

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA
FILHO” – UNESP**

**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais –
POSMAT**

Wagner Costa Macêdo Junior

**HIDROTERMALIZAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS SEGUIDA DE
TRATAMENTO TÉRMICO: UMA NOVA ROTA PARA OBTENÇÃO DO CaZrO_3**

PRESIDENTE PRUDENTE

2020

Wagner Costa Macêdo Junior

**HIDROTERMALIZAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS SEGUIDA DE
TRATAMENTO TÉRMICO: UMA NOVA ROTA PARA OBTENÇÃO DO CaZrO_3**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de
Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Silvio
Rainho Teixeira.

PRESIDENTE PRUDENTE

2020

M141h	Macêdo Junior, Wagner Costa Hidrotermalização assistida por micro-ondas seguida de tratamento térmico: uma nova rota para obtenção do CaZrO_3 / Wagner Costa Macêdo Junior. -- Presidente Prudente, 2020 256 f. : il., tabs., fotos Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente Orientadora: Silvio Rainho Teixeira 1. Hidrotermal Assistido por Micro-ondas. 2. Perovskita. 3. Sensores. 4. Adsorção. 5. Fotoluminescência. I. Título.
-------	---

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Wagner Costa Macêdo Junior

**HIDROTERMALIZAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS SEGUIDA DE
TRATAMENTO TÉRMICO: UMA NOVA ROTA PARA OBTENÇÃO DO CaZrO_3**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de
Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Materiais.

Banca Examinadora:

Nome: Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira (orientador)

Instituição: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Presidente Prudente, SP

Nome: Prof. Dr. Luís Fernando da Silva

Instituição: Universidade Federal de São Carlos, SP

Nome: Prof. Dr. Kleper de Oliveira Rocha

Instituição: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Bauru, SP

Nome: Prof^a. Dr^a. Agda Eunice de Souza Albas

Instituição: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Presidente Prudente, SP

Nome: Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes

Instituição: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Bauru, SP



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE WAGNER COSTA MACÊDO JUNIOR, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 04 dias do mês de maio do ano de 2020, às 13:30 horas, no(a) Sala de Audiovisual/Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos/UNESP/Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente - UNESP, Prof. Dr. LUIS FERNANDO DA SILVA do(a) Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Prof. Dr. KLEPER DE OLIVEIRA ROCHA do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente - UNESP, Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de WAGNER COSTA MACÊDO JUNIOR, intitulada **HIDROTHERMALIZAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS SEGUIDA DE TRATAMENTO TÉRMICO: UMA NOVA ROTA PARA OBTENÇÃO DO CaZrO_3** . Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA

Prof. Dr. LUIS FERNANDO DA SILVA

Prof. Dr. KLEPER DE OLIVEIRA ROCHA

Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS

Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES

Video-Conferência

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

MACÊDO Jr., W. C. **Hidrotermalização Assistida por Micro-ondas Seguida de Tratamento Térmico: Uma Nova Rota para Obtenção do CaZrO_3** . 2020. 256f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2020.

RESUMO

Cerâmica com estrutura do tipo *perovskita* e minério recentemente descoberto, o CaZrO_3 se aplica, com destaque, em componentes de circuito para sensores de oxigênio, hidrogênio e umidade, além de poder ser utilizado na adsorção de corantes, como material abrasivo, refratário e como matriz em sólidos fósforos dopados com Eu^{3+} . Devido a este leque de aplicações, torna-se imprescindível o estudo de novos métodos de síntese visando a obtenção deste material, principalmente em escala nanométrica. O método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas (HAM) é um excelente candidato para tal, já que é empregado na obtenção de cerâmicas avançadas, utilizando menores tempos e temperaturas durante o processo de síntese. Este trabalho apresenta os primeiros resultados da obtenção do CaZrO_3 pelo método HAM, no qual diversos parâmetros de síntese foram variados para uma melhor avaliação de suas características estruturais, morfológicas e ópticas. Partículas CaZrO_3 foram nucleados pelo método HAM em 140 °C durante 1, 10, 40 e 180 min e cristalizados via tratamento térmico de 600 até 1200 °C. Duas fases principais foram obtidas, uma estequiométrica e outra não estequiométrica, as quais podem ter suas porcentagens modificadas de acordo com os precursores, tempo de síntese e temperatura de tratamento térmico. Três propriedades distintas foram analisadas: (1) sensibilidade à umidade; (2) capacidade de adsorção dos corantes rodamina B, vermelho congo, azul de metileno e alaranjado de metila e; (3) viabilidade deste material como matriz do íon Eu^{3+} (1, 3 e 5%). Todas estas propriedades foram observadas, das quais foi concluído que: (1) amostras sintetizadas com menores tempos apresentam maior variação de resistência em relação à mudança da umidade relativa, principalmente em umidades

superiores à 50%; (2) as melhores adsorções ocorrem para os corantes rodamina B e vermelho congo (até 100% de adsorção), o que potencializa o material para ser utilizado, por exemplo, como membrana porosa, em dispositivos voltados para a área ambiental e; (3) por meio dos espectros de emissão fotoluminescente em temperatura ambiente e em 14 K, foi concluído que os íons de Eu^{3+} substituem tanto os átomos de Ca como de Zr, em ambas as fases, com limite de substituição de 3%, amostra que apresenta maior rendimento quântico (0,29) quando utilizado o *laser* 395 nm no processo de excitação, o que qualifica as amostras aqui sintetizadas para aplicações em recobrimentos de LED's que trabalham com radiações de excitação localizadas no UV-próximo.

Palavras-Chave- Hidrotermalização Assistida por Micro-ondas; Perovskita; Sensores; Adsorção; Fotoluminescência

MACÊDO Jr., W. C. **Microwave-assisted hydrothermal synthesis followed by heat treatment: a new route to obtain CaZrO_3** . 2020. 256p. Thesis (Doctor in Materials Science and Technology) – UNESP, Presidente Prudente, 2020.

ABSTRACT

Ceramic with a perovskite type structure and recently discovered mineral, CaZrO_3 is especially used in circuit components for oxygen, hydrogen and humidity sensors, in addition to being able to be used in the adsorption of dyes, as an abrasive, refractory material and as a matrix in solid phosphors doped with Eu^{3+} . Due to this range of applications, it is essential to study new methods of synthesis in order to obtain this material, mainly on a nanometric scale. The Microwave-Assisted Hydrothermal (MAH) method is an excellent candidate for this, since it is usually used to obtain advanced ceramics, using shorter times and temperatures during the synthesis process. This work presents the first results for obtaining CaZrO_3 by the MAH method, in which several parameters of synthesis were varied for a better evaluation of its structural, morphological and optical characteristics. CaZrO_3 particles were nucleated by the MAH method at 140 °C for 1, 10, 40 and 180 min and crystallized via heat treatment from 600 to 1200 °C. Two main phases were obtained, one stoichiometric and the other non-stoichiometric, which can have their percentages modified according to the precursors, synthesis time and heat treatment temperature. Three distinct properties were analyzed: (1) sensitivity to humidity; (2) adsorption capacity of rhodamine B, congo red, methylene blue and methyl orange dyes; (3) viability of this material as an Eu^{3+} ion matrix (1, 3 and 5%). All these properties were observed, where it was concluded that: (1) samples synthesized with shorter times show greater resistance variation in relation to the change in relative humidity, mainly in humidity above 50%; (2) the best adsorption occurs for rhodamine B and congo red dyes (up to 100% adsorption), which enhances the material to be used, for example, as a porous membrane, in

devices aimed at the environmental area and; (3) through high resolution photoluminescent emission spectra (14 K), it was concluded that Eu^{3+} ions replace both Ca and Zr atoms, in both phases, with a luminescent quenching at 3%, a sample that has a higher quantum yield (0.29) when using the 395 nm laser (excitation), which qualifies the samples synthesized here for applications in LED coatings that work with excitation radiation located in the near UV.

Keywords: Microwave-Assisted Hydrothermal; Perovskite; Sensors; Adsorption; Photoluminescence

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Tábua de argila atribuída aos sumérios da mesopotâmia (aproximadamente 3.200 a.C.). Apresenta uma forma de escrita baseada em pictogramas, precursora à escrita cuneiforme, e é a mais antiga forma de armazenamento de informação depois das pinturas rupestres (THE BRITISH MUSEUM, 2017)..... 38
- Figura 2** – Estátua do deus maia do milho, Hun Hunahpu, construída em calcário (aproximadamente entre os anos 600 e 800) e originária da cidade de Copán, atual região central de Honduras (THE BRITISH MUSEUM, 2017) 42
- Figura 3** – Estrutura genérica das *perovskitas* (adaptado de VIVO, 2017)..... 46
- Figura 4** – Alguns dos principais elementos que podem constituir a estrutura dos óxidos do tipo *perovskita*. *Inset: clusters* $[BO_6]$ e $[AO_{12}]$ (adaptado de HUANG, 2015) 47
- Figura 5** – Exemplos de superestruturas do tipo *perovskita* (adaptado de OSADA, 2018) 48
- Figura 6** – Estrutura da Cerâmica *Perovskita* $CaZrO_3$ com os *clusters* $[ZrO_6]$ e $[CaO_8]$ em destaque. **(a)** Estrutura ortorrômbica ideal, sem defeitos, onde o material apresenta o estado singlete excitado (S^*) e **(b)** Deslocamento do Zr no *cluster* $[ZrO_6]$, resultado da síntese e sinterização, onde o material apresenta o estado tripleto excitado (T^*) (adaptado de OLIVEIRA, 2017)..... 50
- Figura 7** – Patente americana referente à produção controlada do CZO. Trabalho desenvolvido em 1951 e registrado em 1955 (adaptado de U.S.P.O., 1955) 56
- Figura 8** – Microscopia eletrônica de varredura do mineral Lakargita (CZO). Ap = Apatita (*Apatite* – $Ca_5(PO_4)_5$), Bgd = Bagdadita (*Baghdadite* – $Ca_3(Zr,Ti)Si_2O_9$), Cus = Cuspidina (*Cuspidine* – $Ca_4Si_2O_7(F,OH)_2$), Lak = Lakargita (*Lakargiite* – CZO), Zr-grt = *Kimzeyite* (sem

tradução – $\text{Ca}_3(\text{Zr,Ti})_2((\text{Si,Al,Fe}^{3+})\text{O}_4)_3$, Zrn = Silicato de Zircônio (*Zircon* – ZrSiO_4)

(adaptado de WEBMINERAL, 2010) 57

Figura 9 – Diagrama de fases do sistema $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ obtido através do método de reação de estado sólido (ONDIK, 1998)..... 59

Figura 10 – Diagrama de fases referente à degradação das fases φ_1 (CaZr_4O_9) e φ_2 ($\text{Ca}_6\text{Zr}_{19}\text{O}_{44}$) (ONDIK, 1998)..... 60

Figura 11 – Célula unitária ortorrômbica ideal do CZO (adaptado de WORDPRESS, 2017) 60

Figura 12 – Visualização de impressões digitais quando nanopartículas de $\text{CaZrO}_3\text{:Eu}^{3+}$ são pulverizadas sobre substratos semi-porosos (folhas). **(a)** e **(b)**, exposição à luz solar; **(a')** e **(b')**, exposição à luz ultravioleta (UV com $\lambda = 254 \text{ nm}$). Regiões identificáveis das impressões digitais: 1 – Poros (dutos de suor); 2 – Forma de olho; 3 – Extremidade do arco; 4 – Bifurcação (adaptado de NAVAMI, 2018)..... 63

Figura 13 – Principais áreas de aplicação dos sensores de umidade (adaptado de BLANK, 2016)..... 64

Figura 14 – Exemplos de sensores utilizados para mimetizar os sentidos humanos. A sigla CMOS se refere à tecnologia de fabricação de circuitos integrados do tipo metal-óxido-semicondutor complementar (*Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*) (adaptado de YOLE, 2015)..... 66

- Figura 15** – Esquematização da umidade absoluta (U_{ab}), umidade saturada (U_s) e umidade relativa (UR) para três temperaturas diferentes. Os valores de UR são aproximados de acordo com as usuais curvas de saturação (adaptado de WANNER, 2010) 71
- Figura 16** – Diagrama de bandas de energia simplificado que mostra a influência dos grãos (G) e contornos de grãos (CG) na estrutura eletrônica dos materiais que constituem os sensores cerâmicos de umidade semicondutores. E_c e E_f representam o início da banda de condução e o nível de Fermi, no interior do *band gap*, respectivamente. *Inset*: Material policristalino genérico (adaptado de HOLZER, 2007)..... 73
- Figura 17** – Esquematização dos processos de adsorção e condução protônica (Mecanismo de Grotthuss) em sensores cerâmicos de umidade. (I) Camada quimisorvida, (II) Primeira camada fisissorvida e (III) Segunda camada fisissorvida (adaptado de YADAV, 2007)..... 74
- Figura 18** – Possíveis mecanismos de difusão dos portadores de cargas nos eletrólitos sólidos. Difusão: (1) Entre vacâncias, (2) Intersticial direta, (3) Anelar, (4) Fila/vacância, (5) Por troca direta, (6) Fila/interstício e (7) Intersticial indireta (adaptado de SHAKHOVOY, 2015) 77
- Figura 19** – Sensibilidade à umidade (Resistência por UR) de pastilhas constituídas de nanopartículas de CZO sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos e tratadas a 900 °C durante 2 horas. Tanto as curvas da ida (*up*) quando da volta (*down*) estão presentes. A frequência de operação foi de 1 kHz (adaptado de ANDRÉ, 2014)..... 79
- Figura 20** – Estruturas e fórmulas moleculares dos corantes utilizados neste trabalho 80
- Figura 21** – Esquematização simplificada do mecanismo de fotodegradação de corantes **(a)** exemplo genérico e **(b)** exemplo de fotodegradação do azul de metileno (MB) por meio de nanopartículas de $ZnO:Gd^{3+}$ (adaptado de LAI, 2014 e MARINHO, 2019) 83

- Figura 22** – Esquematisação do processo de excitação e emissão da matriz (M) de um luminóforo que necessita de sítios sensibilizadores (S) para transferência de energia para os ativadores (A) (adaptado de DELUCA, 1980) 86
- Figura 23** – Representação dos níveis de energia (*energy*) do íon Eu^{3+} . Algumas transições estão em destaque, para uma excitação específica (395 nm) 88
- Figura 24** – **(a)** Interação das micro-ondas (*microwaves*) com algumas classes de materiais (a absorção pelos solventes justifica esse tipo de adaptação para a síntese hidrotermal), **(b)** ressonância entre o campo elétrico (*electric field*) das micro-ondas e os dipolos permanentes da água, possíveis dipolos induzidos e íons, e **(c)** distribuição de temperaturas em relação ao tipo de aquecimento (adaptado de ANTON PAAR, 2019) 93
- Figura 25** – Aparelho de micro-ondas doméstico adaptado para síntese HAM (adaptado de SOUZA, 2011) 95
- Figura 26** – Diagrama de Perrin-Jablonski onde estão indicados os estados singletos (S_0 , S_1 e S_2), tripleto (T_1) e alguns possíveis processos de desexcitação e os respectivos tempos de vida (adaptado de MACHULEK, 2008)..... 109
- Figura 27** – Câmara utilizada para os testes de fotodegradação. **(a)** visão externa (pode-se observar a solução base de rodamina B ao lado da câmara) e **(b)** visão interna 119
- Figura 28** – DRX das amostras **(a)** CZ 180min e **(b)** CZ 180min 1200C. *Inset*: Célula unitária do o-CZO indicando os *clusters* $[\text{ZrO}_6]$ e $[\text{CaO}_8]$ (adaptado de OLIVEIRA, 2017)..... 121
- Figura 29** – DRX da amostra CZ 180min 1200C comparando o pico referente ao plano (311) da fase não estequiométrica com a mesma região de outros difratogramas (fichas cristalográficas) que apresentam os padrões de difração mais semelhantes ao da fase CSZO. Fichas: **(a)** ZrO_2 cúbico e tetragonal, **(b)** $\text{ZrO}_{1,87}$, **(c)** $\text{ZrO}_{2,12}$ e **(d)** $\text{Ca}_{0,134}\text{Zr}_{0,866}\text{O}_{1,866}$ e

$\text{Ca}_{0,134}\text{Zr}_{0,866}\text{O}_{1,7}$. Os difratogramas ainda são apresentados como Intensidade (u.a.) versus 2θ (Grau), em torno de 60°	123
Figura 30 – DRX das amostras (a) ZO 180min e (b) ZO 180min 1200C. Todos os picos são referentes à fase monoclinica do ZrO_2 (PDF 83-942). <i>Inset</i> : Célula unitária do m-ZO indicando os <i>clusters</i> [ZrO_8] (adaptado de RIEDEL, 2004)	125
Figura 31 – DSC/TG da amostra CZ 180min (Eixo Y1 = Perda de massa (<i>Weight (%)</i>), eixo Y2 = Fluxo de calor (<i>Heat Flow (W/g)</i>) e eixo X = Temperatura (<i>Temperature (°C)</i>)). Os picos exotérmicos são voltados para cima	126
Figura 32 – Espalhamento micro-Raman das amostras (a) CZ 180min e (b) CZ 180min 1200C. Os principais modos vibracionais estão destacados	127
Figura 33 – FTIR das amostras CZ 180min e CZ 180min 1200C em diferentes intervalos. (a) de 500 até 1000 cm^{-1} e (b) de 500 até 4000 cm^{-1} . <i>Inset</i> : <i>Cluster</i> [ZrO_6] (adaptado de OLIVEIRA, 2017).....	130
Figura 34 – XPS das amostras (a) CZ 180min e (b) CZ 180min 1200C. Os principais picos fotoeletrônicos estão destacados.....	131
Figura 35 – Deconvolução do pico O1s (XPS) para as amostras (a) CZ 180min e (b) CZ 180min 1200C	132
Figura 36 – MEV das amostras (a) e (b) CZ 180min e (c) e (d) CZ 180min 1200C.....	135
Figura 37 – DRX das amostras (a) CZ 10min 1200C KOH e (b) CZ 10min 1200C NaOH (mesma que CZ 10min 1200C)	137
Figura 38 – DRX das amostras (a) CZ 10min 1200C Alp e (b) CZ 10min 1200C Syn (mesma que CZ 10min 1200C).....	139

- Figura 39** – DRX das amostras **(a)** CZ 10min 1200C pH12 e **(b)** CZ 10min 1200C pH7 (mesma que CZ 10min 1200C) 140
- Figura 40** – DRX das amostras **(a)** CZ 10min 1200C (KOH, Alp, pH12), **(b)** CZ 10min 1200C pH12, **(c)** CZ 10min 1200C Alp, **(d)** CZ 10min 1200C KOH e **(e)** CZ 10min 1200C entre 29 e 33° (2 θ). $I_{\text{máxCSZO}}$ e $I_{\text{máxCZO}}$ são, respectivamente, as intensidades máximas dos principais picos das fases c-CSZO e o-CZO 141
- Figura 41** – DRX das amostras **(a)** CZ 180min 1200C 1h, **(b)** CZ 180min 1200C 4h e **(c)** CZ 180min 1200C 6h. Os principais planos de difração estão indicados tanto para a fase o-CZO (em preto) como para a fase c-CSZO (em vermelho) 143
- Figura 42** – DRX das amostras **(a)** CZ 10min sem tratamento térmico e tratada a 600, 800, 1000 e 1200 °C durante 1h, e **(b)** CZ 40min sem tratamento térmico e tratada a 600, 800, 1000 e 1200 °C durante 1h 145
- Figura 43** – DSC (derivada) da amostra CZ 180min com diferentes razões de aquecimento. Eixo Y = Derivada do fluxo de calor (*Deriv. Heat Flow (W/(g°C))*) e eixo X = Temperatura (*Temperature (°C)*). Os picos exotérmicos são voltados para cima 147
- Figura 44** – Espalhamento micro-Raman das amostras **(a)** CZ 10min sem tratamento térmico e tratada a 600, 800, 1000 e 1200 °C durante 1h, e **(b)** CZ 40min sem tratamento térmico e tratada a 600, 800, 1000 e 1200 °C durante 1h..... 148
- Figura 45** – Extensão dos espectros do espalhamento micro-Raman das amostras **(a)** CZ 10min sem tratamento térmico e tratada a 600, 800, 1000 e 1200 °C durante 1h, e **(b)** CZ 40min sem tratamento térmico e tratada a 600, 800, 1000 e 1200 °C durante 1h. Os picos estreitos equivalem efetivamente aos espalhamentos e as bandas largas às emissões fosforescentes.. 150

- Figura 46** – UV-Vis das amostras **(a)** CZ 10min sem tratamento térmico e tratada a 600, 800, 1000 e 1200 °C durante 1h, e **(b)** CZ 40min sem tratamento térmico e tratada a 600, 800, 1000 e 1200 °C durante 1h. Os *gap's* indiretos estimados pelo método de Wood e Tauc estão indicados..... 151
- Figura 47** – MEV das amostras **(a)** CZ 10min, **(b)** CZ 10min 600C, **(c)** CZ 10min 800C, **(d)** CZ 10min 1000C, **(e)** CZ 10min 1200C, **(f)** CZ 40min, **(g)** CZ 40min 600C, **(h)** CZ 40min 800C, **(i)** CZ 40min 1000C e **(j)** CZ 40min 1200C 155
- Figura 48** – DSC/TG das amostras CZ 1min, CZ 10min, CZ 40min e CZ 180min. Eixo Y1 = Perda de massa (*Weight (%)*), eixo Y2 = Fluxo de calor (*Heat Flow (W/g)*) e eixo X = Temperatura (*Temperature (°C)*)). Os picos exotérmicos são voltados para cima..... 158
- Figura 49** – DRX das amostras **(a)** CZ 1min, CZ 10min, CZ 40min e CZ 180min, e **(b)** CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C e CZ 180min 1200C. As fases CCO e m-ZO estão indicadas..... 160
- Figura 50** – Espalhamento micro-Raman das amostras **(a)** CZ 1min, CZ 10min, CZ 40min e CZ 180min. *Inset*: Varredura de 150 até 4000 cm^{-1} e **(b)** CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C e CZ 180min 1200C 161
- Figura 51** – Refinamento Rietveld das amostras **(a)** CZ 1min 1200C, **(b)** CZ 10min 1200C, **(c)** CZ 40min 1200C e **(d)** CZ 180min 1200C..... 163
- Figura 52** – UV-Vis das amostras **(a)** CZ 1min, CZ 10min, CZ 40min e CZ 180min, e **(b)** CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C e CZ 180min 1200C. Os *gap's* indiretos estimados pelo método de Wood e Tauc estão indicados 165
- Figura 53** – MEV das amostras **(a)** CZ 1min, **(b)** CZ 10min, **(c)** CZ 40min e **(d)** CZ 180min

.....	166
Figura 54 – MEV das amostras (a) CZ 1min 1200C, (b) CZ 10min 1200C, (c) CZ 40min 1200C e (d) CZ 180min 1200C	167
Figura 55 – Diagrama de Nyquist (Argand) das amostras (pastilhas) (a) CZ 180min e CZ 180min 1200C, e (b) CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C e CZ 180min 1200C	169
Figura 56 – DSC/TG da amostra CZ 1min 1200C (a) sem permanência na estufa antes da caracterização e (b) com permanência. Eixo Y1 = Perda de massa (<i>Weight (%)</i>), eixo Y2 = Fluxo de calor (<i>Heat Flow (W/g)</i>) e eixo X = Temperatura (<i>Temperature (°C)</i>)). Os picos exotérmicos são voltados para cima	171
Figura 57 – (a) Isoterma de adsorção de N ₂ a -196,15 °C (77 K) das amostras CZ com e sem tratamento térmico. (b) Distribuição dos poros por diâmetro das amostras CZ com e sem tratamento térmico.....	171
Figura 58 – Resposta elétrica versus variação da UR para as amostras (pastilhas) (a) CZ 1min 1200C e (b) CZ 10min 1200C. Foram utilizadas três frequências de trabalho distintas (100 Hz, 120 Hz e 1 kHz).....	174
Figura 59 – Testes de fotodegradação para rodamina B. Concentração de rodamina B em alíquotas coletadas após 5, 10, 15, 20, 30, 45 e 60 min (tempo de exposição) utilizando (a) CZ 1min e (b) CZ 1min 1200C como catalisadores. Espectros de absorção no UV-Vis das soluções após 60 min de exposição utilizando (c) CZ 1min e (d) CZ 1min 1200C como catalisadores	177
Figura 60 – Espectro de absorção no UV-Vis de uma solução de rodamina B (10 ppm). Absorbância versus comprimento de onda (adaptado de NAGARAJA, 2012)	178

- Figura 61** – Espectros de absorção no UV-Vis de soluções de rodamina B após o processo de fotodegradação onde foram utilizados nanocompósitos porosos de $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ como catalisadores e tempos de exposição à luz UV de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70 min. Absorbância versus comprimento de onda (adaptado de WANG, 2014)..... 179
- Figura 62** – (a) Concentração relativa e (b) quantidade adsorvida de rodamina B em função do tempo para as amostras CZ 1min, CZ 10min, CZ 40min e CZ 180min..... 180
- Figura 63** – (a) Concentração relativa e (b) quantidade adsorvida de rodamina B em função do tempo para as amostras CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C e CZ 180min 1200C 180
- Figura 64** – (a) Concentração relativa e (b) quantidade adsorvida de vermelho congo em função do tempo para as amostras CZ 1min, CZ 10min, CZ 40min e CZ 180min..... 181
- Figura 65** – (a) Concentração relativa e (b) quantidade adsorvida de vermelho congo em função do tempo para as amostras CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C e CZ 180min 1200C 182
- Figura 66** – (a) Concentração relativa e (b) quantidade adsorvida de azul de metileno em função do tempo para as amostras CZ 1min, CZ 10min, CZ 40min e CZ 180min..... 182
- Figura 67** – (a) Concentração relativa e (b) quantidade adsorvida de azul de metileno em função do tempo para as amostras CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C e CZ 180min 1200C 183
- Figura 68** – (a) Concentração relativa e (b) quantidade adsorvida de alaranjado de metila em função do tempo para as amostras CZ 1min, CZ 10min, CZ 40min e CZ 180min..... 183

- Figura 69** – (a) Concentração relativa e (b) quantidade adsorvida de alaranjado de metila em função do tempo para as amostras CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C e CZ 180min 1200C 184
- Figura 70** – DRX das amostras (a) CZ 180min, CZ 180min Eu1%, CZ 180min Eu3% e CZ 180min Eu5% e (b) CZ 180min 1200C, CZ 180min 1200C Eu1%, CZ 180min 1200C Eu3% e CZ 180min 1200C Eu5% 186
- Figura 71** – Representação das estruturas cristalinas das fases (a) o-CZO e (b) c-CSZO 187
- Figura 72** – MEV das amostras (a) CZ 180min 1200C (CZO), (b) CZ 180min 1200C Eu1% (CZO1Eu), (c) CZ 180min 1200C Eu3% (CZO3Eu) e (d) CZ 180min 1200C Eu5% (CZO5Eu) 189
- Figura 73** – TG das amostras (a) CZ 180min 1200C Eu1%, (b) CZ 180min 1200C Eu3% e (c) CZ 180min 1200C Eu5%. Eixo Y = Perda de massa (*Weight (%)*) e eixo X = Temperatura (*Temperature (°C)*) 190
- Figura 74** – (a) Espectro de excitação monitorado a 613 nm em temperatura ambiente (aproximadamente 27 °C (300 K)), (b) espectro de emissão através de excitação do *laser* 260 nm em temperatura ambiente (aproximadamente 27 °C (300 K)), (c) diagrama de cromaticidade (*Commission Internationale d'Eclairage (CIE)*) e (d) rendimento quântico absoluto comparado ao espectro de excitação dos materiais fósforos caracterizados. Dados coletados para as amostras CZ 180min 1200C Eu1%, CZ 180min 1200C Eu3% e CZ 180min 1200C Eu5%. Os eixos em Y não identificados se referem à intensidade normalizada (u.a.)..... 193
- Figura 75** – Espectro de emissão de alta resolução através de excitação do *laser* 260 nm em temperatura criogênica (aproximadamente -259,15 °C (14 K)) para a amostra CZ 180min

1200C Eu3%. Transições **(a)** $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, **(b)** $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e **(c)** $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Os eixos em Y não identificados se referem à intensidade normalizada (u.a.)..... 195

Figura 76 – Espectros de excitação seletivos em temperatura criogênica (obtidos em aproximadamente -259,15 °C (14 K)) para as componentes das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ da amostra CZ 180min 1200C Eu3%. Intensidade Normalizada (u.a.) por Comprimento de Onda (nm) 198

Figura 77 – Curvas de decaimento (emissão) através de excitação do *laser* 260 nm em temperatura ambiente (aproximadamente 27 °C (300 K)), monitoradas em dois comprimentos de ondas distintos em torno da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ para as amostras **(a)** e **(b)** CZ 180min 1200C Eu1%, **(c)** e **(d)** CZ 180min 1200C Eu3%, **(e)** e **(f)** CZ 180min 1200C Eu5%. As linhas sólidas correspondem aos melhores ajustes. Os eixos em Y não identificados se referem à intensidade normalizada (u.a.). *Inset: Plots residuais* 199

Figura AII.1 – Caracterizações UV-Vis (**(a)** Reflectância por Comprimento de onda e **(b)** Absorbância por Energia) de três sais de níquel (acetato – $Ni(CH_3COO)_4 \cdot 4H_2O$, cloreto – $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ e nitrato – $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). As caudas de absorção e os respectivos *band gap*'s (E_{BG} 's) ópticos estão indicados (adaptado de ANDRADE, 2018)..... 246

Figura AIII.1 – Representação de alguns tipos de poros conectados à superfície **(a, b, c, d e e)** indicam, respectivamente, os poros fechados, abertos, abertos penetrantes, do tipo garrafa e do tipo funil) (adaptado de CALPA, 2011) 248

Figura AIII.2 – **(a)** Típicos perfis das isotermas de adsorção (setas vermelhas – começo da formação das multicamadas e setas azuis – histereses). **(b)** histereses que podem aparecer em isotermas do tipo IV e V (adaptado de CALPA, 2011)..... 250

Figura AIV.1 – DSC/TG da amostra CZ 40min (Eixo Y1 = Fluxo de calor (*Heat Flow (W/g)*), eixo Y2 = Derivada do fluxo de calor (*Deriv. Heat Flow (W/g.°C)*) e eixo X = Temperatura (*Temperature (°C)*)). Os picos exotérmicos são voltados para cima 254

Figura AV.1 – MEV das amostras **(a)** CZ 10min, **(b)** CZ 10min 600C, **(c)** CZ 10min 800C, **(d)** CZ 10min 1000C, **(e)** CZ 10min 1200C, **(f)** CZ 40min, **(g)** CZ 40min 600C, **(h)** CZ 40min 800C, **(i)** CZ 40min 1000C e **(j)** CZ 40min 1200C 255

Figura AVI.1 – Resposta elétrica versus variação da UR para a amostra (pastilha) CZ 180min 1200C. Foram utilizadas três frequências de trabalho distintas (100 Hz, 120 Hz e 1 kHz)... 256

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Linha do tempo de desenvolvimentos (selecionados) na ciência e tecnologia dos materiais cerâmicos (adaptado de MACÊDO JR, 2015; CERAMICS.ORG, 2014).....	43
Tabela 2 – Artigos selecionados apontando diferentes métodos, precursores (Ca e Zr) e condições de síntese para obtenção do CaZrO_3 (ordem cronológica a partir da década de 90)	52
Tabela 3 – Relação entre microestrutura e propriedade funcional para os sensores cerâmicos (adaptado de NENOV, 1996)	68
Tabela 4 – Tipos de luminescência de acordo com a excitação (adaptado de ROSA, 2011)..	85
Tabela 5 – Emissão do íon Eu^{2+} de acordo com a matriz (adaptado de PIRES, 1995)	87
Tabela 6 – Comparação entre métodos de síntese usuais para obtenção de materiais cerâmicos. As denominações Baixo, Moderado, Bom, Alto e Excelente são arbitrárias em relação aos artigos levantados no <i>review</i> sobre a síntese hidrotermal realizado por Shandilya <i>et al.</i> (adaptado de SHANDILYA, 2016)	91
Tabela 7 – Denominação das amostras sintetizadas neste trabalho e suas condições de síntese/sinterização específicas.....	98
Tabela 8 – Comparação entre os números de onda obtidos para a amostra CZ 180min 1200C com aqueles obtidos para as amostras de referências selecionadas (MACEDO JR, 2018; ORERA, 1998). As atribuições dos modos vibracionais também estão indicadas	128
Tabela 9 – Energias de ligação e ligações associadas aos picos O1s referente à caracterização	

XPS das amostras CZ 180min e CZ 180min 1200C	134
Tabela 10 – Tamanho médio dos cristalitos para as amostras CZ 10min, CZ 10min 600C, CZ 10min 800C, CZ 10min 1000C CZ, 10min 1200C, CZ 40min, CZ 40min 600C, CZ 40min 800C, CZ 40min 1000C e CZ 40min 1200C.....	146
Tabela 11 – <i>Gap</i> indireto das amostras CZ 10min e 40min sem tratamento térmico e tratadas a 600, 800, 1000 e 1200 °C durante 1h	151
Tabela 12 – Temperatura de degradação da fase CCO e consequente perda de massa para as amostras CZ 1min, CZ 10min, CZ 40min e CZ 180min.....	159
Tabela 13 – Tamanho médio dos cristalitos para as amostras CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C e CZ 180min 1200C.....	163
Tabela 14 – Dados retirados do refinamento Rietveld (porcentagem das fases, volume da célula unitária e parâmetros de convergência) para as amostras CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C e CZ 180min 1200C	165
Tabela 15 – <i>Gap</i> indireto das amostras CZ 1min, CZ 10min, CZ 40min, CZ 180min, CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C e CZ 180min 1200C.....	169
Tabela 16 – Capacitância e resistência à 1 kHz para as amostras (pastilhas) CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C, CZ 180min 1200C e CZ 180min	173
Tabela 17 – Área superficial, volume médio dos poros, volume médio dos microporos e diâmetro médio dos poros obtidos por meio da caracterização BET para as amostras de CZ com e sem tratamento térmico.....	184

Tabela 18 – Características das amostras de CZO submetidas aos testes de adsorção dos corantes rodamina B (RB), vermelho congo (VC), azul de metileno (AZ) e alaranjado de metila (AM).....	188
Tabela 19 – Raio iônico para os cátions dos poliedros CaO_8 , ZrO_6 , EuO_8 e EuO_6	189
Tabela 20 – Tamanho médio dos cristalitos para as amostras CZ 180min 1200C, CZ 180min 1200C Eu1%, CZ 180min 1200C Eu3% e CZ 180min 1200C Eu5%	191
Tabela 21 – FRX das amostras CZ 180min 1200C, CZ 180min 1200C Eu1%, CZ 180min 1200C Eu3% e CZ 180min 1200C Eu5%	196
Tabela 22 – Valores de energia (cm^{-1}) para as componentes das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ observadas na amostra CZ 180min 1200C Eu3% quando há excitação através do <i>laser</i> 260 nm em temperatura criogênica (aproximadamente $-259,15\text{ }^\circ\text{C}$ (14 K))	201
Tabela 23 – Tempos de vida $^5\text{D}_0$ (τ) para cada componente da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ para as amostras CZ 180min 1200C Eu1%, CZ 180min 1200C Eu3% e CZ 180min 1200C Eu5% através de excitação do <i>laser</i> 260 nm em temperatura ambiente (aproximadamente $27\text{ }^\circ\text{C}$ (300 K)).....	201
Tabela 24 – Figura de mérito para o rendimento quântico (q) das amostras CZ 180min 1200C Eu1%, CZ 180min 1200C Eu3%, e CZ 180min 1200C Eu5%. As referências e comprimentos de onda de excitação estão indicados	202

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E UNIDADES

° – Grau.

® – Marca registrada.

% – Porcento ou porcentagem.

α – Coeficiente de absorção do material analisado.

β – Largura à meia altura.

ε – Constante dielétrica.

ε_i – Diferença entre a intensidade de raios X observada (y_{io}) e a calculada (y_i).

λ – Comprimento de onda.

θ – Ângulo.

σ – Tensão interfacial entre as fases do adsorbato e do adsorvente.

ν – Frequência (geralmente vinculada à radiação).

ϕ_s – Função trabalho do espectrômetro.

Φ_1 – Fase do Zirconato de Cálcio (CaZr_4O_9). Também pode aparecer como φ_1 .

Φ_2 – Fase do Zirconato de Cálcio ($\text{Ca}_6\text{Zr}_{19}\text{O}_{44}$). Também pode aparecer como φ_2 .

τ – Abreviação de caráter ambíguo neste trabalho. Pode indicar o tempo de resposta ou o tempo de vida.

ω – Frequência angular.

χ^2 – Qualidade do ajuste.

Ω – Ohm. Unidade de medida de resistência elétrica (pode aparecer juntamente com seus prefixos relacionados à notação científica: $\text{m}\Omega$, $\text{k}\Omega$, $\text{M}\Omega$, $\text{G}\Omega$ e etc).

1s (ou 2s, 2p, 4d e etc) – Posição energética de origem de um elétron em uma camada/orbital de um átomo (representação dos primeiros números quânticos). Aqui

pode vir acompanhado do átomo em questão que está sendo analisado (ex: C1s, O1s e etc) ou representar outras camadas e orbitais.

$^7\text{F}_0$ – Um dos estados energéticos do Eu^{3+} (outros estados fundamentais e excitados também são indicados como $^5\text{D}_0$, $^7\text{F}_1$ e etc).

A – Abreviação de caráter ambíguo neste trabalho. Pode indicar o sítio ativador de um luminóforo ou a unidade de medida de corrente elétrica (Ampère), que pode aparecer juntamente com seus prefixos relacionados à notação científica: nA, mA e etc.

ABX₃ – Estequiometria utilizada para representar os materiais com estrutura do tipo *perovskita*, onde A e B são os sítios catiônicos e X o sítio aniônico (ex: ABO_3 , um óxido do tipo *perovskita*).

AC – Corrente contínua.

Ads. – Adsorção. Geralmente utilizado para representar o ramo de adsorção em caracterizações sensoriais ou BET.

A_g – Modos vibracionais atribuídos através da espectroscopia micro-Raman (outros exemplos: A_u, B_g, B_{2g} e etc).

AM – Abreviação de Alaranjado de Metila.

AOP – Do inglês, *Advanced Oxidation Process*.

Ap – Mineral Apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_5$).

AX₆ – Abreviação aqui utilizada para representar um *cluster* tetraédrico (ex: ZrO_6). Quando o cátion varia de valência, usa-se BX₆.

AX₁₂ – Abreviação aqui utilizada para representar um *cluster* cubo-octaédrico (ex: ZrO_{12}). Quando o cátion varia de valência, usa-se BX₁₂.

AZ – Abreviação de Azul de Metileno.

a.C. – Antes de Cristo: Abreviação traduzida utilizada para marcar os anos anteriores ao ano 1 dos calendários Gregoriano e Juliano (majoritariamente usados ao redor do mundo, principalmente por países de maioria cristã). A partir de meados do século XIX, a comunidade científica vem utilizando a abreviação equivalente BCE (do inglês, *Before the Common Era*, ou “Antes da Era Comum”), com o intuito de respeitar o caráter globalizado da comunidade científica, contudo, em países latinos ou de maioria cristã, até mesmo a academia ainda utiliza a abreviação a.C., que foi mantida neste trabalho. Também pode ser escrita simplesmente como AC.

at% – Porcentagem atômica.

BE – Do inglês, *Binding Energy*.

BET – Brunauer-Emmett-Teller.

Bgd – Mineral Bagdadita ($\text{Ca}_3(\text{Zr,Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$).

BJH – Barrett-Joyner-Halenda.

B_M² – Largura à meia altura dos picos de difração da amostra.

B_S² – Largura à meia altura dos picos de difração do padrão interno.

C – Abreviação de caráter ambíguo neste trabalho. Pode indicar a fase cúbica de algum material específico, ou o símbolo representando a capacitância elétrica ou ainda a unidade de medida Celsius quando acompanhada de grau (°C ou seu inverso °C⁻¹). Também aparece em forma da função matemática C(t) – Capacitância elétrica em função do tempo.

CCO – Abreviação aqui utilizada para representar genericamente o Carbonato de Cálcio (CaCO_3). Quando se deseja especificar a fase deste material, utiliza-se uma letra anterior identificando a fase seguida de hífen (o-CCO, fase ortorrômbica, r-CCO, fase romboédrica, h-CCO, fase hexagonal, c-CCO, fase cúbica e etc).

C_e – Concentração final do corante na fase líquida.

CG – Abreviação de Contorno de Grão.

CIE – Do francês, *Commission Internationale d'Eclairage*.

CMOS – Do inglês, *Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*.

C_n – Um dos grupos pontuais (simetria de moléculas). Outros grupos também são apresentados como C_s, O_h e etc.

CNTP – Condições Normais de Temperatura e Pressão.

CO – Abreviação aqui utilizada para representar genericamente o Óxido de Cálcio (CaO). Quando se deseja especificar a fase deste material, utiliza-se uma letra anterior identificando a fase seguida de hífen (o-CO, fase ortorrômbica, t-CO, fase tetragonal, m-CO, fase monoclinica, c-CO, fase cúbica e etc).

CRM – Do inglês, *Critical Raw Materials*.

Cus – Mineral Cuspidina ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F,OH})_2$).

CSZ ou **CSZO** – Abreviação aqui utilizada para representar genericamente o Dióxido de Zircônio estabilizado por Cálcio (ou Zircônia estabilizada por Calcia) ($\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$). Quando se deseja especificar a fase deste material, utiliza-se uma letra anterior identificando a fase seguida de hífen (o-CSZO, fase ortorrômbica, t-CSZO, fase tetragonal, m-CSZO, fase monoclinica, c-CSZO, fase cúbica e etc).

CTB – Do inglês, *Charge Transfer Band*.

CZ ou **CZO** – Abreviação aqui utilizada para representar genericamente o Zirconato de Cálcio (CaZrO_3). Quando se deseja especificar a fase deste material, utiliza-se uma letra anterior identificando a fase seguida de hífen (o-CZO, fase ortorrômbica, t-CZO, fase tetragonal, m-CZO, fase monoclinica, c-CZO, fase cúbica e etc).

CZFO – Abreviação aqui utilizada para representar genericamente o Zirconato de Cálcio dopado com Ferro ($\text{CaZr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$). Quando se deseja especificar a fase deste material, utiliza-se uma letra anterior identificando a fase seguida de hífen (o-CZFO, fase ortorrômbica, t-CZFO, fase tetragonal, m-CZFO, fase monoclínica, c-CZFO, fase cúbica e etc).

CZIO – Abreviação aqui utilizada para representar genericamente o Zirconato de Cálcio dopado com Índio ($\text{CaZr}_{1-x}\text{I}_x\text{O}_{3-\delta}$). Quando se deseja especificar a fase deste material, utiliza-se uma letra anterior identificando a fase seguida de hífen (o-CZIO, fase ortorrômbica, t-CZIO, fase tetragonal, m-CZIO, fase monoclínica, c-CZIO, fase cúbica e etc).

CZO' – Abreviação aqui utilizada para representar genericamente a fase ϕ_1 (CaZr_4O_9) do Zirconato de Cálcio.

CZO:Eu³⁺ (CZO:Eu) – Abreviação aqui utilizada para representar o Zirconato de Cálcio dopado com Európio (Eu^{3+}).

CZ (+ Complementos) – Utilizado nas denominações das 26 amostras analisadas (CZ 1min, CZ 10min, CZ 40min, CZ 180min, CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C, CZ 180min 1200C, CZ 10min 600C, CZ 10min 800C, CZ 10min 1000C, CZ 40min 600C, CZ 40min 800C, CZ 40min 1000C, CZ 180min 1200C 1h (mesma que CZ 180min 1200C), CZ 180min 1200C 4h, CZ 180min 1200C 6h, CZ 10min 1200C Syn (mesma que CZ 10min 1200C), CZ 10min 1200C Alp, CZ 10min 1200C NaOH (mesma que CZ 10min 1200C), CZ 10min 1200C KOH, CZ 10min 1200C pH7 (mesma que CZ 10min 1200C), CZ 10min pH12, CZ 10min 1200C (KOH, Alp, pH12), CZ 180min Eu1%, CZ 180min Eu3%, CZ 180min Eu5%, CZ 180min 1200C Eu1% (ou CZO1Eu), CZ 180min 1200C Eu3% (ou CZO3Eu) e CZ 180min 1200C Eu5% (ou CZO5Eu).

c – Velocidade da luz (aproximadamente 3×10^8 m/s).

D – Tamanho médio de cristalito/dos cristalitos.

Des. – Dessorção. Geralmente utilizado para representar o ramo de dessorção em caracterizações sensoriais ou BET.

Dr – Diferença de raio atômico.

DRX – Difractometria de Raios X. Pode também ser utilizada para abreviar os resultados desta caracterização: os difratogramas de raios X.

DSC – Do inglês, *Differential Scanning Calorimetry*.

d.C. – Depois de Cristo: Abreviação traduzida. Utilizada para marcar os anos posteriores ao ano 1 dos calendários Gregoriano e Juliano (majoritariamente usados ao redor do mundo, principalmente por países de maioria cristã). A partir de meados do século XIX, a comunidade científica vem utilizando a abreviação equivalente CE (do inglês, *Common Era*, ou “Era Comum”), com o intuito de respeitar o caráter globalizado da comunidade científica, contudo, em países latinos ou de maioria cristã, até mesmo a academia ainda utiliza a abreviação d.C., que foi mantida neste trabalho. Também pode ser escrita simplesmente como DC.

d – Abreviação de dia/dias. Unidade de Medida de tempo.

d-f – Transição permitida entre orbitais (também foram citadas as transições proibidas entre os orbitais f-f).

dV/dD – Volume dos poros em função da distribuição de diâmetros.

E – Abreviação genérica para energia ou nível de energia.

E_c – Nível de energia referente ao início da banda de condução.

ED-XRF – Do inglês, *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*.

EDX – Do inglês, *Energy Dispersive X-Ray spectroscopy*.

E_f – Nível de energia de Fermi.

E_g – Energia do *band gap* (pode aparecer como E_{BG}).

ESCA – Do inglês, *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*.

et al. – *et alii/et aliae/et alia*: Abreviação das expressões latinas que significam “e outros/outras”. Utilizado em itálico por não ser comumente empregado em textos não científicos.

etc – *et cetera*: Abreviação da comum expressão latina que significa “e os restantes” ou “e outras coisas mais”. Não utilizado em itálico por apresentar lugar cativo em todas os textos da Língua Portuguesa.

eV – Elétron-Volt. Unidade de Medida de energia (pode aparecer com seus prefixos relacionados à notação científica: keV, MeV e etc).

ex – Abreviação de “exemplo(s)”. Geralmente seguido de dois pontos.

F – Abreviação de caráter ambíguo neste trabalho. Pode indicar alguma fase análoga à do CaF₂, ou o símbolo representando a unidade de medida de capacitância elétrica, o Farad (pode aparecer juntamente com seus prefixos relacionados à notação científica: pF nF, μ F, e etc).

FC – Faculdade de Ciências de Bauru.

FCT – Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente.

FE – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira.

FRX – Fluorescência de Raios X. Pode também ser utilizada para abreviar os resultados desta caracterização: os espectros de FRX.

FTIR – Do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*.

FWHM – Do inglês, *Full Width at Half Maximum*.

G – Abreviação de Grão.

GSAS – Do inglês, *General Structure Analysis System*.

g – Grama. Unidade de medida de massa (pode aparecer juntamente com seus prefixos relacionados à notação científica: μ g, mg, kg e etc).

HAM – Hidrotermalização Assistida por Micro-ondas ou método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas.

Hz – Hertz. Unidade de medida de frequência (pode aparecer juntamente com seus prefixos relacionados à notação científica: kHz, MHz, GHz e etc).

h – Abreviação de caráter ambíguo neste trabalho. Pode indicar hora, uma unidade de medida de tempo, que pode aparecer no plural “hs”, ou ainda a constante de Planck.

hkl – Indexação dos planos cristalográficos. Aparece dentro de parênteses e, geralmente, em itálico: (*hkl*).

ICT – Instituto de Ciências e Tecnologia de Sorocaba.

IEC – Do inglês, *International Electrotechnical Committee*.

I_{Em(a)} e **I_{Em(r)}** – Intensidade de emissão da amostra e da referência, respectivamente.

I_{Ex(a)} e **I_{Ex(r)}** – Intensidade de excitação da amostra e da referência, respectivamente.

I_{máxCSZO} – Intensidade máxima do pico principal da fase CSZO (assim como I_{máxCZO} representa a intensidade máxima do pico principal da fase CZO).

IUPAC – Do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*.

JCPDS-ICDD – Do inglês, *Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data*.

j – Aqui indica a parte real de um termo de uma equação.

L – Litro. Unidade de medida de volume (pode aparecer juntamente com seus prefixos relacionados à notação científica: μL , mL e etc).

K – Abreviação de caráter ambíguo neste trabalho. Pode indicar a energia cinética de elétrons, ou a primeira camada eletrônica de um átomo (nível de energia mais interno), ou a constante ligada aos coeficientes de absorção da luz, ou ainda a unidade de medida de temperatura Kelvin (K ou seu inverso K^{-1}).

K_α – Radiação característica resultante do equilíbrio energético de um átomo excitado (elétron que cai da camada L para a K). São citadas as radiações $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, L_α (camada M para K) e etc.

KLL – Uma das séries de Auger presentes em espectroscopia de fotoelétrons de raios X.

k – Fator de forma.

LaMaC – Laboratório de Materiais Cerâmicos.

Lak – Mineral Lakargita (CaZrO_3).

LCGRS – Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos.

LED – Do inglês, *Light Emitting Diode*.

M – Abreviação de caráter ambíguo neste trabalho. Pode indicar a fase monoclinica de algum material específico ou representar a Matriz cerâmica de algum átomo hóspede, além de representar o átomo metálico em processos de adsorção de água.

MB – Do inglês, *Methylene Blue*.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

MOSFET – Do inglês, *Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*.

m – Metro. Unidade de medida de comprimento (pode aparecer juntamente com seus prefixos relacionados à notação científica: nm , mm , cm , km e etc, ou ainda em notações próprias como $\text{\AA}$). Também

aparece como unidade de medida de área e volume (ex: m^2 , $\text{\AA}^3$ e etc), ou de grandezas inversas (ex: cm^{-1} (número de onda), mm^{-1} e etc).

min – Minuto. Unidade de medida de tempo, mais utilizado na abreviação do nome das amostras.

mol – Unidade de medida de quantidade ($1 \text{ mol} = \text{aproximadamente } 6,02 \times 10^{23}$).

N – Abreviação de caráter ambíguo neste trabalho. Pode indicar o número de observações durante o refinamento Rietveld ou ainda a unidade de medida Newton, unidade de medida de força (pode aparecer juntamente com seus prefixos relacionados à notação científica: mN , kN , MN e etc). Pode indicar ainda o tipo de transição eletrônica entre bandas de energia

NC – Número de coordenação.

N_{Em} – Número de fótons emitidos.

N_{Ab} – Número de fótons absorvidos.

OA – Do inglês, *Oriented Attachment*.

OR – Do inglês, *Ostwald Ripening*.

P – Abreviação de caráter ambíguo neste trabalho. Pode indicar a pressão de vapor do gás ou o número de parâmetros variáveis durante o refinamento Rietveld.

P_0 – Pressão de saturação do gás adsorvível.

Pa – Pascal. Unidade de medida de pressão (pode aparecer juntamente com seus prefixos relacionados à notação científica: kPa , MPa , GPa e etc).

PDF – Do inglês, *Powder Diffraction Files*.

PL – Do inglês, *Photoluminescence*.

pcmn – Grupo de simetria ao qual o sistema cristalino das células unitárias ortorrômbricas fazem parte.

pm3m – Grupo de simetria ao qual o sistema cristalino das células unitárias cúbicas fazem parte.

ppb – Parte por bilhão. Unidade de medida de concentração.

ppm – Parte por milhão. Unidade de medida de concentração.

Q – Fator de qualidade.

Q_e – Capacidade de adsorção no equilíbrio.

q – Rendimento quântico.

R – Abreviação de caráter ambíguo neste trabalho. Pode indicar o símbolo representando a resistência elétrica, ou a constante de Boltzmann, ou o sinal residual do método de Rietveld ou ainda, quando acompanhado de C, uma associação resistor-capacitor e também aparece em forma da função matemática $R(t)$ – Resistência elétrica em função do tempo.

R_∞ – Reflectância de uma camada arbitrária de um material totalmente opaco.

RB – Abreviação de Rodamina B.

R_d – Raio do íon Eu^{3+} .

R_{EXP} – Erro estatístico esperado a cada intensidade durante o refinamento Rietveld.

R_m – Raio do cátion da matriz.

R_{WP} – Erro associado a cada intensidade como uma função do número de contagens durante o refinamento Rietveld.

R² – Coeficiente de correlação.

R_k – Raio do poro em uma condição específica.

R_m – Raio de curvatura médio do menisco do líquido.

rpm – Rotação por minuto.

S – Abreviação de caráter ambíguo neste trabalho. Pode indicar os sítios sensibilizadores ou ainda a constante ligada aos coeficientes de espalhamento da luz.

S₀ – Estado singleto fundamental (os estados singletos excitados (S^*) S_1 (primeiro) e S_2 (segundo) podem aparecer, além dos análogos tripletos (T^*), T_1 e etc).

S_{BET} – Área superficial calculada através da caracterização BET.

s – Segundo. Unidade de medida de tempo (pode aparecer na forma inversa s^{-1} ou inversa múltipla s^{-2}).

ss – Solução sólida.

T – Abreviação de caráter ambíguo neste trabalho. Pode indicar a fase tetragonal de algum material específico ou ainda a temperatura do sistema.

TG – Termogravimetria.

t – Espessura da camada adsorvida.

tanδ – Tangente de perdas.

u.a. – Unidade Arbitrária.

U_{ab} – Umidade absoluta.

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos.

Unicamp – Universidade Estadual de Campinas.

UR – Umidade Relativa (ou U.R.). Pode aparecer em porcentagem (UR%) ou como variável de uma função ($f(UR)$).

USP – Universidade de São Paulo (São Carlos).

U_s – Umidade saturada.

UV – Luz ultravioleta (ou UV-Vis – luz ultravioleta-visível).

V – Volt. Unidade de medida de potencial elétrico (pode aparecer juntamente com seus prefixos relacionados à notação científica: kV, MV e etc).

VAMAS – Do inglês, *Versailles Project on Advanced Materials and Standards*.

VC – Abreviação de Vermelho Congo.

W – Unidade de medida de potência (pode aparecer juntamente com seus prefixos relacionados à notação científica: kW, MW e etc).

WLED – Do inglês, *White Light Emitting Diode*.

w_i – Peso atribuído a cada observação durante o refinamento Rietveld.

XPS – Do inglês, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*.

YBCO – Comum abreviação para a cerâmica supercondutora $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Z – Impedância (em Ohm). Também aparece em forma da função matemática $Z(t)$ – Impedância em função do tempo.

ZO – Abreviação aqui utilizada para representar genericamente o Dióxido de Zircônio (ZrO_2). Quando se deseja

especificar a fase deste material, utiliza-se uma letra anterior identificando a fase seguida de hífen (o-ZO, fase ortorrômbica, t-ZO, fase tetragonal, m-ZO, fase monoclinica, c-ZO, fase cúbica e etc).

ZO (+ Complementos) – Utilizado nas denominações das 2 amostras analisadas (ZO 180min, ZO 180min 1200C).

Zr-grt – Mineral *Kimzeyite* $(\text{Ca}_3(\text{Zr},\text{Ti})_2(\text{Si},\text{Al},\text{Fe}^{3+})\text{O}_4)_3$.

Zrn – Mineral do Silicato de Zircônio (ZrSiO_4).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	37
1.1 Motivação	37
1.2 Cerâmicas Avançadas.....	41
1.3 Cerâmicas <i>Perovskitas</i>	45
1.4 Importância do Método de Síntese	51
1.5 Objetivos.....	54
 2 REVISÃO DA LITERATURA	 55
2.1 O Zirconato de Cálcio (CaZrO_3).....	55
2.1.1 <i>Histórico</i>	55
2.1.2 <i>Estrutura e Propriedades</i>	58
2.1.3 <i>Aplicações</i>	62
2.2 Sensores de Umidade	64
2.2.1 <i>Classificações e Definições</i>	65
2.2.2 <i>Sensores Cerâmicos de Umidade</i>	67
2.2.3 <i>Semicondutores, Condutores Protônicos e Eletrólitos Sólidos</i>	72
2.2.4 <i>Estudos Utilizando o CaZrO_3</i>	78
2.3 Adsorção e Fotodegradação de Corantes	79
2.3.1 <i>Estudos Utilizando o CaZrO_3</i>	84

2.4 Matrizes Cerâmicas – Dopagens com Terras-Raras	85
2.4.1 Estudos Utilizando o CaZrO_3	89
2.5 A Síntese Hidrotermal Assistida por Micro-ondas	90
2.5.1 Histórico.....	90
2.5.2 Funcionamento.....	92
2.5.3 Parâmetros de Síntese.....	93
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	95
3.1 Síntese e Conformação	95
3.2 Caracterizações	99
3.2.1 Difratometria de Raios X	99
3.2.2 Calorimetria e Termogravimetria.....	102
3.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X.....	103
3.2.4 Espectroscopia Micro-Raman.....	106
3.2.5 Espectroscopia de Fotoluminescência.....	108
3.2.6 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	110
3.2.7 Espectroscopia de Absorção no UV-Vis	111
3.2.8 Espectroscopia de Impedância	111
3.2.9 Fluorescência de Raios X	113
3.2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura	114
3.2.11 Adsorção Multimolecular – Caracterização BET.....	115

3.3 Determinação de Propriedades	117
3.3.1 Caracterização Sensorial.....	117
3.3.2 Caracterização Relacionada à Adsorção e Fotodegradação.....	118
3.3.3 Caracterização Fotoluminescente (CZO:Eu ³⁺).....	119
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	121
4.1 Obtenção e Identificação das Fases	121
4.2 Influência dos Precursores	137
4.3 Influência dos Tratamentos Térmicos.....	143
4.3.1 Tempos	143
4.3.2 Temperaturas	144
4.4 Influência dos Tempos de Síntese.....	157
4.5 Caracterização Sensorial	170
4.6 Caracterização Relacionada à Adsorção e Fotodegradação.....	175
4.7 Caracterização Fotoluminescente (CZO:Eu ³⁺)	184
5 CONCLUSÕES.....	202
6 PUBLICAÇÕES E DEMAIS PRODUÇÕES	206
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	208

APÊNDICES	241
I Equações Utilizadas no Refinamento de Estrutura – Método de Rietveld.....	241
II Introdução ao Método de Wood e Tauc	243
III Isotermas de Adsorção – Caracterização BET.....	246
IV Resultados Complementares – DSC/TG	252
V Resultados Complementares – MEV	253
VI Resultados Complementares – Caracterização Sensorial	254

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

O desenvolvimento e a história da ciência e tecnologia dos materiais estão inteiramente interligados à evolução da humanidade. Mesmo os primeiros hominídeos de que se tem conhecimento (*Ardipithecus Ramidus*), existentes há aproximadamente 4,4 milhões de anos, apesar de não dominarem instrumentos de caça. Eram capazes, assim como os antepassados de outros primatas, de selecionar terrenos e locais propícios para a proteção do bando, abrigando-se em cavernas planas ou em grandes árvores (beneficiando-se das pedras polidas ou das folhas impermeáveis) (LOVEJOY, 2009).

Esta capacidade instintiva de utilizar os arredores como proteção, juntamente com a crescente consumação de proteína animal dos seguintes hominídeos, permitiram uma grande ramificação na árvore evolutiva dos primatas: nossos antepassados deixariam de ser exclusivamente coletores e se transformariam em caçadores-coletores, até a ascensão do *Homo Sapiens*, necessitando portanto, de ferramentas para as novas atividades.

Partindo deste ponto, cada nova necessidade – caça de animais maiores ou mais velozes, proteção contra predadores e, devido o aumento da população de hominídeos, contra outros bandos – acarretava no uso de uma nova matéria-prima (lascas de ossos, pedras, troncos e etc.) e na criação de novos instrumentos de caça, aparatos bélicos e, alguns milhares de anos depois, objetos domésticos.

Mesmo após a hegemonia intelectual e territorial do *Homo Sapiens Sapiens* perante as outras espécies, e do abandono do estilo de vida nômade e seminômade para a vida sedentária

(como no caso dos egípcios – precursores do vidro, no delta do rio Nilo, ou dos mesopotâmicos – exímios produtores de peças de argila (**Figura 1**), nos arredores dos rios Tigre e Eufrates), os materiais sempre acompanharam a humanidade ao longo de sua história. Quanto mais avançada a civilização, maior a necessidade de novos materiais ou de melhoria nas propriedades de materiais já conhecidos.

Amuletos egípcios representando o Olho de Hórus (faiança – 685-525 a.C.), moedas cunhadas em Atenas (prata – 450-406 a.C.), estátuas de adoração Maias (calcário – 600-800), saleiros do Reino de Benin (marfim – 1525-1600), leques utilizados pela corte do Rei Britânico Charles II (osso e papel – 1660) e capacitores para baterias de submarinos (cerâmica eletrônica – década de 40) são alguns dos exemplos de diferentes produtos em que se percebe o uso cada vez maior e mais complexo de diferentes materiais (THE BRITISH MUSEUM, 2017).



Figura 1 – Tábua de argila atribuída aos sumérios da mesopotâmia (aproximadamente 3200 a.C.). Apresenta uma forma de escrita baseada em pictogramas, precursora à escrita cuneiforme, e é a mais antiga forma de armazenamento de informação depois das pinturas rupestres (THE BRITISH MUSEUM, 2017).

Esta relação intrínseca entre a humanidade e os materiais fica ainda mais evidente quando observamos como as Eras são comumente denominadas, indo da Idade da Pedra (aproximadamente 600.000 a.C.), Idade da Argila (14.600 a.C.), Idade do Cobre (4500 a.C.), Idade do Bronze (3300 a.C.), Idade do Ferro (1200 a.C.), Idade do Aço (586 a.C.), passando por nomes não relacionados aos materiais como a Idade Média (476), o Renascimento (1350), a Idade Moderna (1453) e a Era da Revolução Industrial (1760), e culminando nos tempos atuais, em que se convencionou voltar às raízes das nomenclaturas baseadas nos materiais: a Era do Silício, a partir de 1961, data da invenção do primeiro *chip* de silício (OLSON, 2001; NAVARRO, 2006).

Com o passar dos séculos, a relação do homem com os materiais foi se aprofundando, deixando de ser meramente o uso da matéria-prima crua e também não apenas para alimentação, proteção ou armazenamento. O desenvolvimento de novas técnicas de extração, manipulação e processamento, além da descoberta de novas propriedades, como maior resistência mecânica para algumas ligas metálicas ou a piezoeletricidade para algumas cerâmicas, abriu as portas para uma nova era ligada à produção e ao consumo de produtos jamais imaginados.

O *boom* científico e tecnológico, iniciado no século XVIII com a Revolução Industrial, e impulsionado pela criação de novas grandes áreas na Física e Química no século XX, trouxe o emprego do Método Científico aos estudos de novos materiais e suas aplicações e, juntamente com a evolução da Biologia, Engenharia, Física, Química e Matemática, criaram uma codependência entre o conhecimento científico (ciência de base), o desenvolvimento tecnológico (ciência aplicada) e o progresso. Pode-se agora, através das abordagens *top-down* e *bottom-up*, criar novos materiais, desenvolver microestruturas (diretamente relacionadas às propriedades) e aprimorar características a partir de alguns átomos (e ideias), como previu Richard Feynman (1918-1988), em sua palestra profética de 1960 sobre a nanotecnologia (SHACKELFORD, 2005; CALLISTER, 2007).

A partir do século XX, a ciência, a engenharia e a tecnologia de materiais já são consideradas áreas férteis do conhecimento e são de extrema importância, principalmente para as indústrias e para a ciência de base (acadêmica). Novas rotas de síntese são desenvolvidas, novos materiais são sintetizados e, partindo destes, novos instrumentos de caracterização, mais precisos e eficazes, são criados, também servindo como combustível para novos estudos na área dos materiais. Porém, apesar das centenas de milhares de novas tecnologias e descobertas nesta área, ainda há muito o que se estudar, aprimorar ou adaptar.

A chegada do século XXI trouxe consigo novas preocupações para os cientistas dos materiais, não somente as relacionadas à limitação da miniaturização de produtos, mas também as relacionadas às questões ambientais, como economia de energia e tempo durante sínteses e processamentos, uso de precursores que não possuam impacto ambiental, redução de rejeitos durante os procedimentos empregados e etc. Hofmann *et al.* (HOFMANN, 2018), por exemplo, discute os atuais problemas ambientais, econômicos, políticos e sociais na extração e utilização de óxidos metálicos e elementos precursores, os chamados *Critical Raw Materials* (CRM), como matéria-prima na indústria e em pesquisas científicas.

Além das questões ambientais, cada subárea da ciência e tecnologia de materiais possui seus desafios e perspectivas. Para os sensores cerâmicos de umidade, por exemplo, os desafios estão no desenvolvimento de sensores com limites de detecção reprodutíveis, que não apresentem variação de sensibilidade em relação à temperatura e um maior estudo da relação entre a microestrutura de materiais em escala nanométrica com seus mecanismos de detecção (BLANK, 2016). Ainda, para o Zirconato de Cálcio (CaZrO_3 – CZO ou CZ), material foco de estudo deste trabalho, apenas recentemente está sendo utilizado como matriz para a dopagem com espécies intrinsecamente fotoluminescentes, como o Eu^{3+} (KUMAR, 2018), sendo necessários estudos semelhantes para a reprodução e comparação de suas propriedades luminescentes.

Portanto, levando em conta a síntese inédita deste material pelo método proposto (síntese Hidrotermal Assistida por Micro-ondas (HAM)), acredita-se que os dados aqui apresentados possam contribuir para um maior entendimento da evolução e estabilidade das fases, microestrutura e a relação entre síntese e propriedades desta importante cerâmica eletrônica.

1.2 Cerâmicas Avançadas

Desde a Idade da Pedra, os materiais cerâmicos são muito utilizados em decorrência de suas propriedades mecânicas e disponibilidade natural que divergem bastante dos materiais metálicos e poliméricos. Inicialmente, minérios de diversas composições eram utilizados para confecção de armas rudimentares e ferramentas para caça por possuírem alta dureza (capacidade de corte) e resistência mecânica (durabilidade).

A capacidade de manipulação da argila para construção de abrigos e aprimoramento de terreno deu início à Idade da Argila, em aproximadamente 14.600 a.C., o que por sua vez possibilitou o desenvolvimento de novas tecnologias, como o uso de telhas, em torno de 14.000 a.C., pelos primeiros povos indianos e mesopotâmicos (CERAMICS.ORG, 2014), e a construção de meticulosos canais de irrigação após a Revolução Agrícola, no final do período neolítico (10.000 a.C. – 6000 a.C.).

Os egípcios, gregos e principalmente os mesopotâmicos já dominavam com maestria a produção de urnas de argilas, potes cerâmicos e vasos de diversas formas e tamanhos, cada qual no ápice de sua civilização. Contudo, é consensual que a primeira revolução tecnológica na área das cerâmicas ocorreu há aproximadamente 9000 anos atrás, resultado da combinação de dois

processos já existentes há muito tempo: a pirotecnologia utilizada para a queima do calcário e a moldagem da argila crua (SHORTLAND, 2009). Independentemente, as civilizações pré-colombianas durante aproximadamente o mesmo período, já confeccionavam jarros de argila cozida decorados e, posteriormente, dominaram também o calcário para a produção de complexos artefatos religiosos (**Figura 2**) e restauração de construções (NAVARRO, 2008).



Figura 2 – Estátua do deus maia do milho, Hun Hunahpu, construída em calcário (aproximadamente entre os anos 600 e 800) e originária da cidade de Copán, atual região central de Honduras (THE BRITISH MUSEUM, 2017).

Não há acordo quanto aos períodos das seguintes revoluções tecnológicas na síntese e processamento dos materiais cerâmicos, porém, pode-se considerar a descoberta e desenvolvimento do vidro pelos povos egípcios, as técnicas de pigmentação de vitrais durante a Idade Média, as técnicas de corte e modelagem de porcelanatos chineses durante o mesmo período, a produção em larga escala de utensílios cerâmicos durante o Período Vitoriano e a

descoberta da piezoeletricidade (PEREIRA, 2010), ferroeletricidade (DAS-GUPTA, 1999) e alta capacitância das novas cerâmicas eletrônicas (U.S.P.O., 1947), além da descoberta acidental dos materiais vitrocerâmicos, durante as décadas seguintes, como exemplos notáveis da evolução dos materiais cerâmicos. Um pequeno resumo, e que está longe de abranger todas as descobertas e desenvolvimentos desta área, é apresentado na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Linha do tempo de desenvolvimentos (selecionados) na ciência e tecnologia dos materiais cerâmicos (adaptado de MACÊDO JR, 2015; CERAMICS.ORG, 2014).

Período*	Desenvolvimento
600.000 a.C.	Marco da Idade da Pedra – Uso das primeiras ferramentas cerâmicas rudimentares pelos hominídeos (literalmente o uso de pedras como armas).
24.000 a.C.	Figurinos cerâmicos utilizados em propósitos cerimoniais.
14.000 a.C.	Primeiras telhas feitas na Mesopotâmia e Índia (auge da Idade da Argila).
10.000-9000 a.C.	Início da confecção em larga escala de potes, vasilhas e vasos de argila (marco da primeira revolução tecnológica das cerâmicas).
8000-5000 a.C.	Os vidros são descobertos no Egito.
1500 a.C.	Primeiros objetos refinados feitos de vidro (produção e moldagem).
1550	Refratores sintéticos (resistentes à temperatura) em fornos usados para produzir e tratar metais, vidros, cerâmicas e cimentos.
1850	Isolantes elétricos de porcelana. Bulbo de lâmpadas incandescentes.
1920	Porcelanas de alta resistência produzidas com quartzo enriquecido, para aplicações isolantes. Velas de ignição de alumina. Janelas de vidros para automóveis. Estudos mais detalhados dos diagramas de fase de sistemas de óxidos.
1960	Isolantes de alumina para voltagens superiores à 220 kV. Aplicação de carbeto e nitreto. Uso de varistores.
1980	Supercondutores de alta temperatura (cerâmicas “YBCO”, baseadas em Ítrio, Bário, Cobre e Oxigênio). Abrangente uso das cerâmicas do tipo <i>perovskita</i> na eletrônica e óptica.
Atual	Novas rotas de síntese. Produção de compósitos cerâmicos avançados. Vitrocerâmicos aprimorados. Criação de novos sensores de alta sensibilidade e de biocerâmicas.

