre Ce^{3+} e Ce^{4+} , levando a formação de vacâncias de oxigênio e metal, buracos e elétrons, além da recombinação de tais espécies. O comportamento para a amostra 12% é semelhante ao da amostra 4%, principalmente para o tipo de defeito, sendo preferencialmente associado a vacâncias de oxigênio, geradas durante a redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} . Esse defeito está localizado próximo à banda de condução na emissão do vermelho, no entanto, essa recombinação de carga para a amostra 12% mostrou uma emissão verde bastante considerável. (PHOKAA et al., 2005) também relaciona a emissão do verde (muito intensa em todas as amostras) com a densidade de defeitos geradas pelas vacâncias de oxigênio nas amostras do óxido de cério puro e dopadas com praseodímio.

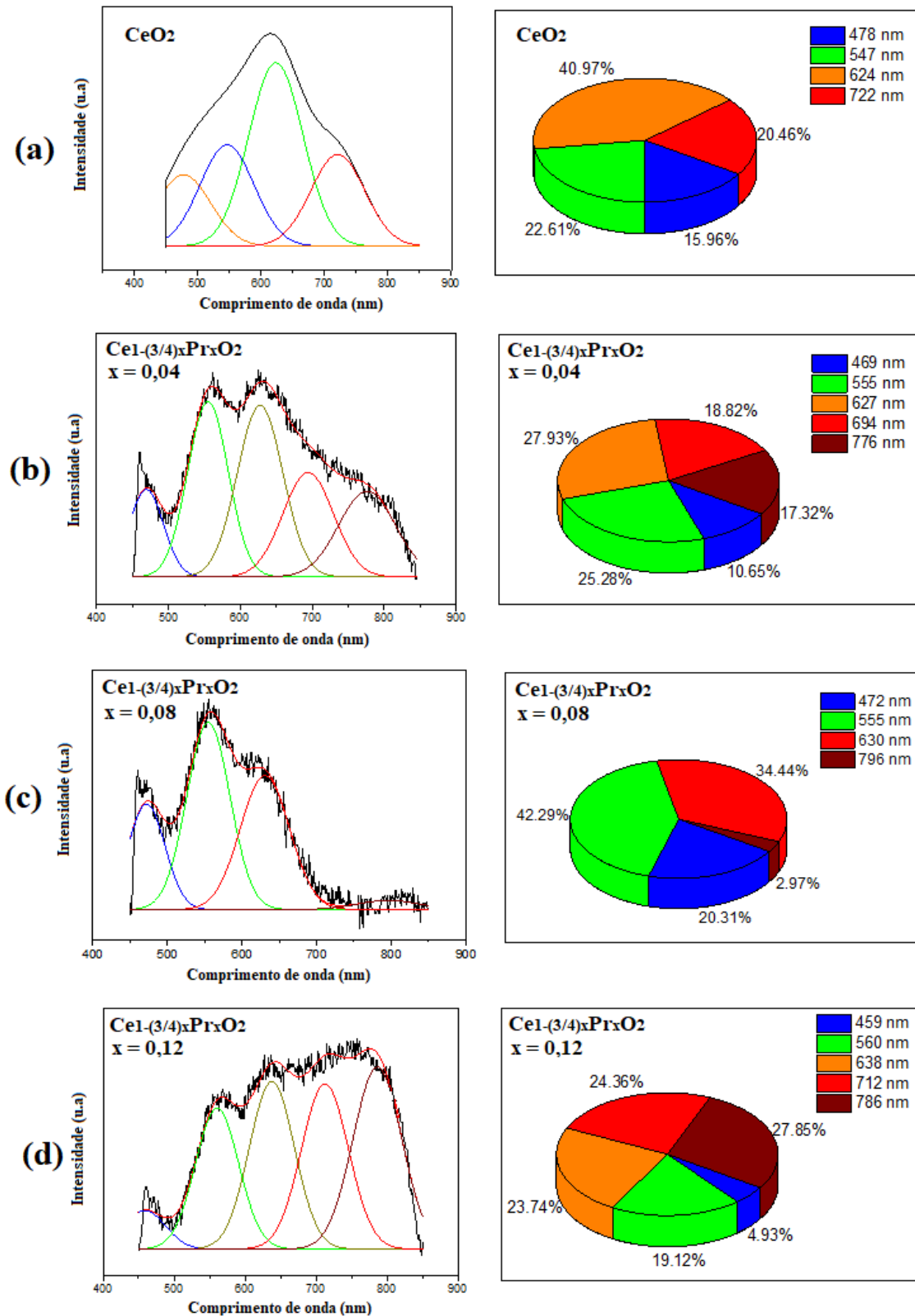
Contudo, para todas as amostras notamos que existe a emissão dos modos vermelho, azul e verde, característicos de defeitos intrínsecos presentes no material. Dadas as nanopartículas de óxido de cério dopadas com Pr^{3+} , temos uma maior evidencia da emissão vermelha para a amostra de 4%, a emissão verde para a amostra de 8% e emissão do laranja para 12% vindo da banda larga da fotoluminescência, típico de um processo multinível de estados adicionais na região proibida do *band gap*. A emissão marrom aparece para todas as amostras dopadas, entretanto tem uma maior evidencia na amostra de 12% e é consideravelmente menor para a amostra de 8%, e pode estar relacionada com elétrons localizados regiões com menores níveis de energia. No caso dos materiais dopados, a adição de defeitos provoca distúrbios estruturais e eletrônicos na rede e podem estar associados a vacância de oxigênio.

Tabela 6: Valores das posições dos picos e área em porcentagem para cada faixa do espectro de fotoluminescência das nanopartículas de óxido de cério puro e dopadas com praseodímio com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ ($x = 0,04$; $x = 0,08$ e $x = 0,12$).

	Azul		Verde		Laranja		Vermelho		Marrom	
	Pico	Área %	Pico	Área %	Pico	Área %	Pico	Área %	Pico	Área %
CeO_2	478	15,96	547	22,61	624	40,97	722	20,46	-	-
x=0,04	469	10,65	555	25,28	627	27,93	694	18,82	776	17,32
x=0,08	472	20,31	555	42,29	-	-	630	34,44	796	2,97
x=0,12	459	4,92	560	19,12	638	23,74	712	24,36	786	27,85

Fonte do autor (2019).

Figura 23: Deconvolução dos espectros de fotoluminescência das nanopartículas de óxido de cério: (a) puro e dopadas com praseodímio com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ para (b) $x = 0,04$; (c) $x = 0,08$ e (d) $x = 0,12$.



Fonte do autor (2019).

5.1.6 Medidas de Área de Superfície Específica (B.E.T.) e Microscopia (FEG-SEM)

Analisando a Tabela 7, verificamos que existe uma relação inversamente proporcional entre os valores do diâmetro dos poros e a área de superfície específica, indicando que quanto menor o diâmetro dos poros, maior a área de superfície. (HIEN et al., 2017) explica que quanto menor o diâmetro dos poros, maior vai ser o número de poros na superfície da amostra, o que leva conseqüentemente a uma maior área de superfície específica $S_{B.E.T.}$ para interagir com o gás alvo. No caso de materiais ou dispositivos com sensibilidade para gases, é interessante um maior valor da área de superfície específica $S_{B.E.T.}$.

Ainda sobre os valores da Tabela 7, temos um aumento expressivo nos valores da área de superfície específica $S_{B.E.T.}$ para os valores dopados quando comparados com os valores do óxido de cério puro. O valor $S_{B.E.T.}$ salta de 121,29 m^2/g (o óxido de cério puro) para 130,89 m^2/g quando o material é dopado com 4% de praseodímio em massa e esse valor ainda aumenta para 243,44 m^2/g com o aumento do dopante para 8%, seguido da queda para 183,64 m^2/g quando dopado com 12% de Pr, que pode indicar um limite no valor da área de superfície específica $S_{B.E.T.}$. Apesar dos valores da área de superfície específica $S_{B.E.T.}$ não aumentarem gradualmente com o aumento da concentração do dopante, estes ainda se mostram significativamente superiores quando comparados com o óxido de cério puro.

Tabela 7: Valores de área de superfície específica B.E.T. e diâmetro dos poros de adsorção.

Amostra	Diâmetro dos poros (Å)	$S_{B.E.T.}$ (m^2/g)
CeO ₂	61,5028	121,2908
CeO _{1-(3/4)x} Pr _x O ₂ para x = 0,04	60,5196	130,9802
CeO_{1-(3/4)x}Pr_xO₂ para x = 0,08	49,4544	243,4442
CeO _{1-(3/4)x} Pr _x O ₂ para x = 0,12	58,3154	183,6393

Fonte do autor (2020).

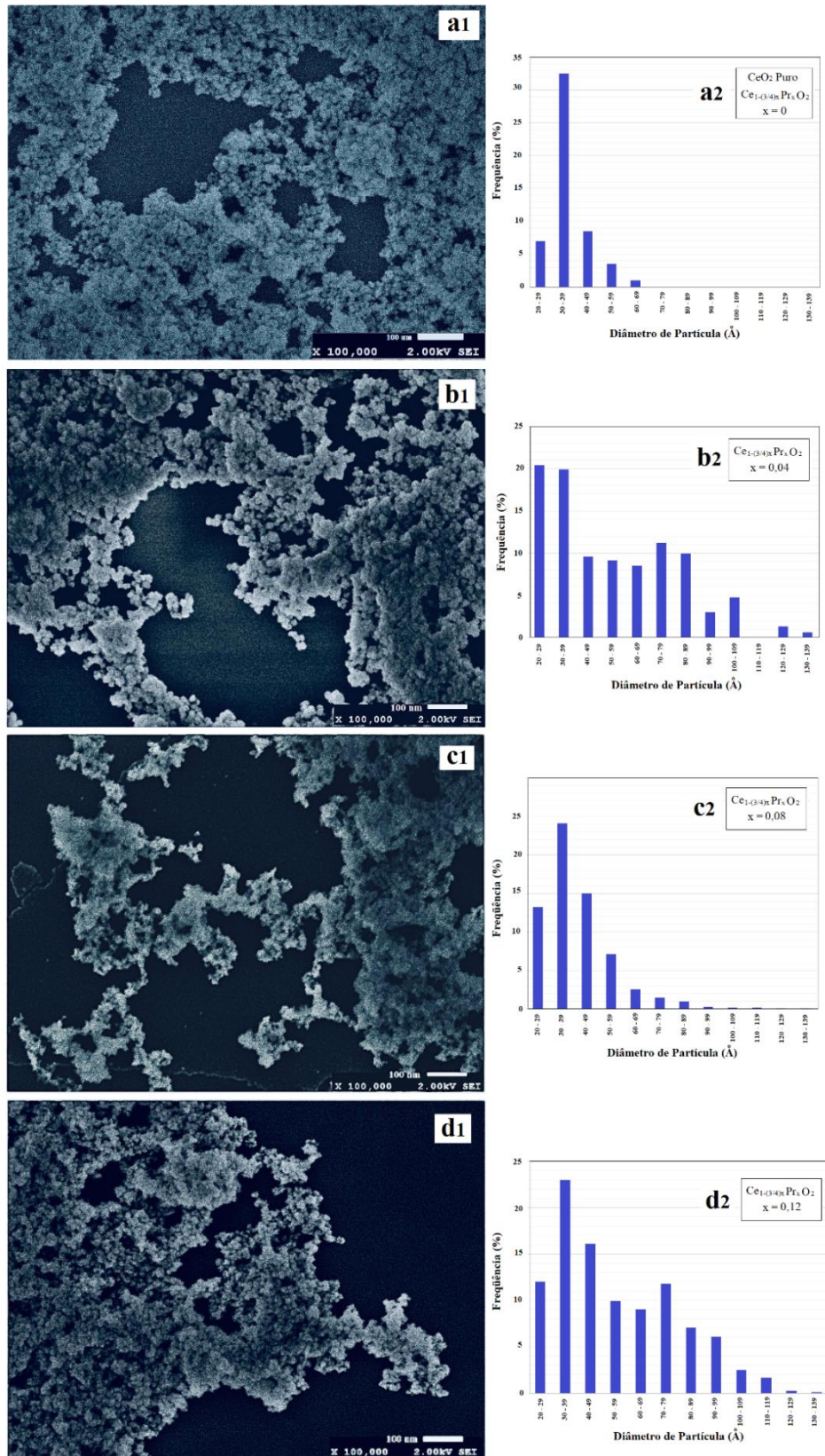
Um estudo sobre nanofios de óxido de cério puro e dopado com platina usou o método hidrotermal convencional e obteve valores de $S_{B.E.T.}$ variando entre o intervalo de 97 e 99 m^2/g (PENG et al., 2018). Isso indica que o método hidrotermal assistido por micro-ondas foi efetivo na síntese de óxido de cério dopado com praseodímio para obtenção de materiais cerâmicos com maior área de superfície específica.

Na Figura 24 são apresentados respectivamente as micrografias FEG-SEM e os histogramas da distribuição do tamanho de partícula para as amostras de óxido de cério puro e dopadas com praseodímio em diferentes concentrações. Observa-se em todas as amostras (a1, b1, c1, d1) a presença de aglomerados na faixa de 17-37 nm e que pode ser explicada pela influência que as Forças de Van der Waals causam nas nanopartículas devido ao uso do mineralizador KOH (DEUS et al., 2013), tal como devido ao fato de que partículas muito pequenas tendem a se agregar espontaneamente para diminuir a energia da superfície. Ainda sobre as micrografias, não foi possível observar diferenças significativas no tamanho e morfologia dos aglomerados de óxido de cério puro e das dopadas por meio da técnica FEG-SEM.

Analisando a distribuição de tamanho de partículas para o óxido de cério puro (a2) e para as amostras dopadas com praseodímio (b2-d2), verifica-se que as amostras dopadas com praseodímio apresentam uma maior distribuição com relação ao diâmetro de partícula, com valores variando entre 20 e 109 Å, enquanto que as amostras de óxido de cério puro apresenta diâmetros de partícula variando entre 20 e 69 Å. Para a amostra pura, observa-se maior frequência de partículas com diâmetro variando de 30 a 49 Å, enquanto que para amostra dopada com 4%, uma maior concentração de partículas com diâmetro variando entre 20 e 39 Å e para as amostras dopadas em 8% e 12%, se repete a frequência com partículas com diâmetro variando de 30 a 49 Å, entretanto, para as amostras dopadas, existe uma maior concentração de partículas com diâmetro variando na margem de 40 a 49 Å quando comparada com a amostra pura. Ainda sobre as amostras dopadas (SHANNON, 1976b) é previsto um aumento na concentração de partículas maiores, visto que o raio iônico do praseodímio no estado trivalente é maior que o raio iônico do cério no estado tetravalente.

Figura 24: FEG-SEM e distribuição do tamanho de partícula respectivamente das nanopartículas de óxido de cério puro e dopadas com praseodímio com estequiometria

$Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ para: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,04$; (c) $x = 0,08$ e (d) 0,12.



Fonte do autor (2020).

5.1.7 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-visível (UV-Vis)

A Figura 25 mostra as respectivas energias de *band gap* das amostras em forma de nanopartículas do óxido de cério puro e do óxido de cério dopado com praseodímio em diferentes concentrações e preparados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. Tais cristais exibiram um espectro óptico de refletância difusa controlado pelas transições eletrônicas diretas entre a banda de valência e a banda de condução. Os valores da energia de *band gap* (E_g) dos cristais de CeO_2 dopados com praseodímio foram calculados usando o método proposto por KUBELKA e MUNK, WOOD e TAUC e determinados pela extrapolação da porção linear da curva UV-vis.

