

GIULIO LOZZI DOMINGUES

Estudo da influência do solvente de síntese nas propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas de nanocristais de óxido de cério

GIULIO LOZZI DOMINGUES

Estudo da influência do solvente de síntese nas propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas de nanocristais de óxido de cério

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

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões

Guaratinguetá
2023

D671e	<p>Domingues, Giulio Lozzi</p> <p>Estudo da influência do solvente de síntese nas propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas de nanocristais de óxido de cério / Giulio Lozzi Domingues - Guaratinguetá, 2023.</p> <p>61 f : il.</p> <p>Bibliografia: f. 55-61</p> <p>Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2023.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões</p> <p>1. Nanocristais. 2. Nanotecnologia. 3. Óxidos de Cério. 4. Materiais nanoestruturados. I. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU 620.1</p>
-------	--

Luciana Máximo

Bibliotecária/CRB-8 3595



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá

GIULIO LOZZI DOMINGUES

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

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

Prof.^(a) Dr.^(a) José Vitor Candido de Souza
Coordenador do curso de Engenharia de Materiais

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões
Orientador(a)/UNESP-FEG

Me. Pedro Paulo da Silva Ortega
UNESP-FEG

Me. Bruno de Vasconcellos Averaldo Hangai
UNESP-FEG

Fevereiro/2023

À minha família.

AGRADECIMENTOS

À minha família e à minha namorada, Luene, pelo apoio e motivação incondicionais que me levaram à entrega deste trabalho;

À turma 2015 da Engenharia de Materiais, na qual fiz amigos que levarei comigo a vida inteira;

À República TNT e todos seus moradores por toda a convivência desde 2015 e por serem minha segunda família;

Ao professor Alexandre e todo o grupo de pesquisa pelo conhecimento a mim passado, e pela paciência, carinho e acolhimento que me oferecem desde 2017;

À Associação Atlética Acadêmica, à Comissão de Formatura Dezelove e seus respectivos membros pela união e companheirismo durante os anos de 2017 a 2019;

A todos os funcionários da FEG pela ajuda e cooperação durante o período de graduação;

Em especial, ao Giulio de 2014 por acreditar e confiar que tudo isso seria possível.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelas bolsas de estudos (processo 42366, em 2017, e processo 46801, em 2018) que possibilitaram a dedicação neste projeto.

“Qualquer árvore que queira tocar os céus
precisa ter raízes tão profundas a ponto de
tocar o inferno.”

Carl Jung

RESUMO

Neste trabalho, focou-se na compreensão do efeito na morfologia e propriedades fotocatalíticas de nanocristais de CeO_2 sintetizados usando diferentes solventes: acetona e etanol. O método de síntese foi o solvotérmico assistido por micro-ondas, para o qual foi utilizado 5,046g do reagente $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e as amostras obtidas foram caracterizadas morfológica, ótica e magneticamente. As construções de Wulff revelam um mapa de morfologias disponíveis e uma correspondência teórico-experimental com nanopartículas octaédricas obtidas por síntese usando etanol como solvente. Pela deconvolução dos espectros fotoluminescentes obtidos, percebe-se que os nanocristais sintetizados em acetona apresentam maior contribuição de picos de emissão na região azul ($\sim 450\text{nm}$), o que pode estar associado a uma maior concentração de Ce^{3+} , originando defeitos de nível raso dentro da rede de CeO_2 , enquanto para as amostras sintetizadas em etanol, uma forte emissão laranja-vermelho ($\sim 595\text{ nm}$) sugere que as vacâncias de oxigênio podem originar defeitos de nível profundo dentro da região de banda proibida. Além disso, a análise da degradação fotocatalítica de rodamina-B mostrou que o CeO_2 sintetizado em acetona apresenta resposta superior em comparação com o sintetizado em etanol, o que pode estar associado a um aumento na desordem de curto/longo alcance dentro da estrutura do CeO_2 sintetizado em acetona, causando a diminuição do valor de bandgap e facilitando a absorção de luz. A estabilidade da superfície (100) nas amostras sintetizadas em etanol pode estar relacionada à sua inferior atividade fotocatalítica. Por fim, o mecanismo de atividade fotocatalítica foi proposto, sugerindo que as amostras sintetizadas em acetona tendem a ter uma menor recombinação de pares e^- / h^+ , o que se reflete em sua maior resposta fotocatalítica. Concluiu-se, portanto, que, tratando-se das sínteses hidrotérmica e solvotérmica, assistidas ou não por micro-ondas, a variação do solvente de síntese pode provocar alterações nas propriedades dos nanocristais sintetizados.

PALAVRAS-CHAVE: Nanocristais de CeO_2 ; Construções de Wulff; Síntese solvotermal assistida por micro-ondas.

ABSTRACT

In this study, we focused on understanding the effect of morphology and photocatalytic properties of CeO₂ nanocrystals synthesized using different solvents: acetone and ethanol. Microwave-assisted solvothermal synthesis was used, and 5.046g of Ce(NO₃)₃·6H₂O was used as a reagent. The obtained samples were morphologically, optically, and magnetically characterized. The Wulff constructions obtained reveal a map of available morphologies and a theoretical-experimental match with octahedral nanoparticles obtained using ethanol as a solvent. By the deconvolution of the photoluminescence spectra obtained, it was found that nanocrystals synthesized in acetone show a higher contribution of emission peaks in the blue region (~450nm), which may be associated with a higher concentration of Ce³⁺, originating shallow-level defects within the CeO₂ lattice, while for samples synthesized in ethanol, a strong orange-red emission (~595 nm) suggests that oxygen vacancies may originate from deep-level defects within the optical bandgap region. In addition, the analysis of the photocatalytic degradation of rhodamine-B showed that CeO₂ synthesized in acetone exhibits superior response compared to that synthesized in ethanol, which may be associated with an increase in short/long-range disorder within the CeO₂ structure synthesized in acetone, causing the bandgap value to decrease facilitating light absorption. The surface stability (100) in samples synthesized in ethanol may be related to their inferior photocatalytic activity. Finally, a mechanism of photocatalytic activity was proposed, suggesting that samples synthesized in acetone tend to have lower e⁻ / h[•] pair recombination, which is reflected in their higher photocatalytic response. It was concluded, therefore, that variations in the solvent used in the hydrothermal and solvothermal syntheses, with or without microwave assistance, can cause changes in the properties of the synthesized nanocrystals.

KEYWORDS: CeO₂ nanocrystals. Wulff construction. Microwave-Assisted Solvothermal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Escala comparativa de um metro a um angstrom.....	18
Figura 2 – Funções de onda para os orbitais 4f, 5d e 6s em função do raio.....	20
Figura 3 – Estrutura tipo fluorita do dióxido de cério.....	22
Figura 4 – Processo de formação de vacâncias de oxigênio no dióxido de cério com a localização dos elétrons no orbital 4f.....	23
Figura 5 – Espectro eletromagnético.....	26
Figura 6 – Classificação dos materiais quanto à interação com micro-ondas.....	27
Figura 7 – Alinhamento de moléculas de água por irradiação de micro-ondas.....	28
Figura 8 – Forno micro-ondas adaptado para a síntese de materiais cerâmicos.....	29
Figura 9 – Perfil de aquecimento no método convencional e micro-ondas: a) Aquecimento convencional gerando gradientes de temperatura na amostra; b) Aquecimento volumétrico via micro-ondas; c) Mapas de calor para aquecimentos via micro-ondas e convencional.....	30
Figura 10 – Mecanismo da fotoativação de uma partícula de TiO_2 irradiada por luz ultravioleta.....	33
Figura 11 – Análise de Rietveld para as amostras de CeO_2 sintetizadas por SSM usando (a) acetona e (b) etanol; (c) Sobreposição dos DRX das amostras de CeO_2 sintetizadas por SSM usando acetona e etanol; (d) Espectros Raman para as amostras de CeO_2 sintetizadas via SSM usando acetona e etanol.....	40
Figura 12 – Imagens de micrografia MET e METAR para as amostras de CeO_2 sintetizadas via SSM em (a-c) acetona e (d-f) etanol.....	43

Figura 13 – Estrutura cristalográfica baseada nas construções de Wulff para CeO ₂ com planos cristalinos (111), (110) e (100).....	45
Figura 14 – Gráficos de Tauc para as amostras de CeO ₂ sintetizadas por SSM em (a) acetona e (b) etanol; e (c) espectros RPE para amostras de CeO ₂ sintetizadas por SSM em acetona e etanol.....	47
Figura 15 – Deconvolução do espectro fotoluminescente para as amostras de CeO ₂ sintetizadas via SSM em (a) acetona e (b) etanol. Em (c), consta modelo de estrutura eletrônica/mecanismo de emissão proposto, e (d) diagrama de cromaticidade (CIE 1931) para as amostras de CeO ₂	48
Figura 16 – (a) Comportamento fotocatalítico de amostras de CeO ₂ ; Resultados da fotocatalise com ajustes cinéticos usando o (b) modelo de pseudo-segunda ordem e (c) modelo de pseudo-primeira ordem, respectivamente. (d) Teste de sequestradores para as amostras de CeO ₂ , e (e) possível mecanismo de geração de espécies reativas de oxigênio.....	50
Figura 17 - Magnetização versus campo magnético aplicado para os nanocristais de CeO ₂ sintetizados por SSM em (a) acetona e (b) etanol a 10k e 300 K, respectivamente. As inserções destacam a região central ($-0,3T \leq B \leq 0,3T$).....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Configuração eletrônica dos lantanídeos e de seus íons mais comuns.....	21
Tabela 2 – Sistemas típicos de POAs.....	32
Tabela 3 – Parâmetros estruturais e de Rietveld e área de superfície específica Brunauer–Emmett–Teller (BET).....	40
Tabela 4 - Comparação das eficiências de degradação.....	52
Tabela 5 – Resumo da magnetização de saturação, retentividade e coercividade de amostras de CeO ₂ sintetizadas por SSM usando acetona e etanol.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

COT	Carbono Orgânico Total
POA	Processo Oxidativo Avançado
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
NC	Nanocristais
SSM	Síntese solvotérmica assistido por micro-ondas
FL	Fotoluminescência / Fotoluminescente
SHC	Síntese hidrotérmica convencional
SHM	Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas
SSM	Síntese solvotérmica assistida por micro-ondas
DRX	Difração de raios-X
BET	Brunauer–Emmett–Teller
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
METAR	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta visível
RhB	Rodamina-B
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVOS.....	15
1.1.1	Objetivos específicos	15
2	REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1	NANOTECNOLOGIA.....	16
2.2	CÉRIO.....	18
2.3	DIÓXIDO DE CÉRIO.....	19
2.4	MÉTODO DE SÍNTESE DO CeO ₂	22
2.4.1	Síntese solvotermal convencional	22
2.4.2	Síntese solvotermal assistida por micro-ondas	23
2.4.3	Síntese convencional versus síntese assistida por micro-ondas	27
2.5	PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA.....	19
2.5.1	Fotocatálise heterogênea	30
3	METODOLOGIA	33
3.1	SÍNTESE DE NANOCRISTAIS DE CeO ₂	33
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CeO ₂	33
3.2.1	Caracterização microestrutural	33
3.2.2	Caracterização ótica	34
3.2.3	Caracterização magnética	35
3.3	CÁLCULOS.....	35
4	RESULTADOS	37
4.1	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS AMOSTRAS DE CeO ₂ ... 37	
4.2	CÁLCULOS.....	41
4.3	CARACTERIZAÇÃO ÓTICA.....	43
4.4	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA.....	51
5	CONCLUSÃO	54
	REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

O último século foi marcado por um crescimento exponencial do setor industrial. Além de proporcionar alimentos, materiais e serviços, a atividade industrial costuma ser responsabilizada, muitas vezes com justa razão, pelo fenômeno de contaminação ambiental, tema que deixou de ser preocupação exclusiva de cientistas e visionários e transformou-se em clamor geral de uma sociedade que testemunha a deterioração progressiva do planeta.

O setor da agricultura, com relação à poluição do patrimônio natural do planeta, é outro exemplo que merece atenção. Muitos produtos químicos conhecidos como pesticidas, defensivos agrícolas, conhecidos também por agroquímicos, foram desenvolvidos e aplicados nas lavouras para controlar as pragas e doenças que diminuía a produção e aumentavam seus custos (IBGE, 2003; ZAVATTI, L. M. S; ABAKERLI, R. B. 1999).

Ao considerar os impactos abrangentes da agricultura, é importante definir tanto a agricultura quanto os impactos. Aqui, agricultura refere-se à modificação da paisagem para produção de bens que são usados para sustento ou comércio. Portanto, inclui silvicultura, cultivo de culturas, produção de biomassa para combustível e criação de animais. Por sua vez, impactos nos sistemas de água doce e marinhos significam aqueles que resultam da mudança agrícola na paisagem. Estes podem incluir efeitos na química da água (perda de nutrientes; HAYGARTH, P. 1997, 2005; CARPENTER, S.R. *et al.* 1998; AGOURIDIS, C.T. *et al.* 2005; JAMES, C.S. *et al.* 2005; MEHAFFEY, M.H. *et al.* 2005; OLSON, B.M. *et al.* 2005) com consequente eutrofização e modificação da cadeia alimentar (MOSS, B. 1996; PRETTY, J.N. *et al.* 2003; MOSS, B. *et al.* 2004), lixiviação de biocidas (HANAZATO, T. 2001; CORSOLINI, S. *et al.* 2002; VAN DEN BRINK, P.J. *et al.* 2002; COLD, A.; FORBES, V.E. 2004; TRAAS, T. P. *et al.* 2004; CHRISTENSEN, B.T. *et al.* 2005), cargas suspensas da erosão do solo (BRODIE, J.E.; MITCHELL, A.W. 2005), alteração dos ciclos hidrológicos (taxas de evapotranspiração alteradas e, portanto, aumento do escoamento e modificação dos fluxos de rios e perdas de água de irrigação; WILLIAMS, W.D.; ALADIN, N.V. 1991), e modificação física do habitat (canalização, modificação de canais, aterros e drenagem; RAVEN, P.J. *et al.* 1998).