*Datas aproximadas.

Nota-se um ponto de virada nessa área dos materiais, onde há mudança de foco dos estudos das Cerâmicas Tradicionais para as Cerâmicas Avançadas, ou seja, as cerâmicas deixam de ser aplicadas exclusivamente como matéria-prima para objetos de armazenamento, decoração e construção e começam cada vez mais a serem peças essenciais em outras áreas, como na indústria eletrônica (capacitores, resistores e etc.) e aeroespacial (materiais abrasivos, escudos térmicos e etc.).

O termo Cerâmicas Avançadas é geralmente utilizado para descrever os materiais cerâmicos multifuncionais ou ainda aqueles que possuam aplicações na óptica, eletrônica ou nanotecnologia. Porém, existem definições mais assertivas e genéricas, de acordo com a *Encyclopaedia Britannica*: “As Cerâmicas Avançadas são substâncias e processos usados no desenvolvimento e manufatura de materiais cerâmicos que apresentem propriedades especiais” (MASON, 2018), sendo assim tratadas tanto como um avanço na definição tradicional das cerâmicas (agora englobando propriedades resultantes da aplicação da ciência dos materiais nesta área), quanto como uma nova área de pesquisa.

O Projeto Versailles sobre Materiais Avançados e Padrões (“*Versailles Project on Advanced Materials and Standards (VAMAS)*”), descreve Cerâmica Avançada como “um material inorgânico, não-metálico, basicamente cristalino de composição rigorosamente controlada e com regulação detalhada a partir de matérias-primas altamente refinadas e/ou caracterizadas, fornecendo atributos precisamente específicos” (EARLY, 1996).

Partindo destas definições, podemos afirmar que o CaZrO_3 , assim como a maioria dos materiais de sua classe cerâmica (Cerâmicas *Perovskitas*), por ser multifuncional e originalmente artificial (resultado das primeiras sínteses por reação de estado sólido do sistema ZrO_2 -CaO (COCCO, 1959)), pode ser classificado como uma Cerâmica Avançada. Consequentemente, o estudo de suas estruturas, características, propriedades e aplicações se enquadra na linha de estudo da área dos materiais homônima à sua classificação.

1.3 Cerâmicas *Perovskitas*

Historicamente, na época do grande avanço das sociedades científicas e, particularmente, dos mineralogistas dos séculos XVIII e XIX, o nome *perovskita* se referia apenas a um tipo específico de mineral, descoberto e assim denominado por Gustav Rose (1798-1873) em 1839, para amostras retiradas dos Montes Urais, na Rússia. O nome desta classe de minerais foi dado em forma de homenagem, em referência ao famoso mineralogista Lev Aleksevich von Perovski (1792-1856), secretário de interior russo em 1842 (MOREIRA, 2010; SOUZA, 2011; MACÊDO JR, 2015).

Estas amostras eram constituídas, principalmente, de titanato de cálcio (CaTiO_3), relativamente raro na crosta terrestre (a verificação da composição química deste novo minério foi relatada posteriormente à sua descoberta, por resultados de análises químicas e difratometria de raios X). Pesquisas posteriores constataram que a estrutura do CaTiO_3 era comum para um grande número de materiais, número tão extenso que foi necessária a criação de um novo tipo de classe de estruturas, a classe das *perovskitas*. As cerâmicas com este tipo de estrutura são denominadas Cerâmicas *Perovskitas*. Vale ressaltar que este tipo de estrutura não é exclusivo dos materiais cerâmicos, apesar de serem a maioria arrasadora, muitos organo-metálicos, com destaque àqueles atualmente utilizados na tecnologia fotovoltaica (VIVO, 2017), também apresentam esta organização atômica característica.

Este tipo de estrutura é geralmente representada pelos materiais com fórmula química $\text{A}_m\text{B}_n\text{X}_p$ onde os índices m , n e p tomam, respectivamente, os valores 1, 1 e 3, na maioria dos casos, podendo haver variação estequiométrica, caso esta não mude drasticamente a posição relativa dos átomos que constituem a estrutura. Porém, existem diversas exceções, como no caso do ReO_3 e das superestruturas.

Como podemos observar na genérica **Figura 3**, os átomos (ou monômeros no caso dos organo-metálicos) do sítio A geralmente ocupam os vértices, os do sítio X ocupam os centros das arestas e os do sítio B ocupam os centros das células unitárias (de formato paralelepípedo, frequentemente dos sistemas cúbico, tetragonal ou ortorrômbico), formando uma estrutura semelhante à união das estruturas de face centrada e corpo centrado (CALLISTER, 2007).

Os materiais com estrutura do tipo *perovskita* são muitas vezes identificados e descritos de acordo com seus *clusters* atômicos $[AX_6]$ (ou $[BX_6]$)(tetraedros) e $[AX_{12}]$ (ou $[BX_{12}]$)(cubo-octaedros), por facilitarem discussões sobre quebras de ligações, deslocamentos atômicos e ocupação de átomos hospedeiros (dopagens) (GLAZER, 1972), que geralmente aprimoram suas propriedades (MOREIRA, 2010; SOUZA, 2011). Entretanto, principalmente para a coordenação do cátion de menor valência, os *clusters* podem variar, apresentando coordenação 8 $[A/BX_8]$ ao invés de 12 $[A/BX_{12}]$.

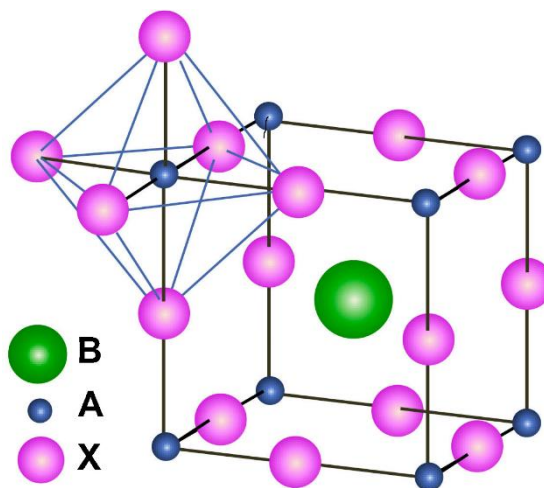


Figura 3 – Estrutura genérica das *perovskitas*, indicando átomos diferentes com raios iônicos arbitrários (adaptado de VIVO, 2017).

Uma subclassificação dos materiais com estrutura *perovskita* são as *perovskitas* óxidas, ou óxidos com estrutura do tipo *perovskita*, nas quais o oxigênio ocupa o sítio X do composto ternário (ABO_3). De acordo com a valência dos átomos dos sítios A e B, existem quatro grupos principais dentro desta subclasse: $A^0B^{6+}O_3$, $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ e $A^{3+}B^{3+}O_3$ (particularmente neste caso, quando os átomos dos sítios A e B são muito pequenos, a estrutura deixa de ser do tipo *perovskita* e se modifica para a cúbica *bixbyite* (LEVY, 2006)). O ReO_3 , $NaNbO_3$, $SrTiO_3$ e $LaAlO_3$ são, respectivamente, exemplos destes grupos abrangentes, cada qual com suas aplicações tecnológicas (LIU, 2015; LIU, 2018; SOUZA, 2012; PEJCHAL, 2019). Alguns dos principais elementos que podem constituir um material óxido com estrutura do tipo *perovskita* são apresentados na **Figura 4**.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Átomos que podem ocupar o sítio A nos óxidos *perovskita*

Átomos que podem ocupar o sítio B nos óxidos *perovskita*

Figura 4 – Alguns dos principais elementos que podem constituir a estrutura dos óxidos do tipo *perovskita*. Inset: clusters $[BO_6]$ e $[AO_{12}]$ (adaptado de HUANG, 2015).

Óxidos do tipo *perovskita* também podem formar superestruturas como as de Dion-Jacobson (ex.: $K[Ca_2Nb_3O_{10}]$), Ruddlesden-Popper (ex.: $Sr_3Ti_2O_7$) e Aurivillius (ex.:

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$). Este último caso, por exemplo, pode ser descrito por camadas de $\text{AO} \cdot n\text{ABO}_3$, que consiste em n blocos de estruturas *perovskitas* usuais separadas por um bloco de células unitárias como as do NaCl. Os demais variam de acordo com estas camadas intermediárias e da forma com que os *clusters* da superestrutura estão interligados (SÖMIYA, 2003).

Exemplos de materiais com estas superestruturas estão presentes na **Figura 5**. As importantes Cerâmicas *Perovskitas* supercondutoras, como as do grupo YBCO ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ – supercondutor de alta temperatura), também formam uma superestrutura própria que permite a síntese de compósitos particulares, como feito por Sahoo *et al.* (SAHOO, 2019), em que foram utilizadas diversas concentrações de nanotubos de carbono para a melhoria das propriedades do YBCO.

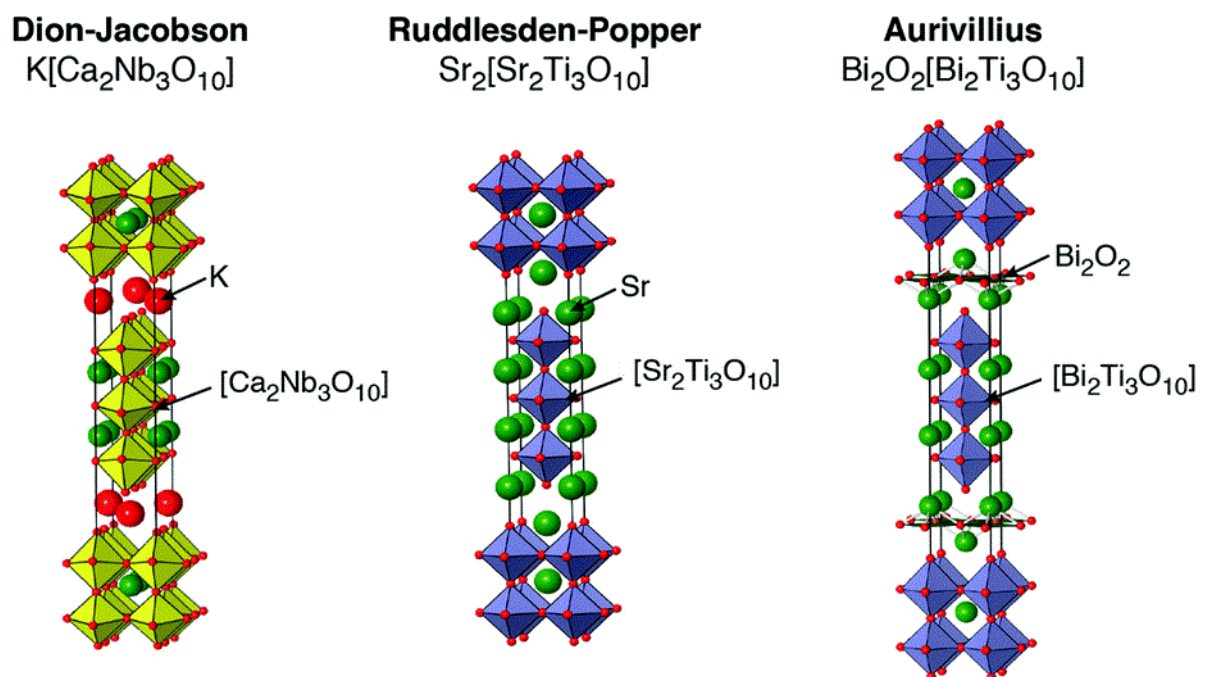


Figura 5 – Exemplos de superestruturas do tipo *perovskita* (adaptado de OSADA, 2018).

O empacotamento atômico particular das *perovskitas* e a enorme combinação de átomos com diferentes raios iônicos que podem ocupar os sítios A e B – permitida ou não pelo fator de tolerância de Goldschmidt (SÖMIYA, 2003), que para o CaZrO_3 , por exemplo, é 0,75 (OLIVEIRA, 2015) –, possibilitam que defeitos e distorções sejam introduzidos na estrutura. Além disso, podem facilitar a formação de soluções sólidas com outras *perovskitas*, permitir a dopagem com elementos como os da família das terras-raras (que podem entrar tanto no sítio A como no B) e favorecer a evolução de estruturas ricas em vacâncias, com estequiometrias variadas, materiais muito utilizados em processos que envolvem a difusão de oxigênio e sua relação com a pressão parcial de oxigênio (GEFFROY, 2019).

Esta inclusão proposital de defeitos para a melhoria de propriedades não é novidade para a ciência e tecnologia de materiais (CHIKAWA, 1987; LONGO, 2004; LONGO, 2007; MOREIRA, 2010). Particularmente, para algumas Cerâmicas *Perovskitas*, estes defeitos são justamente (e quase que exclusivamente) as causas de suas propriedades únicas, como no caso das *perovskitas* de halogênios utilizadas em células solares. Sabe-se que, neste caso, os defeitos a curto, médio e longo alcance influenciam na recombinação dos portadores, nos processos de transporte de carga, no alinhamento das bandas eletrônicas e na instabilidade elétrica destes materiais (BALL, 2016).

Pode-se citar também o próprio CaZrO_3 (sintetizado pelo método Pechini), no qual suas emissões fotoluminescentes estão diretamente associadas à ordem-desordem estrutural, particularmente, nas distorções dos *clusters* de sua estrutura *perovskita* (**Figura 6**), resultando na modificação da estrutura de bandas e criação de estados intermediários localizados entre a banda de condução e a banda de valência. No caso específico apresentado na **Figura 6**, a quebra de uma das ligações do Zr localizado no centro dos tetraedros resulta na criação do estado tripleto excitado (T^*) e, conseqüentemente, na modificação do espectro fotoluminescente característico do material (OLIVEIRA, 2017).

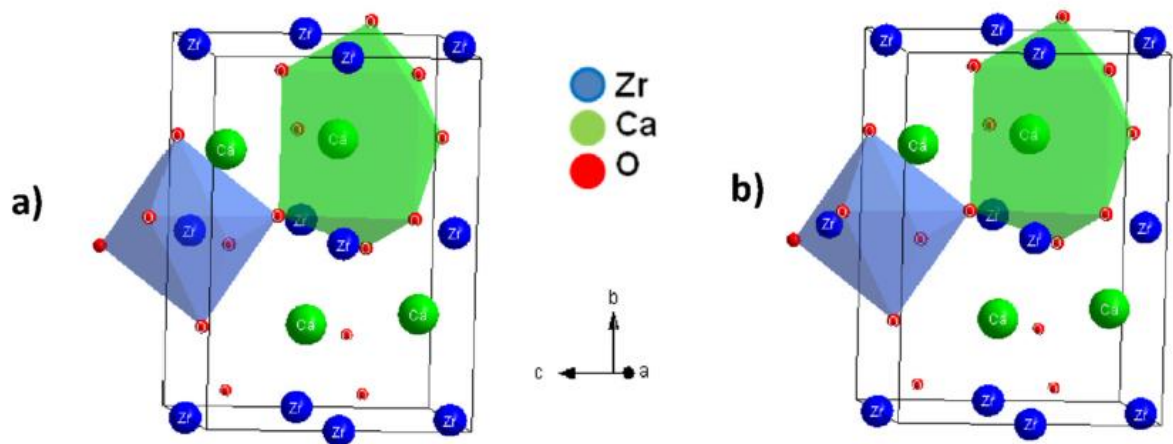


Figura 6 – Estrutura da Cerâmica *Perovskita* CaZrO_3 com os *clusters* $[\text{ZrO}_6]$ e $[\text{CaO}_8]$ em destaque. **(a)** Estrutura ortorrômbica ideal, sem defeitos, onde o material apresenta o estado singleto excitado (S^*) e **(b)** Deslocamento do Zr no *cluster* $[\text{ZrO}_6]$, resultado da síntese e sinterização, onde o material apresenta o estado tripleto excitado (T^*) (adaptado de OLIVEIRA, 2017).

Portanto, além da versatilidade e abrangência dos materiais que podem adquirir a estrutura *perovskita*, esta é facilmente modificada em escala atômica para que certas propriedades sejam favorecidas, premissa básica da ciência e tecnologia dos materiais. Esta característica de fácil manipulação também pode ser um “ponto negativo” na obtenção das Cerâmicas *Perovskitas*: o método de síntese empregado e os precursores e condições utilizadas possuem impacto direto e, muitas vezes, irreversível em algumas características do material desejado (fase, microestrutura, tamanho de cristalitos, defeitos de superfície, morfologia das partículas, estados intermediários no *gap*, vacâncias, estequiometria e etc), sendo um processo, em alguns casos, de difícil reprodutibilidade. Esta influência do método de síntese será brevemente discutida na próxima seção.

1.4 Importância do Método de Síntese

A palavra “síntese”, com primeiro registro de uso datado no início do século XVII, tem sua origem etimológica no latim (*suntithenai*) e foi posteriormente exportada para a língua grega (*sunthesis*), onde adquiriu o significado de “unir”, “agregar” ou, do inglês, “*put together*”. O dicionário *Collins* de língua inglesa define “síntese” (do ponto de vista das ciências exatas) como “o processo de produzir um composto através de uma ou mais reações químicas, usualmente originando de precursores mais simples ou disponíveis” (COLLINS, 2018).

Do ponto de vista da ciência e tecnologia de materiais, podemos dizer que os métodos de síntese são processos que envolvam reações físicas e/ou químicas e que, embasados pela metodologia científica, objetivam a produção de um material específico que tenha função científica e/ou tecnológica, e seja resultante de uma ou mais matérias-primas bem conhecidas e predeterminadas.

Levando em conta que cada tipo de síntese possui metodologia, conjunto de reações físicas e/ou químicas e precursores próprios, nada mais natural do que supor que cada uma delas produzirá um material com composição, estrutura e/ou propriedade particular, de acordo com a termodinâmica do ambiente de síntese. Existem inúmeros casos onde há esta influência de método nas características finais de um mesmo material.

Na área das Cerâmicas *Perovskitas*, por exemplo, Prado *et al.* (PRADO, 2014) reporta a síntese de nanopartículas de BaTiO_3 através de quatro métodos diferentes (Pechini, eletroquímico, hidrotermal e hidrotermal assistido por micro-ondas), e observa que as amostras obtidas (1) pelo método Pechini possuem menor tamanho de partículas, (2) pelo método eletroquímico necessitam de menor temperatura de síntese, (3) pelo método hidrotermal formam menores aglomerados de partículas e (4) pelo método hidrotermal assistido por micro-

ondas necessitam de menor tempo de síntese, além do método se destacar por apresentar facilidades operacionais.

É possível dividir estas influências físicas, químicas, estruturais e morfológicas do método em três categorias: a dos diferentes processos (reações físicas e/ou químicas) empregados que, simplificadamente, podem ser representados pela forma com que a energia é dada ao sistema (traduzidos aqui como sendo o próprio tipo de síntese utilizado), como observado por Huang *et al.* (HUANG, 2016) na obtenção do CaZrO_3 pelos métodos da fundição de sal (*molten-salt*) e fundição de sal assistido por micro-ondas; a dos diferentes precursores, como observado por Fazli *et al.* (FAZLI, 2012) na obtenção do CaZrO_3 , que também utilizou o método da fundição de sal, porém variando a granulometria do precursor ZrO_2 ; e a das diferentes condições de síntese, como observado por Pollet *et al.* (POLLET, 2004), também na obtenção do CaZrO_3 , onde foram utilizadas diferentes temperaturas de sinterização.

Para todos estes casos, houve influência no material obtido, principalmente em relação à fase final. Mais exemplos do mesmo tipo (e para o mesmo material) são apresentados na **Tabela 2**.

Tabela 2 – Artigos selecionados apontando diferentes métodos, precursores (Ca e Zr) e condições de síntese para obtenção do CaZrO_3 (ordem cronológica a partir da década de 90).

Referência	Método Empregado*	Precursores de Ca e Zr	Condições de Síntese	Fase Obtida**
Saavedra <i>et al.</i> (SAAVEDRA, 1993)	Reação de Estado Sólido	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ZrO_2	1100 e 1200 °C máx., diferentes proporções de Ca:Zr (4:1 e 7:2) e tempos de síntese (1 e 15 d)	c-CSZO (1200 °C, 4:1 e 15 d); m-CSZO + c-CSZO + o-CZO (1100°C, 4:1 e 1 d); c-CSZO + o-CZO (1200 °C, 7:2 e 15 d)
Saavedra <i>et al.</i> (SAAVEDRA, 1993)	Rota Química (Uso de oxalatos)	CaCl_2 ZrCl_4	800 °C máx.	o-CZO
Saavedra <i>et al.</i> (SAAVEDRA, 1993)	Sol-Gel	$\text{Ca}(\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_5)_2$ -isopropanol $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	800 °C máx. e diferentes proporções de Ca:Zr (4:1, 7:2 e 19:6)	t-CSZO + m-CSZO (4:1 e 7:2); t-CSZO (19:6)
Gonenli <i>et al.</i> (GONENLI, 1999)	Combustão em Solução	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1200 °C e uso de Gd_2O_3 para dopagem (5, 10, 15 e 25 at%)	o-CZO (5 e 10 at%) o-CZO + ZO (15 e 25 at% - baixa intensidade)

Gonenli <i>et al.</i> (GONENLI, 1999)	Rota Química (Uso de agentes quelantes)	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1200 °C e uso de Gd_2O_3 para dopagem (5, 10 e 15 at%)	o-CZO (5 e 10 at%); o-CZO + ZO (15 at% - alta intensidade)
Dudek <i>et al.</i> (DUDEK, 2003)	Precipitação/Calcinação	CaCO_3 ZrO_2	1500 °C e diferentes proporções de Ca:Zr (0,43 até 2,33)	o-CZO + c-ZO (< 0,5); o-CZO (0,5); o-CZO + CO (> 0,5)
Pollet <i>et al.</i> (POLLET, 2004)	Reação de Estado Sólido	CaCO_3 ZrO_2	Diferentes temperaturas de sinterização (700 até 1300 °C)	CCO + ZO (até 800 °C); o-CZO + CO (de 900 até 1040 °C); o-CZO (de 1040 °C até 1300 °C)
Yu <i>et al.</i> (YU, 2004)	Sol-Gel	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Zr}$	700 °C máx.	o-CZO
Hwang <i>et al.</i> (HWANG, 2005)	Reação de Estado Sólido	CaCO_3 ZrO_2	1350 °C e diferentes estequiometrias ($\text{Ca}_{1-x}\text{ZrO}_{3-\delta}$ com x de 0 até 0,1)	o-CZO ($0 \leq x < 0,03$); o-CZO + t-ZO ($0,03 \leq x \leq 0,1$)
Dudek <i>et al.</i> (DUDEK, 2006)	Citrato-Gel	CaCO_3 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	1500 °C e diferentes proporções de Ca:Zr (0,43 até 2,33)	o-CZO + c-ZO (< 0,5); o-CZO (0,5); o-CZO + CO (> 0,5)
Zhou <i>et al.</i> (ZHOU, 2008)	Sol-Gel	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Zr}$	1550 °C máx. e dopagem com In ($\text{CaZr}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_x$)	o-CZIO (dopado); o-CZO + CZO' + CO
Ianos <i>et al.</i> (IANOS, 2010)	Combustão em Solução	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	Sem sinterização e 1000 °C máx.	o-CZO (baixa intensidade); o-CZO (alta intensidade)
André <i>et al.</i> (ANDRÉ, 2014)	Precusores Poliméricos	CaCO_3 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	900 °C máx.	o-CZO (a partir de 800 °C)
Gupta <i>et al.</i> (GUPTA, 2015)	Combustão em Gel	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ZrOCl_2	600 °C	o-CZO + CZO'
Hatwar <i>et al.</i> (HATWAR, 2016)	Combustão em Solução	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	800 °C	o-CZO
Huang <i>et al.</i> (HUANG, 2016)	Fundição de Sal Assistida por Micro-ondas	CaCl_2 ZrO_2	900 °C e comparação com a síntese de fundição de sal convencional	o-CZO + CZO' + ZO + CCO (convencional); o-CZO (assistida por micro-ondas)
Jahn <i>et al.</i> (JAHN, 2018)	Reação de Estado Sólido	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ CaCO_3 ZrO_2	1200 °C e uso de diferentes precursores de Ca	o-CZO + CO (baixa intensidade)
Wang <i>et al.</i> (WANG, 2018)	Reação de Estado Sólido	CaCO_3 ZrO_2	1100 °C e uso de Fe_2O_3 para dopagem ($\text{CaZr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com x de 0 até 0,3)	o-CZO + c-ZO + CO (apenas em x = 0); o-CZO + CO (apenas para x = 0,1); o-CZO + o-CSZO + CO ($0,2 \leq x \leq 0,3$)
Macedo jr <i>et al.</i> (MACEDO JR, 2018)	Hidrotermal Assistido por Micro-ondas	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1200 °C máx.	o-CZO + c-CSZO

*Denominações dos métodos como aparecem nas referências de origem. O método Sol-Gel, por exemplo, também se enquadra na denominação Rota Química. **Fases obtidas através de difratometria de raios X:

ZO – ZrO_2 sem especificação de fase

c-ZO – ZrO_2 cúbico

t-ZO – ZrO_2 tetragonal

CO – CaO sem especificação de fase

CCO – CaCO_3 sem especificação de fase

o-CZO – CaZrO_3 ortorrômbico

CZO' – CaZr_4O_9 (ϕ_1) sem especificação de fase

c-CSZO – $\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ cúbico

t-CSZO – $\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ tetragonal

m-CSZO – $\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ monoclínico

o-CZIO – $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ ortorrômbico

o-CZFO – $\text{CaZr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ortorrômbico

Portanto, mesmo que o material em questão já exista ou já possua um grande espectro de caracterizações, estes dados apenas ganham importância caso estejam vinculados ao método de síntese empregado. Em alguns casos, métodos novos são propostos visando a obtenção de um material específico, em outros, visando a melhoria de microestruturas, ou até um menor impacto ambiental e, particularmente para este trabalho, métodos e materiais que já foram estudados, unem-se pela primeira vez, visando contribuir para o estado da arte de ambos e investigar possíveis melhorias em algumas de suas propriedades.

1.5 Objetivos

- Sintetizar nanopós de CaZrO_3 pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. Sendo o primeiro relato de tal feito na literatura consultada.
- Realizar caracterizações de microestrutura e de propriedades térmicas, químicas, e ópticas dos pós obtidos, descrevendo com detalhes as fases, morfologias e estequiometrias dos zirconatos obtidos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.
- Investigar a influência do método e condições de síntese (tempo, tratamento térmico e precursores) nas características estruturais do material (fase e morfologia).
- Realizar caracterizações de propriedades como sensibilidade à umidade, agente adsorvente de corantes (rodamina B, vermelho congo, azul de metileno e alaranjado de metila) e material matriz para a dopagem com o Eu^{3+} .

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O Zirconato de Cálcio (CaZrO_3)

2.1.1 Histórico

Não existe um registro exato do primeiro trabalho a relatar a síntese do Zirconato de Cálcio (CaZrO_3 , daqui em diante denominado CZO ou CZ) porém, sabe-se que os primeiros estudos nos quais este material foi mencionado, referem-se às investigações das reações de estado sólido do sistema ZrO_2 -CaO realizados no início do século XX. Estes estudos iniciais foram impulsionados pelas características dielétricas do ZrO_2 e pela disponibilidade e versatilidade do CaO, além do maior desenvolvimento tecnológico de fornos e moinhos (RUFF, 1929).

As Grandes Guerras deste período e a sequente Guerra Fria propiciaram um imenso avanço na ciência de base em todos os países desenvolvidos, porém esta ciência muitas vezes não era compartilhada e muitas descobertas eram registradas simultaneamente e independentemente em diversos países, como ocorreu com a primeira cerâmica de alto caráter ferroelétrico (BaTiO_3) (RANDALL, 2004) e com o CZO.

Até o final da década de 70, as grandes reservas de ZrO_2 da antiga União Soviética permitiram com que vários sistemas envolvendo este óxido fossem detalhadamente estudados, inclusive o ZrO_2 -CaO, o que contribuiu para a complementação de trabalhos deste sistema que haviam sido desenvolvidos desde o começo do século XX (RUFF, 1929; COCCO, 1959; GARVIE, 1968; KOEHLER, 1984). Apesar das fases cúbica e ortorrômbica do CZO (c-CZO

e o-CZO, daqui em diante) aparecerem comumente nestes artigos, a primeira patente para a síntese controlada do CZO apenas foi registrada em 1955, por Schoenlaub (U.S.P.O., 1955), nos Estados Unidos (**Figura 7**).



Figura 7 – Patente americana referente à produção controlada do CZO. Trabalho desenvolvido em 1951 e registrado em 1955 (adaptado de U.S.P.O., 1955).

Após a obtenção artificial do CZO com alta pureza (resultante do uso de precursores sem contaminantes e de sinterizações em atmosfera controlada, para ajuste de estequiometria), novas propriedades foram descobertas (como as que serão apresentadas na próxima seção) e o detalhamento de suas características foi se aprimorando.

Por exemplo: em 1986, Brown *et al.* (BROWN, 1986) descreve suas propriedades termodinâmicas; em 1991, Mathews *et al.* (MATHEWS, 1991) realiza estudos sobre a difratometria de raios X a alta temperatura; em 1994, Jacob *et al.* (JACOB, 1994) calcula a energia de Gibbs para a formação do o-CZO; em 1998, Orera *et al.* (ORERA, 1998) reporta os modos vibracionais ativos no infravermelho e Raman do o-CZO; e em 2015, Oliveira *et al.* (OLIVERIA, 2015) faz um estudo experimental e mecânico quântico “*ab initio*” para investigar as propriedades estruturais e eletrônicas do CZO e do CZO dopado com európio (CZO:Eu³⁺ ou apenas CZO:Eu, daqui em diante).

Apesar de todo este progresso nas descrições das características do CZO sintético, o minério lakargita (*lakargiite* – ocorrência natural do CZO) (**Figura 8**), apenas foi descoberto em 2006, no norte da Caucásia (Rússia), e detalhadamente estudado em 2008 (GALUSKIN, 2008).

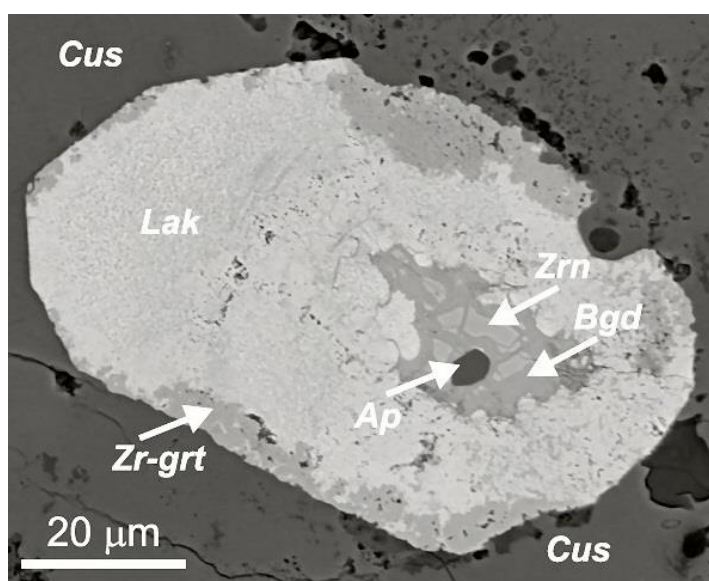


Figura 8 – Microscopia eletrônica de varredura do mineral Lakargita (CZO). Ap = Apatita (*Apatite* – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_5$), Bgd = Bagdadita (*Baghdadite* – $\text{Ca}_3(\text{Zr,Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$), Cus = Cuspidina (*Cuspidine* – $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F,OH})_2$), Lak = Lakargita (*Lakargiite* – CZO), Zr-grt = *Kimzeyite* (sem tradução – $\text{Ca}_3(\text{Zr,Ti})_2((\text{Si,Al,Fe}^{3+})\text{O}_4)_3$), Zrn = Silicato de Zircônio (*Zircon* – ZrSiO_4) (adaptado de WEBMINERAL, 2010).

Com o desenvolvimento e popularização de novos métodos de síntese, a reação de estado sólido deixou de ser o método majoritário para obtenção do CZO, e foi possível desenvolver um material com distribuição de tamanho de partículas, estrutura, homogeneidade e morfologia diferentes. O método de combustão (KHALIULLIN, 2015), Pechini (OLIVEIRA, 2017), hidrotermal convencional (KUTTY, 1990), hidrotermal assistido por micro-ondas

(resultado direto de alguns dos dados apresentados neste trabalho) (MACEDO JR, 2018) e sol-gel (ZHOU, 2008), são alguns exemplos, como os apresentados na **Tabela 2**.

Atualmente, a obtenção de um material com novas microestruturas e o aprimoramento de suas características sensoriais e fotoluminescentes são os principais focos dos trabalhos envolvendo a síntese do CZO, seja ele dopado ou não.

2.1.2 Estrutura e Propriedades

O CZO é uma *perovskita* que, como a maioria dos óxidos cerâmicos, foi estruturalmente estudado (determinação de fases e estabilidade das mesmas) a partir de diagramas de fases originários de reações de estado sólido, neste caso em particular, do sistema $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$. Os limites de transição, tanto em relação à estequiometria quanto à temperatura, e as metaestabilidades das fases podem variar ligeiramente de acordo com o método de síntese empregado, porém, devido à fácil reprodutibilidade da reação de estado sólido, a investigação dos diagramas de fases originados deste método é de extrema importância durante a síntese e caracterização de qualquer tipo de material.

Levando isto em conta, o diagrama de fases do sistema $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ é apresentado na **Figura 9** e nele podemos observar o alto ponto de fusão do CZO equimolar (aproximadamente 2370 °C) e as fases resultantes quando são inseridos excessos de Ca ou Zr em sua estrutura (O, C, T, M e “ss” são as designações para as fases ortorrômbica, cúbica, tetragonal, monoclinica (da zircônia) e soluções sólidas, respectivamente). Duas fases adicionais, com as mesmas valências do CZO porém com estequiometrias diferentes, φ_1 (CaZr_4O_9) e φ_2 ($\text{Ca}_6\text{Zr}_{19}\text{O}_{44}$), também aparecem em regiões específicas de temperatura. Um diagrama de fases descrevendo

a decomposição destas variações estequiométricas é apresentado na **Figura 10** (F é a designação para a fase análoga a do CaF_2).

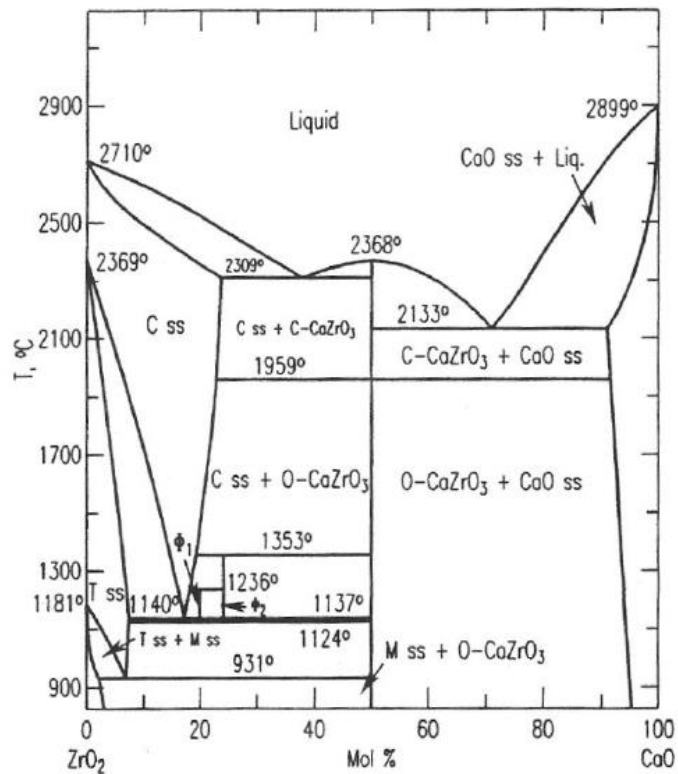


Figura 9 – Diagrama de fases do sistema ZrO_2 - CaO obtido através do método de reação de estado sólido (ONDIK, 1998).

Em relação ao seu grupo de simetria, o CZO é um material polimorfo e apresenta duas estruturas características: a ortorrômbica (**Figura 11**), referente à simetria $Pcmn$, e a cúbica, referente à simetria $Pm3m$. Pouco se sabe sobre o comportamento de sua estrutura em baixas temperaturas, ou mesmo em temperaturas próximas ao seu ponto de fusão (BRIK, 2013), porém sua estabilidade térmica é conhecida desde as primeiras sínteses utilizando a reação de estado sólido.

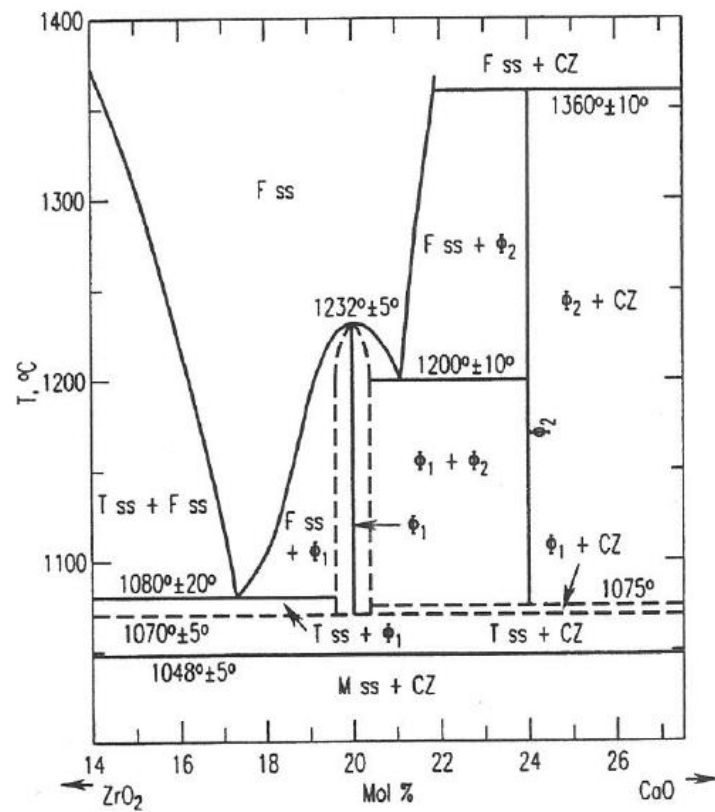
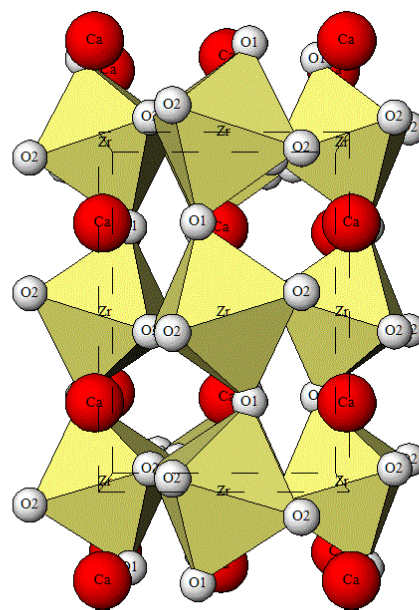


Figura 10 – Diagrama de fases referente à degradação das fases ϕ_1 (CaZr_4O_9) e ϕ_2 ($\text{Ca}_6\text{Zr}_{19}\text{O}_{44}$) (ONDIK, 1998).



Parâmetros $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Figura 11 – Célula unitária ortorrômbrica ideal do o-CZO (adaptado de WORDPRESS, 2017).

Sabe-se que a temperatura de transição da fase ortorrômbica para cúbica gira em torno de 1750 °C, de acordo com Boobalan *et al.* (BOOBALAN, 2014), 1900 °C de acordo com Koopmans *et al.* (KOOPMANS, 1983) e 1959 °C de acordo com Storti *et al.* (STORTI, 2019). Entretanto, a estrutura cúbica do CZO ainda é pouco estudada, cálculos teóricos de sua energia de formação, densidade de cargas e estrutura de bandas apenas foram realizados em 2018, por Hoat *et al.* (HOAT, 2018).

Em contrapartida, sua fase ortorrômbica é bem conhecida, todas as suas posições e tamanhos de ligações atômicas foram calculados por Shi *et al.* (SHI, 2005), através da Teoria da Densidade Funcional. Este arranjo atômico particular exige que os *clusters* [ZrO₆] sejam ligeiramente inclinados (*tilt*), apresentando um ângulo de aproximadamente 146° no conjunto de ligações do tipo Zr-O-Zr. Em geral, apresenta parâmetros de rede próximos aos valores: $a = 5,5912 \text{ \AA}$, $b = 8,0171 \text{ \AA}$ e $c = 5,7616 \text{ \AA}$, com volume da célula unitária sendo aproximadamente $258,26 \text{ \AA}^3$. Contudo, estes valores são extremamente sensíveis à presença de impurezas, dopagens, vacâncias e quebras de ligação (KOOPMANS, 1983).

Este tipo de estrutura com alto empacotamento atômico e particular densidade de cargas (resultado dos *clusters* inclinados inerentes à estrutura ortorrômbica), resulta em um material com amplo arco de propriedades interessantes. Dentre estas propriedades, pode-se citar: baixo coeficiente de expansão térmica ($6,5\text{-}8,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$); elevada estabilidade térmica; alta resistência mecânica (máximo de 300 MPa); alta constante dielétrica quando comparada à outros zirconatos ($\epsilon = 30$ com fator de qualidade ($Q = 1/\tan\delta$) em torno de 3000 em 13 GHz) (POLLET, 2003); alta resistência à corrosão quando exposto à óxidos de alcalinos e alcalinos terrosos (ROG, 2002); excelente material para adsorção de moléculas específicas, como H₂O, H₂ e CO₂ (KRISHNAN, 2006; KOIRALA, 2011), principalmente devido a comum morfologia composta de partículas ovaladas nano e micrométricas que o CZO adquire, resultando em uma microestrutura com alta porosidade (ANDRÉ, 2014; BOOBALAN, 2014; MACEDO JR,

2018); pelo mesmo motivo, pode possuir atividade fotocatalítica (HATWAR, 2016); quando puro, pode ser considerado um semicondutor do tipo p (OLIVEIRA, 2015); quando dopado com Sc (ou outros cátions trivalentes), apresenta puro transporte protônico em atmosferas redutoras, e predominantemente transporte protônico em atmosferas úmidas e oxidativas (até 600 °C) (LYAGAEVA, 2017); emissão fotoluminescente em torno de 450 e 700 nm (ANDRÉ, 2013); e possui um *gap* indireto muito variável, de acordo com o método de síntese empregado ou a forma com que o seu cálculo teórico é realizado, indo de 3,3 até 6,2 eV para a fase ortorrômica, e de 4,1 até 4,5 eV para a fase cúbica (ROSA, 2015; HOAT, 2018).

2.1.3 Aplicações

Em consequência de suas propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e térmicas, além da facilidade de dopagem que sua estrutura permite, o CZO também apresenta uma longa lista de aplicações, como: em filtros de NO_x em alta temperatura (SUZUKI, 2001); MOSFET's (*Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor's*) (QIU, 2005); em sensores de hidrogênio durante a fusão de peças de alumínio (KRISHNAN, 2006); em sensores de oxigênio, hidrogênio e umidade (JANKE, 1982; YAJIMA, 1995; SETIAWAN, 2002); pode ser utilizado como termistor, refratário, eletrólito sólido e condutor protônico, dependendo de sua estequiometria (WANG, 1997; HWANG, 2006); quando dopado com In, pode ser aplicado como sensor de isótopos de hidrogênio (MATSUMOTO, 1999); quando misturado ao CaO, melhora sua capacidade de captura de CO₂ (KOIRALA, 2011); catalisador na fotodegradação de corantes específicos, como o Vermelho Congo (HATWAR, 2016); pode ser aplicado em células combustíveis e em filtros mecânicos (SUZUKI, 2000; GOODENOUGH, 2004; MANIK, 2005); em medidores de potenciais de oxigênio em altas temperaturas (determinação de

pressões parciais de O_2) e dielétricos para micro-ondas (HWANG, 2005); catalisador na transesterificação de óleos durante a produção de biodiesel (KAWASHIMA, 2008); matriz cerâmica para dopagem com Ce, visando o aprimoramento da emissão fotoluminescente na região azul (EVANGELINE, 2017); quando dopado com Eu, pode ser aplicado na química forense, para identificação de impressões digitais latentes (**Figura 12**), uso em tintas de segurança (identificação de notas ou documentos) ou em WLED's (do inglês, *White Light Emitting Diode's*) (NAVAMI, 2018).

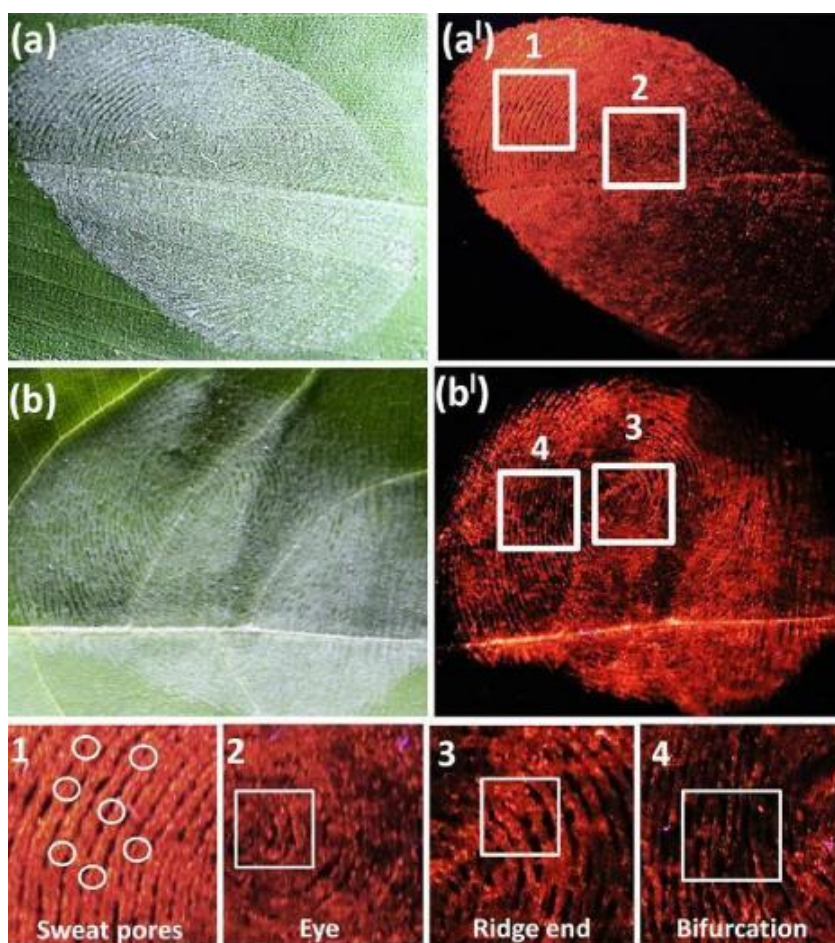


Figura 12 – Visualização de impressões digitais quando nanopartículas de $CaZrO_3:Eu^{3+}$ são pulverizadas sob substratos semi-porosos (folhas). **(a)** e **(b)**, exposição à luz solar; **(a')** e **(b')**, exposição à luz ultravioleta (UV com $\lambda = 254$ nm). Regiões identificáveis das impressões digitais: 1 – Poros (duto de suor); 2 – Forma de olho; 3 – Extremidade do arco; 4 – Bifurcação (adaptado de NAVAMI, 2018).

2.2 Sensores de Umidade

Desde dispositivos para controle de umidade do solo utilizados no agronegócio (SENCER, 2003), até sensores de vapor d'água para desembaladores de espelhos, os sensores de umidade possuem um importante papel em diversas áreas da ciência e tecnologia (**Figura 13**).

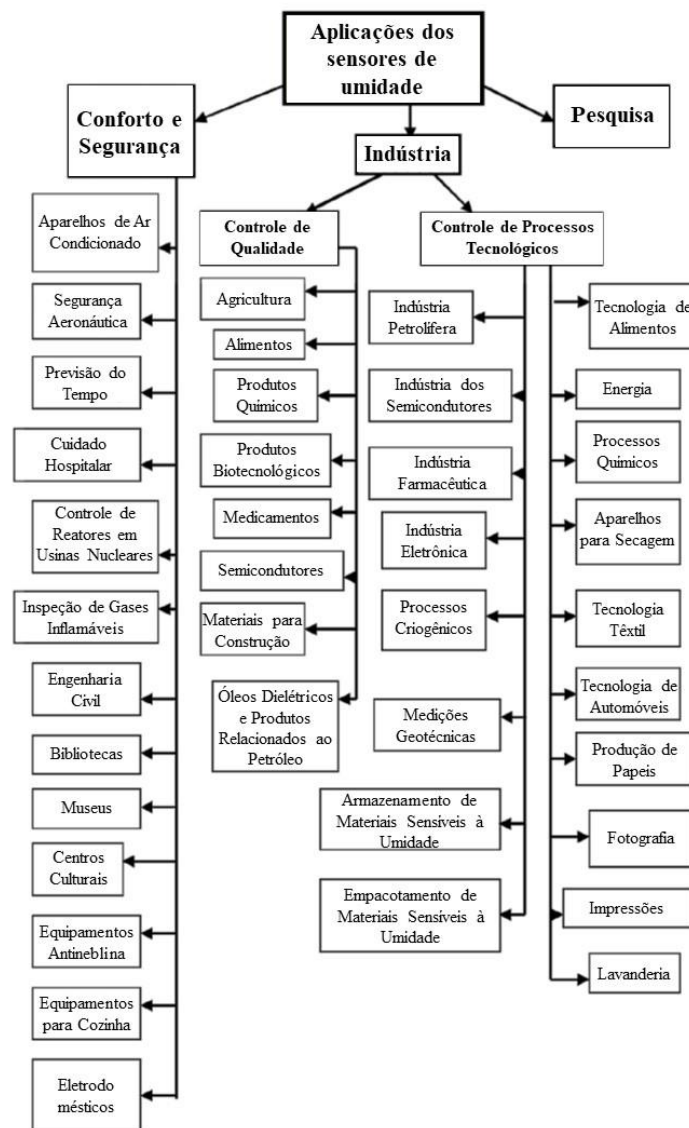


Figura 13 – Principais áreas de aplicação dos sensores de umidade (adaptado de BLANK, 2016).

Este amplo leque de áreas para a aplicação dos sensores de umidade exige que os mesmos apresentem características distintas de acordo com sua finalidade, trabalhando em diferentes faixas de temperatura, apresentando diferentes tempos de vida e limites de detecção, resultando no uso de sensores de diversos tipos que funcionam, muitas vezes, por diferentes mecanismos. Logo, existe uma extensa lista de materiais que podem se enquadrar na grande área dos sensores de umidade, indo dos mais clássicos como o Al_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 (NENOV, 1996), até os recentemente utilizados como o $\text{LiCuFe}_2\text{O}_4$ dopado com Ru (MANIKANDAN, 2019), filmes biopoliméricos de queratina (HAMOUCHE, 2018) e nanopartículas de WO_3/TiO_2 (ROCHA, 2011). As próximas seções terão como objetivo resumir as principais classificações, definições e funcionamentos destes importantes dispositivos.

2.2.1 Classificações e Definições

Geralmente, os sensores são definidos como dispositivos que conseguem converter estímulos físicos ou químicos em sinais elétricos mensuráveis, os quais são modulados, processados e analisados, sendo convenientemente utilizados em diversos tipos de aplicações. De acordo com o Comitê Internacional Eletrotécnico (“*International Electrotechnical Committee*” (IEC)), o sensor é “...a parte primária de uma cadeia de medições que convertem variáveis de entrada (*input*) em sinais adequados para quantização...” (IEC, 1982), o que torna a definição mais abrangente e coerente, se levarmos em conta a imensa quantidade de sensores e das variáveis que estão sendo detectadas.

Pode-se ainda utilizar a mimetização dos sentidos humanos como uma forma de definir e classificar os sensores: os ópticos amplificam e/ou substituem a visão; os de pressão, temperatura e fluxo estão ligados ao tato; os acústicos à audição, os químicos ao paladar; e os

de gás ao olfato (**Figura 14**). Porém, nem todos os sensores se enquadram nesta visão simplificada, como no caso dos sensores de umidade, que podem estar relacionados tanto ao tato quanto ao paladar.



Figura 14 – Exemplos de sensores utilizados para mimetizar os sentidos humanos. A sigla CMOS se refere à tecnologia de fabricação de circuitos integrados do tipo metal-óxido-semicondutor complementar (*Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*) (adaptado de YOLE, 2015).

Existem muitas outras classificações para os sensores e, dependendo da literatura consultada, estas podem variar, porém, as comumente apresentadas são: quanto à forma com que a energia é convertida durante a medição (os **ativos** convertem uma forma de energia em outra, diferentemente dos **passivos** que necessitam de outra fonte para tal); quanto ao seu princípio de operação, o que está ligado às propriedades dos materiais que constituem o sensor

(os **físicos**, como os sensores magnéticos ou os **químicos**, como os de umidade); quanto seu propósito de aplicação ou quanto à espécie que se deseja quantificar (**sensores para vácuo, de temperatura, pressão** e etc); quanto ao tipo de sinal de saída (*output*) (**analógicos, digitais, pseudodigitais** ou **de chave (*key sensors*)**); quanto ao tipo de material que constitui o sensor (**metálicos, cerâmicos, poliméricos** ou **compósitos**); quanto às propriedades físicas em destaque do material que constitui o sensor (**condutores, semicondutores, dielétricos** ou **magnéticos**); quanto à estrutura cristalina deste material (**monocristalinos, policristalinos** ou **amorfos**); e quanto à tecnologia utilizada para manufatura dos sensores (**integrados, de filmes finos, de filmes espessos** e os **sensores cerâmicos**) (NENOV, 1996). Os sensores estudados neste trabalho, por exemplo, são sensores cerâmicos de umidade passivos, químicos, no limite dos dielétricos e policristalinos.

2.2.2 Sensores Cerâmicos de Umidade

Nenov e Yordanov (NENOV, 1996), no livro “*Ceramic Sensors – Technology and Applications*”, dissertam sobre as principais propriedades dos materiais cerâmicos que permitem com que estes sejam um dos melhores candidatos para a produção de sensores, mais especificamente, sensores de umidade, são elas: (1) fácil desenvolvimento da microestrutura, através do controle das composições e dos processos de sinterização dos materiais; (2) usualmente, estes podem ser utilizados em altas temperaturas e possuem boa resistência à ataques químicos; (3) na maioria dos casos, podem ser obtidos por meio de processos simples e/ou econômicos e; (4) a matéria-prima utilizada para a síntese dos mesmos muitas vezes é de fácil acesso, barateando o dispositivo final.

Como as propriedades funcionais dos materiais cerâmicos (elétricas, magnéticas, mecânicas e etc, responsáveis pela detecção) estão intimamente relacionadas à sua microestrutura (grãos (*bulk*), contorno de grãos e superfície), e esta é facilmente controlada de acordo com o dito em (1), fica justificado o amplo uso destes materiais em aparatos sensoriais. Algumas destas propriedades funcionais e suas relações com as regiões específicas da microestrutura são apresentadas na **Tabela 3**.

Tabela 3 – Relação entre microestrutura e propriedade funcional para os sensores cerâmicos
(adaptado de NENOV, 1996).

Região da Microestrutura	Propriedade Funcional	Aplicação Geral
Grão (<i>bulk</i>)	Coeficiente de Temperatura Negativo	Sensores de Temperatura
	Bom Eletrólito Sólido	Sensores de O ₂
	Semicondutividade	Sensores de O ₂
	Piezoeletricidade	Sensores de Pressão
	Piroeletricidade	Sensores de Infravermelho
	Piezoeletricidade	Sensores Ultrassônicos
	Ferroeletricidade	Sensores Capacitivos
	Ferromagnetismo	Sensores Magnéticos
	Semicondutividade	Sensores de Temperatura Crítica
Contorno de Grão	Coeficiente de Temperatura Positivo	Sensores de Temperatura
	Semicondutividade	Sensores de Gases
	Semicondutividade	Sensores de Pressão
Superfície	Alta Adsorção	Sensores de Umidade

Os sensores cerâmicos de umidade apresentam suas próprias classificações:

- De acordo com a propriedade física que varia com a umidade, eles podem ser **resistivos**, **capacitivos** ou **de corrente**. Muitas vezes, durante a análise de diagramas de impedância de materiais cerâmicos, obtemos circuitos equivalentes complexos representados por uma série de associações de resistores e capacitores (de resistências, R, e capacitâncias, C, diversas) em paralelo, contudo, ignorando os efeitos de correntes de fuga, impurezas ou contornos de grãos, podemos generalizar estes diagramas como sendo representados apenas

como uma associação RC em paralelo (BARSOUKOV, 2005). Portanto, analisando a **Equação 1**, onde Z é a impedância do material a uma frequência angular ω e j representa a parte imaginária da equação, obtemos resultados capazes de avaliar esta classificação.

$$Z = \frac{R}{(1 + j\omega RC)} \quad (1)$$

Caso $1/R \geq \omega C$, a condutância prevalece no material, sendo então classificado como sensor resistivo. Caso $1/R < \omega C$, a susceptância prevalece, sendo então classificado como sensor capacitivo. Os sensores de corrente apresentam correlação entre a corrente medida e a umidade relativa, sem necessariamente haver a mesma relação entre R , C e a umidade.

- De acordo com os portadores de carga responsáveis pela condutividade, eles podem ser **eletrônicos** ou **iônicos**.
- De acordo com as propriedades elétricas do material do sensor, eles podem ser **semicondutores**, **dielétricos** ou **eletrólitos sólidos** (sólidos que possuem condução iônica).
- De acordo com a área da microestrutura ativa no processo de detecção, eles podem ser os que possuem **volume** ou **superfície** sensíveis à umidade.
- De acordo com sua sensibilidade após um determinado número de medições, eles podem ser **regenerativos** (necessitam de processamentos extras após algumas medições, como sinterizações para remoção de camadas de água adsorvidas em poros internos) ou **não-regenerativos** (possuem alto tempo de vida útil e não necessitam de processos extras após as medições).

Apesar de úteis, estas classificações são unilaterais quanto à complexidade dos processos envolvidos na detecção da umidade, portanto, elas podem ser condensadas em outras três grandes categorias dos sensores cerâmicos de umidade: os sensores **semicondutores**, que possuem condutividade eletrônica e suas propriedades dependem das características do *bulk* e das fronteiras de grãos do material; os **condutores protônicos**, constituídos de materiais dielétricos ou semicondutores com alta resistência elétrica, que possuem condutividade determinada pelo movimento dos prótons nas camadas de água adsorvidas (porém também podem possuir condutividade eletrônica, principalmente em atmosferas com pouca umidade); e os **eletrólitos sólidos** ou **condutores iônicos**, que possuem condutividade estritamente iônica, dependente das características do *bulk* do material, onde os portadores de carga são, majoritariamente, íons de oxigênio (NENOV, 1996).

O CZO, dependendo de sua microestrutura, estrutura de banda e das condições de uso, pode ser inserido nestas três categorias porém, os materiais sintetizados neste trabalho se enquadram nas categorias de condutor protônico (prioritário quando caracterizados sensorialmente), e eletrólito sólido (prioritário quando dopado ou quando existem grande porcentagem de fases secundárias, que geram mais vacâncias).

É importante mencionar alguns termos frequentemente usados no estudo dos sensores cerâmicos de umidade, alguns destes aparecerão nos resultados e discussões deste trabalho: o termo **Umidade Relativa** (UR, em %), como o nome sugere, refere-se à razão entre a umidade absoluta (U_{ab} = massa de vapor d'água por unidade de volume, em kg/m^3) e a umidade saturada (U_s = massa de vapor d'água saturada por unidade de volume, ou máximo de vapor d'água que pode estar presente em uma unidade de volume a uma dada temperatura (**Figura 15**), em kg/m^3), como mostra a **Equação 2**; as funções entre a resistência ou capacitância e a umidade relativa ($R = f(UR)$ e $C = f(UR)$) são chamadas de **características sensoriais** e podem ou não ser plotadas por meio de funções logarítmicas; a dependência de R ou C em relação à

temperatura (em uma dada umidade relativa) é chamada de **temperatura característica**; quando existem mudanças abruptas na UR, as relações $R(t)$ e $C(t)$ são chamadas de **respostas características**, e estão ligadas à rapidez com que R ou C mudam com a variação de umidade; o tempo necessário para que o sensor atinja medições confiáveis quando ocorre alguma variação na UR é representado pelo **tempo de resposta** (τ); a **sensibilidade** dos sensores possui diversas definições, uma delas, por exemplo, é dada pela razão de duas resistências medidas em UR's diferentes; e como todo sensor, os de umidade também apresentam **intervalos**, **temperaturas**, **voltagens** e **frequências de operação**, além de **histerese**.

$$UR = \frac{100U_{ab}}{U_s} \quad (2)$$

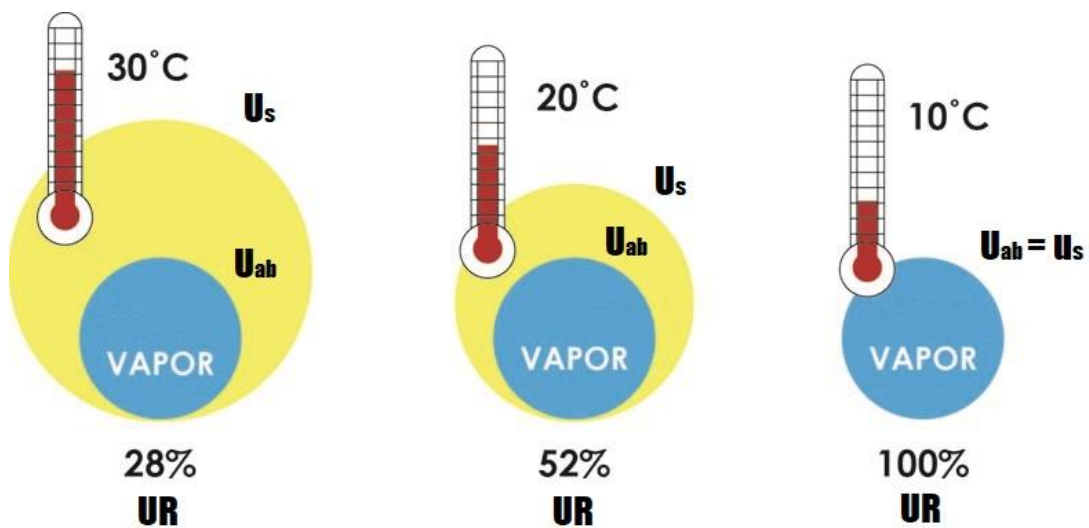


Figura 15 – Esquematização da umidade absoluta (U_{ab}), umidade saturada (U_s) e umidade relativa (UR) para três temperaturas diferentes. Os valores de UR são aproximados de acordo com as usuais curvas de saturação (adaptado de WANNER, 2010).

Alguns dos requerimentos para bons sensores cerâmicos de umidade são listados abaixo, contudo, dependendo dos parâmetros operacionais desejados, um ou mais destes itens podem ser negligenciados (NENOV, 1996):

- Alta confiabilidade e tempo de trabalho;
- Parâmetros invariáveis em relação à temperatura (termicamente estável);
- Estabilidade dos parâmetros em atmosferas corrosivas (quimicamente estável);
- Longo intervalo de operação;
- Alta sensibilidade;
- Curto tempo de resposta;
- R em baixas UR's não deve exceder 10 MΩ;
- Seja, preferencialmente, não-regenerativo;
- Possuir baixa histerese;

2.2.3 Semicondutores, Condutores Protônicos e Eletrólitos Sólidos

Como mencionado, os sensores cerâmicos de umidade se dividem em três grandes categorias, a dos **semicondutores**, dos **condutores protônicos** e dos **eletrólitos sólidos**, e estas classificações estão intimamente ligadas aos mecanismos de condução dos materiais, principalmente quando possuem camadas de água adsorvidas em suas superfícies.

Os sensores cerâmicos de umidade **semicondutores**, como o nome sugere, são aqueles constituídos de materiais com estrutura de bandas iguais as dos semicondutores intrínsecos, e a resistência dos sensores desta classe varia de acordo com os níveis doadores criados pelas moléculas de água adsorvidas, situação análoga ao do Si dopado com átomos de B.

Estes materiais podem ser semicondutores do tipo n , como o LaFeO_3 , que trabalha em temperatura ambiente (JING-LI, 1991), ou do tipo p , como o SrTiO_3 , que trabalha em temperaturas em torno de 300-400 °C (ARAI, 1983). Por sua característica sensorial estar ligada diretamente à estrutura de bandas, os sensores cerâmicos de umidade semicondutores geralmente trabalham em temperaturas específicas (a variação de temperatura causa variação na condutividade, o que pode ser visto como uma variação errônea da UR) e são muito influenciados pela microestrutura, já que a existência de contornos de grãos cria barreiras de potencial (neste caso semelhantes às Schottky), o que também influencia sua condutividade (Figura 16).

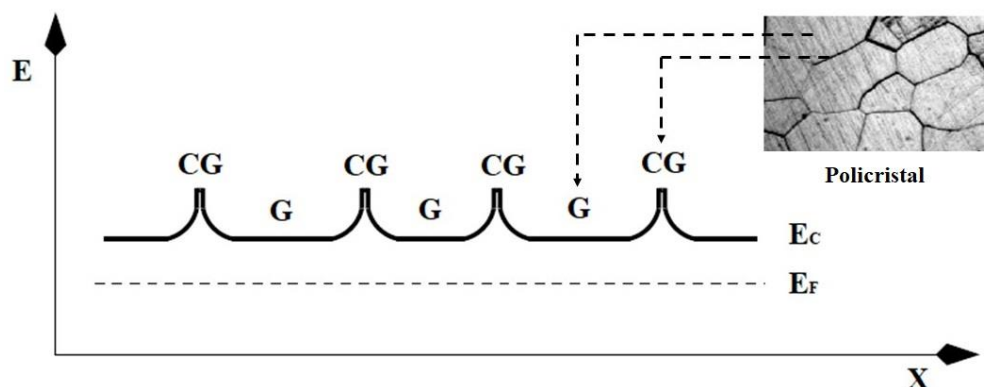


Figura 16 – Diagrama de bandas de energia simplificado que mostra a influência dos grãos (G) e contornos de grãos (CG) na estrutura eletrônica dos materiais que constituem os sensores cerâmicos de umidade semicondutores. E_c e E_f representam o início da banda de condução e o nível de Fermi, no interior do *band gap*, respectivamente. *Inset*: Material policristalino genérico (adaptado de HOLZER, 2007).

Como o CZO é um semicondutor do tipo p quando puro, ele pode ser inserido nesta categoria, contudo, não é comumente utilizado nesta configuração para este tipo de aplicação

por possuir grande volume de contornos de grãos, o que ajuda na adsorção de água (pela grande quantidade de poros), mas cria barreiras de potencial para os portadores de carga.

Os sensores cerâmicos de umidade constituídos de **condutores protônicos** funcionam com base na movimentação de cátions de H (prótons), de acordo com os processos de adsorção e o Mecanismo de Grotthuss (**Figura 17**): no início do processo de adsorção, as moléculas de água são quimicamente adsorvidas (quimissorção) na superfície dos grãos do material cerâmico, onde os cátions deste material (M) apresentam um importante papel, já que, dependendo de sua valência e raio iônico, podem facilitar a formação das hidroxilas (M-OH) nestas superfícies, originando a primeira camada adsorvida (ANDERSON, 1968).

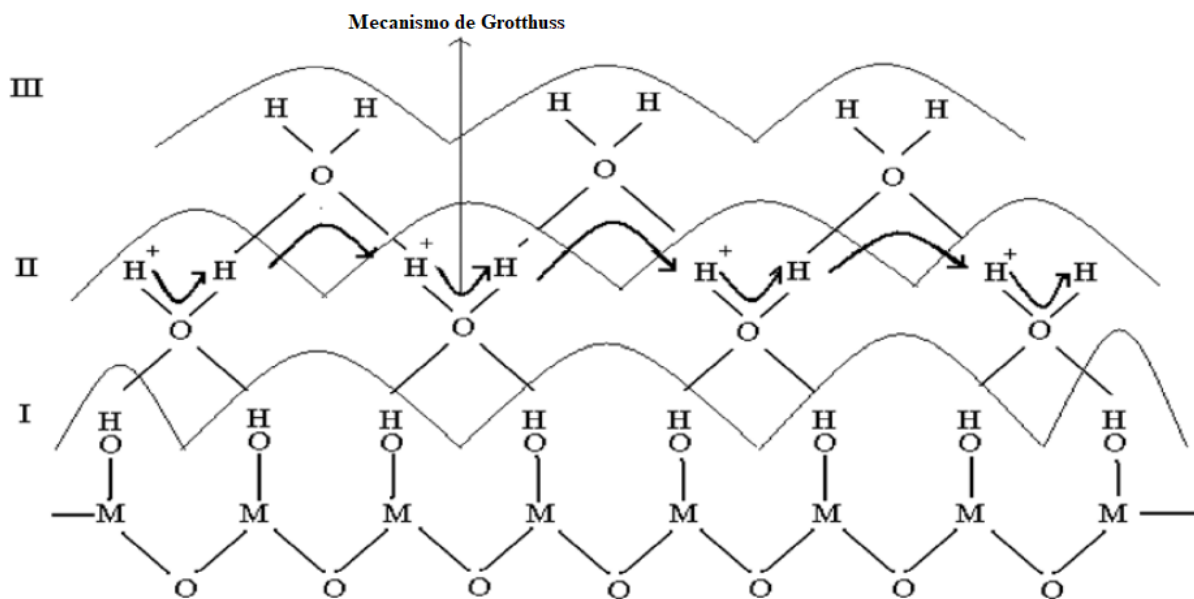
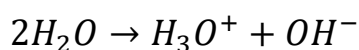
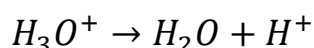


Figura 17 – Esquematização dos processos de adsorção e condução protônica (Mecanismo de Grotthuss) em sensores cerâmicos de umidade. (I) Camada quimissorvida, (II) Primeira camada fisissorvida e (III) Segunda camada fisissorvida (adaptado de YADAV, 2007).