O *band gap* é dado pela quantidade de energia que um elétron necessita para se deslocar do nível de maior energia da banda de valência para o nível de menor energia da banda de condução, e com isso, aumentar o caráter condutor do material. Quanto menor o *band gap*, menos energia será exigida pelo elétron para a transição e mais condutor será o material. O método de TAUC (TAUC et al., 1996) é usado para obter o valor do *band gap* de materiais semicondutores e a relação entre o *band gap* e os espectros da reflectância difusa é dada pela equação 13:

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (13)$$

Para a equação α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton, A é uma constante de proporcionalidade e E_g é o *band gap*. O valor de n depende da natureza das transições do material e neste caso, vamos considerar $n = 1/2$ para uma transição permitida direta e a partir daí, obtermos a equação 14:

$$(h\nu\alpha)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (14)$$

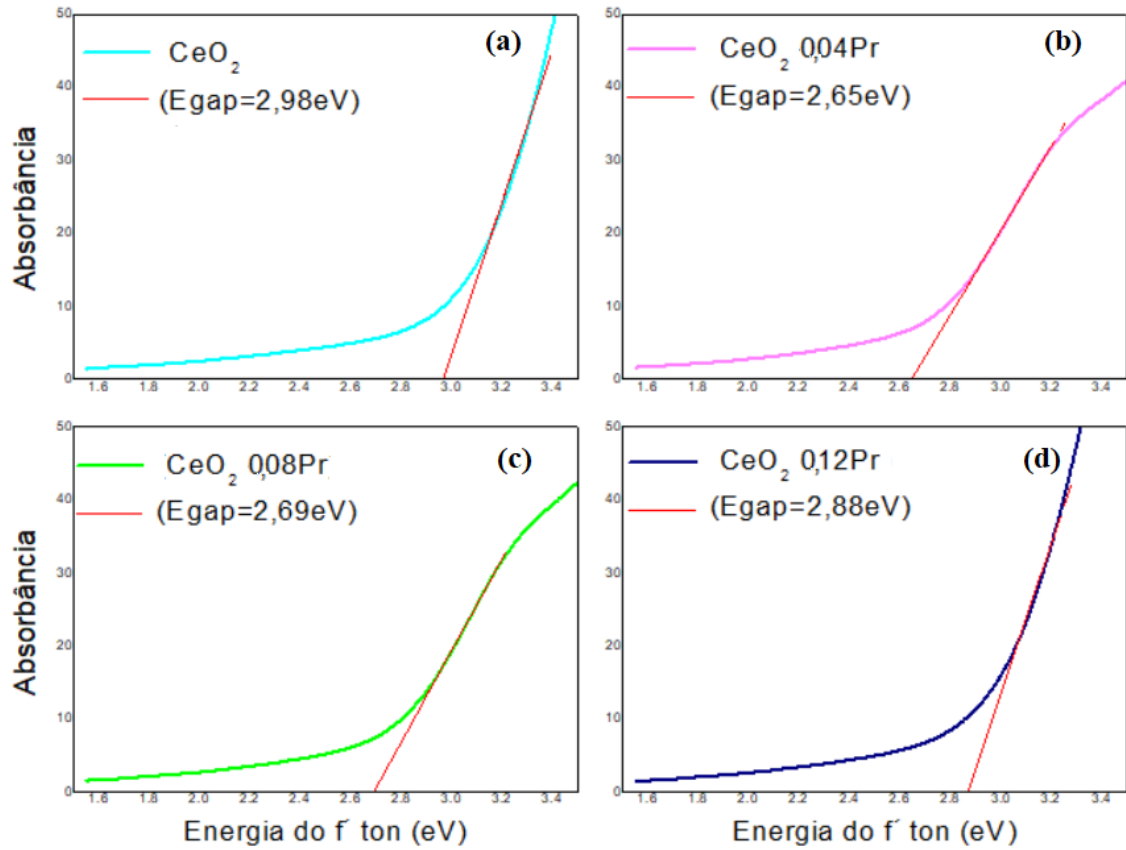
A partir da representação gráfica de $(h\nu\alpha)^2$ em função de $h\nu$ foi traçada uma linha tangente ao ponto de inflexão da curva até a intersecção com o eixo x , determinando o valor do *band gap*.

O óxido de cério puro possui um valor teórico para a energia de *band gap* (E_g) na faixa de 6 eV (WUILLOUD et al., 1984) que está associado às transições eletrônicas entre os estados do oxigênio 2p e 5d do cério (ORTEGA et al., 2019), sendo então, considerado um baixo condutor iônico devido aos defeitos predominantes de vacâncias de oxigênio (VO”).

De acordo com os valores reportados por (ORTEGA et al., 2019), (KUMAR et al., 2014) e (MENG et al., 2016), o E_g obtido experimentalmente para óxido de cério puro é mais baixo que o valor dado pela literatura, como mostrado na Figura 25 (a). O valor de E_g obtido de forma experimental para o óxido de cério puro neste trabalho é 2,98 eV, o que condiz com as expectativas, visto que a diferença entre o valor experimental e o teórico de E_g acontece devido as transições intermediárias entre os estados de oxigênio 2p e os estados vazios de cério 4f, sugerindo a presença de estados eletrônicos na região proibida. A redução do cério de Ce^{4+} para Ce^{3+} e conseqüentemente a formação de vacâncias de oxigênio cria um estado intermediário dentro do intervalo de bandas e promove a diminuição do *band gap* (ANSARI et al., 2014). Durante a redução, um elétron é localizado no estado de cério 4f, previamente vazio, facilitando a transição entre os estados de cério 4f e 5d (BRITO et al., 2010). Contudo, os valores de *band gap* na faixa de 6 eV corresponde à uma transição direta partindo da banda de valência para a banda de condução, enquanto que os valores experimentais observados, os quais variam de 2,65 eV – 2,98 eV correspondem às transições entre os níveis 2p do oxigênio e 4f do Ce (HAY et al., 2006). Ainda sobre os valores experimentais do *band gap*, a Tabela 8 tem como a maior energia de *band gap* (dentre as amostras dopadas) para a amostra de 12%, indicando que essa amostra possui maior desordem que as amostras dopadas com 4% e 8%, o que sugere que esses defeitos estão presentes nas amostras sintetizadas e são responsáveis por diferentes funcionalidades, como sensores ou atividades fotocatalíticas.

O diagrama representado na Figura 26 mostra no *band gap* o movimento E_f após ser dopado com praseodímio. No diagrama as bandas de energia são divididas em duas partes pela linha que marca a energia de Fermi (E_f). Abaixo da linha de Fermi é a região com maior densidade de elétrons, que corresponde aos estados 2p dos átomos de oxigênio e a região de cima está relacionada ao estado 5d dos átomos do cério, e são estes estados que definem a amplitude do *band gap*, que se trata do máximo valor da banda de valência até o mínimo da banda de condução. A amplitude foi verificada por meio da técnica de DFT – Teoria de Densidades Funcionais (AHUJA et al., 2016).

Figura 25: Análise de UV-Vis das nanopartículas de óxido de cério puro e dopadas com praseodímio com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ para: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,04$; (c) $x = 0,08$ e (d) $0,12$.



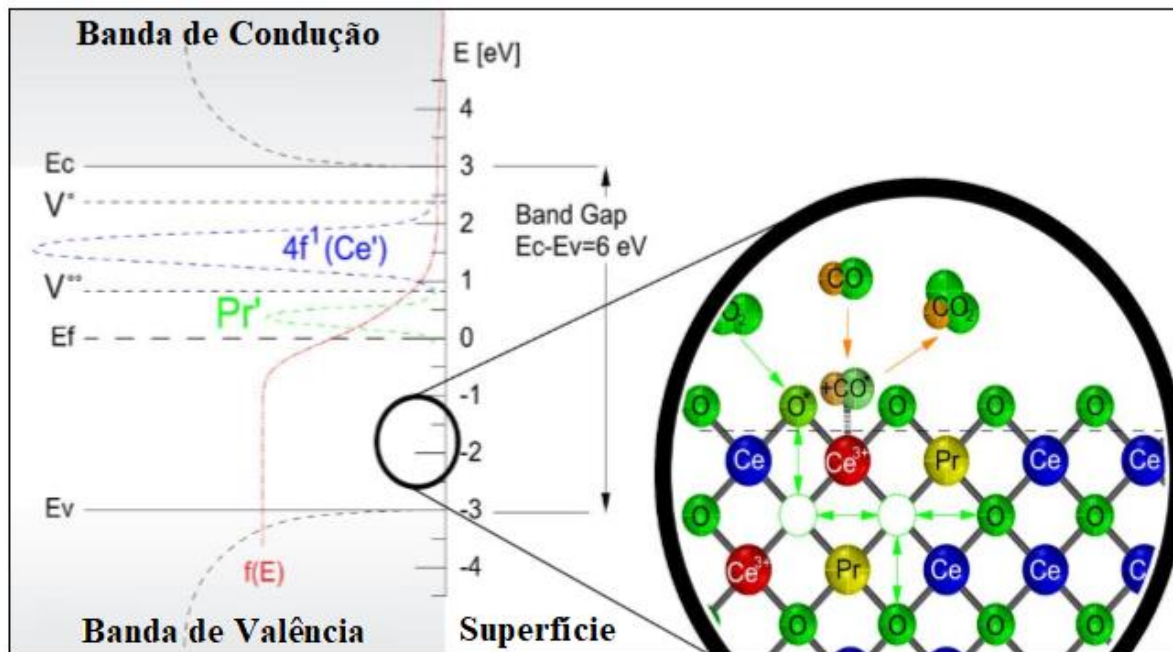
Fonte do autor (2018).

Tabela 8: Valores de E_g obtidos a partir do gráfico UV-Vis para a amostra de óxido de cério puro e dopado com praseodímio.

Amostra	Band gap (eV)
$Ce_{1-\left(\frac{3}{4}x\right)}Pr_xO_2$ ($x = 0,00$)	2,98
$Ce_{1-\left(\frac{3}{4}x\right)}Pr_xO_2$ ($x = 0,04$)	2,65
$Ce_{1-\left(\frac{3}{4}x\right)}Pr_xO_2$ ($x = 0,08$)	2,69
$Ce_{1-\left(\frac{3}{4}x\right)}Pr_xO_2$ ($x = 0,12$)	2,88

Fonte do autor (2018).

Figura 26 – Ilustração das bandas de condução e banda de valência na transferência de elétrons para o óxido de cério dopado com Pr.



Fonte do autor (2018).

5.1.8 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A Figura 27 ilustra os resultados obtidos dos espectros de EPR para as amostras em forma de nanopartículas de óxido de cério dopado com praseodímio obtidas pela síntese hidrotérmal assistida por micro-ondas. Os espectros das amostras dopadas com 4% e 12% de praseodímio apresentam um comportamento similar e embora esse comportamento se diferencie da amostra dopada com 8%, os picos correspondentes à primeira derivada (principal evento de absorção) para todas as amostras estão em torno de um campo magnético de 338 mT. Verifica-se uma simetria dos sinais originado dos elétrons não emparelhados nos locais de vacância de oxigênio (ZANG et al., 2018). Além disso, o sinal mais intenso para a amostra dopada com 8% sugere maior abundância de vacâncias de oxigênio quando comparado com as demais amostras (XIAO et al., 2019). Esse resultado está de acordo com os resultados obtidos pela espectroscopia Raman, que mostram a amostra de 8% com uma maior quantidade de vacâncias, seguida pelas amostras de 4% e 12%.

Os eventos ocorridos próximos de 344 mT podem estar relacionados com a presença de elementos paramagnéticos contendo elétrons desemparelhados, como é o caso do Ce (III), dada sua configuração eletrônica: $\text{Ce}^{3+} [\text{Xe}] 4f^1 5d^0$, segundo (ARAÚJO et al., 2012).

(KACZMAREK et al., 2010) na análise de policristais de tungstato de praseodímio (III) tem seu principal evento ocorrendo em torno de 330 mT a 340 mT, e sugere que uma possível mudança de posição na linha EPR devido a interação magnética entre as ligações da estrutura do material, neste caso, indicando uma possível alteração nos sítios do óxido de cério causados por íons de praseodímio.

(RAKHMATULLIN et al., 2014) obteve resultados semelhantes nas curvas de histerese para o óxido de cério dopado com érbio (Er^{3+}), onde também foram observados deslocamentos dos picos de absorção dos espectros de EPR indicando que com o aumento do número de íons do dopante, ocorrem maiores distorções na rede e seriam necessárias mais vacâncias para compensação de cargas neste caso.

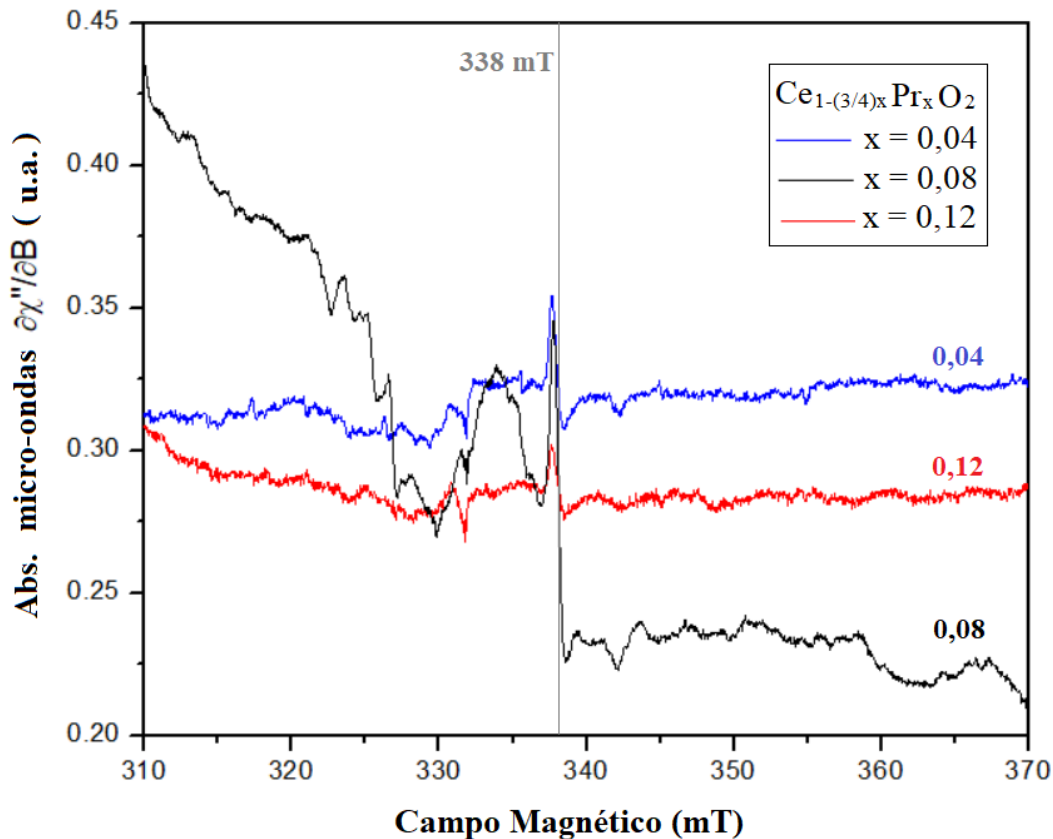
Para um detalhamento sobre a interação dos íons de na rede, seria necessário obter-se os valores do fator-g de cada espectro de absorção. Os valores do fator g podem indicar possíveis deslocamentos nos picos de absorção e os fenômenos responsáveis por esses deslocamentos, como identificação dos íons que causam distorções nas redes e identificação de concentrações de íons livres. O fator g possui valor 2,0023 para um elétron livre e esse valor pode variar quando ocorre uma influência do momento magnético do orbital. Para metais de transição paramagnéticos que possuem valores altos para o momento angular do orbital e número quântico do momento angular do elétron, o valor de g pode ter grande variação de valores (ZHOURONG, et al., 2019). O valor do fator-g pode ser calculado durante a obtenção dos resultados de EPR por meio de simulações dos parâmetros obtidos e calculados pelo software utilizado nas análises do equipamento.