Diante deste cenário, o meio ambiente tem sofrido sérias consequências do uso indiscriminado de agroquímicos. Os corpos aquáticos próximos às áreas de plantação são contaminados através do escoamento superficial. A percolação de resíduos de pesticidas no solo tem atingido também os lençóis freáticos, diminuindo a qualidade dessas águas (PRIMEL, E. G.. *et al.*, 2005). Os efluentes das indústrias de fabricação de pesticidas

também são responsáveis pela contaminação ambiental. A concentração de pesticidas em efluentes provenientes da agricultura é da ordem de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ de carbono orgânico total (COT), já o das indústrias que fabricam os pesticidas chega a 1000mg.L^{-1} de COT. Mesmo os frascos contendo pequenas quantidades de resíduos de pesticidas, quando retornam às empresas para serem reciclados, geram um efluente da água de lavagem da ordem de 10 a 100mg.L^{-1} de COT, que também deve ser tratado (MALATO, S. *et al*, 2000; CHIRON, S. *et al*, 2000; KRUTZLER, T. *et al*, 1999).

Embora exista uma preocupação universal por evitar episódios de contaminação ambiental, estes eventos continuam acontecendo, principalmente por que grande parte dos processos produtivos são intrinsecamente poluentes. Muitos estudos, objetivando desenvolver tecnologia capaz de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, têm sido realizados (PERALTA-ZAMORA, P. *et al*, 1997).

A remoção de poluentes do ambiente aquoso é uma tarefa desafiadora. Várias estratégias foram adotadas para lidar com esse problema, incluindo ozonização (AZIZ, K.H.H. *et al*, 2018), filtração por membrana (LI, Z. *et al*. 2018), bioadsorção (ANARI-ANAKARI, M.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A. 2015; BORANDEGI, M.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A. 2015), remoção por troca iônica (NEZAMZADEH-EJHIEH, A.; KABIRI-SAMANI, M. 2013; NEZAMZADEH-EJHIEH, A.; KABIRI-SAMANI, M. 2013; NEZAMZADEH-EJHIEH, A.; SHIRZADI, H. 2017), adsorção (HERNANDEZ-MARTINEZ, A. *et al*. 2018; SALIMI, F.; EMAMI, S.S.; KARAMI, C. 2018; SALIMI, F.; ESKANDARIA, M.; KARAMI, C. 2017; SALIMI, F. *et al*. 2017), degradação fotocatalítica (DERIKVANDI, H.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A. 2017; YU, Y. *et al*. 2017), redução catalítica (NASROLLAHZADEH, M.; ISSAABADI, Z. 2018; NASROLLAHZADEH, M.; SAJJADI, M.; SAJJADI, S.M. 2018), tratamento biológico/aeróbico (ZHANG, H. *et al*. 2018; 2018) e coagulação (LI, Y. *et al*. 2018). A fotodegradação, que é um processo oxidativo avançado, de poluentes ganhou enorme popularidade nos últimos anos (EJHIEH, A.N.; KHORSANDI, M. 2010; IKRAM, M. *et al*. 2020).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são sendo amplamente utilizados como uma alternativa no tratamento efluentes contaminados, em especial processos fotocatalíticos utilizados no tratamento de águas contaminadas por compostos orgânicos (CHIRON, S. *et al*, 2000; KRUTZLER, T. *et al*, 1999).

Dentre os materiais com propriedades fotocatalíticas, ou seja, passíveis de desencadear reações de fotodegradação, está o uso de semicondutores fotoativados. Quando

se utiliza POAs através de sistemas heterogêneos (como, por exemplo, semicondutores nanoparticulados em suspensão), a efetividade do processo fotocatalítico dependerá essencialmente da área superficial do semicondutor, que é variável diretamente ligada ao tamanho da partícula utilizada (BOUDART, M.; DJEGA-MARIADASSON, G. 1984). Desta forma, fotocatalisadores em escala nanométrica são bastante interessantes, pois tais materiais possuem alta área superficial específica.

O óxido de cério (CeO_2), ou céria, é um material semicondutor com alto potencial fotocatalítico devido ao seu relativo alto grau de mobilidade de oxigênio em sua superfície e também dentro da rede cristalina (TEMERK, Y.; IBRAHIM, H. 2016). A céria, um semicondutor tipo-n não estequiométrico puro (CeO_{2-x}) possuindo uma alta condutividade do íon oxigênio em pressões parciais de oxigênio de 105 Pascal ou menos. Além disso, vacâncias de oxigênio podem ser introduzidas pela substituição de uma fração de céria com 15 óxidos trivalentes, como Eu_2O_3 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , e La_2O_3 para aumentar a sua condutividade iônica (SHIN, T.H.; IDA, S.; ISHIHARA, T. 2011).

Neste trabalho, foi investigada a morfologia e atividade fotocatalítica de nanocristais (NCs) de CeO_2 sintetizados pelo método de síntese solvotermal assistido por micro-ondas (SSM) usando acetona e etanol como solventes. A influência do solvente de síntese na morfologia foi avaliada e correlacionada com a fotoluminescência (FL) e fotocatalise das amostras. Assim, forneceu-se evidências teórico-experimentais para apoiar o uso de cerâmicas à base de CeO_2 em dispositivos optoeletrônicos e fotocatalíticos.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal expandir o conhecimento científico acerca da utilização do óxido de cério (CeO_2) para aplicações relacionadas às suas propriedades fotocatalíticas e magnéticas por meio de um estudo sobre a influência do solvente de síntese em tais propriedades.

1.1.1 Objetivos específicos

- Sintetizar pós de CeO_2 puro pelo método solvotermal assistido por micro-ondas variando-se o solvente (acetona e etanol);
- Obter conclusões sobre a influência da perda dielétrica do solvente de síntese nas propriedades estruturais, morfológicas, fotocatalíticas, óticas e magnéticas do CeO_2 ;

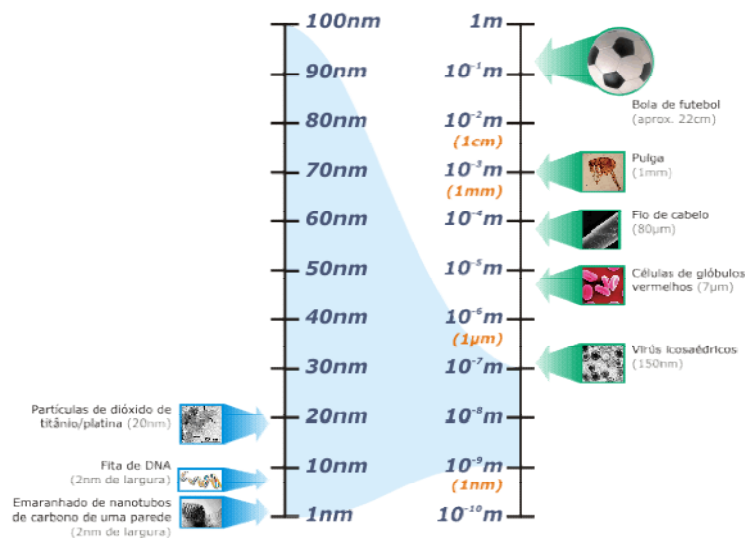
2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 NANOTECNOLOGIA

Desde 1959, quando Richard Feynman destacou o potencial da nanotecnologia para avanços científicos através do controle de matéria em pequena escala, tem-se conhecimento da sua capacidade (FEYNMAN, R.P. 1960). No entanto, foi somente na década de 80, com a invenção do microscópio de tunelamento e a publicação dos primeiros estudos relacionados ao tema, que a nanociência ganhou destaque (DREXLER, K. E. 1981; DREXLER, K. E. 1987).

A nanotecnologia é definida como a manipulação e controle de matéria em escala atômica ou molecular, para obter propriedades diferentes das partículas em escala maior. Para comparação, um fio de cabelo (80 μm) é 80 mil vezes maior que um nanômetro (Figura 1).

Figura 1 – Escala comparativa de um metro a um angstrom



Fonte: NETO, O. P. V. (2010).

Os nanomateriais podem apresentar várias formas, como nanopartículas, clusters atômicos, nanofilmes, nanofios, nanotubos, nanowhiskers, nanorecobrimentos, nanocubos, entre outros (ORTEGA, P.P., *et al.* 2014; CULEBRAS, M., *et al.* 2016; ZHANG, R., *et al.* 2017; CHEN, X., *et al.* 2013; XU, M., *et al.* 2015; CANOVIC, S., *et al.* 2013; BHATT, C. S.; NAGARAJ, B.; SURESH, A. K. 2017), o que faz com que as nanoestruturas sejam objeto de estudo em diversas áreas do conhecimento, como energia, eletrônica, medicina,

saúde, segurança, etc. (CONTRERAS, J. E.; RODRÍGUEZ, E. A. 2017). Em escala nanométrica, os materiais têm propriedades diferentes daquelas encontradas em escala macroscópica. Com a redução de escala, os fenômenos eletrostáticos ganham relevância, enquanto as forças macroscópicas tornam-se desprezíveis.

A área superficial das nanoestruturas é maior quando comparada a outras estruturas em escalas maiores. Isso significa que a proporção de átomos presentes na superfície aumenta em relação à quantidade de átomos no interior da estrutura. Os átomos da superfície são mais reativos, pois possuem ligações incompletas e fornecem estados eletrônicos adicionais (RÓZ, A.L., *et al.* 2014). Portanto, a elevada superfície de contato torna os nanomateriais adequados para aplicações catalíticas. Um bom exemplo é o ouro, que é um metal inerte em sua forma de bulk, mas se torna um excelente catalisador na forma de nanopartículas de 5 nm de diâmetro (HVOLBAEK, B., *et al.* 2007). Materiais nanoestruturados também tendem a formar aglomerados e ter uma estrutura cristalina que fornece numerosos sítios para a adsorção de gases.

As propriedades magnéticas e ópticas das nanopartículas são diferentes das propriedades dos mesmos materiais em macroescala, devido à sua organização estrutural e às forças intermoleculares (RÓZ, A.L., *et al.* 2014). Essas mudanças nas propriedades dos materiais quando em escala nanométrica abrem grandes oportunidades para a inovação tecnológica.

As propriedades das nanoestruturas são altamente dependentes do método de síntese utilizado, que pode ser classificado em dois grupos: "top-down" (de cima para baixo) e "bottom-up" (de baixo para cima).

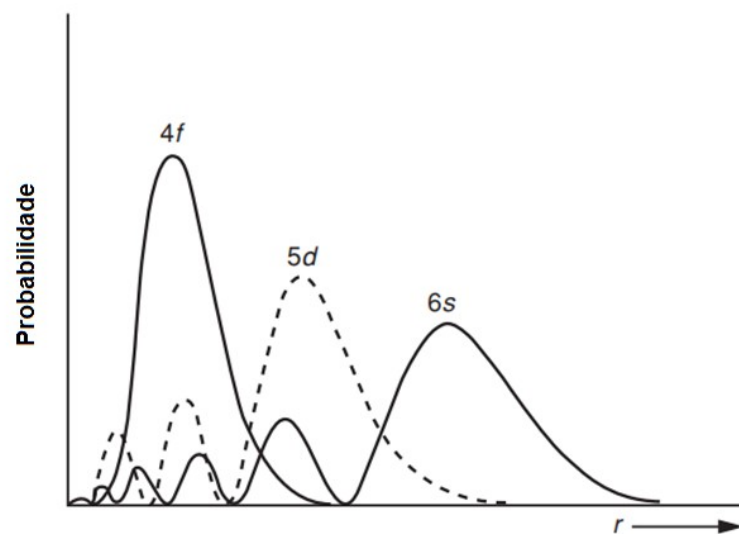
Os processos "top-down" partem de materiais em escala macro e os reduzem em partículas de escala nanométrica. Eles têm vantagens em termos de homogeneidade e construção precisa das estruturas desejadas, mas apresentam dificuldades na construção de objetos 3D e custos elevados de equipamentos (RÓZ, A.L., *et al.* 2014; HVOLBAEK, B. *et al.* 2007; CONTRERAS, J. E.; RODRIGUEZ, E. A.; TAHA-TIJERINA, J. 2015). Por outro lado, os processos "bottom-up" partem de precursores atômicos que se organizam átomo por átomo, molécula por molécula, formando clusters e, posteriormente, nanoestruturas. Esses processos incluem diferentes tipos de síntese química e apresentam vantagens como síntese em baixas temperaturas, alta pureza, baixo tempo e custo de síntese, controle estequiométrico e morfológico, possibilidade de trabalhar com soluções aquosas e a não necessidade de controle rigoroso da atmosfera. Essas rotas de síntese bottom-up são

de grande interesse científico e tecnológico (LIYING, H., *et al.* 2015; OLIVEIRA, M J. C., *et al.* 2011).

2.2 CÉRIO

O elemento mais comum da família dos lantânidos, também conhecida como terras-raras, é o Cério, o qual é encontrado em grande quantidade na crosta terrestre. A peculiaridade dos elementos terras-raras reside no preenchimento gradual do orbital 4f, ao passo que as camadas externas, $6s^2$ ou $6s^2$ e $5d^1$, permanecem inalteradas. Por estarem mais próximos do núcleo (Figura 2), os elétrons do orbital 4f não participam de ligações químicas, o que faz com que estes elementos apresentem propriedades semelhantes entre si. Dessa forma, eles são chamados de elementos de transição interna (FERREIRA, D. C. 2013; ZEPF, V. 2013).

Figura 2 – Funções de onda para os orbitais 4f, 5d e 6s em função do raio



Fonte: COTTON, S. (2013).

Na Tabela 1, é possível observar a disposição eletrônica dos lantanídeos e seus íons mais frequentes. Durante a formação de íons, os elétrons dos orbitais 5d e 6s são os primeiros a serem removidos, o que leva à formação de cátions com valência de 3+, ainda que cátions com valências de 2+ e 4+ também possam ocorrer. O elemento Cério, com número atômico 58 e configuração eletrônica [Xe] 4f1 5d1 6s2, apresenta dois estados de

oxidação: 3+ (Ce^{3+}) e 4+ (Ce^{4+}) (COTTON, S. 2013). O CeO_2 , que é o objeto de estudo deste trabalho, é o óxido mais estável do Cério.