Esta quimissorção depende do tipo de material que constitui o sensor e ocorre em UR's arbitrárias para cada um deles, variando em velocidade de processo e densidade de moléculas quimisorvidas, a partir de suas composições e microestruturas. Logo após, as moléculas de água em excesso às iniciais são fisicamente adsorvidas (fisissorção) sobre a primeira camada, e este processo ocorre devido os segundos átomos de H das moléculas quimisorvidas estarem fracamente ligados aos seus respectivos oxigênios, resultado da formação das hidroxilas, originando a segunda camada adsorvida. A união destes prótons à camada fisissorvida gera os grupos de hidrônios (H_3O^+), como mostra a reação abaixo:



Naturalmente, esta segunda camada adsorvida está mais fracamente ligada à superfície e a densidade das moléculas de água depende das dimensões dos poros e da pressão de vapor nesta região (NENOV, 1996). A partir daí, uma ou mais camadas fisissorvidas podem se estabelecer umas sobre as outras e, sob este efeito (indução do campo eletrostático local, também responsável pelos H's fracamente ligados), os hidrônios se desassociam e prótons são liberados:



Estes prótons se movem livremente ao longo das camadas fisissorvidas (por meio do Mecanismo de Grotthuss (GROTTHUSS, 1806; CHAPLIN, 2018), que se refere ao tunelamento de prótons entre moléculas de água através de saltos de potencial (*hopping mechanism*), quando as camadas estão se estabelecendo, e por difusão simples, após isto), e determinam a condutividade do sensor de umidade. Sabe-se ainda que a UR afeta a condutividade destes materiais de duas formas: na mudança da densidade de prótons livres e na variação das energias de ativação tanto do *hopping mechanism* como da difusão.

O $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (com maior sensibilidade em $x = 0,5$) (YEH, 1988), o CaTiO_3 (CHANG, 1990) e o BaTiO_3 dopado com 0,6 mol% de La_2O_3 (HWANG, 1993), são exemplos de *perovskitas* clássicas utilizadas em sensores cerâmicos de umidade baseados na condução protônica. O CZO aqui estudado, ainda por possuir alta concentração de contornos de grãos e poros, também se enquadra nesta categoria (majoritariamente, neste caso), e este mesmo motivo prejudica o uso deste tipo de sensor em baixos valores de UR, pois sua alta resistência ($\geq 10 \text{ M}\Omega$) é sinônimo de aumento das energias de ativação durante a condução protônica.

Os sensores cerâmicos de umidade baseados em **eletrólitos sólidos** (condutores iônicos rápidos ou condutores supersônicos) são constituídos de materiais que possuem estrutura cristalina que favoreçam uma alta concentração de vacâncias e/ou sítios intersticiais (que facilitam a movimentação dos portadores de carga), e que apresentam baixas energias de ativação para a movimentação das espécies iônicas disponíveis (ânions de oxigênio, na maioria das vezes) (PASTORE, 2001). Eles podem ser classificados naqueles que apresentam desordem intrínseca, desordem relacionada à impurezas, desordem estrutural ou naqueles com desordem a longo alcance (amorfo) e, dependendo desta classificação, podem possuir um ou mais dos mecanismos de difusão de cargas presentes na **Figura 18**.

A condutividade deste tipo de sensor está intrinsecamente relacionada com a variação da energia de ativação para movimentação dos íons e com a disponibilidade de O^- proveniente da desassociação das hidroxilas, ambos resultantes da presença de água nos poros internos do material.

O ZrO_2 dopado com outros átomos que apresentam valências catiônicas menores que a do Zr (CaO , MgO , Y_2O_3 , etc) é um dos eletrólitos sólidos clássicos. Substituir os sítios do Zr por Ca, por exemplo, faz com que a célula unitária da estrutura original tenha um oxigênio a menos (para o balanceamento de cargas), criando uma vacância, o que favorece a condução de íons no interior do cristal.

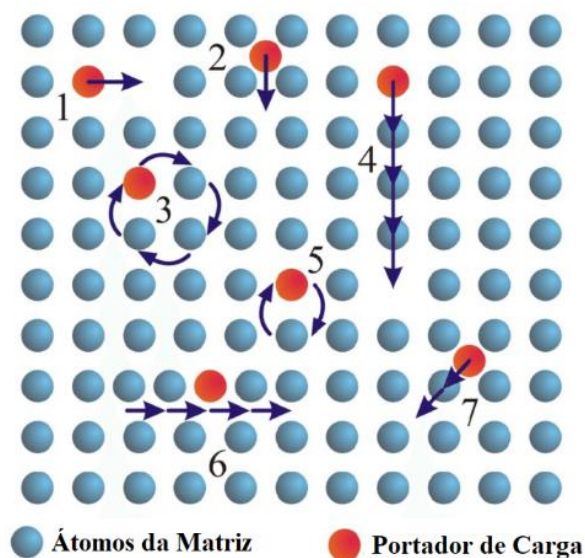


Figura 18 – Possíveis mecanismos de difusão dos portadores de cargas nos eletrólitos sólidos. Difusão: (1) Entre vacâncias, (2) Intersticial direta, (3) Anelar, (4) Fila/vacância, (5) Por troca direta, (6) Fila/interstício e (7) Intersticial indireta (adaptado de SHAKHOVOY, 2015).

Este tipo de dopagem para melhoria das propriedades dos eletrólitos sólidos é chamada de estabilização eletrônica, a solubilidade do CaO no ZrO_2 (formando a zircônia estabilizada por cálcio, CSZO daqui em diante) atinge seu máximo em 15 mol% porém, devido à introdução de novos defeitos que dificultam os processos de difusão, a maior condutividade para este tipo de solução sólida ocorre em uma substituição de 7 a 8 mol% (NENOV, 1996).

O $\text{Gd}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_7$ e o $\text{Y}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_7$ são outros exemplos de eletrólitos sólidos que podem ser aplicados como materiais base para sensores de umidade cerâmicos, apesar de possuírem intervalos de operação limitados (STEELE, 1993; WEBER, 1993).

O CZO, claramente, também se enquadra nesta categoria, principalmente quando o processo de síntese empregado gera um material com alta porcentagem de fases espúrias e/ou não estequiométricas (como a CSZO).

2.2.4 Estudos Utilizando o CaZrO_3

As investigações iniciais de *perovskitas* (SrCeO_3 , BaCeO_3 e CZO dopados com Yb ou Nd, por exemplo) usadas como condutores iônicos datam do começo da década de 80 (IWAHARA, 1981; IWAHARA, 1983). Dez anos depois, foi confirmado o lugar cativo dos zirconatos de Ca, Sr e Ba dopados com In, Sc ou Ga na família dos condutores protônicos (YAJIMA, 1991), e isso impulsionou novos trabalhos sobre a aplicação do CZO como sensor.

Sua utilização como sensor de hidrogênio foi explorada por Yajima *et al.* (YAJIMA, 1993) em 1993 e, logo em seguida, o CZO dopado com In já estaria sendo usado em células eletroquímicas de hidrogênio sensíveis à umidade (ENGELLEN, 1997). Novamente, um pouco mais de uma década depois, novos métodos de síntese, além da reação de estado sólido, surgiam visando a produção do mesmo tipo de material para aplicações semelhantes, como reportado por Zhou *et al.* (ZHOU, 2008) na síntese via sol-gel do CZO dopado com In para ser utilizado como eletrólito sólido em sensores de hidrogênio e umidade.

Pela microestrutura heterogênea do CZO obtido por reação de estado sólido (sendo melhorada apenas pela dopagem), poucos são os trabalhos que investigam a sensibilidade à UR do CZO puro. André *et al.* (ANDRÉ, 2014) apresenta um destes trabalhos quando reporta o uso de nanopartículas de CZO sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos em sensores de umidade. Um fragmento destes resultados é apresentado na **Figura 19**.

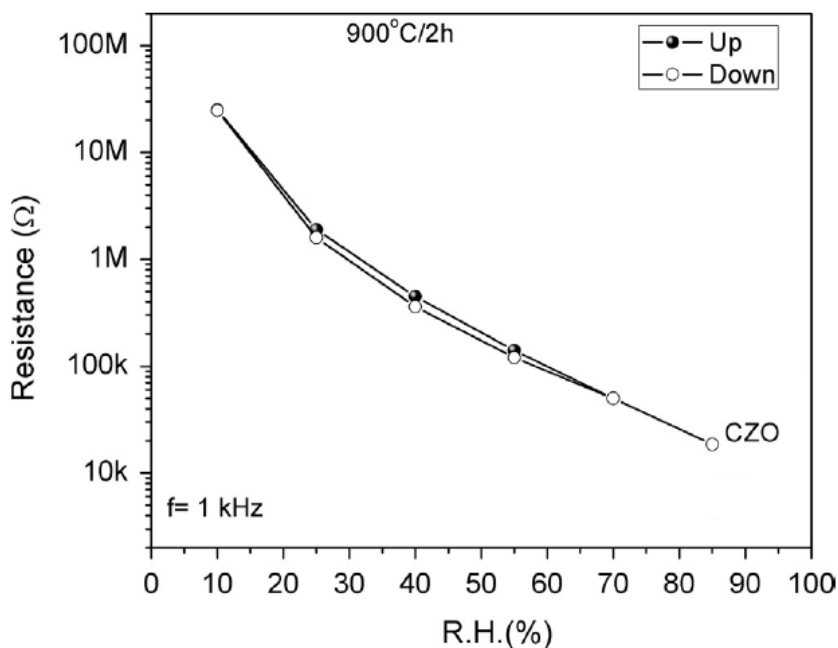


Figura 19 – Sensibilidade à umidade (Resistência por UR) de pastilhas constituídas de nanopartículas de CZO sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos e tratadas a 900 °C durante 2 hs. Tanto as curvas da ida (*up*) quando da volta (*down*) estão presentes. A frequência de operação foi de 1 kHz (adaptado de ANDRÉ, 2014).

Neste caso em particular, microestrutura homogênea, a grande quantidade de poros (com diâmetros variando de 2 até 10 nm e volume máximo de $3,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$) e a obtenção de uma única fase, resultam na boa resposta apresentada em um grande intervalo de UR's (10-85 UR%).

2.3 Adsorção e Fotodegradação de Corantes

O impacto ambiental resultante do descarte incorreto dos corantes (rodamina B (RB), vermelho congo (VC), azul de metileno (AZ), alaranjado de metila (AM) (**Figura 20**), dentre

outros), principalmente pela indústria têxtil, é um problema bastante conhecido na comunidade científica que, anualmente, busca novos materiais e métodos capazes de eliminar esta ameaça, seja através do desenvolvimento de bons adsorventes ou da síntese de materiais que auxiliam na fotodegradação destes corantes. A exposição destes corantes ao meio ambiente pode ser carcinogênica, eutrófica, tóxica e etc.

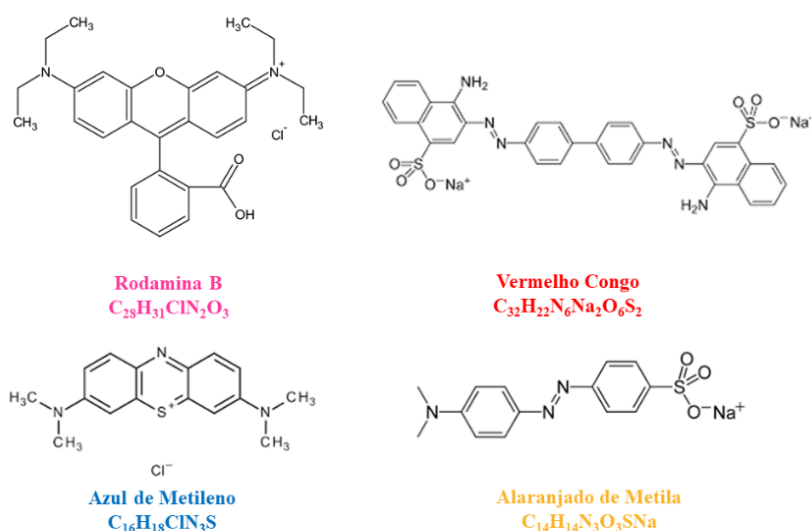


Figura 20 – Estruturas e fórmulas moleculares dos corantes utilizados neste trabalho.

Devido à grande quantidade de complexos metálicos presentes nos corantes usualmente utilizados, processos de biodegradação, eletrólise, oxidação química convencional e ozonização não apresentam resultados satisfatórios em escala industrial. Por este motivo, a adsorção em fase líquida se tornou um dos processos mais simples e economicamente viáveis para a remoção dos corantes, apesar da necessidade de amplo estudo da cinética de reação entre uma imensa variedade de agentes adsorventes e adsorbatos (SHIAU, 2004).

Muitos são os materiais adsorventes empregados neste tipo de processo, dentre eles estão o carvão ativado (SILVA, 2017), a sílica-gel (ALEXANDER, 1978), algumas argilas (WU, 1994), serragens (NASSAR, 1991), dentre outros. Todos tem em comum a existência de nano e microporos em suas microestruturas e uma grande área superficial ativa, ampliando os efeitos da atração eletrostática com os adsorbatos.

Diversos parâmetros podem afetar a adsorção em fase líquida como a velocidade de agitação da solução, as concentrações iniciais dos adsorventes e adsorbatos, a temperatura e as dinâmicas de adsorção, que estão intimamente relacionadas com os modelos cinéticos de adsorção como os de pseudo-primeira ordem (adsorção pela ocupação de um sítio ativo do adsorvente) (YENNER, 2006), de pseudo-segunda ordem (o adsorbato ocupa o adsorvente através de dois sítios ativos) (BLANCHARD, 1984), e de difusão intrapartícula (adsorbato passa pelos poros do adsorvente) (ANNADURAI, 2002).

As isotermas de adsorção (gráficos de capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e em mg/g) pela concentração final do corante na fase líquida (C_e em mg/L)), nos dão uma ideia de como está ocorrendo a interação entre o adsorvente e o adsorbato, e utilizam os dados avaliados pelos modelos cinéticos para aproximar os resultados observados com as premissas dos modelos, através do coeficiente de correlação r^2 .

Os principais modelos de isotermas de adsorção são os de Langmuir (adsorção em sítios específicos e homogêneos do adsorvente) (LANGMUIR, 1918), de Freundlich (heterogeneidade da superfície do adsorvente, adsorção em multicamadas) (FREUNDLICH, 1906), de Dubinin-Radushkevich (estabelece parâmetros para caracterização de uma adsorção física ou química) (DUBININ, 1947), de Redlich-Peterson (usado para representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentrações) e de Temkin (parte do princípio de que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do recobrimento – distribuição uniforme de energias de ligação) (DOTTO, 2011).

Pode-se citar como exemplo de aplicação destes diversos modelos o trabalho de Zeferino *et al.* (ZEFERINO, 2013), na investigação da adsorção do corante índigo *blue* em fibras de casca de coco verde (utilizando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula, bem como os modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich e Rubini-Radushkevich), que reporta uma melhor correlação para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, e caracteriza o processo de adsorção como energeticamente homogêneo e físico.

Apesar dos avanços técnicos e teóricos nos processos de adsorção e coagulação química, estes resolvem apenas parte do problema, já que não culminam necessariamente na degradação dos corantes, resultando em uma nova demanda de rejeitos que devem ser decompostos, reutilizados ou devidamente descartados (VISWANATHAN, 2018). Algumas áreas dos processos avançados de oxidação (*Advanced Oxidation Process* – AOP), como a degradação fotocatalítica (fotodegradação) utilizando semicondutores como o TiO_2 (com diversas estruturas que trabalham majoritariamente na região UV do espectro eletromagnético), que estão ganhando destaque nos últimos anos (KOVALEV, 2018), podem resolver este novo problema.

Uma esquematização simplificada do mecanismo de fotodegradação utilizando adsorventes como o TiO_2 é apresentada na **Figura 21 (a)**. Após a adsorção em fase líquida, ocorre a fotoexcitação do adsorvente utilizando uma radiação com energia maior do que a do *band gap* do óxido (no caso da anatase, usa-se $\lambda = 387 \text{ nm}$ para o *band gap* de 3,2 eV) (LAI, 2014), gerando os pares de elétrons (e^- - na banda de condução) e buracos (h^+ - na banda de valência). Outro exemplo aparece na **Figura 21 (b)**, onde nanopartículas de ZnO dopadas com gadolínio, sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, são utilizadas na fotodegradação e consequente clareamento (*bleaching*) de soluções de azul de metileno (MB – *Methylene Blue*) (MARINHO, 2019).

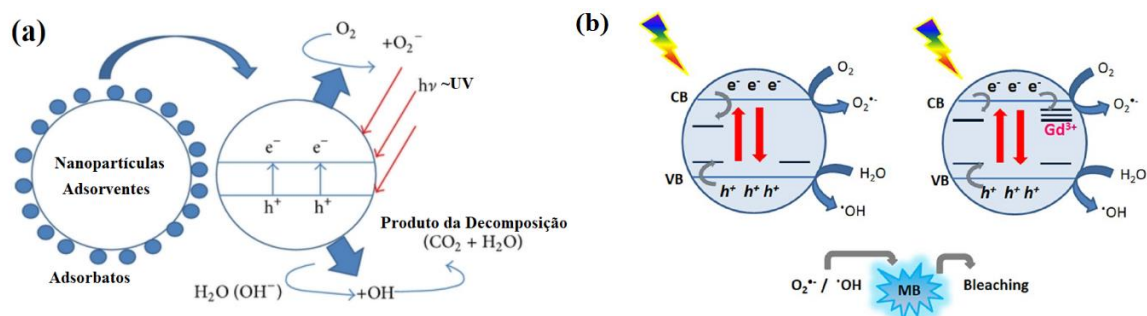


Figura 21 – Esquematização simplificada do mecanismo de fotodegradação de corantes **(a)** exemplo genérico e **(b)** exemplo de fotodegradação do azul de metileno (MB) por meio de nanopartículas de ZnO:Gd³⁺ (adaptado de LAI, 2014 e MARINHO, 2019).

Estes elétrons e buracos fotoinduzidos se difundem para a superfície das partículas do adsorvente, onde podem sofrer diversos processos de oxirredução análogos aos das células eletroquímicas. Os buracos reagem com água para produzir as hidroxilas que, por sua vez, oxidam os adsorbatos e os elétrons reagem com oxigênio, produzindo os radicais superóxidos, que também participam no ataque oxidativo aos adsorbatos que, finalmente, possuem como principais produtos de degradação o dióxido de carbono e água.

O principal desafio deste tipo de processo é o caminho randômico percorrido pelos pares de elétrons e buracos que, muitas vezes, sofrem recombinação, aumentando o tempo de exposição da solução à radiação e diminuindo a eficiência da fotodegradação. As cerâmicas *perovskitas* são candidatas em potencial para este tipo de processo pois a criação de estados intermediários próximos à banda de condução pode diminuir a energia necessária para produção dos pares elétron-buraco, trazendo a radiação utilizada na degradação para a região visível do espectro.

Assim como na adsorção, existem vários parâmetros que influenciam na eficiência da degradação fotocatalítica como a concentração inicial do catalisador, o tempo de exposição da solução à radiação e a própria fonte de luz utilizada.

2.3.1 Estudos Utilizando o CaZrO_3

As propriedades fotocatalíticas das Cerâmicas *Perovskitas* no processo de degradação de corantes vem sendo bastante discutidas nas últimas duas décadas. Grabowska *et al.* (GRABOWSKA, 2016), por exemplo, apresenta um importante *review* sobre a caracterização, preparação e investigação das atividades fotocatalíticas de vários materiais desta classe, destacando a influência da morfologia e das energias de superfície na adsorção em fase líquida e na criação dos pares elétron-buraco.

Apesar disso, poucos são os trabalhos que especificamente tratam da fotodegradação de corantes utilizando o CZO como catalisador, dentre eles, destacam-se: a dissertação de mestrado de André (ANDRÉ, 2013), na qual é apontado que a fotodegradação da rodamina B depende da estequiometria do CZO (aumento de 13% para o CZO estequiométrico, 34,5% para o CZO com excesso de cálcio e 45,6% para o CZO com excesso de zircônio); o estudo de Ferrari-Lima *et al.* (FERRARI-LIMA, 2016) sobre a fotodegradação do azul de metileno e de água residual de indústrias têxteis utilizando o $\text{CaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ e 1), em que todas as estequiometrias apresentaram atividade fotocatalítica, principalmente as mais próximas do CaTiO_3 ; os resultados de Hatwar *et al.* (HATWAR, 2016) que mostram a influência do pH da solução, da concentração do CZO e do tempo de exposição na fotodegradação do vermelho congo; e, mais recentemente, a investigação da atividade fotocatalítica de nanocompósitos de CZO- SiO_2 na descolorização do índigo carmesim, feita por

Kermani *et al.* (KERMANI, 2018), em que os valores otimizados para a concentração inicial do adsorbato, para a concentração inicial do fotocatalizador e para a agitação da solução foram de 5 ppm, 0,04 g/L e 600 rpm, respectivamente. Todas as soluções preparadas nestes exemplos foram irradiadas com luz UV.

2.4 Matrizes Cerâmicas – Dopagem com Terras-Raras

A luminescência é uma importante e amplamente explorada propriedade que, de uma forma ou de outra, está presente em todos os tipos de materiais. Ela pode ser definida como um fenômeno de emissão de luz resultante da absorção de fótons ou partículas carregadas e, por este motivo, possui diversos tipos, como os apresentados na **Tabela 4**.

Tabela 4 – Tipos de luminescência de acordo com a excitação (adaptado de ROSA, 2011).

Excitação	Tipo de Luminescência
Radiação UV-Vis	Fotoluminescência (Fluorescência e Fosforescência)
Injeção de Carga	Eletroluminescência
Partículas ou Radiação de Alta Energia	Radioluminescência
Reação Química	Quimiluminescência
Reação Química Presente em Processo Biológico	Bioluminescência
Combinação de Íons Ativados Termicamente	Termoluminescência
Fricção	Triboluminescência
Ondas Sonoras	Sonoluminescência
Pressão	Piezoluminescência
Raios X	Roentgenluminescência

Além da classificação por tipo de excitação, os materiais luminescentes (comumente chamados de materiais fósforos) também podem se dividir de acordo com o mecanismo que rege a emissão após a absorção de energia como, por exemplo, as substâncias fotoluminescentes que podem ser subdivididas em fluorescentes e fosforescentes.

Nos materiais fluorescentes, a emissão ocorre quase que instantaneamente após a excitação e apresentam tempos de vida (τ – médias dos tempos que o material permanece excitado antes de retornar ao estado fundamental) que giram em torno dos nanossegundos, já os materiais fosforescentes apresentam maiores tempos de vida, de milissegundos até segundos. Estes tipos de fotoluminescência dependem exclusivamente das transições eletrônicas permitidas ou proibidas dentro das bandas eletrônicas e vibracionais, de acordo com o diagrama de Perrin-Jablonski (apresentado na seção 3.2.5, **Figura 26**).

Os sólidos luminescentes inorgânicos são denominados luminóforos e, na maioria deles, a origem da emissão luminescente depende de seus defeitos de estrutura ou de dopagens, os ativadores, presentes na matriz. Em outros casos são necessários retículos sensibilizadores para que ocorra a devida transferência de energia da fonte de excitação para o ativador, como esquematizado na **Figura 22**.

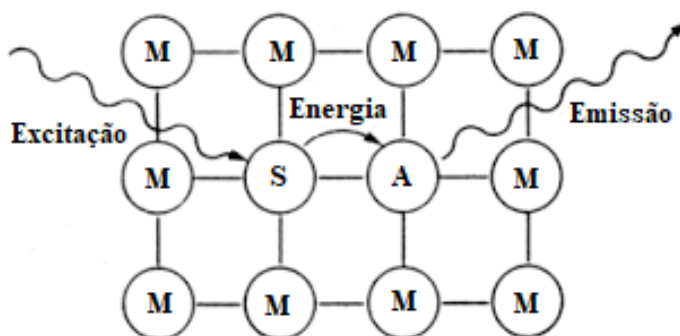


Figura 22 – Esquematização do processo de excitação e emissão da matriz (M) de um luminóforo que necessita de sítios sensibilizadores (S) para transferência de energia para os ativadores (A) (adaptado de DELUCA, 1980).

Dentre as matrizes luminóforas, as mais comuns são as constituídas de oxissulfetos, sulfetos, silicatos, titanatos, zirconatos e óxidos em geral (materiais cerâmicos), e dentre os

ativadores, os mais comuns são os constituídos de elementos de transição e de terras-raras (PIRES, 1995). Estas últimas, em particular, são alvo de intensos estudos desde a década de 90 e, ainda hoje, despertam o interesse da comunidade científica devido seu amplo espectro de aplicações como sua utilização em células solares (LIAN, 2014), em marcadores biológicos (HUANG, 2019), na terapia fotodinâmica e sonodinâmica (LIU, 2012; SHEN, 2014) e etc, todas resultantes da distribuição eletrônica característica dos elementos que constituem as terras-raras, as quais possuem orbitais 4f parcialmente preenchidos (JÚNIOR, 2017).

A luminescência dos luminóforos ativados com terras-raras depende majoritariamente de dois tipos de transições: as f-f, ditas transições proibidas forçadas, que possuem energia definida (raias) e tempo de vida de 10^{-3} à 10^{-4} s, e as d-f, ditas transições permitidas, que possuem energia variável (bandas) e tempo de vida de 10^{-7} à 10^{-8} s.

Os níveis de energia do orbital 4f das terras-raras são pouco influenciados pelos átomos da matriz (resultado do Efeito Nefelauxético, referente à expansão da nuvem eletrônica, que diminui as repulsões elétron-elétron do ativador e da matriz, evidência que suporta a Teoria do Campo Ligante), de modo que as energias de transição f-f do ativador na rede são próximas àsquelas do íon livre. Porém, as posições energéticas das transições d-f são muito dependentes da estrutura da matriz: para o Eu^{2+} , por exemplo, pode-se deslocar sua banda de emissão do vermelho para o UV próximo, dependendo do tipo de matriz (MAESTRO, 1982). Mais exemplos desta influência do retículo na emissão do ativador são apresentados na **Tabela 5**.

Tabela 5 – Emissão do íon Eu^{2+} de acordo com a matriz (adaptado de PIRES, 1995).

Material	Coordenação do Eu^{2+}	Emissão (cm^{-1})	Atribuição
CaF_2	8	24.000	Transição d-f (Banda)
SrF_2		25.000	
BaMgF_4		25.500	
CaBeF_4		26.500	

Para o íon Eu^{3+} , os espectros fotoluminescentes obtidos a partir dos complexos dopados são referentes às transições intraconfiguracionais que ocorrem a partir do estado excitado $^5\text{D}_j$ ($j = 0, 1-3$) ao estado fundamental $^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1-6$), assim como esquematizado na **Figura 23**. As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ são as mais intensas para este íon e apresentam hipersensibilidade de transição com emissão em torno de 615 nm (FORSTER, 2013; MAZZO, 2014; OLIVEIRA, 2015).

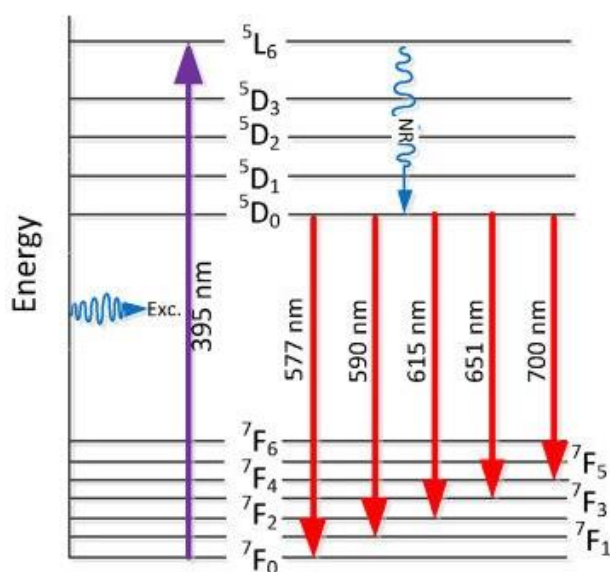


Figura 23 – Representação dos níveis de energia (*energy*) do íon Eu^{3+} . Algumas transições estão em destaque, para uma excitação específica (395 nm).

Dito isto e, sabendo que o Eu^{3+} (e Eu^{2+}) continua sendo um ótimo íon hóspede para síntese de materiais luminescentes, principalmente pela sua eficiência durante a emissão de luz vermelha quando excitado com radiação UV, e que esta eficiência pode ser ainda mais aprimorada dependendo da escolha da matriz e de sua microestrutura, fica fácil entender a extensa aplicação deste lantanídeo como ativador em diversos óxidos cerâmicos, como o GdNbO_4 (JIWEI, 2017), SrY_2O_4 (PAVITRA, 2012) e ZrO_2 (PRAKASHBABU, 2016).

2.4.1 Estudos Utilizando o CaZrO_3

Apesar do extenso uso das terras-raras (especialmente o $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$) na dopagem de *perovskitas* nos últimos 30 anos, apenas há meia década estudos mais específicos sobre a utilização do CZO como matriz começam a surgir, tanto os mais teóricos como os de He *et al.* (determinação da dependência da emissão luminescente em relação à temperatura do $\text{CZO}:\text{Eu}^{3+}$ com substituições usando íons monovalentes) (HE, 2018), Kumar *et al.* (luminescência do $\text{CZO}:\text{Eu}^{3+}$ avaliada pelos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt) (KUMAR, 2018), e Maurya *et al.* (melhoria da emissão no vermelho do $\text{CZO}:\text{Eu}^{3+}$ codopados com íons monovalentes) (MAURYA, 2018), quanto os mais práticos como os de Ueda *et al.* (construção de curvas de decaimento e investigação da catodoluminescência e fotoluminescência de filmes de $\text{CZO}:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, em que foi verificada transparência à luz visível e emissão fotoluminescente uniforme à luz UV) (UEDA, 2017), Vasundhara *et al.* (investigação das propriedades elétricas e térmicas do $\text{CZO}:\text{Pr}^{3+}$) (VASUNDHARA, 2015), e Navami *et al.*, como já mencionado (utilização do $\text{CZO}:\text{Eu}^{3+}$ para identificação de impressões digitais latentes, em tintas de segurança e em WLED's) (NAVAMI, 2018).

Os resultados deste trabalho são focados na viabilidade da obtenção do $\text{CZO}:\text{Eu}^{3+}$, na sua emissão luminescente em temperatura ambiente e em baixas temperaturas e no rendimento quântico apresentado pelo material de acordo com a porcentagem de Eu^{3+} presente. Vale ressaltar que este é o primeiro trabalho em que foi possível obter o $\text{CZO}:\text{Eu}^{3+}$ pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e ainda são dados os primeiros valores para o rendimento quântico do $\text{CZO}:\text{Eu}^{3+}$, indisponíveis na literatura independentemente do método de síntese.

2.5 A Síntese Hidrotermal Assistida por Micro-ondas

2.5.1 Histórico

A palavra “hidrotermal” (e subseqüentes derivações) tem sua origem atribuída ao geólogo britânico Sir Roderick Murchison (1792-1871) que, no início do século XIX, descreveu a ação da água, em elevada pressão e temperatura, nas mudanças da crosta terrestre e consequente formação de minerais. A palavra manteve essa ligação com a geologia até 1839, quando o químico alemão Richard Wilhelm Eberhard von Bunsen (1811-1899) sintetiza pela primeira vez os óxidos BaCO_3 e SrCO_3 em uma solução aquosa aquecida acima de 200 °C e submetida à 10 MPa (SHANDILYA, 2016).

A partir de então, a síntese hidrotermal se populariza, e perdura até hoje (completando 182 anos), devido a sua fácil reprodutibilidade, baixo custo em equipamentos, ampla quantidade de materiais sintetizáveis (é difícil encontrar algum material cerâmico que não tenha sido obtido também pelo método hidrotermal) e bom controle de concentração e morfologia.

Naturalmente, com o progresso dos métodos de síntese e a crescente capacidade tecnológica de controlar o ambiente de reação, juntamente com a necessidade de regular aspectos específicos dos materiais (cristalização, morfologia e distribuição de tamanho de partículas) com maior eficiência, novos métodos derivados do hidrotermal foram desenvolvidos, como o método hidrotermal assistido por micro-ondas, ou Hidrotermalização Assistida por Micro-ondas (HAM, daqui em diante), o assistido por ultrassom e o hidrotermal eletroquímico. A radiação de micro-ondas foi utilizada pela primeira vez para acelerar processos químicos em 1986 por Gedye e Giguere *et al.* (GEDYE, 1986; GIGUERE, 1986), e,

posteriormente, implementada à síntese hidrotermal por Komarneni *et al.*, em 1992 (KOMARNENI, 1992), criando o método HAM.

Desde então, este tipo de síntese ganhou notoriedade na obtenção de um imenso número de materiais, principalmente cerâmicas brancas e *perovskitas* em escala nanométrica, alguns poucos exemplos são: CeO₂ (RICCARDI, 2009), CuO (VOLANTI, 2008), ZnO (LIMA, 2008), titanatos de alcalinos terrosos e suas soluções sólidas (SOUZA, 2010; SOUZA, 2012; MAGALHÃES, 2016), materiais supercondutores (LIMA, 2014), BaZrO₃ (MOREIRA, 2009), BaZr_xTi_{1-x}O₃ (SOUZA, 2016), mais recentemente, CZO (MACEDO JR, 2018) e etc. A **Tabela 6** apresenta uma comparação entre a síntese hidrotermal e HAM com algumas rotas usuais para a obtenção de pós avançados (*advanced powder synthesis*).

Tabela 6 – Comparação entre métodos de síntese usuais para obtenção de materiais cerâmicos. As denominações Baixo, Moderado, Bom, Alto e Excelente são arbitrárias em relação aos artigos levantados no *review* sobre a síntese hidrotermal realizado por Shandilya *et al.* (adaptado de SHANDILYA, 2016).

Método	Controle de Composição	Controle de Morfologia	Tamanho Médio de Partícula (nm)	Custo
Reação de Estado Sólido	Baixo	Baixo	≥ 1000	Baixo/Moderado
Co-precipitação	Bom/Alto	Moderado	≥ 10	Moderado
Spray ou Freeze-drying	Excelente	Moderado	≥ 10	Moderado
Polimerização em Emulsão	Excelente	Excelente	≥ 100	Moderado
Sol-Gel	Excelente	Moderado	≥ 10	Excelente
Hidrotermal	Excelente	Bom/Alto	≥ 10	Excelente
HAM	Alto	Excelente*	≥ 10	Excelente

*Para materiais cerâmicos específicos, como o BaZrO₃, por exemplo.

2.5.2 Funcionamento

O mecanismo de aquecimento durante a síntese HAM é simples: A frequência de ressonância da água – 2,45 GHz – corresponde à frequência da radiação de micro-ondas utilizada nos aparelhos domésticos e no aparelho adaptado usado neste trabalho. Deste modo, podemos dizer que o processo de aquecimento do método HAM ocorre devido à fricção entre as moléculas polares da água quando entram em ressonância com a radiação de micro-ondas incidente (no caso, a radiação com $\lambda \sim 12$ cm, dentro da faixa das micro-ondas – de 1 mm a 1 m). Sendo que o mesmo acontece para uma gama de outros solventes (ressonância dipolar) ou íons dissolvidos na solução hidrotermal (ressonância iônica) (**Figura 24 (a) e (b)**).

Mais especificamente, De La Hoz *et al.* (DE LA HOZ, 2005) reporta que a ação das micro-ondas durante as reações químicas pode ser descrita como uma combinação de efeitos térmicos e não-térmicos: o superaquecimento da solução e a presença de *hot spots* sendo classificados como efeitos térmicos; e a alta polarização do campo elétrico e sua influência sobre a mobilidade e a difusão das espécies na solução sendo classificados como efeitos não-térmicos. Já Bilecka *et al.* (BILECKA, 2010), atribuem o efeito das micro-ondas na síntese hidrotermal ao aquecimento eficiente da matéria através da capacidade intrínseca do solvente (ou reagente) de absorver energia radiativa e converte-la em energia térmica, sendo esta última transferida ao meio reacional pela perda dielétrica.

Estudos recentes utilizando esta metodologia de síntese mostraram que o consumo de energia é relativamente menor, devido o aquecimento direto e uniforme dos precursores em comparação à hidrotermalização convencional (**Figura 24 (c)**), resultando na redução do tempo e temperatura necessários para a obtenção do composto desejado (JHUNG, 2007). Além disso, o uso da radiação de micro-ondas no processo de síntese de nanopartículas está também

associado ao aumento da taxa de nucleação, como resultado do aumento do número de choques efetivos entre os cátions em solução, em detrimento à taxa de crescimento (LONGO, 2009).

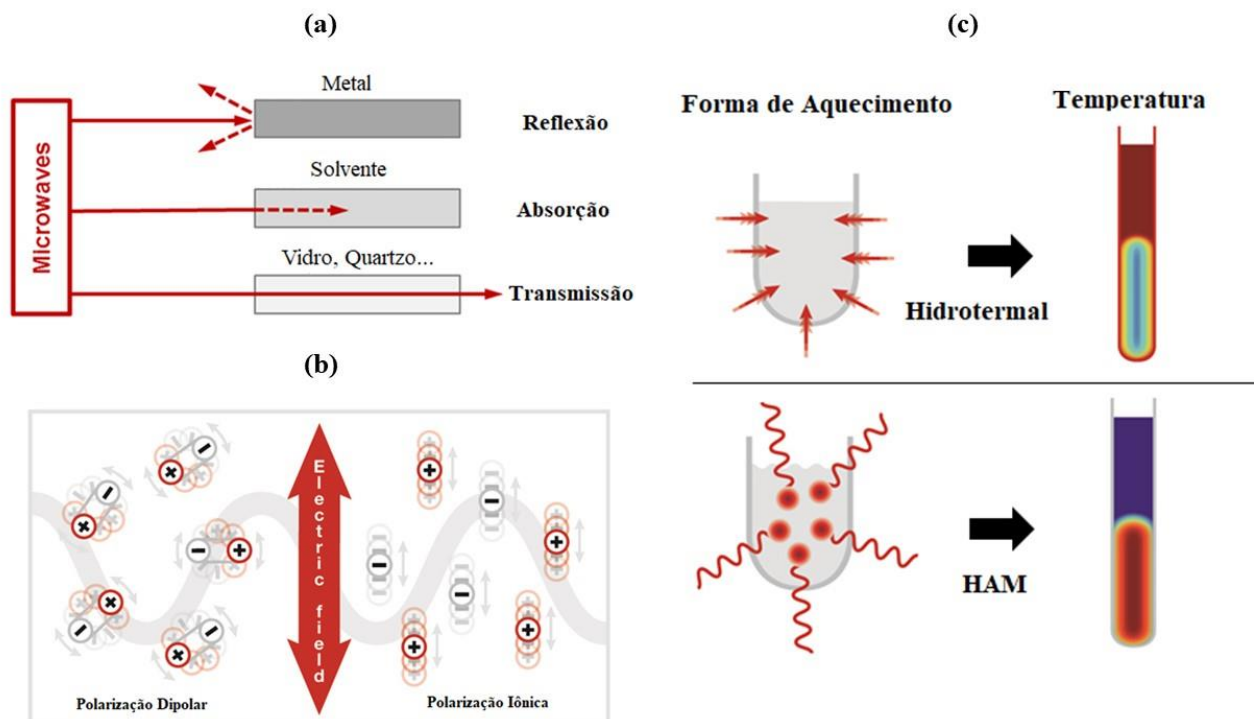


Figura 24 – **(a)** Interação das micro-ondas (*microwaves*) com algumas classes de materiais (a absorção pelos solventes justifica esse tipo de adaptação para a síntese hidrotermal), **(b)** ressonância entre o campo elétrico (*electric field*) das micro-ondas e os dipolos permanentes da água, possíveis dipolos induzidos e íons, e **(c)** distribuição de temperaturas em relação ao tipo de aquecimento (adaptado de ANTON-PAAR, 2019).

2.5.3 Parâmetros de Síntese

Os principais parâmetros de síntese que podem afetar as características dos materiais produzidos pelo método HAM são, os relacionados ao aquecimento da solução: tempo e temperatura de síntese, controle da pressão na célula reacional, solvente utilizado e potência do

aparelho de micro-ondas, e, os relacionados às reações físicas/químicas resultantes do aquecimento: tamanho das partículas, distribuição granulométrica e pureza dos precursores, e tipo de agente mineralizador (ou capante) utilizado. Outras minúcias também podem afetar a reprodutibilidade deste método, como a possível existência de *hot spots* no interior da célula reacional que pode resultar em um aquecimento não uniforme da solução, levando a obtenção de um material heterogêneo tanto em tamanho de partículas quanto em morfologia e cristalinidade (SILVA, 2013), e ainda, a viscosidade do solvente, que pode influenciar na cinética de reação e nas taxas de nucleação.

As sínteses aqui desenvolvidas apenas apresentaram variação no tempo, no tamanho de partícula e pureza e marca de um dos precursores, pH da solução hidrotermal após a incidência de micro-ondas e no agente mineralizador utilizado.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Síntese e Conformação

Amostras de CZO nanoparticulado foram sintetizadas através de um processo de cristalização dividido em duas partes: (1) nucleação pelo método HAM e (2) crescimento dos cristalitos e grãos por meio de tratamento térmico. Inicialmente, as soluções precursoras para síntese HAM foram preparadas em água destilada na qual, sob constante agitação, foram adicionados 0,01 mol de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%, *Synth*), 0,01 mol de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (99,5%, *Synth*) e 50 mL de NaOH (6 mol/L) (98%, *Synth*), utilizado como agente mineralizador. Após a permanência das mesmas em banho ultrassônico (5 min), estas foram transferidas para copos de *Teflon*[®] com 110 mL de capacidade máxima (100 mL de solução total) e submetidas ao método HAM em um micro-ondas doméstico adaptado (**Figura 25**).

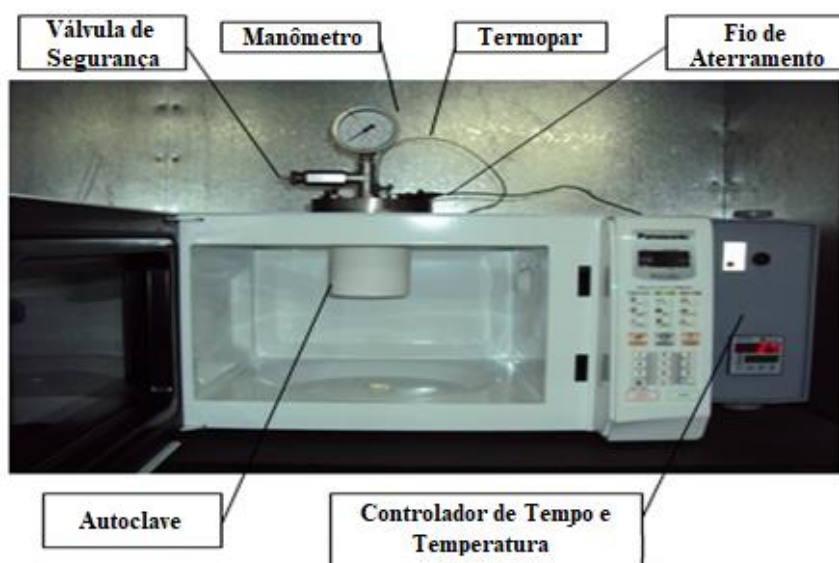


Figura 25 – Aparelho de micro-ondas doméstico adaptado para síntese HAM (adaptado de SOUZA, 2011).

Os parâmetros de síntese foram: razão de aquecimento de 140 °C/min, temperatura final de 140 °C, máximo de pressão atingida na célula reacional de 0,4 MPa e tempos de permanência de 1, 10, 40 e 180 min (amostras aqui denominadas **CZ 1min**, **CZ 10min**, **CZ 40min** e **CZ 180min**). Após este processo, as amostras foram lavadas diversas vezes com água destilada até atingirem pH 7, colocadas em estufa (110 °C) por 12 hs e, posteriormente, desaglomeradas em almofariz de ágata. Uma porção destas amostras foi submetida às caracterizações iniciais e, em seguida, o restante do material foi submetido ao tratamento térmico (1200 °C durante 1 h com razão de aquecimento de 10 °C/min em mufla de laboratório – EDG 3000, em cadinhos de alumina e sem controle de atmosfera) visando a evolução das fases (aqui denominadas **CZ 1min 1200C**, **CZ 10min 1200C**, **CZ 40min 1200C** e **CZ 180min 1200C**).

Para as considerações relacionadas às fases obtidas por HAM, também foi realizada uma síntese e sinterização do ZO puro, para o qual os materiais e as condições de síntese foram as mesmas citadas acima, porém, sem o uso do precursor de cálcio (**ZO 180min** e **ZO 180min 1200C**).

Visando registrar a influência dos precursores na síntese HAM do CZO, amostras de CZ 10min foram preparadas com algumas variações das amostras principais: utilizando precursores de Zr com granulometrias, marcas e purezas diferentes ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – *Alphatec*, máximo de 100 nm, 99,5% e *Synth*, máximo de 250 nm, 99%) (**CZ 10min 1200C Alp** e **CZ 10min 1200C Syn**), diferentes mineralizadores (KOH e NaOH à 6 mol/L) (**CZ 10min 1200C KOH** e **CZ 10min 1200C NaOH**), e diferentes pH's (pH da solução antes da secagem – 7 e 12) (**CZ 10min 1200C pH7** e **CZ 10min 1200C pH12**), além de uma síntese que une estes fatores (**CZ 10min 1200C (KOH, Alp, pH12)**).

Para a investigação da influência do tempo de tratamento térmico na cristalinidade, morfologia e emissão fotoluminescente, porções das amostras CZ 10min e CZ 40min também

foram tratadas à 600, 800 e 1000 °C durante 1 h (**CZ 10min 600C**, **CZ 10min 800C**, **CZ 10min 1000C**, **CZ 40min 600C**, **CZ 40min 800C** e **CZ 40min 1000C**).

Para o estudo da influência do tempo de tratamento térmico na cristalização das fases obtidas, a amostra CZ 180min foi tratada à 1200 °C durante 1, 4 e 6 hs (aqui denominadas **CZ 180min 1200C 1h**, **CZ 180min 1200C 4h** e **CZ 180min 1200C 6h**).

Finalmente, as sínteses que envolveram dopagens com Eu^{3+} foram realizadas como descrito acima, porém, houve mudança na estequiometria tanto pelo próprio processo de substituição quanto pelo balanceamento de cargas: a partir de uma solução de EuCl_3 a 0,045 mol/L, foram sintetizadas amostras de CZO:Eu^{3+} (tempo de 180 min) com 1, 3 e 5% de substituição ($\text{Ca}_{0,985}\text{Eu}_{0,01}\text{ZrO}_3$ – **CZ 180min Eu1%**, $\text{Ca}_{0,955}\text{Eu}_{0,03}\text{ZrO}_3$ – **CZ 180min Eu3%** e $\text{Ca}_{0,925}\text{Eu}_{0,05}\text{ZrO}_3$ – **CZ 180min Eu5%**, respectivamente), as quais foram tratadas termicamente a 1200 °C por 1 hr (**CZ 180min 1200C Eu1%**, **CZ 180min 1200C Eu3%** e **CZ 180min 1200C Eu5%**). As 28 variedades de amostras em forma de pó (além das pastilhas) foram mantidas em recipientes de vidro e permaneceram 5 min em estufa (110 °C) antes das principais caracterizações (as amostras que foram caracterizadas sem esse tempo de permanência na estufa serão apontadas). A **Tabela 7** resume a denominação destas amostras juntamente com seus parâmetros de síntese/sinterização.

Os tempos de síntese escolhidos não seguiram nenhuma fórmula comumente utilizada em trabalhos que envolvam o estudo da variação deste parâmetro durante a síntese HAM (2^n , 2^{2n} , etc) pois estes, geralmente, apenas cobrem tempos de síntese curtos, ou resultam em uma produção muito grande de amostras diferentes. Portanto, decidiu-se abranger tempos de síntese considerados curtos (1 e 10 min), intermediários (40 min) e longos (180 min), para este tipo de síntese.

As amostras CZ 180min, CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C e CZ 180min 1200C foram conformadas por meio de prensagem uniaxial (prensa hidráulica, Shimadzu – FCT/UNESP), onde os nanopós foram misturados com 0,05 mL de etilenoglicol ($C_2H_6O_2$) e submetidos à aproximadamente 150 MPa durante 1 min, e por meio de prensagem isostática (adaptada e disponível na Universidade de São Paulo (USP) – São Carlos), onde as pastilhas previamente conformadas foram submetidas à aproximadamente 200 MPa durante 2 min (pastilhas envoltas por luva de nitrila sendo o meio de prensagem constituído de uma mistura de óleos lubrificantes). Em seguida, as pastilhas (com exceção da CZ 180min) foram sinterizadas à 1200 °C durante 1 h. As dimensões finais das mesmas foram de aproximadamente 1 mm de espessura e 1,3 cm de diâmetro.

Tabela 7 – Denominação das amostras sintetizadas neste trabalho e suas condições de síntese/sinterização específicas.

Amostra	Tempo de Síntese (min)	Tratamento Térmico (°C)	Duração do Tratamento Térmico (hrs)	Mineralizador Utilizado	pH da Solução Antes da Secagem	Precursor de Zircônio	Dopagem com Eu^{3+} (%mol)	Equivalência da Amostra
CZ 1min	1	--	--	NaOH	7	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Synth)	--	--
CZ 10min	10	--	--	NaOH	7	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Synth)	--	--
CZ 40min	40	--	--	NaOH	7	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Synth)	--	--
CZ 180min	180	--	--	NaOH	7	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Synth)	--	--
CZ 1min 1200C	1	1200	1	NaOH	7	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Synth)	--	--
CZ 10min 1200C	10	1200	1	NaOH	7	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Synth)	--	CZ 10min 1200C Syn; CZ 10min 1200C NaOH; CZ 10min 1200C pH7
CZ 40min 1200C	40	1200	1	NaOH	7	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Synth)	--	--
CZ 180min 1200C	180	1200	1	NaOH	7	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Synth)	--	CZ 180min 1200C 1h
CZ 10min 600C	10	600	1	NaOH	7	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Synth)	--	--
CZ 10 min 800C	10	800	1	NaOH	7	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Synth)	--	--
CZ 10 min 1000C	10	1000	1	NaOH	7	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Synth)	--	--
CZ 40min 600C	40	600	1	NaOH	7	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Synth)	--	--
CZ 40min 800C	40	800	1	NaOH	7	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Synth)	--	--
CZ 40min 1000C	40	1000	1	NaOH	7	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Synth)	--	--
CZ 10min 1200C Alp	10	1200	1	NaOH	7	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Alphatec)	--	--

CZ 10min 1200C Syn	10	1200	1	NaOH	7	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (Synth)	--	CZ 10min 1200C
CZ 10min 1200C KOH	10	1200	1	KOH	7	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (Synth)	--	--
CZ 10min 1200C NaOH	10	1200	1	NaOH	7	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (Synth)	--	CZ 10min 1200C
CZ 10min 1200C pH7	10	1200	1	NaOH	7	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (Synth)	--	CZ 10min 1200C
CZ 10min 1200C pH12	10	1200	1	NaOH	12	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (Synth)	--	--
CZ 10min 1200C (KOH, Alp, pH12)	10	1200	1	KOH	12	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (Alphatec)	--	--
CZ 180min Eu1%	180	--	--	NaOH	7	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (Synth)	1	--
CZ 180min Eu3%	180	--	--	NaOH	7	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (Synth)	3	--
CZ 180min Eu5%	180	--	--	NaOH	7	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (Synth)	5	--
CZ 180min 1200C Eu1%	180	1200	1	NaOH	7	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (Synth)	1	--
CZ 180min 1200C Eu3%	180	1200	1	NaOH	7	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (Synth)	3	--
CZ 180min 1200C Eu5%	180	1200	1	NaOH	7	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (Synth)	5	--
CZ 180min 1200C 1h	180	1200	1	NaOH	7	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (Synth)	--	CZ 180min 1200C
CZ 180min 1200C 4h	180	1200	4	NaOH	7	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (Synth)	--	--
CZ 180min 1200C 6h	180	1200	6	NaOH	7	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (Synth)	--	--
ZO 180min	180	--	--	NaOH	7	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (Synth)	--	--
ZO 180min 1200C	180	1200	1	NaOH	7	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (Synth)	--	--

3.2 Caracterizações

Todas as caracterizações descritas abaixo foram realizadas em temperatura ambiente, excluindo, obviamente, a calorimetria, a termogravimetria, a caracterização BET e parte dos espectros de emissão/excitação fotoluminescente. Todas as caracterizações foram realizadas no material em forma de pó, exceto as espectroscopias de impedância e de absorção no infravermelho, para os quais foram utilizadas pastilhas.

3.2.1 Difratometria de Raios X

A Difratometria de Raios X (DRX, daqui em diante) é uma das técnicas de caracterização mais fundamentais na ciência e tecnologia de materiais. Através da difração das ondas de raios X nos planos cristalinos e, após isso, das interferências construtivas e destrutivas que estas sofrem (regidas pela Lei de Bragg), é possível aferir sobre a ordem à longo alcance dos materiais analisados, classificando-os como amorfos, semicristalinos ou cristalinos (monocristais ou policristais). Resumidamente, a técnica DRX permite classificar a rede monocristalina ou policristalina de acordo com seu grupo espacial, além de permitir obter dados sobre o volume da célula unitária, tamanho médio dos cristalitos, crescimento cristalino preferencial, existência de microtensões e etc.

As fases cristalinas de todos os materiais aqui sintetizados, antes e após o tratamento térmico, foram determinadas por meio de um difratômetro de raios X (XRD-6000, *Shimadzu*) em temperatura ambiente, utilizando radiação $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e $\text{Cu K}_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1,5444 \text{ \AA}$), fendas de divergência e recepção de 1° , em modo de varredura contínua, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e faixa angular 2θ de 10° até 80° . Os padrões de difração (ou picos de difração) foram identificados por meio das fichas cristalográficas (*Powder Diffraction Files – PDF*) do banco de dados JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data*), disponíveis em *software* próprio do equipamento. Uma estimativa dos tamanhos médios dos cristalitos das amostras analisadas foi realizada utilizando a equação de Scherrer (**Equação 3**), onde D é o tamanho médio dos cristalito e k é o fator de forma.

O fator k varia ligeiramente com a configuração geométrica dos cristalitos e com os planos (hkl), aqui foi utilizado um valor de k de 0,9, usualmente utilizado em difrações de

nanopartículas. Vale ressaltar que existem modificações da Equação de Scherrer e de como obter um fator de forma mais preciso (MONSHI, 2012), contudo, a aproximação aqui apresentada pela equação clássica é suficiente. Ainda na **Equação 3**, λ representa o comprimento de onda da radiação utilizada na difração, θ o ângulo de difração do pico mais intenso e β_M a largura à meia altura (*Full Width at Half Maximum* – FWHM) deste mesmo pico (LANGFORD, 1978) da amostra e β_S representa o FWHM do padrão (para o desvio instrumental, aqui foi utilizado um valor médio já disponível no *software*). Esta equação foi aplicada nos difratogramas previamente refinados pelo método de Rietveld, por meio de um *software* específico que faz a subtração do *background*, do $K_{\alpha 2}$ e leva em consideração possíveis tensões superficiais (valores corrigidos), além de aplicar uma correção instrumental média (β_M).

$$D = \frac{k\lambda}{\sqrt{\beta_M^2 - \beta_S^2 \cos\theta}} \quad (3)$$

Para resultados quantitativos sobre as porcentagens das fases e correções de estequiometria foi realizado o refinamento de estrutura através do método de Rietveld, utilizando o *software* GSAS (*General Structure Analysis System*, disponível por A. C. Larson e R. B. von Dreele, universidade da Califórnia (LARSON; 2004)). Este método usa a melhor aproximação entre os difratogramas calculados (através dos parâmetros pré-estabelecidos no banco de dados) e os observados para reajustar a estrutura cristalina de forma que esta seja a mais próxima da real (PAIVA-SANTOS, 2011).

De acordo com Souza (SOUZA, 2011): “[neste refinamento, aplica-se] ...o método dos mínimos quadrados [que diminuem os erros durante os ciclos do refinamento], no qual a diferença entre a intensidade observada (y_{io}) e a calculada (y_i) dos parâmetros no i -ésimo passo do difratograma ($\varepsilon_i = y_{io} - y_i$), atinge um valor mínimo”. As principais equações que dão suporte ao refinamento Rietveld são apresentadas no **Apêndice I**.

O uso do refinamento de estrutura no caso de cerâmicas como o CZO, que tendem a apresentar fases adicionais ou não estequiométricas na maioria dos métodos de síntese, é de extrema importância para obtenção de valores precisos de porcentagens de fases, como mostra, por exemplo, Manik *et al.* (MANIK, 2005), na preparação de nanopartículas de CZO através da reação de estado sólido em alta energia, em que foram obtidas porcentagens de fases (em fração mássica – *weight fraction*) de 4,2% (CaO), 27,7% (c-ZrO₂), 18,4% (m-ZrO₂) e 49,7% (CZO) para amostras com 4 hs de síntese/sinterização, e 2,1% (CaO), 16,4% (c-ZrO₂), 8,2% (m-ZrO₂) e 73,3% (CZO) para amostras com 18 hs de síntese/sinterização, valores refinados e que apresentaram qualidade de ajuste (*goodness of fit* – χ^2) próxima de 1,0.

Especificamente para o refinamento Rietveld, foram utilizadas fendas de divergência e recepção de 0,5°, velocidade de varredura de 0,2°/min e faixa angular 2θ de 20° até 110°, os demais parâmetros de difração continuaram os mesmos. Tanto os difratogramas usuais quanto os utilizados para o refinamento foram obtidos por meio do difratômetro disponível na Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente (FCT/UNESP), no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LaMaC) e Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS).

3.2.2 Calorimetria e Termogravimetria

A calorimetria (comumente denominada *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) e a Termogravimetria (TG), são análises térmicas muito utilizadas na caracterização dos materiais, pois são capazes de coletar informações tanto físicas (adsorção, cristalização, fusão, transição cristalina e etc), quanto químicas (combustão, decomposição, desidratação, polimerização e etc), por meio do registro do fluxo de calor (processos endotérmicos ou exotérmicos) e da

variação de massa em função da temperatura (ou do tempo, no caso de caracterizações isotérmicas), em um ambiente controlado. Como são técnicas complementares, geralmente, são realizadas simultaneamente.

Vale ressaltar que os resultados obtidos por estas técnicas são extremamente dependentes das condições de caracterização (atmosfera interna do forno, razão de aquecimento, temperatura de equilíbrio e etc) e de como as amostras foram preparadas (cadinho utilizado, massa inicial, desaglomeração das amostras e etc), por isso, os mesmos só podem ser comparados e levados em consideração se estas características forem informadas.

Outros fatores mais específicos e não relacionados aos parâmetros de caracterização, como o tamanho das partículas das amostras, podem afetar a forma ou até o aparecimento de determinadas reações térmicas. Xiao *et al.* (XIAO, 2011), por exemplo, mostra que o BaTiO₃, quando aquecido utilizando uma razão de 10 °C/min e com granulometria inferior a 150 nm, não apresenta o pico DSC característico de sua temperatura de Curie em aproximadamente 120 °C, sendo aparente apenas em granulometrias superiores a 600 nm.

Particularmente para este trabalho, as análises de DSC e TG foram realizadas com o intuito de verificar (superficialmente) a capacidade de adsorção de umidade (comparação entre o CZ 1min 1200C mantido ou não na estufa antes da caracterização – ver **4.5 Caracterização Sensorial**) e registrar as temperaturas de cristalização e formação ou degradação de fases secundárias das amostras de CZ sintetizadas.

Para tal, os pós cerâmicos (de 10 a 12 mg) foram submetidos à análise térmica em função da temperatura (SDT Q-600, TA Instruments), onde foram utilizados cadinhos de alumina, uma razão de aquecimento de 10 °C/min, temperatura de equilíbrio de 30 °C, atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 mL/min e temperatura máxima de 1250 °C. Os valores de perda de

massa e das posições máximas e/ou mínimas dos processos térmicos foram determinadas através do *software* do equipamento (*Universal Analysis 2000*) disponível na FCT/UNESP.

3.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (usa-se, na realidade, sua denominação inglesa: *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS), ou espectroscopia eletrônica para análise química (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, ESCA), é uma técnica de caracterização de superfícies utilizada mundialmente desde a década de 70. Ela permite que sejam feitas análises elementares tanto qualitativas como quantitativas de qualquer tipo de amostra, independentemente de sua composição ou conformação, desde que a região que se deseja analisar esteja a até 10 nm da superfície do material caracterizado. Outras informações, além da identificação dos elementos químicos constituintes, podem ser obtidas, como a determinação do estado químico de um determinado átomo (valência) e sua distribuição ao longo da superfície analisada.

Esta caracterização consiste na irradiação (em vácuo) da amostra utilizando radiação monocromática de raios X de baixas energias (*soft X-Rays*, como a linha K_{α} do Al ou Mg) e na conseguinte detecção e classificação dos elétrons emitidos em decorrência desta excitação (efeito fotoelétrico), de acordo com a **Equação 4**, onde K é a energia cinética dos elétrons emitidos (denominados fotoelétrons), h representa a constante de Planck (aproximadamente $6,6261 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$), ν é a frequência da radiação monocromática, BE (*Binding Energy*) é a energia de ligação do orbital atômico de onde o fotoelétron se origina e ϕ_s a função trabalho do espectrômetro.

Portanto, plotando o número de fotoelétrons versus suas respectivas energias de ligação, pode-se obter resultados precisos sobre a distribuição dos elementos químicos na amostra, já que cada átomo possui seu espectro específico (a BE de cada fotoelétron é única e depende da configuração eletrônica de cada elemento, dos estados de valência, das ligações químicas existentes e etc).

$$K = h\nu - BE - \phi_s \quad (4)$$

Os picos bem definidos dos espectros de XPS decorrem dos elétrons que sofreram choques elásticos com os fótons da radiação monocromática, já os elétrons que sofreram choques inelásticos são responsáveis pela elevação do *background* em BE's maiores que as dos respectivos fotoelétrons (ou seja, após cada pico fotoeletrônico, há elevação do *background*, que é contínuo, pois os processos de perda de energia são múltiplos e randômicos).

Para uma melhor interpretação dos espectros de XPS podemos classificar 8 tipos de picos ou linhas: (1) Linhas Fotoeletrônicas – As mais intensas e relativamente simétricas, resultantes dos espalhamentos elásticos mencionados acima e principais responsáveis pela caracterização elementar; (2) Linhas Auger – Resultantes dos elétrons Auger, originários dos processos de relaxamento dos íons excitados após a fotoemissão (aproximadamente 10^{-14} s após a emissão do fotoelétron).

Estas linhas são separadas em séries de acordo com a camada de origem dos fotoelétrons e dos elétrons Auger (na série KLL, por exemplo, o evento fotoeletrônico ocorreu na camada K, um elétron Auger foi emitido da camada L e outro elétron (não emitido) cai da camada L para a K); (3) Linhas Satélites de Raios X – Resultantes do uso de uma fonte de excitação não monocromática, neste caso, para cada linha fotoeletrônica, existe uma família de picos menores com intensidades e espaçamentos característicos do ânodo utilizado, todos em menores valores de BE's; (4) Linhas “Fantasmas” de Raios X – São resultado da presença de impurezas no

material que constitui o ânodo, como átomos de Mg no ânodo de Al ou vice-versa, oxidação ou difusão de Cu oriundo da base do ânodo. Estas linhas naturalmente são de baixa intensidade e não devem ser levadas em consideração até que todas as outras possibilidades sejam descartadas; (5) Linhas “Sacudidas” (*Shake-up Lines*) – Existe uma finita probabilidade do processo de excitação fotoeletrônica também excitar os íons produzidos. Neste evento, a energia cinética dos fotoelétrons é reduzida, resultando na formação de linhas satélites de poucos elétron-volts acima (maiores BE's) de cada linha fotoeletrônica; (6) Linhas de Divisão de Multipletos (*Multiplet Splitting Lines*) – Linhas caracteristicamente assimétricas, resultado da presença de elétrons com *spins* desemparelhados na camada de valência; (7) Linhas de Perda de Energia – Para alguns materiais, existe a chance de interação entre os fotoelétrons e os elétrons de superfície fracamente ligados, isto faz com que apareça uma banda razoavelmente larga em 20-25 eV acima das BE's das linhas fotoeletrônicas; (8) Linhas de Bandas e Linhas de Valência – Linhas de baixa intensidade que ocorrem em baixos valores de BE e são produzidas por emissões fotoeletrônicas de orbitais moleculares e de bandas de energia de materiais condensados (MOULDER, 1992).

A caracterização XPS foi realizada em algumas amostras deste trabalho com o intuito de verificar as diferentes BE's dos elétrons originados do orbital 1s do oxigênio, já que este átomo está presente em todas as prováveis fases existentes nas amostras sintetizadas, podendo assim contribuir para a determinação da porcentagem de cada uma delas (confirmação e estimativa da existência de fases secundárias ou não estequiométricas). Para tal, as amostras CZ 180min e CZ 180min 1200C foram submetidas à caracterização XPS (ESCA 3000, *Multilab System*), utilizando ânodo de Mg (radiação K_{α}) em ultra-vácuo, resolução energética de 0,8 eV, calibração levando em conta a energia de Fermi e do pico C1s em 284,5 eV, além do uso de substrato de carbono (fita adesiva para amostras em forma de pó), e uma varredura de 575 até 0 eV (BE). Os picos referentes aos fotoelétrons originários do orbital O1s foram deconvoluídos

utilizando a distribuição probabilística de Voigt por meio do *software PeakFitTM* (versão 4 (1995) – livre acesso por domínio público). O equipamento foi disponibilizado pelo Laboratório de Física de Superfícies da Unicamp.

3.2.4 Espectroscopia Micro-Raman

Em 1922 e 1923, Brillouin e Smekal (BRILLOUIN, 1922; SMEKAL, 1923) apresentaram, separadamente, previsões teóricas para o espalhamento inelástico da luz pela matéria, naquela época, chamado de espalhamento Brillouin. Posteriormente, estas previsões foram validadas experimentalmente por Raman e Krishnan (RAMAN, 1928), em 1928 e, por este motivo, o fenômeno foi rebatizado como espalhamento Raman. O uso do espalhamento Raman para caracterizações de materiais foi possível principalmente pelo desenvolvimento de *lasers* comerciais e pelas propostas do físico brasileiro Sérgio Pereira da Silva Porto, na década de 60, quando o mesmo sugeriu que fontes de radiação coerentes e monocromáticas poderiam impulsionar os experimentos envolvendo este tipo de espalhamento (PORTO, 1962).

Os principais fenômenos de interação da luz com a matéria podem ser resumidos em reflexão, transmissão, absorção e espalhamento. O espalhamento Raman faz parte desta última categoria e pode, simplificadaamente, ser descrito como um fenômeno de espalhamento de luz monocromática pela interação com a matéria, originando luz com pequenas variações de frequência, que carregam informações sobre a ordem a curto alcance (composição molecular) do material analisado.

Em outras palavras, a radiação incidente excita as moléculas ocasionando um salto energético vibracional e quando esta molécula retorna ao seu estado energético vibracional

fundamental, fótons característicos e de comprimento de onda díspares ao da fonte são emitidos. Desta forma, este tipo de espalhamento ainda pode ser classificado como Rayleigh (choque elástico, sem importância para a caracterização), Raman Stokes (choque inelástico, fótons emitidos com comprimentos de onda maiores que os da fonte) e Raman anti-Stokes (choque inelástico, fótons emitidos com comprimentos de onda menores que os da fonte). Vale ressaltar que o espalhamento Raman está intimamente ligado ao momento de dipolo induzido nas moléculas pelo campo elétrico da radiação incidente (MACHADO, 2007).

Visando obter informações sobre a ordem a curto alcance (e para complementar os difratogramas de raios X) das amostras aqui sintetizadas, caracterizações envolvendo o espalhamento micro-Raman (assim denominado devido a área reduzida de análise e o uso de microscópio acoplado ao equipamento) foram realizadas utilizando o equipamento micro-Raman *Renishaw*, modelo *inVia*, localizado na FCT/UNESP (Laboratório de Materiais Nanoestruturados para Análises Ambientais e Biológicas), equipado com microscópio Leica e detector CCD com varredura de 150 até 600 cm^{-1} , 100 *scans*, e *laser* de excitação de 633 nm de comprimento de onda (fonte de He-Ne).

3.2.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

Alguns trabalhos utilizam a extensão dos espectros da caracterização Raman para aferir sobre os fenômenos fotoluminescentes presentes no material estudado (CONSTANTINO, 2000; KASZOWSKA, 2016). Com o intuito de verificar as regiões de emissão fotoluminescente de algumas amostras de CZO (sintetizadas com tempos e sinterizadas com temperaturas diferentes), e traçar uma relação entre as diferentes emissões e a microestrutura e morfologia do material, espectros de fotoluminescência foram coletados utilizando o mesmo

aparato e condições citados em 3.2.4 (porém, com varredura de 520 até 800 nm e *laser* de excitação de 514 nm).

O diagrama de Perrin-Jablonski é um meio conveniente para visualizar os possíveis processos de excitação e emissão luminescentes (**Figura 26**). A absorção de um fóton pode levar a molécula para um dos níveis vibracionais dos singletos excitados, e alguns dos possíveis processos subsequentes de desexcitação podem ser: de conversão interna, em que ocorre uma transição não radiativa entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de *spin*; de fluorescência, em que a emissão dos fótons acompanha a relaxação de S_1 para S_0 (excluindo raras exceções); de cruzamento intersistema, em que também ocorre uma transição não radiativa entre dois níveis vibracionais isoenergéticos de estados eletrônicos de multiplicidades diferentes; e de fosforescência, onde a emissão dos fótons acompanha a relaxação de T_1 (estado tripleto) para S_0 (FILHO, 2010).

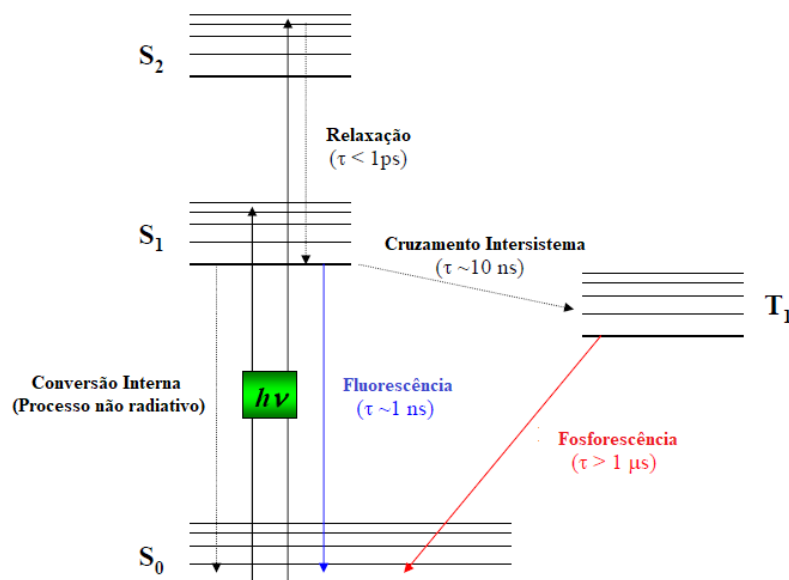


Figura 26 – Diagrama de Perrin-Jablonski onde estão indicados os estados singletos (S_0 , S_1 e S_2) e tripleto (T_1), alguns possíveis processos de desexcitação e os respectivos tempos de vida (adaptado de MACHULEK JR, 2008).