A variação dos valores do fator-g foi observada com a variação da temperatura durante as análises, onde obteve-se um sinal de EPR muito fraco sob altas temperaturas (800 K) e sinal intenso com forma bem definida dos espectros sob baixa temperaturas (5 K). O mesmo foi observado em (KACZMAREK et al., 2010), onde ocorre uma variação drástica da forma da linha do espectro de EPR quando a temperatura da análise varia de 8 K para 50 K, além de uma diminuição drástica do sinal. Foi observado ainda que houve uma variação do fator-g de 2,07 para 2,75, indicando que houve uma variação na concentração de elétrons livres com a mudança da temperatura e indicando uma dependência do formato e do sinal do espectro de EPR com a temperatura.

Em estudos envolvendo solução sólida de óxido de cério e óxido de zircônio (VIDMAR et al, 1997; PUDUKUDY et al., 2014) foi constatado que a introdução de elementos terras raras promove a capacidade ou aumento da capacidade de armazenar oxigênio e propriedade de

redução dos íons Ce^{4+} , além da constatação de que a introdução de cátions metálicos trivalentes como Pr^{3+} gera uma estabilização da forma cúbica da solução sólida.

Figura 27 - Espectros de ressonância eletrônica paramagnética das nanopartículas de óxido de cério dopadas com praseodímio com estequiometria $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ (para $x = 0,04$; $x = 0,08$ e $0,12$).



Fonte do autor (2020).

5.1.9 Caracterização Magnética

A Figura 28 mostra as curvas M vs H medidas sob temperatura de 10 K e 50 K com campo magnético variando de $-10 \leq H \leq 10$ para as amostras na forma de nanopartículas sintetizadas via hidrotérmal assistida por micro-ondas com estequiometria $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ para $x = 0,04$; $x = 0,08$ e $x = 0,12$. A princípio é possível visualizar tanto nas curvas como também pela ampliação da região central de cada curva que todas as concentrações do pó apresentam o *loop* de histerese para as análises realizadas sob a temperatura de 10 K.

Estudos mostram que o comportamento magnético ou assinatura magnética dos materiais (como alguns autores preferem chamar) depende de outros fatores além da temperatura a que

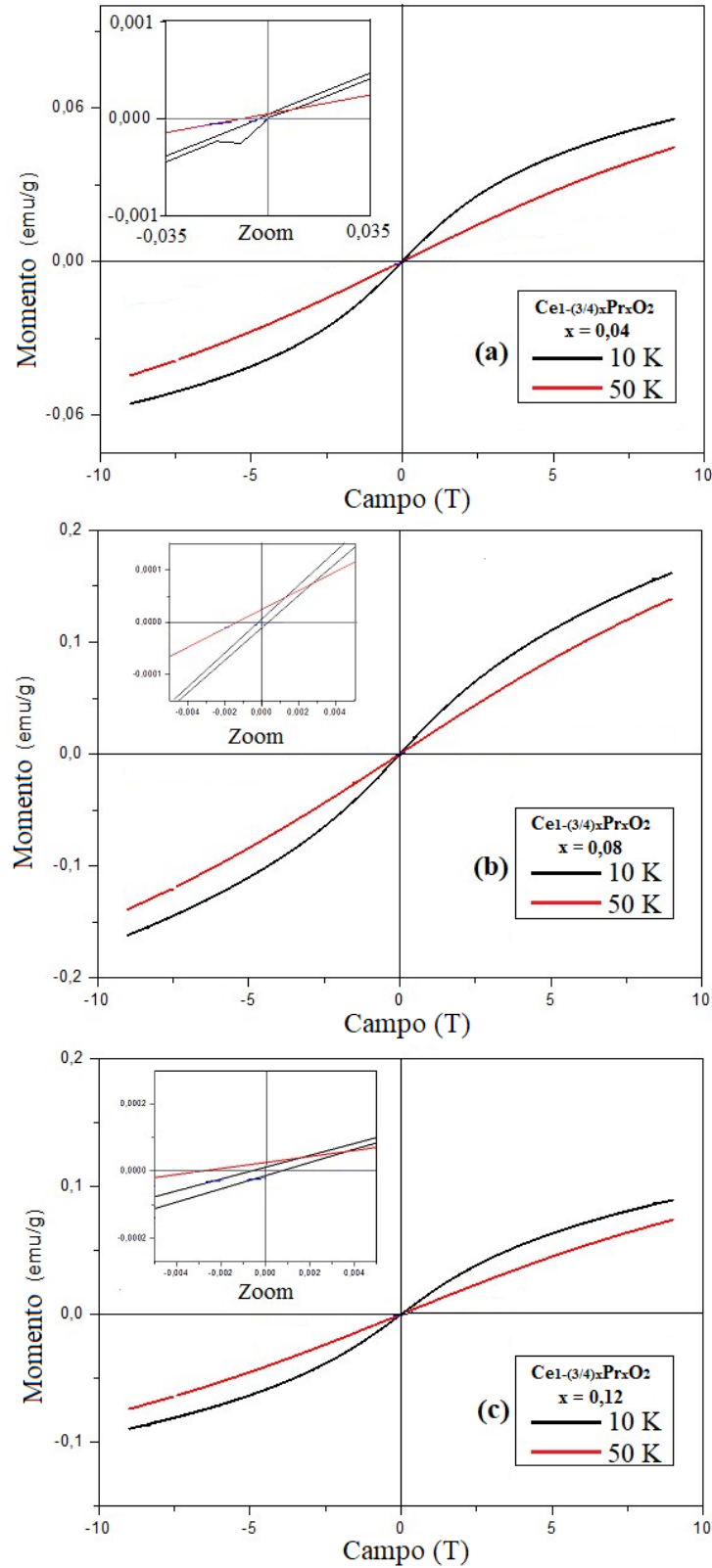
são submetidos durante a magnetização. Em (SUNDARESAN et al., 2006) utilizando o óxido de cério puro, precipitado durante a reação de soluções de nitrato de cério e hexametilenotetramina apresentou comportamentos diferentes variando apenas o tamanho das partículas sob temperatura ambiente, onde partículas da ordem de 7-15 nm apresentavam uma margem de temperatura de saturação magnética enquanto que partículas maiores, da ordem de 500 nm de diâmetro, apresentavam apenas comportamento paramagnético, tal como o óxido de cério puro e cristalino (LIPP et al., 2016). (ACKLAND et al., 2018) apresenta um compilado de artigos e estudos que mostram comportamentos magnéticos distintos de um mesmo material para diferentes tipos de sínteses. Levando em consideração que o tamanho das partículas para todas as concentrações do óxido dopado com praseodímio não varia de forma significativa, e que o método de síntese utilizado foi o mesmo, temos que apenas a temperatura é a responsável pela variação do comportamento magnético neste caso.

Para materiais a base de óxido de cério, temos uma temperatura de bloqueio T_b variando próximo de $T_b \sim 20$ K (ACKLAND et al., 2018), sendo este o limite onde o material apresenta dois comportamentos magnéticos distintos. Para temperaturas superiores à temperatura de bloqueio T_b o material apresenta características de um regime bloqueado para todas as amostras, onde as curvas não apresentam coercividade e remanência, características de um regime paramagnético. Abaixo desse regime, as amostras se comportam como superparamagnéticas independentemente do conteúdo de Pr. Materiais com comportamento superparamagnético apresentam magnetização apenas na presença de um campo magnético externo e esse efeito observado em nanopartículas depende do tamanho e formato das partículas. As inserções nas Figuras 28 a-c mostram uma ampliação da região central da curva de magnetização em função do campo a fim de evidenciar a presença de histerese magnética quando a análise foi realizada abaixo da temperatura de bloqueio e sua ausência para a análise acima da temperatura de bloqueio. Na Tabela 9 temos os parâmetros de magnetização obtidos dos loops de histerese nas amostras sob a temperatura de 10 K e verifica-se que o limite de saturação é maior para a amostra dopada em 8%, enquanto que esta ainda apresenta um menor campo coersivo quando comparada com as demais. A Tabela 10 mostra os resultados da razão entre os valores da magnetização remanescente e magnetização de saturação M_r/M_s , indicando a dureza magnética do material. Quando o valor é inferior a 0,5, os materiais magnéticos são nanopartículas de múltiplos domínios orientadas aleatoriamente, já quando o valor da razão está entre 0,5-1, os materiais mostram estrutura anisotrópica e de domínio único (YANG et al., 2020). Neste caso, observando que os valores da razão variam entre $1,5 \cdot 10^{-4}$ – $5,3 \cdot 10^{-4}$ concluímos que as nanopartículas dopadas com praseodímio possuem múltiplos

domínios orientadas aleatoriamente. Ainda chama a atenção a amostra dopada em 8% de praseodímio que possui menor campo coercitivo, maior magnetismo remanescente e maior limite de saturação quando comparado com as demais amostras.

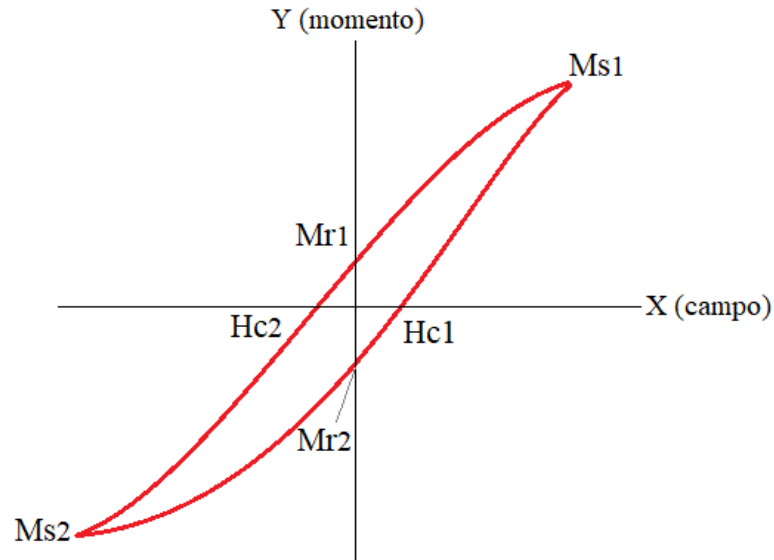
Os dados da literatura sugeriram que o comportamento magnético resulta de uma interação de troca entre Ce 3d e $V_{O^{\cdot}}$ formada pela redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} de acordo com o mecanismo de transferência de cargas dos elementos terras raras (MAHMOUD et al., 2015). Assim, é possível que os complexos $Ce^{3+}-V_{O^{\cdot}}-Ce^{4+}$ criem momentos magnéticos. Os resultados das análises de DRX, refinamento de Rietveld, IR-FT e Raman descartam a presença de aglomerados metálicos e fases secundárias, além disso, as análises de DRX, EPR e Raman mostrarem a presença de $V_{O^{\cdot}}$ resultante tanto da redução de Ce^{4+} quando dopado com Pr^{3+} , com isso, leva a crer que o comportamento magnético observado no óxido de cério dopado se deve ao acoplamento característico dos centros F, incluindo as vacâncias de oxigênio e os íons trivalentes de praseodímio (MENG et al., 2015).

Figura 28: Curvas de histerese sob temperatura de 10 K e 50 K das nanopartículas de óxido de cério dopado com praseodímio, com estequiometria $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ($x = 0,04$; $x = 0,08$ e $x = 0,12$).



Fonte do autor (2020).

Tabela 9: Parâmetros de magnetização para a curva de histerese sob temperatura de 10 K das nanopartículas de óxido de cério dopado com praseodímio com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ ($x = 0,04$; $x = 0,08$ e $x = 0,12$).



	x = 0,04		x = 0,08		x = 0,12	
	X-Campo	Y-Momento	X-Campo	Y-Momento	X-Campo	Y-Momento
H_{C1}	$5,22 \cdot 10^{-4}$	-	$3,58 \cdot 10^{-4}$	-	$7,54 \cdot 10^{-4}$	-
H_{C2}	$-2,46 \cdot 10^{-3}$	-	$-2,10 \cdot 10^{-4}$	-	$-5,72 \cdot 10^{-4}$	-
M_{R1}	-	$2,966 \cdot 10^{-5}$	-	$6,16 \cdot 10^{-5}$	-	$1,35 \cdot 10^{-5}$
M_{R2}	-	$-1,81 \cdot 10^{-5}$	-	$-1,26 \cdot 10^{-5}$	-	$-1,41 \cdot 10^{-5}$
M_{S1}	9,013	0,0556	9,057	0,162	9,013	0,089
M_{S2}	-9,013	-0,0561	-9,045	-0,162	-9,013	-0,089

Fonte do autor (2020).

Tabela 10: Relação entre a magnetização remanescente e magnetização de saturação.

Amostra	Mr	Ms	Mr/Ms	Domínio
x = 0,04	$2,966 \cdot 10^{-5}$	0,05526	$5,3674 \cdot 10^{-4}$	Múltiplos domínios
x = 0,08	$6,160 \cdot 10^{-5}$	0,1620	$3,8025 \cdot 10^{-4}$	Múltiplos domínios
x = 0,12	$1,350 \cdot 10^{-5}$	0,0894	$1,5101 \cdot 10^{-4}$	Múltiplos domínios

Fonte do autor (2020).

5.2 RESULTADOS DOS FILMES DE ÓXIDO DE CÉRIO DOPADO COM PRASEODÍMIO

Com as informações obtidas na caracterização das nanopartículas que confirmaram a síntese completa dos agentes precursores, foi então dado o próximo passo deste estudo, que é a caracterização microestrutural e elétrica do filme de cério dopado com praseodímio em atmosfera de monóxido de carbono.

5.2.1 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A Figura 29 mostra os modos vibracionais no espectro Raman com feixe de laser de comprimento de onda $\lambda = 514$ nm para os filmes espessos de óxido de cério dopados com praseodímio e depositados sobre substrato de alumina. Os filmes já haviam passado pelo processo de caracterização elétrica sob ar livre, vácuo e atmosfera de monóxido de carbono. Como já havíamos observado nos espectros Raman dos pós nanoestruturados, o primeiro modo próximo ao 461 cm^{-1} atribuído ao modo F_{2g} . Tal como (ARAIZA et al., 2018), as bandas de segunda ordem, ou segundo modo mais intenso próximas à região de 572 cm^{-1} foram atribuídas ao modo induzido por defeitos de Frenkel e está relacionada à formação de defeitos na rede, principalmente vacâncias de oxigênio (SHI et al., 2013). A razão entre as intensidades dos sinais dos defeitos de Frenkel e F_{2g} indicam uma perturbação causada na rede por íons do dopante e, portanto, um aumento das vacâncias de oxigênio na rede de óxido de cério (LÖFBERG et al., 2017).