Tabela 1 – Configuração eletrônica dos lantanídeos e de seus íons mais comuns

Elemento	Átomo	Íon		
		Ln^{2+}	Ln^{3+}	Ln^{4+}
La	[Xe] 5d ¹ 6s ²		[Xe]	
Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²		[Xe] 4f ¹	[Xe]
Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²		[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ¹
Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	[Xe] 4f ³	[Xe] 4f ²
Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²		[Xe] 4f ⁴	
Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	[Xe] 4f ⁵	
Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	[Xe] 4f ⁶	
Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²		[Xe] 4f ⁷	
Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²		[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ⁷
Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	[Xe] 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸
Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²		[Xe] 4f ¹⁰	
Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²		[Xe] 4f ¹¹	
Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	[Xe] 4f ¹²	
Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	[Xe] 4f ¹³	
Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²		[Xe] 4f ¹⁴	

Fonte: COTTON, S. (2013).

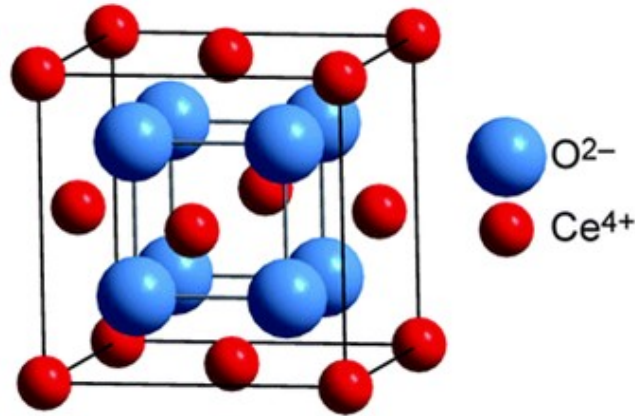
2.3 DIÓXIDO DE CÉRIO

O cério é capaz de reagir com o oxigênio formando dois óxidos com diferentes proporções estequiométricas: um sesquióxido (Ce_2O_3), que corresponde ao estado de oxidação Ce^{3+} , e um dióxido de cério (CeO_2), que é o estado de oxidação mais estável (Ce^{4+}) (COTTON, S. 2013).

A estrutura cristalina do dióxido de cério, também chamado de céria, é semelhante à estrutura fluorita (CaF_2), com grupo espacial Fm3m e um parâmetro de rede de 5,411Å (GANGOPADHYAY, S., *et al.* 2014). Essa estrutura pode ser descrita como uma sobreposição de uma estrutura cúbica de face centrada contendo cátions de cério (IV) e uma estrutura cúbica simples contendo ânions de oxigênio, onde cada íon de cério é coordenado por oito íons de oxigênio e cada íon de oxigênio é coordenado tetraedricamente por quatro íons de cério (Figura 3). Já o sesquióxido possui uma estrutura hexagonal de grupo espacial

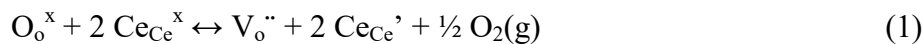
P3m1 e contém dois átomos de cério e três átomos de oxigênio por célula unitária (SKORODUMOVA, N. V., *et al.* 2001).

Figura 3 – Estrutura tipo fluorita do dióxido de cério.



Fonte: SOUZA, N.V.; RAMANDAN, A.; HORNER, S. (2012).

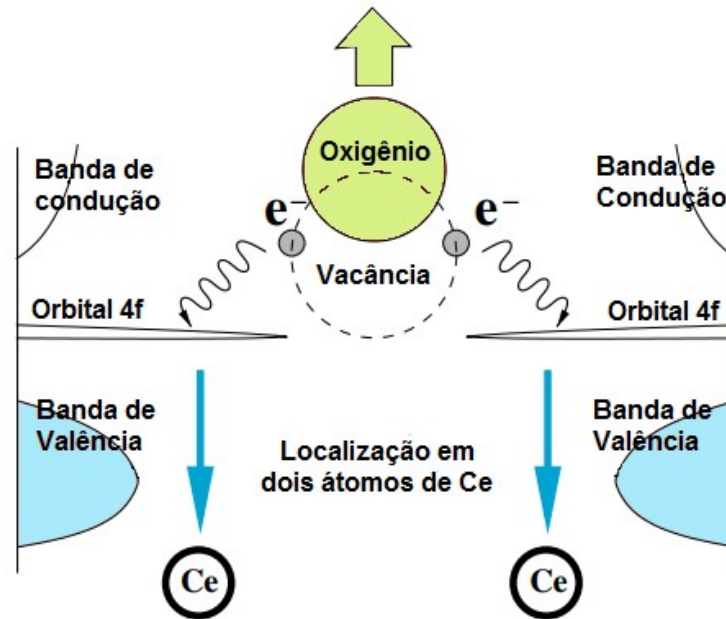
O óxido de cério tem muitas aplicações relacionadas à sua capacidade de liberar ou absorver oxigênio, também conhecida como "estocagem de oxigênio" (KALAMUEI, M. P. *et al.* 2015), que é facilitada pela proximidade das energias termodinâmicas do CeO_2 e do Ce_2O_3 . A transição do CeO_2 para o Ce_2O_3 é explicada pela formação e movimento de vacâncias de oxigênio (V_o), que estão relacionadas à localização e deslocalização de elétrons nos orbitais 4f do cério (MUÑOZ, J.C.; PRADO, F.A.; PÁEZ, J.E.R. 2017). A presença de vacâncias de oxigênio aumenta a fração de íons Ce^{3+} na rede cristalina, de modo a manter a neutralidade de carga. Durante a redução do CeO_2 , ocorre a formação de vacâncias de oxigênio, como demonstrado na reação abaixo (Equação (1)):



A formação de vacâncias de oxigênio é acompanhada pela localização de elétrons nos orbitais 4f, que resulta na redução do íon Ce^{4+} para Ce^{3+} (MUÑOZ, J.C.; PRADO, F.A.; PÁEZ, J.E.R. 2017). Isso leva à formação de um composto não estequiométrico (CeO_{2-x}). Na rede cristalina do CeO_2 , cada íon de oxigênio está localizado no centro de um tetraedro com íons Ce^{4+} nos vértices. Quando um íon de oxigênio deixa sua posição na rede, gerando uma vacância de oxigênio, os elétrons deixados para trás pelos elétrons cedidos pelo cério para o orbital 2p do oxigênio ocupam o orbital 4f do cério, que é o orbital com o menor

estado de energia possível (Figura 4). Este processo de formação de vacâncias é a base para a capacidade do CeO_2 de armazenar oxigênio (SKORODUMOVA, N.V. *et al.* 2002).

Figura 4 – Processo de formação de vacâncias de oxigênio no dióxido de cério com a localização dos elétrons no orbital 4f



Fonte: SKORODUMOVA, N.V. *et al.* (2002).

Em resumo, a redução do CeO_2 pode ser interpretada como a formação, deslocamento e organização de complexos $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}$. A vacância é criada inicialmente na superfície, migrando para o interior da rede cristalina enquanto os átomos de oxigênio se movem em direção à superfície. Cálculos quânticos revelaram que o defeito estrutural mais estável no dióxido de cério é o complexo $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$ (CHOUDHURY, B.; CHOUDHURY, A. 2012).

Quando o CeO_2 é dopado com um óxido terra-rara, como a maioria dos lantanídeos que possuem estado de oxidação $3+$, o aumento no número de vacâncias de oxigênio leva a um aumento na condutividade iônica (NAKAYAMA, M.; MARTIN, M. 2009). Isso ocorre porque a introdução de cátions de menor valência na rede aumenta a fração de íons Ce^{3+} e, assim, promove uma rápida difusão de íons de oxigênio, uma propriedade característica dos chamados Condutores Rápidos de Íons (FCI - Fast Ion Conductors). No entanto, é importante lembrar que esse processo é reversível e depende das condições externas, ricas ou pobres em oxigênio.

O óxido de cério apresenta diversas propriedades que o tornam útil em uma variedade de aplicações, como resistência mecânica, estabilidade térmica, capacidade de armazenamento de oxigênio e condutividade iônica de íons de oxigênio (ZHANG, W.; CHEN, D. 2016). Devido à sua habilidade de absorver e liberar oxigênio através da transição reversível entre Ce^{4+} e Ce^{3+} , a céria é um material interessante para aplicação em catálise (YOUNIS, A.; CHU, D.; LI, S. 2016). Além disso, a mobilidade das vacâncias de oxigênio e sua consequente alta condutividade iônica tornam a céria um eletrólito sólido promissor para células de combustível (GANGOPADHYAY, S. *et al.* 2014); e a combinação das propriedades da céria, como a mobilidade de vacâncias, capacidade de armazenar oxigênio, condutividade iônica e resposta em termos de resistividade mediante a interação com gases como o monóxido de carbono, fazem da céria um material viável para uso em sensores de gás (DEUS, R. C. *et al.* 2016).

Existem vários métodos de obtenção relatados na literatura para produzir dióxido de cério, incluindo síntese sonoquímica, via microemulsão, síntese mecanoquímica, decomposição térmica, spray-pyrolysis, síntese solvotérmica e métodos sol-gel (ZDRAVKOVIĆ, J. *et al.* 2015). Dentre esses métodos, o hidrotermal é um método de síntese que se destaca por ser realizado a baixas temperaturas e exigir menos energia, resultando em nanoestruturas de alta qualidade. Neste trabalho, foi utilizado um método solvotermal, semelhante ao hidrotermal, mas usando acetona e etanol como solventes, para sintetizar o óxido de cério.

2.4 MÉTODO DE SÍNTESE DO CeO_2

2.4.1 Síntese solvotermal convencional (SSC)

A técnica conhecida como síntese hidrotermal convencional (SHC) é utilizada para sintetizar substâncias por meio de reações químicas em uma solução aquosa fechada e aquecida a temperaturas elevadas (de 100°C a 1000°C) e pressões apropriadas (de 1 a 100MPa) (XU, R.; PANG, W.; HUO, Q. 2011). Este método é considerado prático e conveniente, pois não requer equipamentos sofisticados, processos complicados ou procedimentos elaborados de preparação. Além disso, permite um bom controle sobre a homogeneidade, tamanho de partícula, composição química, fases e morfologia dos produtos formados.

O processo envolve a dissolução de sais e complexos metálicos em água (hidrotermal) ou solventes (solvotermal) aquecidos a altas temperaturas e pressão em recipientes selados, como autoclaves. A reação química ocorre durante muitas horas, geralmente de 6 a 48 horas, resultando na nucleação e crescimento de nanoestruturas. O produto resultante tem uma estrutura cristalina relativamente pura, o que dispensa a necessidade de purificação ou tratamento adicional (MIRZAEI, A.; NERI, G. 2016).

Durante o processo de síntese hidrotermal, o precursor, geralmente um sal metálico, passa por uma reação de hidrólise para formar um hidróxido metálico, que posteriormente condensa formando partículas metálicas ou de óxidos metálicos. O ambiente reacional hidrotermal proporciona condições favoráveis para a formação, crescimento e estabilização dos produtos desejados, inibindo a formação de outros produtos. Isso resulta na obtenção de materiais puros, com composição e estrutura controladas. Além disso, o método é economicamente viável, pois utiliza precursores simples e baratos (NADIMPALLI, N.K.V.; BANDYOPADHYAYA, R.; RUNKANA, V. 2018).

O método hidrotermal apresenta várias vantagens, como baixo custo potencial, alta pureza, baixo consumo de energia, controle da nucleação, baixo impacto ambiental, alta taxa de reação, controle da morfologia, estrutura e tamanho de partícula (EMADI, H.; NIASARI, M.S.; SOBHANI, A. 2017). A principal diferença entre a síntese hidrotermal e a síntese por reações de estado sólido está na reatividade dos mecanismos de reação. Enquanto a síntese por reações de estado sólido depende da taxa de difusão de espécies, a síntese hidrotermal permite que íons ou moléculas reajam em solução, o que torna a síntese hidrotermal vantajosa no processamento de nanoestruturas para uma variedade de aplicações tecnológicas, como eletrônica, optoeletrônica, catálise, cerâmica, armazenamento de dados e biomedicina, entre outras (BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. 2007).

Para este trabalho, foi utilizada a síntese solvotérmica, uma vez que um dos objetivos específicos é a avaliação da influência do solvente de síntese nas propriedades finais do CeO_2 .

2.4.2 Síntese solvotermal assistida por micro-ondas (SSM)

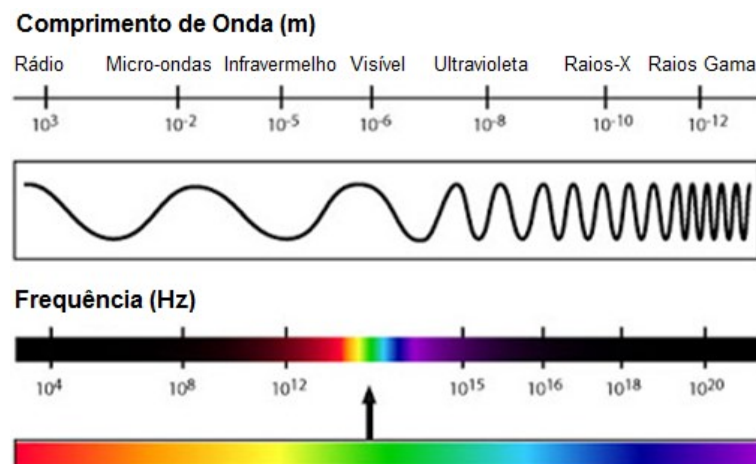
Nos dias de hoje, é comum utilizar a combinação de diferentes técnicas, juntamente à SHC, para a síntese de materiais e compostos químicos, principalmente inorgânicos. Para melhorar a eficiência e a capacidade de sintetizar novos materiais, muitos esforços têm sido

direcionados à hibridização da técnica hidrotermal com outras técnicas, tais como micro-ondas, eletroquímica, ultrassom, mecanoquímica, prensa a quente, entre outras (CAO, W. 2012). Entre as técnicas disponíveis, apenas a SHC, a síntese solvotermal convencional (SSC), a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (SHM) e a síntese solvotermal assistida por micro-ondas (SSM) são capazes de preparar materiais na escala nanométrica com diferentes tamanhos e formas em baixas temperaturas, além de utilizar menos energia e serem ambientalmente amigáveis, já que as reações ocorrem em ambientes isolados.