A espectroscopia de fotoluminescência, de um modo geral, apresenta grandes vantagens quando comparada a outros métodos de espectroscopia, já que esta é muito sensível à vizinhança do fluoróforo (parte da molécula responsável pela luminescência), tem amplo espectro de análise, e o erro inerente à medição é quase constante em todo o intervalo de resposta. Analogamente, no caso dos luminóforos cerâmicos, a análise dos espectros de fluorescência permite que sejam feitos paralelos entre a forma das curvas de emissão com a microestrutura, morfologia e a existência de defeitos no material.

3.2.6 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR, daqui em diante) também é uma técnica de caracterização que permite obter informações sobre a ordem a curto alcance dos materiais analisados, muitas vezes sendo utilizada como complemento às caracterizações por espalhamento Raman.

Além das informações sobre as características estruturais (identificação de grupos funcionais e ligações químicas), a análise FTIR também permite uma avaliação semi-quantitativa dos componentes de uma amostra ou mistura, esteja ela no estado sólido, líquido ou gasoso. Caso exista variação do momento de dipólo elétrico das moléculas, em decorrência de seus movimentos rotacionais e vibracionais, pode haver absorção da luz com energia na região do infravermelho. Pode-se dizer que a radiação incidente que possui frequência correspondente às energias de transição entre os níveis rotacionais e vibracionais moleculares resulta em absorções características do material, originando o espectro de absorção. Através do uso da interferometria, é possível aplicar a transformada de Fourier para que as frequências

individuais sejam decodificadas, resultando em um espectro que corresponde aos modos rotacionais/vibracionais de cada material (ISMAIL, 1997).

Uma amostra selecionada de CZ foi misturada ao KBr em uma proporção de 1:100 e pastilhada uniaxialmente (carga de 80 kN por 2 min, resultando em pastilha com diâmetro em torno de 1,3 cm e 3 mm de espessura) para realização da caracterização FTIR em equipamento disponível na FCT/UNESP (*Tensor 27, Bruker*), no intervalo de 500 a 4000 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} e 128 *scans*.

3.2.7 Espectroscopia de Absorção no UV-Vis

Esta espectroscopia se baseia em medidas de absorção de radiação eletromagnética nas regiões visível e ultravioleta do espectro, fazendo uma relação entre esta absorção e a concentração do analito de acordo com a estrutura eletrônica do mesmo. A partir deste tipo de caracterização e aplicando o método de Wood e Tauc (**Apêndice II**), pode-se obter valores aproximados do *band gap* óptico do material, além de informações sobre possíveis estados intermediários permitidos (no interior do *band gap*), principal objetivo desta caracterização neste trabalho.

A absorbância do UV-Vis foi feita por reflectância difusa por meio de um espectrofotômetro (*Cary 5G, Varian*) em modo de reflexão total. O equipamento, disponível na UFSCar, foi calibrado com dois padrões de refletância *Labsphere*, SRS 94-010 (de cor branca, 99% de reflexão) e SRD 02-010 (de cor preta, 0,2% de reflexão). A região analisada foi de 200 a 800 nm com um passo de 600 nm/min e com uma troca de lâmpada (Visível – Ultravioleta) em 350 nm.

3.2.8 Espectroscopia de Impedância

Esta caracterização consiste em, basicamente, submeter o material analisado a um estímulo elétrico sinusoidal, e medir a resposta elétrica do sistema. Como resumido por Klem: “Geralmente, o estímulo aplicado é uma tensão alternada de baixa amplitude, onde a razão em relação à corrente de resposta dá o valor da impedância complexa do sistema em função da frequência. Os gráficos formados pela parte real e imaginária da impedância complexa formam os espectros característicos para o material/dispositivo medido. Os parâmetros que podem ser obtidos a partir dos espectros de impedância podem ser divididos em duas categorias: (i) aqueles pertinentes ao próprio material, como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, taxa de geração/recombinação de cargas, e (ii) aqueles pertinentes à uma interface, a difusão de espécies neutras no eletrodo e a taxa de adsorção/reação” (KLEM, 2018).

Especificamente para os materiais cerâmicos, a interpretação destes espectros é feita por meio da abordagem dos circuitos equivalentes, nos quais uma rede de capacitores e resistores associados geram um espectro de impedância semelhante ao medido experimentalmente (BARSOUKOV, 2005; GREENLEAF, 2014). Abordagem esta que resulta na aplicação de equações como a **Equação 1**, e permite obter algumas informações sobre a microestrutura do material em questão (utilizando o diagrama de Argand/Cole-Cole/Nyquist, por exemplo, podemos atribuir a cada semi-círculo observado, regiões diferentes da microestrutura, como grãos e contornos de grãos).

A influência do tempo de síntese e tratamento térmico nas propriedades dielétricas das amostras foram estudadas por meio de espectroscopia de impedância (SI 1260, *Solartron* com interface dielétrica DI-1296), equipamento disponível na Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FE/UNESP). As medidas foram realizadas em regime AC com amplitude de tensão

de 0,5 V, no qual, impedância elétrica (Z) e capacitância (C) foram medidas em função da frequência (0,01 Hz–1 MHz) . Para isso, pastilhas foram preparadas por meio de prensagem uniaxial e isostática a partir do pó, como descrito em 3.1, e os contatos foram feitos a partir de tinta de prata.

3.2.9 Fluorescência de Raios X

Assim como o XPS, a Fluorescência de Raios X (FRX, daqui em diante), ou fluorescência de raios X por energia dispersiva (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*, ED-XRF), é um tipo de caracterização elementar. Contudo, diferentemente do XPS, esta técnica não analisa somente superfícies, mas também materiais conformados em *bulk* ou que constituem diferentes camadas de filmes finos ou espessos.

Os elétrons das camadas internas de um cátodo específico (geralmente átomos de Rh) são excitados e, após os saltos energéticos, raios X com diferentes comprimentos de onda são liberados e irradiados sobre a amostra analisada. Da mesma forma, os elétrons mais internos dos átomos da amostra são excitados e, após o relaxamento, ocorre a emissão de raios X, registrando então o espectro característico de cada elemento (cada linha característica é nomeada de acordo com as camadas onde houveram os saltos energéticos).

Em geral, um sistema de FRX é constituído de uma fonte para a excitação da amostra (o cátodo), um detector que identifica e separa os raios X característicos, uma placa multicanal que registra o espectro obtido e a porção eletrônica necessária para a alimentação do sistema e amplificação dos sinais provenientes do detector (PARREIRA, 2006). É interessante mencionar que nem sempre os resultados obtidos pelo equipamento apontam os átomos corretos, as energias de algumas transições de um átomo podem se confundir com as de outro átomo sendo

portanto necessário consultar uma tabela de todas as energias características (todas as linhas de cada elemento), caso haja suspeita de algum resultado dúbio.

Para que seja verificada a eficiência do método de síntese na dopagem das matrizes cerâmicas, é de extrema importância que as concentrações do dopante sejam as mais próximas possíveis dos valores propostos. Portanto, os valores aproximados das porcentagens atômicas das amostras CZO:Eu³⁺ foram obtidas através da técnica FRX (EDX7000, *Shimadzu*), em um espectrômetro disponível na FCT/UNESP. Um cátodo de Rh foi utilizado como fonte primária de radiação. A varredura utilizada cobriu energias características que vão do Na ao U, no modo qualitativo-quantitativo, sobre CNTP (Condições Normais de Temperatura e Pressão). Foram utilizados substratos de poliéster biaxialmente-orientado de poli(tereftalato de etileno) (boPET, Mylar[®]) onde uma área de aproximadamente 80 mm² foi analisada.

3.2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os microscópios eletrônicos de varredura usam para observação, ao invés de luz, elétrons. Louis Victor Pierre Raymond, 7º duque de Broglie, mais conhecido como Louis de Broglie (1892-1987) foi um físico francês que propôs a existência da natureza ondulatória para as partículas, analogamente à concepção de Einstein sobre a natureza particular das ondas de luz. De Broglie atribuiu a cada partícula da natureza um comprimento de onda, e este comprimento de onda estaria diretamente relacionado à constante de Planck e ao momento linear da partícula.

Experimentos posteriores sobre a difração de elétrons mostraram que De Broglie estava correto e que as partículas possuíam sim um comprimento de onda substancialmente menor em

relação aos comprimentos de onda da luz visível. Isto acarretou na ideia do uso de elétrons para a observação de estruturas micro e nanométricas, pois estes são fáceis de se obter, direcionar (utilizando lentes magnéticas ou elétricas) e possuem poder de resolução bem melhores do que a luz visível (um elétron com 2 eV de energia cinética, por exemplo, possui um comprimento de onda de aproximadamente 0,87 nm). Logo, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, daqui em diante) nos permite ampliações bem maiores (em torno de 120.000 vezes), possibilitando a observação mais detalhadas das estruturas. Este tipo de microscopia também nos permite: altíssimas resoluções (limite de separação de pontos de 0,2 nm), grande profundidade de foco, fácil preparação da amostra que será observada, análise química de superfície, análise cristalográfica e etc.

Para obtenção das fotomicrografias visando a determinação da morfologia de algumas amostras, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (*SupraTM 35 Gemini, Zeiss*) disponível na UFSCar, equipado com detector *in lens*, onde foram atingidas ampliações de até 20.000 vezes. A preparação das amostras se resumiu em: dispersão dos nanopós em acetona, cuja solução foi pipetada em substratos de GaAs, estes foram levados à estufa (80 °C) para evaporação da acetona e colocados em fita de carbono durante a fixação nos porta amostras. Para o descarregamento dos elétrons, foram realizados contatos de prata em cada substrato.

3.2.11 Adsorção Multimolecular – Caracterização BET

Através da medição da área ocupada por uma determinada quantidade de moléculas de gás adsorvidas na superfície de um material, podemos determinar características microestruturais próprias deste material, tal como sua área superficial específica e a distribuição, forma e tamanho dos poros existentes. Este processo de adsorção visando

medições particulares é usualmente realizado através de caracterizações baseadas na Teoria de Adsorção Multimolecular, frequentemente generalizadas como caracterizações de Brunauer-Emmett-Teller (BET, daqui em diante), onde são analisadas as adsorções e dessorções de gases reativos ou, como de praxe, do nitrogênio gasoso (BRUNAUER, 1938).

Essa técnica se baseia na capacidade de adsorção ou dessorção que algumas substâncias gasosas possuem sobre a superfície de outros materiais, após a medição da área coberta (CALPA, 2011). Sabe-se que processos físico-químicos interfaciais, como a adsorção, dependem da quantidade total de superfície disponível, da pressão parcial do adsorbato e da temperatura do processo. Portanto, na caracterização BET, tem-se como objetivo o controle da pressão parcial e da temperatura para que seja determinada a área superficial. À medida que a pressão parcial do adsorbato aumenta, os poros são preenchidos: primeiramente os microporos são preenchidos pelo processo de fisissorção e, em seguida, os meso e macroporos por adsorção em monocamada (SING, 1985). Mais detalhes sobre a classificação dos poros e as possíveis curvas de adsorção resultantes da caracterização BET são apresentados no **Apêndice III**.

Os dados obtidos pela caracterização BET auxiliam nas discussões dos resultados tanto das caracterizações sensoriais (sensores de umidade) quanto das caracterizações relacionadas à adsorção e fotodegradação de corantes. Logo, algumas amostras foram submetidas à adsorção gasosa do N_2 (ASAP 2010 *Plus Physisorption*, Micromeritics) a aproximadamente $-196,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (77 K), equipamento que foi disponibilizado pelo Instituto de Ciências e Tecnologia de Sorocaba (ICT/UNESP).

Antes da análise, as amostras em forma de pó foram tratadas termicamente sob vácuo ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$) para degaseificação. A obtenção da isoterma consistiu na medida do volume de N_2 adsorvido à $-196,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ no sólido (corrigido para as CNTP) sob pressões com valores crescentes até atingir a pressão de saturação (isoterma adsorção ramo adsorção), $P_0 \cong 1$. Fez-se também o caminho inverso, a partir de $P_0 \cong 1$, tendo-se neste caso a isoterma de adsorção ramo dessorção.

O perfil da isoterma de adsorção e a histerese (com o ramo de dessorção) fornecem informações a respeito da textura (formato do poro) do sólido. À medida do volume de N₂ adsorvido no intervalo de pressão relativa (P/P_0) entre 0,03 e 0,20 (da isoterma de adsorção ramo adsorção) foi usada para o cálculo da área superficial (S_{BET}) e o método de BJH/*t-plot* (*t-plot* por causa dos microporos) (**Apêndice III**) foi utilizado para a análise da distribuição de poros por tamanho (com os dados da isoterma ramo de dessorção).

3.3 Determinação de Propriedades

Todas as caracterizações de propriedades descritas abaixo foram realizadas em temperatura ambiente (exceto algumas relacionadas à fotoluminescência do CZO:Eu³⁺) e apenas a caracterização sensorial foi realizada em pastilhas.

3.3.1 Caracterização Sensorial

Para a caracterização sensorial, contatos elétricos constituídos de tinta de prata foram feitos em uma das faces das pastilhas (disco de aproximadamente 2 mm de raio), enquanto o outro eletrodo foi depositado na lateral das mesmas. Estes contatos foram ligados a uma ponte LCR UNI-T UT612 (faixa de 20 a 200 M Ω , resolução de +/- 0,3 %), disponível na Faculdade de Ciências (FC/UNESP), para que fossem feitas as medições de resistência elétrica por UR.

Para que sejam estabelecidas as devidas variações de UR, soluções salinas aquosas foram preparadas segundo a norma ASTM E104-85 (ASTM E104-85, 1996), as quais,

dependendo do sal utilizado, fornecem diferentes valores (e com pequenas flutuações) de UR's. As seguintes soluções (a 18 °C) foram utilizadas: NaOH (6% de UR), KOH (9% de UR), LiCl (11% de UR), MgCl₂ (33% de UR), Mg(NO₃)₂ (51% de UR), NH₄NO₃ (62% de UR), Sr(NO₃)₂ (71% de UR), NaNO₃ (74% de UR), NH₄Cl (79% de UR) e K₂SO₄ (87% de UR). As pastilhas foram mantidas durante 5 min em cada uma das UR's estabelecidas antes da realização das respectivas medidas. As histereses foram registradas primeiro com a elevação e depois com a redução da UR e as principais frequências de trabalho foram de 100, 120 e 1000 Hz.

3.3.2 Caracterização Relacionada à Adsorção e Fotodegradação

As medidas de adsorção de corante (rodamina B, vermelho congo, azul de metileno e alaranjado de metila) foram realizadas em um reator encamisado de 13 mL à temperatura de 15 °C, mantido por um banho ultratermostático com circulador de água (Q214S2, *Quimis*). Foram utilizadas soluções (10 mL) com concentrações de 10⁻² g/L de corante e 10 mg das amostras adsorventes de CZO. Mantendo-se a agitação constante durante o preparo das soluções, foram coletadas alíquotas de 1 mL de 24 em 24 hs, completando-se 4 dias. As alíquotas foram centrifugadas à 3500 rpm e o sobrenadante analisado em espectrofotômetro de UV-Vis (*Lambda 1050, Perkin-Elmer*) na faixa de 250 até 700 nm (diferente do utilizado nas caracterizações presentes em 3.2.7).

Para os testes de fotodegradação (adsorção + fotocatalise), foi utilizada uma câmara de fotodegradação (**Figura 27 (a) e (b)**) desenvolvida pelo Prof. Dr. Kleper de Oliveira Rocha (Laboratório de Tratamento de Resíduos – FC/UNESP). As soluções foram preparadas como feito nas medidas de adsorção, porém, posteriormente ao preparo, estas foram inseridas na câmara de fotodegradação e expostas à uma lâmpada de vapor de mercúrio (125 W de potência

– emitindo de 50 até 550 nm, valores que podem ser selecionados através de filtros específicos), sob constante agitação, durante 5, 10, 15, 20, 30, 45 e 60 min. As soluções após a exposição também foram analisadas pela caracterização por absorção de UV-Vis. Os demais equipamentos deste subcapítulo também foram disponibilizados pela FC/UNESP.

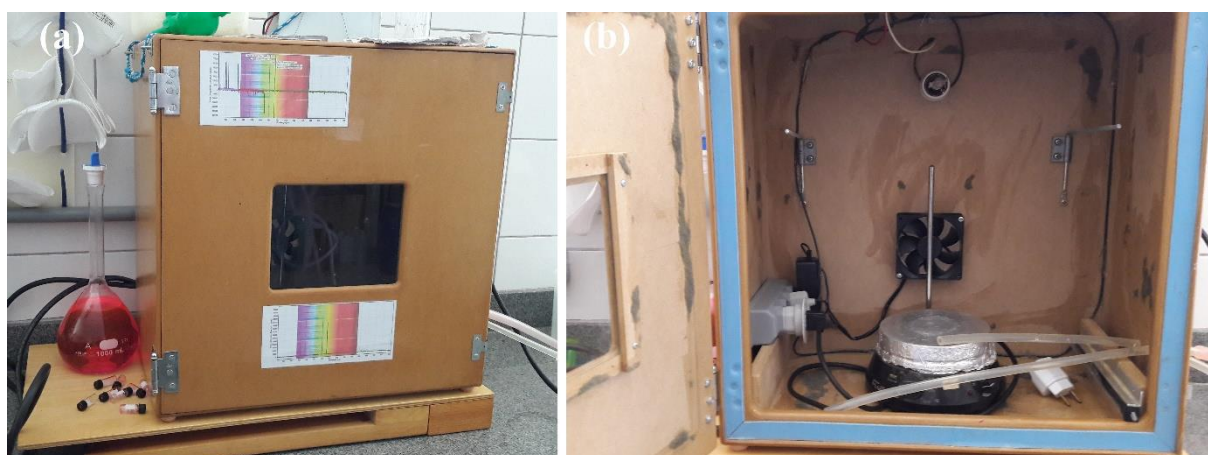


Figura 27 – Câmara utilizada para os testes de fotodegradação. **(a)** Visão externa (pode-se observar a solução base de rodamina B ao lado da câmara) e **(b)** Visão interna.

3.3.3 Caracterização Fotoluminescente (CZO:Eu³⁺)

Os espectros fotoluminescentes das amostras de CZO dopadas com Eu³⁺ (1, 3 e 5%) foram coletados a aproximadamente -259,15 °C (14 K, utilização de criostato acoplado) e 26,85 °C (300 K) por meio de um espectrofluorímetro de excitação modular de grade dupla (*Fluorog-3, Horiba Scientific*) com um monocromador de emissão TRIAX 320 acoplado a um fotomultiplicador (R928, *Hamamatsu*).

A dispersão linear recíproca foi de 2,66 nm.mm⁻¹, as fendas de excitação e emissão foram posicionadas a 2 e 0,03 mm, respectivamente, onde foi possível obter resultados com resolução espectral de $\Delta\lambda = 0,079$ nm. As curvas de decaimento foram obtidas utilizando o mesmo equipamento, porém, acoplado a um módulo próprio (tubo fotomultiplicador TBX-04, 950 V). A fonte de excitação foi um diodo pulsado com pico em 356 nm (*SpectraLED-355, Horiba Scientific*). Os cálculos envolvendo o diagrama de cromaticidade foram realizados utilizando o *software Spectra Lux 2.0* (SANTA-CRUZ, 2003).

Os rendimentos quânticos de emissão absoluta foram medidos em temperatura ambiente usando um sistema (*Quantaurs-QY-Plus C13534, Hamamatsu*) com lâmpada de xenônio de 150 W de potência acoplado a um monocromador (para discriminação dos comprimentos de onda), esfera integradora com câmara para a amostra e um analisador multicanal para detecção de sinal.

Os rendimentos quânticos (q) foram calculados pela **Equação 5**, em que: N_{Em} e N_{Ab} são os números de fótons emitidos e absorvidos pelas amostras, respectivamente; $I_{Em(a)}$ e $I_{Em(c)}$ são as intensidade de emissão do aparato com e sem a amostra (a – amostra, r – referência), respectivamente, em um intervalo de comprimentos de onda (λ_1 e λ_2); $I_{Ex(a)}$ e $I_{Ex(c)}$ são as intensidades de excitação do aparato com e sem a amostra, respectivamente, em um intervalo de comprimentos de onda (λ_3 e λ_4); e h e c são a constante de Planck e a velocidade da luz ($2,9979 \times 10^8$ ms⁻¹), respectivamente. Todos os equipamentos deste subcapítulos foram disponibilizados pela Universidade de Aveiro (grupo de pesquisa Phantom-G – Portugal).

$$q = \frac{N_{Em}}{N_{Ab}} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\lambda}{hc} (I_{Em(a)}(\lambda) - I_{Em(r)}(\lambda)) d\lambda}{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \frac{\lambda}{hc} (I_{Ex(a)}(\lambda) - I_{Ex(r)}(\lambda)) d\lambda} \quad (5)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Obtenção e Identificação das Fases

Por seu difratograma apresentar maior definição dos picos após o tratamento térmico, e para evitar a repetição de resultados, as primeiras considerações sobre a obtenção e identificação das fases do CZ sintetizado por HAM foram feitas sobre as amostras sintetizadas a 180 min. Portanto, a **Figura 28** ilustra as medidas de DRX das amostras CZ 180min e CZ 180min 1200C, obtidas após a síntese e o tratamento térmico até 1200 °C, respectivamente.

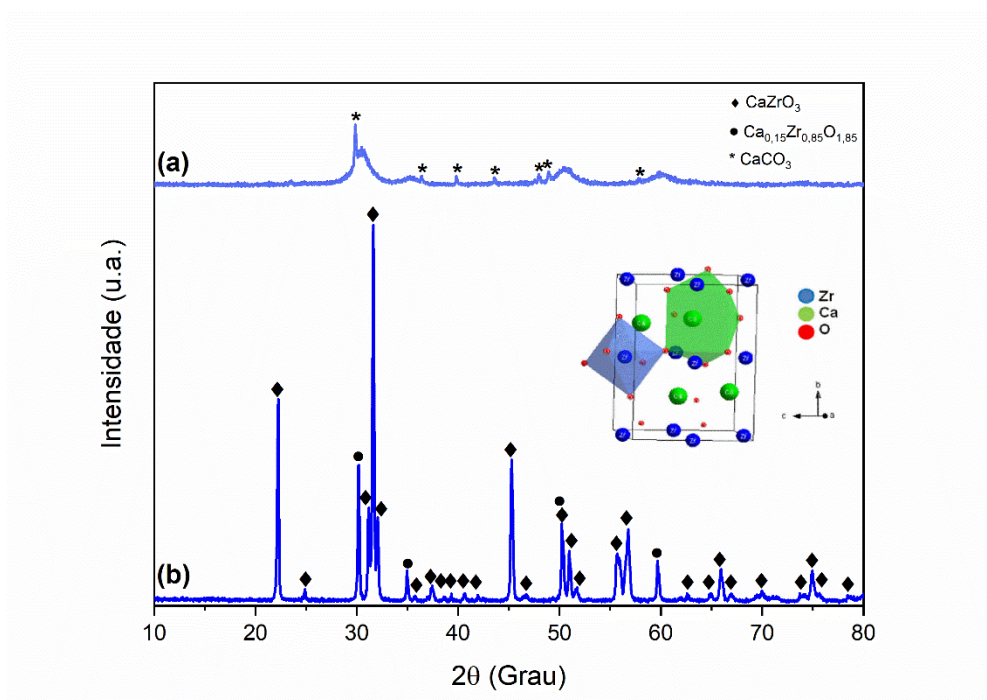


Figura 28 – DRX das amostras **(a)** CZ 180min e **(b)** CZ 180min 1200C. *Inset*: Célula unitária do o-CZO indicando os *clusters* $[\text{ZrO}_6]$ e $[\text{CaO}_8]$ (adaptado de OLIVEIRA, 2017).

Assim como reportado na publicação originada deste estudo (MACEDO JR, 2018), a amostra sem tratamento térmico (**Figura 28 (a)**) apresentou quatro largas bandas de difração, em torno de 30°, 35°, 50° e 60° (2 θ), indicando a existência de núcleos porém, sem haver crescimento/cristalização das fases (WASEDA, 2011).

Picos de baixa intensidade mostram a presença de carbonato de cálcio (PDF 05-0586), o que posteriormente foi confirmado através da caracterização DSC/TG (**Figura 31**). Já após o tratamento térmico a 1200 °C (**Figura 28 (b)**), ocorreu o ordenamento a longo alcance da rede cristalina. Foi possível identificar picos estreitos, inicialmente atribuídos às fases estequiométrica (CaZrO₃ – CZO) e não estequiométrica (Ca_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,85} – CSZO). Estas fases identificadas como o-CZO (PDF 35-790) e c-CSZO (PDF 26-341) foram completamente cristalizadas, não havendo nenhuma outra fase adicional.

Em decorrência da escassez de difratogramas de óxidos de zircônio não estequiométricos (e de outras estequiometrias da fase CSZO) nos bancos de dados, e também da semelhança que estes difratogramas possuem entre si, fica inviável a determinação exata da fase secundária (não estequiométrica) sem que haja alguma caracterização complementar ou uma análise de algum pico de difração em particular.

Alguns trabalhos reportam, de mesma maneira, a formação da fase CSZO, mesmo quando métodos de síntese distintos são utilizados (DUDEK, 2009; LI, 2013; SCHAFFÖNER, 2017; JAHN, 2018). Jahn *et al.* (JAHN, 2018), por exemplo, atribui a reação do estado sólido incompleta, e consequente formação das fases secundárias CSZO e ZO, à deficiência de Zr decorrente da reidratação do hidróxido de cálcio utilizado como precursor. Já Huang *et al.* (HUANG, 2019) afirmam que, para a maioria dos métodos, excessos inapropriados de CaO e ZrO₂ na síntese por reação de estado sólido, ou de íons de Ca e Zr nas sínteses hidrotermais, produzem inevitavelmente porções variadas da fase CSZO.

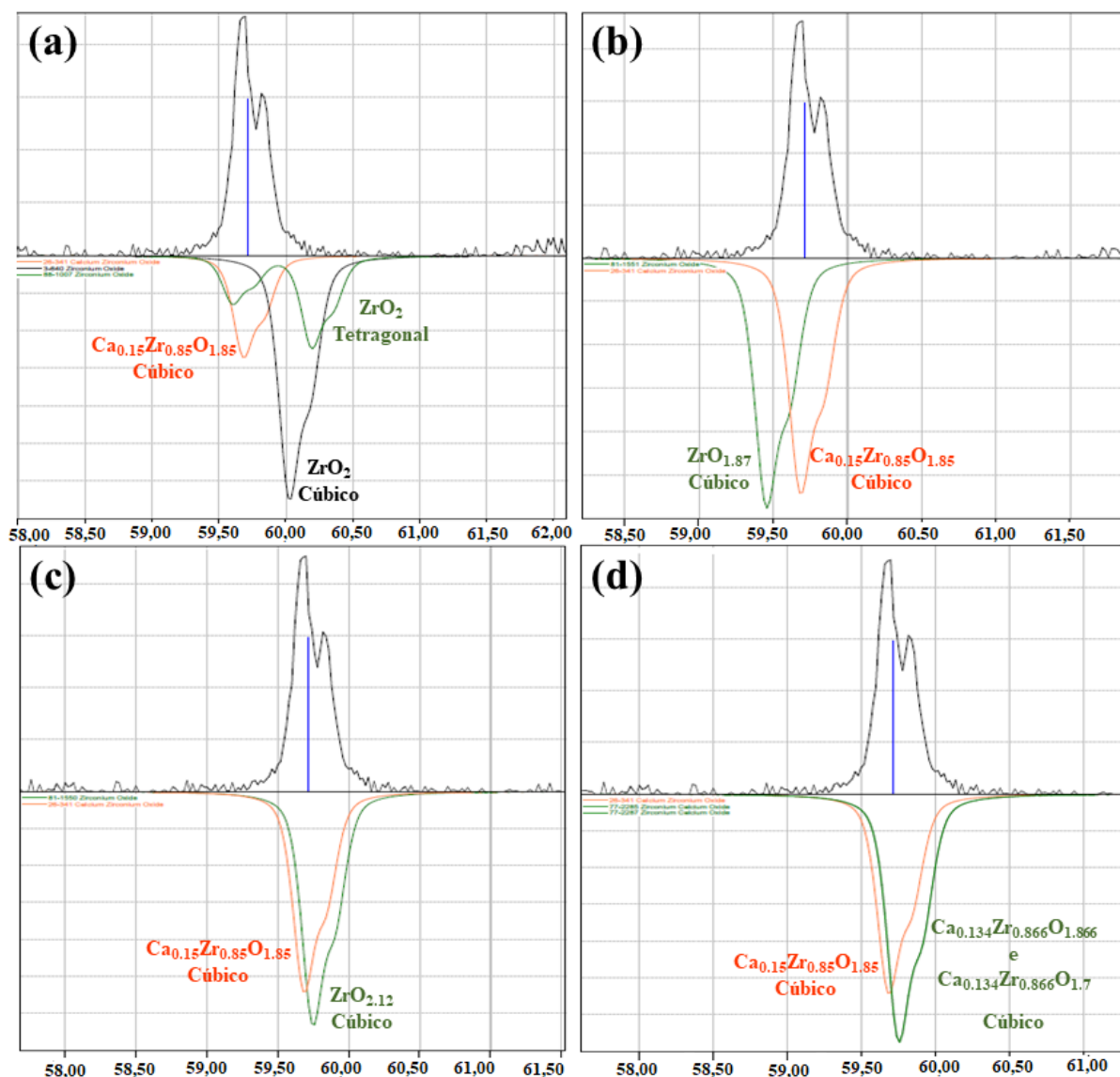


Figura 29 – DRX da amostra CZ 180min 1200C comparando o pico referente ao plano (311)

da fase não estequiométrica com a mesma região de outros difratogramas (fichas cristalográficas) que apresentam os padrões de difração mais semelhantes ao da fase CSZO.

Fichas: **(a)** ZrO_2 cúbico e tetragonal, **(b)** $\text{ZrO}_{1,87}$, **(c)** $\text{ZrO}_{2,12}$ e **(d)** $\text{Ca}_{0,134}\text{Zr}_{0,866}\text{O}_{1,866}$ e $\text{Ca}_{0,134}\text{Zr}_{0,866}\text{O}_{1,7}$. Os difratogramas ainda são apresentados como Intensidade (u.a.) versus 2θ (Grau), em torno de 60° .

Contudo, as considerações feitas quanto à determinação da fase CSZO nestes casos, apesar de acertivas e coerentes com os métodos de síntese empregados, são insuficientes no

caso do método HAM. Levando isto em consideração, a **Figura 29** apresenta uma comparação entre o difratograma da amostra CZ 180min 1200C, na região do pico referente ao plano (311) da fase não estequiométrica, em torno de 60° , com diferentes fases de ZrO_2 (cúbico e tetragonal – PDF 03-840 e PDF 88-1007), fases de zircônia não estequiométrica ($\text{ZrO}_{2,12}$ e $\text{ZrO}_{1,87}$ – PDF 81-1550 e PDF 81-1551) e outras estequiometrias da fase CSZO ($\text{Ca}_{0,134}\text{Zr}_{0,866}\text{O}_{1,866}$ e $\text{Ca}_{0,134}\text{Zr}_{0,866}\text{O}_{1,7}$ – PDF 77-2285 e PDF 77-2287) disponíveis no banco de dados.

Das comparações apontadas, as fichas que mais se assemelham ao difratograma da amostra sintetizada são as da **Figura 29 (c) e (d)**, para esta última, as estequiometrias das fases CSZO são bem próximas, o que, futuramente, pode ser confirmado a partir do refinamento de estrutura. Restou, portanto, apenas a fase $\text{ZrO}_{2,12}$ cúbico como dúvida na determinação da fase secundária. Para tal, ZrO_2 foi sintetizado pelo método HAM sob as mesmas condições das amostras de CZ e utilizando os mesmos precursores (com excessão do $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

O difratograma do material obtido (ZO 180min e ZO 180min 1200C) (**Figura 30**), apresentou bandas largas nas mesmas posições da amostra CZ 180min, neste caso, sem o aparecimento de nenhum pico que indique a cristalização do carbonato (o pico proeminente em 30° como apresentado pela amostra CZ 180min não aparece). Após o tratamento térmico, foi possível observar os picos da fase ZrO_2 monoclinico (m-ZO) (PDF 83-942), indicando que o método HAM favoreceu a formação desta fase, e não da zircônia cúbica, assim como reportado por Komarneni *et al.*, no primeiro artigo sobre a síntese HAM (KOMARNENI, 1992).

Dito isto, é possível observar que os padrões de difração apresentados na **Figura 30 (b)** são bem diferentes daqueles referentes à fase secundária que aparece na **Figura 28 (b)**. Pode-se, portanto, concluir que a fase secundária das amostras de CZ aqui sintetizadas, após o tratamento térmico, não pode ser representada pelas fichas de zircônia pura, sendo equivalente, na realidade, a alguma variação estequiométrica da fase c-CSZO.

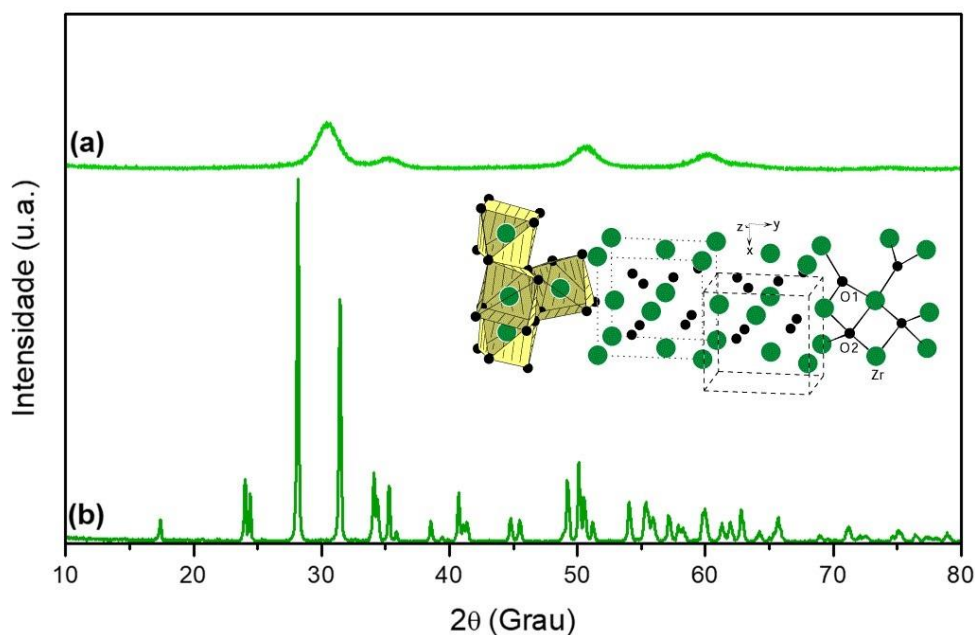


Figura 30 – DRX das amostras **(a)** ZO 180min e **(b)** ZO 180min 1200C. Todos os picos são referentes à fase monoclinica do ZrO_2 (PDF 83-942). *Inset*: Célula unitária do m-ZO indicando os *clusters* $[ZrO_8]$ (adaptado de RIEDEL, 2004).

A caracterização DSC/TG da amostra CZ 180min é apresentada na **Figura 31** e nos dá uma informação extra sobre as fases presentes no material. Nesta análise térmica, apenas podemos observar uma reação endotérmica em aproximadamente 707,6 °C acompanhada de uma perda de massa de aproximadamente 7,88%. Esta reação está relacionada à degradação do CaCO_3 (CCO), fase secundária que também aparece em sínteses de titanatos de cálcio pelo método HAM (existe uma pequena, porém considerável, difusão de CO_2 da atmosfera para a solução hidrotermal (SOUZA, 2011)).

Em geral, as decomposições dos carbonatos ocorrem entre 700 e 900 °C (NARSIMHAN, 1961; MOHAMAD, 2016), este menor valor observado está associado ao tamanho das partículas sintetizadas, ou seja, quanto menor o tamanho, menor a temperatura de decomposição. Como mencionado, a fase CCO também aparece discretamente na **Figura 28**

(a) e este pode ser um dos motivos do aparecimento da fase CSZO. A deficiência de cálcio na solução hidrotermal permite que, simultaneamente à nucleação do zirconato, cristaltos de ZO se formem e estes, durante os subseqüentes processos hidrotermais, são estabilizados pelos íons de cálcio ainda disponíveis na solução (porém em quantidades não estequiométricas decorrente da formação do carbonato).

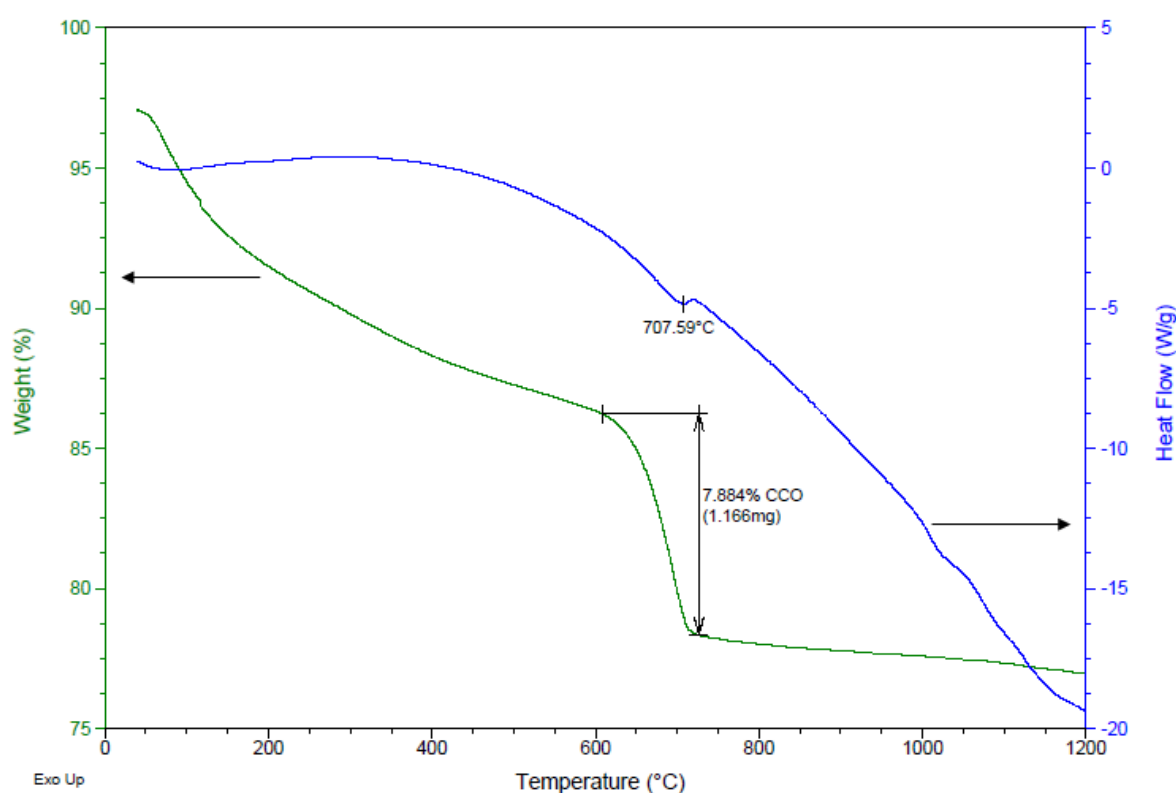


Figura 31 – DSC/TG da amostra CZ 180min (Eixo Y1 = Perda de massa (*Weight (%)*), eixo Y2 = Fluxo de calor (*Heat Flow (W/g)*) e eixo X = Temperatura (*Temperature (°C)*)). Os picos exotérmicos são voltados para cima.

Para a confirmação e complementação dos difratogramas, as mesmas amostras foram submetidas à espectroscopia micro-Raman (**Figura 32**). Utilizando o microscópio acoplado ao equipamento, foi possível observar regiões claras e escuras, tanto na amostra CZ 180min quanto

na amostra CZ 180min 1200C, contudo, após repetidas varreduras nestas regiões, não houve variação dos espectros obtidos.

Logo, apesar das amostras não terem passado por processos de separação granulométrica, não houve nenhuma aparente região de segregação de fase, sendo que as regiões claras e escuras observadas podem estar relacionadas às diferentes formas como a luz é refletida pelo material policristalino. Em relação aos espectros obtidos, fica clara a diferença entre a amostra não tratada e a tratada termicamente: não há aparecimento da maioria dos modos vibracionais para a amostra CZ 180min, indicando desordem a curto e médio alcance (e a longo alcance, de acordo com os difratogramas).

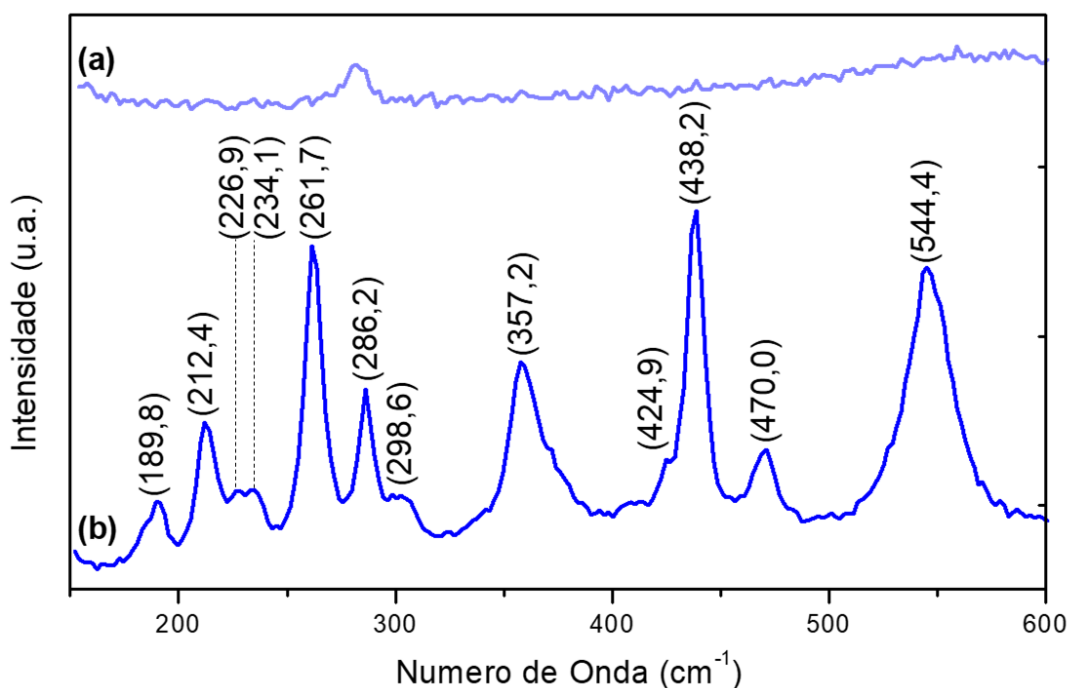


Figura 32 – Espalhamento micro-Raman das amostras **(a)** CZ 180min e **(b)** CZ 180min 1200C. Os principais modos vibracionais estão destacados.

Para esta amostra (CZ 180min), apenas uma banda é notável em aproximadamente 286 cm^{-1} que, muito provavelmente, equivale à banda menos intensa do CCO, localizada em aproximadamente 280 cm^{-1} (SOUZA, 2011). Já para a amostra tratada, os principais modos vibracionais da fase o-CZO estão presentes, indicando maior ordenamento a curto e médio alcance (e longo, também de acordo com os difratogramas). A maioria das bandas na **Figura 32 (b)** são largas, o que indica a sobreposição de bandas de menor intensidade (todas as vibrações referentes às ligações O-Ca-O estão encobertas) e possíveis quebras de ligações e vacâncias, além da existência da fase não estequiométrica c-CSZO. É importante registrar que a banda mais intensa do carbonato está em uma posição além do intervalo mostrado (aproximadamente 1080 cm^{-1} (SOUZA, 2011)). Mesmo estendendo este intervalo, esta banda não aparece pois é encoberta por emissões fotoluminescentes, como será visto na seção 4.3. Os principais modos vibracionais também estão identificados na **Tabela 8** e são comparados aos modos obtidos por outros trabalhos (todos relacionados à fase o-CZO).

Tabela 8 – Comparação entre os números de onda obtidos para a amostra CZ 180min 1200C com aqueles obtidos para as amostras de referências selecionadas (MACEDO JR, 2018; ORERA, 1998). As atribuições aos modos vibracionais também estão indicadas.

CZ 180min 1200C (cm^{-1})	Macedo Jr <i>et al.</i> (MACEDO JR, 2018) (cm^{-1}) [o-CZO + c-CSZO; Policristal; método HAM; 160 min; 1200 °C]	Orera <i>et al.</i> (ORERA, 1998) (cm^{-1}) [o-CZO; Monocristal; <i>laser</i> <i>floating zone method</i>]	Atribuição dos Modos Vibracionais
--	147,6	145	(A_g) Rede
189,8	189,9	190	(B_{2g}) Flexão Zr-O
212,4	212,7	212	(B_{2g}) Flexão Zr-O
226,9	226,7	227	(B_{1g} or B_{3g}) Flexão Zr-O
234,1	235,4	234	(B_{2g}) Flexão Zr-O
261,7	261,6	262,5	(A_g) Flexão Zr-O
286,2	284,2	286,5	(A_g) Flexão Zr-O
298,6	301,6	305	(B_{1g} or B_{3g}) Torção Zr-O
357,2	357	358	(A_g) Torção
424,9	--	418	(B_{2g}) Torção
438,2	437,7	439	(A_g + B_{1g}) Torção
470,0	470,1	469	(B_{2g}) Estiramento Zr-O
544,4	544,7	543	(A_g + B_{2g}) Estiramento Zr-O
--	--	547	(B_{1g} + B_{3g}) Estiramento Zr-O

De acordo com Orera *et al.* (ORERA, 1998) e Pollet *et al.* (POLLET, 2004), existem 24 modos Raman ativos ($7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$), 25 modos ativos no infravermelho ($9B_{1u} + 7B_{2u} + 9B_{3u}$) e 11 modos inativos ($8A_u$ mais os três modos translacionais $B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$) presentes no o-CZO. Contudo, nem todos estes modos podem ser visualizados experimentalmente, sendo que as bandas mais intensas podem sobrepor as pequenas variações da polarizabilidade de outros modos (os das ligações Ca-O, por exemplo), como reportado por Oliveira *et al.* (OLIVEIRA, 2017).

Mais especificamente para este trabalho, é particularmente difícil extrair informações sobre a fase c-CSZO entre amostras distintas, pois as bandas podem se alargar por diversos fatores (quebras de ligação, vacâncias, *overlap* de modos múltiplos ou mais intensos e etc), mas os espectros obtidos são suficientes para confirmar a organização a curto e médio alcance da fase o-CZO (e, conseqüentemente, da fase c-CSZO) na amostra tratada termicamente.

Também para maiores informações sobre a organização molecular das amostras sintetizadas, a **Figura 33** apresenta a caracterização FTIR das amostras CZ 180min e CZ 180min 1200C. A existência da fase não estequiométrica e consequente criação de vacâncias tanto nas células da fase CZO quanto da fase CSZO, juntamente com a falta de espectros FTIR deste material (YU, 2004), tornam difícil a identificação das bandas vibracionais. Contudo, levando em conta as fases já observadas por DRX e os trabalhos envolvendo a caracterização FTIR de cerâmicas do tipo *perovskita*, foi possível verificar que: as bandas em 712, 847 e 874 cm^{-1} correspondem à flexão e ao estiramento (simétrico e assimétrico) do *cluster* ZrO_6 (**Figura 33 (a)**) (YU, 2004; PRASANTH, 2008; EVANGELINE, 2017).

Souza *et al.*, na síntese de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ por HAM, reportaram a presença de bandas em 1790 e 2510 cm^{-1} como referentes à vibração C=O (SOUZA, 2014), as quais neste caso apenas aparecem para a amostra CZ 180min em 1792 e 2514 cm^{-1} , indicando a presença de CaCO_3 , assim como revelado pela análise térmica apresentada na **Figura 31**; foi possível observar uma

banda mais larga, característica de moléculas de H_2O adsorvidas à superfície das partículas, em torno de 3500 cm^{-1} , além de uma pequena banda em 2346 cm^{-1} , referente às vibrações do grupo O-H, comuns em materiais sintetizados por HAM ou que apresentam ligações com o hidrogênio (RAI, 2009; SOUZA, 2014); em torno de 2340 e 2360 cm^{-1} surgiram duas pequenas bandas voltadas para cima, impressões de moléculas de CO_2 atmosférico (YU, 2004); as pequenas bandas em 2143 , 2870 e 2986 cm^{-1} também são observadas nos espectros apresentados por Liu *et al.*. Apesar de não identificadas, podemos afirmar que elas correspondem à fase CZO por esta ser a única fase sintetizada durante a síntese sol-gel deste trabalho (LIU, 2014). Portanto, diferentemente da espectroscopia micro-Raman, nos espectros de FTIR é possível afirmar que existe organização (ao menos a curto alcance) nos cristais das fases CZO e CSZO, mesmo na amostra sem tratamento térmico.

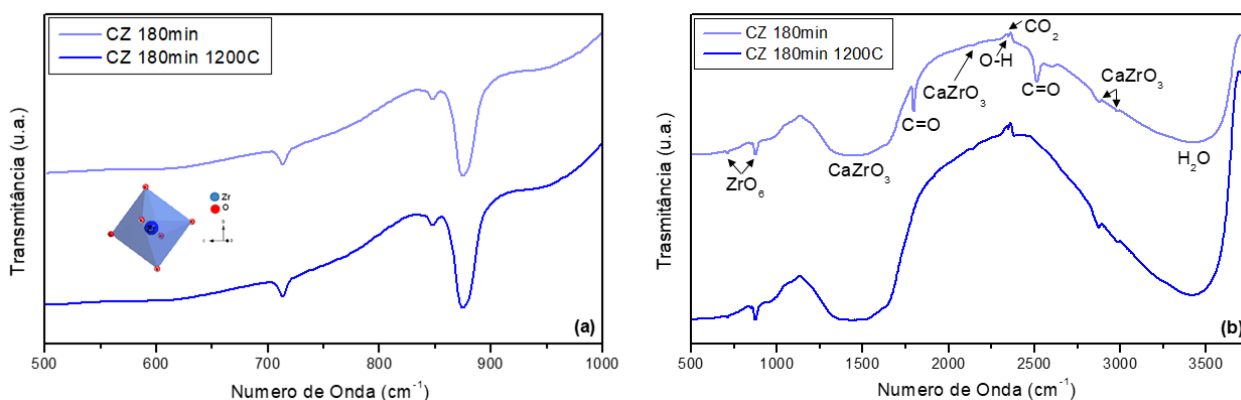


Figura 33 – FTIR das amostras CZ 180min e CZ 180min 1200C em diferentes intervalos. **(a)** de 500 até 1000 cm^{-1} e **(b)** de 500 até 4000 cm^{-1} . Inset: Cluster $[\text{ZrO}_6]$ (adaptado de OLIVEIRA, 2017).

Pode-se, também, atribuir a banda larga centrada em 1450 cm^{-1} tanto às vibrações da estrutura do CZO (EVANGELINE, 2017), quanto às das moléculas de H_2O (SOUZA, 2014).

Esta sobreposição de bandas não nos permite analisar a influência da fase CSZO no espectro FTIR, quanto menos o efeito do tratamento térmico nas ligações referentes à esta fase (se o tratamento térmico, por exemplo, favorece ou não a evolução da fase CZO em detrimento da CSZO, ou vice-versa). Portanto, as mesmas amostras foram submetidas à caracterização XPS, que nos permite descrever a evolução das fases presentes com mais detalhes (**Figura 34**).

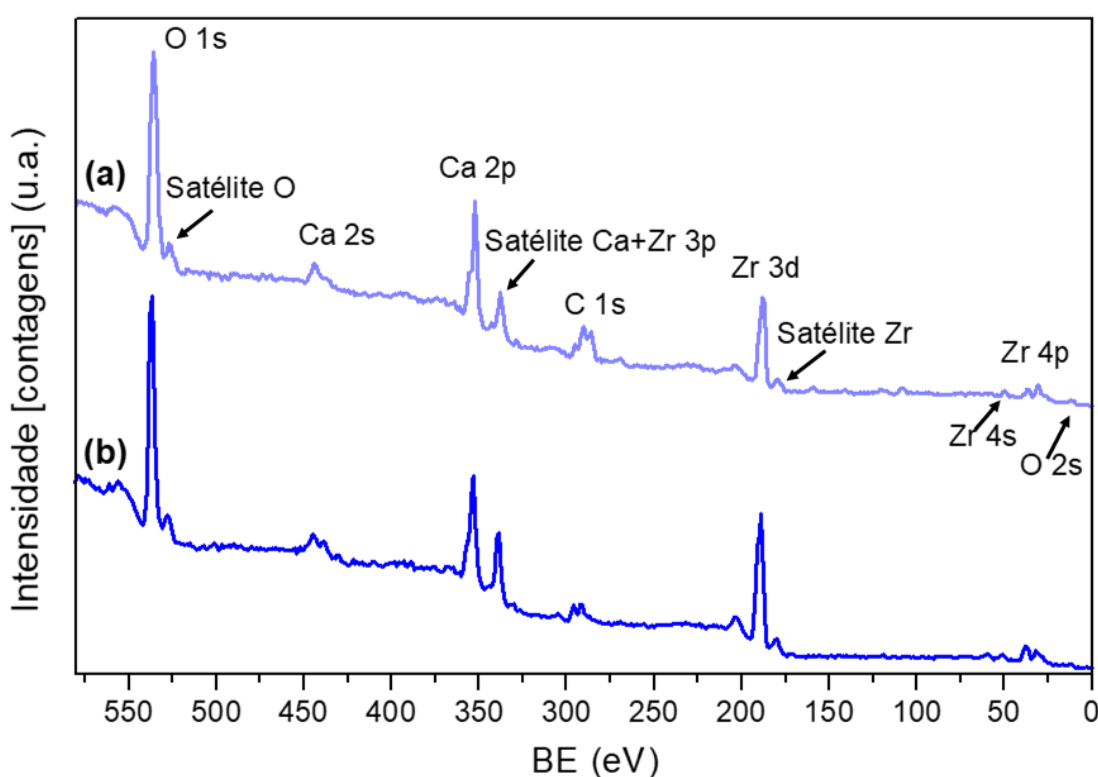


Figura 34 – XPS das amostras **(a)** CZ 180min e **(b)** CZ 180min 1200C. Os principais picos fotoeletrônicos estão destacados.

Tanto para a amostra CZ 180min como para a CZ 180min 1200C, foram identificadas as energias de ligação (máximo de BE) O1s (531,83 eV), O2s (7,69 eV), Ca2s (437,28 eV), Ca2p (348,08 eV), Zr3p (334,15 eV), Zr3d (183,11 eV), Zr4s (45,89 eV) e Zr4p (28,72 eV), as quais estão de acordo com o esperado para a fase CZO (CHEN, 2016). O pico largo em torno

de 286,37 eV corresponde à BE do carbono (C1s), que surgiu devido à fita de carbono utilizada para fixação e à pequena porção da fase CCO, inclusive, este pico na amostra CZ 180min 1200C tem menor intensidade, resultado da degradação do carbonato. Também foi possível observar que todo pico fotoeletrônico principal apresentou um pico menor correspondente (em menores BE's). Estes picos são os chamados de Satélites de Raios X ou de linhas satélites, eles decorrem do uso de uma fonte não monocromática para a caracterização XPS (seja pela presença de impurezas ou pela oxidação do ânodo) (MOULDER, 1992). Pode-se ter uma ideia de como as fases se transformam de acordo com o tratamento térmico realizando a deconvolução de um dos picos fotoeletrônicos. Neste caso, foi escolhido o pico O1s, pois todas as fases e moléculas detectadas para ambas as amostras possuem ligações químicas envolvendo o oxigênio (**Figura 35**).

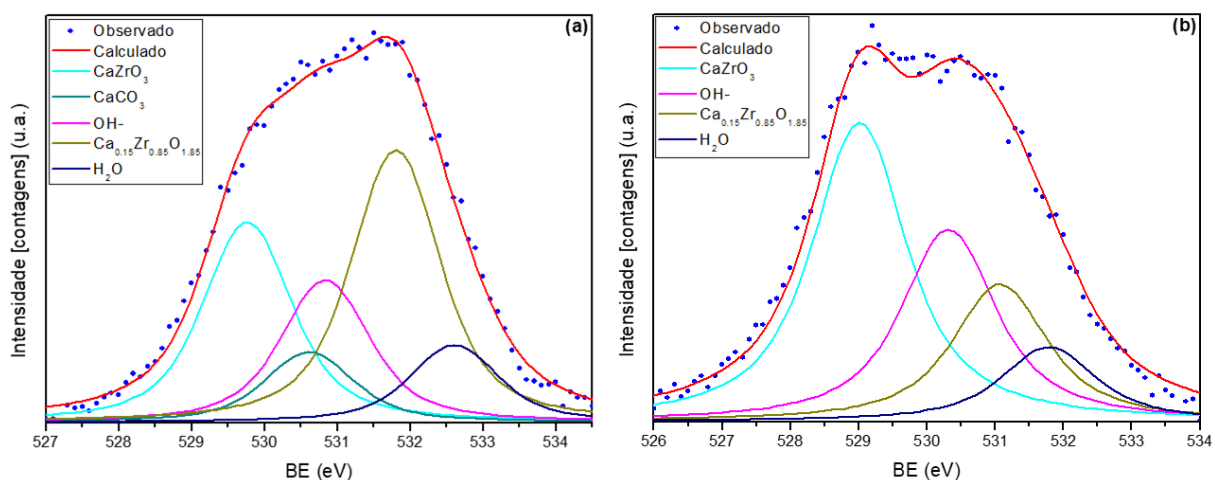


Figura 35 – Deconvolução do pico O1s (XPS) para as amostras **(a)** CZ 180min e **(b)** CZ 180min 1200C.

Para a amostra CZ 180min, foram necessárias cinco curvas para a deconvolução do pico O1s (melhor ajuste entre os dados observados e calculados), referentes às ligações do oxigênio nas estruturas CZO, CCO, OH⁻, CSZO e H₂O. Já para a amostra CZ 180min 1200C, apenas

quatro curvas foram necessárias, sendo excluída aquela referente ao CCO (**Tabela 9**). Este ajuste e as respectivas ligações associadas para os átomos de oxigênio estão de acordo com as vibrações identificadas por FTIR.

Especificamente para os oxigênios das estruturas CZO e CSZO, Koirala *et al.* mostra que o pico O1s se desloca para menores BE's conforme o CaO é dopado com Zr. Esta energia vai de 532,5 (CaO puro) para 531 eV (maior dopagem) (KOIRALA, 2011), o que está de acordo com outros trabalhos (REDDY, 2007), e ajudam a posicionar os picos das fases CZO, análogo à uma maior dopagem, e CSZO, análogo à uma menor dopagem, das amostras aqui sintetizadas.

As BE's dos oxigênios nas estruturas do CCO, OH⁻ e H₂O também estão de acordo com trabalhos envolvendo a síntese pelo método HAM (SOUZA, 2014). A origem destas ligações estão relacionadas: à difusão de CO₂ atmosférico na solução precursora durante a síntese HAM, que propicia a formação de CaCO₃ (530,61 eV), como já mencionado; às hidroxilas remanescentes (530,80 e 530,35 eV), que possuem um importante papel na construção da rede cristalina dos materiais sintetizados por HAM; e às estruturas das fases CZO e CSZO (e de *perovskitas* semelhantes), bem como a existência de mesoporos em sua microestrutura (**Figura 36**), que favorecem a adsorção de H₂O (532,58 e 531,76 eV) na superfície das partículas. Também é interessante observar que todas as BE's diminuíram ligeiramente da amostra CZ 180min para a CZ 180min 1200C, provavelmente devido à maior organização estrutural, e consequente “diminuição da energia de superfície”, na amostra completamente cristalizada. Neste caso, os fotoelétrons têm maior facilidade para serem ejetados, havendo uma diminuição em suas BE's.

Tabela 9 – Energias de ligação e ligações associadas aos picos O1s referente à caracterização XPS das amostras CZ 180min e CZ 180min 1200C.

Amostras	Energia de Ligação (eV) – Pico O1s				
	CZO	CCO	OH	CSZO	H ₂ O
CZ 180min	529,74	530,61	530,80	531,79	532,58
CZ 180min 1200C	529,00	--	530,35	531,06	531,76

Um importante efeito do tratamento térmico na amostra CZ 180min é a aparente transformação da fase c-CSZO na fase o-CZO, como pode ser observado na comparação entre as intensidades dos picos destas fases, na deconvolução do pico O1s dos espectros XPS. Na amostra CZ 180min, a curva referente à fase CSZO é maior (maior intensidade máxima), já na amostra CZ 180min 1200C, ela diminui consideravelmente e a curva referente à fase CZO é favorecida. De acordo com o diagrama de fases do sistema $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$, pequenas variações na estequiometria dos óxidos utilizados, principalmente na região da fase CZO em baixas temperaturas, acarretam na formação de fases não estequiométricas como a do CSZO (SERENA, 2005).

No caso da síntese HAM, a formação da pequena porção de carbonatos é suficiente para que ocorra este desvio de estequiometria. O tratamento térmico permite a difusão de átomos de cálcio e/ou zircônio da estrutura CSZO para a CZO porém, devido à grande quantidade de contornos de grãos (como será mostrado em 4.4), os caminhos para a difusão se tornam longos, não havendo total conversão da fase CSZO. Isto pode ser melhorado utilizando precursores com menores e mais uniformes distribuições granulométricas (SCHAFFÖNER, 2017), como será possível observar na próxima seção, na **Figura 38**.

Apesar de permitir que seja feita a afirmação de que a fase CSZO está se transformando na CZO, o uso da área dos picos deconvoluídos para a determinação da porcentagem destas fases não fornece resultados precisos. Como as amostras não passaram por processos mais avançados de homogeneização e seleção granulométrica após a síntese, e como a caracterização

XPS é uma técnica de análise de superfície (aproximadamente 10 nm de espessura para a análise), regiões mais “internas” ao *bulk* podem apresentar maiores concentrações de uma fase ou de outra, prejudicando a devida atribuição das porcentagens. Isto pode ser resolvido através do refinamento Rietveld dos difratogramas, já que os dados coletados são de porções das amostras com maior área (e espessura de análise). Estes dados serão discutidos posteriormente na seção 4.4.

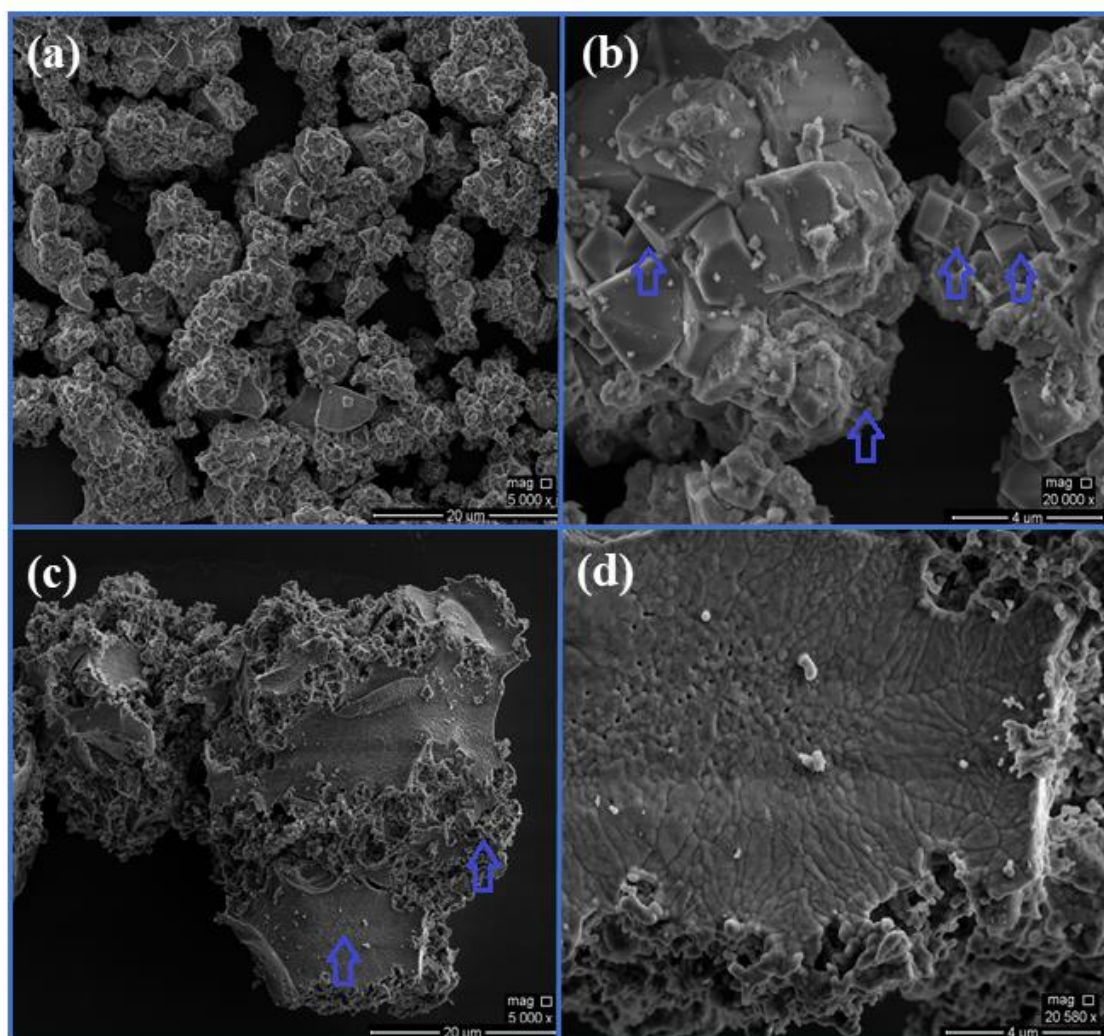


Figura 36 – MEV das amostras (a) e (b) CZ 180min e (c) e (d) CZ 180min 1200C.

A **Figura 36** apresenta as fotomicrografias das amostras discutidas até então e, por meio delas, não é possível observar aparentes segregações das fases, apesar das imagens apresentarem microestruturas distintas. Para a amostra CZ 180min é possível observar aglomerados de partículas menores (de 2 até 10 μm), com aparência de monocristais (estruturas facetadas), mesocristais (partículas menores com faces rugosas) e agregados policristalinos (KULAK, 2007). Sendo que, para esta amostra, alguns mesocristais com pouca definição podem ser confundidos com a fase CCO (ou vice-versa) que, na síntese hidrotermal e nestas ampliações, possui aparência “esponjosa” (SOUZA, 2011) (morfologia mais semelhante a da fase r-CCO ou h-CCO (vaterita), polimorfia mais comum do CCO (NI, 2008)).

Já para a amostra CZ 180min 1200C, é possível observar aglomerados de partículas bem maiores ($> 20 \mu\text{m}$) que apresentam duas regiões distintas: as regiões compactas e geralmente mais internas, onde são observados meso/macroporos e os contornos de coalescência de partículas menores (de até 100 nm) que estão claramente presentes; e as regiões ao redor das compactas, onde são observados aglomerados de partículas ovaladas (também de até 100 nm) que estão ligadas entre si de forma semelhante ao empescoamento dos grãos de materiais que passaram por sinterização (KANG, 2005).

Portanto, após o tratamento térmico, as partículas semelhantes aos monocristais e mesocristais, aparentemente, desconstroem-se para se aglomerarem novamente e formarem microestruturas mais compactas, porém, com maior porosidade (o que será melhor visualizado na seção 4.3). Além disso, como foi dito no parágrafo anterior, não foi possível atribuir determinadas regiões para fases específicas. Isso apenas seria possível por meio de caracterizações simultâneas ao MEV, como a espectroscopia EDX (espectroscopia de raios X por energia disperssiva, do inglês, *Energy-Dispersive X-Ray spectroscopy*).

4.2 Influência dos Precursores

Com as fases devidamente identificadas, foi proposto avaliar a influência de alguns parâmetros de síntese (precursores e condição da solução hidrotermal que, geralmente, são negligenciados por trabalhos que envolvam a síntese HAM de materiais já comumente obtidos por esta rota), na cristalinidade de amostras de CZO sintetizadas a 10 min.

A **Figura 37** apresenta os difratogramas das amostras de CZ sintetizadas a 10 min e tratadas a 1200 °C utilizando dois mineralizadores diferentes, KOH e NaOH. É possível observar que a mudança do mineralizador não modificou as fases finais obtidas mas, claramente, para a amostra em que se utilizou o KOH, houve maior porcentagem da fase CZO em relação a fase CSZO (intensidade relativa entre os picos em 30° (c-CSZO) e 32° (o-CZO)). Da **Figura 37** até a **Figura 39**, os principais planos de difração estão indicados tanto para a fase o-CZO (em preto) como para a fase c-CSZO (em vermelho).

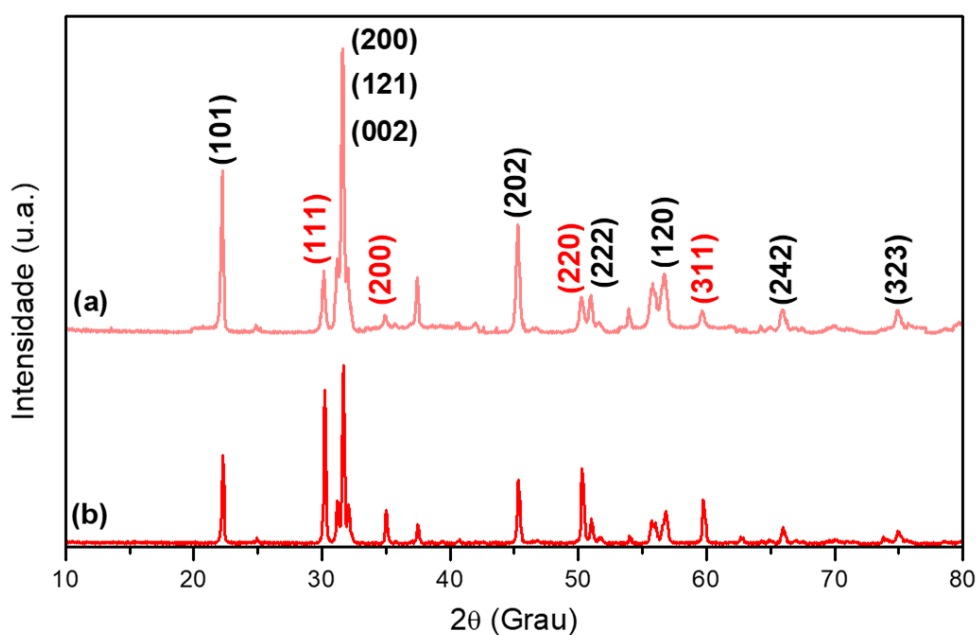


Figura 37 – DRX das amostras **(a)** CZ 10min 1200C KOH e **(b)** CZ 10min 1200C NaOH (mesma que CZ 10min 1200C).