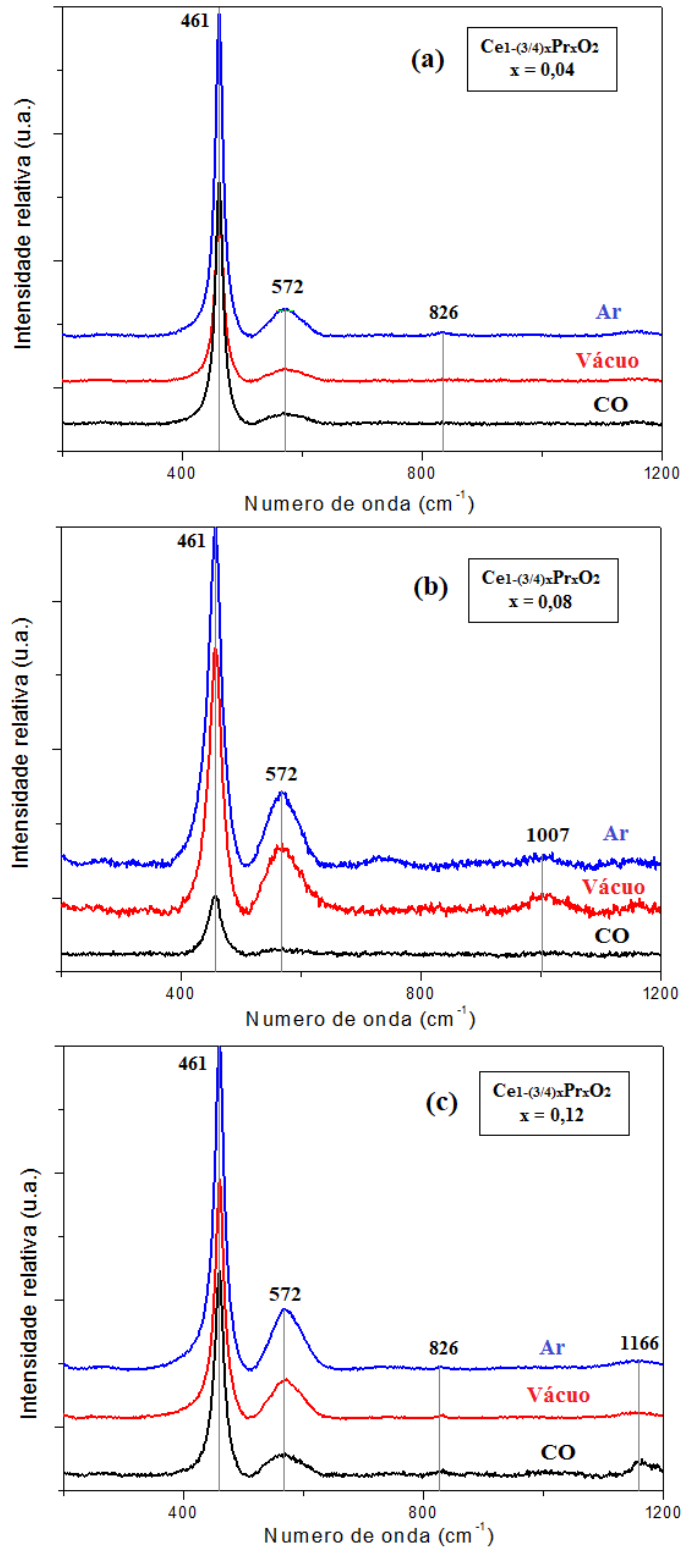
As tendências observadas se alinham com os resultados da espectroscopia Raman e com os resultados de espectroscopia paramagnética EPR das nanopartículas mostrando um maior volume de defeitos na rede cristalina do óxido de cério causada pela concentração de vacâncias de oxigênio nas amostras dopadas com 8% de praseodímio. Tais resultados ainda ajudam a entender a dispersão dos íons de praseodímio na rede cristalina do cério e defeitos superficiais nos filmes semicondutores.

Analisando a Tabela 11, temos as concentrações de defeitos de todas as amostras após serem submetidas respectivamente pelo mesmo ciclo, que teve seu início no vácuo, seguida por atmosfera aberta (ar livre) e em presença de monóxido de carbono, com a temperatura variando de 100 °C até 380 °C . As amostras foram retiradas para caracterização Raman após ser submetida a cada atmosfera, com variação da temperatura. Na curva exposta pela Figura 30, como já era esperado, verifica-se que a maior concentração de defeitos gerada por vacâncias de

oxigênio aparece para todas as concentrações logo após à exposição ao vácuo, sendo que para a amostra com 8% de praseodímio, concentração mais expressiva em vácuo.

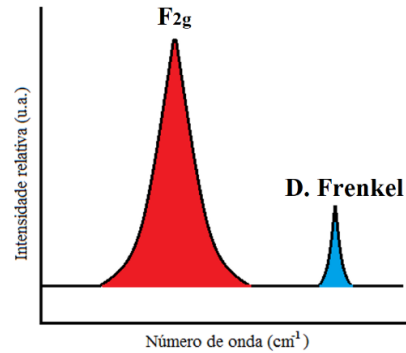
Ainda sobre a curva que relaciona a concentração de defeitos com a concentração de dopante, apenas sob atmosfera de monóxido obtivemos uma resposta linear que mostra que o aumento da concentração de dopante gera um aumento de defeitos na rede. Para as demais atmosferas, verifica-se uma saturação da concentração de defeitos para concentrações acima de 4% de praseodímio em ar livre e em vácuo, a saturação ocorre para valores acima de 8% de praseodímio.

Figura 29: Espectroscopia Raman dos filmes de óxido de cério dopado com praseodímio após passar pelo ciclo de atmosfera aberta (ar livre), vácuo e CO para o óxido de cério dopado com praseodímio com a seguinte estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ nas concentrações de: (a) $x = 0,04$; (b) $x = 0,08$; (c) $x = 0,12$.



Fonte do autor (2020).

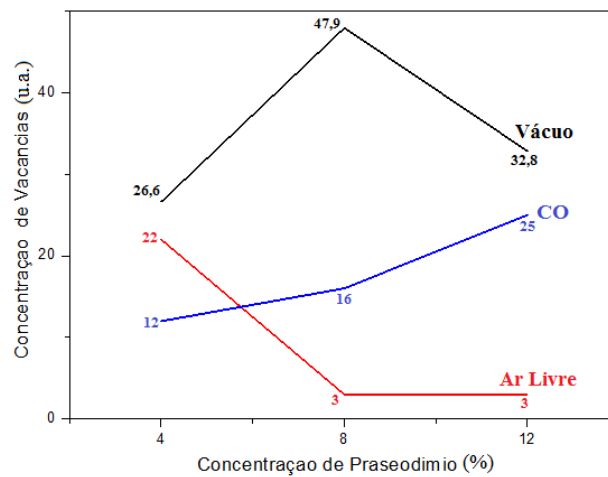
Tabela 11: Concentração de defeitos gerados por vacâncias de oxigênio dada a razão entre as áreas de F_{2g} e D. Frenkel das curvas de espectroscopia Raman dos filmes sob as atmosferas de vácuo, ar livre e monóxido de carbono.



Praseodímio	Atmosfera	Área F_{2g}	Área D. Frenkel	Vacância (u.a.)
4%	Vácuo	1403917	1031043	27
	Ar	573007	125629	22
	CO	421680	50232	12
8%	Vácuo	557280	290233	48
	Ar	809455	23465	3
	CO	123947	20393	16
12%	Vácuo	552713	181392	33
	Ar	1240778	39454	3
	CO	406272	103355	25

Fonte do autor (2020).

Figura 30: Concentração de vacâncias de oxigênio em função do aumento da concentração de dopante.



Fonte do autor (2020).

5.2.2 Análise da Secção Transversal e da Superfície dos filmes por meio das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura

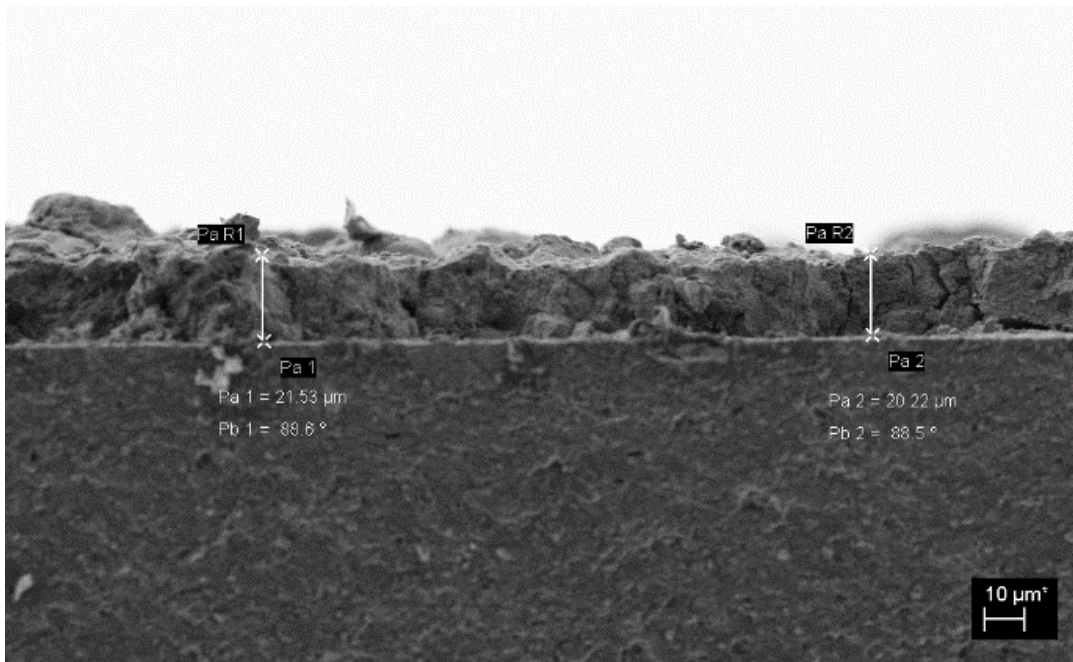
Os filmes depositados sobre o substrato isolante de alumina (Al_2O_3) com as trilhas interdigitadas de platina (Pt) tiveram a espessura avaliada após passarem pelo tratamento térmico sob temperatura que variou de 100 a 380 °C em atmosfera aberta, vácuo e monóxido de carbono. Foi usado o recurso de microscopia eletrônica de varredura MEV para se obter a imagem da secção transversal do filme e topografia, como mostra a Figura 31.

Os filmes depositados pelo método *screen-printing* obtiveram em média uma espessura de 20 μm , caracterizando o filme como espesso devido ao alto grau de aglomeração que pode ser explicada pela forte presença de interações fracas tipo *Van der Waals* entre as partículas sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, em adição à utilização de solução ligante, a base de glicerol (Glicerina P.A. - A.C.S.). O ligante é o responsável pela união e agrupamento das partículas em maiores dimensões, atingindo espessuras mais elevadas, na ordem de micrometros.

Foram reportados aglomerados em filmes espessos (na ordem de 50 μm) de óxido de cério dopado com lantânio, também processado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e depositadas em substratos de alumina utilizando a Glicerina P.A. - A.C.S. como agente ligante pelo método *printing screen* (ROCHA et al, 2016). Em (ORTEGA et al. 2019) foram reportados filmes espessos de óxido de cério dopados com európio com dimensões da ordem de 45 μm também utilizando a mesma rota de síntese, agente ligante e método de deposição do filme. Ainda (HAN et al., 2017) apresenta resultados de filmes de óxido de cério dopados com érbio e itérbio obtidos pela técnica de *screen-printing*, com formação de aglomerados no processo de deposição, verificando com isso, a influência das soluções ligantes.

Para todos os filmes de óxido de cério dopados com praseodímio foram observadas as mesmas características com relação a presença de aglomerados, surgimento de trincas, podendo então afirmar que não havendo variação destas características com o aumento da concentração do dopante praseodímio.

Figura 31: MEV-FEG da secção transversal do filme de óxido de cério dopado com praseodímio sobre o substrato de alumina.

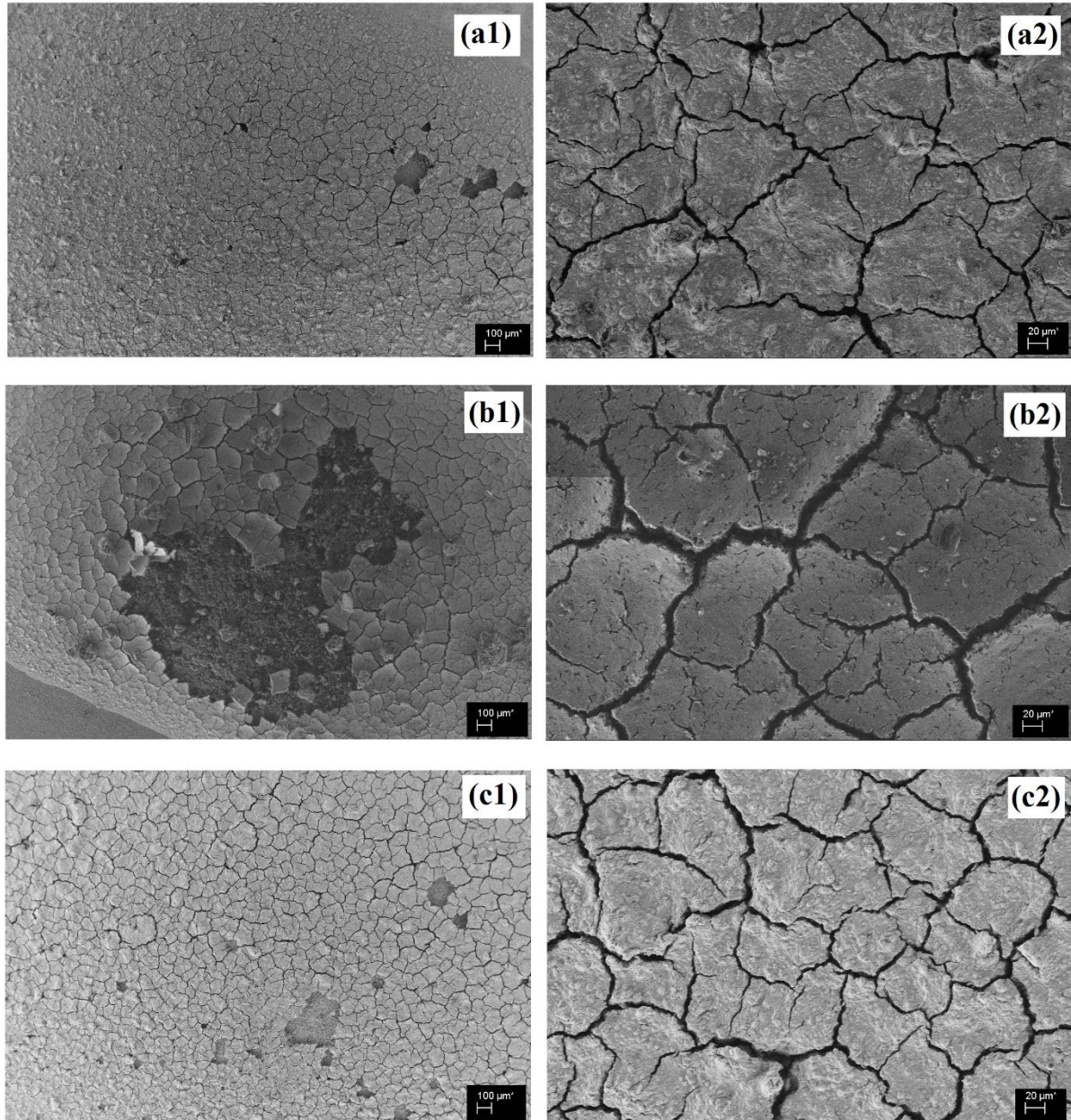


Fonte do autor (2020).