Ao contrário da SSC, que requer longos tempos de síntese (podendo levar várias horas) e altas potências (superiores a mil Watts), a técnica de aquecimento assistido por micro-ondas é eficiente na síntese de materiais em curtos períodos de tempo (geralmente minutos) e com menor consumo de energia (centenas de Watts), graças à uniformidade do aquecimento. Essa técnica tem despertado grande interesse devido à sua capacidade de aumentar significativamente a taxa de síntese em comparação com o método convencional (MIRZAEI, A.; NERI, G. 2016). As micro-ondas penetram no material e fornecem energia, gerando calor em todo o volume e resultando em aquecimento volumétrico. A habilidade de elevar a temperatura da reação acima do ponto de ebulição do solvente aumenta a taxa de reação de 10 a 1000 vezes, permitindo a conclusão das reações em minutos ou segundos (CAO, W. 2012).

As micro-ondas consistem em radiação eletromagnética com frequência entre 0,3 e 300 GHz e comprimento de onda entre 1 mm e 1 m, valores intermediários aos das ondas de rádio e infravermelho, conforme mostrado na Figura 5.

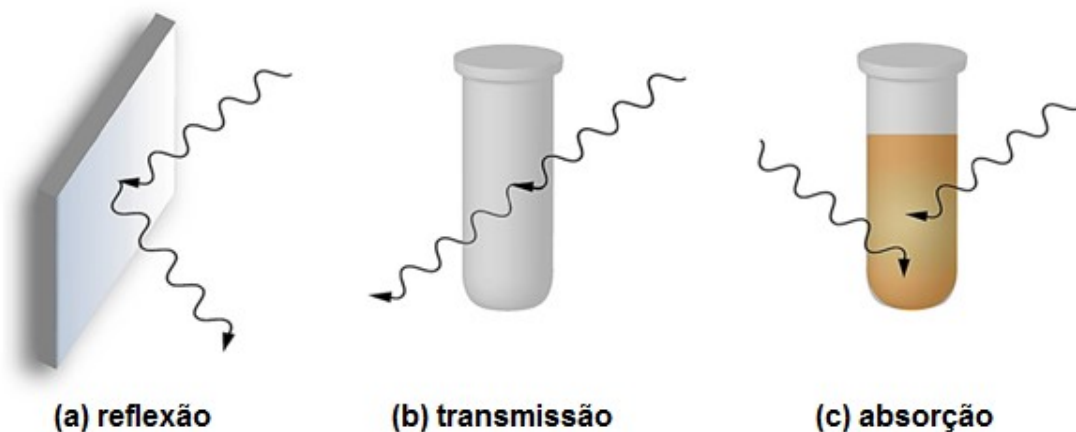
Figura 5 – Espectro eletromagnético



Fonte: FARMER, G.T.; COOK, J. (2012).

Os fornos micro-ondas são comumente utilizados para a transmissão de informação e energia, sendo que sua frequência de operação é de 2,45 GHz. Nessa frequência, as moléculas são agitadas fortemente e criam um intenso aquecimento interno ao se alinharem e desalinhar com as oscilações. O aquecimento por micro-ondas é possível devido à capacidade dos materiais em absorver e transformar energia eletromagnética em calor. Esses materiais podem ser classificados em três categorias: refletores, transmissores e absorvedores, sendo estes materiais que geram calor ao absorver a radiação eletromagnética das micro-ondas. Já os refletores, como os metais, não são aquecidos pelas micro-ondas, e os materiais transmissores permitem que a radiação passe pelo seu volume sem absorvê-la, gerar calor ou perder energia (Figura 6). O Teflon é um exemplo de material transmissor utilizado em autoclaves e recipientes nos quais ocorrem reações químicas e sínteses em fornos micro-ondas, enquanto os metais são exemplos de materiais refletores que não são aquecidos pelas micro-ondas (MIRZAEI, A.; NERI, G. 2016).

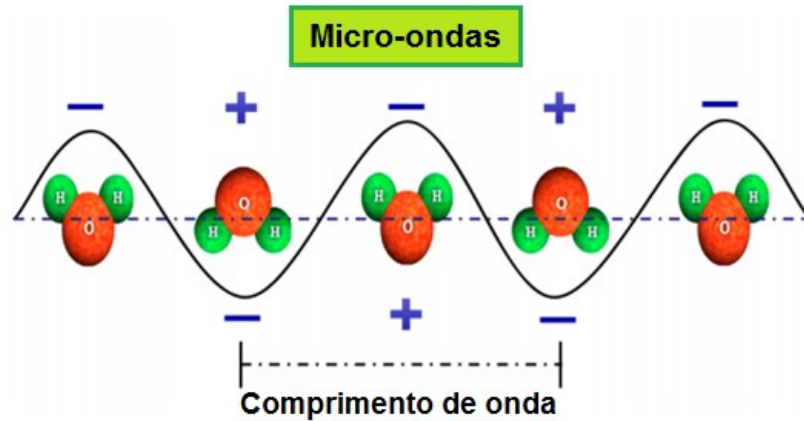
Figura 6 – Classificação dos materiais quanto à interação com micro-ondas



Fonte: MIRZAEI, A.; NERI, G. (2016).

O calor gerado pela componente elétrica de um campo eletromagnético ocorre por meio de dois mecanismos: polarização dipolar e condução iônica. Quando uma amostra é irradiada, os dipolos ou íons presentes na mistura se alinham com o campo elétrico aplicado e tentam se realinhar conforme o campo oscila. Durante esse processo, a energia é liberada na forma de calor por meio da fricção molecular e perdas dielétricas. Por isso, substâncias com dipolos permanentes, como a água (H_2O), são aquecidas pela radiação das micro-ondas (Figura 7) (ZHU, Y.J.; CHEN, F. 2012).

Figura 7 – Alinhamento de moléculas de água por irradiação de micro-ondas



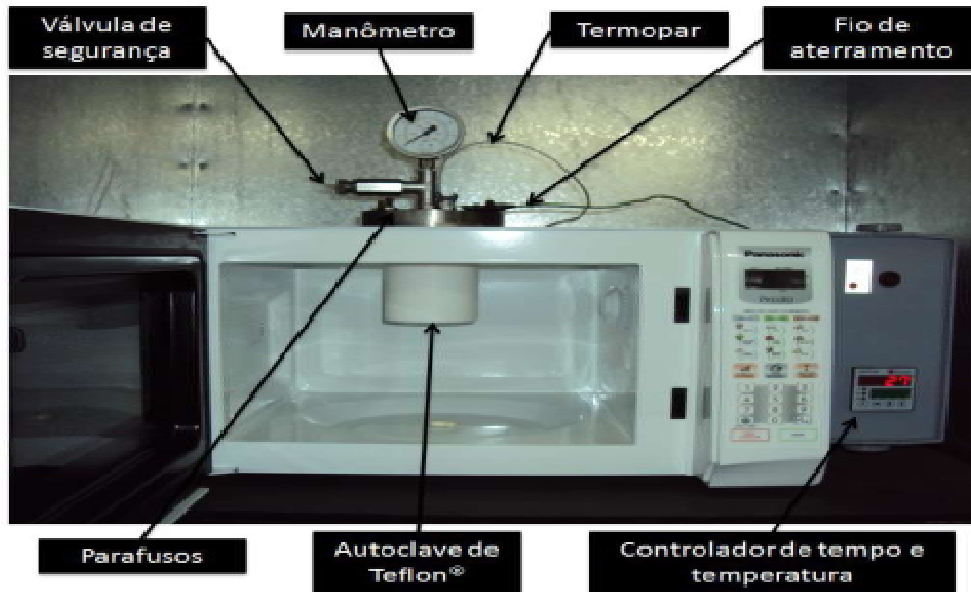
Fonte: ZHU, Y. J.; CHEN, F. (2014).

A capacidade de uma substância em converter energia eletromagnética em calor em uma determinada frequência e temperatura é dada pelo fator de perda ($\tan \delta$), Equação (2).

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2)$$

onde ε'' é a perda dielétrica, indicativo da eficiência com a qual a radiação eletromagnética é convertida em calor, e ε' é a constante dielétrica, que descreve a habilidade das moléculas de serem polarizadas pelo campo elétrico. Logo, quanto maior o valor de $\tan \delta$, mais eficiente é a absorção da energia e mais rápido é o aquecimento (MIRZAEI, A.; NERI, G. 2016). A Figura 8 mostra o equipamento utilizado para síntese de materiais cerâmicos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.

Figura 8 – Forno micro-ondas adaptado para a síntese de materiais cerâmicos

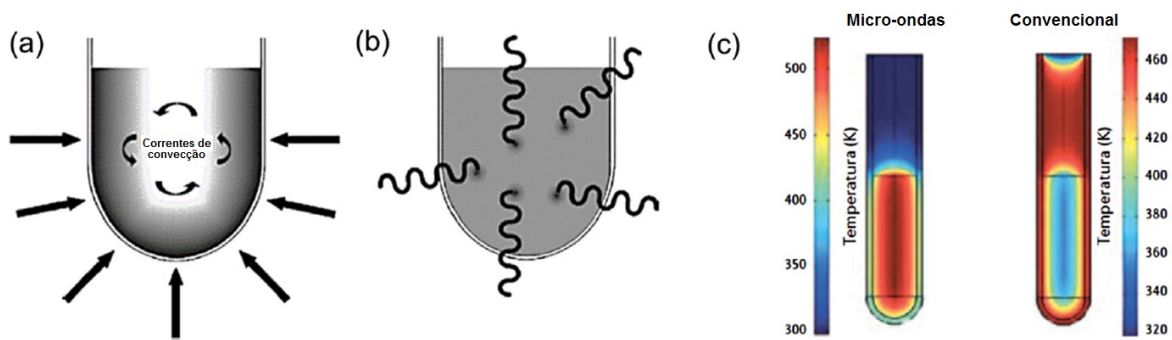


Fonte: SOUZA, A. E. (2011).

2.4.3 Síntese convencional versus síntese assistida por micro-ondas

Tradicionalmente, a síntese de óxidos metálicos é realizada por aquecimento condutivo com o uso de fontes externas de calor. No entanto, esse método é ineficiente e lento, pois depende da condutividade térmica dos materiais presentes na mistura e das correntes de convecção. Isso pode levar a um superaquecimento local, gerando um gradiente de temperatura dentro da amostra e podendo causar a decomposição de produtos, substratos ou reagentes, além de gerar propriedades não uniformes no produto final (MIRZAEI, A.; NERI, G. 2016). Por outro lado, a irradiação por micro-ondas possibilita um aquecimento interno eficiente, devido à interação direta entre a energia eletromagnética e as moléculas presentes na solução (Figura 9).

Figura 9 – Perfil de aquecimento no método convencional e micro-ondas: a) Aquecimento convencional gerando gradientes de temperatura na amostra; b) Aquecimento volumétrico via micro-ondas; c) Mapas de calor para aquecimentos via micro-ondas e convencional.



Fonte: MIRZAEI, A.; NERI, G. (2016).

A irradiação por micro-ondas, portanto, eleva a temperatura de todo o volume simultaneamente (aquecimento volumétrico), enquanto no aquecimento convencional o recipiente é aquecido primeiro (Figura 9c). No caso de aquecimento por micro-ondas, o recipiente não absorve energia nessa frequência, permitindo a passagem da radiação sem obstáculos.

Na literatura, há estudos sobre a síntese de dióxido de cério por métodos hidrotermais convencionais e assistidos por micro-ondas. O método convencional requer temperaturas e tempos de síntese elevados (KALAMUEI, M.P. *et al.* 2015; WANG, C. *et al.* 2010; TOK, A.I.Y. *et al.* 2007; SHEN, G. *et al.* 2011), enquanto o método assistido por micro-ondas exige temperaturas e tempos de síntese mais baixos (DEUS, R.C. *et al.* 2016; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S.; THONGTEM, T. 2017; DEUS, R.C. *et al.* 2013; CABRAL, A.C. *et al.* 2014). Neste estudo, utilizaremos o método solvotérmico assistido por micro-ondas para investigar a influência do solvente nas propriedades do material sintetizado.

O uso do método assistido por micro-ondas apresenta várias vantagens, como aquecimento volumétrico rápido, elevada taxa de síntese, seletividade, menores tempos de reação, maior rendimento, baixo custo, economia energética, ambientalmente amigável, alta eficiência e bom controle da composição, estrutura, distribuição de tamanho e morfologia. Além disso, essa tecnologia permite a obtenção de nanoestruturas em minutos, ao invés das horas e dias necessários para o método convencional (MIRZAEI, A.; NERI, G. 2016; CAO, W. 2012; ZHU, Y.J.; CHEN, F. 2014).

2.5 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são processos químicos que baseiam-se na produção de radicais livres, em particular o radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$), que tem forte capacidade oxidante e pode degradar diversos poluentes (HIRVONEN, A.; TUHKANEN, T.; KALLIOKOSKI, P. 1996; NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. 1998; SILVA, J.P. 2005; VINODGOPAL, K. *et al.* 1998). O ($\cdot\text{OH}$) reage rapidamente e indiscriminadamente com muitos compostos orgânicos de diferentes maneiras, como adição à dupla ligação ou abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas (SOUZA, S.J.O. *et al.*, 2010; TIBURTIUS, G.B.; PERALTA-ZAMORA, P.P. 2004). Isso leva à formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, iniciando assim uma série de reações de degradação que podem resultar em espécies inofensivas, como CO_2 e H_2O (Equação (3)) (SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J.R.; CARTER, S.R. *et al.*, 1997).



Os POAs oferecem a vantagem de poder degradar poluentes de qualquer natureza química, independentemente da concentração, até ppb, devido à sua inespecificidade (GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. 2004; KIWI, J.; PULGRAIN, C.; PERINGER, P. *et al.*, 1994; PARRA, S. 2001; SCOTT, J.P.; OLLIS, D.F. 1995; DOMÈNECH, X.; AL-SAYYED, G.; PICHAT, P. J. 2001; GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. 2004).