Apesar da maior intensidade dos picos no padrão de difração da amostra sintetizada com KOH, há menor definição (separação) dos picos principais da fase CZO. Esta aparente supressão da fase CSZO provavelmente está ligada à maior solubilidade do KOH em água em relação ao NaOH (1120 contra 1090 g/L a 20 °C, apesar do NaOH apresentar maior constante de dissociação, 16,43 contra 16,29 nestas mesmas condições (HAYNES, 2015)). Isto permite com que a concentração de OH^- aumente mais rapidamente nas soluções com KOH, resultando na nucleação da rede cristalina antes da formação do carbonado, diminuindo a porcentagem da fase CSZO.

Porém, a solubilidade não pode ser o único fator que influencie nesta divergência das porcentagens das fases, já que a solução hidrotermal é rica em espécies iônicas que podem interagir de diferentes formas dependendo das condições pontuais de síntese (dispersão das espécies, *hot spots* e etc), além de possíveis erros experimentais. Portanto, podemos afirmar que, apenas especificamente para este ambiente de síntese, o uso do KOH como mineralizador culmina em menores porcentagens da fase CSZO. De qualquer forma, devido aos picos de difração das amostras sintetizadas com NaOH serem ligeiramente mais definidos e, para aproveitar a possível maior concentração de contornos de grãos em amostras com maiores porcentagens de fases secundárias (que pode levar à maior concentração de poros ou sítios de adsorção), o restante das amostras analisadas em outras seções foram sintetizadas utilizando NaOH como agente mineralizador.

A **Figura 38** apresenta os difratogramas das amostras de CZ sintetizadas a 10 min e tratadas a 1200 °C utilizando dois precursores de zircônio de marcas diferentes, *Alphatec* e *Synth* ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – *Alphatec*, máximo de 100 nm, 99,5% e *Synth*, máximo de 250 nm, 99%). Como esperado, o uso de um precursor com menor máximo de tamanho de partículas (*Alphatec*) resultou em um difratograma com picos de maior intensidade quee sugerem menor porcentagem da fase CSZO. O precursor de zircônio com menor tamanho permite uma dissociação mais

rápida e uma maior coordenação com os hidroxilas, aumentando a cristalinidade do material. Como mencionado anteriormente, o tratamento térmico permite a difusão de átomos de cálcio e/ou zircônio da estrutura CSZO para a CZO e esta difusão pode ser melhorada utilizando precursores com menores e mais uniformes distribuições granulométricas, o que é observado na amostra CZ 10min 1200C Alp (nesta, há maior conversão CSZO-CZO). Contudo, as amostras escolhidas para o restante das caracterizações foram aquelas sintetizadas utilizando o precursor da *Synth*, devido à sua maior disponibilidade no mercado e preço.

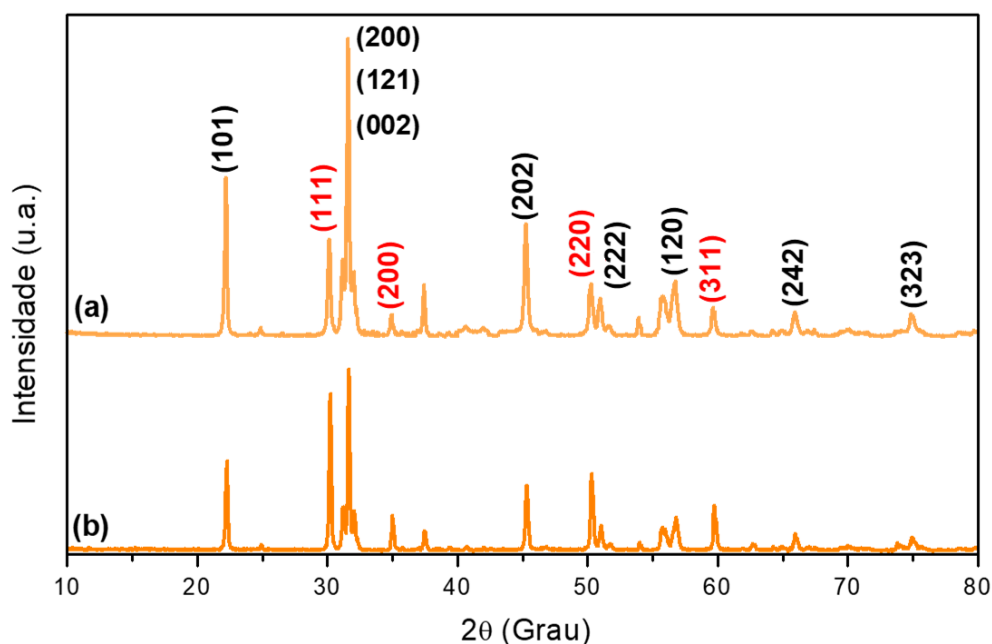


Figura 38 – DRX das amostras **(a)** CZ 10min 1200C Alp e **(b)** CZ 10min 1200C Syn (mesma que CZ 10min 1200C).

Já a **Figura 39** apresenta os difratogramas das amostras de CZ sintetizadas a 10 min e tratadas a 1200 °C as quais foram postas para secar a partir de soluções hidrotermais de pH 12 e 7. Houve maior cristalização (picos mais intensos) na amostra que permaneceu em pH mais básico (**Figura 39 (a)**). A solução rica em hidroxilas, mesmo após a incidência de radiação de

micro-ondas, favorece a contínua construção da rede cristalina do CZO nas interfaces entre as partículas já cristalizadas e a fase líquida da solução. Contudo, o que mais chama a atenção, é a grande conversão da fase CSZO para a CZO. Diferentemente do uso de outros precursores e mineralizadores, a secagem do material a partir de soluções com pH's diferentes não deveria ter influência na cinética da reação hidrotermal, pois uma ocorre após a outra finalizar.

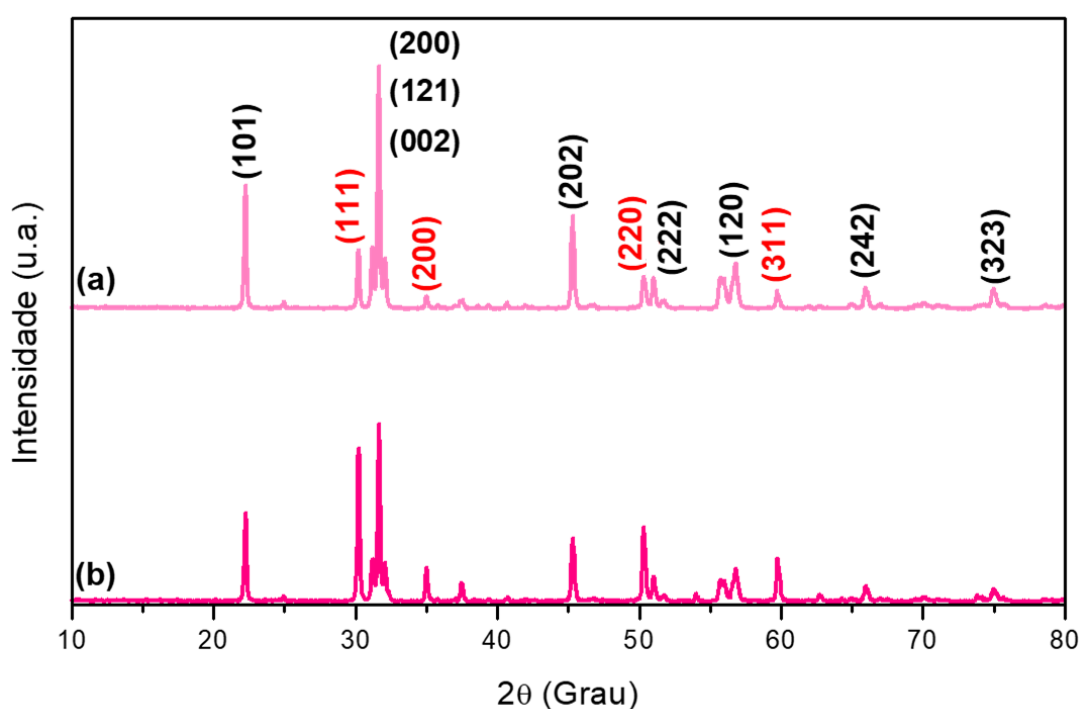


Figura 39 – DRX das amostras **(a)** CZ 10min 1200C pH12 e **(b)** CZ 10min 1200C pH7 (mesma que CZ 10min 1200C).

Uma possibilidade plausível que justifique o ocorrido está na diminuição da energia necessária para a difusão das espécies catiônicas, durante o tratamento térmico, causada pela maior concentração de grupos OH^- persistentes nas superfícies das partículas e também adsorvidas nos contornos de grãos (estes grupos foram observados na caracterização FTIR, mesmo após o tratamento térmico), facilitando a transformação de uma fase na outra. Apesar

desta justificativa estar coerente com o apresentado em outros trabalhos (podem ser feitas analogias da influência do pH dos precursores durante o método Pechini ou a mudança de agentes capantes (mineralizadores) no método HAM) (SILVA, 2012; PARADELAS, 2016), novas sínteses devem ser realizadas e dados de amostras originárias de soluções com outros pH's (de 7 até 14) devem ser analisados para confirmar esta influência direta das hidroxilas nas fases finais do material sintetizado pelo método HAM.

A fim de comparar com maior clareza o efeito destes parâmetros na conversão da fase CSZO para a CZO, os difratogramas de todas as amostras apresentadas nesta seção, no intervalo de 29 até 33° (2θ), são apresentados na **Figura 40**, além de um difratograma extra da amostra CZ 10min 1200C (KOH, Alp, pH12) (**Figura 40 (a)**), a qual uniu todas as variações de precursores e condições da solução hidrotermal (mineralizador, precursor de Zr e pH da solução pré-secagem), em relação a amostra CZ 10min 1200C.

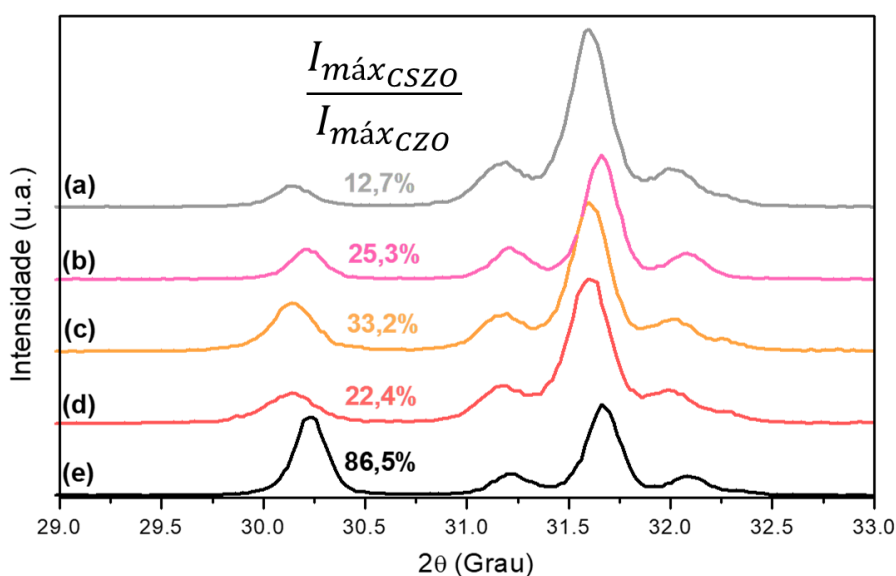


Figura 40 – DRX das amostras **(a)** CZ 10min 1200C (KOH, Alp, pH12), **(b)** CZ 10min 1200C pH12, **(c)** CZ 10min 1200C Alp, **(d)** CZ 10min 1200C KOH e **(e)** CZ 10min 1200C entre 29 e 33° (2θ). $I_{máx_{CSZO}}$ e $I_{máx_{CZO}}$ são, respectivamente, as intensidades máximas dos principais picos das fases c-CSZO e o-CZO.

O leve deslocamento relativo perceptível nesses difratogramas provavelmente decorrem do posicionamento das amostras durante a caracterização. É importante notar a intensidade relativa entre os picos máximos das fases CSZO e CZO ($I_{\text{máxCSZO}}/I_{\text{máxCZO}}$), localizados em aproximadamente 30,25 e 31,65°, respectivamente, a qual nos dá uma ideia da conversão CSZO-CZO nestas amostras. Todas as variações de precursores e condições da solução hidrotermal em relação a amostra CZ 10min 1200C acarretaram em maiores conversões, principalmente quando há uma união destas variações em uma só amostra ($I_{\text{máxCSZO}}/I_{\text{máxCZO}}$ de 22,4 (CZ 10min 1200C KOH), 33,2 (CZ 10min 1200C Alp), 25,3 (CZ 10min 1200C pH12) e 12,7% (CZ 10min 1200C (KOH, Alp, pH12)) em relação a 86,5% (CZ 10min 1200C)).

Apesar destes valores indicarem maior conversão, não representam a porcentagem real destas fases nestas amostras, pois levam em consideração apenas os picos máximos de cada fase além de não haver um tratamento matemático dos dados, como o uso dos mínimos quadrados durante o refinamento Rietveld.

Portanto, nota-se que a principal influência na mudança destes parâmetros selecionados nas amostras sintetizadas está na conversão da fase CSZO para a CZO, que por sua vez está intimamente ligada à cinética de reação durante o método hidrotermal e os processos de difusão durante o tratamento térmico. Como já mencionado, as amostras escolhidas para o restante das caracterizações, tanto estruturais quanto de propriedades, foram aquelas sintetizadas de forma semelhante à amostra CZ 10min 1200C (**Figuras 37 (b), 38 (b), 39 (b) ou 40 (e)**), exatamente por esta possuir maior porcentagem da fase CSZO, culminando em maior densidade de fronteiras de grãos e possível maior densidade de sítios de adsorção (importantes tanto para as caracterizações sensoriais como de adsorção/fotodegradação).

4.3 Influência dos Tratamentos Térmicos

4.3.1 Tempos

Novamente, por possuir picos de difração mais intensos e bem definidos, as amostras escolhidas para a verificação da influência do tempo de tratamento térmico na cristalinidade foram aquelas sintetizadas a 180 min. A **Figura 41** apresenta os difratogramas das amostras CZ 180min tratadas a 1200 °C durante 1, 4 e 6 hs.

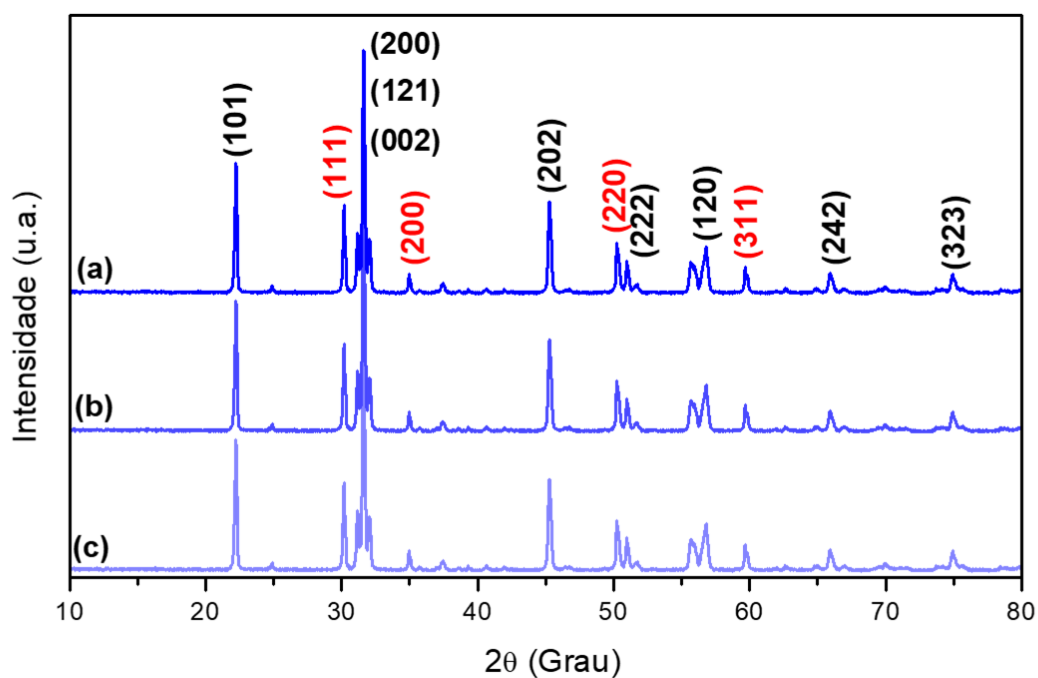


Figura 41 – DRX das amostras **(a)** CZ 180min 1200C 1h, **(b)** CZ 180min 1200C 4h e **(c)** CZ 180min 1200C 6h. Os principais planos de difração estão indicados tanto para a fase o-CZO (em preto) como para a fase c-CSZO (em vermelho).

Huang *et al.* e outros autores (PARK, 2008; KANAGESAN, 2012; HUANG, 2016) reportam que, após a temperatura de cristalização, um maior tempo de sinterização é mais eficiente na cristalização de vanadatos, óxidos de Fe-Ba-Sr e CZO's do que uma maior temperatura. Os difratogramas apresentados na **Figura 41** são praticamente idênticos, apenas é observado que, para maiores tempos de tratamento, há uma ligeira melhora na cristalização das duas fases, as quais apresentam picos de difração mais intensos (todos os picos aumentam em torno de 27% e 30% para as amostras tratadas durante 4 e 6 hs, respectivamente, em relação a tratada por 1 h).

Além disso, verificando as intensidades relativas entre os picos mais intensos das fases CSZO e CZO, percebe-se que não há conversão significativa da fase CSZO para a CZO, já que estes possuem uma diminuição de apenas 2% dos valores de $I_{\text{máxCSZO}}/I_{\text{máxCZO}}$ das amostras tratadas a 4 e 6 hs em relação a tratada a 1 h. Apesar desta ligeira melhora na intensidade e resolução dos picos, essas mudanças não são significativas como aquelas observadas por Huang *et al.* na preparação do CZO pelo método da fusão de sais assistido por micro-ondas (HUAN, 2016). Dito isto, visando economia de tempo e energia (fatores cruciais em produções em larga escala, por exemplo), as demais amostras foram tratadas, independente da temperatura máxima, durante 1 h.

4.3.2 Temperaturas

Para verificar a influência da temperatura de tratamento térmico na estrutura, cristalinidade, morfologia e propriedades óticas, e também para garantir a reprodutibilidade dos resultados, as amostras CZ 10min e CZ 40min foram selecionadas para as caracterizações por

DRX, micro-Raman, UV-Vis, DSC/TG e MEV (amostras que apresentam menores tempos de síntese e que possuem apenas as fases CZO e CSZO, quando totalmente cristalizadas).

A **Figura 42** apresenta os difratogramas destas amostras sem tratamento e tratadas a 600, 800, 1000 e 1200 °C durante 1h e a **Tabela 10** apresenta o tamanho médio dos cristalitos para estas mesmas amostras (a fase ZO não está presente e os cristalitos não indicados são muito pequenos, ~ 5 nm, o que afere um grande erro na atribuição de seus valores médios). Assim como apresentado na seção 4.1, para ambas as amostras sem tratamento térmico, são perceptíveis quatro bandas largas referentes às fases o-CZO e c-CSZO apenas nucleadas, além de pequenos picos referentes à fase CCO. Para ambas as amostras tratadas a 1200 °C, apenas os picos das fases o-CZO e c-CSZO completamente cristalizadas aparecem. Por meio da **Tabela 10**, fica evidente o esperado aumento do tamanho médio dos cristalitos com o aumento da temperatura de tratamento, para ambas as fases.

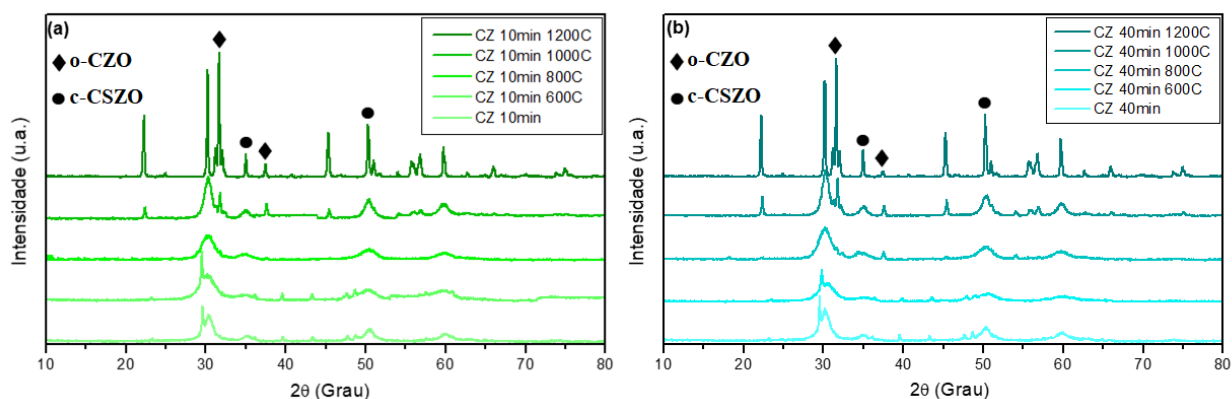


Figura 42 – DRX das amostras **(a)** CZ 10min sem tratamento térmico e tratada a 600, 800, 1000 e 1200 °C durante 1h, e **(b)** CZ 40min sem tratamento térmico e tratada a 600, 800, 1000 e 1200 °C durante 1h.

Observa-se também que a fase CCO desaparece em 800 °C (o que está de acordo com a temperatura de decomposição desta fase apontada na **Figura 31**) e, nesta mesma temperatura, percebe-se o início do processo de cristalização das fases CZO (apenas o tripleto em aproximadamente 31,65° e o pico em 37,70° aparecem) e CSZO (aumento das bandas largas, como em 35° e 50°). Os espectros de espalhamento micro-Raman destas amostras, apresentados adiante (**Figura 44**), dão suporte para estes resultados.

Tabela 10 – Tamanho médio dos cristalitos para as amostras CZ 10min, CZ 10min 600C, CZ 10min 800C, CZ 10min 1000C CZ, 10min 1200C, CZ 40min, CZ 40min 600C, CZ 40min 800C, CZ 40min 1000C e CZ 40min 1200C.

Amostras	Tamanho Médio dos Cristalitos (nm)		
	o-CZO	c-CSZO	m-ZO
CZ 10min	--	--	--
CZ 10min 600C	--	--	--
CZ 10min 800C	--	--	--
CZ 10min 1000C	47,3	10	--
CZ 10min 1200C	78,6	77,1	--
CZ 40min	--	--	--
CZ 40min 600C	--	--	--
CZ 40min 800C	--	--	--
CZ 40min 1000C	48,1	10	--
CZ 40min 1200C	70,9	90,7	--

O que não foi possível verificar até então (de acordo com os dados apresentados), é o que ocorre em 1000 °C. Nesta temperatura, percebe-se que, apesar de possuírem baixas intensidades, os picos referentes à fase CZO estão bem mais definidos do que aqueles referentes à fase CSZO, indicando uma organização a longo alcance precoce da fase estequiométrica em relação a não estequiométrica. É muito provável que, por ser energeticamente instável (presença de maior quantidade de vacâncias e desbalanceamento de cargas), a fase c-CSZO necessite de mais energia para que haja a devida organização da rede cristalina.

Uma forma de dar suporte para esta afirmação é realizar a análise térmica de uma destas amostras por meio de um aquecimento lento para que os processos térmicos de cristalização sejam mais evidentes. Para isso, os dados de DSC para a amostra CZ 40min são apresentados no **Apêndice IV, Figura AIV.1**, onde foi utilizada uma razão de aquecimento de 2,5 °C/min. Tanto a temperatura de decomposição do carbonato (677 °C) e as supostas temperaturas de cristalização (~ 893 °C (o-CZO) e ~ 1038 °C (c-CSZO)) são deslocadas para menores valores, em comparação às análises realizadas com uma razão de 10 °C/min, como esperado (MATOS, 2000).

O contrário ocorre quando são empregadas maiores razões de aquecimento. A **Figura 43** apresenta as derivadas do fluxo de calor para outra amostra (CZ 180min) porém, além das razões 2,5 e 10 °C/min, as razões 20, 30, 40 e 50 °C/min foram utilizadas. É claro o deslocamento para a direita, com o aumento da razão, do pico exotérmico referente à decomposição do carbonato, contudo, novamente apenas para a razão 2,5 °C/min é possível observar os supostos eventos de cristalização (~ 892 °C (o-CZO) e ~ 1035 °C (c-CSZO)).

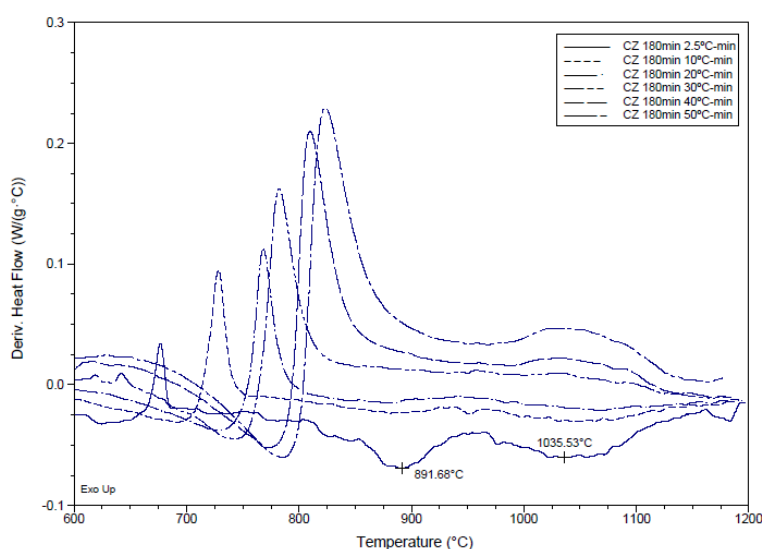


Figura 43 – DSC (derivada) da amostra CZ 180min com diferentes razões de aquecimento.

Eixo Y = Derivada do fluxo de calor (*Deriv. Heat Flow (W/(g°C))*) e eixo X = Temperatura (*Temperature (°C)*). Os picos exotérmicos são voltados para cima.

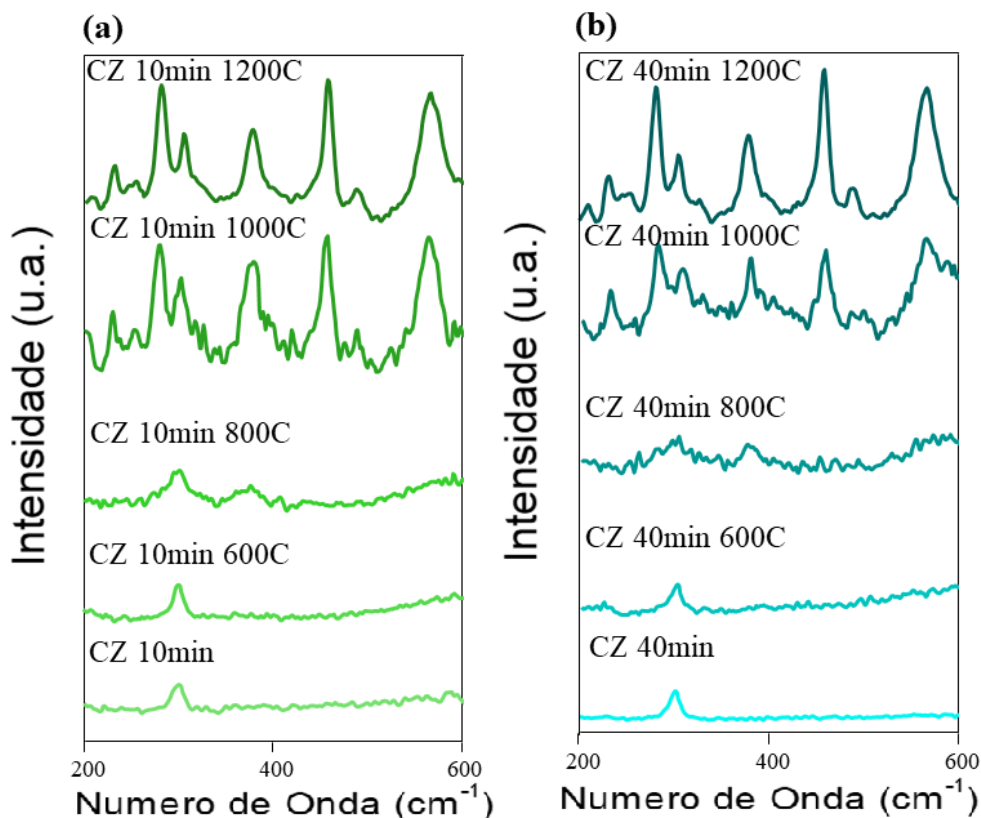


Figura 44 – Espalhamento micro-Raman das amostras **(a)** CZ 10min sem tratamento térmico e tratada a 600, 800, 1000 e 1200 °C durante 1h, e **(b)** CZ 40min sem tratamento térmico e tratada a 600, 800, 1000 e 1200 °C durante 1h.

Para o espalhamento micro-Raman (**Figura 44**), como mencionado anteriormente, a banda de baixa intensidade das amostras sem tratamento e tratadas a 600 °C, localizada em aproximadamente 283 cm⁻¹, está na mesma região de um dos modos vibracionais da fase CCO bem como de uma das vibrações envolvendo o Zr e o O. Contudo, os principais modos vibracionais para as amostras CZ 10min e CZ 40min começam a aparecer apenas em 800 °C, indicando o início da organização a curto e médio alcance das fases o-CZO e c-CSZO.

Oliveira *et al.* (OLIVEIRA, 2017), na síntese do CZO pelo método Pechini seguido de tratamento térmico (400, 600, 800 e 1000 °C durante 2 hs) mostra, através de difratogramas,

que a organização a longo alcance da fase CZO (a fase CSZO não está presente) também ocorre em 800 °C (na realidade, em temperaturas intermediárias à 600 e 800 °C, já que os picos estão bem mais definidos dos que os presentes neste trabalho). Porém, diferentemente do apresentado aqui, os modos vibracionais do espalhamento Raman estão claros e identificáveis, mesmo em temperaturas baixas, como em 400 °C, o que pode servir como indicativo de que a fase CSZO das amostras sintetizadas por HAM está interferindo na ativação dos modos. Ou ainda, como as amostras sintetizadas por Pechini apresentam maiores tamanhos de cristalitos e grãos (por passarem por calcinação e posterior tratamento térmico durante 2 hs), os espectros de espalhamento Raman apresentados ficam mais definidos mesmo utilizando tratamentos térmicos em baixas temperaturas.

Oliveira *et al.* também mostra que o tratamento térmico a partir de 800 °C é responsável pela ativação de 4 modos vibracionais específicos, em 137,9 (A_g), 225,9 (B_{1g}), 279,3 (A_g) e 463,0 cm^{-1} (B_{2g}), fato que está diretamente relacionado com as distorções locais dos *clusters* octaédrais [ZrO_6], o que causa a quebra das regras de seleção do espalhamento Raman e o aparecimento de modos vibracionais de baixas intensidades. É difícil identificar o aparecimento destes modos específicos devido tratamento térmico pois, nas amostras aqui sintetizadas, todos os outros modos ficam claros apenas em 1000 °C, sendo que estes se definem em 1200 °C. Contudo, estes modos específicos podem ser utilizados para justificar a fotoluminescência (PL, daqui em diante (do inglês, *photoluminescence*), também podendo indicar “fotoluminescente”) apresentadas por estes materiais.

A **Figura 45** apresenta a extensão dos espectros de espalhamento micro-Raman (espectros de PL) das amostras CZ 10min e CZ 40min sem tratamento e tratadas a 600, 800, 1000 e 1200 °C durante 1h. Primeiramente, nota-se que, para ambas as amostras, picos estreitos e definidos aparecem em comprimentos de onda inferiores e estes equivalem aos espalhamentos Raman apresentados na **Figura 44**. Além disso, alguns destes modos são encobertos pela

emissão fotoluminescente advinda dos tratamentos térmicos, como evidenciado pela presença de picos estreitos em 635 nm para as amostras tratadas a 800, 1000 e 1200 °C.

Já as bandas largas, tanto centralizadas em aproximadamente 625 quanto em 700 nm (e em 775 nm apenas para a amostra CZ 10min 1200C), indicam emissões PL's e são características de cerâmicas *perovskitas* que apresentam estados intermediários no interior do *gap* (calculados aqui pelo método de Wood e Tauc e resumidos na **Tabela 11**) (WOOD, 1972; MOREIRA, 2010; SOUZA, 2011). A presença das caudas de absorção das caracterizações UV-Vis destas mesmas amostras (**Figura 46**) confirmam a existência destes estados intermediários e consequente emissões em um largo intervalo de comprimentos de onda observados nos espectros de PL.

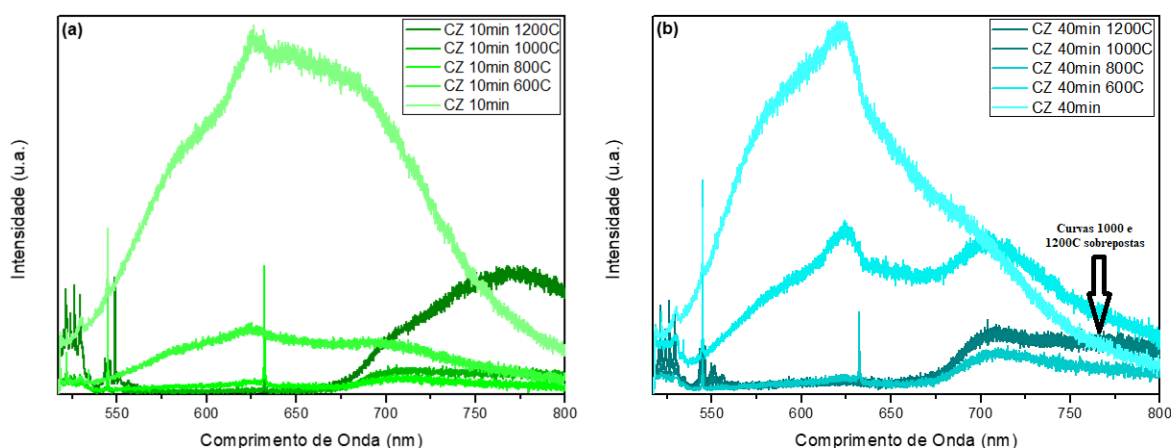


Figura 45 – Extensão dos espectros do espalhamento micro-Raman das amostras **(a)** CZ 10min sem tratamento térmico e tratada a 600, 800, 1000 e 1200 °C durante 1h, e **(b)** CZ 40min sem tratamento térmico e tratada a 600, 800, 1000 e 1200 °C durante 1h. Os picos estreitos equivalem efetivamente aos espalhamentos e as bandas largas às emissões fotoluminescentes.

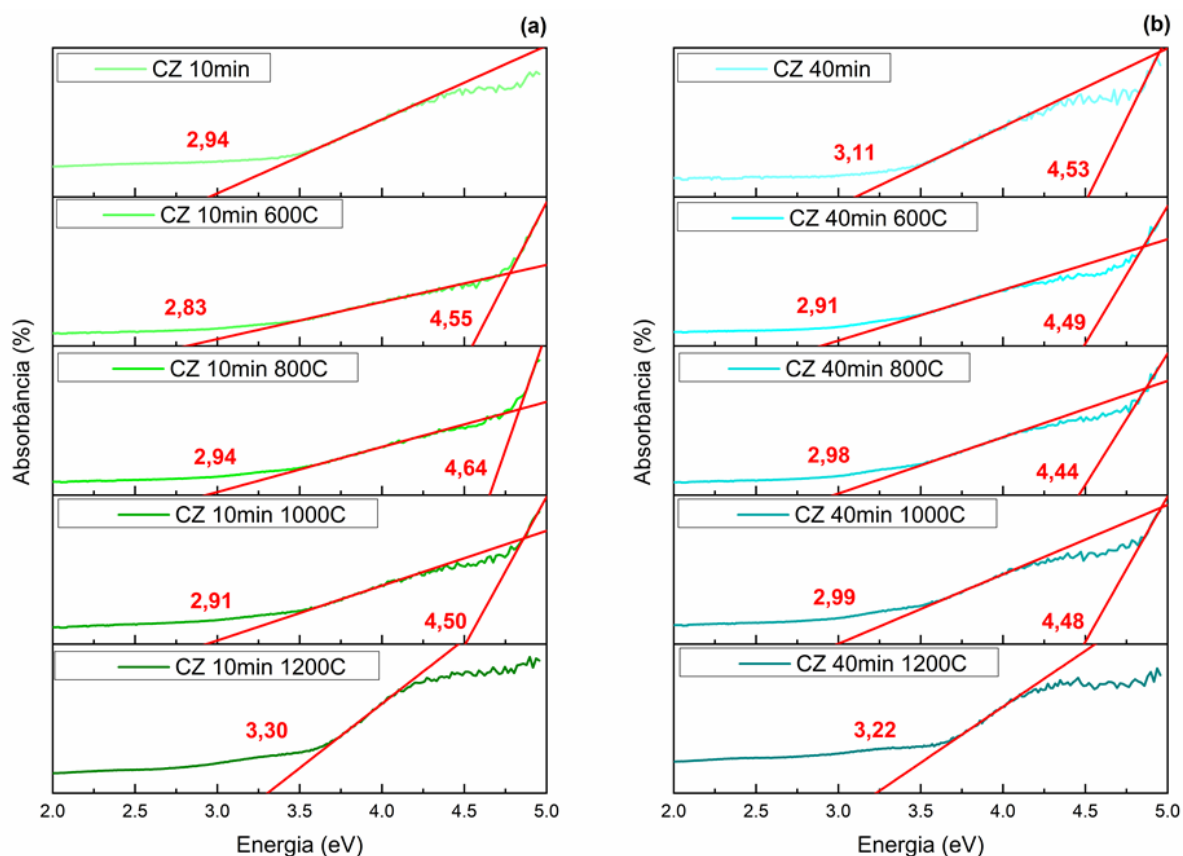


Figura 46 – UV-Vis das amostras **(a)** CZ 10min sem tratamento térmico e tratada a 600, 800, 1000 e 1200 °C durante 1h, e **(b)** CZ 40min sem tratamento térmico e tratada a 600, 800, 1000 e 1200 °C durante 1h. Os *gap*'s indiretos estimados pelo método de Wood e Tauc estão indicados.

Tabela 11 – *Gap* indireto das amostras CZ 10min e 40min sem tratamento térmico e tratadas a 600, 800, 1000 e 1200 °C durante 1h.

Amostras	Gap Indireto (eV)	
	o-CZO	c-CSZO
CZ 10min	--	2,94
CZ 40min	4,53	3,11
CZ 10min 600C	4,55	2,83
CZ 40min 600C	4,49	2,91
CZ 10min 800C	4,64	2,94
CZ 40min 800C	4,44	2,98
CZ 10min 1000C	4,50	2,91
CZ 40min 1000C	4,48	2,99
CZ 10min 1200C	--	3,30
CZ 40min 1200C	--	3,22

Para as caracterizações UV-Vis, são observadas duas regiões de absorção, para as quais, foram estimadas duas faixas de E_{gap} diferentes, que vão de 2,91-3,30 e 4,44-4,64 eV. Estes valores foram atribuídos ao *gap* das fases c-CSZO e o-CZO, respectivamente. No trabalho de Rosa *et al.* (ROSA, 2015), o valor da E_{gap} experimental da fase CZO pura foi de 5,7 eV, enquanto que no trabalho de André (ANDRÉ, 2013), o valor ficou em torno de 3,8 eV, também para uma fase pura, ambos preparados pelo método dos precursores poliméricos. A não determinação da E_{gap} para a fase o-CZO de algumas amostras ocorreu devido à breve extensão adotada na caracterização (até 5 eV).

Stoch *et al.* (STOCH, 2012), encontrou valores de E_{gap} da ordem de 4,1 eV para o o-CZO preparado por fusão em arco elétrico. Estes resultados mostram a influência dos precursores e do método de síntese e sugerem que a coexistência das fases c-CSZO e o-CZO, altera significativamente a configuração da estrutura de bandas de cada uma delas.

O ZrO_2 , por exemplo, pode ter sua energia de *gap* alterada por dopantes, como observado por Lovisa (LOVISA, 2013). De acordo com a autora, a dopagem controlada do ZrO_2 com Tb, Eu ou Tm, associada às condições de calcinação pode alterar a E_{gap} de 2,8 para 4,8 eV. Para a autora, a diminuição da energia do *gap* depende do ordenamento estrutural, isto é, quanto maior a desordem, maior a quantidade de níveis intermediários ao *band gap*. Neste contexto, para a fase c-CSZO, a substituição Ca/Zr e a ausência de oxigênios na rede acarreta em defeitos a curto e médio alcance, e pode provocar desestabilização na sua estrutura eletrônica e alteração da E_{gap} .

Portanto, pode-se dizer que as emissões PL's das amostras apresentadas na **Figura 45** estão intimamente ligadas à ordem-desordem local da estrutura do material, que por sua vez está ligada ao tratamento térmico empregado.

Resumidamente: (1) para as amostras sem tratamento térmico, é notável uma larga e intensa emissão PL com máximo em aproximadamente 625 nm. Esta banda larga está claramente associada aos defeitos presentes no material e aos consequentes estados intermediários criados no *gap* do mesmo (que, por sua vez, possui relação com a desordem a curto, médio e longo alcance – afirmações confirmadas pelas caracterizações DRX, micro-Raman e UV-Vis).

Além disso, esta emissão geralmente é associada às excitações (e posteriores relaxações) para o estado S^* (singleto excitado), ligado às emissões fluorescentes; (2) em detrimento do tratamento térmico, esta emissão diminui até quase desaparecer nas amostras tratadas em 800 °C, temperatura onde se inicia o ordenamento das amostras e; (3) ainda a partir de 800 °C, uma nova banda de emissão PL com máximo em aproximadamente 700 nm (e 775 nm especificamente para a amostra CZ 10 min 1200C) aparece.

Oliveira *et al.* (OLIVERIA, 2017) associa esta emissão em particular às já mencionadas distorções locais dos *clusters* octaédrais $[ZrO_6]$ (confirmadas pela ativação de novos modos vibracionais apontada na espectroscopia micro-Raman), que permitem com que os elétrons do material sejam excitados para um novo estado energético (não permitido nas amostras mais desorganizadas e sem as específicas distorções locais), o estado T^* (triplete excitado), ligado às emissões fosforescentes.

Apesar das amostras sintetizadas a 10 e 40 min possuírem emissões semelhantes em relação ao tratamento térmico, existem pequenas variações na forma das curvas apresentadas na **Figura 45**, principalmente em relação à posição (comprimento de onda) do máximo de emissão das bandas largas. Estas divergências podem estar associadas à morfologia das partículas de cada amostra, que podem ser parcialmente visualizadas na **Figura 47** (fotomicrografias complementares estão presentes no **Apêndice V, Figura AV.1**).

As fotomicrografias dos dois conjuntos de amostras nos permitem observar um fenômeno interessante. Quando não há tratamento térmico, são perceptíveis partículas com aparência de mono e mesocristais de até 5 μm (com alto facetamento) que, com o início do tratamento térmico, começam a se “desmontar”, formando estruturas constituídas de aglomerados de partículas nanométricas ovaladas e/ou sem forma particular, as quais possuem grande quantidade de poros, como deixa claro a **Figura 47 (e)**. A questão de comparação, na **Figura 36**, foram apresentadas imagens análogas às presentes na **Figura 47 (a) e (f)** (sem tratamento térmico) e **Figura 47 (e) e (j)** (tratadas a 1200 °C), porém para a amostra sintetizada a 180 min.

Moreira *et al.* (MOREIRA, 2011), a partir de estudos experimentais sobre a evolução morfológica de materiais sintetizados por métodos hidrotermais, aponta que os processos de crescimento de nanocristais são controlados principalmente por dois mecanismos: *Ostwald Ripening* (OR, do inglês, aperfeiçoamento/aprimoramento de Ostwald) e *Oriented Attachment* (OA, do inglês, ligação orientada). O crescimento controlado por OR parte da ideia de que cristais menores, de maior solubilidade, se unem para formação de cristais maiores e de mesma morfologia (ZENG, 2007). Já o crescimento controlado por OA, envolve a auto-organização espontânea de partículas adjacentes as quais compartilham uma organização cristalográfica comum juntamente com uma interface planar (SOUZA, 2011).

Estes dois mecanismos ajudam a explicar o processo de cristalização reversa, amplamente utilizado para descrever o crescimento de cristais de materiais sintetizados pelo método HAM (MOREIRA, 2010; MOREIRA, 2011; SOUZA, 2011). Este processo se resume na agregação de nanopartículas seguida de cristalização de superfície (facetamento) e consequente extensão desta superfície para o núcleo de um agregado desordenado e, dependendo das condições posteriores, repetição do processo, atingindo uma situação de crescimento cíclico (ZHOU, 2010; SOUZA, 2012).

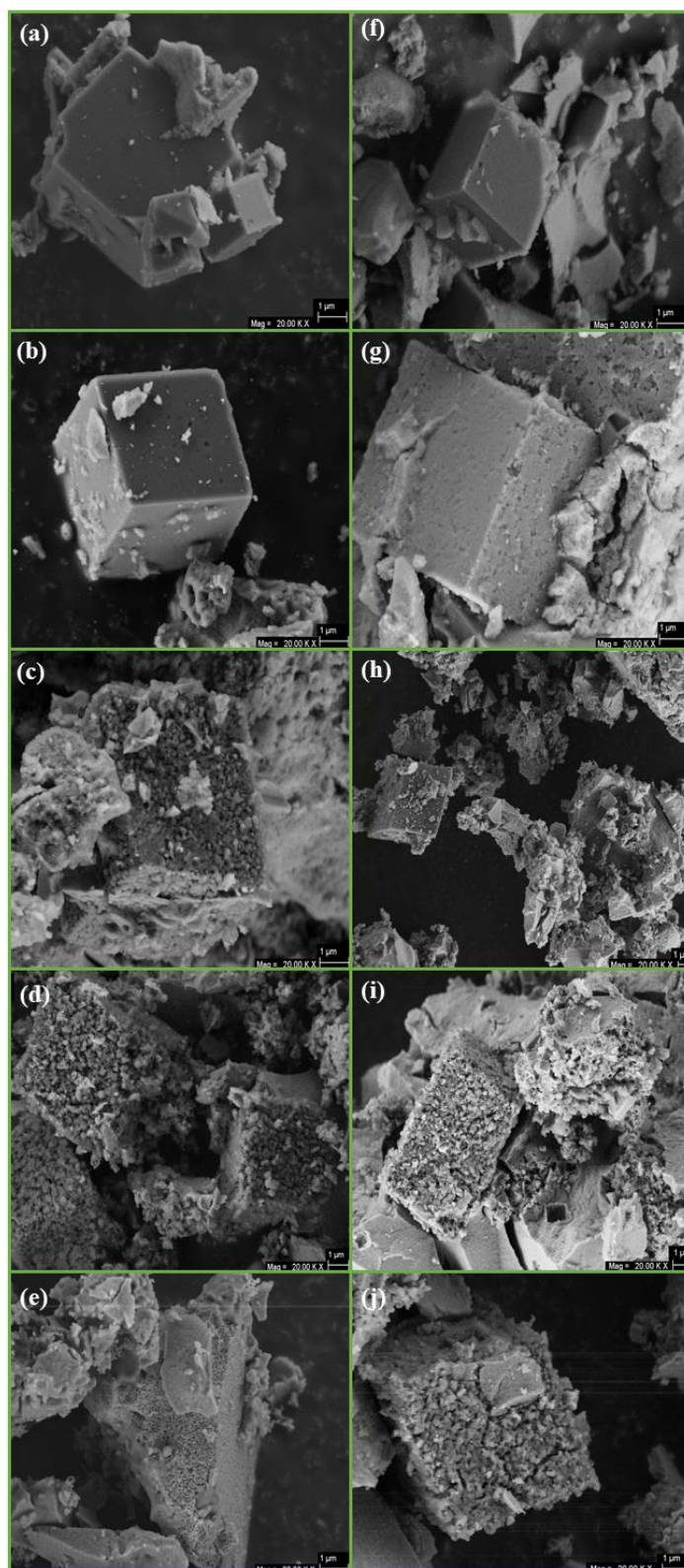


Figura 47 – MEV das amostras **(a)** CZ 10min, **(b)** CZ 10min 600C, **(c)** CZ 10min 800C, **(d)** CZ 10min 1000C, **(e)** CZ 10min 1200C, **(f)** CZ 40min, **(g)** CZ 40min 600C, **(h)** CZ 40min 800C, **(i)** CZ 40min 1000C e **(j)** CZ 40min 1200C.

O efeito do tratamento térmico nos materiais aqui sintetizados, por mais contraditório que pareça, sugere um processo inverso ao da cristalização reversa. Aqui, os cristais facetados se dissolvem para formar um agregado de nanopartículas. Pode-se supor que, inicialmente, os aparentes mono e mesocristais nas amostras sem tratamento eram, na realidade, partículas facetadas no exterior e desorganizadas no interior (ZHOU, 2010), contudo, apenas uma microscopia eletrônica de transmissão poderia confirmar esta suposição.

Souza *et al.* (SOUZA, 2016), na síntese HAM de nanopartículas de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, reporta que a larga e intensa emissão PL deste material está associada, além dos defeitos rasos e profundos (os quais produzem estados intermediários em regiões diferentes no interior do *gap* e, conseqüentemente, promovem a produção de éxcitons para a recombinação radiativa em diferentes energias), também à transferência de cargas entre *clusters* $[\text{ZrO}_6]$ vizinhos na interface entre as superfícies das nanopartículas. Analogamente, para as amostras aqui sintetizadas, além da quantidade e dos tipos de defeitos, e da criação de novos estados energéticos permitidos, a variação da morfologia também afeta os espectros de PL.

Resumindo: a quantidade e os tipos de defeitos (rasos ou profundos), juntamente com a transferência de cargas na interface das partículas, modificam a intensidade e a forma dos espectros PL's (maior intensidade das amostras sem tratamento e leve variação na forma do espectro de amostras sintetizadas com tempos diferentes); e a maior organização das amostras tratadas termicamente e a criação do estado T^* permitido, diminuem a intensidade e deslocam a banda larga de emissão PL para menores energias.

4.4 Influência dos Tempos de Síntese

O último parâmetro a ser analisado na obtenção do CZO pelo método HAM é o tempo de síntese. Como de praxe, inicia-se a análise dos termogramas e difratogramas (**Figuras 48 e 49**). Neste caso, das amostras sintetizadas a 1, 10, 40 e 180 min sem e com tratamento térmico (foi selecionado, para a coleta dos difratogramas, apenas o tratamento cujas fases estão completamente cristalizadas, no caso, 1200 °C).

A **Figura 48** apresenta os termogramas das amostras sintetizadas em diferentes tempos e não tratadas. A única reação detectada é a endotérmica referente à degradação da fase CCO, em 700,7 °C para a amostra CZ 1min, e em até 707,6 °C para a amostra CZ 180min (como apresentado na **Figura 31**), com uma média de perda de massa para este processo de 7,57% (**Tabela 12**). Vale ressaltar que a razão de aquecimento aqui utilizada foi de 10 °C/min (a amostra CZ 40min, por exemplo, apresentou decomposição da fase CCO em ~ 704 °C e não em 677 °C, reportado quando utilizada uma razão de 2,5 °C/min).

Jahn *et al.* (JAHN, 2018), na síntese de CZO por reação do estado sólido utilizando dióxido de zircônio e hidróxido de cálcio como precursores, reportou a degradação do CCO de três amostras distintas (nas quais houve variação de estequiometria) em 672, 693 e 718,5 °C. Esta última foi a única das amostras a apresentar as fases CSZO e ZO, além da CZO, sendo que as outras duas apenas apresentaram a fase CZO, indicando que a presença das fases secundárias aumenta a temperatura de degradação. Em contrapartida, podemos também observar que esta temperatura, nas amostras aqui sintetizadas, aumentam conforme aumentamos o tempo de síntese. Isto pode estar associado aos contornos de grão: quanto menor o tempo de síntese, maior a quantidade de contornos de grão, que é a região mais energética onde existe quebra de simetria da rede, resultando em uma menor temperatura de degradação do CCO.

Consequentemente, a liberação da energia dos contornos de grão diminui esta temperatura (DURÁN-MARTÍN, 2019).

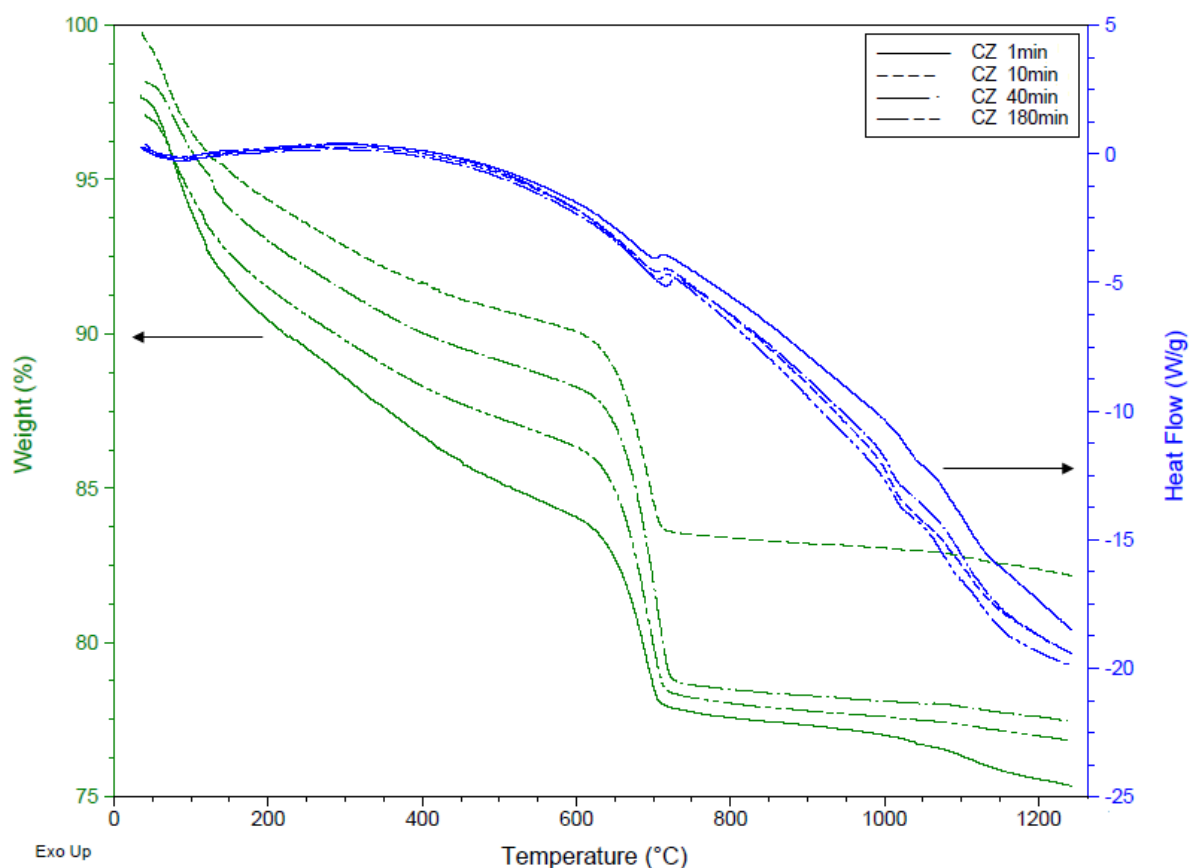


Figura 48 – DSC/TG das amostras CZ 1min, CZ 10min, CZ 40min e CZ 180min. Eixo Y1 = Perda de massa (*Weight (%)*), eixo Y2 = Fluxo de calor (*Heat Flow (W/g)*) e eixo X = Temperatura (*Temperature (°C)*). Os picos exotérmicos são voltados para cima.

Mesmo que as amostras estejam iniciando a cristalização de suas fases nesta faixa de temperatura (o que ocorre, na realidade, em torno de 800 °C), as porcentagens das fases (**Tabela 14**), a morfologia (**Figura 53 e 54**) e os diagramas de Nyquist (**Figura 55**), das amostras pós-tratamento térmico, sugerem uma maior quantidade de contornos de grãos para aquelas sintetizadas a menores tempos.

Tabela 12 – Temperatura de degradação da fase CCO e consequente perda de massa para as amostras CZ 1min, CZ 10min, CZ 40min e CZ 180min.

Amostras	Temperatura de Degradação (°C)	Perda de Massa (%)
CZ 1min	700,7	6,17
CZ 10min	703,4	6,65
CZ 40min	704,2	9,59
CZ 180min	707,6	7,88

Para as amostras sem tratamento térmico (**Figura 49 (a)**), não é possível observar grandes variações nos difratogramas, já que a única fase identificável é aquela referente ao carbonato, como já mencionado. Para as amostras tratadas (**Figura 49 (b)**), as fases CZO e CSZO estão presentes e bem cristalizadas para todos os tempos de síntese. As únicas diferenças entre os difratogramas das amostras sintetizadas à 10, 40 e 180 min são a diminuição da intensidade do pico mais intenso da fase CSZO e um pequeno aumento e maior definição dos picos da fase CZO.

Apenas a amostra CZ 1min 1200C possui uma terceira fase, m-ZO, além do tripleto da fase CZO não estar bem definido. Isto indica que, durante o processo HAM, as três fases são formadas simultâneamente e conforme aumentamos o tempo de síntese, as fases ZO e CSZO sofrem reações que culminam na fase CZO (o mesmo foi observado em relação à conversão CSZO-CZO, através da variação dos precursores e do tratamento térmico), sendo que até 10 min a fase ZO já desaparece completamente e a fase CSZO, apesar de diminuir, perdura até maiores tempos (180 min).

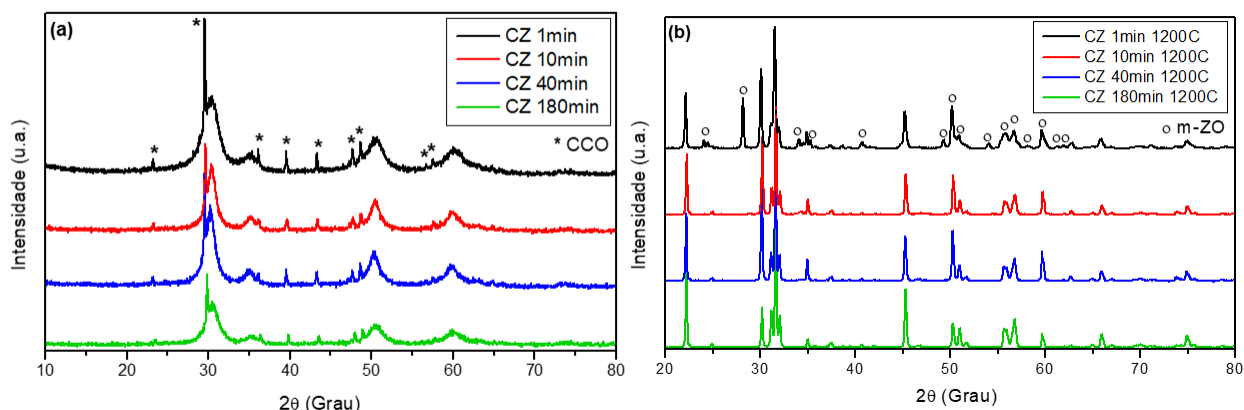


Figura 49 – DRX das amostras **(a)** CZ 1min, CZ 10min, CZ 40min e CZ 180min, e **(b)** CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C e CZ 180min 1200C. As fases CCO e m-ZO estão indicadas.

O espalhamento micro-Raman destas mesmas amostras dão suporte para estas observações, já que as bandas da amostra sintetizada a 1 min (1200 °C) estão menos definidas e mais largas, indicando a sobreposição dos modos vibracionais e confirmando a existência da fase ZO (**Figura 50 (b)**). Por meio da **Figura 50 (a)** também é possível observar que, antes de sinterizadas, as amostras não apresentam os modos vibracionais bem definidos e as amostras CZ 10 min e CZ 40 min apresentam uma elevação do *background*, o que indica a existência de processos fluorescentes e justifica a escolha destas duas amostras para os resultados apresentados em 4.3.2..

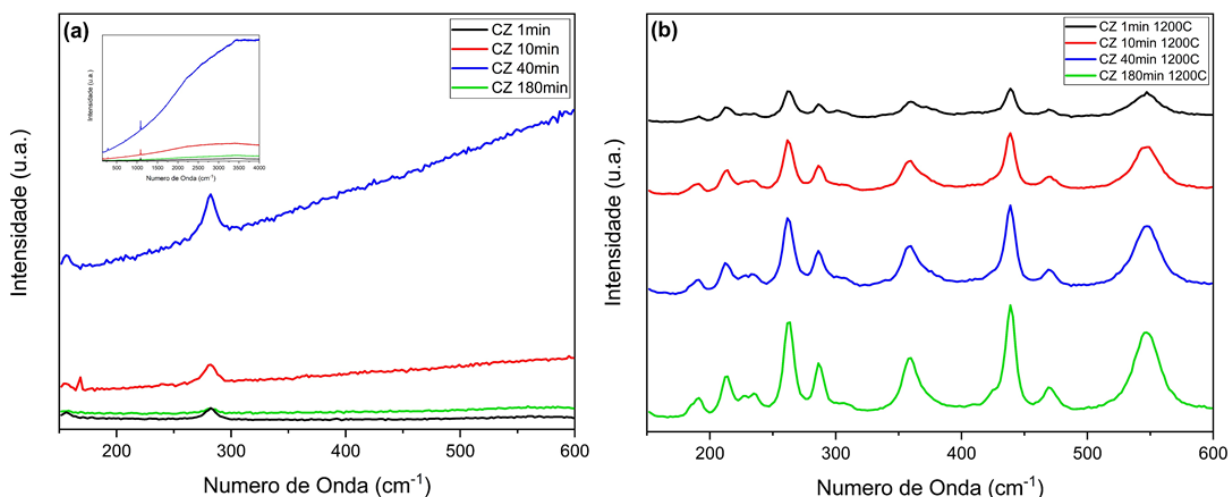


Figura 50 – Espalhamento micro-Raman das amostras **(a)** CZ 1min, CZ 10min, CZ 40min e CZ 180min. *Inset*: Varredura de 150 até 4000 cm^{-1} e **(b)** CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C e CZ 180min 1200C.

Os choques aleatórios entre as moléculas dos precursores, a distribuição granulométrica dos cloretos utilizados, algum pequeno desvio da homogeneidade da solução precursora e a existência de *hot spots* no interior da célula reacional (além da difusão de CO_2 na solução hidrotermal) podem ter sido os motivos desta evolução simultânea de fases.

O maior tempo de síntese aumenta os choques aleatórios entre moléculas dos precursores, o que funciona como um análogo ao tratamento térmico, em que a difusão de átomos para uma fase/região energeticamente favorável é facilitada. Os tamanhos médios de cristalitos para estas amostras, após o tratamento térmico, são apresentados na **Tabela 13** (calculados através da equação de Scherrer (**Equação 3**)). Adicionalmente, para resultados mais precisos sobre a porcentagem das fases formadas, foi realizado o refinamento de estrutura (**Figura 51**), cujos dados são resumidos na **Tabela 14**.

Tabela 13 – Tamanho médio dos cristalitos para as amostras CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C e CZ 180min 1200C.

Amostras	Tamanho Médio dos Cristalitos (nm)		
	o-CZO	c-CSZO	m-ZO
CZ 1min 1200C	76,6	82,1	81,8
CZ 10min 1200C	78,6	77,1	--
CZ 40min 1200C	70,9	90,7	--
CZ 180min 1200C	70,5	88,6	--

Verifica-se que, após o tratamento térmico, os cristalitos para as fases ZO (presente apenas na amostra CZ 1min 1200C) e CSZO são quase do mesmo tamanho e os cristalitos da fase CSZO comparados à fase CZO são, em média, ligeiramente maiores (média 84,6 contra 74,1 nm), mesmo possuindo menor volume de célula unitária (**Tabela 14**). Porém, não há uma variação linear desses tamanhos em relação ao tempo de síntese.

Esta média de tamanho para a fase CZO concorda com o valor obtido em trabalhos anteriores, de 75 nm para uma amostra de CaZrO_3 sintetizada pelo método HAM por 160 min e tratada à 1200 °C (MACEDO, 2018), sendo maior que os tamanhos deste material sintetizado por métodos de combustão (10,3, 23,9 e 33 nm) (PRASANTH, 2008; IANOS, 2010; IBIAPINO, 2013), mais próxima do sintetizado por reação de estado sólido (em torno de 50 nm) (MAURYA, 2018) e menor quando empregado o método da fusão de sais assistida por micro-ondas (100-300 nm) (HUANG, 2016), por exemplo.

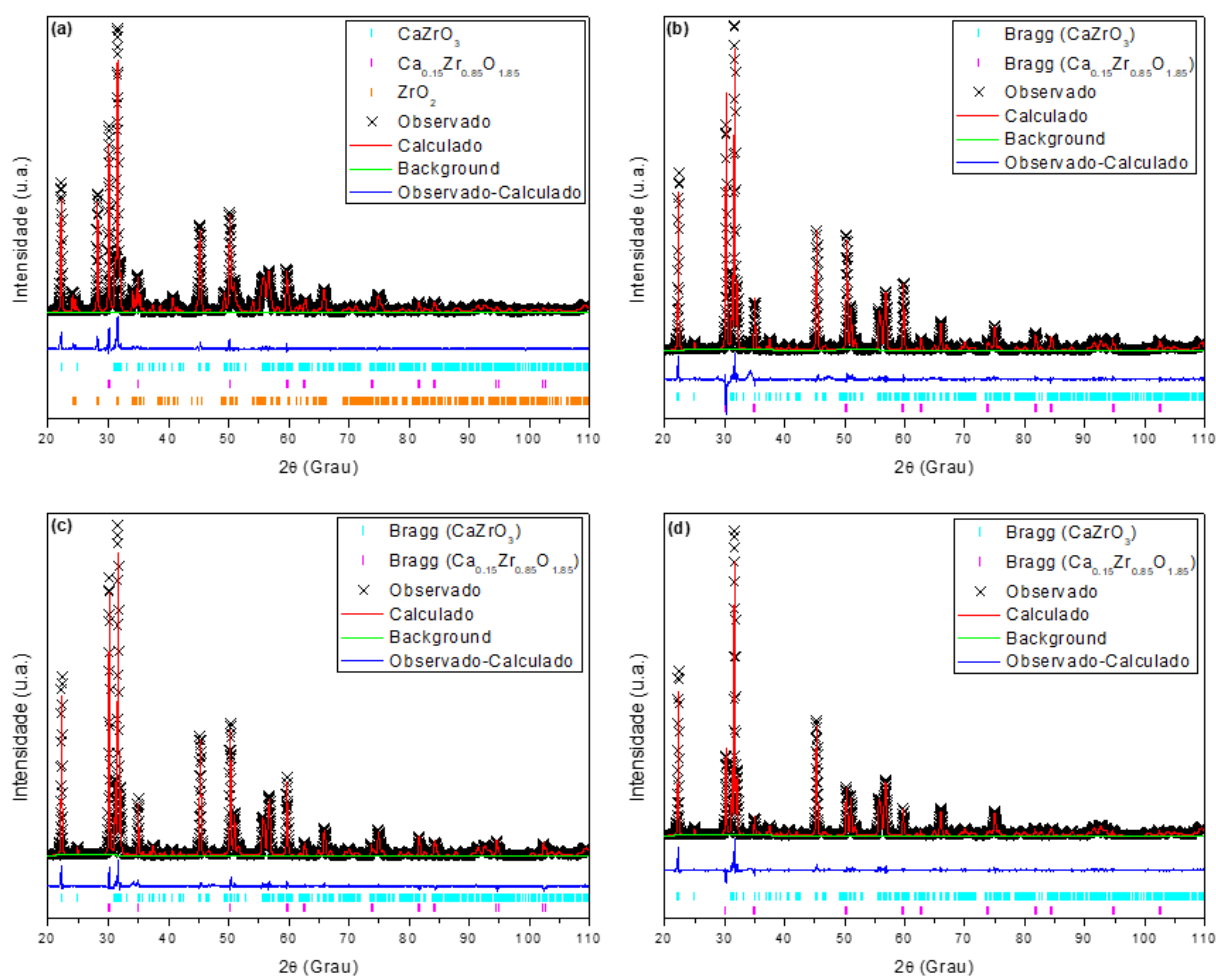


Figura 51 – Refinamento Rietveld das amostras **(a)** CZ 1min 1200C, **(b)** CZ 10min 1200C, **(c)** CZ 40min 1200C e **(d)** CZ 180min 1200C.

Tabela 14 – Dados retirados do refinamento Rietveld (porcentagem das fases, volume da célula unitária e parâmetros de convergência) para as amostras CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C e CZ 180min 1200C.

Amostras	Porcentagem das Fases (%)			Volume da Célula (Å ³)			Parâmetros de Convergência		
	o-CZO	c-CSZO	m-ZO	o-CZO	c-CSZO	m-ZO	RWP (%)	REXP (%)	χ^2
CZ 1min 1200C	51,44	23,39	25,17	257,8	135,7	140,7	7,54	4,66	2,62
CZ 10min 1200C	64,97	35,03	--	258,0	135,6	--	9,07	6,01	2,28
CZ 40min 1200C	68,77	31,23	--	258,0	135,7	--	7,93	4,69	2,86
CZ 180min 1200C	82,17	17,83	--	258,1	135,8	--	7,96	4,41	3,26

A fração da fase CZO vai de 51,44% na amostra CZ 1min 1200C para 82,17% na amostra CZ 180min 1200C, um aumento de 30,73% (quanto maior o tempo de síntese, maior a porcentagem da fase CZO). Por meio dos resultados obtidos por XPS e dos difratogramas refinados foi possível observar que não apenas o tratamento térmico promoveu a conversão da fase CSZO (e ZO) em CZO mas como o tempo de síntese também possui uma grande influência neste processo. Em contrapartida, não existem grandes variações quanto ao volume da célula unitária de acordo com este tempo de síntese (há uma ligeira expansão com o aumento do tempo, que pode estar associada à diminuição dos defeitos – que ainda estão presentes, como indicado pelas caudas de absorção na caracterização UV-Vis destas mesmas amostras (**Figura 52**)).