A Figura 32 a – c ilustra as superfícies dos filmes de óxido de cério dopado com praseodímio após o processo de secagem para evaporação do agente ligante glicerol e após a caracterização elétrica onde o filme é submetido a três ciclos de aquecimento e resfriamento com a temperatura variando 100 - 380 °C para cada uma das atmosferas: vácuo, ar livre e monóxido de carbono. Com os recursos da Microscopia Eletrônica de Varredura foi verificada a presença de trincas na superfície de todas as amostras, características de filmes espessos de óxido. A formação das trincas pode ter dado início no processo de evaporação do agente ligante (Glicerol), que tende a formar canais através do filme para o fluxo de evaporação. Também pode ser levado em consideração o efeito de dilatação e contração dos filmes durante os ciclos de aquecimento e resfriamento no processo de caracterização elétrica, tendo este o principal responsável pela formação das trincas.

Para uma maior precisão sobre o início da formação e evolução das trincas, seria necessário obter as micrografias das superfícies logo após o processo de evaporação do ligante, após o final do primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento e após os três ciclos realizados para cada uma das atmosferas estudadas: vácuo, ar livre e monóxido de carbono.

Figura 32: MEV-FEG das amostras dos filmes de óxido de cério dopados com praseodímio com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ para: (a1-2) $x = 0,04$; (b1-2) $x = 0,08$; (c1-2) $x = 0,12$.



Fonte do autor (2019).

5.2.3 Caracterização elétrica

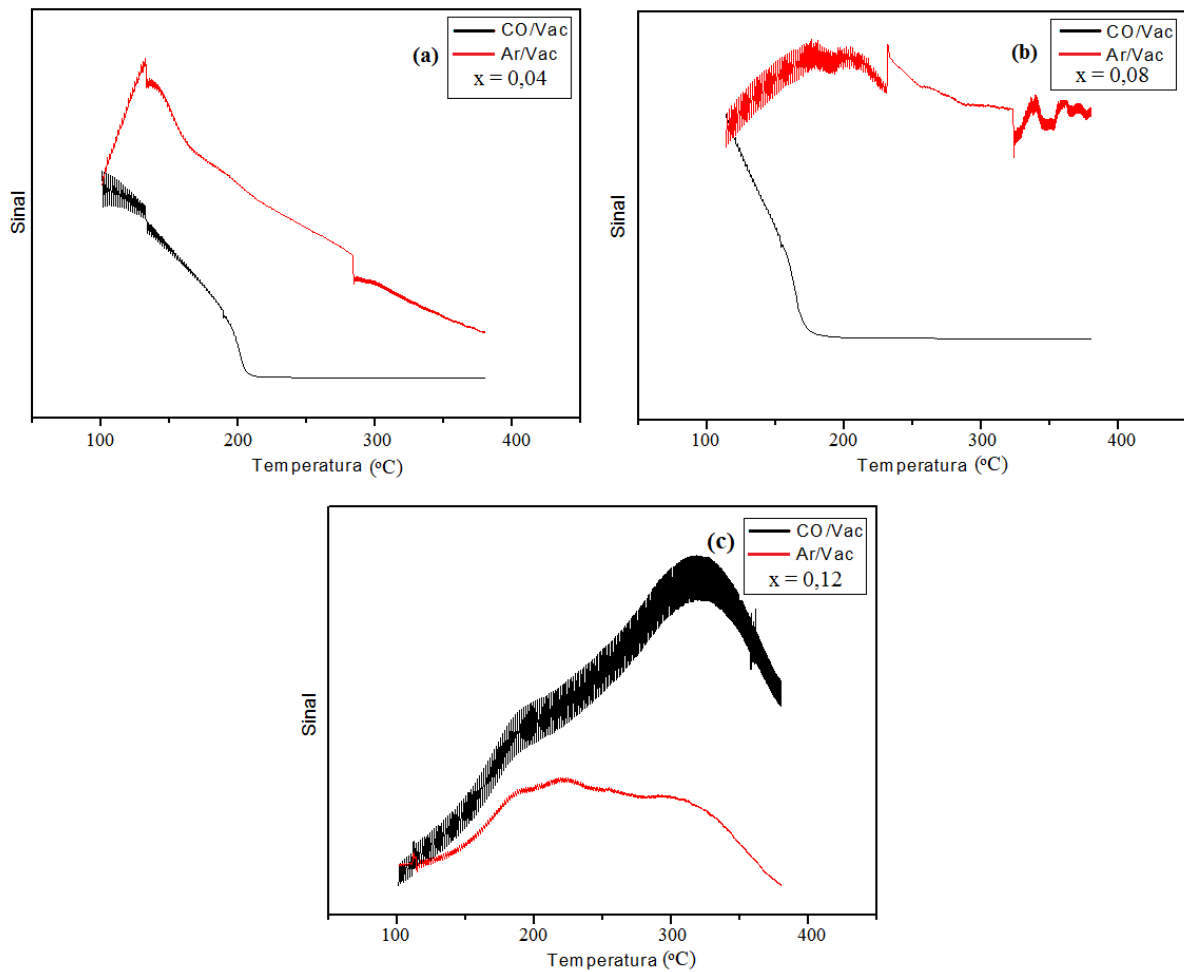
Para dar início à caracterização elétrica, foi primeiramente determinada a temperatura onde o material possui maior eficiência de sinal com relação aos valores da resistência elétrica relativa. Para isso, as amostras na forma de filme espesso de óxido de cério dopadas com

praseodímio, depositadas em substrato de alumina foram submetidas a uma taxa de aquecimento constante sob atmosfera de monóxido de carbono, vácuo e ar livre, gerando curvas de resistência relativa para as atmosferas de carbono (nosso gás alvo) e ar livre. A partir daí, foram obtidas as faixas de temperatura, também chamada na literatura por “temperatura de trabalho” que é a temperatura onde o material tem um estado de maior eficiência quando submetido à atmosfera do gás alvo.

Na Figura 33 observamos as curvas de resistência relativa (sinal) em função da temperatura para os filmes de óxido de cério dopado com praseodímio, e notamos que para os filmes dopados com concentração de 4% e 8% de praseodímio apresentam uma melhor eficiência em temperaturas a baixo de 150 °C, enquanto que para o filme dopado com 12%, foi obtida uma melhor eficiência sob o intervalo de temperatura que varia entre 300 °C e 320 °C. (ROCHA et al.; 2018) em estudo que utilizava o óxido de cério dopado com lantânio em concentração de 8% em massa, utilizando o mesmo processo de síntese, obteve uma maior eficiente do material sob a temperatura de 380 °C. (ORTEGA et al., 2019) ainda sob os mesmos parâmetros de síntese e mesmas condições de deposição dos filmes, obteve a temperatura de 380 °C para as amostras de óxido de cério dopados com európio na concentração de 8% em massa, indicando que os altos valores para o sinal em atmosfera de monóxido de carbono podem estar relacionados com a diminuição dos valores de R_{CO} nestas determinadas faixas de temperatura, conseqüente da oxidação da superfície, gerando um aumento no número de elétrons disponíveis no orbital $4f^1$. Em outro estudo (AL-KUHAILI et al., 2008) obteve a temperatura de trabalho de 380 °C para filmes compósitos de óxido de cério-óxido de zinco depositados por co-evaporação e calcinados em atmosfera aberta.

Ainda é importante lembrar que ao utilizar uma temperatura de trabalho mais baixa estaremos reduzindo os custos de operação, consumindo menos energia e com isso proporcionando uma forma mais vantajosa para andamento das análises (ZHANG et al., 2016).

Figura 33: Curva de resistência relativa para os filmes de óxido de cério dopado com praseodímio, com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ para: (a) $x = 0,04$; (b) $x = 0,08$ e (c) $x = 0,12$.

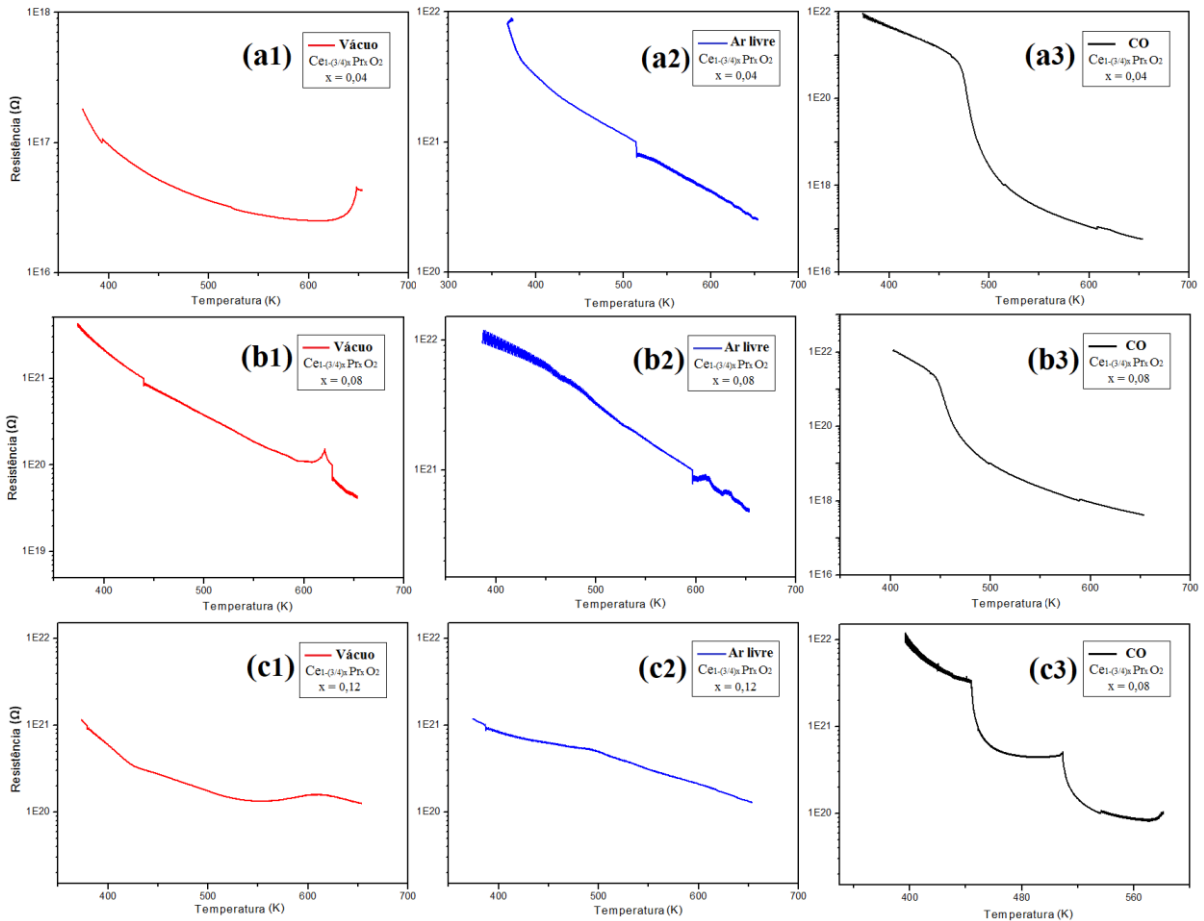


Fonte do autor (2020).

A Figura 34 mostra as curvas de variação da resistência em função da temperatura para as amostras de óxido de cério dopadas com praseodímio na forma de filmes espessos. Para todas as amostras verifica-se um comportamento de um semicondutor tipo-n, com a queda dos valores da resistência em função do aumento da temperatura dados eventos decorrentes da variação das atmosferas, como a excitação dos elétrons na banda de condução em vácuo, adsorção de oxigênio em ar aberto e oxidação da superfície na presença de monóxido de carbono.

Para todas as concentrações (a, b, c) variando as atmosferas (1,2,3) é possível identificar uma tendência comportamental. Para a amostra de 4%, temos um comportamento na forma de “bacia” na exposição para todas as atmosferas. A amostra de 8% apresenta uma tendência decrescente linear e a amostra de 12%, apresenta a primeira rampa de queda brusca da resistência, próxima à temperatura de 450 K.

Figura 34: Curva da variação da resistência em função da temperatura para os filmes de óxido de cério dopado com praseodímio com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ para: (a) $x = 0,04$; (b) $x = 0,08$ e (c) $x = 0,12$ sob vácuo, em ar livre e atmosfera de carbono.

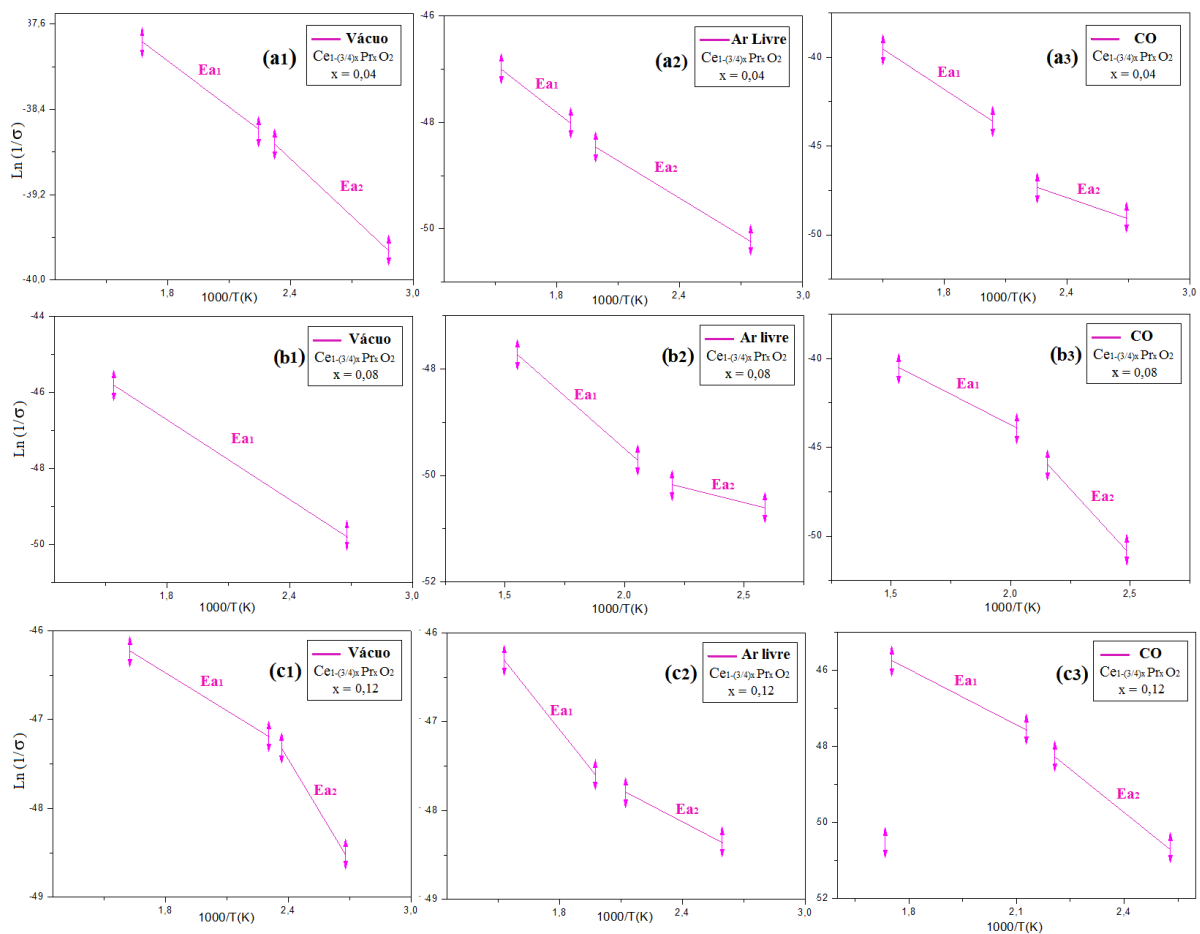


Fonte do autor (2018).