Além disso, eles produzem pouco ou nenhum resíduo (com exceção de alguns processos que podem envolver precipitação) e podem ser utilizados como pré-tratamento para reduzir a formação de compostos tóxicos durante o processo de desinfecção convencional (TABRIZI, G.B.; MEHRVAR, M. 2004; MORAIS, J.L. 2005). É importante, no entanto, considerar as limitações dos POAs antes de escolher usá-los, como o alto custo potencial devido ao consumo de energia e a possibilidade de formação de subprodutos tóxicos em alguns casos.

Os POAs são divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos: os heterogêneos ocorrem em sistema polifásico na presença de catalisadores sólidos, enquanto os homogêneos ocorrem em apenas uma fase. A Tabela 2 apresenta os sistemas típicos de POAs.

Tabela 2 – Sistemas típicos de POAs

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O ₃ /UV	Fotocatálise Heterogênea (TiO ₂ /O ₂ /UV)
	H ₂ O ₂ /UV	
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	
	Foto-Fenton	
Sem irradiação	O ₃ /HO·	O ₃ /Catalisador
	O ₃ /H ₂ O ₂	
	Reativo de Fenton	

Fonte: FIORESE, M; SANTOS, E. P. dos; SCHMACHTENBERG, N. (2014).

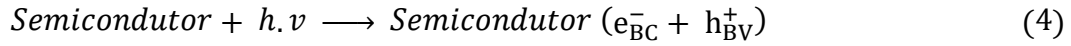
A fotocatalise heterogênea é um dos POAs que apresenta eficiência na mineralização de compostos orgânicos recalcitrantes, o que implica na obtenção de produtos finais não tóxicos, como o dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O) e outros compostos não prejudiciais, evitando a geração de resíduos (NAKAMURA, L.K.O.; VAZ, J. M. 2011; BADVI, K.; JAVANBAKHT, V. 2021).

2.5.1 Fotocatálise heterogênea

Na década de 70, surgiram os processos de fotocatalise heterogênea, a partir de estudos em células fotoeletroquímicas que buscavam converter a energia solar em energia química utilizando materiais de baixo custo (BRITO, N. N.; SILVA, V.B.M. 2012). Foi apenas nos anos 80, porém, que a aplicação da fotocatalise para descontaminação foi explorada, em dois trabalhos de Pruden e Ollis (PRUDEN, A. L.; OLLIS, D.F. 1983; PRUDEN, A. L.; OLLIS, D.F. 1983), que estudaram a degradação de clorofórmio e tricloroetileno em íons orgânicos por meio da iluminação de suspensões de TiO₂ (BRITO, N. N.; SILVA, V.B.M. 2012).

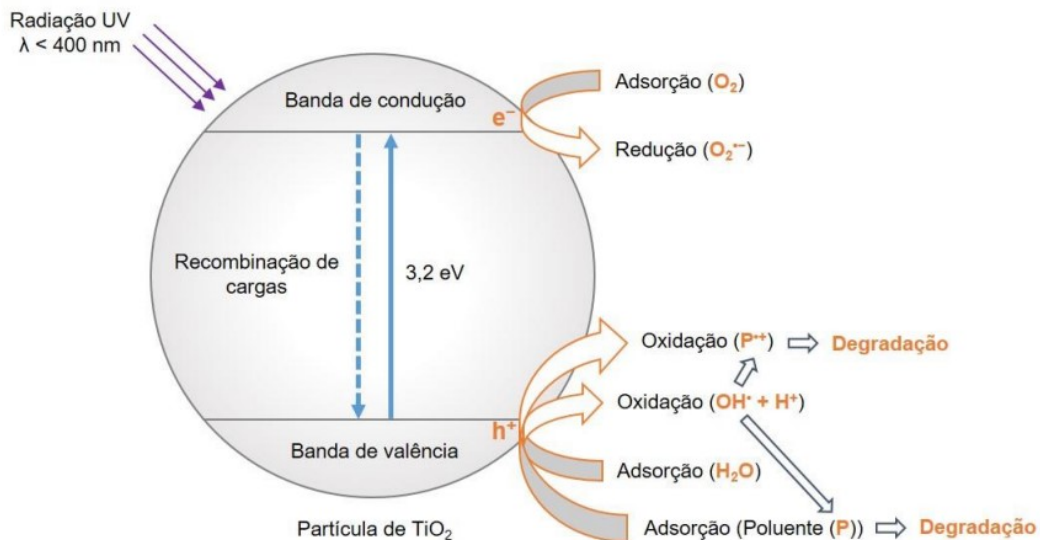
A fotocatalise heterogênea utiliza semicondutores irradiados com luz UV ou visível para promover a transferência de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), criando pares buraco-elétron (h⁺/e⁻), conforme a Figura 10 (FREIRE, R.S. *et al.* 2000; TIBURTIUS, E.R.L.; PERALTA-ZAMORA, P.P. 2004; ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W.F. 1998). Essa movimentação de cargas cria sítios redutores e oxidantes que catalisam reações químicas (Equação (4)) (SILVA, L.P. 2007; FREIRE, R.S. *et al.* 2000; ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W.F. 1998). Os potenciais adquiridos são suficientes para gerar

radicais $\cdot\text{OH}$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, que oxidam o contaminante orgânico (Equação (5)) (ZIOILLI, R.L.; JARDIM, W.F. 1998).



Os radicais $\cdot\text{OH}$ gerados no processo de fotocatalise heterogênea são altamente oxidantes devido à presença de elétrons desemparelhados, o que os torna capazes de reagir facilmente com diversas moléculas orgânicas e degradá-las (BADVI, K.; JAVANBAKHT, V. 2021; NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. 1998). Além disso, as propriedades eletrônicas dos poluentes orgânicos podem permitir que eles reajam diretamente com as vacâncias ou elétrons gerados durante a adsorção no fotocatalisador (HERRMANN, J. 2010).

Figura 10 – Mecanismo da fotoativação de uma partícula de TiO_2 irradiada por luz UV.



Fonte: WOLFF, G. S. *et al.* (2022).

A fotocatalise é um processo no qual a luz ultravioleta com $\lambda < 400\text{nm}$ e energia superior à da barreira entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) do semicondutor gera elétrons na BV e vacâncias positivas na BC. Essas espécies carregadas podem recombinar-se liberando a energia absorvida como calor ou migrar para a superfície do fotocatalisador, onde, na presença de água ou íons hidróxido, podem gerar radicais hidroxil (VIANNA, V.B.; TÔRRES, A.R.; AZEVEDO, E.B. 2008).

A fotodegradação oferece vantagens sobre os métodos tradicionais de tratamento de águas residuais. Por exemplo: a degradação completa de poluentes orgânicos por fotocatalisadores ativos pode ocorrer dentro de algumas horas a temperatura ambiente, ou seja, é um método relativamente eficiente quanto à velocidade do processo; a não formação de produtos tóxicos secundários, fazendo com que os poluentes orgânicos podem ser completamente mineralizados em produtos relativamente não perigosos (água e CO₂) (ARAMENDIA, M. *et al.* 2005; LEE, Y.Y. *et al.* 2017).

A eficiência do processo depende da competição entre a remoção de elétrons da superfície do semicondutor pelo oxigênio, evitando a recombinação do par elétron-buraco (VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. 1998). Vários semicondutores podem ser aplicados na fotocatalise heterogênea, como CeO₂, ZnO, ZrO₂, CdS, MoS₂, Fe₂O₃, WO₃, mas o dióxido de titânio (TiO₂) é o mais utilizado devido às suas propriedades vantajosas, como alta estabilidade química, atoxidade, insolubilidade em água, alta fotoestabilidade, aplicação em temperatura ambiente, baixo custo e abundância, podendo ser encontrado em minerais naturais nas estruturas cristalinas anatase, rutilo e bruquita (PASCOAL, S.A. *et al.* 2007).

No presente trabalho, levando-se em consideração as propriedades já citadas no item 2.3, foi utilizado o óxido de cério como material semicondutor para realizar a degradação de rodamina-B (RhB) por meio de processos fotocatalíticos. A intenção foi de avaliar o efeito da variação do solvente da síntese SSM nas propriedades fotocatalíticas do material semicondutor.

3 METODOLOGIA

3.1 SÍNTESE DE NANOCRISTAIS DE CeO₂

Os nanocristais de óxido de cério foram preparados via SSM usando dois solventes diferentes: etanol e acetona. Conduzimos experimentos com solventes distintos a fim de compreender o efeito da polaridade, solubilidade e perda dielétrica de acetona e etanol na formação de nanocristais de CeO₂. Em princípio, o sistema cristalino mais estável com facetas expostas para a menor energia de superfície será investigado usando construções de Wulff.

Para começar, foi pesado 5,046g de nitrato de cério hexahidratado Ce(NO₃)₃.6H₂O. Depois, dissolveu-se em 80mL de etanol ou acetona sob agitação constante. Posteriormente, hidróxido de potássio (KOH) em concentração 2M foi adicionado lentamente à solução até atingir pH = 10. Durante o ajuste do pH, observou-se a formação de um precipitado de coloração púrpura clara. A solução resultante foi transferida para uma autoclave de teflon lacrada e colocada em um aparelho micro-ondas doméstico (com frequência de 2,45GHz e potência máxima de 800W). O sistema foi tratado termicamente a 100°C por 8 minutos, conforme resultados anteriores relatados por nosso grupo (DEUS, *et al*, 2014) com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A pressão na autoclave selada estabilizou-se em 1,2 atm. A autoclave foi resfriada até a temperatura ambiente naturalmente.

Ao final, os nanocristais foram coletados e lavados com água deionizada três vezes e depois secos a 100°C em estufa por 48 horas.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CeO₂

3.2.1 Caracterização microestrutural

A estrutura das amostras foi caracterizada por difração de raio-X (DRX). Os difratogramas foram coletados em um aparelho Rigaku-DMax (modelo 2500PC, Japão) usando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$), em uma faixa de 2θ de 15° a 85°, a 0,02°/min, tempo de coleta de 8 s/ponto e uma fenda receptora de 2,0 mm. A estrutura cristalina dos pós foi refinada usando o método Rietveld (RIETVELD, H.M. 1969) no software Topas V.5 em sua versão acadêmica (COELHO, A.A. 2018).

A análise de área superficial específica Brunauer–Emmett–Teller (BET) foi medida no equipamento Micromeritics ASAP 2010 com uma quantidade de 0,1g por amostra em uma atmosfera de nitrogênio e temperatura negativa de 196°C. Para certificar a ausência de umidade nas amostras, o material foi previamente seco a 350°C por 24 horas.

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas usando um espectrômetro T64000 (Horiba Jobin-Yvon, Japão) acoplado a um detector CCD Synapse e um laser de íons de argônio com comprimento de onda de 633nm e potência máxima de 7mW, em um intervalo de 25 a 1200cm⁻¹.

A morfologia foi examinada usando microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR), as imagens foram tiradas à temperatura ambiente em um microscópio Phillips FEI CM 120 após as amostras serem dispersas em etanol, depositadas em grades de cobre de 300 mesh e secas.

3.2.2 Caracterização ótica

As medidas de espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis) foram obtidos usando um espectrofotômetro Varian (modelo Cary 5G, EUA) em modo de refletância difusa. Para estimar a energia do bandgap, os dados da espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram convertidos em gráficos Tauc por meio da função Kubelka-Munk, considerando o tipo indireto transições permitidas para as amostras (n=2). O eixo y corresponde à transformada Função Kubelka-Munk ($[F(R_{\infty})hv]^{1/2}$) e o eixo x para a energia do fóton. A energia da banda proibida corresponde ao ponto de interseção entre a extrapolação do ajuste linear das curvas e o eixo x.

Os dados de emissão de fotoluminescência foram obtidos à temperatura ambiente em um monocromador Monospec27 Jarrel-Ash, um fotomultiplicador Hamamatsu R446 e um laser de íons de argônio Coherent Innova ($\lambda_{exc} = 350,7 \text{ nm}$; 2,57 eV) com potência de 200mW. Para cada espectro, foi realizada a respectiva deconvolução e os pontos associados no diagrama de cromaticidade (CIE 1931) foram obtidos com base no espectro de fotoluminescência para cada amostra usando o software Origin® 2019.

Experimentos fotocatalíticos foram realizados utilizando 15 mg do fotocatalisador (0,3 g.L⁻¹) adicionados a 50 mL de corante padronizado rodamina-B (RhB) (solução 10⁻⁵ mol.L⁻¹). Antes da irradiação, a suspensão foi agitada magneticamente por 45 minutos no escuro à temperatura ambiente para atingir o equilíbrio adsorção/dessorção. Em seguida, a suspensão foi iluminada por seis lâmpadas (lâmpada $\lambda_{max}=254 \text{ nm}$, PHILIPS TL-D, 15 W)

(~9,55 mW/cm² no centro do vaso de reação) com borbulhamento de ar e agitação constante. Experimentos fotocatalíticos de captura *in situ* usando sequestradores foram conduzidos para capturar as espécies ativas no semiconductor e prever o mecanismo de degradação. Os usados como sequestradores foram nitrato de prata (e⁻), oxalato de amônio (h⁺), álcool terc-butílico (•OH) e p-benzoquinona (•O²⁻). Alíquotas foram retiradas em determinados momentos, centrifugadas e analisadas por espectroscopia de absorção utilizando espectrofotômetro (Femto Cirrus 80PR). A eficiência fotocatalítica foi calculada de acordo com a porcentagem de absorbância da solução de corante, usando a Equação (6):

$$\% \text{ de Degradação} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (6)$$

,onde C₀ e C_t indicam a concentração de corante no tempo t = 0 e t, respectivamente.

3.2.3 Caracterização magnética

O sinal de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) foi obtido por um espectrômetro Bruker E500 a uma temperatura de -196°C; a amplitude de modulação utilizada foi de 1G, a atenuação utilizada foi de 20dB e o campo magnético foi modulado em 100kHz. As medições magnéticas foram realizadas no magnetômetro de amostra vibrante Quantum Design PPMS DynaCool em temperaturas de 10K e 300K.