Também é importante mencionar que, independentemente do tempo de síntese, as estequiometrias da fase CSZO se mantiveram em torno do mesmo valor apresentado pela ficha cristalográfica de referência: $\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$, e este valor possui pequena margem de erro, já que foram obtidos bons parâmetros de convergência dos refinamentos aqui realizados (MANIK, 2005).

As caracterizações por absorção de radiação UV-Vis destas amostras (**Figura 52/Tabela 15**) apresentam resultados semelhantes àqueles das amostras tratadas em temperaturas diferentes: são observadas duas regiões de absorção, para as quais, foram estimadas duas faixas de E_{gap} diferentes, que vão de 2,83-3,30 e 4,53-4,64 eV, referentes às fases CSZO e CZO, respectivamente (apenas a amostra CZ 1min 1200C possui, claramente, três regiões de absorção, sendo o *gap* em 2,43 eV referente à fase m-ZO). Novamente, alguns dos valores de E_{gap} para a fase CZO não foram apresentados pelo intervalo da medida adotado (até 5 eV).

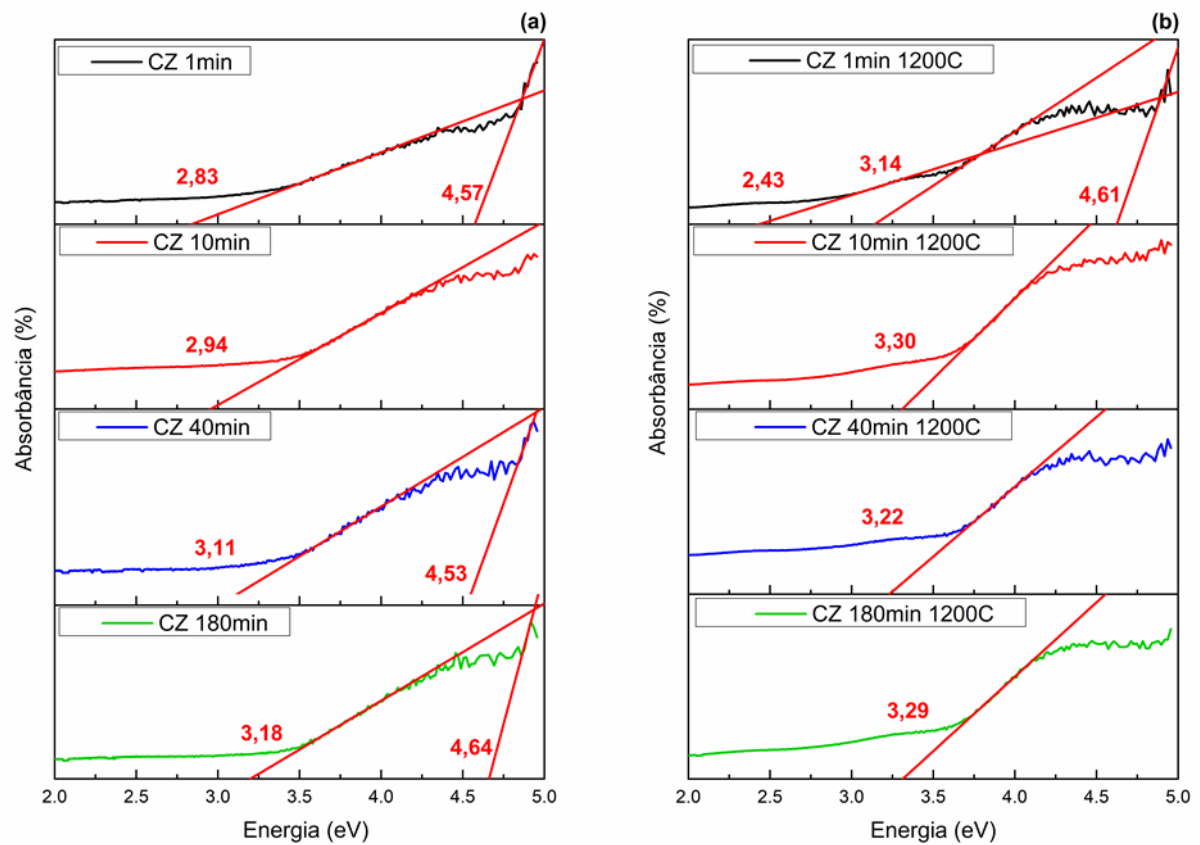


Figura 52 – UV-Vis das amostras **(a)** CZ 1min, CZ 10min, CZ 40min e CZ 180min, e **(b)** CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C e CZ 180min 1200C. Os gap 's indiretos estimados pelo método de Wood e Tauc estão indicados.

Tabela 15 – Gap indireto das amostras CZ 1min, CZ 10min, CZ 40min, CZ 180min, CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C e CZ 180min 1200C.

Amostras	Gap Indireto (eV)		
	o-CZO	c-CSZO	m-ZO
CZ 1min	4,57	2,83	2,83
CZ 1min 1200C	4,61	3,14	2,43
CZ 10min	--	2,94	--
CZ 10min 1200C	--	3,30	--
CZ 40min	4,53	3,11	--
CZ 40min 1200C	--	3,22	--
CZ 180min	4,64	3,18	--
CZ 180min 1200C	--	3,29	--

É interessante apontar que valor de *gap* obtido para a fase m-ZO é bem inferior àqueles disponíveis na literatura que estimam, através de dados teóricos, um *gap* de 3,60 eV e, através de dados experimentais, um *gap* de 5,80 eV para esta fase específica (LI, 2017)). Também, assim como para as amostras tratadas em temperaturas diferentes, não houve variação sistêmica dos *gap*'s em relação ao tempo de síntese, muito provavelmente, em consequência dos defeitos e morfologias particulares de cada amostra (fotomicrografias em evidência nas **Figuras 53 e 54**).

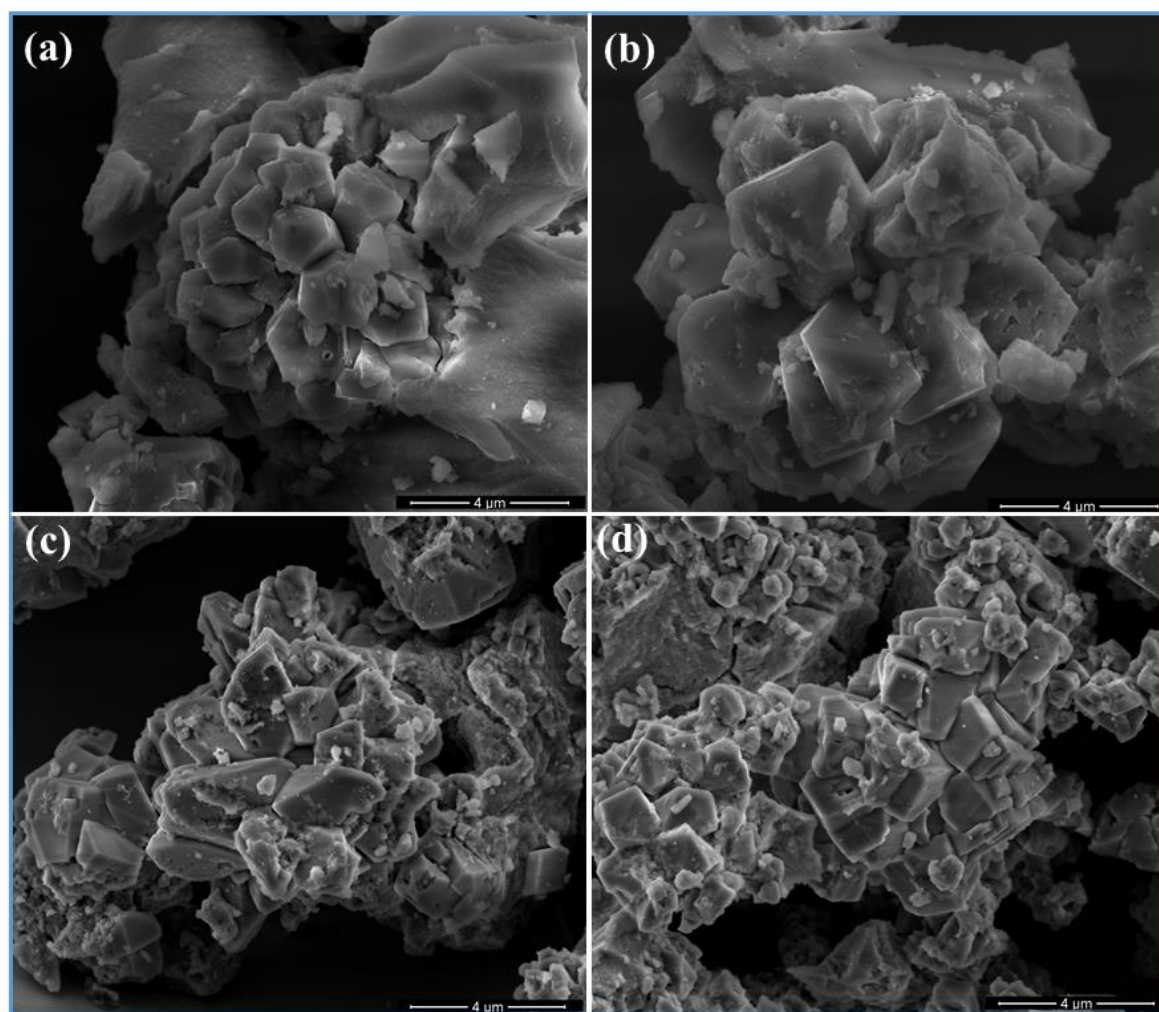


Figura 53 – MEV das amostras **(a)** CZ 1min, **(b)** CZ 10min, **(c)** CZ 40min e **(d)** CZ 180min.

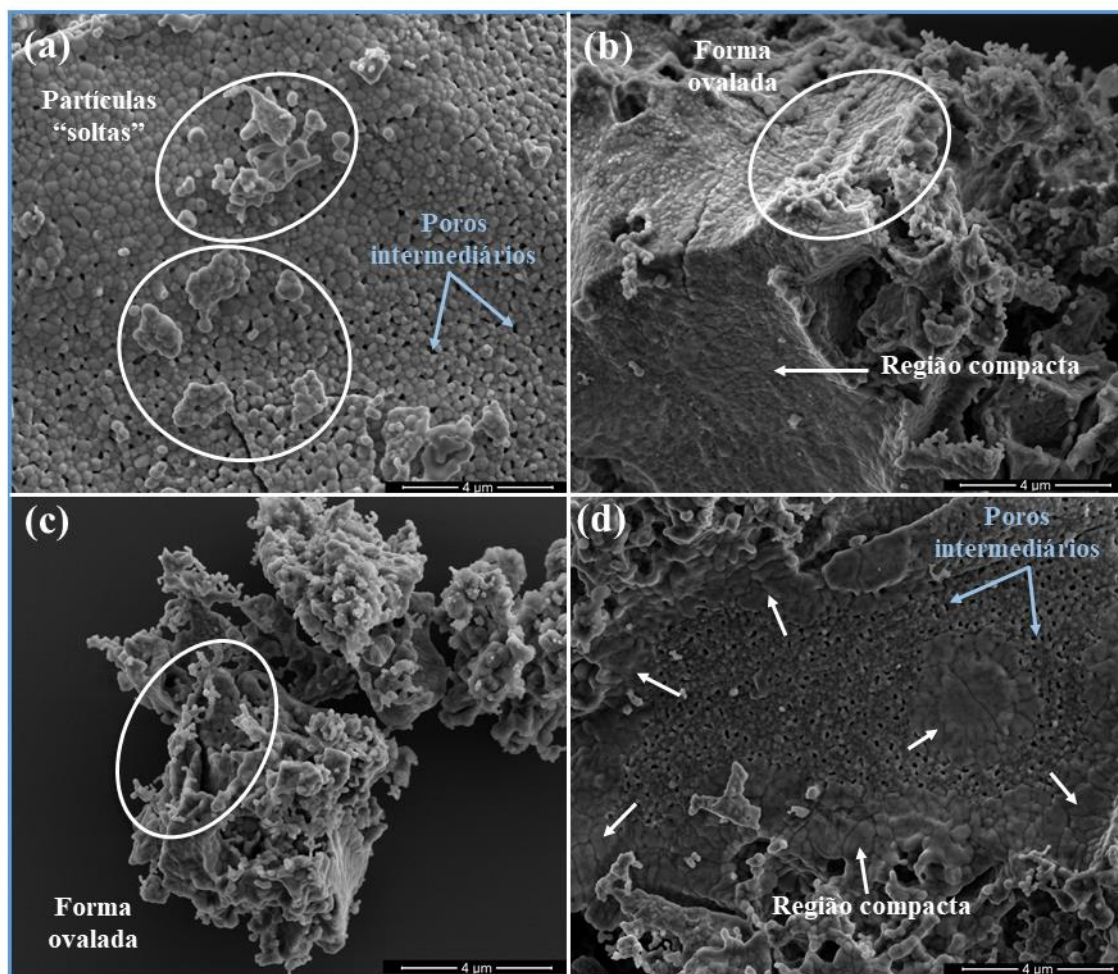


Figura 54 – MEV das amostras **(a)** CZ 1min 1200C, **(b)** CZ 10min 1200C, **(c)** CZ 40min 1200C e **(d)** CZ 180min 1200C.

Apenas observando a influência do tempo de síntese nas morfologias podemos concluir que: para as amostras sem tratamento térmico (**Figura 53**), houve pequena variação com o aumento do tempo de síntese. Todas as amostras apresentam partículas facetadas e com aparência de mesocristais aglomerados envoltos por uma região mais compacta.

Nota-se que, as amostras com menores tempos (especialmente para a CZ 1min), são mais lisas. Como esta região em particular diminui com o aumento do tempo de síntese e ainda, aparenta se “dissolver” sobre os mesocristais, a ideia de que esta região seja referente à fase

CSZO – que, de fato diminui com o tempo de síntese – é atraente, contudo, novas caracterizações, como a espectroscopia EDX, seriam necessárias para confirmar esta afirmação, e; para as amostras tratadas a 1200 °C (**Figura 54**), todas possuem, em algum grau, características morfológicas semelhantes, como partículas ovaladas em torno de 100 nm, regiões de maior compactação destas partículas (aglomerados) e poros de tamanhos intermediários (mesoporos).

Adicionalmente, algumas diferenças podem ser observadas, como uma maior quantidade de “partículas soltas” e mesoporos para a amostra CZ 1min 1200C e as regiões com maior compactação de partículas para a amostra CZ 180min 1200C. Porém, de modo geral, estes elementos aparecem em todas estas amostras, o que está de acordo com os trabalhos consultados, mesmo quando são empregados métodos distintos de síntese (EVANGELINE, 2016; JAHN, 2018; MAURYA, 2018).

Finalmente, a **Figura 55** ilustra os diagramas de Nyquist obtidos representativamente para as pastilhas tratadas e não tratadas termicamente, bem como em função do tempo de síntese. A **Tabela 16** resume alguns dados obtidos desta análise (por meio da **Equação 1**). As amostras apresentaram um comportamento altamente resistivo decorrente, dentre outros fatores, de sua natureza dielétrica e da grande presença de mesoporos. Pode ser observado por meio do **Figura 55 (a)** que o tratamento térmico sofrido pela amostra pós-síntese promoveu uma redução da inclinação das curvas de Nyquist em direção a Z' , expressando uma tendência da formação de um semicírculo completo.

Tal comportamento se relaciona ao maior ordenamento à longo alcance da rede cristalina, como também, à formação de partículas menores e maior compactação pós-tratamento térmico, que permitiram uma diminuição da resistividade das amostras prensadas. Comportamento semelhante foi observado para as amostras em função do aumento do tempo de síntese (**Figura 55 (b)**). Resumidamente, as amostras com menores tempos de síntese e sem

tratamento térmico são mais resistivas, os maiores raios dos semicírculos estão ligados à maiores valores de resistência elétrica, consequência da maior densidade de contornos de grãos presentes nestas amostras (maiores porcentagens de fases secundárias e desordem a médio e longo alcance, em concordância com os dados obtidos por DRX e micro-Raman).

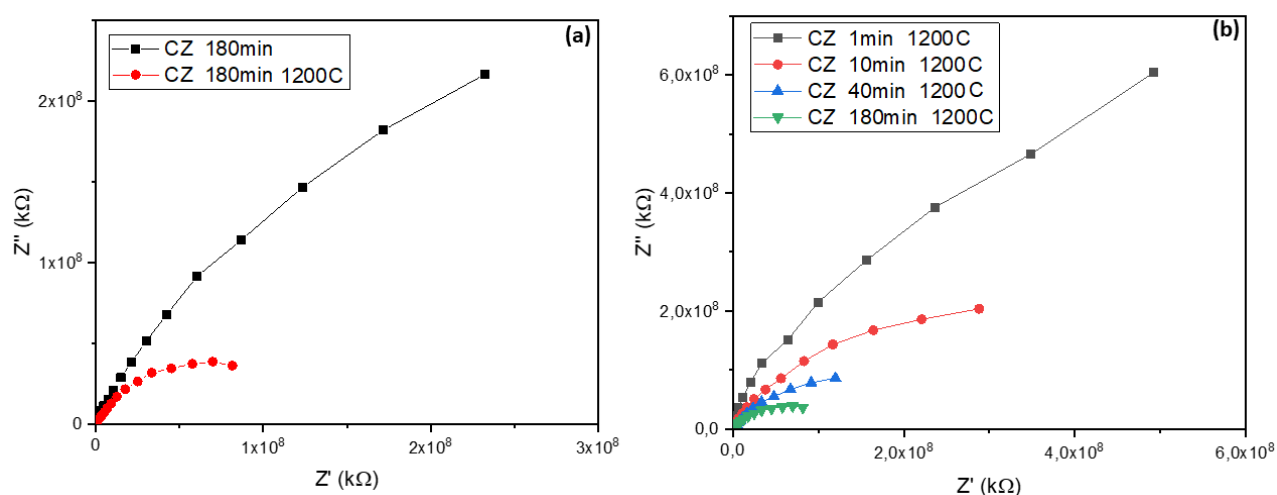


Figura 55 – Diagrama de Nyquist (Argand) das amostras (pastilhas) **(a)** CZ 180min e CZ 180min 1200C, e **(b)** CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C e CZ 180min 1200C.

Tabela 16 – Capacitância e resistência à 1 kHz para as amostras (pastilhas) CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C, CZ 180min 1200C e CZ 180min.

Amostras	Capacitância (pF)	Resistência ($M\Omega$)
CZ 1min 1200C	5,96	4925
CZ 10min 1200C	4,75	3292
CZ 40min 1200C	5,23	1686
CZ 180min 1200C	4,58	1113
CZ 180min	4,97	3303

4.5 Caracterização Sensorial

Para uma análise indireta da capacidade de adsorção de água, amostras de CZ 1min 1200C foram submetidas à caracterização DSC/TG. Foram selecionadas duas amostras, uma que foi mantida em estufa (110 °C) até a caracterização e outra que permaneceu exposta à atmosfera ambiente até a caracterização. A **Figura 56** apresenta os termogramas destas duas amostras em uma varredura específica (da temperatura ambiente até 450 °C). Observa-se, claramente, um pico endotérmico em torno de 100 °C apenas para a amostra CZ 1min 1200C sem tempo de permanência em estufa (**Figura 56 (a)**), referente à dessorção e subsequente evaporação d'água, o que sugere adsorção de umidade para esta amostra. Este resultado, apesar de superficial, torna válida a investigação da adsorção de água para as amostras de CZ sintetizadas pelo método HAM.

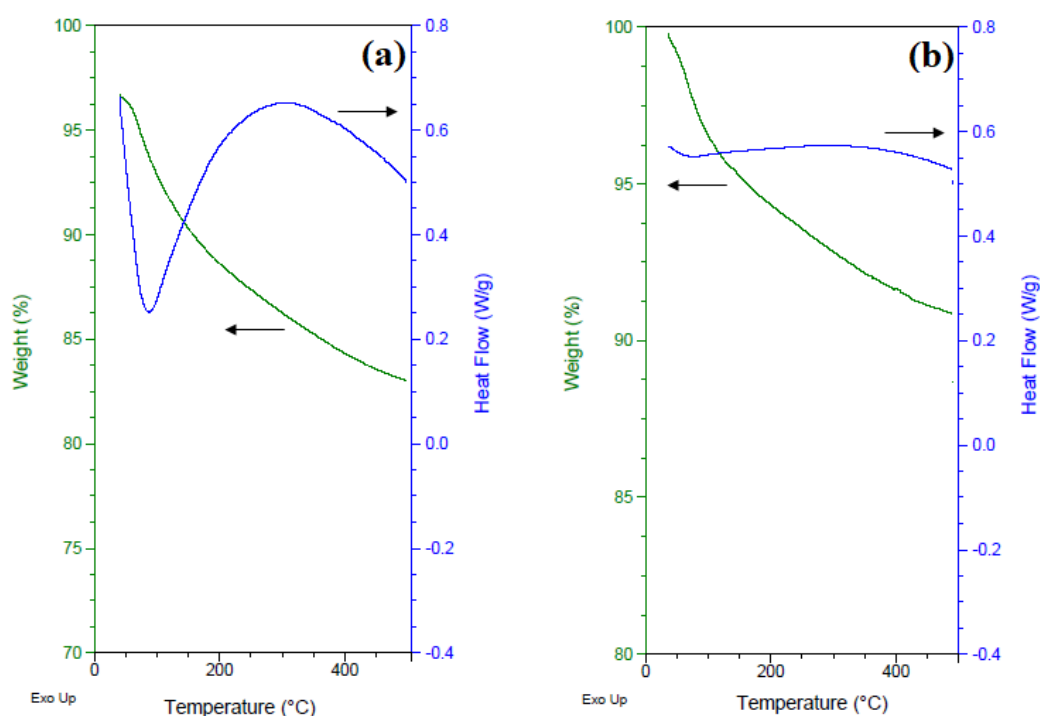


Figura 56 – DSC/TG da amostra CZ 1min 1200C **(a)** sem permanência na estufa antes da caracterização e **(b)** com permanência. Eixo Y1 = Perda de massa (*Weight (%)*), eixo Y2 =

Fluxo de calor (*Heat Flow (W/g)*) e eixo X = Temperatura (*Temperature (°C)*)). Os picos exotérmicos são voltados para cima.

Outra caracterização que nos permite avaliar a possibilidade de utilização do CZ para aplicações relacionadas à adsorção (particularmente a adsorção de umidade), é a ligada aos testes de adsorção multimolecular (caracterização BET), cujos principais resultados para as amostras com e sem tratamento térmico são apresentados na **Figura 57**.

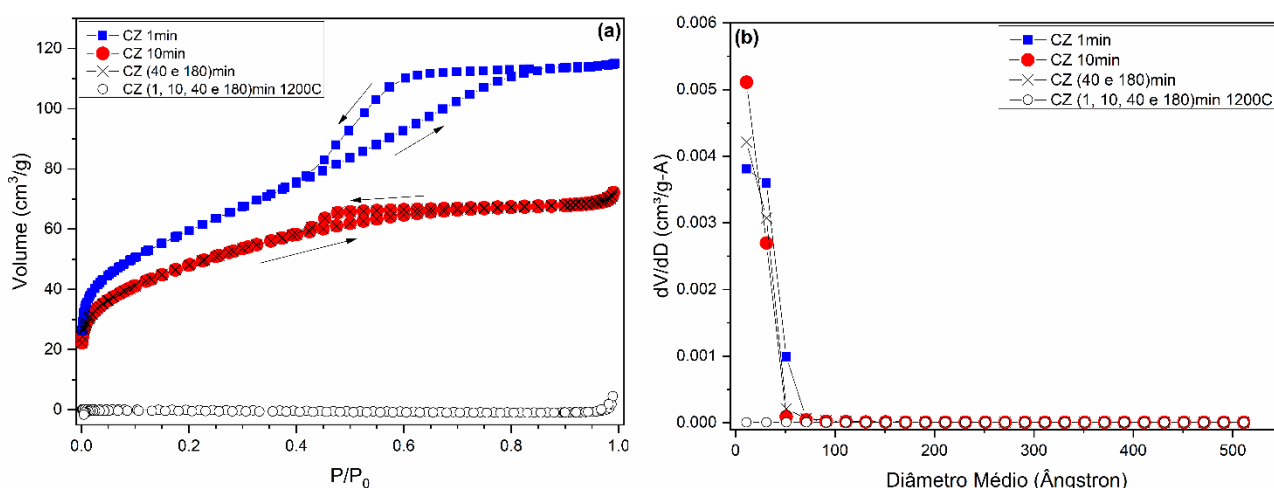


Figura 57 – (a) Isotherma de adsorção de N₂ a -196,15 °C (77 K) das amostras CZ com e sem tratamento térmico. **(b)** Distribuição dos poros por diâmetro das amostras CZ com e sem tratamento térmico.

As isothermas de adsorção para as amostras sem tratamento térmico (**Figura 57 (a)**) se enquadram no perfil de isoterma do Tipo II, na realidade, está entre os perfis do Tipo II e III, já que seu ponto de inflexão em baixos valores de P/P₀ é ligeiramente aparente (nas isothermas do tipo III não há ponto de inflexão algum) (**Apêndice III**). Este perfil obtido se enquadra na classe dos materiais não porosos ou meso/macroporosos. O primeiro ponto de inflexão da isoterma

corresponde à formação da primeira camada do adsorbato sobre toda a superfície do adsorvente e, o baixo aumento de volume neste ponto, é indicativo de materiais que envolvam baixas interações energéticas como adsorção de vapor d'água e processos de fisissorção (GREGG, 1982), confirmando o resultado indireto da **Figura 56**.

O aparecimento da histerese, neste tipo de isoterma, é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido. O intervalo de pressão relativa em que este processo ocorre (e a forma com que isso ocorre), depende, principalmente, da geometria dos poros. Neste caso em particular, o perfil de histerese é baixo e ocorre em pressões parciais baixas-intermediárias, se aproximando do perfil do tipo H3, característica de materiais com poros em formatos de cunhas, cones e/ou placas paralelas. O fato destes poros com formatos específicos não serem bem visualizados nas imagens de MEV (somado à forma e intensidade da histerese (baixa abertura)), sugere que existem poros micrométricos associados aos poros meso/macrométricos, o que é confirmado pela **Figura 57 (b)**, que aponta amostras ricas em poros com diâmetros abaixo de 5 nm. É importante mencionar que, após o tratamento térmico, todas as isotermas são iguais, e todas as áreas superficiais destas amostras são muito baixas, no limite inferior de detecção do equipamento utilizado (**Tabela 17**).

Tabela 17 – Área superficial, volume médio dos poros, volume médio dos microporos e diâmetro médio dos poros obtidos por meio da caracterização BET para as amostras de CZ com e sem tratamento térmico.

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	V_{poro} (cm ³ /g)	$V_{microporo}$ (cm ³ /g)	Diâmetro Médio (Å)
CZ 1min	214,4	0,1770	0,0037	33
CZ 10min	173,0	0,1071	0,0038	25
CZ 40min	172,0	0,1055	0,0030	23
CZ 180min	171,9	0,1172	0,0024	27
CZ 1min 1200C	< 1	--	--	--
CZ 10min 1200C	< 1	--	--	--
CZ 40min 1200C	< 1	--	--	--
CZ 180min 1200C	< 1	--	--	--

A coleta dos perfis de isoterma, juntamente com sua comparação com amostras do banco de dados e a distribuição do tamanho de poros, se mostram como importantes ferramentas na determinação da microestrutura do material. Apesar do perfil de isoterma indicar uma amostra com estrutura de meso/macroporos, a comparação com os bancos de dados e a distribuição dos poros permite concluir que existem microporos associados à esta estrutura, como mencionado acima. Por fim, os valores de 171,9 até 212,4 m²/g referentes à área superficial (S_{BET}) das amostras sem tratamento térmico são extremamente altos se comparados à valores obtidos por outros trabalhos, como o de André (ANDRÉ, 2013) (9,20 m²/g para a amostra estequiométrica obtida pelo método dos precursores poliméricos), o que sugere que os microporos associados, aqui identificados (André, por exemplo, apresentam distribuições de poros com diâmetro em torno de 20 nm), estão localizados em poros maiores no interior do *bulk* do material, aumentando expressivamente a área superficial do material. Já após o tratamento térmico, as áreas superficiais diminuem até o limite inferior de detecção do equipamento (< 1 m²/g).

Para a caracterização sensorial propriamente dita, pastilhas das amostras de CZO tratadas termicamente foram expostas à UR's distintas e a resistência destas amostras foram mensuradas em função destes valores, como descrito em 3.3.1. Alguns destes resultados são apresentados na **Figura 58**.

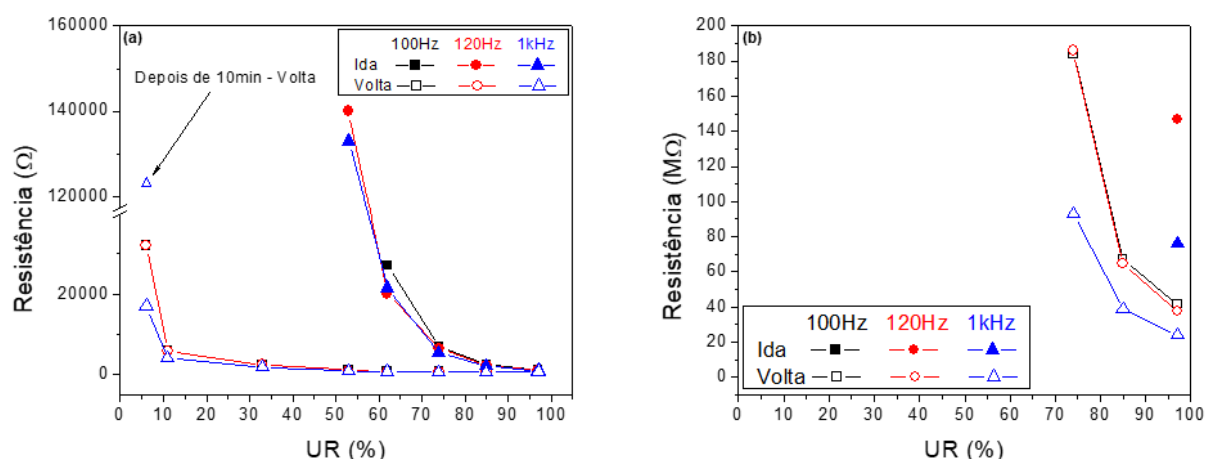


Figura 58 – Resposta elétrica versus variação da UR para as amostras (pastilhas) **(a)** CZ 1min 1200C e **(b)** CZ 10min 1200C. Foram utilizadas três frequências de trabalho distintas (100 Hz, 120 Hz e 1 kHz).

Não foi possível obter gráficos completos de resistência versus UR para a maioria das amostras (**Figura 58 (b)**), outro exemplo está presente na **Figura AVI.1**) pois os valores mensurados de resistência elétrica muitas vezes atingiram o limite de detecção do aparato (200 $M\Omega$). Isto evidencia o caráter extremamente resistivo das amostras e, provavelmente, decorre do fato de que as caracterizações sensoriais foram realizadas em pastilhas espessas. Como a resistência destas amostras aumentam ainda mais caso não haja tratamento térmico, estes testes não foram realizados para as amostras sem tratamento.

Espera-se que, em trabalhos posteriores, os testes sejam realizados em filmes espessos (e finos), o que permitirá com que sejam coletados resultados mais completos. A espessura das pastilhas juntamente a grande quantidade de poros e contornos de grãos foram responsáveis pela grande resistência apresentada pelas amostras. Contudo, algumas conclusões podem ser retiradas da amostra CZ 1min 1200C, que apresentou valores de resistência consideravelmente menores que os das outras amostras (máximo de 0,14 M Ω contra mínimo de 20 M Ω para as demais (não sendo capazes de entrar na faixa de valores de R aceitáveis para sensores cerâmicos de umidade, de 10 M Ω) (NENOV, 1996) – é importante mencionar que os resultados para a amostra CZ 40min 1200C não foram apresentados por possuírem apenas dois pontos detectáveis, também em altos valores de UR – 85 e 97%).

Os altos valores do *gap* (principalmente para a fase CZO) e de densidade de contornos de grãos não permitem que os sensores destas amostras sejam classificados como majoritariamente semicondutores ou eletrólitos sólidos. Mas o claro aumento da condutividade em detrimento do aumento da UR, apresentado principalmente pela amostra CZ 1min 1200C (**Figura 58 (a)**), permite a classificação como sendo condutores protônicos. Neste tipo de condutor, as camadas de água adsorvidas na superfície do material favorecem o mecanismo de Grotthuss e consequente liberação de prótons, como descrito em 2.2.3.

Ainda para a amostra CZ 1min 1200C, é possível observar uma alta histerese (alta abertura), indício de que as moléculas de água adsorvidas ficam retidas na microestrutura do material (sensor regenerativo), acarretando em uma maior condutividade no ramo de dessorção da caracterização sensorial. Entretanto, também no ramo de dessorção, os valores de resistência começam a subir após 10 min de medição em baixos valores de UR, o que sugere um desprendimento das camadas de moléculas de água fisissorvidas. Adicionalmente, não há variação significativa dos resultados em relação às frequências de trabalho aqui aplicadas.

Estes menores valores de resistência observados para a amostra CZ 1min 1200C estão intimamente relacionados à sua maior densidade de contornos de grãos (todos os outros tempos apresentam menores densidades) que, apesar de aumentarem a resistência do material, também permitem uma maior adsorção das moléculas de água (aumentando sua condutividade em consequência da liberação de prótons). Ao menos para UR's acima de 50%, esta amostra se apresenta como um candidato para fabricação de sensores regenerativos de baixo custo.

4.6 Caracterização Relacionada à Adsorção e Fotodegradação

Os testes iniciais para fotodegradação da rodamina B utilizando amostras de CZO tratadas e não tratadas termicamente são apresentados na **Figura 59**, especificamente para a amostra sintetizada a 1 min. É possível observar que os resultados, tanto para a amostra CZ 1min quanto para a CZ 1min 1200C são semelhantes. Existe uma queda da concentração de rodamina B após 30 min de exposição, contudo, não há linearidade deste comportamento em relação ao tempo. Inclusive, para alguns tempos de exposição, existe um aumento da concentração em comparação à tempos menores o que, claramente, não faz sentido em caracterizações que envolvam a fotodegradação de corantes.

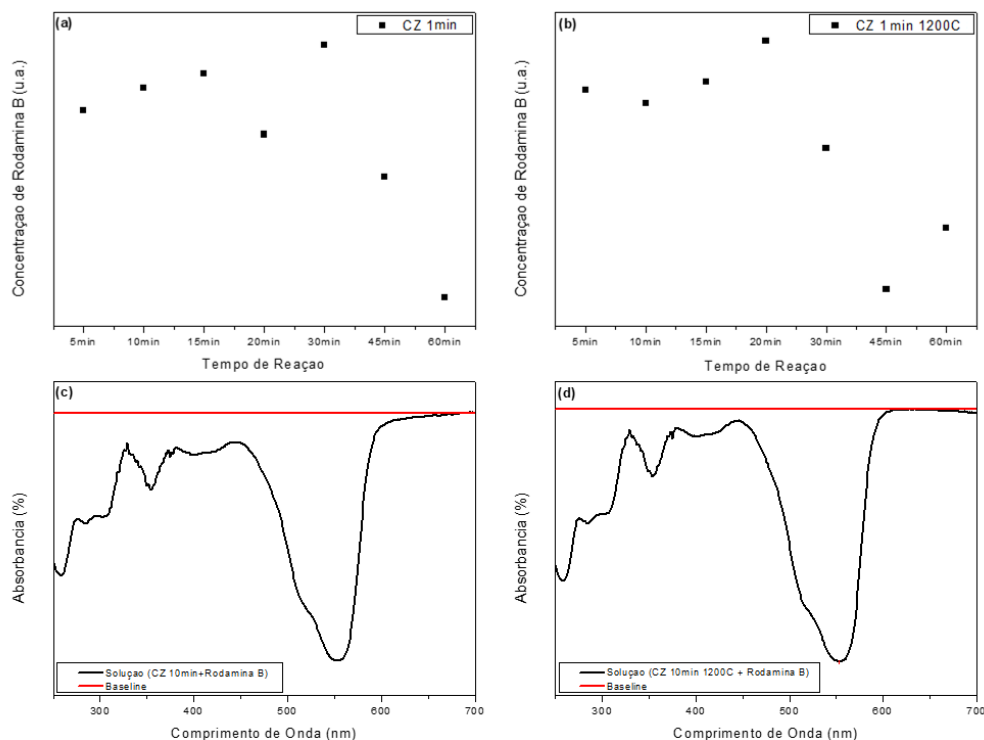


Figura 59 – Testes de fotodegradação para rodamina B. Concentração de rodamina B em alíquotas coletadas após 5, 10, 15, 20, 30, 45 e 60 min (tempo de exposição) utilizando **(a)** CZ 1min e **(b)** CZ 1min 1200C como catalisadores. Espectros de absorção no UV-Vis das soluções após 60 min de exposição utilizando **(c)** CZ 1min e **(d)** CZ 1min 1200C como catalisadores.

Analisando os perfis de absorção no UV-Vis das soluções após 60 min de exposição apresentados na **Figura 59 ((c) e (d))**, não é possível verificar queda significativa de nenhuma região de absorção em comparação ao mesmo espectro de soluções de rodamina B que não passaram por processos de fotodegradação (**Figura 60**). O mesmo vale para os tempos de exposição anteriores, apenas existem pequenas quedas ou aumentos das intensidades de todos os picos de absorção para cada espectro coletado.

Isto é um indicativo de que não houve degradação do corante durante o processo. Wang *et al.* (WANG, 2014) apresenta alguns espectros de absorção esperados quando existe a

fotodegradação da rodamina B (**Figura 61**), particularmente quando nanocompósitos porosos de $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ sintetizados via método hidrotermal são utilizados para a fotodegradação sob irradiação de luz UV.

A aparente ausência de fotodegradação da rodamina B utilizando CZO como catalisador está, provavelmente, ligada aos valores de *gap* observados e à quantidade de contornos de grãos presentes, que dificultam tanto a criação dos pares elétron-buraco por meio da radiação utilizada como a recombinação dos pares, caso sejam criados (os contornos de grãos criam barreiras de potencial que prejudicam este processo). Entretando, após o processo de fotodegradação, percebe-se que os pós de CZO, originalmente brancos, apresentam intensa coloração, indicando que há adsorção do corante. Isto também pode justificar os valores aparentemente incoerentes apresentados na **Figura 59 ((a) e (b))** (as alíquotas coletadas resultaram de regiões com maior ou menor dispersão de CZO, além de possível empilhamento das moléculas adsorvidas). Não foram realizados testes de fotodegradação para os outros corantes devido o que foi observado para a rodamina B.

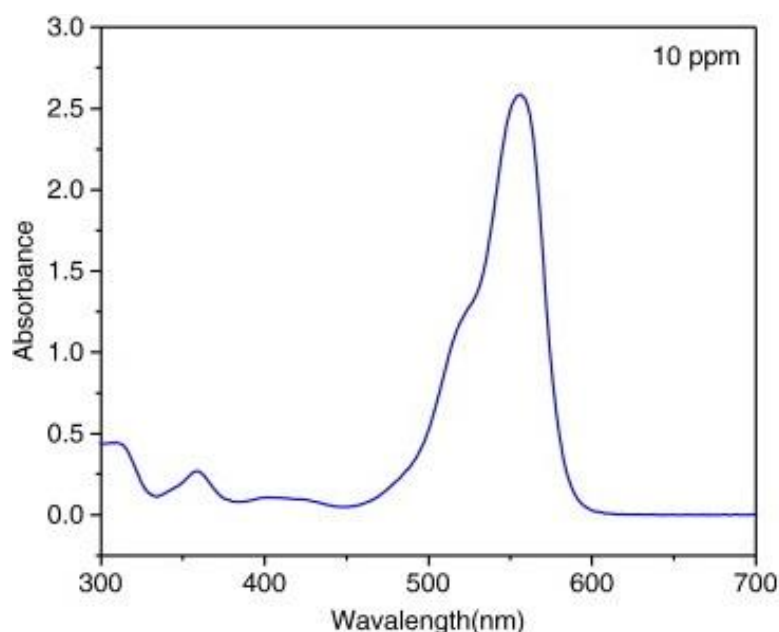


Figura 60 – Espectro de absorção no UV-Vis de uma solução de rodamina B (10 ppm).

Absorbância versus comprimento de onda (adaptado de NAGARAJA, 2012).

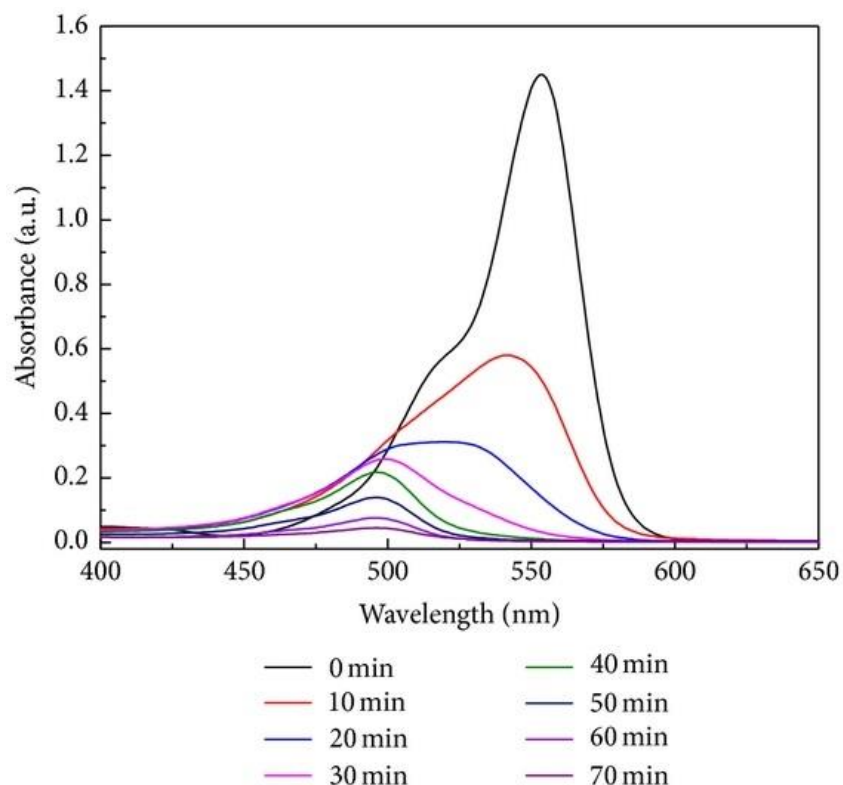


Figura 61 – Espectros de absorção no UV-Vis de soluções de rodamina B após o processo de fotodegradação onde foram utilizados nanocompósitos porosos de $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ como catalisadores e tempos de exposição à luz UV de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70 min.

Absorbância versus comprimento de onda (adaptado de WANG, 2014).

Tendo estes resultados como indício de adsorção, testes para determinação de concentração e quantidade do adsorbato na solução foram realizados para quatro corantes diferentes: rodamina B (RB), vermelho congo (VC), azul de metileno (AZ) e alaranjado de metila (AM).

A **Figura 62** e a **Figura 63** apresentam a variação da concentração relativa e a quantidade de RB adsorvida em função do tempo de mistura para as amostras tratadas e não tratadas. É possível observar que existe maior adsorção para as amostras CZ 1min e CZ 180min, sendo que, para a amostra CZ 1min, há quase total adsorção do corante após 20 hs (as adsorções

são bem menores para as amostras CZ 10min e CZ 40min, além da maioria das amostras tratadas). A partir das caracterizações apresentadas até então, é difícil justificar esta maior adsorção para estes dois tempos particulares de síntese (já que suas fotomicrografias, porcentagens de fase e concentração de contornos de grãos são diferentes). Contudo, através de novos testes de adsorção multimolecular e/ou caracterizações que envolvam a determinação dos sítios ácidos e básicos das amostras, seja possível construir uma relação entre microestrutura particular (existência de nanoporos associados e etc) e este incremento na capacidade de adsorção.

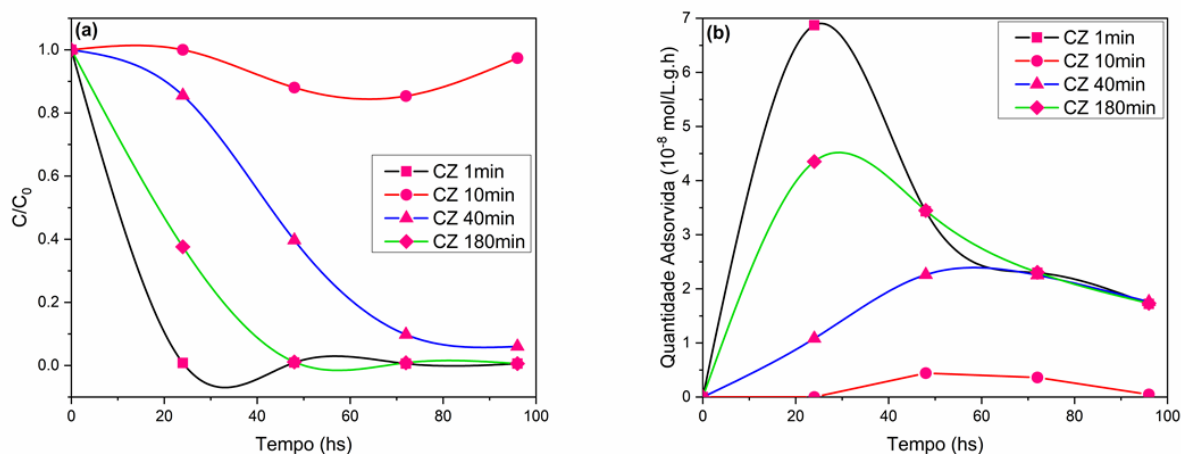


Figura 62 – (a) Concentração relativa e (b) quantidade adsorvida de rodamina B em função do tempo de mistura para as amostras CZ 1min, CZ 10min, CZ 40min e CZ 180min.

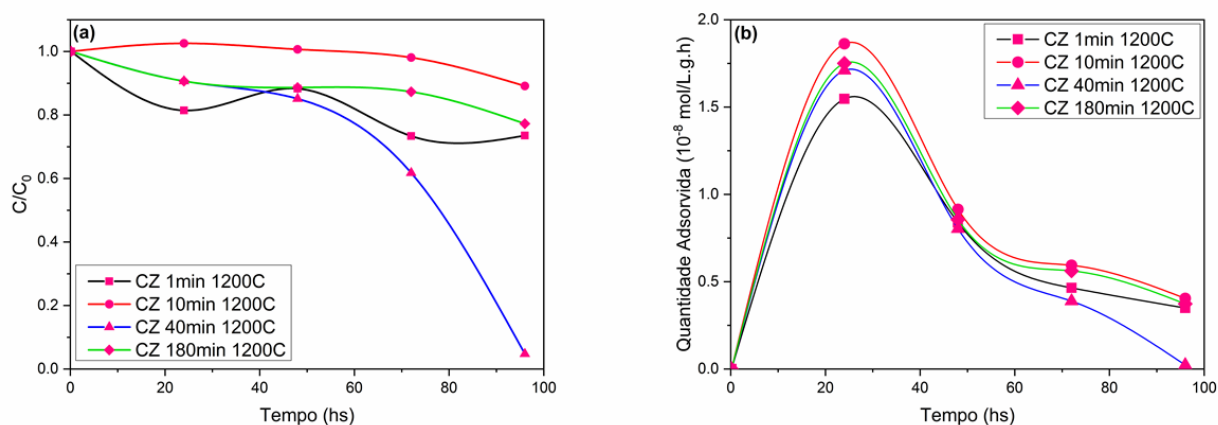


Figura 63 – (a) Concentração relativa e (b) quantidade adsorvida de rodamina B em função do tempo de mistura para as amostras CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C e CZ 180min 1200C.

Analogamente, os testes para as adsorções dos demais corantes (VC, AZ e AM) são apresentados nas **Figuras 64, 65, 66, 67, 68 e 69**. Algumas características das amostras de CZ submetidas aos testes, juntamente com os melhores e piores resultados de adsorção, estão resumidos na **Tabela 18**. É natural que resultados divergentes apareçam dependendo do corante testado, já que as cinéticas de adsorção são sensíveis aos mais diversos parâmetros. Para complementar estes resultados, deve-se, para cada corante, construir as devidas isotermas de adsorção e utilizar os modelos cinéticos para que seja estimado um coeficiente de correlação coerente (como explicado em 2.3), que determinará o tipo de interação adsorvente-adsorbato que mais se adeque aos resultados observados.

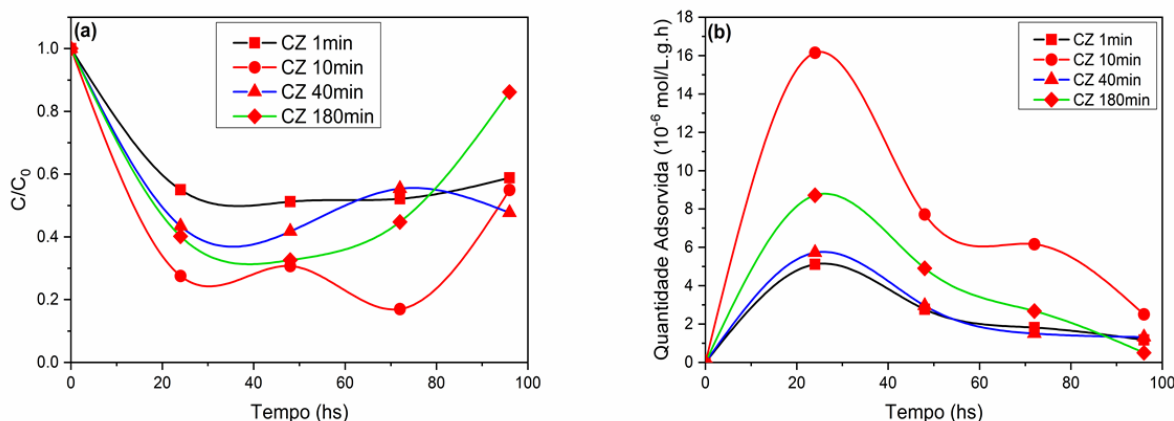


Figura 64 – (a) Concentração relativa e (b) quantidade adsorvida de vermelho congo em função do tempo de mistura para as amostras CZ 1min, CZ 10min, CZ 40min e CZ 180min.

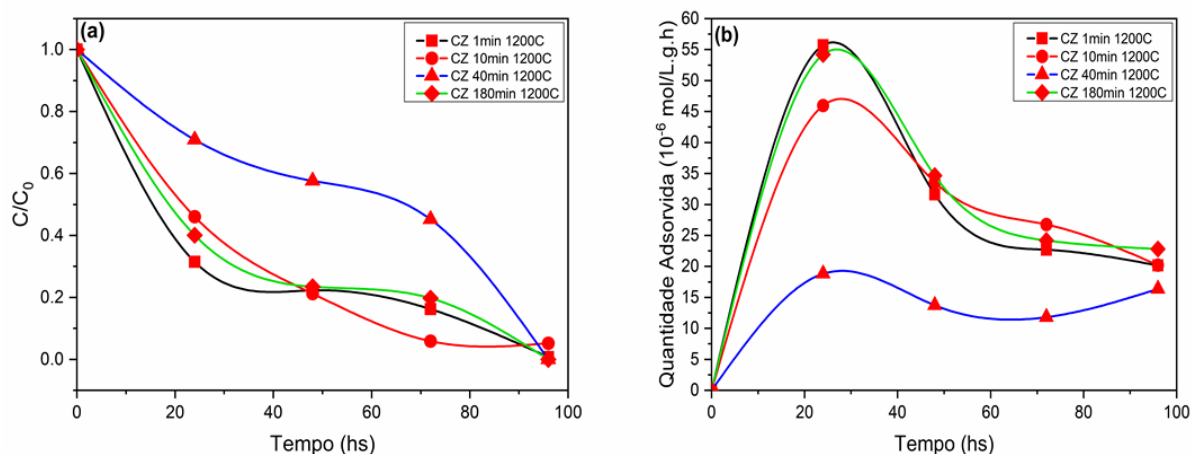


Figura 65 – (a) Concentração relativa e **(b)** quantidade adsorvida de vermelho congo em função do tempo de mistura para as amostras CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C e CZ 180min 1200C.

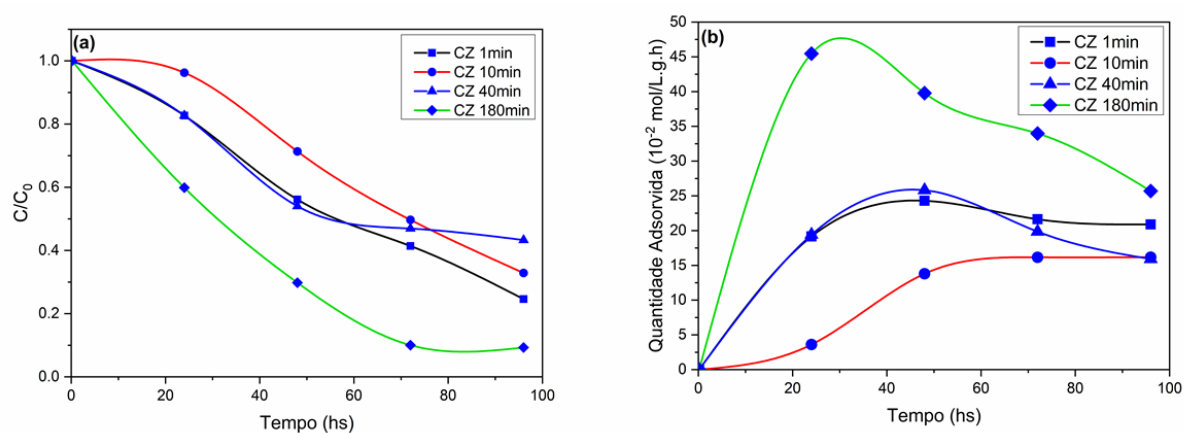


Figura 66 – (a) Concentração relativa e **(b)** quantidade adsorvida de azul de metileno em função do tempo de mistura para as amostras CZ 1min, CZ 10min, CZ 40min e CZ 180min.

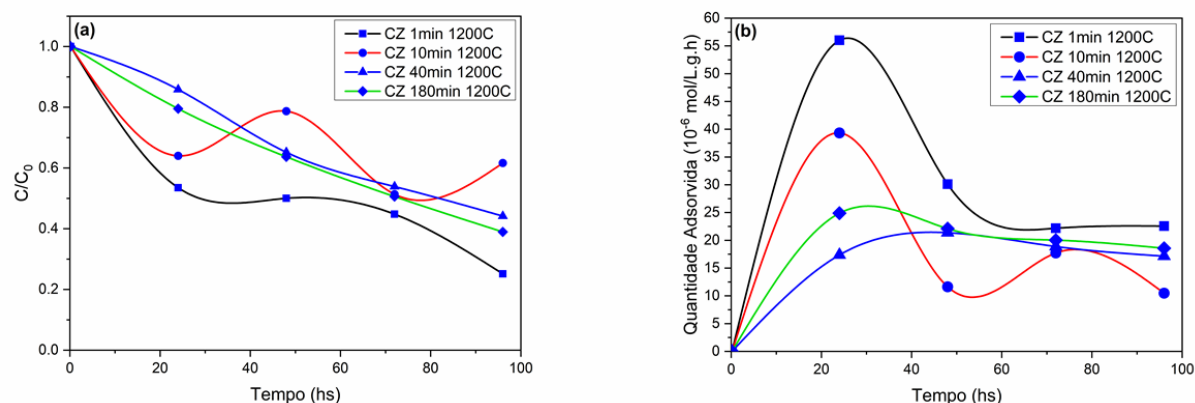


Figura 67 – (a) Concentração relativa e **(b)** quantidade adsorvida de azul de metileno em função do tempo de mistura para as amostras CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C e CZ 180min 1200C.

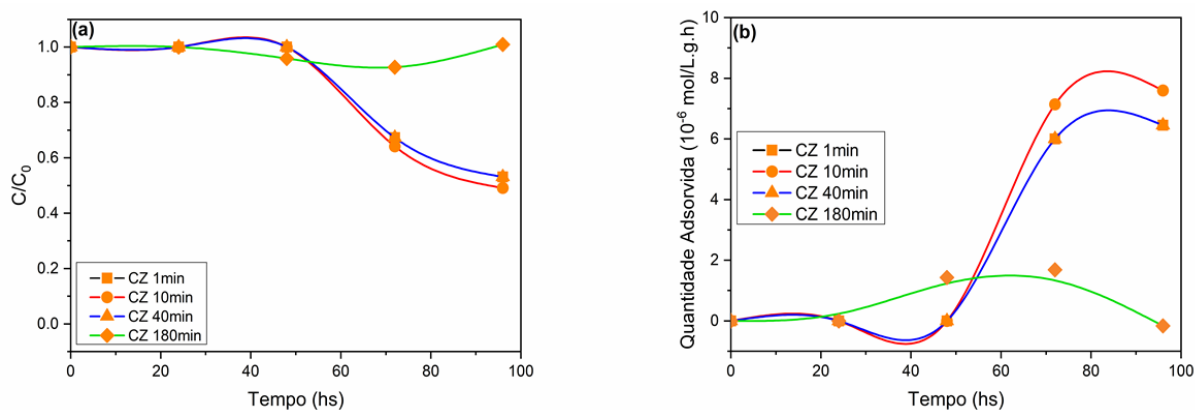


Figura 68 – (a) Concentração relativa e **(b)** quantidade adsorvida de alaranjado de metila em função do tempo de mistura para as amostras CZ 1min, CZ 10min, CZ 40min e CZ 180min.

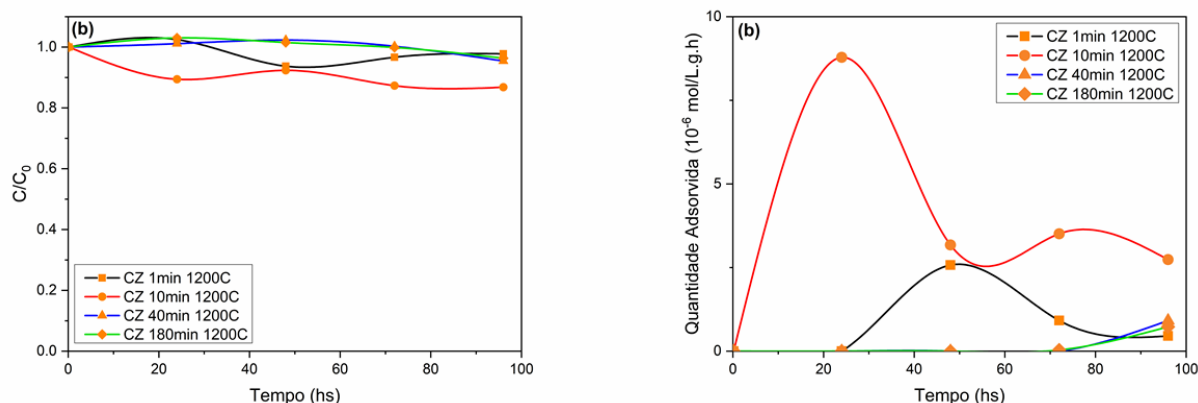


Figura 69 – (a) Concentração relativa e (b) quantidade adsorvida de alaranjado de metila em função do tempo de mistura para as amostras CZ 1min 1200C, CZ 10min 1200C, CZ 40min 1200C e CZ 180min 1200C.

Tabela 18 – Características das amostras de CZO submetidas aos testes de adsorção dos corantes rodamina B (RB), vermelho congo (VC), azul de metileno (AZ) e alaranjado de metila (AM).

Amostras	Fases Cristalinas	Tamanho Médio dos Cristalitos (nm)	Gap Indireto (eV)	Resistência Média (MΩ)	Área Superficial Média (m ² /g)	Corante com Melhor Adsorção (2 Melhores Medidas)	Corante com Pior Adsorção (2 Melhores Medidas)
CZ 1min	CCO	~ 5	4,57 (o-CZO); 2,83 (c-CSZO); 2,83 (m-ZO)	--	~ 214,4	RB (100%/100%)	AM (47%/32%)
CZ 10min	CCO	~ 5	2,94 (c-CSZO)	--	~ 173,0	VC (83%/72%)	RB (15%/12%)
CZ 40min	CCO	~ 5	4,53 (o-CZO); 3,11 (c-CSZO);	--	~ 172,0	RB (94%/90%)	AM (47%/32%)
CZ 180min	CCO	~ 5	4,64 (o-CZO); 3,18 (c-CSZO)	~ 3300	~ 171,9	RB (100%/100%)	AM (7%/3%)
CZ 1min 1200C	o-CZO (51%) + c-CSZO (24%) + m-ZO (25%)	77 (o-CZO); 82 (c-CSZO); 82 (m-ZO)	4,61 (o-CZO); 3,14 (c-CSZO); 2,43 (m-ZO)	~ 4900	< 1	VC (95%/94%)	AM (6%/3%)
CZ 10min 1200C	o-CZO (65%) + c-CSZO (35%)	79 (o-CZO); 77 (c-CSZO)	3,30 (c-CSZO)	~ 3300	< 1	VC (95%/94%)	RB (11%/2%)
CZ 40min 1200C	o-CZO (69%) + c-CSZO (31%)	71 (o-CZO); 91 (c-CSZO)	3,22 (c-CSZO)	~ 1700	< 1	VC (100%/55%)	AM (5%/0%)
CZ 180min 1200C	o-CZO (82%) + c-CSZO (18%)	71 (o-CZO); 89 (c-CSZO)	3,29 (c-CSZO)	~ 1100	< 1	VC (100%/80%)	AM (3%/0%)

A partir da **Tabela 18** não é possível atribuir uma característica dominante nas amostras de CZO que indique uma predileção de adsorção para algum corante específico. Contudo, como esperado, percebe-se uma queda drástica da área superficial das amostras tratadas termicamente. Quanto às melhores adsorções, é possível verificar que as amostras de CZO não tratadas, em sua maioria, possuem melhores valores de adsorção para o corante RB, com medições atingindo 100% de adsorção. Contudo, após o tratamento térmico, o corante melhor adsorvido se torna o VC, também com valores atingindo 100%. No lado oposto, 75% das amostras apresentam como piores valores para a adsorção quando o corante AM é utilizado, tendo adsorções baixas de 1 até 10% e até nenhuma adsorção.

Para algumas combinações de amostra/corante, observa-se um aumento da concentração relativa com o aumento do tempo, uma observação aparentemente incoerente. Isto pode ser explicado pelo empilhamento das camadas dos corantes fississorvidas na superfície das amostras. Com o aumento do tempo de mistura (e da exposição das amostras aos corantes), estas camadas empilhadas diminuem a interação adsorvente-adsorbato, fazendo com que a concentração relativa da solução aumente. A partir destas informações, é possível afirmar que as amostras sem tratamento térmico podem ser utilizadas para a adsorção, principalmente, do corante RB e, após o tratamento térmico, do corante VC.

4.7 Caracterização Fotoluminescente (CZO:Eu³⁺)

Os difratogramas das amostras de CZO sintetizadas durante 180 min, dopadas com Eu³⁺ com e sem tratamento térmico são apresentados na **Figura 70** (o maior tempo de síntese foi escolhido com o intuito de otimizar a dopagem). Como foram realizadas dopagens e não

substituições ou soluções sólidas (que geralmente envolvem maiores variações estequiométricas), pequenas mudanças são observadas nos difratogramas.

Não é possível confirmar a dopagem através destes dados mas é possível notar uma maior quantidade da fase c-CSZO nas amostras tratadas e menor separação do tripleto característico da fase o-CZO, em decorrência dos desvios de estequiometria adotados para o balanceamento de cargas – 1, 3 e 5% de substituição ($\text{Ca}_{0,985}\text{Eu}_{0,01}\text{ZrO}_3$, $\text{Ca}_{0,955}\text{Eu}_{0,03}\text{ZrO}_3$ e $\text{Ca}_{0,925}\text{Eu}_{0,05}\text{ZrO}_3$, respectivamente). Adicionalmente, a fase CCO ainda aparece nas amostras não tratadas e nenhuma fase extra é detectada nas amostras tratadas a 1200 °C, como esperado.

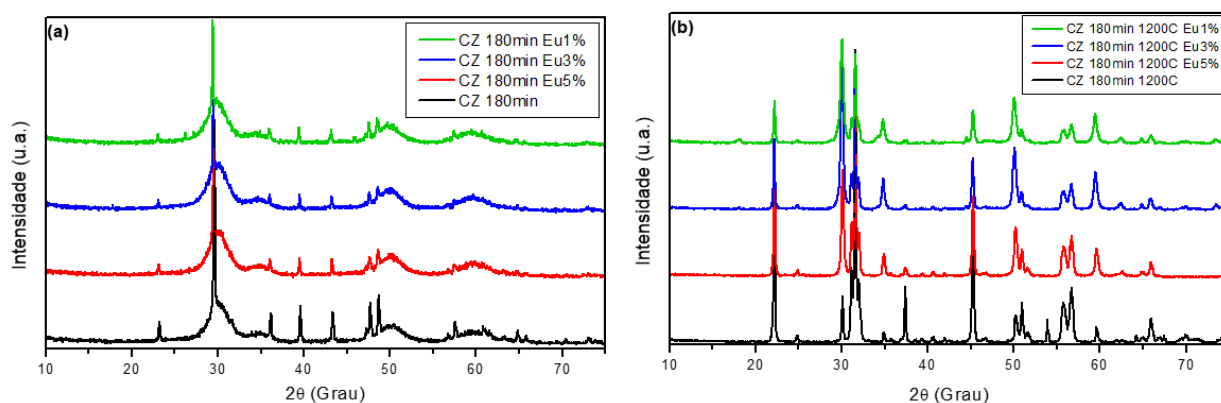


Figura 70 – DRX das amostras **(a)** CZ 180min, CZ 180min Eu1%, CZ 180min Eu3% e CZ 180min Eu5% e **(b)** CZ 180min 1200C, CZ 180min 1200C Eu1%, CZ 180min 1200C Eu3% e CZ 180min 1200C Eu5%.

Vale ressaltar que, de acordo com os resultados sobre o refinamento de estrutura apresentados em 4.4, para este tempo de síntese, o material resultante apresenta em torno de 82% da fase o-CZO e 18% da fase c-CSZO. Em decorrência da dopagem, existe variação destas porcentagens mesmo em tempos de síntese iguais. Outra representação para as fases o-CZO e

c-CSZO, que ajudará na interpretação dos dados apresentados neste subcapítulo, é apresentada na **Figura 71**.

Na fase o-CZO, íons Ca^{2+} estão inseridos em sítios com número de coordenação (NC) 8 sem centro de inversão, e os íons Zr^{4+} ocupam sítios com NC 6, com centro de inversão. Entretanto, depois da dopagem com Eu^{3+} , Sakaida e Zhang *et al.* (SAKAIDA, 2015; ZHANG, 2008), mostram que os octaedros ZrO_6 não possuem centro de inversão em decorrência da falta dos oxianions na rede da fase o-CZO. Já a fase c-CSZO é formada pela substituição dos íons Zr^{4+} pelos Ca^{2+} , e ambos estão inseridos em sítios cúbicos equivalentes com NC 8 e centro de inversão.

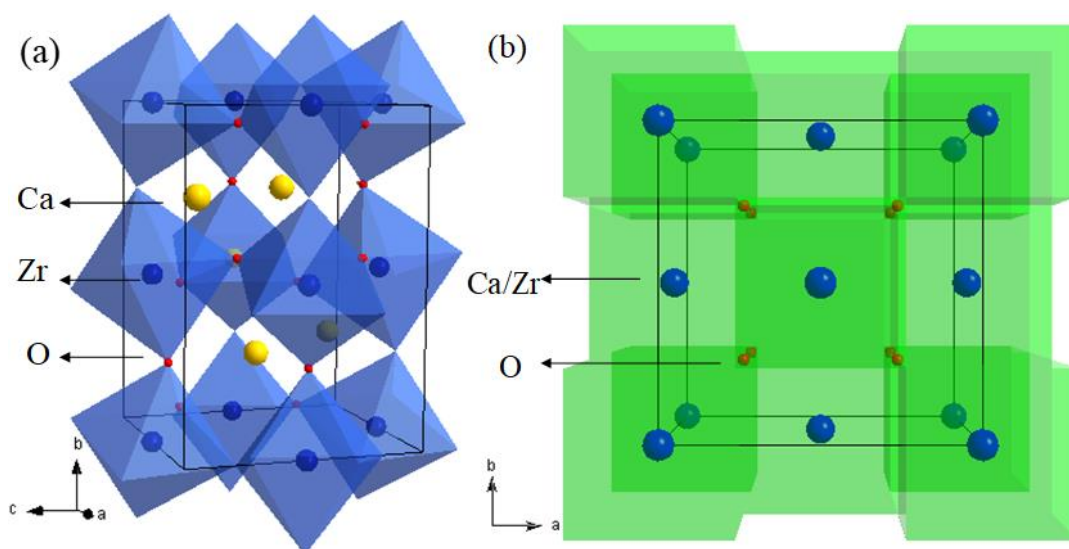


Figura 71 – Representação das estruturas cristalinas das fases **(a)** o-CZO e **(b)** c-CSZO.

Nas duas fases, íons Eu^{3+} substituem tanto os íons Zr^{4+} quanto os Ca^{2+} desde que a diferença entre os raios iônicos do dopante e dos cátions formadores de rede seja menor do que 30% (PIRES, 2001). Os raios iônicos nos poliedros CaO_8 , ZrO_6 , EuO_8 e EuO_6 são listados na

Tabela 19 e a diferença de raio atômico (D_r) é calculada de acordo com a **Equação 6**, onde R_m (NC) é o raio do cátion da matriz e R_d (NC) é o raio do Eu^{3+} .