Para encontrar o valor da energia de ativação E_a e com isso, analisar a dinâmica de condutividade dos elétrons de cada filme submetido às atmosferas de vácuo, ar livre e monóxido de carbono, foi utilizada a Lei de Arrhenius associada à regressão linear (GIROTTO, et al., 2002) por meio das retas que tangenciam a curva da condutividade (σ) versus $100/T(K)$ na Figura 35. Antes de analisarmos as curvas, devemos levar em consideração os mecanismos responsáveis pela transferência de elétrons nos semicondutores de óxido de cério, chamados “hopping” e “tunneling” e que significam respectivamente, salto e tunelamento que estão relacionados com o elétron no orbital 4f. O nível de desorganização estrutural e à transferência de carga que ocorre entre os íons cério, praseodímio e oxigênio são os responsáveis por esse mecanismo de condução. A presença de níveis eletrônicos dos clusters amorfos $[CeO_8]$ e $[PrO_8]$ incluídos no intervalo de banda larga do cluster cristalino indica que a adsorção dos filmes face ao gás de interesse surge de defeitos intrínsecos e transferência de carga após um certo grau de

ordem estrutural. Provavelmente, a resposta elétrica é decorrente da contribuição de diferentes níveis intermediários de energia dentro do intervalo de banda. Esse comportamento não está associado ao processo de emissão banda a banda devido à energia do comprimento de onda (2,54 eV) ser menor do que a energia da banda proibida dos diferentes pós de CeO_2 puro e dopados. Além disso, esse comportamento pode estar associado à formação de defeitos superficiais causados pelas modificações na morfologia desses filmes considerando as diferentes áreas de superfície dos pós de partida. Esses defeitos são decorrentes do aquecimento rápido, altas taxas de colisão efetivas entre as pequenas partículas e processos de crescimento durante o processamento das nanopartículas de CeO_2 .

Figura 35: Curva da condutividade relativa para os filmes de óxido de cério dopado com praseodímio com estequiometria $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ para: (a1) $x = 0,04$ em vácuo; (a2) $x = 0,04$ em ar livre; (a3) $x = 0,04$ em CO; (b1) $x = 0,08$ em vácuo; (b2) $x = 0,08$ em ar livre; (b3) $x = 0,08$ em CO; (c1) $x = 0,12$ em vácuo; (c2) $x = 0,12$ em ar livre; (c3) $x = 0,12$ em CO.



Fonte do autor (2020).

Tabela 12: Valores da energia de ativação E_a para os filmes de óxido de cério dopado com praseodímio com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ para $x = 0,04$, $x = 0,08$ e $x = 0,12$.

Atmosfera	Ea (eV)		
	x = 0,04	x = 0,08	x = 0,12
Vácuo	0,4402	0,3098	0,5086
Ar livre	0,4725	0,4701	0,3438
CO	1,3728	1,0966	1,1735

Fonte do autor (2020).

A partir da Figura 35 foram obtidas as energias de ativação para cada filme submetido à vácuo, em ar livre e atmosfera de monóxido de carbono. Exceto para condição de 8% sob vácuo, todas as amostras apresentam duas energias de ativação que possivelmente estão relacionadas à energia do grão e de contorno de grão do material. Os gráficos da condutividade estão de acordo com as curvas da resistência na Figura 34, associando-se com a ideia de que o aumento da temperatura gera uma queda na resistência, gerando um aumento da condutividade.

Num estudo que visa controlar a concentração de vacâncias de oxigênio em nanopartículas de óxido de cério (DELLA MEA et al., 2017), foi relatado que as nanopartículas de óxido de cério reagem com o gás monóxido de carbono elevando a concentração destes defeitos na superfície do material, além de que a eficiência desse fenômeno está diretamente ligada com a área de superfície do material, sendo este, inversamente proporcional à energia de ativação, de acordo com as Tabelas 7 e 12 para todas as concentrações expostas ao CO.

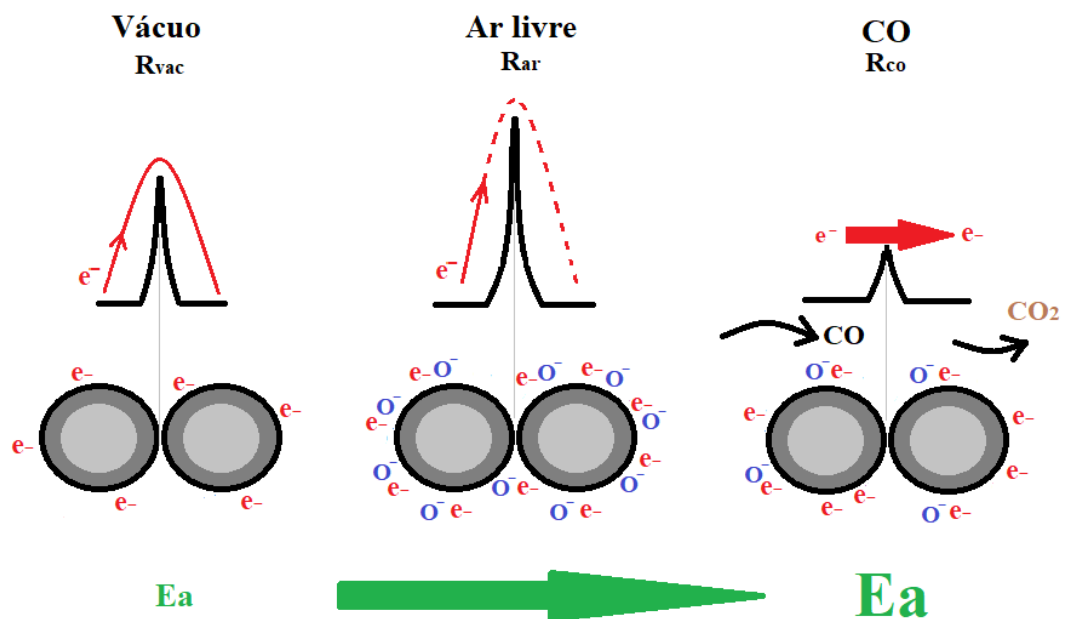
Dada a Tabela 12, com os valores de energia de ativação E_a retiradas das curvas da Figura 35, percebemos que para todas as concentrações, os filmes apresentam uma energia de ativação maior para os filmes sob atmosfera de CO, o que neste caso, pode estar relacionado à alta concentração de Ce^{3+} , área de superfície específica além de estar relacionado ao mecanismo de transferência de cargas por tunelamento (HANBICKI et al., 2003).

Num estudo que discute o mecanismo de interação gás-sólido em filmes finos de SnO_x , (ZEMEL et al., 1988) aponta que o material se comporta como um monocristal em atmosfera de monóxido de carbono, onde o transporte de cargas não encontra barreiras ou há queda na resistência das barreiras entre os contornos de grãos e áreas ao redor permitindo então uma maior mobilidade com menos gastos de energia. Entretanto, ainda seria necessário um trabalho experimental em diferentes faixas de temperatura para entender melhor tais mecanismos.

Ainda sobre a Tabela 12, considerando o filme em atmosfera de monóxido de carbono, temos que a energia de ativação E_a (eV) é maior neste caso, indicando um aumento no fluxo de elétrons, dada a queda da resistência do material nestas condições, devido a reação do gás com o oxigênio adsorvido na superfície, liberando os elétrons aprisionados que voltam para a banda de condução (CHOOPUN et al., 2012). Na Figura 36 temos o mecanismo condução de elétrons por tunelamento que supostamente pode ser favorecido pelo aumento da energia de ativação E_a , que neste caso pode indicar a capacidade de condução de elétrons do material semiconductor, ou seja, o fluxo de elétrons no filme dada a variação da atmosfera.

Ainda sobre a E_a , esta pode indicar que o material atingiu um estado de energia mais estável, muito provavelmente dada a oxidação do filme em presença do gás redutor monóxido de carbono e dada a variação de temperatura a que foi submetido (100 °C - 380 °C) durante os ensaios.

Figura 36: Efeito da atmosfera na resistência do material e mecanismo de condução de elétrons por tunelamento.



Fonte do autor (2020).

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho as nanopartículas de óxido de cério dopados com praseodímio foram sintetizados com sucesso pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e foram investigados os efeitos do conteúdo de Pr na estrutura cristalina, morfologia, propriedades ópticas e magnéticas. Os dados de refinamento de Rietveld mostraram que todas as amostras de CeO₂ dopadas com Pr foram cristalizadas na estrutura cúbica do tipo fluorita, com alterações na estrutura, causadas por flutuações de Ce⁴⁺ para Ce³⁺ e Ce³⁺ para Ce⁴⁺ influenciando nas tensões residuais na rede cristalina. Os espectros de IR-FT mostram que não há presença de grupos de nitrato, indicando a síntese completa dos agentes precursores. As análises de espectroscopia Raman confirmaram a presença do modo ativo F2g característico da estrutura cúbica de CeO₂; além disso, modos secundários foram observados. O espectro Raman também mostra novos modos à medida que o conteúdo Pr aumenta, confirmando um aumento na simetria em um curto intervalo. Emissões de PL foram evidenciadas em relação ao conteúdo de dopante Pr³⁺, emissão vermelha associada a vacâncias de oxigênio localizadas próximas à banda de condução (defeitos rasos), emissão verde devido à recombinação do buraco de elétrons e emissão de laranja, causada por defeitos rasos e a emissão marrom que indica uma possível localização de elétrons em níveis de menor energia. As imagens FEG-SEM mostraram que as nanopartículas são aglomerados com tendência a se agregar espontaneamente para diminuir a energia superficial, além de sofrerem influência das Forças de Van der Waals consequentes do agente mineralizador KOH utilizado na síntese. O espectro UV-Vis mostrou transições intermediárias entre as bandas de condução e banda de valência dados entre os estados dos níveis 2p do oxigênio, 4f do cério e 4f do praseodímio. Finalmente, verificou-se que a resposta magnética é um efeito produzido como consequência do aumento de vagas de oxigênio, bem como da alta área superficial e temperatura. Abaixo da temperatura de bloqueio (T_b ~ 20 K), todas as amostras se comportam como superparamagnéticas, enquanto acima do regime bloqueado, o sistema é característico de natureza paramagnética. O efeito foi um possível complexo Ce³⁺ - V_O - Ce⁴⁺, criando momentos magnéticos causados pelo mecanismo de acoplamento de troca.

Para os filmes espessos obtidos a partir das nanopartículas, verificou-se espessura na ordem de 20 μm, além de presença de trincas que podem ter sido geradas por dilatações e contrações do filme durante o processo de aquecimento e resfriamento da caracterização elétrica. As análises de espectroscopia Raman confirmaram a presença do modo ativo F2g característico da estrutura cúbica de CeO₂, e a partir do modo de segunda ordem, foi possível

quantificar a concentração de defeitos presentes com a variação da atmosfera, que mostra valores mais expressivos para as amostras submetidas à vácuo, dada a maior fluxo de elétrons livres excitados na banda de condução, e na presença de CO, houve um aumento da gradual da concentração de defeitos com o aumento do dopante. As curvas de Arrhenius mostram que os filmes possuem um comportamento de um semiconductor tipo-n, com queda da resistência elétrica na presença do gás redutor monóxido de carbono, indicados também pelo aumento da condutividade de elétrons. Maiores valores da energia de ativação E_a em atmosfera de monóxido de carbono podem indicar a oxidação da superfície dos filmes uma possível relação com o mecanismo de transporte de cargas por tunelamento. Apesar dos resultados indicarem um comportamento característico de um semiconductor tipo-n, sob altas temperaturas (100 – 380 °C) pequenas variações de pressão e concentração de monóxido de carbono podem causar grandes interferências nos resultados da resistência dos filmes, e por isso, um estudo que utilize um melhor controle desses parâmetros deve ser feito para entender determinados fenômenos do mecanismo de condução.

DIFICULDADES ENCONTRADAS AO LONGO DA PROPOSTA

Durante o desenvolvimento desta tese tem-se que todas as dificuldades encontradas estão em sua totalidade relacionados com a caracterização elétrica dos filmes e serão listados abaixo.

- i. Não disponibilidades de substratos para repetir os ensaios;
- ii. A forma como os filmes foram depositados (manualmente) não garantem a reprodutibilidade dos resultados;
- iii. O dispositivo porta amostra da câmara de gás segura a amostra por meio de 3 pontos na base, gerando uma tensão de flexão que partia as amostras ao meio;
- iv. A câmara de gás onde foram feitos os ensaios não possui controle de concentração do gás de monóxido de carbono, apenas controle de pressão da atmosfera.
- v. Longo tempo para controle da pressão na câmara para obter a precisão necessária para o ensaio, não sendo possível variar a pressão de forma sutil para analisar o comportamento do material durante o ensaio, nem mesmo alterar a pressão de forma reprodutível durante o ensaio.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✚ Desenvolvimento de um dispositivo que faça a deposição reprodutível de filmes espessos de óxido metálico;
- ✚ Refazer os ensaios em câmara de gás onde seja possível controlar todos os parâmetros envolvidos na caracterização elétrica;
- ✚ Estudos mais aprofundado de PL para uso do material como sensor óptico com a variação da concentração de Pr^{3+} em baixas temperaturas de análise;
- ✚ Estudo das propriedades magnéticas do material em temperatura ambiente e e curvas de *Field Cooling* (FC) e *Zero Field Cooling* (ZFC);
- ✚ Avaliação do estado de oxidação do óxido de cério e praseodímio por medidas de fotoelétrons;
- ✚ Realizar medidas de resistência relativa por tempo a temperatura constante em câmara com controle de pressão e concentração de gases, permitindo obter tempo de resposta e recuperação.
- ✚ A sensibilidade em presença de outras moléculas
- ✚ Encontrar uma forma de obter a área de superfície do material na forma de filme.

REFERÊNCIAS

- ABI-AAD, E. *et al.* Transition-metal ion dimers formed in CeO₂: an EPR study. **Journal of Chemical Society**, Faraday Transactions, Cambridge, v. 91, n. 1, p. 99–104, 1995.
- ACKLAND, K.; COEY J. M. D. Room temperature magnetism in CeO₂: a review. **Physics Reports**, Dublin, v. 746, p. 1-39, 2018.
- AHUJA, G. *et al.* Investigation of electronic structure of CeO₂: first principles calculations. **International Journal of Chemical Sciences**, Delhi, v. 14, n. 4, p. 1907-1917, 2016.
- ANSARI, S. A. *et al.* Band gap engineering of CeO₂ nanostructure using an electrochemically active biofilm for visible light applications, Tokyo, v. 4, n. 32, p. 16782-16791, 2014.
- ANVISA - AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Sintomas da inalação de monóxido de carbono**. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/resultado-de-busca?x=0&y=0&_3_keywords=intoxica%C3%A7%C3%A3o+mon%C3%B3xido+de+carbo no. Acesso em: 18 abr. 2018.
- ARAIZA, D. G. *et al.* Effect of ceria morphology on the carbon deposition during steam reforming of ethanol over Ni/CeO₂ catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 349, 235-243, 2020.
- ARASU, M. V. *et al.* Green chemical approach towards the synthesis of CeO₂ doped with seashell and its bacterial applications intermediated with fruit extracts. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, Lausanne, v. 173, n. 3, p. 50– 60, 2017.
- ARTINI, C. *et al.* A novel method for the evaluation of the Rare Earth (RE) coordination number in RE-doped ceria through Raman Spectroscopy. **Solid State Ionics**, v. 311, p. 90-97, 2017.
- BEHREND, R. *et al.* Investigations on container materials in high temperature microwave applications. **Energy Procedia**, v. 120, p. 417-423, 2017.
- BERNARDO, M. S. *et al.* Ga-doped ZnO self-assembled nanostructures obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: Effect on morphology and optical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, Laussane, v. 722, p. 920-927, 2017.
- BIERIG, R. W. *et al.* Paramagnetic resonance and relaxation of trivalent rare-earth ions in calcium fluoride. II. Spin-lattice relaxation. **Physical Review**, New York, v. 134, n. 6A, p. 1504-1516, 1964.
- HUME-ROTHERY RULES. **Solid solutions**. Disponível em: <https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2004/titanium/hume.rothery.html>. Acesso em: 12 jan. 2019.
- BHATTACHARYA, M.; BASAK, T. A review on the susceptor assisted microwave processing of materials. **Energy**, Chennai, v. 97, p. 306–338, 2016.