3.3 CÁLCULOS

Diferentes superfícies foram obtidas usando modelos de placas não reconstruídos (volume truncado) com geometrias de equilíbrio calculadas (CAVALCANTE, *et al*, 2013; DOVESI, *et al*, 2014; ADAMO, C.; BARONE, V. 1999). As superfícies (001), (110) e (111) do CeO₂ foram simuladas considerando placas simétricas em relação ao plano de simetria. A energia de superfície (E_{surf}) foi calculada usando a Equação (7):

$$E_{surf} = \frac{E_{slab} - n \cdot E_{bulk}}{2 \cdot A} \quad (7)$$

,onde n é o número de unidades moleculares da superfície, E_{bulk} a energia total do volume, E_{slab} é a energia total da superfície da placa por unidade molecular e A é a área da superfície.

A configuração de equilíbrio de um cristal pode ser calculada usando construções de Wulff, que minimizam a energia livre total da superfície em um volume fixo com base em

uma relação simples entre o E_{surf} de um plano cristalográfico específico e sua distância do centro do cristalito na direção normal (MONKHORST, H.J.; PACK, J.D. 1976). O programa Visualization for Electronic and Structural Analysis (VESTA) foi utilizado para obter as morfologias dos cristais de CeO_2 (JAFFE, J. E. HESS, A. C. 1993).

Além disso, alterando os valores relativos de energia de superfície de cada faceta, obtivemos um mapa das morfologias disponíveis para o CeO_2 , bem como as vias que ligam as diferentes morfologias, incluindo octaédrica, octaédrica truncada, cúbica, cúbica truncada, dodecaédrica rômbrica e rômbrica cuboctaédricos. Para tanto, a energia do poliedro, E_{pol} , foi calculada conforme a Equação (8) (CORNO, M. *et al*, 2006; CORÀ, F. *et al*, 1997; WULFF, Z. 1901):

$$E_{pol} = \sum C_{[hkl]} \cdot E_{surf}^{[hkl]} \quad (8)$$

,onde $C_{[hkl]}$ corresponde à área ocupada (em porcentagem) pelo plano (hkl) da área total da superfície do poliedro, e $E_{surf}^{[hkl]}$ é a energia de superfície de cada plano (hkl). Os perfis de energia foram calculados diminuindo ou aumentando o valor E_{surf} de uma dada superfície do poliedro (MOMMA, K.; IZUMI, F. 2011; MACEDO, N. G. *et al*, 2018; RIBEIRO, R. P. A. *et al*, 2019).

4 RESULTADOS

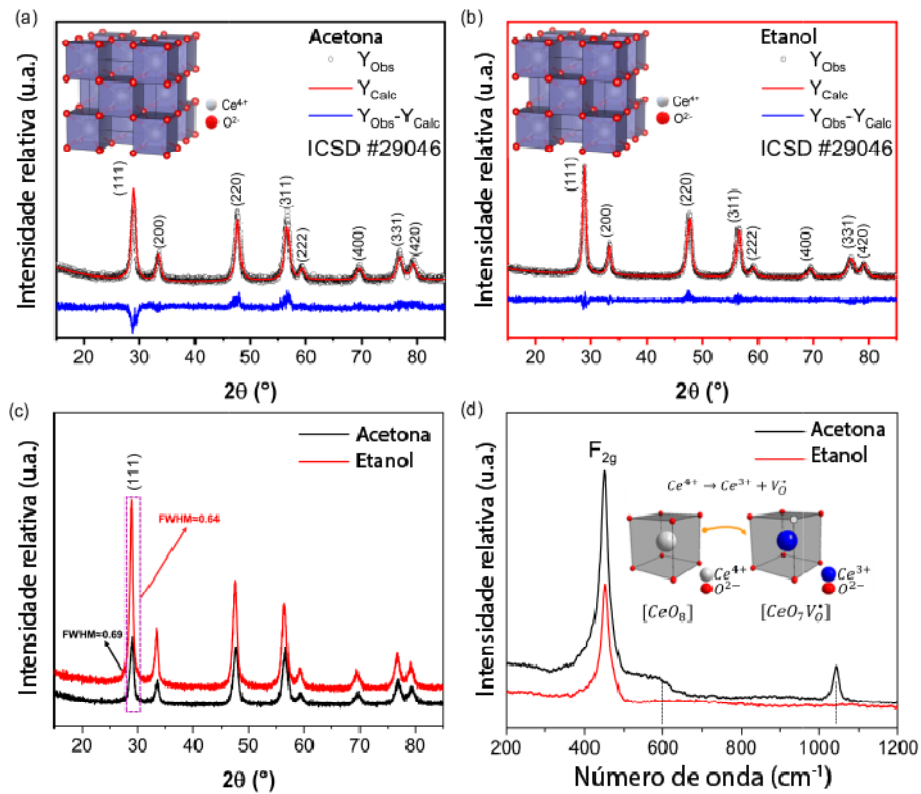
4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS NANOCRISTAIS DE CeO₂

A Figura 11 (a-b) mostra os padrões de DRX obtidos para os nanocristais de CeO₂ sintetizados com acetona e etanol usando o método SSM. Em ambas as amostras, todos os picos de difração são associados com a fase CeO₂ (ICSD# 29046) com estrutura de fluorita e grupo espacial Fm-3m, e nenhum pico de fase secundária foi identificado (DHARA, *et al*, 2019). Os parâmetros Rietveld, que são parâmetros estatísticos que avaliam o quanto os dados do DRX obtidos experimentalmente coincidem com o teórico, (χ^2 , R_{exp} , R_{wp} , R_p), mostrados na Tabela 3, indicam um ajuste coerente com os dados DRX (SHANNON, R. D. 1976).

O volume de rede (Tabela 3) não mudou significativamente para as amostras sintetizadas com acetona em comparação com o etanol. Nas amostras sintetizadas com etanol, a intensidade dos picos aumentou para os planos (111), (200) e (220), indicando que esses planos cristalográficos são favorecidos durante a cristalização devido à maior perda dielétrica do etanol ($\tan\delta \sim 1,0$), que é mais eficiente na conversão micro-ondas em energia térmica, aquecendo a solução mais rapidamente em comparação com a acetona ($\tan\delta < 0,1$) (KHAN, M. A.; AHAMED, W. K.; ALHAZAA, A. 2017).

Além disso, o tamanho do cristalito determinado pela análise de Rietveld foi de 14,2nm e 20,7nm para as amostras de CeO₂ sintetizadas com acetona e etanol, respectivamente. Os desvios no tamanho de cristalito observados para solventes distintos podem ser causado por tensão e imperfeições da rede cristalina, que afetam a posição do pico, bem como sua assimetria, alargamento e efeitos de forma, conforme mostrado pelos dados DRX. Análises de espectroscopia Raman (Figura 11.d) também foram realizadas, corroborando os resultados do DRX.

Figura 11 – Análise de Rietveld para as amostras de CeO₂ sintetizadas por SSM usando (a) acetona e (b) etanol; (c) Sobreposição dos DRX das amostras de CeO₂ sintetizadas por SSM usando acetona e etanol; (d) Espectros Raman para as amostras de CeO₂ sintetizadas via SSM usando acetona e etanol.



Fonte: Produção do próprio autor (2022).

Tabela 3 – Parâmetros estruturais e de Rietveld e área de superfície específica Brunauer–Emmett–Teller (BET).

Amosta	CeO ₂			Parâmetros Rietveld					
	V (Å ³)	C. (nm)	Fase (%)	R_{bragg}	R_{exp}	R_{wp}	R_p	χ^2	S_{BET} (m ² /g)
Acetona	160.13 ± 0.8	14.2 ± 1.1	100	9.70	9.27	13.00	10.39	1.40	130.98
	159.76 ± 0.8	20.7 ± 0.8	100	2.10	6.09	5.23	4.10	0.86	121.29

Fonte: Produção do próprio autor (2022).

Para investigar como o solvente influencia as propriedades físicas dos NCs de CeO₂, foram realizadas medições de área superficial específica usando o método BET, cujos resultados são mostrados na Tabela 3. O crescimento do cristal é uma função de: (1) tempo de indução, durante o qual a reação lentamente gera unidade sólida de crescimento; (2) nucleação, quando a concentração na solução aumenta até atingir uma supersaturação

crítica; e (3) crescimento de partículas, que prossegue até que a reação pare devido à solução ter atingido o equilíbrio (XIE, S. *et al*, 2017).

A Fig. 11 (d) mostra os espectros Raman das amostras. O modo F_{2g} aparece em 464 cm^{-1} e é característico da estrutura cúbica da fluorita no CeO_2 (NURHASANAH, I.; ABDULLAH, M.; KHAIRURRIJAL, S. 2008), corroborando os dados do DRX. Este modo está relacionado ao alongamento/expansão simétrico das ligações Ce – O em um poliedro de coordenação no qual oito íons O^{2-} formam um cubo em torno de um íon Ce^{4+} central (DEUS, R. C. *et al*, 2016). Clusters $[\text{CeO}_8]$ são fortemente dependentes da vibração do íon oxigênio e suas posições (DEUS, R. C. *et al*, 2013). A largura/posição do modo são extremamente sensíveis à desordem nos locais ocupados por íons de oxigênio na rede cristalina do óxido. A amostra sintetizada com etanol apresenta um modo F_{2g} mais intenso em comparação com a amostra sintetizada em acetona, indicando o maior tamanho do cristalito. Esse resultado está de acordo com a análise de Rietveld apresentada na Tabela 3. Chen, *et al*. (2005) relataram efeitos de transição $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ e, portanto, menor densidade de vacância de oxigênio, associada à formação de ligações Ce-OH e Ce-O em nanoagulhas de CeO_2 sintetizadas por meio de precipitação não isotérmica em dois estágios, o que explica por que o modo em ~ 600 e 1042 cm^{-1} desaparece na amostra sintetizada em etanol. O trabalho de Zhang *et al*. (2003) apóia ainda mais essa hipótese. Além disso, as vacâncias de oxigênio podem gerar centros de captura de buracos como resultado da formação de complexos $[\text{CeO}_8]_d^x$ ou $[\text{CeO}_8]_d^x/[\text{CeO}_7.V_O^x]$ dentro da estrutura CeO_2 .

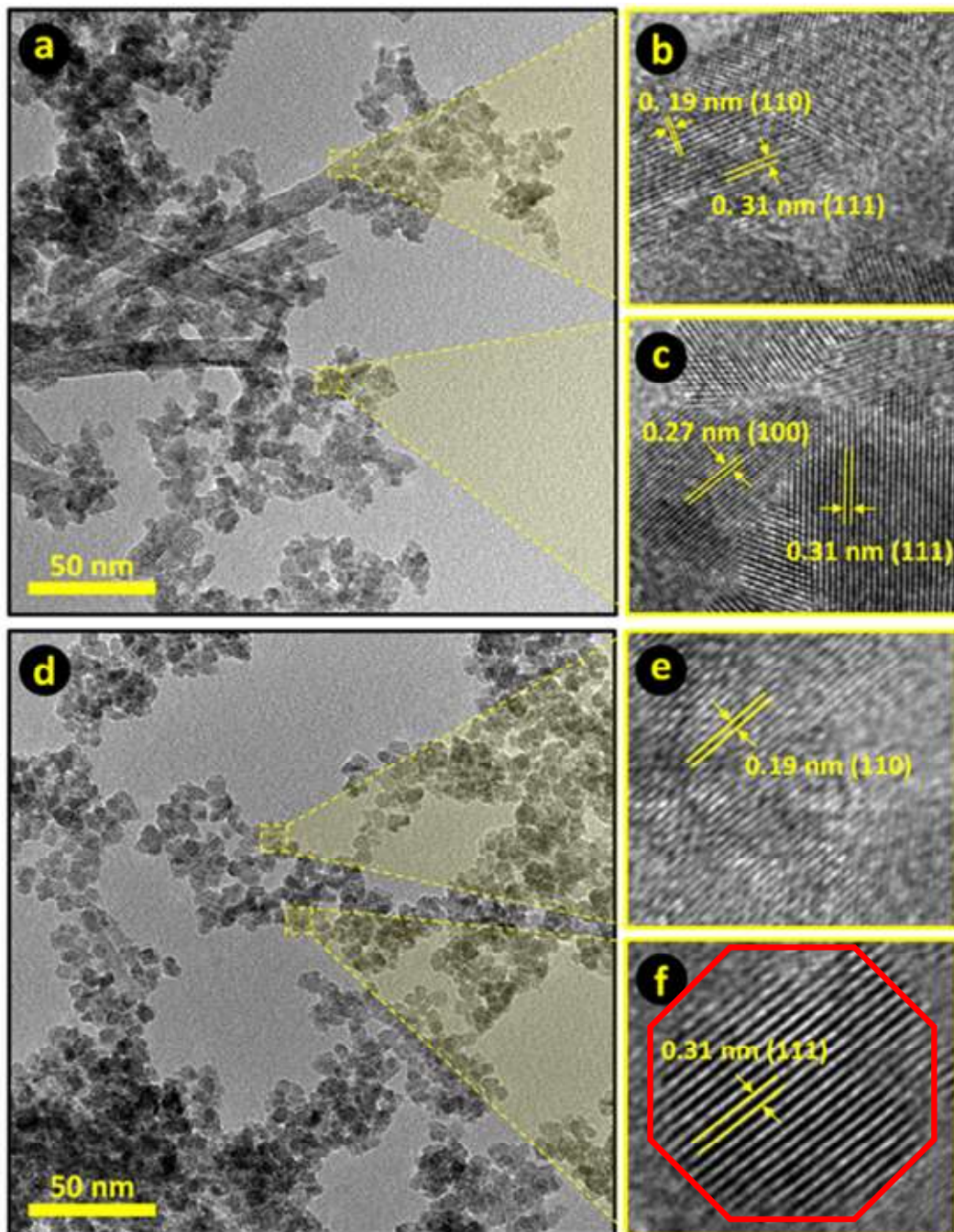
A Figura 12 mostra micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e micrografias eletrônicas de transmissão de alta resolução (METAR) para as amostras de céria. O MET que consta na Figura 12(a) revela a formação de nanopartículas em formato de bastões para a amostra sintetizada em acetona, enquanto as amostras sintetizadas em etanol exibem apenas nanopartículas semelhantes a esferas (Figura 12 (b)). Os nanobastões presentes nas amostras sintetizadas em acetona apresentaram espessura média de 12 nm com mais de 100 nm de comprimento. A nucleação e o crescimento cristalino de nanoestruturas sob condições hidrotérmicas/solvotérmicas são regidos por múltiplos parâmetros, como temperatura, tempo, basicidade, tipo de solvente, tipo de precursor, concentração de precursor, pH, tamanho do copo/reator de teflon, volume da solução, pressão, etc. (BANOTH, B. S. *et al*, 2022).