Portanto, daqui em diante, assume-se que os íons Eu^{3+} podem ocupar três sítios locais não equivalentes: $\text{EuO}_{8-\text{as}}$ (Eu^{3+} substituindo Ca^{2+} na fase o-CZO, sem centro de inversão), $\text{EuO}_{6-\text{as}}$ (Eu^{3+} substituindo Zr^{4+} na fase o-CZO, sem centro de inversão) e $\text{EuO}_{8-\text{i}}$ (Eu^{3+} substituindo tanto o Ca^{2+} como Zr^{4+} na fase c-CSZO, com centro de inversão). Com a análise da fotoluminescência das amostras sintetizadas será possível entender a substituição dos cátions pela espécie Eu^{3+} em ambas as fases.

$$D_r = \frac{R_m(\text{NC}) - R_d(\text{NC})}{R_m(\text{NC})} \quad (6)$$

Tabela 19 – Raio iônico para os cátions dos poliedros CaO_8 , ZrO_6 , EuO_8 e EuO_6 .

Poliedro	Raio Iônico (Å)	D_r (%)
CaO_8	1,12	--
ZrO_6	0,72	--
EuO_8	1,07	4
EuO_6	0,95	24

O tamanho médio dos cristalitos das amostras CZO e CZO: Eu^{3+} são mostrados na **Tabela 20**. É observável que, com o aumento da concentração de európio, o tamanho médio dos cristalitos decresce e este comportamento pode ser atribuído à substituição dos cátions da rede pelo Eu^{3+} . Usualmente, quando o íon dopante é menor do que os cátions da rede, o volume da célula unitária diminui em consequência da compressão da mesma enquanto o oposto ocorre quando o íon hóspede é maior. Além disso, como o crescimento das partículas está diretamente relacionado com as dimensões do volume da célula unitária, a diminuição deste volume acarreta no decréscimo dos tamanhos médios dos cristalitos (MOTE, 2013; THANKACHAN, 2014; JEMAA, 2015).

Tabela 20 – Tamanho médio dos cristalitos para as amostras CZ 180min 1200C, CZ 180min 1200C Eu1%, CZ 180min 1200C Eu3% e CZ 180min 1200C Eu5%.

Amostras	Tamanho Médio dos Cristalitos (nm)		
	o-CZO	c-CSZO	m-ZO
CZ 180min 1200C	70,5	89,0	--
CZ 180min 1200C Eu1%	33,3	32,4	--
CZ 180min 1200C Eu3%	28,3	26,7	--
CZ 180min 1200C Eu5%	25,0	26,5	--

Todas as amostras dopadas sintetizadas pelo método HAM possuem morfologia não uniforme e são constituídas de partículas ovaladas micrométricas agregadas, como é possível observar na **Figura 72**. Aparentemente, o aumento da concentração de Eu^{3+} resulta numa diminuição da forma oval das partículas, já que as amostras CZ 180min 1200C Eu3% e CZ 180min 1200C Eu5% apresentam regiões mais lisas, provavelmente devido a maior concentração da fase não estequiométrica nestas amostras, como indicado na **Figura 70 (b)**.

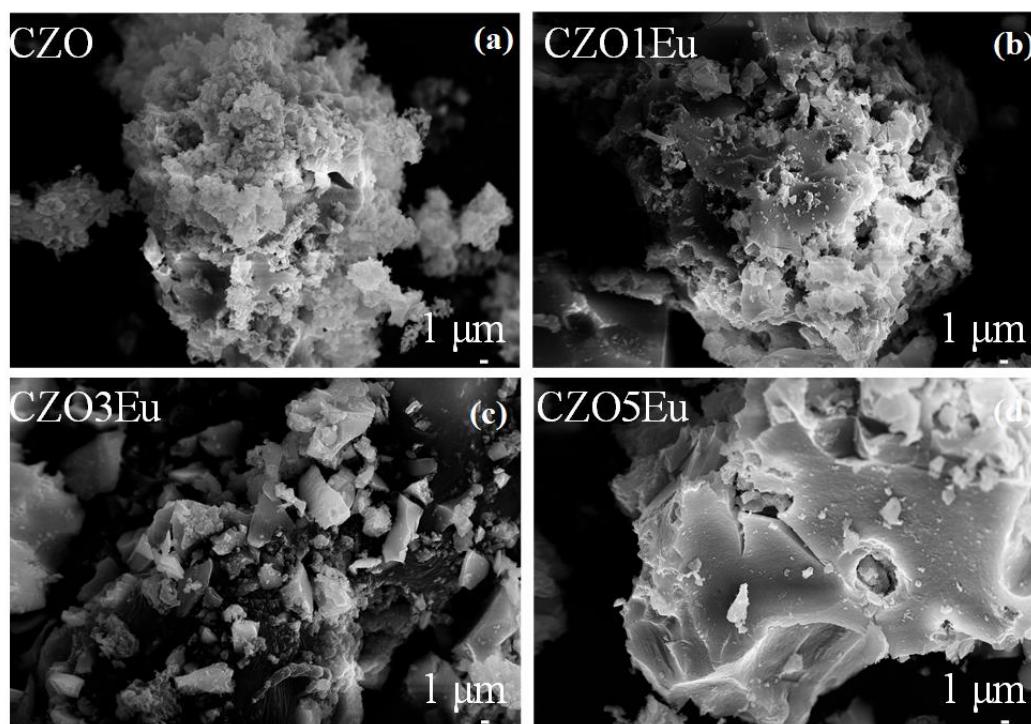


Figura 72 – MEV das amostras **(a)** CZ 180min 1200C (CZO), **(b)** CZ 180min 1200C Eu1% (CZO1Eu), **(c)** CZ 180min 1200C Eu3% (CZO3Eu) e **(d)** CZ 180min 1200C Eu5% (CZO5Eu).

Uma caracterização que nos permite realizar uma estimativa indireta da porcentagem da fase não estequiométrica nas amostras dopadas e tratadas a 1200 °C é a análise térmica (**Figura 73**). Mesmo após o tratamento térmico inicial, as amostras estão sujeitas ao processo de recarbonatação, em que menores porções da fase CCO são formadas. Estes carbonatos espúrios se formam principalmente na superfície das partículas e nos contornos de grãos, regiões mais energéticas e que estão mais suscetíveis à adsorção do CO₂ atmosférico. É possível observar na **Figura 73** que as maiores perdas de massa ocorrem na amostra CZ 180min 1200C Eu5%, a mesma amostra que apresenta maior porção da fase c-CSZO, sugerindo que a recarbonatação está diretamente ligada a existência da fase não estequiométrica. É interessante observar que há recarbonatação nas amostras tratadas, pois isso indica que, mesmo as amostras não dopadas, estão sujeitas à adsorções de CO₂, logo, as amostras aqui sintetizadas também podem ser utilizadas em sensores de gás carbônico, o que pode ser estudado em trabalhos futuros.

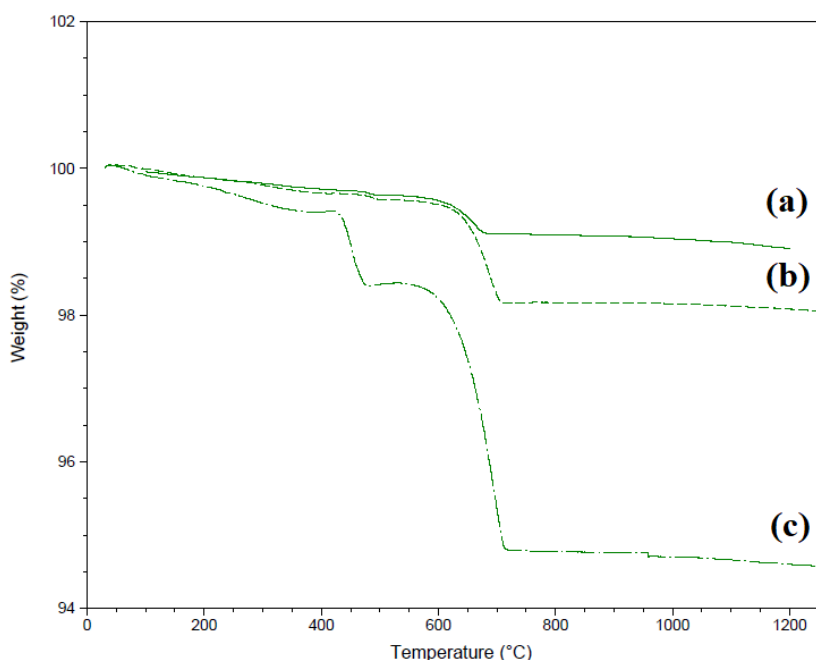


Figura 73 – TG das amostras **(a)** CZ 180min 1200C Eu1%, **(b)** CZ 180min 1200C Eu3% e **(c)** CZ 180min 1200C Eu5%. Eixo Y = Perda de massa (*Weight (%)*) e eixo X = Temperatura (*Temperature (°C)*).

As duas perdas registradas estão associadas (1) à perda das hidroxilas presentes e à primeira decomposição do carbonato de cálcio ($\sim 420^\circ\text{C}$), resultando na formação de CH_4 e (2) à segunda decomposição do carbonato de cálcio, resultando na formação de CO_2 ($\sim 650^\circ\text{C}$) (PADESTE, 1990). É interessante dizer que a primeira decomposição do carbonato não foi registrada nas amostras não dopadas pois as caracterizações DSC/TG apenas foram feitas nas amostras sem tratamento térmico, ou seja, que possuem maiores porcentagens de carbonato, logo, a segunda degradação nestas amostras inviabiliza identificar a reação presente na primeira decomposição.

Para verificar a precisão do método HAM na obtenção das concentrações propostas das dopagens com Eu^{3+} , todas as amostras foram submetidas à caracterização FRX (**Tabela 21**). É importante notar que, neste tipo de caracterização, apenas os átomos do Na ao U são identificados (concentrações que variam de ppm até ppb, dependendo do átomo), logo, apenas os átomos Ca, Zr e Eu são identificados, como esperado. Os picos relacionados aos decaimentos característicos após excitação, para a determinação das porcentagens foram: K_α e K_β para o Ca (3,7 e 4 keV), K_α para o Zr (15,7 keV) e L_α , $L_{\beta 1}$, $L_{\beta 2}$ e $L_{\gamma 1}$ para o Eu (5,8, 6,5, 6,8 e 7,5 keV).

Verifica-se que existe um claro desvio da relação estequiométrica entre os átomos de Ca e Zr na amostra não dopada na qual, a razão esperada Ca/Zr de 50,000/50,000 não ocorre e são observados valores de 41,881/58,119. Isto está diretamente relacionado a já mencionada fase c-CSZO, que possui menor concentração de Ca em sua estrutura.

Tabela 21 – FRX das amostras CZ 180min 1200C, CZ 180min 1200C Eu1%, CZ 180min 1200C Eu3% e CZ 180min 1200C Eu5%.

Amostras	Porcentagem Atômica (%)		
	Ca	Zr	Eu
CZ 180min 1200C	41,881	58,119	--
CZ 180min 1200C Eu1%	32,103	66,940	0,957
CZ 180min 1200C Eu3%	24,496	72,721	2,783
CZ 180min 1200C Eu5%	21,001	74,107	4,892

Com o aumento da porcentagem de európio, a porcentagem de cálcio decresce como resultado da maior formação da fase não estequiométrica, concordando com os dados de DRX e MEV. Adicionalmente, as porcentagens observadas para o Eu (0,957, 2,783 e 4,892%) são muito próximas dos valores propostos (1, 3 e 5%), o que nos permite concluir que o método HAM é eficiente para este tipo de síntese/dopagem.

Os espectros de excitação/emissão foram coletados para as amostras tratadas termicamente (**Figura 74**). Nos espectros de excitação em temperatura ambiente (**Figura 74 (a)**), uma banda larga localizada na região espectral de alta energia é atribuída à banda de transferência de carga (CTB, do inglês, *Charge Transfer Band*) $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$, confirmando que a matriz está atuando como sensibilizador na absorção de luz UV dos íons Eu^{3+} .

Linhas de excitação de baixas energias também são detectadas entre 320 e 450 nm e estas, por sua vez, foram atribuídas às transições f-f do Eu^{3+} , do estado fundamental $^7\text{F}_0$ para os excitados, proibidos pelas regras de seleção de Laporte – Regra de seleção que se aplicam às moléculas com centro de inversão. As transições serão permitidas caso estes centros de inversão sejam eliminados, que pode ocorrer por meio de vibrações assimétricas ou pelo efeito Jahn-Teller (NEWTON, 2019).

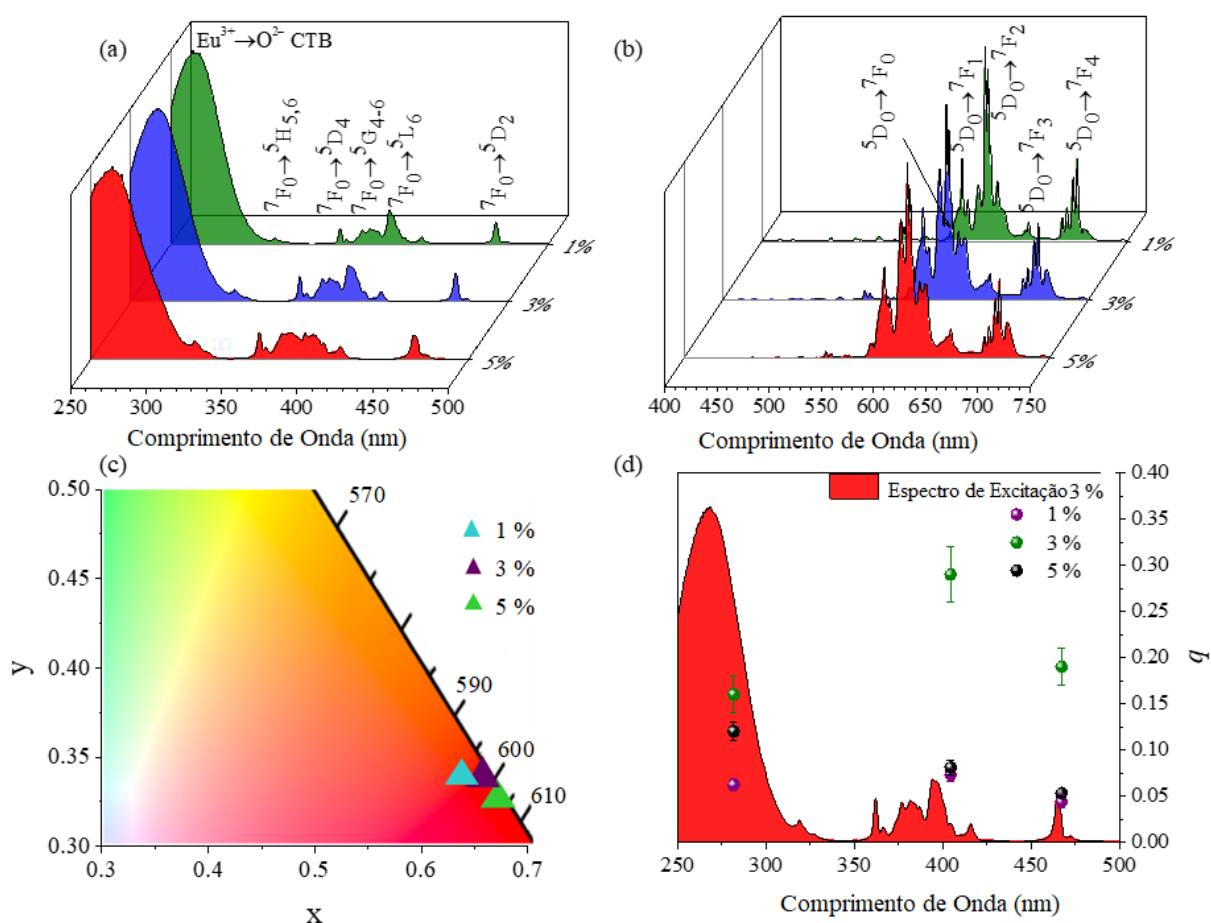


Figura 74 – (a) Espectro de excitação monitorado a 613 nm em temperatura ambiente (aproximadamente 27 °C (300 K)), **(b)** espectro de emissão através de excitação do *laser* 260 nm em temperatura ambiente (aproximadamente 27 °C (300 K)), **(c)** diagrama de cromaticidade (1931 *Commission Internationale d’Eclairage* (CIE)) e **(d)** rendimento quântico absoluto (q) comparado ao espectro de excitação dos materiais fósforos caracterizados. Dados coletados para as amostras CZ 180min 1200C Eu1%, CZ 180min 1200C Eu3% e CZ 180min 1200C Eu5%. Os eixos em Y não identificados se referem à intensidade normalizada (u.a.).

Os espectros de emissão das amostras excitadas a 260 nm (**Figura 74 (b)**), revelam o conjunto característico das transições do Eu³⁺, que vão do estado emissor $5D_0$ aos estados $7F_J$ (J

= 0-4), sendo a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (na região de comprimentos de onda próximos à luz vermelha), a mais intensa. O elevado número de componentes para as transições do Eu^{3+} (mais de um componente para a transição não degenerada $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e mais de três para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), indica que os íons de Eu^{3+} estão inseridos em mais de um sítio de coordenação local, neste caso, não equivalentes.

A emissão no vermelho destas amostras foi quantificada através do cálculo das coordenadas de cores no diagrama de cromaticidade da Comissão Internacional de Iluminação de 1931 (1931 *Commission Internationale d'Eclairage* (CIE)) (SANTA-CRUZ, 2003), presente na **Figura 74 (c)**, onde as coordenadas (x:y) estão de fato localizadas na região da cor vermelha do espectro, com valores de (0,642;0,332), (0,663;0,330) e (0,668;0,327) para as amostras CZ 180min 1200C Eu1%, CZ 180min 1200C Eu3% e CZ 180min 1200C Eu5%, respectivamente, indicando uma alta pureza de cor.

Para uma melhor investigação dos espectros apresentados, novos espectros de emissão foram coletados para a amostra CZ 180min 1200C Eu3%, também sob excitação de 260 nm porém em temperatura criogênica (aproximadamente -259,15 °C (14 K)), resultando em espectros de alta resolução, apresentados na **Figura 75**, cujas energias estão resumidas na **Tabela 22**.

Como mencionado anteriormente, a transição não degenerada $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é proibida de acordo com as regras de seleção, contudo, pode haver a quebra destas regras nos casos onde os íons de Eu^{3+} estão inseridos em sítios sem centro de inversão (grupos pontuais C_{nv} , C_n ou C_s) (BINNEMANS, 2015). Dito isto, percebem-se dois componentes bem definidos para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, presente no espectro de emissão da amostra CZ 180min 1200C Eu3% (**Figura 75 (a)**), confirmando que os íons Eu^{3+} estão em dois sítios de coordenação local não equivalentes, sem centro de inversão. É coerente associar estes sítios locais Eu^{3+} às

substituições do Ca^{2+} e Zr^{4+} pelo Eu^{3+} na fase o-CZO, já que os poliedros $\text{EuO}_{8-\text{as}}$ e $\text{EuO}_{6-\text{as}}$ não possuem centro de inversão.

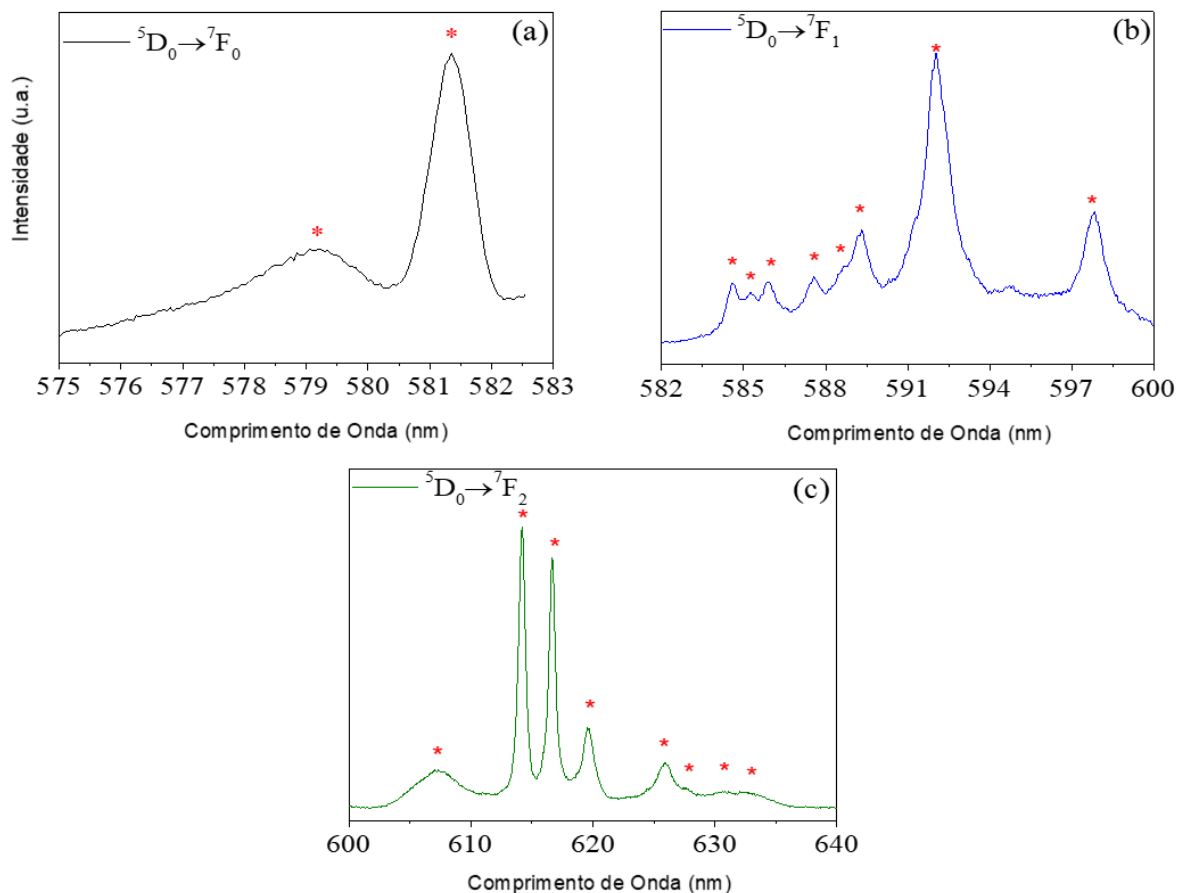


Figura 75 – Espectro de emissão de alta resolução através de excitação do *laser* 260 nm em temperatura criogênica (aproximadamente $-259,15^\circ\text{C}$ (14 K)) para a amostra CZ 180min 1200C Eu3%. Transições **(a)** $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, **(b)** $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e **(c)** $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Os eixos em Y não identificados se referem à intensidade normalizada (u.a.).

Mantendo o foco especificamente para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, sabe-se que ela ocorre através de mecanismos de dipolo magnético, que são fortemente favorecidos em sítios de coordenação que não apresentam centro de inversão, e um máximo de três componentes para

cada sítio local não equivalente são esperados. Oito componentes para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ são observadas no espectro de emissão da amostra CZ 180min 1200C Eu3% (**Figura 75 (b)**). Neste grupo de componentes, os sítios EuO_{8-as} e EuO_{6-as} com grupos pontuais C_{nv} , C_n ou C_s podem contribuir com três componentes cada (BINNEMANS, 2015), somando assim seis componentes da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ vindas dos poliedros EuO_{8-as} e EuO_{6-as} .

Tabela 22 – Valores de energia (cm^{-1}) para as componentes das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ observadas na amostra CZ 180min 1200C Eu3% quando há excitação através do *laser* 260 nm em temperatura criogênica (aproximadamente $-259,15\text{ }^{\circ}C$ (14 K)).

Transição	Energia / $\pm 3\text{ }cm^{-1}$	Atribuição	Transição	Energia / $\pm 3\text{ }cm^{-1}$
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	17.268	EuO_{6-as}	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	16.471
	17.202	EuO_{8-as}		16.281
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	17.108	EuO_{6-as}		16.217
	17.088	EuO_{6-as}		16.139
	17.067	EuO_{6-as}		15.979
	16.989	EuO_{8-i}		15.933
	16.972	EuO_{8-as}		15.855
	16.891	EuO_{8-as}		15.802
	16.728	EuO_{8-as}		

Isto indica que as outras componentes desta transição se originam de sítios com centro de inversão. Dentre as possibilidades de substituição mencionadas durante a interpretação dos difratogramas, outros sítios ainda disponíveis porém ainda não atribuídos podem ser representados pelos poliedros CaO_8/ZrO_8 (EuO_{8-i}) na fase c-CSZO com grupo pontual O_h e centro de inversão. Portanto, o terceiro sítio local Eu^{3+} pode ser atribuído ao poliedro EuO_{8-i} , confirmando que o Eu^{3+} está substituindo os íons de Ca^{2+} e Zr^{4+} em ambas as fases. As duas componentes adicionais observadas muito provavelmente não estão relacionadas à substituição de outros sítios e sim à defeitos de estrutura que podem acarretar em pequenas variações de energia das atribuições já mencionadas (picos de menor intensidade).

Já a transição $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é classificada como uma transição de pseudo-quadrupolo, com cinco componentes para cada sítio do Eu^{3+} . Oito componentes bem definidas da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ são perceptíveis no espectro de emissão da amostra CZ 180min 1200C Eu3% (**Figura 75 (c)**). Entretanto, como existem ao menos cinco componentes para os sítios com grupo pontual C_{nv} , C_n ou C_s e mais duas componentes para o grupo O_h , o elevado número de componentes que aparecem no espectro leva à sobreposições nas transições, tornando difícil as devidas atribuições (BINNEMANS, 2015).

Para tentar atribuir os devidos componentes das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, primeiro, deve-se levar em consideração o efeito nefelauxético que correlaciona o desvio da energia (cm^{-1}) da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ com o número de átomos doadores ligados ao Eu^{3+} . De acordo com o modelo nefelauxético do Eu^{3+} desenvolvido por Choppin e Wang (CHOPPIN, 1997), e representado pela **Equação 7** (NC é o número de coordenação dos sítios locais de Eu^{3+} e $\Delta\tilde{\nu}$ é a energia em cm^{-1} para a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ comparada à mesma transição para o $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O}_9)]^{3+}$, em 17.276 cm^{-1}), a energia da transição cresce de acordo com o crescimento do NC do Eu^{3+} . Portanto, é conveniente atribuir a componente ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ em 579,5 nm ($17,268 \text{ cm}^{-1}$) ao poliedro $\text{EuO}_{6-\text{as}}$ e a outra componente em 581,3 nm ($17,202 \text{ cm}^{-1}$) ao poliedro $\text{EuO}_{8-\text{as}}$.

$$NC = 0,237\Delta\tilde{\nu} + 0,628 \quad (7)$$

Considerando a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, espectros de excitação seletivos obtidos fixando o comprimento de onda da emissão em cada uma das componentes (obtidos em aproximadamente $-259,15 \text{ }^\circ\text{C}$ (14 K)) e os mesmos foram comparados aos espectros de excitação das componentes da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, como mostra a **Figura 76**. Para a componente da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ vinda do sítio local $\text{EuO}_{6-\text{as}}$ (579,5 nm), duas componentes para a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ em 392,0 e 395,0 nm e mais duas componentes para a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ em 462,0 e 466,0 nm são perceptíveis no espectro de excitação. Já considerando a componente da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$

vinda do sítio local $\text{EuO}_{8\text{-as}}$ (581,3 nm), duas componentes para a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ em 394,9 e 396,9 nm e mais uma única componente para a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ em 465,5 nm são notadas.

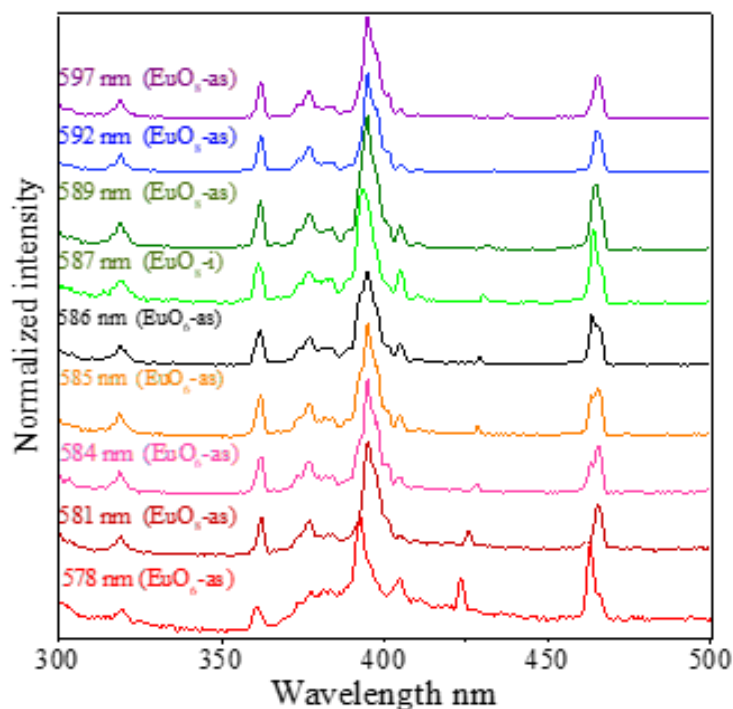


Figura 76 – Espectros de excitação seletivos em temperatura criogênica (obtidos em aproximadamente $-259,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (14 K)) para as componentes das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ da amostra CZ 180min 1200C Eu3%. Intensidade Normalizada (u.a.) por Comprimento de Onda (nm).

É interessante observar que as componentes localizadas em 584,0, 585,0 e 586,0 nm da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ possuem o mesmo espectro de excitação do sítio local $\text{EuO}_{6\text{-as}}$, confirmando que elas surgem deste poliedro. Analogamente, as componentes localizadas em 589,0, 592,0 e 597,0 nm da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ possuem o mesmo espectro de excitação do sítio local $\text{EuO}_{8\text{-as}}$. Finalmente, o espectro de excitação da componente 587,0 nm da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ possui apenas uma componente em 394,4 nm para a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ e duas componentes em 464,1

e 466,4 nm para a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, diferentes para ambos os poliedros $\text{EuO}_{8-\text{as}}$ e $\text{EuO}_{6-\text{as}}$, o que permite atribuir estas componentes ao sítio $\text{EuO}_{8-\text{i}}$. Em decorrência da sobreposição das componentes da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, não foi possível atribuir os devidos sítios Eu^{3+} para esta transição.

Para uma melhor investigação da natureza de cada sítio local não equivalente do Eu^{3+} , curvas de decaimento (emissão) foram coletadas em torno da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, tanto para as componentes do poliedro $\text{EuO}_{8-\text{as}}$ como para do $\text{EuO}_{6-\text{as}}$. Estas curvas de decaimento estão presentes na **Figura 77**. Não foi possível separar as componentes da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, originadas do poliedro $\text{EuO}_{8-\text{i}}$, em decorrência da já mencionada sobreposição entre as componentes, logo, as curvas de emissão para este caso específico não foram coletadas. Todos os decaimentos presentes revelam um único comportamento exponencial. Os tempos de vida (τ) do estado 5D_0 foram calculados para os dois poliedros em questão (**Tabela 23**).

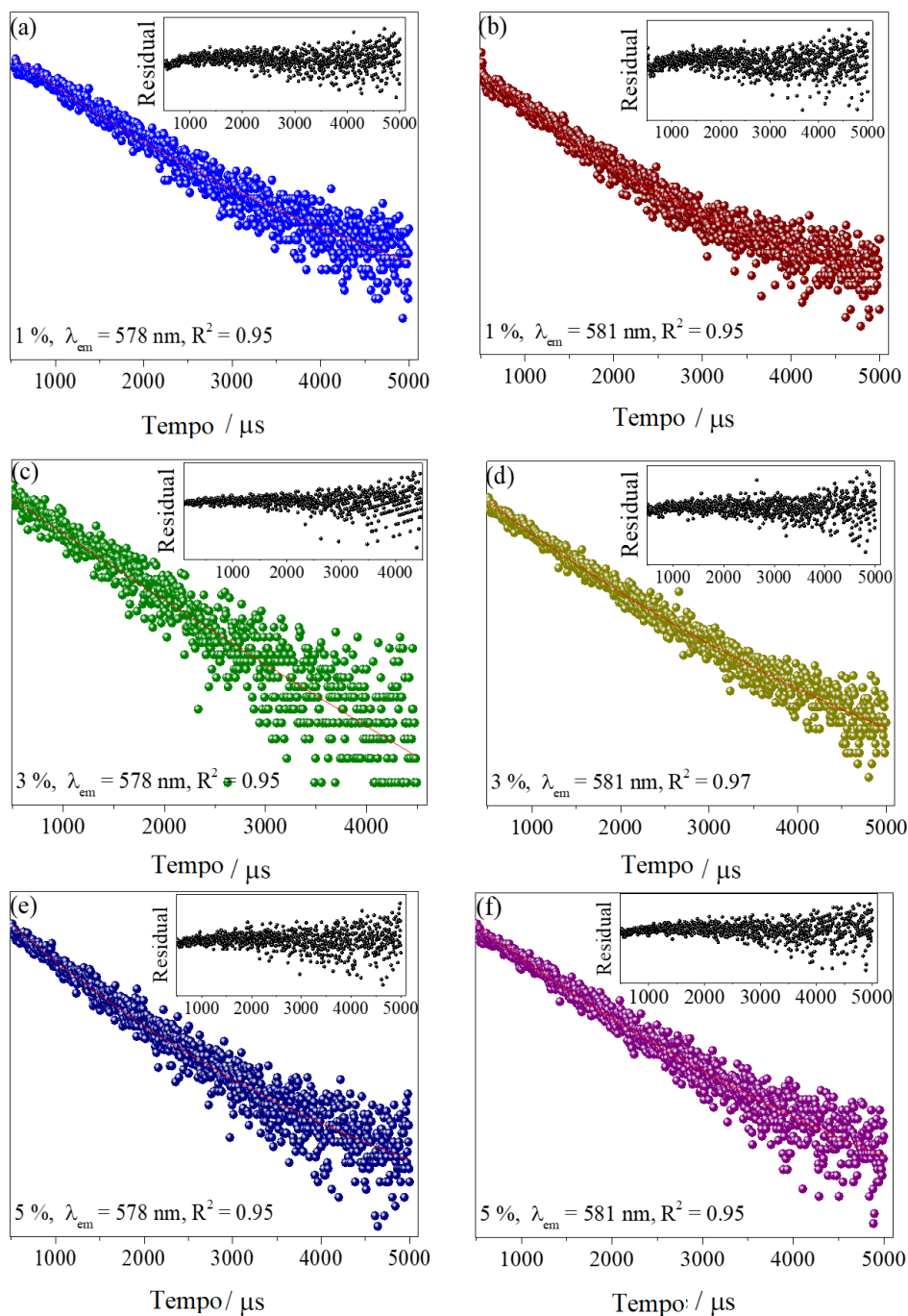


Figura 77 – Curvas de decaimento (emissão) através de excitação do *laser* 260 nm em temperatura ambiente (aproximadamente 27 °C (300 K)), monitoradas em dois comprimentos de ondas distintos em torno da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ para as amostras **(a)** e **(b)** CZ 180min 1200C Eu1%, **(c)** e **(d)** CZ 180min 1200C Eu3% e **(e)** e **(f)** CZ 180min 1200C Eu5%. As linhas sólidas correspondem aos melhores ajustes. Os eixos em Y não identificados se referem à intensidade normalizada (u.a.). *Inset: Plots residuais.*

Tabela 23 – Tempos de vida 5D_0 (τ) para cada componente da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ para as amostras CZ 180min 1200C Eu1%, CZ 180min 1200C Eu3% e CZ 180min 1200C Eu5% através de excitação do *laser* 260 nm em temperatura ambiente (aproximadamente 27 °C (300 K)).

Amostras	λ_{em} (nm)	τ (ms)
CZ 180min 1200C Eu1%	578	$3,2 \pm 0,1$
	581	$3,3 \pm 0,1$
CZ 180min 1200C Eu3%	578	$4,2 \pm 0,3$
	581	$7,4 \pm 0,5$
CZ 180min 1200C Eu5%	578	$3,1 \pm 0,1$
	581	$3,7 \pm 0,1$

Os tempos de vida encontrados para o estado 5D_0 para ambas as componentes da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ estão entre 3,0 e 7,9 ms, intervalo que está de acordo com outros valores encontrados na literatura para zirconatos fósforos de Eu^{3+} (SHEETAL, 2014; HE, 2018). A transição exponencial neste caso pode, muito provavelmente, ser expressa por $\tau^{-1} = \tau_{nr}^{-1} + \tau_r^{-1}$, onde τ_{nr} e τ_r representam os tempos de vida não radiativo e radiativo do estado 5D_0 , respectivamente.

Um aumento destes tempos pode ser atribuído, dentre outras coisas, ao decréscimo das perdas não radiativas e/ou pela melhora dos processos radiativos. Os tempos de vida deste mesmo estado para esta mesma transição também crescem de acordo com a concentração de dopagem de 1 até 3% e decrescem de 3 até 5%, sugerindo que a amostra CZ 180min 1200C Eu3% apresenta o melhor decaimento radiativo. O mesmo foi reportado por Sahu *et al.* (SAHU, 2017), na síntese do CZO:Eu $^{3+}$ (1, 2, 3, 4 e 5 %) por meio de reação do estado sólido. Para que esta suposição esteja correta, os valores de rendimento quântico (emissão) foram analisados.

O rendimento quântico absoluto (q) de todas as amostras dopadas foi mensurado em diferentes comprimentos de onda durante a excitação: em torno de 260 nm e dentro dos estados f-f em 393 nm (5L_6) e 464 nm (5D_2), como indicado na **Figura 74 (d)**. Em todos os

comprimentos de onda de excitação, a amostra CZ 180min 1200C Eu3% foi a que apresentou maiores valores de rendimento quântico, confirmando que, em dopagens superiores, a extinção luminescente (*luminescent quenching*) por concentração ocorre. Ainda, com o aumento da concentração de Eu^{3+} , a distância entre os íons hospedeiros diminui dentro da rede, aumentando a probabilidade de transferência de energia entre eles. Portanto, as chances de defeitos estarem próximos aos centros dos íons Eu^{3+} aumenta, levando à desativação por meio de processos não radiativos.

Finalmente, comparando o rendimento quântico a 395 nm da amostra CZ 180min 1200C Eu3% com a figura de mérito apropriada (**Tabela 24**), os resultados aqui apresentados estão entre os melhores, o que qualifica as amostras aqui sintetizadas para aplicações em recobrimentos de LED's (do inglês, *Light Emitting Diode's*) que trabalham com radiações de excitação localizadas no UV-próximo. É importante mencionar que estes são os primeiros resultados de rendimento quântico para este tipo de material (CZO:Eu³⁺, independente do método de síntese).

Tabela 24 – Figura de mérito para o rendimento quântico (q) das amostras CZ 180min 1200C Eu1%, CZ 180min 1200C Eu3%, e CZ 180min 1200C Eu5%. As referências e comprimentos de onda de excitação estão indicados.

Amostras	Referências	Excitação (nm)	Rendimento Quântico
CZ 180min 1200C Eu1%	--	260	0,062 ± 0,006
	--	395	0,073 ± 0,007
	--	465	0,044 ± 0,004
CZ 180min 1200C Eu3%	--	260	0,16 ± 0,01
	--	395	0,29 ± 0,03
	--	465	0,19 ± 0,02
CZ 180min 1200C Eu5%	--	260	0,12 ± 0,01
	--	395	0,081 ± 0,008
	--	465	0,053 ± 0,005
YVO ₄ :Eu ³⁺	(SINGH, 2009)	310	0,07
Y ₂ (MoO ₄) ₃ :Eu ³⁺	(BISPO-JR, 2018)	275	0,10
Bi ₄ Si ₃ O ₁₂ :Eu ³⁺	(ZHANG, 2017)	271	0,145
Bi ₄ Si ₃ O ₁₂ :Eu ³⁺	(PIRES, 2001)	394	0,016
YOF:Eu ³⁺	(YENAND, 2004)	254	0,20-0,50
MgYBO ₄ :Eu ³⁺	(BINNEMANS, 2015)	254	0,25-0,30
Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	(BINNEMANS, 2015)	254	0,90
Y ₂ O ₂ S:Eu ³⁺	(BINNEMANS, 2015)	254	0.50-1

5 CONCLUSÕES

Nanopartículas de CaZrO_3 foram nucleadas pela primeira vez utilizando o método hidrotermal assistido por micro-ondas e cristalizadas através de tratamento térmico. Os principais resultados referentes às características e parâmetros de síntese, e às propriedades investigadas podem ser resumidos da seguinte forma:

Quanto às fases obtidas: Para todas as amostras propostas foram obtidas duas fases principais após a síntese hidrotermal: CaZrO_3 ortorrômbico e $\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$ cúbico que apresentam, em média, baixas concentrações de CaCO_3 (aproximadamente 7,57%) e possuem desordem a longo alcance de acordo com os difratogramas de raios X. Verificou-se que, após o tratamento a 1200 °C, há degradação do carbonato e as fases restantes estão plenamente cristalizadas, com valores de tamanho médio de cristalitos em torno de 84,6 e 74,1 nm para as fases não estequiométrica e estequiométrica, respectivamente.

Quanto ao tratamento térmico: Para as amostras tratadas em temperaturas diferentes, foi confirmado o início do processo de cristalização para as duas fases entre 800 e 1000 °C, em que a fase estequiométrica inicia a construção da rede cristalina precocemente em relação à não estequiométrica, e ambas estão plenamente cristalizadas apenas em 1200 °C. A investigação destas amostras tratadas (de 600 °C até 1200 °C) também permitiu com que fossem feitas considerações sobre a emissão fotoluminescente apresentada pelas mesmas em detrimento da ordem-desordem de cada uma delas: para as amostras sem tratamento térmico, é notável uma larga e intensa emissão (máximo em aproximadamente 625 nm), que está claramente associada aos defeitos presentes nos materiais e aos consequentes estados intermediários criados no *gap* dos mesmos, esta emissão está associada às excitações para o estado S^* , ligado à emissões fluorescentes.

Ainda em detrimento do tratamento térmico, esta emissão diminui até quase desaparecer nas amostras tratadas em 800 °C, temperatura em que se inicia o ordenamento das amostras e redução da quantidade de defeitos. Em contrapartida, com o subsequente aumento da temperatura, há um deslocamento da banda de emissão para aproximadamente 700 nm, e esta, por sua vez, se associa às distorções locais dos *clusters* octaédrais [ZrO₆], que permitem que os elétrons sejam excitados para um novo estado energético (não permitido nas amostras mais desorganizadas e sem as específicas distorções locais), o estado T*, ligado à emissões fosforescentes. Este é um fenômeno observável em todas as amostras sintetizadas, independentemente do tempo de síntese, e também parece ter uma relação direta com a morfologia apresentada pelas amostras, que vão, aparentemente, de mono e mesocristais bem definidos para as amostras sem tratamento térmico para partículas menores e aglomeradas, para as amostras após o tratamento térmico, sugerindo um mecanismo inverso à cristalização reversa.

Quanto aos parâmetros de síntese: A investigação da influência de alguns parâmetros de síntese nas fases finais obtidas após a síntese hidrotermal e posterior tratamento térmico permitiu concluir que a utilização de mineralizadores com maior solubilidade, de precursores com menores distribuições de tamanhos de partículas e de soluções hidrotermais com alto pH culminam em materiais com maior porcentagem de zirconato estequiométrico em relação ao não estequiométrico, o que representam bons resultados iniciais para serem levados em consideração em sínteses futuras. A variação do tempo de síntese (de 1 até 180 min) também se mostrou eficiente no quesito conversão da fase Ca_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,85} para a CaZrO₃, quanto maior o tempo de síntese, maior a porcentagem da fase estequiométrica presente na solução sólida (51 até 82%, de acordo com os refinamentos de estrutura realizados). Inclusive, as amostras sintetizadas nos menores tempos apresentaram maior densidade de contornos de grãos e uma fase adicional, o ZrO₂ monoclinico, indicando que a incidência de micro-ondas por tempos mais

elevados auxilia a completa reação entre os precursores. Complementariamente, não houve grandes variações do *gap* indireto dos materiais sintetizados em diferentes tempos, nem grandes mudanças na morfologia das partículas obtidas (apenas as amostras sintetizadas a 1 e 180 min aparentaram possuir maior quantidade de mesoporos em suas microestruturas).

Quanto às propriedades sensoriais: As pastilhas submetidas aos testes sensoriais não apresentaram bons resultados quanto à variação de umidade relativa por possuírem alto caráter resistivo. Contudo, a partir dos dados obtidos para a amostra sintetizada a 1 min (que possui maior densidade de contornos de grão e maior área superficial), foi possível confirmar o comportamento semelhante ao dos condutores protônicos e a existência de nanoporos (menores que 5 nm) associados aos meso/macroporos do material. Inclusive, para valores de umidade relativa superiores à 50%, existe uma considerável variação de resistência, viabilizando a aplicação desta amostra para sensores de umidade.

Quanto às propriedades adsorventes: Não foi possível utilizar as amostras sintetizadas para a fotodegradação do corante rodamina B, muito provavelmente, pelos altos valores do *gap* e de densidade de contornos de grãos apresentados. Contudo, as amostras com variação de tempo de síntese possuíram ótimo caráter adsorvente, sendo que as amostras sintetizadas sem tratamento térmico possuem predileção para adsorção da rodamina B e, após o tratamento, para a adsorção do vermelho congo, o que viabiliza estes materiais para confecção de membranas adsorventes com interessantes aplicações ambientais.

Quanto à dopagem com Eu^{3+} : Amostras de CaZrO_3 foram satisfatoriamente dopadas com Eu^{3+} através do método hidrotermal assistido por micro-ondas, em que foram obtidos melhores resultados quanto à emissão na região vermelha para a amostra com 3% de inserção de európio. Espectros de emissão de alta resolução confirmaram a substituição dos cátions de Ca^{2+} e Zr^{4+} pelos de Eu^{3+} em dois sítios locais para cada uma das fases. Esta caracterização feita em temperatura criogênica, em particular, é de grande importância para complementar o estado

da arte deste material, já que não foram encontradas publicações que investigam propriedades ou características do CaZrO_3 em baixas temperaturas. Finalmente, os resultados referentes ao rendimentos quânticos aqui apresentados, especialmente para o limite de substituição de 3%, estão entre os melhores quando comparados com outros trabalhos, o que qualifica as amostras aqui sintetizadas para aplicações em recobrimentos de LED's que trabalham com radiações de excitação localizadas no UV-próximo.

6 PUBLICAÇÕES E DEMAIS PRODUÇÕES

Os resultados aqui apresentados resultaram, até o momento, em uma publicação na revista *Ceramics International* (I) e uma na *Materials Today Communications* (II). Dois manuscritos estão em processo de submissão: 1 – sobre a influência do tempo de síntese nas características elétricas e estruturais do CZO; 2 – sobre as emissões das amostras de CZO tratadas em diferentes temperaturas, e sua associação com as respectivas bandas eletrônicas, morfologias e ordem-desordem.

- (I) MACEDO JR, W. D.; SOUZA, A. E.; SANTOS, G. T. A.; TEIXEIRA, S. R.; LONGO, E. *Microwave-assisted hydrothermal synthesis followed by heat treatment: a new route to obtain CaZrO₃*. *Ceramics International*, 44, 953-958, 2018.
- (II) MACEDO, W. C.; JUNIOR, A. G. B.; ROCHA, K. O.; ALBAS, A. E. S.; PIRES, A. M.; TEIXEIRA, S. R.; LONGO, E. *Photoluminescence of Eu³⁺-doped CaZrO₃ red-emitting phosphors synthesized via microwave-assisted hydrothermal method*. *Materials Today Communications*, 24, 100966, 2020.

No período do Doutorado (2016-2020), também foram realizadas colaborações com outros grupos de pesquisa, resultando nas publicações abaixo:

- (III) KUMAR, R.; JR, W. D.; RUBIRA, R. J. G.; ALAFERDOV, A. V.; VAZ, A. R.; SINGH, R. K.; TEIXEIRA, S. R.; CONSTANTINO, C. J. L. *Simple and fast approach for Synthesis of reduced graphene oxide–MoS₂ hybrids for room temperature gas detection*. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 65, 3943-3949, 2018.

- (IV) KUMAR, R.; JR, W. C. M.; SINGH, R. K.; TIWARI, V. S.; CONSTANTINO, C. J. L.; MATSUDA, A.; MOSHKALEV, S. A. *Simple nitrogen–sulfur co-doped reduced graphene oxide-nickel oxide nanoparticle composites for electromagnetic interference shielding. ACS Applied Nano Materials*, 2, 4626-4636, 2019.
- (V) FERNANDES, J. D.; PAZIN, W. M.; AROCA, R. F.; JUNIOR, W. D. M; TEIXEIRA, S. R.; CONSTANTINO, C. J. L. *Photoluminescent properties in perylene PVD films: Influence of molecular aggregates and supramolecular arrangement. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 211, 221-226, 2019.

Parte dos resultados aqui apresentados também inspiraram a colaboração com o projeto de extensão “2º Workshop Qualidade da Água – Soluções e Desafios para o Futuro da Água”, organizado pela Prof^a. Dr^a Priscila Aléssio Constantino e tendo os membros do LaMaC e LCGRS como colaboradores. Dentre outros projetos, alunos do ensino médio sintetizaram algumas das cerâmicas aqui produzidas visando a adsorção dos corantes rodamina B e azul de metileno, como apresentado no pôster abaixo:



Tratamento de resíduos sólidos poluidores e materiais cerâmicos descontaminantes da água

Eduarda Oliveira, Guilherme Baia, Karen Silva, Shátia Virgílio, Yasmin Costa, Wagner Costa Macedo, Agda Eunice de Souza Albas, Silvio Rainho Teixeira

INTRODUÇÃO

A descoberta dos corantes orgânicos foi de extrema importância para vários setores industriais, como o alimentício e o farmacêutico. Contudo, foi o setor têxtil que mais explorou as variedades disponíveis de cores e pigmentações resultantes destes corantes, expandindo seu mercado como nunca antes.

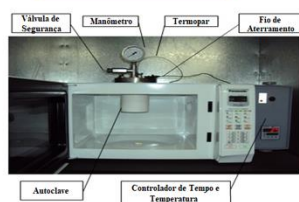


Apesar destes corantes terem revolucionado a moda e o setor produtivo de um modo geral, muitos são os problemas que decorrem do seu descarte indiscriminado em rios, lagos e corpos d'água. Podendo ser nocivos para a fauna, flora e até carcinogênicos para os humanos.



Uma das formas de descontaminação utilizada para retirar estes corantes do meio ambiente é o uso de cerâmicas brancas para a adsorção e posterior tratamento térmico para a eliminação completa dos corantes. Tendo isto em mente, neste trabalho testamos as capacidades adsorventes do Zirconato de Cálcio e do Titanato de Bário para os corantes Rodamina B (rosa) e Azul de Metileno (azul), ainda muito utilizados comercialmente.

Os pós cerâmicos adsorventes foram obtidos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas em uma temperatura máxima de 140 °C.



MATERIAIS E MÉTODOS

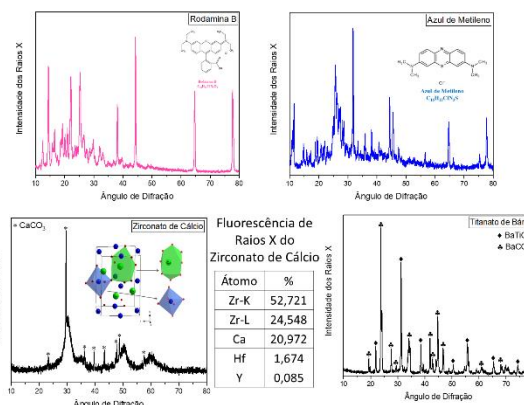


As soluções foram preparadas a partir de solventes aquosos e corantes com concentrações de 0,01 g/L. Para os testes de adsorção, foram utilizados 0,1 g de cada um dos pós cerâmicos para 10 mL das soluções de Rodamina B e Azul de Metileno. Para cada combinação de adsorvente/solução, foram analisados 3 tempos de mistura: 30 min, 24 hrs e 48 hrs.



RESULTADOS

Identificação dos materiais: Difratometria e Fluorescência de Raios X



CONCLUSÕES

A adsorção foi verificada em maior ou menor grau para todas as combinações de adsorventes/corantes, fato observado pela mudança de coloração dos pós cerâmicos, originalmente brancos. As melhores adsorções registradas foram para o zirconato de bário/azul de metileno, onde a solução final perdeu quase toda a coloração. O tempo de mistura não se mostrou um fator determinante para este tipo de adsorção.

Etec
Prof. Adolpho Arruda Mello
Presidente Prudente

Metrohm
Fundunesp
Fundação para o Desenvolvimento da UNESP

SÃO PAULO
GOVERNO DO ESTADO

AGRADECIMENTOS

unesp

FUNDAÇÃO INOVA PRUDENTE

sabesp

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDER, F.; POOTS, V. J. P.; MCKAY, G. *Adsorption kinetics and diffusion mass transfer processes during color removal from effluente using silica. Industrial & Engeneering Chemistry Process Design and Development*, 17, p. 406, 1978.

ANDERSON, J. H.; PARK, G. A. *The electrical conductivity of silica gel in the presence of adsorbed water. Journal of Physics and Chemistry*, 72, p. 3362-3368, 1968.

ANDRADE, T. M.; MARIANI, F. Q.; NUNES JR, C. V.; DALPASQUALE, M.; DANCZUK, M.; ANAISSI, F. J. Compreendendo as propriedades (estrutural, espectroscópica, colorimétrica e térmica) de sais de níquel. *Revista Matéria*, 23, p. 1-13, 2018.

ANDRÉ, R. S. Zirconato de cálcio: um estudo para aplicação como sensor de umidade relativa. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2013.

ANDRÉ, R. S.; ZANETTI, S. M.; VARELA, J. A.; LONGO, E. *Synthesis by a chemical method and characterization of CaZrO₃ powders: potential application as humidity sensors. Ceramics International*, 40, p. 16627-16634, 2014.

ANNADURAI, G.; JUANG, R-S.; LEE, D. J. *Use of cellulose – based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. Journal of Harzadous Materials*, B92, p. 263-274, 2002.

ANTÔNIO, S. G. Aplicação do método de Rietveld em caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio Ni₁₋₈Co₈Fe₂O₄ preparado por reação de combustão. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, SP, 2006.

ANTON-PAAR. *Microwave assisted synthesis*, 2019, disponível em <<http://www.wiki.anton-paar.com/en/microwave-assisted-synthesis/>>. Acesso em: 20 de Fevereiro de 2019.

ARAI, H.; EZAKI, S.; SHIMIZU, Y.; SHIPPO, O.; SEIYAMA, T. *Semiconductive humidity sensor of perovskite-type oxide. The International Meeting on Chemical Sensors, Elsevier, 1st Edition, 1983.*

ASTM E104-85. *Standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions. American Society for Testing and Materials International, West Conshohocken, Pensilvânia, 1996.*

BALL, J. M.; PETROZZA, A. *Defects in perovskite-halides and their effects in solar cells. Nature Energy, 1, Article number: 16149, 2016.*

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. H. *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. Journal of the American Chemical Society, 73, p. 373-380, 1951.*

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. *Impedance spectroscopy theory, experimental, and applications. John Wiley & Sons. Inc., 2nd Edition, 2005.*

BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. *Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. Nanoscale, 2, p. 1358-1374, 2010.*

BINNEMANS, K. *Interpretation of europium(III) spectra. Coordination Chemistry Reviews, 295, p. 1-45, 2015.*

BISPO-JR, A. G.; SHINOHARA, G. M. N.; PIRES, A. M.; CARDOSO, C. X. *Red phosphor based on Eu^{3+} -doped $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ incorporated with Au NPs synthesized via pechini's method. Optical Materials, 84, p. 137-145, 2018.*

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIM, G. *Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. Water Research, 18, p. 1501-1507, 1984.*

BLANK, T. A.; EKSPERIANDOVA, L. P.; BELIKOV, K. N. *Recent trends of ceramic humidity sensors development: a review. Sensors and Actuators B: Chemical*, 228, p. 416-442, 2016.

BOOBALAN, K.; VARUN, A.; VIJAYARAGHAVAN, R.; CHIDAMBARAM, K.; MUDALI, U. K. *Facile, scalable synthesis of nanocrystalline calcium zirconate by the solution combustion method. Ceramics International*, 40, p. 5781-5786, 2014.

BRIK, M. G.; MA, C. G.; KRASNENKO, V. *First-principles calculations of the structural and electronic properties of the cubic CaZrO_3 (001) surfaces. Surface Science*, 608, p. 146-153, 2013.

BRILLOUIN, L. *Diffusion de la lumière et des rayons X par un corps transparent homogène. Annals of Physics*, 9, p. 88-122, 1922.

BROWN, R. R.; BENNINGTON, K. O. *Thermodynamic properties of calcium zirconate (CaZrO_3). Thermochimica Acta.*, 106, p. 183-190, 1986.

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

CALLISTER, W. D. J. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. Livros Técnicos e Científicos Ltda. (LTC), Sétima Edição, Capítulo 1*, 2011.

CALPA, L. R. S. *Estudo preliminar da sinterização de membranas macroporosas de óxido de magnésio. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ*, 2011.

CERAMICS.ORG. *History of ceramics. The American Ceramic Society*, 2014, disponível em <<http://www.ceramics.org/learn-about-ceramics/history-of-ceramics>>. Acesso em: 30 de Novembro de 2018.

CHANG, A.; TSENG, T. Y. *Humidity-sensitive characteristics of CaTiO_3 porous ceramics*. *Journal of Materials Science Letters*, 9, p. 943-944, 1990.

CHAPLIN, M. *Grotthus mechanism – Water structure and science*, 2018, disponível em <<http://www1.lsbu.ac.uk/water/grotthus.html#b>>. Acesso em: 25 de Janeiro de 2019.

CHEN, J.; WU, S.; ZHANG, F.; LÜ, S.; MAO, Y. *Calcination temperature dependence of synthesis process and hydrogen sensing properties of In-doped CaZrO_3* . *Materials Chemistry and Physics*, 172, p. 87-97, 2016.

CHIKAWA, J.; SUMINO, K.; WADA, K. *Defects and properties of semiconductors – Advances in solid state technology*. KTK Scientific Publishers/Tokyo, 1st Edition, 1987.

CHOPPIN, G. R.; WANG, Z. M. *Correlation between ligand coordination number and the shift of the $^7F_0-^5D_0$ transition frequency in europium(III) complexes*. *Inorganic Chemistry*, 36, p. 249-252, 1997.

COCCO, A. *Composition limits at high temperatures of the cubic phase composed of ZrO_2 and CaO* . *La Chimica e l'Industria (Milan)*, 41, p. 882-886, 1959.

COLLINS. *Definition of “Synthesis” – Collins English Dictionary*, 2018, disponível em <<http://www.collinsdictionary.com/dictionary/english/synthesis>>. Acesso em: 14 de Dezembro de 2018.

CONSTANTINO, C. J. L.; AROCA, R. F. *Surface-enhanced resonance Raman scattering imaging of Langmuir-Blodgett monolayers of bis(benzimidazo)perylene on silver island films*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 31, p. 887-890, 2000.

DAS-GUPTA, D. K. *Ferroelectric composites sensor materials*. *Materials Engineering*, 1th Edition, p. 97-125, 1999.

DE LA HOZ, A.; DÍAZ, A. O.; MORENO, A. *Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. Chemical Society Reviews*, 34, p. 164-178, 2005.

DELUCA, J. A. *An introduction to luminescence in inorganic solids. Journal of Chemistry Education*, 57, p. 541-545, 1980.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. *Química Nova*, 34, p. 1193-1199, 2011.

DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. *Equation of the characteristic curve of activated charcoal proceedings of the academy of sciences. Physical Chemistry Section USSR*, 55, p. 331-333, 1947.

DUDEK, M.; BUCKO, M. M. *Electrical properties of stoichiometric and non-stoichiometric calcium zirconate. Solid State Ionics*, 157, p. 183-187, 2003.

DUDEK, M.; DROZDZ-CIESLA, E. *Some observations on synthesis and electrolytic properties of nonstoichiometric calcium zirconate. Journal of Alloys and Compounds*, 475, p. 846-854, 2009.

DUDEK, M.; RÓG, G.; BOGUSZ, W.; KOZŁOWSKA-RÓG, A.; BUCKO, M.; ZYCH, L. *Calcium zirconate as a solid electrolyte for electrochemical devices applied in metallurgy. Materials Science-Poland*, 24, p. 253-260, 2006.

DURÁN-MARTÍN, J. D.; JIMENEZ, P. E. S.; VALVERDE, J. M.; PEREJÓN, A.; ARCENEGUI-TROYA, J.; TRINANES, P. G.; MAQUEDA, L. A. P. *Role of particle size on the multicycle calcium looping activity of limestone for thermochemical energy storage. Journal of Advanced Research, In Press – Accepted Manuscript*, Disponível on-line em 24 de Outubro de 2019, <<https://doi.org/10.1016/j.jare.2019.10.008>>, 2019.

EARLY, J. G.; ROOK, H. L. *Versailles Project on Advanced Materials and Standards (VAMAS)*. *Advanced Materials*, 8, p. 9-12, 1996.

ENGELN, W.; BUEKENHOUDT, A.; LUYTEN, J.; SCHUTTER, F. *Humidity sensitivity of electrochemical hydrogen cells using calcium zirconate ceramics*. *Solid State Ionics*, 96, p. 55-59, 1997.

EVANGELINE, B.; AZEEM, P. A. *Temperature optimization of CaZrO₃ nanophosphors by structural and photoluminescence studies*. *Materials Today: Proceedings*, 3, p. 3901-3907, 2016.

EVANGELINE, B.; AZEEM, P. A.; PRASADA RAO, R.; SWATI, G.; HARANATH, D. *Structural and luminescent features of cerium doped CaZrO₃ blue nanophosphors*. *Journal of Alloys and Compounds*, 705, p. 618-623, 2017.

FANCIO, E. *Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP, 1999.

FAZLI, R.; FAZLI, M.; GOLESTANI-FARD, F.; MIRHABIBI, A. *The effects of raw materials particle size and salt type on formation of nano-CaZrO₃ from molten salts*. *Ceramics International*, 38, p. 5775-5781, 2012.

FERRARI-LIMA, A. M.; UEDA, A. C.; BERGAMO, E. A.; MARQUES, R. G.; FERRI, E. A. V.; PINTO, C. S.; PEREIRA, C. A. A.; YASSUE-CORDEIRO, P. H.; SOUZA, R. P. *Perovskite-type titanate zirconate as photocatalyst for textile wastewater treatment*. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, p. 12529-12537, 2016.

FILHO, L. S. G. *Estudo do efeito de solventes nas propriedades espectroscópicas do antibiótico norfloxacin: absorção, fluorescência estacionária e resolvida no tempo*. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2010.

FORSTER, P. L.; PARRA, D. F.; KAI, J.; BRITO, H. F.; LUGAO, A. B. *Influence of gamma irradiation on photoluminescence properties of polycarbonate films doped with Eu^{3+} -beta-diketonate complex*. *Radiation Physics and Chemistry*, 84, p. 47-50, 2013.

FREUNDLICH, H. Z. *Über die adsorption in losungen*. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, p. 385-470, 1906.

FULVIO, P. F. *Synthesis and characterization of ordered mesoporous inorganic nanocomposite materials*. PhD Dissertation, Kent State University, Kent, Florida, 2009.

GALUSKIN, E. V.; GAZEEV, V. M.; ARMBRUSTER, T.; ZADOV, A. E.; GALUSKINA, I. O.; PERTZEV, N. N.; DZIERZANOWSKI, P.; KADIYSKI, M.; GURBANOV, A. G.; WRZALIK, R.; WINIARSKI, A. *Lakargiite CaZrO_3 : a new mineral of the perovskite group from the North Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia*, *American Mineralogist*, 93, p. 1903-1910, 2008.

GARVIE, R. C. *The cubic field in the system CaO-ZrO_2* . *Journal of the American Ceramic Society*, 68, p. 553-556, 1968.

GEDYE, R.; SMITH, F.; WESTAWAY, K.; ALI, H.; BALDISERA, L.; LABERGE, L.; ROUSSEL, J. *The use of microwave ovens for rapid organic synthesis*. *Tetrahedron Letters*, 23, p. 279-282, 1986.

GEFFROY, P. M.; GUIRONNET, L.; BOUWMEESTER, H. J. M.; CHARTIER, T.; GRENIER, J. -C.; BASSAT, J. -M. *Influence of oxygen partial pressure on the oxygen diffusion and surface exchange coefficients in mixed conductors*. *Journal of the European Ceramic Society*, 39, p. 59-65, 2019.

GIGUERE, R. J.; BRAY, T. L.; DUNCAN, S. M.; MAJETICH, G. *Application of commercial microwave ovens to organic synthesis*. *Tetrahedron Letters*, 27, p. 4945-4948, 1986.

GLAZER, A. M. *The classification of tilted octahedra in perovskites*. *Acta Crystallographica*, B28, p. 3384-3392, 1972.

GONÇALVES, I. G.; PETTER, C. O. Teoria de Kubelka-Munk aplicada na indústria de minerais industriais: predição do teor de contaminantes do Caolim. *Revista Escola de Minas*, 60, p. 491-496, 2007.

GONENLI, I. E.; TAS, A. C. *Chemical synthesis of pure and Gd-doped CaZrO₃ powders. Journal of the European Ceramic Society*, 19, p. 2563-2567, 1999.

GOODENOUGH, J. B. *Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. Reports on Progress in Physics*, 67, p. 1915-1993, 2004.

GRABOWSKA, E. *Selected perovskite oxides: characterization, preparation and photocatalytic properties – a review. Applied Catalysis B: Environmental*, 186, p. 97-126, 2016.

GREENLEAF, M. *Phenomenological equivalent circuit modeling of various energy storage devices. PhD Dissertation, Florida States University Libraries, Tallahassee, Florida*, 2014.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. *Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, 2nd Edition*, 1982.

GROTTHUSS, C. J. T. *Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique. Annals Chemistry*, LVIII, p. 54-74, 1806.

GUPTA, S. K.; GHOSH, P. S.; PATHAK, N.; TEWARI, R. *Nature of defects in blue light emitting CaZrO₃: spectroscopic and theoretical study. Royal Society of Chemistry*, 5, p. 56526-56533, 2015.

HAMOUCHE, H.; MAKHLOUF, S.; CHAOUCHI, A.; LAGHROUCHE, M. *Humidity sensor based on keratin bio polymer film. Sensors and Actuators A: Physical*, 282, p. 132-141, 2018.

HARKINS, W. D.; JURA, G. *Surfaces of solids XIII. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid. Journal of the American Chemical Society*, 66, p. 1366-1373, 1944.

HATWAR, C. R.; DESHPANDE, P. S.; DAFARE, S.; TALWATKAR, C. B.; BHAVSAR, R. S.; HATWAR, R. L. *Photocatalytic degradation of congo red dye on combustion synthesized CaZrO_3 catalyst under solar light irradiation. International Journal of Current Advanced Research*, 5, p. 1170-1174, 2016.

HAYNES, W. *CRC Handbook of chemistry and physics. CRC Press, 96th Edition*, 2015.

HE, Z.; SUN, X. Y.; GU, X. *Enhancements on luminescent properties of CaZrO_3 by A^+ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). Chemical Physics*, 513, p. 94-98, 2018.

HOAT, D. M.; RIVAS SILVA, J. F.; MÉNDEZ BLAS, A. *First principles study of structural, electronic and optical properties of perovskites CaZrO_3 and CaHfO_3 in cubic phase. Solid State Communications*, 275, p. 29-34, 2018.

HOFMANN, M.; HOFMANN, H.; HAGELÜKEN, C.; HOOL, A. *Critical raw materials: a perspective from the materials science community. Sustainable Materials and Technologies*, 17, p. e00074, 2018.

HOLZER, S. *Polycrystalline materials*, 2007, disponível em <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/holzer/node39.html>. Acesso em: 23 de Janeiro de 2019.

HUANG, K.; YUAN, L.; FENG, S. *Crystal facet tailoring art in perovskite oxides. Inorganic Chemistry Frontiers*, 2, p. 965-981, 2015.

HUANG, K.; XIE, B.; CHEN, X.; ZHANG, Y.; MO, T.; JI, H.; HE, Q.; YU, P. *Effect of excess Ca^{2+} on the formation of CaZrO_3 powders via polyacrylamide gel method. Materials Express*, 9, p. 310-318, 2019.

HUANG, P.; ZHENG, W.; GONG, Z.; YOU, W.; WEI, J.; CHEN, X. *Rare earths and transition metal ion doped inorganic luminescent nanocrystal: from fundamentals to biodetection*. *Materials Today Nano*, In Press – Accepted Manuscript, Disponível on-line em 15 de Fevereiro de 2019, <<https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2019.100031>>, 2019.

HUANG, Z.; DENG, X.; LIU, J.; JIAO, C.; LU, L.; ZHANG, H.; ZHANG, S. *Preparation of CaZrO_3 powders by a microwave-assisted molten salt method*. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 124, p. 593-596, 2016.

HWANG, S. C.; CHOI, G. M. *The effect of cation nonstoichiometry on the electrical conductivity of CaZrO_3* . *Journal of the European Ceramic Society*, 25, p. 2609-2612, 2005.

HWANG, S. C.; CHOI, G. M. *Humidity response characteristics of barium titanate*. *Journal of the American Ceramic Society*, 76, p. 766-768, 1993.

IANOS, R.; BARVINSCHI, P. *Solution combustion synthesis of calcium zirconate, CaZrO_3 , powders*. *Journal of Solid State Chemistry*, 183, p. 491-496, 2010.

IBIAPINO, A. L.; FIGUEIREDO, L. P.; LASCALEA, G. E.; PRADO, R. J. *Síntese e caracterização de CaZrO_3 e BaZrO_3 nanoestruturados*. *Química Nova*, 36, p. 762-767, 2013.

IEC. *Terms and definitions in industrial process measurement and control – draft 65/84*. *International Electrotechnical Committee*, 1982.

ISMAEL, A. A.; VOORT, F. R.; SEDMAN, J. *Chapter 4 Fourier transform infrared spectroscopy: principles and applications*. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, 18, p. 93-139, 1997.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). *Recommendations for the characterization of porous solids*. *Pure and Applied Chemistry*, 66, p. 1739-1758, 1994.

IWAHARA, H.; ESAKA, T.; UCHIDA, H.; MAEDA, N. *Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. Solid State Ionics*, 3-4, p. 359-363, 1981.

IWAHARA, H.; UCHIDA, H.; KONDO, J. *Galvanic cell-type humidity sensor using high temperature-type proton conductive solid electrolyte. Journal of Applied Electrochemistry*, 13, p. 365-370, 1983.

JACOB, K. T.; WASEDA, Y. *Gibbs energy of formation of orthorhombic CaZrO_3 . Thermochimica Acta.*, 239, p. 233-241, 1994.