BLEECKER, M. L. *et al.* Carbon monoxide intoxication. *In*: LOTTI, M.; BLEECKER, M. L. (ed). **Occupational neurology**: handbook of clinical neurology. Amsterdam: Elsevier, 2015. v. 131, cap. 12, p. 191-203.

BORCHERT, H. *et al.* Electronic and chemical properties of nanostructured cerium dioxide doped with praseodymium, Washington, v. 109, n. 12, p. 5728-5738, 2005.

BRAUBACH, M. *et al.* Mortality associated with exposure to carbon monoxide in who European Member States. **Indoor Air**, Wiley, v. 23, n. 2, 115-125, 2013.

BRITO, P. C. A. *et al.* Structural and magnetic study of Fe-doped CeO₂. **Physics B: condensed matter**, v. 405, p. 1821-1825, 2010.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

CABRAL, A. C. *et al.* Photoluminescence properties of praseodymium doped cerium oxide nanoparticles. **Ceramics International**, v. 50, p.12-17, 2013.

CASALI G. P. *et al.* Síntese e propriedades fotoluminescentes do óxido de cério dopado com magnésio (Synthesis and photoluminescent properties of cerium oxide doped with magnesium). **Cerâmica**, São Carlos, v. 60, p. 371-378, 2014.

CHEN, F. *et al.* Non-fire related carbon monoxide poisoning in Sichuan, China: a 9-year study (2008-2016). **Critical Care**, Singapore, v. 48, n. 3, p. 458-464, 2019.

CHIEW, A.; BUCKLEY, A. Carbon monoxide poisoning in the 21st century. **Critical Care**, Massachusetts, v.18, p. 221, 2014.

CHOOPUN, S.; HONGSITH, N.; WONGRAT, E. Metal-oxide nanowires for gas sensors. Separada de: PENG, X. (ed.). **Nanowires: recent advances**. London: Intech Open, 2012. p. 4-24.

CHOUDHURY, B.; CHOUDHURY, A. Ce³⁺ and oxygen vacancy mediated tuning of structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, Taiwan, v. 131, p. 666–671, 2012.

CHUN, W. *et al.* Reducibility of catalyzed cerium-praseodymium mixed oxides. **Catalysis Letters**, Bern, v. 106, n. 2-4, p. 95-100, 2006.

COTTON, S. **Lanthanide and actinide chemistry**: inorganic chemistry. Hoboken: John Wiley & Sons Ltd, 2013, 253 p.

CONSUMER PRODUCT SAFETY COMMISSION (CPSC). **Non-Fire carbon monoxide deaths dissociated with the use of consumer products**. Disponível em: <https://www.cpsc.gov/Safety-Education/Safety-Education-Centers/Carbon-Monoxide-Information-Center>. Acesso em: 02 dez. 2018.

COWLEY, J. M.; HØJLUND NIELSEN, P. E. Magnification variations in reflection electron microscopy using diffracted beams. **Ultramicroscopy**, v. 1, n. 2, p. 145-150, 1975.

DALLINGER, D.; KAPPE, C. O. Microwave-assisted synthesis in water as solvent. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2563–2591, 2007.

DIRLIK, M.; BOSTANCIUGLU, B. Deaths due to carbon monoxide poisoning in Aydin, western Turkey. **Death Study**, v. 41, n. 4, 246-250, 2017.

DELLA MEA, G. B. *et al.* Tuning the oxygen vacancy population of cerium oxide (CeO_{2-x} , $0 < x < 0,5$) nanoparticles. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 422, p. 1102–1112, 2017.

DEUS, Regina Célia de. **Propriedades Multifuncionais de Solução CeO_2 Substituída com Lantânio**. Estudo sobre óxido de cério dopado com lantânio. Orientador: Alexandre Zirpoli Simões. 2017. 102 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, UNESP-FEG, 2017.

DEUS, R. C. M. *et al.* Influence of mineralizer agents on the growth of crystalline CeO_2 nanospheres by the microwave-hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, Laussane, v. 550, p. 245-251, 2013.

DEUS, R. C. *et al.* Electrical behavior of cerium dioxide films exposed to different gases atmospheres. **Ceramics International**, Rio de Janeiro, v. 42, p. 15023–15029, 2016.

DIACONEASA, Z. *et al.* Cerium oxide nanoparticles and its cytotoxicity human lung cancer cells. **Romanian Biotechnological Letters**, Bucharest, v. 20, n. 4, p. 10679-10687, 2015.

DUBREY, S.; CHEHAB, O.; GHONIM S. Carbon monoxide poisoning: an ancient and frequent cause of accidental death. **British Journal of Hospital Medicine**, Dubrey, v. 76, n. 3, p. 73-81, 2015.

DURRANI, S. M. A.; AL-KUHAILI, M. F.; BAKHTIARI, I. A. Carbon monoxide gas-sensing properties of electron-beam deposited cerium oxide thin films. **Sensors and Actuators, B: chemical**, Lausanne, v. 134, n. 2, p. 934-939, 2008.

ERNEST A.; ZIBRAK J. D.; Carbon monoxide poisoning. **The New England Journal of Medicine**, v. 339, n. 22, p. 1603-1608, 1998

GAFFET, E. Nano - solutions for sustainable materials management. **Journées Annuelles - Académie Européenne des Sciences**, Lisboa, v. 7, n. 11, p. 234-241, 2017.

GANGOPADHYAY, S. *et al.* Structure and properties of cerium oxides in bulk and nanoparticulate forms. **Journal of Alloys and Compounds**, Laussane, v. 584, p. 199-208, 2014.

GAZULLA, M. F. *et al.* Praseodymium oxides: complete characterization by determining oxygen content. **Microchemical Journal**, v. 148, p. 291-298, 2019.

GAZULLA, M. F. *et al.* Chemical and phase characterization of ceramic pigments. **X-Ray Spectrometry**, New Jersey, v. 36, n. 2, p. 82-91, 2007.

GHEDIYA, P. R.; CHAUDHURI, T. K. Microwave-processed copper zinc tin sulphide (CZTS) inks for coatings in solar cells. *In*: ZHANG, J.; JUNG, Y.G. (ed.). **Advanced ceramic and metallic coating and thin film materials for energy and environmental applications**. Indianapolis: Springer, 2018. p. 121-174.

GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 639-347, 2002.

HAMPSON N. B. *et al.* Cost of accidental carbon monoxide poisoning: a preventable expense. **Preventive Medicine Reports**, Seattle, v. 3, p. 21-24, 2016.

HAN, G. *et al.* Novel upconversion Er, Yb-CeO₂ hollow spheres as scattering layer materials for efficient dye-sensitized solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Jiangsu, v. 160, n. 9, p. 54–59, 2017.

HANBICKI, A. T. *et al.* Analysis of the transport process providing spin injection through a Fe/AlGaAs Schottky barrier. **Applied Physics Letters**, v. 82, n.23, p. 4091-4093, 2003.

HAY, P. J. *et al.* Theoretical study of CeO₂ and Ce₂O₃ using a screened hybrid density functional. **The Journal of Chemical Physics**, New York, v. 125, n. 3, p. 34712, 2006.

HE, Q. *et al.* Effect of praseodymium oxide and cerium-praseodymium mixed oxides in the Pt electrocatalyst performance for the oxygen reduction reaction in PAFCs. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 41, n. 8, p. 891-899, 2011.

HERNÁNDEZ, W. Y. *et al.* Structural and catalytic properties of lanthanide (La, Eu, Gd) doped ceria. **Journal of Solid State Chemistry**, Seville, v. 184, p. 3014-3020, 2011.

HIEN, H. T. *et al.* Elaboration of Pd-nanoparticle decorated polyaniline films for room temperature NH₃ gas sensors. **Sensors and Actuators, B: chemical**, Lausanne, v. 249, p. 348–356, 2017.

HIRANO, M.; INAGAKI, M. Preparation of monodispersed cerium (iv) oxide particles by thermal hydrolysis: influence of the presence of urea and Gd doping on their morphology and growth. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 10, n. 2, p. 473–477, 2000.

HORIKOSHI, S. *et al.* Microwave frequency effects on the photoactivity of TiO₂: Dielectric properties and the degradation of 4-chlorophenol, bisphenol A and methylene blue. **Chemical Physics Letters**, Berkeley, v. 470, n. 4, p. 304–307, 2009.

HUSSEIN G. A. M. Rare earth metal oxides: formation, characterization and catalytic activity Thermoanalytical and applied pyrolysis review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, El-Minia v. 37, n. 2, p. 111-149, 1996.

JAMSHIDIJAM, M. *et al.* Influence of rare earth (RE=Nd, Y, Pr and Er) doping on the microstructural and optical properties of ceria nanostructures. **Ceramica Internacional**. Chile, v. 43, p. 5216-5222, 2017.

- JOHNSON JEYAKUMAR, S. et al. A facile route to synthesis of hexagonal shaped CeO₂ nanoparticles. **Journal of Materials Science: materials in electronics**, London, v. 28, n. 4, p. 1-6, 2016.
- KACZMAREK S. M. et al. DTA/TG, IR, EPR and XPS studies of praseodymium (III) tungstates. **Materials Chemistry and Physics**, Taiwan, v. 124, p. 646–651, 2010.
- KOROTCENKOV, G.; CHO, B. K. Instability of metal oxide-based conductometric gas sensors and approaches to stability improvement (short survey). **Sensors and Actuators, B: chemical**, Lausanne, v. 156, n. 2, p. 527–538, 2011.
- KRÖGER, F. A.; VINK, H. J. Relations between the concentrations of imperfections in solids. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v. 5, n. 1, p. 208-223, 1958.
- KUMAR, S. et al. Electronic structure study of Co doped CeO₂ nanoparticles using X-ray absorption fine structure spectroscopy. **Journal of Alloy and Compounds**, Laussane, v. 611, p. 329-334, 2014.
- LAVIK, E. B. et al. Nonstoichiometry and electrical conductivity of nanocrystalline CeO_{2-x}. **Journal of Electroceramics**, Cambridge, v. 1, p. 7-14, 1997.
- LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. 527 p.
- LEIGH, G. **Nomenclature of inorganic chemistry: recommendations**. 3. ed. London: Blackwell Scientific, 1990. 289 p.
- LI, C.; DOMEN, K.; MARUYA, K. Y.; ONISHI, T. Oxygen exchange reactions over cerium oxide: an FT-IR study. **Journal of Catalysis**, v. 123, p. 436–442, 1990.
- LI, H. et al. Structural, morphological and optical properties of shuttle-like CeO₂ synthesized by a facile hydrothermal method, **Journal of Alloy and Compounds**, Laussane, v. 722, p. 489-498, 2017.
- LI, J. et al. Correlations among copeptin, ischemia-modified albumin, and the extent of myocardial injury in patients with acute carbon monoxide poisoning. **Genetics and Molecular Research**, Ribeirão Preto, v. 14, n. 3, p. 10384-10389, 2015.
- LIP M. J. et al. Comparison of the high-pressure behavior of the cerium oxides Ce₂O₃ and CeO₂. **Physical Review B**, v. 93, 064-106, 2016.
- LIU, H.; et al. Structural and ferroelectric properties of Pr doped HFO₂ thin films fabricated by chemical solution method. **Journal of Materials Science: materials in electronics**, v. 30, p. 5771-5779, 2019.
- LIU, X. et al. A survey on gas sensing technology. **Sensors**, Basel, v. 12, p. 9635-9665, 2012.
- LÖFBERG, A. et al. Ni/CeO₂ based catalysts as oxygen vectors for the chemical looping dry reforming of methane for syngas production. **Catalysis B: Environmental**, v. 212, n.1, p. 159-174, 2017.

LOS ALAMOS NATIONAL LABORATORY. **Tabela periódica**: praseodymium. Disponível em: <http://periodic.lanl.gov/59.shtml>. Acesso em: 15 jan. 2018.

MALAVASI, L.; FISHER, C. A. J.; ISLAM, M. S. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applicatons: structural and mechanistic features. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 11, p. 4370-4387, 2010.

QUÍMICA NOVA. **Rare earths**: industrial and biological applications. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000100020>. Acesso em: 20 dez. 2018.

MENG, F. *et al.* Hydrothermal synthesis and mechanism of triangular prism-like monocrystalline CeO₂ nanotubes via a facile template-free hydrothermal route. **Ceramics International**, Oxford, v. 42, n. 4, p. 4700-4708, 2016.

MINSKY, M. Memoir on inventing the confocal scanning microscopy. **Microscopy**, v 10, p. 128-138, 1988.

MIRZAEI, A.; NERI, G. Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: a review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 237, p. 749-775, 2016.

MOURÃO, H. A. J. L. *et al.* Nanostructures in photocatalysis: a review about synthesis strategies of catalysis in nanometric size. **Química Nova**, v. 32, n. 8, 2009.

MOURE, C. *et al.* Synthesis, sintering and electrical properties of YNi_{0,33}Mn_{0,67}O₃ perovskite prepared by a polymerized method. **Journal European Ceramics Society**, v. 23, n. 1711, p. 729-736, 2002.

MUÑOZ, J. C.; PRADO, F. A.; PÁEZ, J. E. R. Cerium oxide nanoparticles: synthesis, characterization and tentative mechanism of particle formation. **Colloids and Surfaces A**, v. 529, p. 146-159, 2017.

MUCCILLO, E. N. S. *et al.* Physical properties of cerium oxide prepared by solution technique and the electrical conductivity dependence on the oxygen partial pressure of sintered ceramics. **Cerâmica**, v. 51, p. 157-162, 2005.

MWAKIKUNGA, B. W. *et al.* A classification and ranking system on the H₂ gas sensing capabilities of nanomaterials based on proposed coefficients of sensor performance and sensor efficiency equations. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, Lausanne, v. 184, p. 170-178, 2013.

NADIMPALLI, N. K. V.; BANDYOPADHYAYA, R.; RUNKANA, V. Thermodynamic analysis of hydrothermal synthesis of nanoparticles. **Fluid phase equilibria**, v. 456, p. 33-45, 2018.

NAJAFI M., HARATIZADEH H. Investigation of intrinsic and extrinsic defects effective role on producing intense red emission in ZnO:Eu nanostructures. **Materials Research Bulletin**, v. 103, p.103-109, 2015.

NAKAYAMA, M.; MARTIN, M. First-principles study on defect chemistry and migration of oxide ions in ceria doped with rare-earth cations. **Physical Chemistry and Chemical Physics**, v. 11, p. 3241-3249, 2009.

NASCIMENTO, André Luís Carneiro Soares. **Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos picolinatos de lantanídeos no estado sólido**. Orientador: Massao Ionashiro. 2018, 91 f. Tese (Doutorado em Química) – Unesp, Araraquara, 2019.

NIELSEN P.R.; GHEORGHE A.; LYNNERUP N. Forensic aspects of carbon monoxide poisoning by charcoal burning in Denmark, 2008–2012: an autopsy based study. **Forensic Science Medicine, and Pathology**, Bethesda, v. 10, p. 390-3944, 2014.

ORTEGA P.P. et al. Towards carbon monoxide sensors based on europium doped cerium dioxide. **Surface Science**, v. 464, p. 692-699, 2019.