Em relação à síntese solvotérmica, três parâmetros associados ao solvente são conhecidos por influenciar o crescimento do cristal, quais sejam: a solubilidade do precursor em um solvente escolhido, a polaridade do solvente e sua pressão de vapor

característica (XU. *et al*, 2009). Por exemplo, estudos relataram a síntese de nanoestruturas de CuO via SSM usando uma mistura de água-etilenoglicol como solvente (MISHRA. *et al*, 2018). Os autores obtiveram nanoarquiteturas 3D de CuO compostas por bastões ou flocos como blocos de construção, que associaram ao tipo de precursor (acetato de cobre e nitrato de cobre) e à pressão de vapor da mistura água-etilenoglicol. Analogamente, XU *et al*. (2009) usaram água, etanol, acetona, tolueno, decano e THF para sintetizar nanoestruturas de ZnO com formas múltiplas, como esferas, bastões, formato de couve-flor (conhecido também como formato de ampulheta) e hexágono cônico. Os autores concluíram que quanto maior a pressão de vapor do solvente, maior a tendência de formar morfologias nanoparticuladas aglomeradas. Além disso, eles mostraram que diferentes planos cristalinos podem crescer dependendo da polaridade do solvente.

A MET mostra os planos expostos das amostras sintetizadas em acetona (Figura 12b-c). As nanopartículas e nanobastões apresentaram planos (110), (111) e (100) ($E_{110}=1,50 \text{ J/m}^2$; $E_{111}=1,07 \text{ J/m}^2$; $E_{100}=2,17 \text{ J/m}^2$), que são os planos mais comumente expostos em amostras de céria (TAO, C. *et al*, 2010; ZAWADSKI, S. 2008). Da mesma forma, os planos (111) e (110) ($E_{110}=1,50 \text{ J/m}^2$; $E_{111}=1,07 \text{ J/m}^2$) foram observados quando o etanol foi usado (Figura 12e-f). Para ambas as amostras, o plano (111) foi predominante. O crescimento anisotrópico das NCs de CeO₂ pode ser resultado da formação de complexos entre moléculas de hidróxido de cério e etanol, resultando em nanopartículas esféricas (Figura 12 e-f). Esses resultados corroboram o trabalho de Zhang *et al*. (2003). Portanto, podemos inferir que solventes com diferentes polaridades e pressões de vapor saturado afetam a morfologia das amostras sintetizadas sob tratamento solvotérmico, pois terão diferentes efeitos quelantes com os cátions metálicos levando a diferentes hábitos de crescimento cristalino. Isso levará à nucleação inicial, aglomeração e orientação preferencial dos cristais.

Figura 12 – Micrografias MET e METAR para as amostras de CeO_2 sintetizadas via SSM em (a-c) acetona e (d-f) etanol.



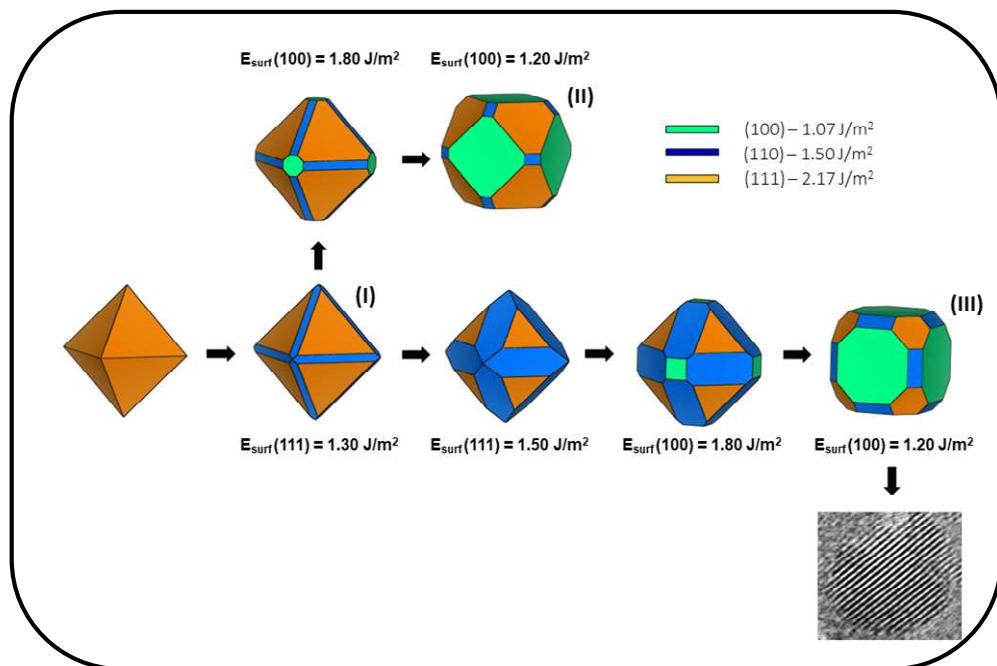
Fonte: Produção do próprio autor (2022).

4.2 CÁLCULOS

A Figura 13 mostra as construções de Wulff para as superfícies investigadas (100), (110) e (111) de CeO_2 gerado em diferentes condições termodinâmicas. As construções de Wulff estão associadas à estabilidade da faceta exposta e podem ser empregadas para

explicar morfologias. A morfologia muda com a proporção associada aos valores de E_{surf} de cada superfície, onde a taxa da superfície individual depende dos diferentes valores de E_{surf} . Com base na termodinâmica, a morfologia final é definida pela estabilidade de cada uma das diferentes superfícies interagindo com íons na superfície (por exemplo, O_2) (AMORESI, R. A. *et al*, 2019). E_{surf} indica que as superfícies (111) minimizam a energia da superfície – é a mais estável. A inspeção cuidadosa das construções de Wulff exhibe partículas em forma de octaedro compostas por diferentes porcentagens de superfícies (100), (111) e (110). A forma (I) é dominada pela superfície (111) (92,9%) seguida pela superfície (110) (7,1%). Quando o potencial químico do oxigênio é reduzido, a porcentagem da superfície (111) é gradativamente substituída pelas superfícies (110) e (100), respectivamente. Na forma (II), a superfície (111) corresponde a apenas 2,0%, enquanto as superfícies (110) e (100) representam 8,0% e 90,0% da área total, respectivamente. Analogamente, a forma (III) é composta por 0,5% de superfície (111), 7,5% de superfície (110) e 98,0% de superfície (100) da área total da superfície. As simulações teóricas representadas nas construções de Wulff são corroboradas por imagens de micrografia MET (Figura 12 a-f), indicando que as facetas expostas previstas em teoria são de fato reproduzidas experimentalmente, obedecendo ao caminho termodinâmico. As construções de Wulff mostram que as superfícies (110) e (111) têm as energias mais baixas, dominando a morfologia e influenciando a forma do cristal. A partir desses resultados podemos apontar que os planos (111) e (110) são os planos de rede mais comuns na superfície dos NCs de CeO_2 , e que para formar uma vacância em cada superfície requer uma quantidade diferente de energia ($E_{110} < E_{100} < E_{111}$) (LEE. *et al*, 2012). As nanopartículas e nanobastões apresentaram planos (110), (111) e (100) ($E_{110}=1,50 \text{ J/m}^2$; $E_{111}=1,07 \text{ J/m}^2$; $E_{100}=2,17 \text{ J/m}^2$), que são os planos mais comumente expostos em amostras de céria (TAO. *et al*, 2010; ZAWADSKI, S. 2008). Da mesma forma, os planos (111) e (110) ($E_{110}=1,50 \text{ J/m}^2$; $E_{111}=1,07 \text{ J/m}^2$) foram observados quando o etanol foi usado (Figura 12e-f). Para ambas as amostras, o plano (111) foi predominante. Čížek *et al.* (2010) afirmam que a quantidade de vacâncias de oxigênio varia dependendo da morfologia da superfície, o que influencia os defeitos da rede e a mobilidade do oxigênio. A mobilidade do oxigênio aumenta a densidade de vacância de oxigênio, levando a mudanças nas propriedades ópticas. Assim, a fotocatalise está diretamente relacionada com a morfologia, a concentração de vacâncias de oxigênio, bem como as distintas superfícies expostas.

Figura 13 – Estrutura cristalográfica baseada nas construções de Wulff para CeO_2 com planos cristalinos (111), (110) e (100).



Fonte: Produção do próprio autor (2022).

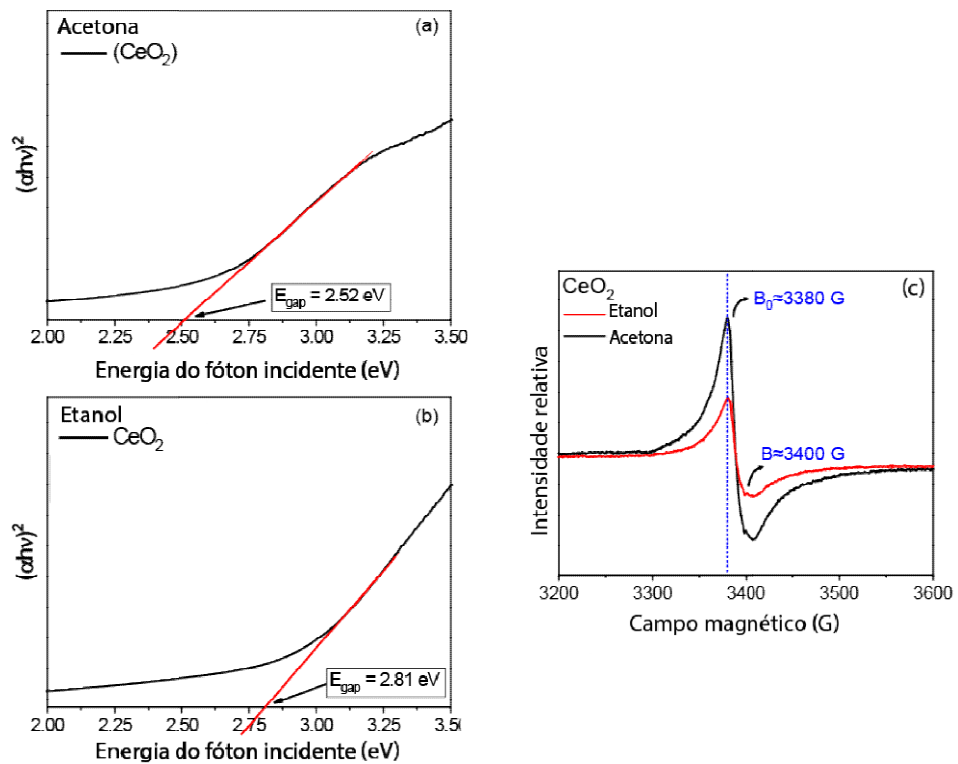
4.3 CARACTERIZAÇÃO ÓTICA

A Figura 14(a-b) mostra gráficos de Tauc e os valores de energia bandgap associados (E_{gap}) para cada amostra. Ceria é um mau condutor iônico com um largo bandgap ($E_{\text{gap}} \approx 6 \text{ eV}$) (GOHARSHADI, E. K.; SAMIEE, S.; NANCARROW, P. 2011), que é o resultado de transições eletrônicas entre os estados O 2p e Ce 5d. No entanto, foram encontradas energias de bandgap de 2,52 e 2,81 eV para as amostras de CeO_2 -acetona e CeO_2 -etanol, respectivamente, que são muito inferiores aos valores relatados na literatura (GORAUS, J.; ŚLEBARSKI, A. 2011). Estudos anteriores mostraram que a redução dos íons cério de Ce^{4+} para Ce^{3+} pode levar à formação de vacâncias de oxigênio, criando níveis intermediários de energia dentro da região do bandgap próximo à banda de condução (ORTEGA, P. *et al*, 2021). As transições O 2p - Ce 4f podem explicar os menores valores de energia de bandgap encontrados experimentalmente (ROCHA, L.S. *et al*, 2020). Portanto, a natureza química do solvente (solubilidade, propriedades dielétricas, polaridade) interage de maneira diferente com os íons em solução, influenciando a cristalização das partículas. A amostra de CeO_2 sintetizada com etanol apresentou maior energia de bandgap. O estreitamento do bandgap pode ser influenciado pelo tamanho da partícula, morfologia e distribuição de

vacâncias de oxigênio nas amostras. Para este tipo de morfologia, a formação de vacâncias de oxigênio e consequente redução de Ce^{4+} a Ce^{3+} dá origem à criação de um estado intermediário dentro do gap de energia, pois durante a redução, um elétron estará localizado no orbital 4f do cério, previamente vazio, facilitando a transição entre os orbitais 4f e 5d do Ce^{3+} . Conforme já proposto pelo grupo anteriormente (AMORESI, R. A. 2019), a análise teórica das superfícies otimizadas mostra que a superfície (111) é a superfície mais estável com um E_{gap} calculado teoricamente da superfície (111) próximo a 2,75eV, seguido de 2,42eV e 2,40eV, para as superfícies (110) e (100), respectivamente. Nessa visão, a superfície mais exposta observada experimentalmente é a que predomina no E_{gap} da nanopartícula. Os autores mencionaram que a amostra com morfologia do tipo esfera, que tem predominantemente a superfície (111), deveria ter o maior E_{gap} ; porém, a existência de duas morfologias aumenta a predominância de defeitos e reduz o bandgap, como observado para as amostras sintetizadas em acetona.