JAHN, C.; SCHAFFÖNER, S.; ODE, C.; JANSEN, H. ANEZIRIS, C. G. *Investigation of calcium zirconate formation by sintering zirconium dioxide with calcium hydroxide. Ceramics International*, 44, p. 11274-11281, 2018.

JANKE, D. *Oxygen probes based on calcia-doped hafnia or calcium zirconate for use in metallic melts. Metallurgical and Materials Transactions B*, 13B, p. 227-235, 1982.

JEMAA, F. B.; MAHMOOD, S.; ELLOUZE, M.; HLIL, E. K.; HALOUANI, F. *Structural, magnetic, and magnetocaloric studies of $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.22}\text{Sr}_{0.11}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ manganites. Journal of Materials Science*, 50, p. 620-633, 2015.

JHUNG, S. H.; JIN, T.; HWANG, Y. K.; CHANG, J. S. *Microwave effect in the fast synthesis of microporous materials: which stage between nucleation and crystal growth is accelerated by microwave irradiation?. Chemistry-A European Journal*, 13, p. 4410-4417, 2007.

JING-LI, ZH.; YUE-DONG, L.; GUO-BIAO, W.; BIAO-HONG, L. *Electrical conduction of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ceramics under different relative humidity. Sensors and Actuators A*, 29, p. 43-47, 1991.

JIWEI, H.; RU, Z.; JIANWU, Z.; ZHONGPING, W.; ZENGMING, Z.; ZEJUN, D. *Pressure and temperature study on the structural stability of $\text{GdNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Journal of Physics and Colloid Chemistry*, 121, p. 14787-14794, 2017.

JÚNIOR, M. A. C. Síntese e caracterização de matrizes cerâmicas inorgânicas baseadas em NaYF_4 e ZnGa_2O_4 : propriedades *upconversion*, *downconversion* e luminescência persistente. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2017.

KANAGESAN, S.; HASHIM, M.; JESURANI, S.; KALAIVANI, T.; ISMAIL, I.; SHAFIE, M. S. E. *Particle morphology and magnetic properties of $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.9}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ powder calcined conventionally and by microwave heating*. *Journal of Alloys and Compounds*, 543, p. 49-52, 2012.

KANG, S-J. L. *Sintering – densification, grain growth and microstructure*. Elsevier, 1st Edition, 2005.

KASZOWSKA, Z.; MALEK, K.; SLEZAK, E. S.; NIEDZIELSKA, K. *Raman scattering or fluorescence emission? Raman spectroscopy study on lime-based building and conservation materials*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 169, p. 7-15, 2016.

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. *Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production*. *Bioresource Technology*, 99, p. 3439-3443, 2008.

KERMANI, N.; MIRZAEI, S. S.; OLYA, M. E.; MIRZAEI, S. M. J. *Synthesis, characterization and photocatalytic activity of $\text{CaZrO}_3\text{-SiO}_2$ nanocomposite for the decolorization of indigo carmine dye*. *Desalination and Water Treatment*, 125, p. 102-110, 2018.

KHALIULLIN, SH. M.; ZHURAVLEV, V. D.; BAMBUROV, V. G.; ERMAKOVA, L. V. *Synthesis of submicron CaZrO_3 in combustion reactions*. *Physics of Atomic Nuclei*, 78, p. 1382-1388, 2015.

KLEM, M. S. Tratamentos de espectros de impedância através de modelos de circuitos equivalentes. Trabalho apresentado à disciplina de Princípios de Eletrônica Orgânica: Tópicos Especiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Presidente Prudente, SP, 2018.

KOEHLER, E. K. *The structure and properties of refractory zirconia ceramics. I Fundamental investigation. An annotated bibliography of research works carried out in the USSR. Ceramics International*, 10, p. 3-13, 1984.

KOIRALA, R.; GUNUGUNURI, K. R.; PRATSINIS, S. E.; SMIRNIOTIS, P. G. *Effect of zirconia doping on the structure and stability of CaO-based sorbents for CO₂ capture during extended operating cycles. The Journal of Physical Chemistry C*, 115, p. 24804-24812, 2011.

KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. *Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. Materials Research Bulletin*, 27, p. 1393-1405, 1992.

KOOPMANS, H. J. A.; VANDEVELDE, J. M. H.; GELLINGS, P. J. *Powder neutron-diffraction study of the perovskites CaTiO₃ na CaZrO₃. Acta. Crystallographica Section C-Crystal Structure Communicaitons*, 39, p. 1323-1325, 1983.

KOVALEV, I. A.; PETROV, A. A.; IBRAGIMOVA, O. A.; SHOKOD'KO, A. V.; CHERNYAVSKII, A. S.; GOODILIN, E. A.; SOLNTSEV, K. A.; TARASOV, A. B. *New hierarchical titania-based structures for photocatalysis. Mendeleev Communications*, 28, p. 541-542, 2018.

KRISHNAN, V. *Development of CaZrO₃-based hydrogen sensors with oxide reference electrodes for molten aluminum. PhD Dissertation, Auburn University, Auburn, Alabama*, 2006.

KULAK, A. N.; IDDON, P.; LI, Y.; ARMES, S. P.; CÖLFEN, H.; PARIS, O.; WILSON, R. M.; MELDRUM, F. C. *Continuous structural evolution of calcium carbonate particles: a unifying model of copolymer-mediated crystallization. Journal of the American Chemical Society*, 129, p. 3729-3736, 2007.

KUMAR, S. G. P.; KRISHNA, R. H.; KOTTAM, N.; MURTHY, P. K.; MANJUNATHA, C.; PREETHAM, R.; SHIVAKUMARA, C.; THOMAS, T. *Understanding the photoluminescence behavior in nano CaZrO₃:Eu³⁺ pigments by Judd-Ofelt intensity parameters. Dyes and Pigments*, 150, p. 306-314, 2018.

KUTTY, T. R. N.; VIVEKANANDAN, R.; PHILIP, S. *Precipitation of ultrafine powders of zirconia polymorphs and their conversion to $MZrO_3$ ($M=Ba, Sr, Ca$) by the hydrothermal method. Journal of Materials Science*, 25, p. 3649-3658, 1990.

LAI, C. W.; JUAN, J. C.; KO, W. B.; HAMID, S. B. A. *An overview: recent development of titanium oxide nanotubes as photocatalyst for dye degradation. International Journal of Photoenergy*, 2014, p. 1-14, Article ID 524135, 2014.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. *Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. Journal of Applied Crystallography*, 11, p. 102-113, 1978.

LANGMUIR, I. *The adsorption of gases on plane surfaces of glass. Journal of the American Ceramic Society*, 40, p. 1361-1403, 1918.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. *General structure analysis system (GSAS) program. Los Alamos, NM, Rep. N°. LAUR 86-748, Los Alamos National Laboratory, University of California*, 2004.

LEVY, M. R.; GRIMES, R. W.; SICKAFUS, K. E. *Disorder processes in $A^{3+}B^{3+}O_3$ compounds: implications for radiation tolerance. Philosophical Magazine*, 84, p. 533-545, 2006.

LI, J.; MENG, S.; NIU, J.; LU, H. *Electronic structures and optical properties of monoclinic ZrO_2 studied by first-principles local density approximation + U approach. Journal of Advanced Ceramics*, 6, p. 43-49, 2017.

LI, M.; GEHRE, P.; ANEZIRIS, C. G. *Investigation of calcium zirconate ceramic synthesized by slip casting and calcination. Journal of the European Ceramic Society*, 33, p. 2007-2012, 2013.

LIAN, H.; DAI, Y.; YANG, D.; CHENG, Z.; LI, C.; HOU, Z.; SHANG, M.; LIN, J. *Morphology control, luminescence and energy transfer properties of NaCeF₄ and NaCeF₄:Tb³⁺/Yb³⁺ nanocrystals*. *Nanoscale*, 6, p. 9703-9712, 2014.

LIMA, R. G.; RODRIGUES, V. D.; CARVALHO, C. L.; TEIXEIRA, S. R.; SOUZA, A. E.; ZODOROSNY, R. *Synthesis of bi-based superconductor by microwave-assisted hydrothermal method*. *Journal of Physics: Conference Series*, 507, 012053, 2014.

LIMA, R.; MACARIO, L.; ESPINOSA, J.; LONGO, V.; ERLO, R.; MARANA, N.; SAMBRANO, J. R.; SANTOS, M.; MOURA, A.; PIZANI, P. S. *Toward an understanding of intermediate-and short-rang defects in ZnO single crystals*. *Journal of Physics and Chemistry A*, 112, p. 8970-8978, 2008.

LIU, B.; LIN, X.; ZHU, L.; WANG, X.; XU, D. *Fabrication of calcium zirconate fibers by the sol-gel method*. *Ceramics International*, 40, p. 12525-12531, 2014.

LIU, K.; LIU, X.; ZENG, Q.; ZHANG, Y.; TU, L.; KONG, X.; WANG, Y.; CAO, F.; LAMBRECHTS, S. A.; AALDERS, M. C.; ZHANG, H. *Covalently assembled NIR nanoplatfrom for simultaneous fluorescence imaging and photodynamic therapy of cancer cells*. *ACS. Nano*, 6, p. 4054-4062, 2012.

LIU, Y.; NIU, Z.; JIA, Y.; SUN, Q.; CHAO, M. *Phonon softening induced cubic-to-tetragonal phase transition in ReO₃*. *Physics Letters A*, 379, p. 2756-2760, 2015.

LIU, Z.; LU, J.; MAO, Y.; REN, P.; FAN, H. *Energy storage properties of NaNbO₃-CaZrO₃ ceramics with coexistence of ferroelectric and antiferroelectric phases*. *Journal of the European Ceramic Society*, 38, p. 4939-4945, 2018.

LONGO, E.; ORHAN, E.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI JR, F.; BELTRÁN, A.; ANDRÉS, J. *Density functional theory calculation of the electronic structure of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃: photoluminescent properties and structural disorder*. *Physics Review B*, 69, p. 125115-1-7, 2004.

LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; COSTA, M. G. S.; MOREIRA, M. L.; FIGUEIREDO, A. T.; ANDRÉS, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. *First principles calculation on the origin of violet-blue and green light photoluminescence emission in SrZrO₃ and SrTiO₃. Theoretical Chemistry Accounts*, 124, p. 385-394, 2009.

LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; FIGUEIREDO, A. T.; SANTOS, L. P. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; SAMBRANO, J. R.; PASKOCIMAS, C. A.; VICENTE, F. S.; HERNANDES, A. C. *Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO₃ powders. Applied Physics Letters*, 90, p. 091906-1-3, 2007.

LOVEJOY, C. O. *Reexamining human origins in light of Ardipithecus Ramidus. Science*, 326, p. 74-74e8, 2009.

LOVISA, X. L. Propriedade fotoluminescente da ZrO₂:Tb³⁺, Eu³⁺, Tm³⁺ obtida pelo método de polimerização de complexos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2013.

LYAGAEVA, J.; DANILOV, N.; KORONA, D.; FARLENKOV, A.; MEDVEDEV, D.; DEMIN, A.; ANIMITSA, I.; TSIAKARAS, P. *Improved ceramics and electrical properties of CaZrO₃-based proton-conducting materials prepared by a new convenient combustion synthesis method, Ceramics International*, 43, 7184-7192, 2017.

MACEDO JR, W. D.; SOUZA, A. E.; SANTOS, G. T. A.; TEIXEIRA, S. R.; LONGO, E. *Microwave-assisted hydrothermal synthesis followed by heat treatment: a new route to obtain CaZrO₃. Ceramics International*, 44, 953-958, 2018.

MACÊDO JR, W. D. Caracterização de filmes de Ba_xSr_{1-x}TiO₃ sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e depositados por eletroforese. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Presidente Prudente, SP, 2015.

MACHADO, M. A. C. Estudo por espalhamento Raman de efeitos anarmônicos e transição de fase do PbTiO₃:Sm³⁺ induzidos por pressão hidrostática e variação de temperatura. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2007.

MACHULEK JR, A. *Fotoquímica – Aula 4 – Mecanismos de absorção e emissão de energia*, 2008, disponível em <http://www.nupeg.ufrn.br/downloads/fotoquimica/aula_4.pdf>. Acesso em: 11 de Março de 2019.

MACKENZIE, J. *Multifunctional ceramic materials-review and projections*. *MRS Proceedings*, 175, p. 149, 1989.

MAESTRO, P.; DOUGIER, P. *Les terres rares dans les applications de la luminescence*. *L'actualité Chimique*, 6, p. 15-26, 1982.

MAGALHÃES, R. S.; JUNIOR, W. D. M.; SOUZA, A. E.; TEIXEIRA, S. R.; LI, M. S.; LONGO, E. Síntese de BaTiO₃ e SrTiO₃ pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas utilizando anatase como precursor de titânio. *Química Nova*, 40, p. 166-170, 2016.

MANIK, S. K.; PRADHAN, S. K. *X-ray microstructure characterization of ball-milled nanocrystalline microwave dielectric CaZrO₃ by Rietveld method*. *Journal of Applied Crystallography*, 38, p. 291-298, 2005.

MANIKANDAN, V.; TUDORACHE, F.; PETRILA, I.; MANE, R. S.; KUNCSEK, V.; VASILE, B.; MORGAN, D.; VIGNESELVAN, S.; MIRZAEI, A. *Fabrication and characterization of Ru-doped LiCuFe₂O₄ nanoparticles and their capacitive and resistive humidity sensor applications*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 474, p. 563-569, 2019.

MARINHO, J. Z.; PAULA, L. F.; LONGO, E.; PATROCINIO, A. O. T.; LIMA, R. C. *Effect of Gd³⁺ doping on structural and photocatalytic properties of ZnO obtained by facile microwave-hydrothermal method*. *SN Applied Sciences*, 1, p. 359, 2019.

MARQUES, A. P. A. Produção e caracterização de materiais cerâmicos nanoestruturados puros e híbridos. Projeto de Auxílio à Pesquisa – Regular, FAPESP, Processo 13/07437-5, 2014-2016.

MASON, T. O. *Advanced Ceramics – Ceramics, Encyclopaedia Britannica*, 2018, disponível em <<http://www.britannica.com/technology/advanced-ceramics>>. Acesso em: 30 de Novembro de 2018.

MATHEWS, M. D.; MIRZA, E. B.; MOMIN, A. C. *High-temperature X-ray diffractometric studies of CaZrO_3 , SrZrO_3 na BaZrO_3* . *Journal of Materials Science Letters*, 10, p. 305-306, 1991.

MATOS, J. R.; MIYANO, M. H.; SIQUEIRA, L.; MOURA, M. F. V.; LUIZ, J. M. Ilustração da influência da razão de aquecimento nos resultados de termogravimetria. *Química Nova*, 23, p. 113-115, 2000.

MATSUMOTO, H.; TAKEUCHI, K.; IWAHARA, H. *Electromotive force of hydrogen isotope cell with a high temperature proton-conducting solid electrolyte $\text{CaZr}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{O}_{3-\alpha}$* . *Journal of Electrochemistry Society*, 146, p. 1486-1491, 1999.

MAURYA, A.; BAHADUR, A.; BAI, S. B. *Enhanced red emission from Eu^{3+} , A^+ (Li^+ , Na^+ , K^+) co-doped CaZrO_3 phosphor*. *Journal of Luminescence*, 203, p. 714-722, 2018.

MAZZO, T. M.; PINATTI, I. M.; MACARIO, L. R.; AVANSI, W.; MOREIRA, M. L.; ROSA, I. L. V.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. *Europium-doped calcium titanate: optical and structural evaluations*. *Journal of Alloys and Compounds*, 585, p. 154-162, 2014.

MOHAMAD, S. F. S.; MOHAMAD, S.; JEMAAT, Z. *Study of calcination condition on the composition of calcium carbonate in waste cockle shell to calcium oxide using thermal gravimetric analysis*. *Journal of Engeneering and Applied Sciences*, 11, p. 9917-9921, 2016.

MONSHI, A.; FOROUGH, M. R.; MONSHI, M. R. *Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD*. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2, p. 154-160, 2012.

MOREIRA, M. L. Titanatos de alcalinos terrosos: a ordem associada à desordem. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2010.

MOREIRA, M. L.; ANDRÉS, J.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. *On the reverse crystal growth of BaZrO₃ decaoctahedron: shape evolution and mechanism*. *Crystal Engineering Community*, 13, p. 5818-5824, 2011.

MOTE, V. D.; DARGAD, J. S.; NOLE, B. N. *Effect of Mn doping concentration on structural, morphological and optical studies of ZnO nano-particles*. *Nanoscience and Nanoengineering*, 1, p. 116-122, 2013.

MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P. E.; BOMBEN, K. D. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 2nd Edition, 1992.

NAGARAJA, R.; NAGARAJU, K.; GIRIJA, C. R.; NAGABHUSHANA, B. M. *Photocatalytic degradation of rhodamine B dye under UV/solar light using ZnO nanopowder synthesized by solution combustion route*. *Powder Technology*, 215-216, p. 91-97, 2012.

NARSIMHAN, G. *Thermal decomposition of calcium carbonate*. *Chemical Engineering Science*, 16, p. 7-20, 1961.

NASSAR, M. M.; EL-GEUNDI, M. S. *Comparative cost of color removal from textile effluents using natural adsorbents*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 50, p. 257, 1991.

NAVAMI, D.; BASAVARAJ, R. B.; SHARMA, S. C.; DARUKA PRASAD, B.; NAGABHUSHANA, H. *Rapid identification of latent fingerprints, security ink and WLED applications of CaZrO₃:Eu³⁺ fluorescent labelling agent fabricated via bio-templated assisted combustion route*. *Journal of Alloys and Compounds*, 762, p. 763-779, 2018.

NAVARRO, R. F. A evolução dos materiais. Parte1: da Pré-História ao início da Era Moderna. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 1, p. 1-11, 2006.

NAVARRO, R. F. A evolução dos materiais. Parte II: a contribuição das civilizações pré-colombianas. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 3, p. 15-24, 2008.

NENOV, T. G.; YORDANOV, S. P. *Ceramic sensors – Technology and applications*. Technomic Publishing Co., Inc., 1th Edition, p. 8-13, 1996.

NEWTON, K. A. *Derivation of Laporte Rule – Libretexts Chemistry*, 2019, disponível em <[http://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Selection_Rules_for_Electronic_Spectra_of_Transition_Metal_Complexes/Derivation_of_Laporte_Rule/](http://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Selection_Rules_for_Electronic_Spectra_of_Transition_Metal_Complexes/Derivation_of_Laporte_Rule/)>. Acesso em: 22 de Abril de 2019.

NI, M.; RATNER, B. D. *Differentiation of calcium carbonate polymorphs by surface analysis techniques – an XPS and TOF-SIMS study*. *Surf Interface Anal*, 40, p. 1356-1361, 2008.

OLIVEIRA, M. C. Estudo experimental e mecânico quântico “*ab initio*” para investigar as propriedades estruturais e eletrônicas do zirconato de cálcio. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Goiás, Catalão, GO, 2015.

OLIVEIRA, M. C.; GRACIA, L.; ASSIS, M.; ROSA, I. L. V.; GURGEL, M. F. C.; LONGO, E.; ANDRÉS, J. *Mechanism of photoluminescence in intrinsically disordered CaZrO₃ crystals: first principles modeling of the excited electronic states*. *Journal of Alloys and Compounds*, 722, p. 981-995, 2017.

OLSON, G. R. *Beyond discovery: design for a new material world*. *Calphad*, 25, p. 175-190, 2001.

ONDIK, H. M.; MCMURDIE, H. F. *Phase diagrams for zirconium + zirconia systems*. National Institute of Standards and Technology, American Ceramics Society, 1st Edition, Westerville, Ohio, 1998.

ORERA, V. M.; PECCHAROMAN, C.; PENA, J. I.; MERINO, R. I.; SERNA, C. J. *Vibrational spectroscopy of CaZrO₃ single crystals*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10, p. 7501-7510, 1998.

OSADA, M.; SASAKI, T. *Nanoarchitectonics in dielectric/ferroelectric layered perovskites: from bulk 3D synthesis to 2D nanosheets*. *Dalton Transactions*, 47, p. 2841-2851, 2018.

PADESTE, C.; RELLER, A.; OSWALD, H. R. *The influence of transition metals on the thermal decomposition of calcium carbonate in hydrogen*. *Materials Research Bulletin*, 25, p. 1299-1305, 1990.

PAIVA-SANTOS, C. O. Caracterização de materiais pelo método de Rietveld com dados de difração por policristais – Módulo 3b: O método de Rietveld, 2011, disponível em <<http://www.labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/>>. Acesso em: 22 de Fevereiro de 2019.

PARK, W. J.; JUNG, M. K.; MASAKI, T.; IM, S. M.; YOON, D. H. *Characterization of $YVO_4:Eu^{3+}$, Sm^{3+} red phosphor quick synthesized by microwave rapid heating method*. *Materials Science and Engineering B*, 146, p. 95-98, 2008.

PARREIRA, C. Metodologia de EDXRF e aplicações com um sistema portátil. Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNATEC-UEL), 10, p. 1-17, 2006.

PASTORE, H. O. Condução iônica e eletrólitos sólidos – Chemkeys – Liberdade para aprender. Artigo publicado on-line, 2001, disponível em <<http://www.chemkeys.com/br/2001/02/18/conducao-ionica-e-eletrolitos-solidos/>>. Acesso em: 01 de Fevereiro de 2019.

PAVITRA, E.; RAJU, G. S. R.; KO, Y. H.; YU, J. S. *A novel strategy for controllable emission from Eu^{3+} or Sm^{3+} ions co-doped $SrY_2O_4:Tb^{3+}$ phosphors*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, p. 11296, 2012.

PEJCHAL, J.; BARTA, J.; TROJEK, T.; KUCERKOVA, R.; BEITLEROVA, A.; NIKL, M. *Luminescence and scintillation properties of rare-earth-doped $LaAlO_3$ single crystals*. *Radiation Measurements*, 121, p. 26-31, 2019.

PEREIRA, A. H. A. Cerâmicas piezoelétricas: funcionamento e propriedades. Nota de Aplicação: RT-ATCP01, revisado e publicado on-line, 2010, disponível em <<http://www.atcp->

ndt.com/imagens/produtos/ceramicas/artigos/RT-ATCP-01.PDF>. Acesso em: 30 de Novembro de 2018.

PIRES, A. M. Obtenção, caracterização e estudo espectroscópico de ortossilicato de bário e zinco dopado com európio e manganês. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, SP, 1995.

PIRES, A. M.; DAVOLOS, M. R. *Luminescence of europium(III) in barium and zinc orthosilicate. Chemical Materials*, 13, p. 21-27, 2001.

POLLET, M.; DATURI, M.; MARINEL, S. *Vibrational spectroscopy study of the lattice defects in CaZrO₃ ceramics. Journal of the European Ceramic Society*, 24, p. 1805-1809, 2004.

POLLET, M.; MARINEL, S. *Lowering of CaZrO₃ sintering temperature using lithium-calcium fluoride flux addition. Materials Science and Engineering*, A362, p. 167-173, 2003.

POLLET, M.; MARINEL, S.; DESGARDIN, G. *CaZrO₃, a Ni-co-sinterable dielectric material for base metal-multilayer ceramic capacitor applications. Journal of the European Ceramic Society*, 24, p. 119-127, 2004.

PORTO, S. P. S.; WOOD, D. L. *Ruby optical maser as a Raman source. Applied Optics*, 1, p. 139-141, 1962.

PRADO, L. R.; RESENDE, N. S.; SILVA, R. S.; EGUES, S. M. S.; SALAZAR-BANDA, G. R. Influência do método de síntese para a preparação de nanopartículas de titanato de bário. Trabalho completo apresentado no XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química na área de engenharia de materiais e nanotecnologia, Florianópolis/SC, *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, 1, p. 13902-13909, 2015.

PRAKASHBABU, D.; RAMALINGAM, H. B.; HARI, K. R.; NAGABHUSHANA, B. M.; CHANDRAMOHAN, R.; SHIVAKUMARA, C. *Charge compensation assisted enhancement of photoluminescence in combustion derived Li⁺ co-doped cubic ZrO₂:Eu³⁺ nanophosphors. Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, p. 29447-29457, 2016.

PRASANTH, C. S.; KUMAR, H. P.; PAZHANI, R.; SOLOMON, S.; THOMAS, J. K. *Synthesis, characterization and microwave dielectric properties of nanocrystalline CaZrO₃ ceramics. Journal of Alloys Compounds*, 464, p. 306-309, 2008.

QIU, X. Y.; LIU, H. W.; FANG, F.; HA, M. J.; ZHOU, X. H.; LIU, J. M. *Thermal stability and dielectric properties of ultrathin CaZrO_x films prepared by pulsed laser deposition, Applied Physics A*, 81, 1431-1434, 2005.

RAI, A. K.; RAO, K. N.; KUMAR, L. V.; MANDAL, K. D. *Synthesis and characterization of ultra fine barium calcium titanate, barium strontium titanate and Ba_{1-2x}Ca_xSr_xTiO₃ (x = 0.05-0.10). Journal of Alloys Compounds*, 475, p. 316-320, 2009.

RAJAGUKGUK, J.; KAEWKHAO, J.; DJAMAL, M.; HIDAYAT, R.; SUPRIJADI; RUANGTAWEEP, Y. *Structural and optical characteristics of Eu³⁺ ions in sodium-lead-zinc-lithium-borate glass system. Journal of Molecular Structure*, 1121, p. 180-187, 2016.

RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. *A new type of secondary radiation. Nature*, 121, p. 501-502, 1928.

RANDALL, C. A.; NEWNHAM, R. E.; CROSS, L. E. *History of the first ferroelectric oxide, BaTiO₃. Materials Research Institute, The Pennsylvania State University*, revisado e publicado em 2004, publicado on-line em 2009, disponível em <http://www.ceramics.org/wp-content/uploads/2009/05/first_ferroelectric_oxide_ba_tio3.pdf>. Acesso em: 21 de Dezembro de 2018.

REDDY, B. M.; RAO, K. N.; REDDY, G. K.; PARK, S. E. *Structural characterization and oxidehydrogenation activity of CeO₂/Al₂O₃ and V₂O₅/CeO₂/Al₂O₃ catalysts. Journal of Physics and Chemistry C*, 111, p. 18751-18758, 2007.

RICCARD, C.; LIMA, R.; SANTOS, M.; BUENO, P.; VARELA, J. A.; LONGO, E. *Preparation of CeO₂ by a simple microwave-hydrothermal method. Solid State Ionics*, 180, p. 288-291, 2009.

RIEDEL, R. *Handbook of ceramic hard materials – Crystal structures of ZrO₂*, 2004, disponível em <<http://www.hardmaterials.de/html/zro2/html>>. Acesso em: 01 de Abril de 2019.

ROCHA, K. O.; ZANETTI, S. M. *Structural and properties of nanocrystalline WO₃/TiO₂-based humidity sensors elements prepared by high energy activation. Sensors and Actuators B: Chemical*, 157, p. 654-661, 2011.

ROG, G.; DUDEK, M.; KOZLOWSKA-ROG, A.; BUCKO, M. *Calcium zirconate: preparation, solid oxide properties and application to the galvanic cells. Electrochimica Acta.*, 47, p. 4523-4529, 2002.

ROSA, L. H. Z. R. Estudo do efeito de cério como sensibilizador e ativador, em matrizes de difenilfosfinatos de lantânio, dopadas com európio e/ou térbio. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, SP, 2011.

ROSA, I. L. V.; OLIVEIRA, M. C.; ASSIS, M.; FERRER, M.; ANDRÉ, R. S.; LONGO, E.; GURGEL, M. F. C. *A theoretical investigation of the structural and electronic properties of orthorhombic CaZrO₃*, *Ceramics International*, 41, 3069-3074, 2015.

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G.; SING, K. S. W. *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Academic Press, 2nd Edition, Chapter 4*, 2013.

RUFF, O.; EBERT, F.; STEPHAN, E. *Beiträge zur keramik hochfeuerfester stoffe II das system ZrO₂-CaO. Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie*, 180, p. 215-224, 1929.

SAAVEDRA, M. J.; PARADA, C.; FIGUEIREDO, M. O; SANTOS, A. C. *Ca-Zr-O system: synthesis and characterization of compounds using several routes of preparation. Solid State Ionics*, 63-65, p. 213-217, 1993.

SAHOO, B.; MOHAPATRA, S. R.; SINGH, A. K.; SAMAL, D.; BEHERA, D. *Effects of CNTs blending on the superconducting parameters of YBCO superconductor. Ceramics International, In Press – Accepted Manuscript*, Disponível on-line em 10 de Janeiro de 2019, <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.072>>, 2019.

SAHU, I. P.; BISEN, D. P.; TAMRAKAR, R. K.; MURTHY, K. V. R.; MOHAPATRA, M. *Studies on the luminescence properties of CaZrO₃ phosphors prepared by the solid state reaction method. Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 2, 2, p. 69-78, 2017.

SAKAIDA, S.; SHIMOKAWA, Y.; ASAKA, T.; HONDA, S.; IWAMOTO, Y. *Synthesis and characterization of Eu³⁺ doped CaZrO₃-based perovskite type phosphors. Part I: Determination of Eu³⁺ occupied site using the ALCHEMI technique. Materials Research Bulletin*, 67, p. 146-151, 2015.

SANTA-CRUZ, P. A.; TELES, F. S. *Spectra Lux Software*. Ponto Quântico Nanodispositivos, RENAMI, v. 2.0, 2003.

SCHAFFÖNER, S.; FRUHSTORFER, J.; FABAUER, C.; FREITAG, L.; JAHN, C.; ANEZIRIS, C. G. *Influence of in situ phase formation on properties of calcium zirconate refractories. Journal of the European Ceramic Society*, 37, p. 305-313, 2017.

SENCER. Monitoramento da umidade do solo para agricultura de precisão, 2003, disponível em <<http://www.sencer.com.br>>. Acesso em: 10 de Janeiro de 2019.

SERENA, S.; SAINZ, M. A.; DE AZA, S.; CABALLERO, A. *Thermodynamic assessment of the system ZrO₂-CaO-MgO using new experimental results. Calculation of the isoplethal section MgO-CaO-ZrO₂. Journal of the European Ceramic Society*, 25, p. 681-693, 2005.

SETIAWAN, A. H.; FERGUS, J. W. *Preparation and characterization of In-doped CaZrO₃ as electrolyte in hydrogen sensors for use in molten aluminum. Ceramics Transactions*, 130, p. 47-56, 2002.

SHACKELFORD, J. F. *Materials science for engineers. Prentice Hall, 6th Edition, Chapter 1*, 2005.

SHANDILYA, M.; RAI, R.; SINGH, J. *Review: hydrothermal technology for smart materials. Advances in Applied Ceramics*, 115, p. 354-376, 2016.

SHAKHOVOY, R. *Propriétés structurales et dynamiques des sulfates d'alcalines. PhD Dissertation, Université d'Orléans, Orléans, Loiret*, 2015.

SHEETAL, T. V. B.; SINGH, S. M.; KHATKAR, S. P. *Synthesis and optical properties of red emitting Eu doped CaZrO₃ phosphor. Optki*, 125, p. 6340-6343, 2014.

SHEETAL, T. V. B.; RAJNI, A. D.; KHATKAR, S. P. *Synthesis, structural and optical properties of SrZrO₃:Eu³⁺ phosphor. Journal of Rare Earths*, 32, p. 293, 2014.

SHEN, S.; GUO, X.; WU, L.; WANG, M.; WANG, X.; KONG, F.; SHEN, H.; XIE, M.; GE, Y.; JIN, Y. *Dual-core@shell-structured Fe₃O₄-NaYF₄@TiO₂ nanocomposites as a magnetic targeting drug carrier for bioimaging and combined chemo-sonodynamic therapy. Journal of Materials Chemistry B*, 2, p. 5775-5784, 2014.

SHI, C.; YOSHINO, M.; MORINAGA, M. *First-principles study of protonic conduction in In-doped AZrO₃ (A=Ca, Ba, Sr). Solid State Ionics*, 176, p. 1091-1096, 2005.

SHIAU, C. Y.; PAN, C. C. *Adsorption of basic dyes from aqueous solution by various adsorbents. Separation Science and Technology*, 39, p. 1733-1750, 2004.

SHORTLAND, A. J.; FREESTONE, I. C.; REHREN, T. *From mine to microscope: advances in the study of ancient technology. Oxbow Books, 1st Edition, Chapter 2 (MANIATIS, Y.)*, 2009.

SILVA, E. S. C. A.; PINTO, B. C.; LIMA, A. S.; OLIVEIRA, M. A.; BEZERRA, A. C. S.; SOUZA, T. S. F.; RODRIGUES, C. G.; MACHADO, A. R. T. *Equilíbrio de adsorção do*

corante rodamina B em carvão ativado obtido dos resíduos do coco verde. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, 3, p. 1051-1058, 2017.

SILVA, L. F. Síntese e caracterização do composto SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ através do método hidrotermal assistido por micro-ondas. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2013.

SILVA, R. S.; HERNANDES, A. C.; M'PEKO, J-C. *Effect of pH-induced nanopowder deagglomeration on sintering, microstructure and dielectric properties of $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ ceramics*. *Materials Research*, 15, p. 522-529, 2012.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to determination of surface area and porosity*. *Pure Applied Chemistry*, 54, p. 603-619, 1985.

SINGH, N. S.; NINGTHOUJAM, R. S.; LUWANG, N. M.; SINGH, S. D.; VATSA, R. K. *Luminescence, lifetime and quantum yield studies of $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$) nanoparticles: concentration and annealing effects*. *Chemical Physics Letters*, 480, p. 237-242, 2009.

SMEKAL, A. *Zur quantentheorie der dispersion*. *Naturwissenschaften*, 11, p. 873-875, 1923.

SÖMYIA, S.; ALDINGER, F.; CLAUSSEN, N.; KANENO, M.; KOUMOTO, K.; SPRIGGS, R. M.; UCHINO, K. *Handbook of advanced ceramics*. Elsevier Inc., 1st Edition, Chapter 1.1 (WHITE, W. B.), 2003.

SOUZA, A. E. Fotoluminescência e mecanismo de crescimento em titanatos nanoestruturados. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, SP, 2011.

SOUZA, A. E.; SANTOS, G. T. A.; BARRA, B. C.; MACEDO JR, W. D.; TEIXEIRA, S. R.; SANTOS, C. M.; SENOS, A. M. O. R.; AMARAL, L.; LONGO, E. *Photoluminescence of SrTiO_3 : influence of particle size and morphology*. *Crystal Growth and Design*, 12, p. 5671-5679, 2012.

SOUZA, A. E.; SASAKI, G. S.; CAMACHO, S. A.; TEIXEIRA, S. R.; LI, M. S.; SENOS, A.; LONGO, E. *Defects or charge transfer: different possibilities to explain the photoluminescence in crystalline $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$* . *Journal of Luminescence*, 179, p. 132-138, 2016.

SOUZA, A. E.; SILVA, R. A.; SANTOS, G. T. A.; MOREIRA, M. L.; VOLANTI, D. P.; TEIXEIRA, S. R.; LONGO, E. *Photoluminescence of barium-calcium titanates obtained by the microwave-assisted hydrothermal method (MAH)*. *Chemical Physics Letters*, 488, p. 54-56, 2010.

SOUZA, A. E.; TEIXEIRA, S. R.; SANTOS, C. M.; SCHREINER, W. H.; FILHO, P. N. R.; LONGO, E. *Photoluminescence activity of $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$: dependence on particle size and morphology*. *Journal of Materials Chemistry C*, 2, p. 7056-7070, 2014.

STEELE, B. C. *Oxide ion conductors and their technological applications*. *Materials Science and Engineering*, B18, p. 79-87, 1993.

STOCH, P.; SZCZERBA, J.; LIS, J.; MADERJ, D.; PEDZICH, Z. *Crystal structure and ab initio calculations of $CaZrO_3$* . *Journal of the European Ceramic Society*, 32, p. 665-670, 2012.

STORTI, E.; HIMCINSCHI, C.; KORTUS, J.; ANEZIRIS, C. G. *Synthesis and characterization of calcium zirconate nanofibers produced by electrospinning*. *Journal of the European Ceramic Society*, 39, p. 5338-5344, 2019.

SUZUKI, Y.; HWANG, H. J.; KONDO, N.; OHJI, T. *In situ processing of a porous calcium zirconate/magnesia composite with platinum nanodispersion and its influence on nitric oxide decomposition*. *Journal of the American Ceramic Society*, 84, p. 2713-2715, 2001.

SUZUKI, Y.; MORGAN, P. E. D.; OHJI, T. *New uniformly porous $CaZrO_3/MgO$ composites with three-dimensional network structure from natural dolomite*. *Journal of the American Ceramic Society*, 83, p. 2091-2093, 2000.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de devinilbenzeno, *Química Nova*, 24, p. 808-818, 2001.

THANKACHAN, S.; KURIAN, M.; NAIR, D. S.; XAVIER, S.; MOHAMMED, E. M. *Effect of rare earth doping on structural, magnetic, electrical properties of magnesium ferrite and its catalytic activity*, *International Journal of Engineering Science and Innovative Technology*, 3, p. 529-537, 2014.

THE BRITISH MUSEUM. *A mesopotamian writing tablet – Teaching history with 100 objects*, 2017, disponível em <http://www.teachinghistory100.org/objects/about_the-object/mesopotamian_writing_tablet>. Acesso em: 28 de Novembro de 2018.

THE BRITISH MUSEUM. *Teaching history with 100 objects*, 2017, disponível em <<http://www.teachinghistory100.org/object>>. Acesso em: 28 de Novembro de 2018.

THE BRITISH MUSEUM. *The maya maize god – Teaching history with 100 objects*, 2017, disponível em <http://www.teachinghistory100.org/objects/about_the-object/maize_god>. Acesso em: 30 de Novembro de 2018.

UEDA, K.; SHIMIZU, Y.; TAKASHIMA, H.; MASSUYEAU, F.; JOBIC, S. *Photo- and cathodoluminescence of Eu^{3+} or Tb^{3+} doped CaZrO_3 films prepared by pulsed laser deposition*. *Optical Materials*, 73, p. 504-508, 2017.

U.S.P.O.. UNITED STATE PATENT OFFICE. No. 2429588, *Insulating Material*, 1947.

U.S.P.O.. UNITED STATE PATENT OFFICE. No. 2721177, *Production of calcium zirconate*, 1955.

VASUNDHARA, K.; ACHARY, S. N.; TYAGI, A. K. *Structural, thermal and electric properties of calcium doped pyrochlore type praseodymium zirconate*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, p. 4252-4262, 2015.

VISWANATHAN, B. *Photocatalytic degradation of dyes: an overview*. *Current Catalysis*, 7, p. 99-121, 2018.

VIVO, P.; SALUNKE, J. K.; PRIIMAGI, A. *Hole-transporting materials for printable perovskite solar cells*. *Materials*, 10, 1087, p. 2-45, 2017.

VOLANTI, D.; KEYSON, D.; CAVALCANTE, L.; SIMÕES, A. Z.; JOYA, M.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; PIZANI, P.; SOUZA, A. *Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave*. *Journal of Alloys and Compounds*, 459, p. 537-542, 2008.

WANG, C. C.; AKBAR, S. A.; CHEN, W.; SCHORR, J. R. *High-temperature thermistors based on yttria and calcium zirconate*. *Sensors and Actuators A*, 58, p. 237-243, 1997.

WANG, X.; LIU, T.; YU, J.; LI, L. *The effect of Fe doping on the electrical conductivities of CaZrO_3 and its sensing performance in limiting current oxygen sensor*. *Journal of Alloys and Compounds*, 768, p. 838-846, 2018.

WANG, Y.; YAN, Z.; WANG, X. *Photocatalytic degradation of rhodamine B dye over novel porous $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ nanocomposites prepared by hydrothermal method*. *International Journal of Photoenergy*, 2014, p. 1-7, 2014.

WANNER, B. *Furnace saskatoon, why are my windows sweating after my new furnace install?* – Pro Service Mechanical, 2010, disponível em <http://www.proservicemechanical.com/furnace-saskatoon-why-are-my-windows-sweating-after-my-new-furnace-install/>. Acesso em: 20 de Janeiro de 2019.

WARA, N. M. *Processing of macroporous ceramics through ceramic-polymer dispersion methods*. *PhD Dissertation, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota*, 1996.

WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. *X-Ray diffraction crystallography – introduction, examples and solved problems*. *Springer, 1st Edition*, p.123, 2011.

WEBMINERAL. *Lakargiite Image*, 2010, disponível em <<http://www.webmineral.com/specimens/picshow.php?id=3187&target=Lakargiite#.XEtl9lxKjlW>>. Acesso em: 04 de Janeiro de 2019.

WEBER, W. J.; TILLER, H. T.; MASON, T. O.; CORMACK, A. N. *Research needs and opportunities in highly conducting electroceramics. Materials Science and Engineering*, B18, p. 52-71, 1993.

WOOD, D. L.; TAUC, J. *Weak absorption tails in amorphous semiconductors. Physical Review B*, 5, p. 3144-3151, 1972.

WORDPRESS. *Perovskites, Inorganic Chamelions – Doping in Zirconates*, 2017, disponível em <<http://www.chu256wordpress.com/what-are-solar-cells>>. Acesso em: 10 de Janeiro de 2019.

WU, F. C.; HSU, Y. C.; TSENG, R. L. *Adsorption of dyes by activated clay. Journal of the Chinese Institute of Environmental Engeneering*, 4, p. 207, 1994.

XIAO, C. J.; LI, Z. X.; DENG, X. R. *Grain-size effects on thermal properties of BaTiO₃ ceramics. European Ceramics*, 23, p. 42, 2011.

YADAV, B. C.; PANDEY, N. K.; SRIVASTAVA, A. K.; SHARMA, P. *Optical humidity sensors based on titania films fabricated by sol-gel and thermal evaporation methods. Measurement Science and Technology*, 18, p. 260-264, 2007.

YAJIMA, T.; KAZEOKA, H.; YOGO, T.; IWAHARA, H. *Proton conduction in sintered oxides based on CaZrO₃. Solid State Ionics*, 47, p. 271-275, 1991.

YAJIMA, T.; KOIDE, K.; FUKATSU, N.; OHASHI, T.; IWAHARA, H. *A new hydrogen sensor for molten aluminum. Sensors and Actuators B*, 13-14, p. 697, 1993.

YAJIMA, T.; KOIDE, K.; TAKAI, H.; FUKATSU, N.; IWAHARA, H. *Application of hydrogen sensor using proton conductive ceramics as a solid electrolyte to aluminum casting industries. Solid State Ionics*, 79, p. 333-337, 1985.

YEH, Y. C.; TSENG, T. Y. *Humidity-sensitive electrical properties of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ porous ceramics. Journal of Materials Science Letters*, 7, p. 766-768, 1988.

YENAND, W. M.; WEBER, M. J. *Inorganic phosphors – compositions, preparation and optical properties. The CRC Press Laser and Optical Science and Technology Series*, 2004.

YENER, J.; KOPAC, T.; DOGU, G.; DOGU, T. *Adsorption of basic yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlit. Journal of Colloid and Interface Science*, 294, p. 255-264, 2006.

YOLE. *Sensors for wearable electronics and mobile healthcare – Yole Développement*, 2015, disponível em http://www.yole.fr/iso_album/illus_wearableelectronics_5senses_yole_sep2015.jpg. Acesso em: 12 de Janeiro de 2019.

YU, T.; ZHU, W. G.; CHEN, C. H.; CHEN, X. F.; KRISHNAN, R. G. *Preparation and characterization of sol-gel derived $CaZrO_3$ dielectric thin films for high-k applications. Physica B*, 348, p. 440-445, 2004.

ZEFERINO, L. F. *Adsorção de índigo blue (2,2'-bis-(2,3-diidro-3-oxoindolilideno) em casca de coco verde (cocos nucífera). Projeto de Iniciação Científica – Bolsas no Brasil, FAPESP, Processo 11/21511-8, 2012-2013.*

ZENG, H. C. *Ostwald Ripening: a synthetic approach for hollow nanomaterials. Current Nanoscience*, 3, p. 177-181, 2007.

ZHANG, H.; FU, X.; XIN, S. Q. *Synthesis and photoluminescence properties of Eu^{+3} doped AZrO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) perovskite*. *Journal of Alloys and Compounds*, 459, p. 103-106, 2008.

ZHANG, Y.; XU, J.; CUI, Q.; YANG, B. *Eu^{3+} -doped $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ red phosphor for solid state lighting: microwave synthesis, characterization photoluminescence properties and thermal quenching mechanisms*. *Scientific Reports*, 7, p. 42464, 2017.

ZHOU, M.; AHMAD, A. *Sol-gel processing of In-doped CaZrO_3 solid electrolyte and the impedimetric sensing characteristics of humidity and hydrogen*. *Sensors and Actuators B*, 129, p. 285-291, 2008.

ZHOU, W. *Reversed crystal growth: implications for crystal engineering*. *Advanced Materials*, 22, p. 3086-3092, 2010.

APÊNDICES

I Equações Utilizadas no Refinamento de Estrutura – Método de Rietveld

Inicialmente, no método dos mínimos quadrados, usa-se a função de minimização (**Equação AI.1**), onde R é o resíduo, n o número total de pontos do difratograma e w_i (inverso de y_{io}), o peso atribuído a cada observação (ANTÔNIO, 2006).

$$R = \sum_{i=1}^n w_i (y_{io} - y_i)^2 = \sum_{i=1}^n w_i (\varepsilon_i)^2 \quad (\text{AI. 1})$$

A qualidade do refinamento pode ser avaliada através dos parâmetros estruturais, como R_{WP} , R_{EXP} e χ^2 (FANCIO, 1999). O R_{WP} é dado em porcentagem e representa o erro associado a cada intensidade como uma função do número de contagens (**Equação AI.2**), por meio da redução da contribuição do erro devido ao reajuste na parte superior dos picos. Bons resultados para o R_{WP} são de 2 até 10% (valores comuns vão de 10 até 20%), usualmente, comparam-se os valores finais de R_{WP} com os valores do erro esperado R_{EXP} (SOUZA, 2011).

$$R_{WP} = \left(\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_i)^2}{\sum_i w_i y_{io}^2} \right)^{1/2} \quad (\text{AI. 2})$$

O R_{EXP} também é dado em porcentagem e representa o erro estatístico esperado a cada intensidade, como mostra a **Equação AI.3**, onde N é o número de observações e P o número de parâmetros variáveis.

$$R_{EXP} = \left(\frac{(N - P)}{\sum_i w(2\theta_i) y_{io}^2} \right)^{1/2} \quad (\text{AI. 3})$$

Como mencionado na seção referente aos **Materiais e Métodos (3.2.1)**, χ^2 representa a qualidade de ajuste e determina a convergência do refinamento. Ele é calculado utilizando a **Equação AI.4** e, ao final do refinamento, seu valor deve estar próximo de 1,0, indicando uma perfeita convergência.

$$\chi^2 = \left(\frac{\sum w(2\theta_i)(y_{io} - y_i)^2}{(N - P)} \right)^{1/2} = \left(\frac{R_{WP}}{R_{EXP}} \right)^2 \quad (\text{AI. 4})$$

II Introdução ao Método de Wood e Tauc

O método de Wood e Tauc para o cálculo do *band gap* óptico de um material específico através de resultados de absorção se baseia primordialmente na **Equação AII.1**, onde h representa a constante de Planck, ν a frequência da radiação absorvida, E_g o *band gap* óptico, n o tipo de transição eletrônica entre as bandas (1/2, 2, 2/3 e 3 para as transições diretas, indiretas, diretas proibidas e indiretas proibidas, respectivamente) e α o coeficiente de absorção do material analisado, que pode ser estimado através do modelo de Kubelka-Munk (**Equação AII.2**) (WOOD, 1972; GONÇALVEZ, 2007).

$$h\nu\alpha = (h\nu - E_g)^n \quad (\text{AII.1})$$

$$\alpha = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (\text{AII.2})$$

Neste último modelo, K está intimamente ligado aos coeficientes de absorção da luz e S aos de espalhamento, ambos por unidade de comprimento, e R_∞ representa a reflectância de uma camada arbitrária de um material totalmente opaco. Os dados de reflectância são obtidos através da caracterização UV-Vis que, por meio da **Equação AII.2**, nos dão os coeficientes de absorção α . Sabendo da relação de Planck entre energia e comprimento de onda, e utilizando $n = 2$ na **Equação AII.1**, é possível determinar a energia de absorbância ($E - E_g$), e obter E_g por meio do gráfico de absorbância em função da energia, utilizando a extrapolação de uma tangente localizada no ponto de inflexão da cauda de absorção até a abscissa. A **Figura AII.1** apresenta três destas chamadas caudas de absorção utilizadas para a determinação do *gap*, referente à caracterização UV-Vis de três sais de níquel (acetato, cloreto e nitrato), compostos corriqueiros em laboratórios de sínteses orgânicas e inorgânicas.

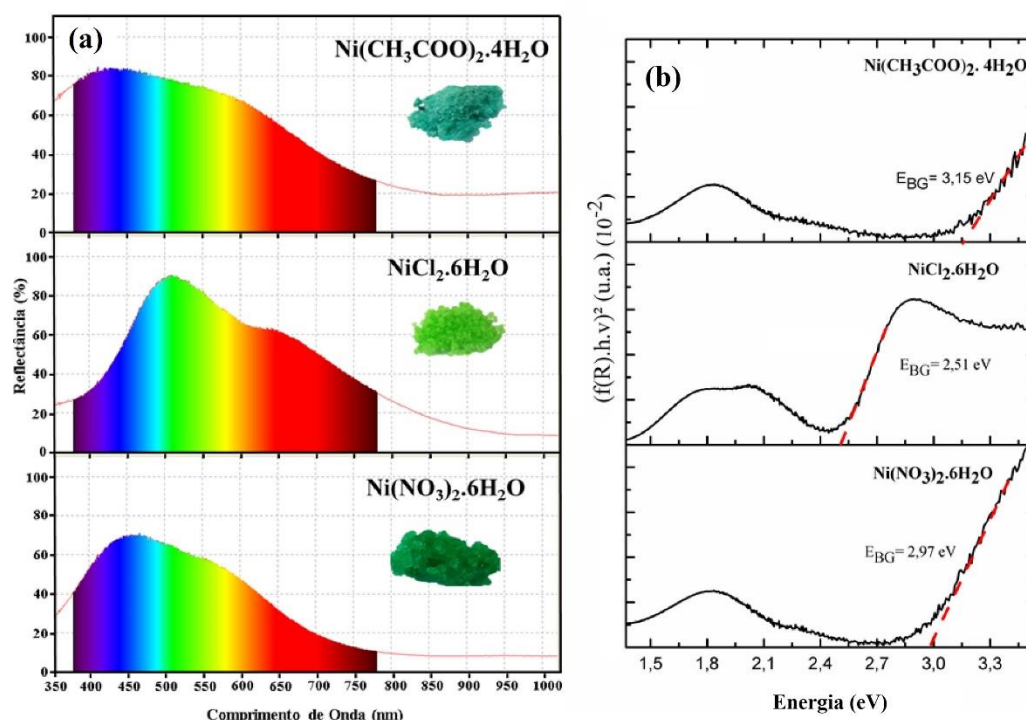


Figura AII.1 – Caracterizações UV-Vis ((a) Reflectância por Comprimento de onda e (b) Absorbância por Energia) de três sais de níquel (acetato – $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, cloreto – $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e nitrato – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). As caudas de absorção e os respectivos *band gaps* (E_{BG} 's) ópticos estão indicados (adaptado de ANDRADE, 2018).

Assim como reporta Wood (WOOD, 1972), a região mais alta dos gráficos de absorvância por energia é chamada de borda de absorção, ela indica uma intensa absorção do material e está associada às transições entre as bandas de estados, já as regiões intermediárias e mais baixas da cauda sugerem uma borda de estados ou estados estendidos próximos das bandas permitidas.

Assim como propõe os estudos de Wood e Tauc, o que vem sendo confirmado nas últimas décadas como indicam as teses de Souza e Moreira (MOREIRA, 2010; SOUZA, 2011),

a suave absorção nas regiões inferiores desta cauda de absorção característica, indica a presença de estados eletrônicos (profundos ou rasos) dentro da região proibida do *band gap* dos materiais semicondutores, os quais estão ligados à presença de defeitos.

III Isotermas de Adsorção – Caracterização BET

Como exemplificado por Wara (WARA, 1996), os poros vem sendo classificados de acordo com três características fundamentais: disponibilidade ao ambiente externo, diâmetro e geometria particular. Os poros conectados à superfície do material podem ser abertos ou fechados e, de acordo com sua disposição em relação ao *bulk*, podem possuir classificações específicas, assim como mostrado na **Figura AIII.1**. Estes são os principais responsáveis pelas propriedades relacionadas à adsorção.



Figura AIII.1 – Representação de alguns tipos de poros conectados à superfície (**a**, **b**, **c**, **d** e **e** indicam, respectivamente, os poros fechados, abertos, abertos penetrantes, do tipo garrafa e do tipo funil) (adaptado de CALPA, 2011).

A classificação de acordo com o diâmetro dos poros é geralmente atribuída à IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), na qual os que não excedem 2 nm são

denominados microporos, os que estão entre 2 e 50 nm, mesoporos e os acima de 50 nm, macroporos (IUPAC, 1994). Por fim, a classificação geométrica é a que possui a maior quantidade de nomenclaturas, em que os poros podem ser de formato cilíndrico, do tipo garrafa, funil, etc, ou ainda podem fazer parte de grupos particulares como o das cavidades e dos poros ocos. Estas três características fundamentais dos poros podem ser determinadas através da caracterização BET por meio da interpretação das isotermas de adsorção e das curvas de histerese, das quais estimativas de área superficial específica, distribuição de tamanho dos poros e de texturas podem ser obtidas.

As isotermas de adsorção, como o nome sugere, são curvas de volume do gás adsorvido pela pressão relativa P/P_0 , onde P representa a pressão de vapor do gás e P_0 a pressão de saturação do gás adsorvível. Muitas vezes, estas curvas apresentam forma de “S” (côncavas em relação ao eixo das ordenadas em baixos valores de P/P_0 e convexas em altos valores).

Especificamente em baixos valores de pressão relativa, esse formato decorre das fortes interações entre o adsorvente e o adsorbato, que ocorrem em poros de dimensões moleculares (microporos). Já o patamar horizontal que aparece em algumas isotermas, indica uma área superficial externa muito pequena (em relação a outros tipos de curva) (ROUQUEROL, 2013). Para facilitar a classificação dos materiais por meio da interpretação destas curvas, foram agrupados 6 perfis de isotermas capazes de avaliar a porosidade do material analisado, denominadas isotermas do Tipo I, II, III, IV, V e VI (**Figura AIII.2 (a)**), e curvas de histerese (adsorção/dessorção) particulares para cada tipo de isoterma, denominadas H1, H2, H3 e H4 (exemplos de histereses das isotermas do tipo IV e V na **Figura AIII.2 (b)**), capazes de contribuir na avaliação da textura dos poros.

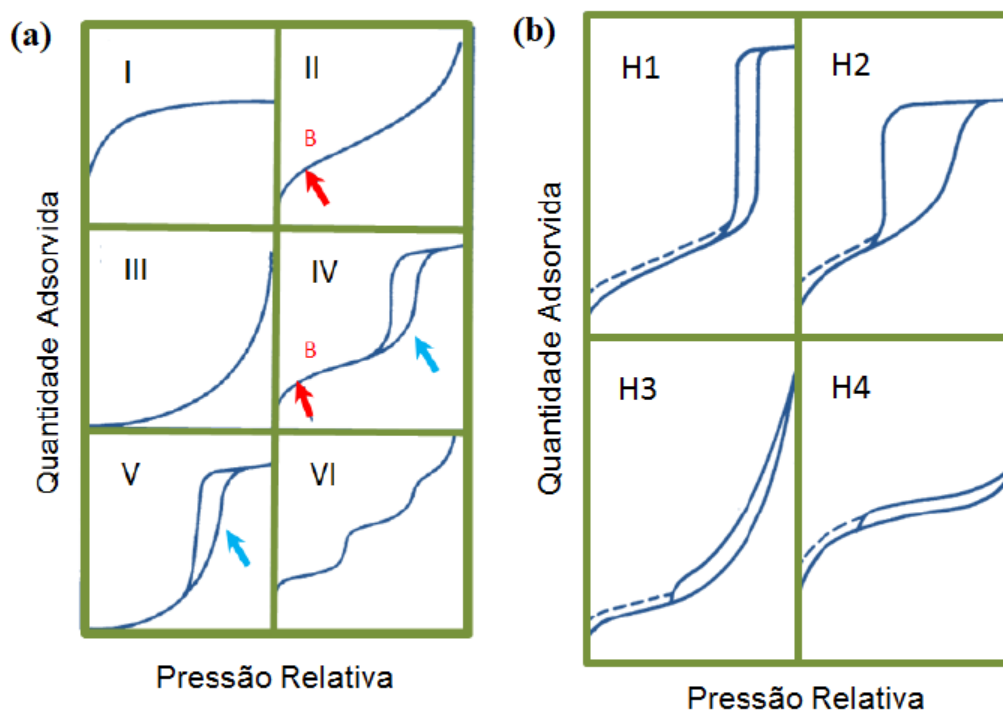


Figura AIII.2 – (a) Típicos perfis das isotermas de adsorção (setas vermelhas – começo da formação de multicamadas e setas azuis – histereses). **(b)** Histereses que podem aparecer em isotermas do tipo IV e V (adaptado de CALPA, 2011).

As principais atribuições que podem ser feitas a cada um dos tipos de isotermas de adsorção e (algumas histereses) se resumem em (FULVIO, 2009):

- Tipo I – Típica de sólidos microporosos. A adsorção ocorre em pressões relativamente baixas e são similares aos casos onde ocorre quimissorção.
- Tipos II e III – Típicas de sólidos não porosos que são, porém, finamente divididos ou de sólidos macroporosos. As do tipo II apresentam um ponto de inflexão a baixas pressões, referente à formação da monocamada adsorvida e o início da formação da multicamada. Quando este ponto não aparece, temos isotermas do tipo III que indicam que existe uma baixa interação entre o adsorvente e o adsorbato, por isso, as deste tipo são comuns em processos de

adsorção de vapor d'água, principalmente em etapas que envolvam baixas interações energéticas, como a fisissorção.

- Tipos IV e V – Sempre apresentam histerese (adsorção/dessorção não coincidente), são típicas de materiais mesoporosos com preenchimento em multicamada. As do tipo V também apresentam baixas interações entre o adsorvente e o adsorbato porém se diferem das do tipo III devido à histerese e ao caminho final (altas pressões) não ser assintótico.
- Tipo VI – É a menos comum, típica de tipos especiais de carbono.
- Histerese H1 (tipos IV e V) – Característica de materiais porosos constituídos de aglomerados ou de esferas regularmente compactadas, apresenta estreita distribuição de tamanho de poros.
- Histerese H2 (tipos IV e V) – Característica de materiais porosos adsorventes, sem forma e distribuição de tamanho de poros definidas.
- Histerese H3 (tipos IV e V) – Característica de agregados particulares em forma de placas, originam poros com forma de fendas.
- Histerese H4 (tipos IV e V) – Também característica de poros em forma de fendas, contudo, os poros são mais facilmente preenchidos.

O método matemático BJH (Barrett-Joyner-Halenda) foi desenvolvido em 1951 e é utilizado para o cálculo da distribuição de tamanho dos poros em uma determinada amostra caracterizada a partir da adsorção de um líquido em um sólido (e pode ser estendido para a adsorção gás-sólido) (BARRETT, 1951). De acordo com Teixeira (TEIXEIRA, 2001): “O método utiliza a equação de Kelvin [(Equação AIII.1, aqui apresentada na sua forma simplificada)] e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. [...] A quantidade de adsorbato evaporada a cada decréscimo de pressão,

após conversão de volume de gás para volume de líquido, representa o volume de poro sem considerar a camada adsorvida nas paredes do sólido”.

A espessura desta camada pode ser calculada de acordo com a equação de Harkins e Jura (**Equação AIII.2**) (HARKINS, 1944) e, a partir da comparação de resultados com poros cilíndricos (**Equação AIII.3**), pode-se obter o diagrama de volume de poros por diâmetro do material caracterizado. Nestas equações, σ representa a tensão interfacial entre as fases (adsorbato/adsorvente), V o volume molar do líquido adsorvido, R a constante de Boltzmann ($1,3806 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kgs}^{-2} \text{ K}^{-1}$), T a temperatura do sistema, r_m o raio de curvatura médio do menisco do líquido, t a espessura da camada adsorvida e r_k o raio do poro naquela condição específica. Para cada variação de pressão parcial, poros com determinados raios são preenchidos.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\sigma V}{RT r_m} \quad (\text{AIII.1})$$

$$t = \sqrt{\frac{13,90}{\left(0,034 - \left(\log \frac{P_0}{P}\right)\right)}} \quad (\text{AIII.2})$$

$$r_m = r_k - t \quad (\text{AIII.3})$$

Já o método *t-plot* torna possível a obtenção de valores importantes sobre a área superficial. Este é um método semi-quantitativo comparativo entre isotermas padrões e as isotermas da amostra analisada que considera que cada sistema adsorbato-adsorvente apresenta uma isoterma de adsorção única (TEIXEIRA, 2001). Logo, sistemas de mesma natureza química (isotermas semelhantes) podem apresentar áreas superficiais diferentes. Uma isoterma padrão pode ser obtida por meio da adsorção de um gás sobre um sólido não poroso e pode servir como referência na comparação com outros materiais porosos de mesma natureza. Essa

análise geralmente é feita por meio de *softwares* específicos dos equipamentos e usam banco de dados próprios para a comparação das isotermas.

IV Resultados Complementares – DSC/TG

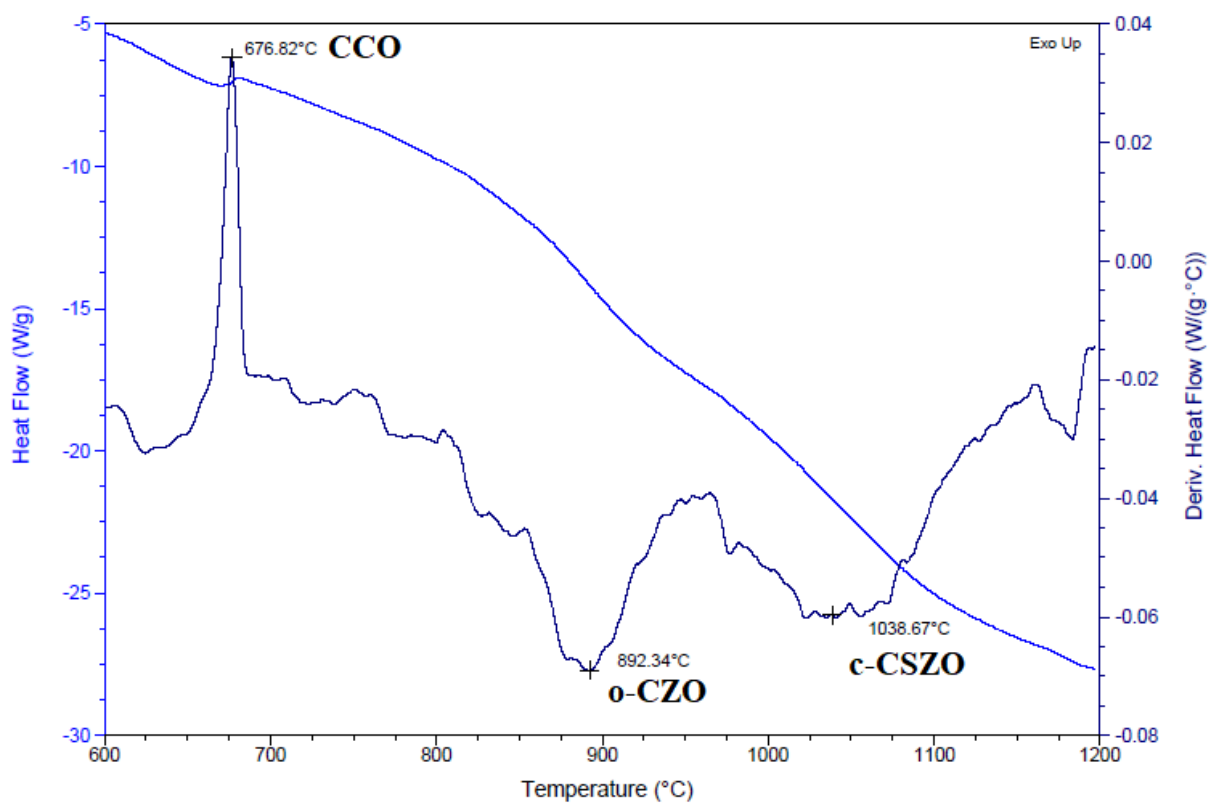


Figura AIV.1 – DSC/TG da amostra CZ 40min (Eixo Y1 = Fluxo de calor (*Heat Flow* (W/g)), eixo Y2 = Derivada do fluxo de calor (*Deriv. Heat Flow* (W/g.°C)) e eixo X = Temperatura (*Temperature* (°C))). Os picos exotérmicos são voltados para cima.

V Resultados Complementares – MEV

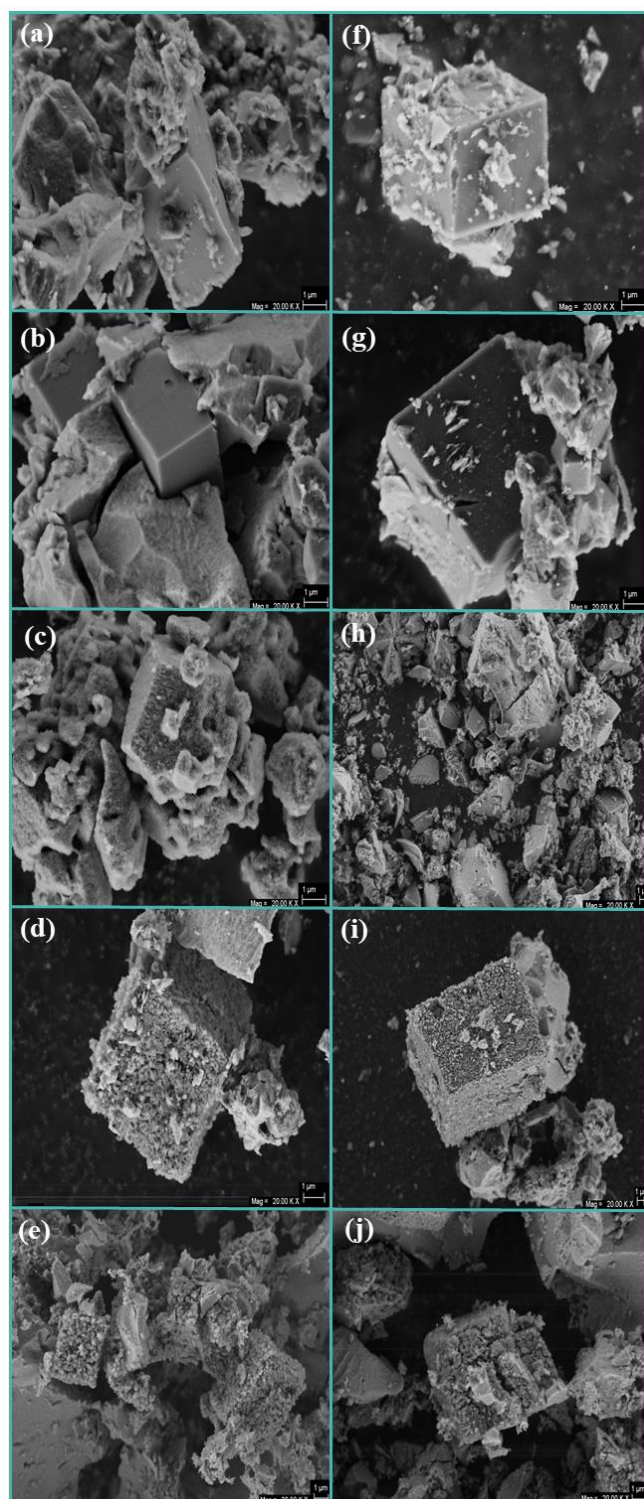


Figura AV.1 – MEV das amostras **(a)** CZ 10min, **(b)** CZ 10min 600C, **(c)** CZ 10min 800C, **(d)** CZ 10min 1000C, **(e)** CZ 10min 1200C, **(f)** CZ 40min, **(g)** CZ 40min 600C, **(h)** CZ 40min 800C, **(i)** CZ 40min 1000C e **(j)** CZ 40min 1200C.

VI Resultados Complementares – Caracterização Sensorial

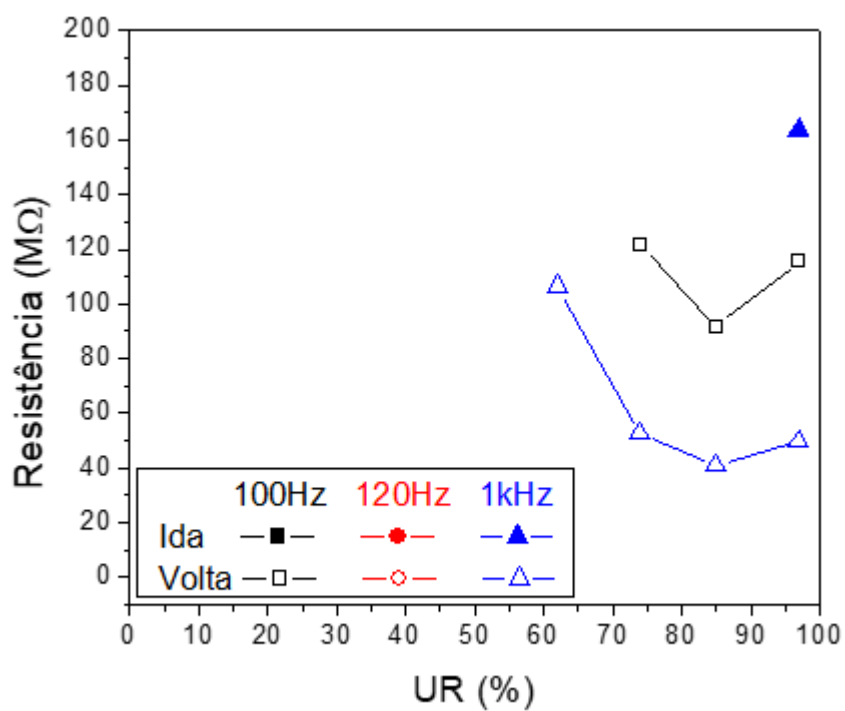


Figura AVI.1 – Resposta elétrica versus variação da UR para a amostra (pastilha) CZ 180min 1200C. Foram utilizadas três frequências de trabalho distintas (100 Hz, 120 Hz e 1 kHz).