OLIVEIRA, R.C. *et al.* Charge transfer in Pr-Doped cerium oxide: experimental and theoretical investigations. **Materials Chemistry and Physics**, Taiwan, v. 249, 122967, 2020.

PAZINI, M. I. **Thick Films: properties, technology and applications. Materials science and technologies: electrical engineering developments**. Nova, Science Pub Inc, UK edition, 2011. 386 p.

PENG, R. *et al.* Size effect of Pt nanoparticles on the catalytic oxidation of toluene over Pt/CeO₂ catalysts. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 220, n. Supplement C, p. 462–470, 2018.

PHOKAA, S. Synthesis, structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles synthesized by a simple polyvinyl pyrrolidone (PVP) solution route. **Materials Science and Engineering**. Phoenix, v.115, p. 423-428, 2009.

PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S.; THONGTEM, T. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of CeO₂ nanowires for using as a photocatalytic material. **Materials Letters**, v. 196, p. 61-63, 2017.

PUDUKUDY, M.; YAAKOB, Z. Catalytic aspects of ceria-zirconia solid solution: part-I an update in the synthesis, properties and chemical reactions of ceria zirconia solid solution. **Der Pharma Chemical**, v. 6, n. 1, p. 188-216, 2014.

PUROHIT, R. D. et al. Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion. **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 15, p. 2711-2721, 2001.

RAKHMATULLIN, R. M.; PAVLOV, V. V.; SEMASHKO, V. V. EPR study of nanocrystalline CeO₂ exhibiting ferromagnetism at room temperature. **Physica Status Solidis: B**, Berlin, v. 253, n. 3, p. 499-503, 2016.

ROCHA, Leandro da Silva Rosa. **Sensores de gás nanoestruturados para CO_(g): coisa “céria”**. Orientador: Alexandre Zirpoli Simões. 2017. 121 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Unesp, Guaratinguetá, 2017.

ROCHA, L. S. R. *et al.* Novel ozone gas sensor based on ZnO nanostructures grown by the microwave-assisted hydrothermal route. **Ceramics International**, v. 42, p. 4539-4545, 2016.

ROCHA, L. S. R. *et al.* Novel gas sensor with dual response under CO(g) exposure: optical and electrical stimuli. **Physica B**, v. 536, p. 280-288, 2018.

RYAN, T.J.; ARNOLD, K.J. Residential carbon monoxide detector failure rates in the United States. **American Journal of Public Health**, Salt Lake City, v. 101, p. 15-17, 2011

SCHMINK, J.R.; LEADBEATER, N.E. Microwave heating as a tool for sustainable chemistry: an introduction. *In*: LEADBEATER, N.E. (ed). **Microwave heating as a tool for sustainable chemistry**. Boca Raton: CRC Press, 2010. v. 7, p. 1-24.

SEIYAMA, T. *et al.* A new detector for gaseous components using semiconductive thin films. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 34, n. 11, p. 1502-1503, 1962.

SIMÕES, A. Z. *et al.* Ferroelectric properties and leakage current characteristics of Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ thin films prepared by the polymeric precursor method. **Journal of Applied Physics**, v.98, 2005.

SHARMA, P. *et al.* Smoke sensing applications of Brij 58 functionalized Praseodymium oxide (Pr₆O₁₁) nanostructures: **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 297, n. 15, p. 126628, 2019.

SHANNON, R. D. *et al.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, Chester, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976a.

SHI, W. *et al.* Densely populate mesoporous in microcuboide CeO₂, crystal leading to a significant enhancement of catalytic activity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 3, p. 728-734, 2013.

SKORODUMOVÀ, N. V. *et al.* Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria. **Physical Review Letters**, v. 89, p. 166601, 2002.

SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, A. O. Metodologia de síntese em fase líquida para obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de terras raras. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 5, p. 679-696, 2015.

SOUSA FILHO, P. C.; SERRA O. C. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**. São Paulo, 37, n. 4, 753-760, 2014.

STEFANIDOU, M. E.; MARAVELIAS, C. P.; DONA, A. A. Carbon monoxide-related deaths in Greece. **The American Journal of Forensic Medicine and Pathology**, v. 33, n. 2, 128- 132, 2012.

SUNDARESAN, A. *et al.* Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides. **Physics Review B**, v. 74, 161306, 2006.

TAKASU, Y.; SUGINO, T.; MATSUDA, Y. Electrical conductivity of praseodymium doped ceria. **Journal Applied Chemistry**. Tokiwadai, v. 14, p. 79-81, 1984.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **Physica Status Solidi**, v. 15, p. 627-637, 1996.

TEJADA-VERA, B. *et al.* Number of deaths resulting from unintentional carbon monoxide poisoning, by month and year — National Vital Statistics System, United States, 2010–2015. v. 66, p. 234, 2017.

TEMERK, Y.; IBRAHIM, H. A new sensor based on In-doped CeO₂ nanoparticles modified glassy carbon paste electrode for sensitive determination of uric acid in biological fluids. **Sensors and Actuators B**, 224, p. 868-877, 2016.

TSUZUKI, T.; MCCORMICK, P. G. Synthesis of ultrafine ceria powders. Mechanochemical Processing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 7, p. 1453-1458, 2001.

VELIOGLU, M.; GÜMÜCS, T.; HÜSMEN, G. Cerebellar lesions in the acute setting of carbon monoxide poisoning. **Emergency Radiology**, Baltimore, v. 20, n. 3, p. 255-257, 2013.

VIDMAR, P. *et al.* Effects of trivalent dopants on the redox properties of Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ mixed oxide. **Journal of Catalysis**, New York, v. 171, n. 1, p. 160–168, 1997.

WANG, J. *et al.* Enhanced NH₃ gas-sensing performance of silica modified CeO₂ a nanostructurebased sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 255, n. 1, p. 862-870, 2018.

WANG, L. *et al.* Rapid microwave-assisted hydrothermal synthesis of one-dimensional MoO₃ nanobelts. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 164, p. 623-626, 2016.

WUILLOUD, E. *et al.* Spectroscopic evidence for localized and extended f-symmetry states in CeO₂. **Physics Review**, v. 53, p. 202-205, 1984.

XIAO, Z. *et al.* Engineering oxygen vacancies and nickel dispersion on CeO₂ by Pr doping for highly stable ethanol steam reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 258, n. 1, p. 1-12, 2019.

XIA, B.; LENGGORO, I. W.; OKUYAMA, K. Synthesis of CeO₂ nanoparticles by salt-assisted ultrasonic aerosol decomposition. **Journal of Materials and Chemistry**, Taiwan, v. 12, p. 167-172, 2001.

YANG, Z. *et al.* Morphologies and magnetic properties of La-doped CeO₂ nanoparticles by the solvothermal method in a low magnetic field. **Materials Chemistry and Physics**, Shanghai, v. 240, p. 122148, 2020.

YOUNIS, A. *et al.* Tuning the surface oxygen concentration of {111} surrounded ceria nanocrystals for enhanced photocatalytic activities. **Nanoscale**, Cambridge, v. 8, n. 1, p. 378-387, 2016.

ZDRAVKOVIĆ, J. *et al.* Comparative study of CeO₂ nanopowders obtained by the hydrothermal method from various precursors. **Ceramics International**, Belgrade, v. 41, p. 1970-1979, 2015.

ZEMEL, J. N. *et al.* Theoretical scription of gas-film interaction on SnO_x. **Thin Solid Films**, Philadelphia, v. 126, p. 189-202, 1988.

ZHANG, J. *et al.* Metal-oxide-semiconductor based gas sensors: screening, preparation, and integration. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 19, n. 9, p. 6313-6329, 2017.

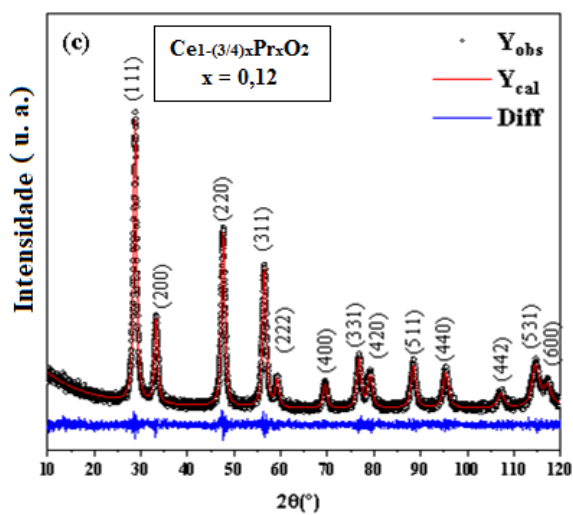
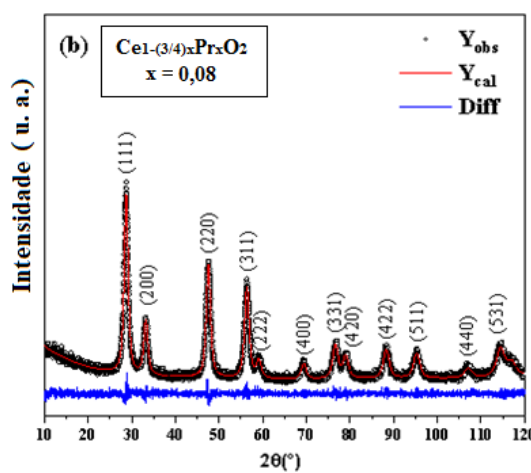
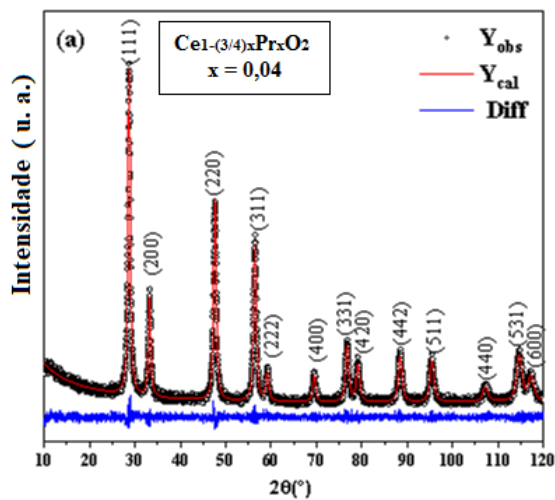
ZHANG, Y.C. *et al.* Role of oxygen vacancies in photocatalytic water oxidation on ceria oxide. **Catalysis B: Environmental**, Tianjin, v. 224, n. 1, p. 101-108, 2018.

ZHANG, J. *et al.* Nanostructured materials for room-temperature gas sensors. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 28, n. 5, p. 795-831, 2016.

ZHANG, L. *et al.* Photoluminescence and dielectric properties of pure/Yb-doped SrZrO₃ crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Tianjin, v. 104, p. 1-7, 2017.

ZHU, Y.J.; CHEN, F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. **Chemical Reviews**, Shanghai, v. 114, p. 6462-6555, 2014.

APÊNDICE A – Refinamento de Rietveld das nanopartículas de óxido de cério dopadas com praseodímio com estequiometria $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ para (a) $x = 0,04$; (b) $x = 0,08$ e (c) $x = 0,12$.



APÊNDICE B – Protocolo para reprodução deste estudo

OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

Para as amostras dopadas em 4% de praseodímio.

1. Solução 1: Dissolver num Becker 4,8941 g de nitrato de cério hexahidratado com 20 ml de água deionizada utilizando o do agitador magnético;
2. Solução 2: Dissolver num Becker 0,0376 g de óxido de praseodímio com 20 ml de água deionizada utilizando o do agitador magnético a temperatura de 70 °C, adicionando gotas de ácido nítrico (HNO₃ 63%) até total solubilização;
3. Após solubilizadas, misturar ambas soluções em único Becker e completar o volume até 80 ml com água deionizada;
4. Deixar em repouso por 24 hs;
5. Ajustar o pH (inicialmente entre 1-2) para 10 com a adição da solução básica de hidróxido de potássio (KOH 2M) utilizando o agitador magnético;
6. Adicionar a solução na autoclave do forno micro-ondas, programar para síntese com patamar de aquecimento de 100 °C por 8 min e taxa de aquecimento de 10 °C/min;
7. Deixar esfriar dentro do forno;
8. Dividir a solução em 4 alíquotas de aproximadamente 20 ml e adicioná-las em tubos de falcon para a centrifugação à rotação de 1000 rpm por 10 minutos. Após a primeira etapa de centrifugação, com o pó precipitado no fundo do tubo de falcon, deve-se eliminar a solução líquida, adicionar água deionizada (~20 ml) e agitar até que todo o pó precipitado no fundo seja lavado e misturado à água. Levar à centrífuga e repetir o processo por mais 2 vezes;
9. Após a última etapa de centrifugação, eliminar o líquido, adicionar 15 ml de água deionizada, agitar, despejar a solução em Becker e levar para secar em estufa à 100 °C por 24 horas;
10. Após seco, uniformizar o tamanho das partículas em almofariz de alumina;

(O mesmo processo pode ser seguido para obtenção das amostras dopadas com 8% e 12% de praseodímio, segundo as massas de nitrato de cério hexahidratado e de óxido de praseodímio, como mostra a Tabela 3 da página 41)

11. Caracterização DRX e Refinamento de Rietveld, Raman, Área de Superfície B.E.T., IR-FT, PL, UV-Vis, EPR e Magnética;

OBTENÇÃO DOS FILMES

- Etapas realizadas
- **Etapas não realizadas e sugeridas**

Para as amostras dopadas em 4% de praseodímio.

12. Limpeza dos substratos em banho de ultrassom: (a) em água deionizada e sabão líquido neutro; (b) em água deionizada; (c) em acetona;
13. Secar os substratos em estufa à 100 °C por pelo menos 10 horas;
14. No almofariz, misturar 1 gora de glicerol com 0,125 g do pó resultado da síntese;
15. Depositar o filme no substrato com o auxílio de uma espátula, cobrindo todas as trilhas;
16. Secar em estufa à 100 °C por pelo menos 10 horas;
17. Secar em forno mufla à 280 °C por 2 h, com taxa de aquecimento de 1 °C/min;
18. Caracterização Raman;
- 19. Caracterização DRX;**
- 20. MEV;**
21. Ensaio para obtenção de temperatura onde o material apresenta maior sinal em vácuo, ar livre e em atmosfera de monóxido de carbono (descartar amostra após caracterização);

22. Caracterização elétrica com 3 ciclos de aquecimento e resfriamento em vácuo utilizando **a faixa de temperatura que o filme apresenta o maior sinal em vácuo;**

23. Caracterização Raman;

24. MEV;

25. Caracterização elétrica com 3 ciclos de aquecimento e resfriamento em ar aberto utilizando **a faixa de temperatura que o filme apresenta o maior sinal em ar livre;**

26. Caracterização Raman;

27. MEV;

28. Caracterização elétrica com 3 ciclos de aquecimento e resfriamento em vácuo utilizando **a faixa de temperatura que o filme apresenta o maior sinal em atmosfera de monóxido de carbono;**

29. Caracterização Raman;

30. MEV;

31. Medida da resistência em temperatura constante com variação das atmosferas na seguinte ordem: vácuo, ar, CO_g, ar;

32. Medida da resistência com variação da pressão dentro da câmara sob atmosfera constante para todas as atmosferas: vácuo, ar livre e CO_g;

33. Medida da resistência com variação da concentração de CO_g.

A Etapa 31 foi realizada, entretanto o material não respondeu com variação dos valores resistências.

As Etapas 32 – 33 NÃO foram realizadas, pois não havia possibilidade do controle dos parâmetros: Pressão e concentração de monóxido de carbono.

(O mesmo foi seguido para obtenção das amostras dopadas com 8% e 12% de praseodímio)