A Figura 14c mostra as curvas RPE para cada uma das amostras. A ampla ressonância em $B_0=3380$ G pode estar associada a interações $\text{Ce}^{3+}(\text{CeO}_7) - \text{O}_2(\text{superfície})$, que criam uma superfície ativa em oxigênio. Amostras sintetizadas em acetona apresentam maior intensidade de B_0 , indicando que a síntese em acetona pode produzir uma estrutura CeO_2 com maior densidade de vacância de oxigênio, comprovando a presença de espécies paramagnéticas Ce^{3+} ([Xe] 4f1 5d0) (OLIVEIRA, L. L. 2021). Esse resultado está de acordo com o valor do bandgap obtido para cada amostra, sugerindo a formação de um maior número de defeitos nas amostras sintetizadas em acetona ($E_{\text{gap}}=2,52$ eV), enquanto um cristal mais organizado pode estar associado à amostra preparada em etanol ($E_{\text{gap}} = 2,81$ eV). Na amostra sintetizada em etanol, o valor g muda ligeiramente para valores menores (maior B_0), o que pode estar associado a variações nas propriedades de acoplamento de elétrons de superfície. O sinal em $B \approx 3400$ G também pode estar associado à presença de íons Ce^{3+} na superfície do CeO_2 .

Figura 14 – Gráficos de Tauc para as amostras de CeO_2 sintetizadas por SSM em (a) acetona e (b) etanol; e (c) espectros RPE para amostras de CeO_2 sintetizadas por SSM em acetona e etanol.



Fonte: Produção do próprio autor (2022).

A Figura 15 (a-b) mostra os espectros de emissão de FL obtidos à temperatura ambiente para NCs de CeO₂ sintetizados em acetona e etanol, respectivamente. Os NCs sintetizados em acetona (Figura 15a) apresentam maior contribuição de picos de emissão na região azul, que podem estar associados a maior concentração de Ce³⁺, originando defeitos de nível raso na rede CeO₂ em comparação com os sintetizados em etanol (Figura 15b) conforme confirmado por análise RPE e espectroscopia Raman. À medida que a concentração de Ce³⁺ aumenta, também aumenta a densidade de V_O[•] dentro da rede cristalina, conforme mostrado na Equação (9):

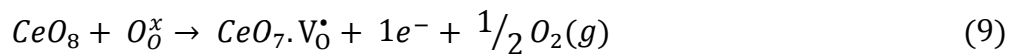
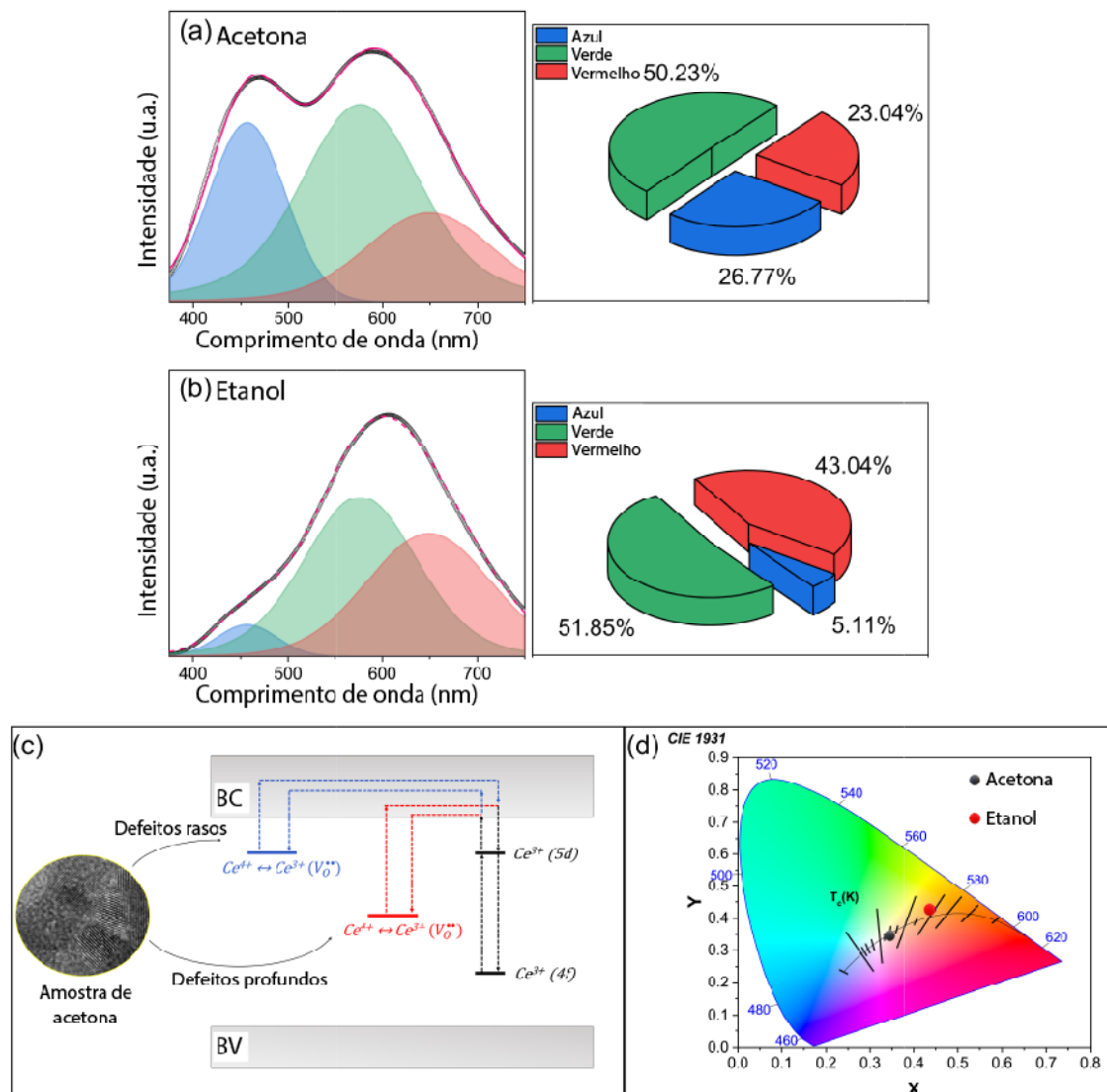


Figura 15 – Deconvolução do espectro FL para as amostras de CeO₂ sintetizadas via SSM em (a) acetona e (b) etanol. Em (c), consta modelo de estrutura eletrônica/mecanismo de emissão proposto, e (d) diagrama de cromaticidade (CIE 1931) para as amostras de CeO₂.



Fonte: Produção do próprio autor (2022).

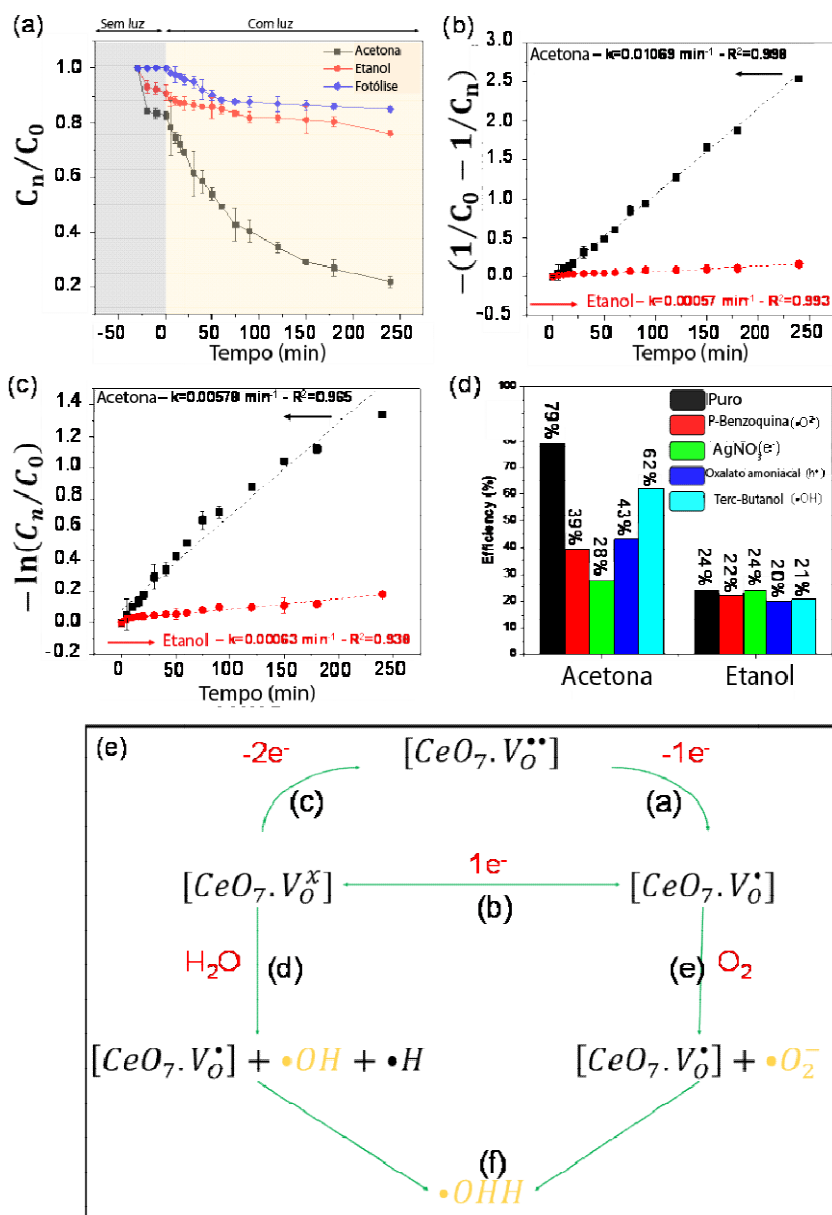
Além disso, um pico de emissão vermelho-alaranjado mais forte (~ 595 nm) nos NCs sintetizados em etanol sugere que as vacâncias de oxigênio podem se originar de defeitos de nível profundo dentro da região do bandgap óptico. Além disso, grupos funcionais superficiais contendo oxigênio, tanto em NCs sintetizados em acetona quanto em etanol, podem levar a transições eletrônicas entre estados de O 2p e níveis de energia mais altos, gerando éxcitons auto-aprisionados. A estrutura cúbica do CeO_2 é caracterizada por íons de oxigênio, que não são compactados; portanto, a ceria forma muitas vacâncias de oxigênio. Vários autores associaram as emissões de CeO_2 a transições $4f \rightarrow$ banda de valência, produzindo uma emissão azul-violeta (~ 422 nm) fortemente influenciada pela fotorredução (efeito nefelauxético) que leva à presença de íons Ce^{4+} e Ce^{3+} simultaneamente dentro a estrutura do CeO_2 em detrimento da formação de vacância de oxigênio ($\text{V}_{\text{O}}\bullet$) (YU, S.H.;

CÖLFEN, H; FISCHER, A. 2004; MOCHIZUKI, S.; FUJISHIRO, F. 2009). O aprisionamento do par de elétrons nas cavidades $V_{O^{\bullet}}$ ($V_{O^{\bullet}} + e^{-} \rightarrow V_{O^{-}}$) estabelece centros F dentro da região do bandgap óptico, abaixo dos estados 4f. Portanto, o pico de emissão em ~ 578 nm pode estar associado a defeitos relacionados ao oxigênio relacionados à formação do centro F. O pico de emissão em ~ 596 nm pode ser atribuído a buracos de aprisionamento de íons Ce^{3+} (h^{\bullet}) e vacâncias de oxigênio ($V_{O^{\bullet}}$), elétrons (e^{-}) na estrutura eletrônica, originando uma emissão característica de banda larga de CeO_2 , que sofre recombinação radiativa (MOCHIZUKI, S.; FUJISHIRO, F. 2009). Ambas as amostras mostram espectro típico de emissão de banda larga do CeO_2 dominado por emissões relacionadas ao Ce^{3+} caracterizadas por transições ópticas $4f1 \leftrightarrow 5d1$, que podem ser deslocadas de acordo com o campo cristalino, enquanto o Ce^{4+} não mostra atividade óptica devido à sua configuração eletrônica [Xe]. A morfologia e o ambiente químico do CeO_2 influenciam fortemente as configurações dos estados Ce^{3+} fundamental ([Xe]4f1) e excitado ([Xe]5d1) (DORENBOS, P. 2013; ASAMI, M.; *et al*, 2019; DAS, S. C.; GUPTA, R.; SUDARSHAN, L. 2021). Dados teórico-experimentais foram usados para propor um modelo prático para explicar o papel do solvente de síntese SSM (acetona/etanol) na estrutura eletrônica e resposta FL dos NCs de CeO_2 (Figura 15c). A Figura 15d mostra o diagrama de cromaticidade (CIE – Commission internationale de l'eclairage 1931), que evidencia as diferentes emissões para amostras sintetizadas em acetona e etanol. O diagrama de cromaticidade também fornece informações sobre a temperatura de cor correlacionada das amostras e pode ser associada à aplicação prática final de lâmpadas fluorescentes e LEDs. Para materiais de LED comuns, na temperatura de cor correlacionada (em Kelvin), a luz emitida pode variar em uma ampla faixa (2700–6500K). O etanol produz emissão FL na região branca “ultraquente” (3000K) característica das emissões de lâmpadas incandescentes, enquanto as amostras sintetizadas com acetona “estão na” zona “branca fria” (4660 K) do diagrama de cromaticidade, relacionadas à luz do dia ou um ponto branco de referência do monitor RGB. A região de luz quente parece menos brilhante para os humanos e geralmente está associada a áreas de repouso (acetona, ~ 3000 K), enquanto as amostras que emitem em regiões mais frias são indicadas para ambientes de trabalho (etanol, 4660 K) (DONG, L. *et al*, 2020).

A Figura 16 (a-c) mostra experimentos de fotodegradação usando solução de corante RhB como molécula modelo para avaliar a atividade fotocatalítica. A fotocatalise pode ser descrita como um processo de três etapas: (I) as moléculas-alvo são adsorvidas na superfície do catalisador; (II) a radiação é absorvida pelo catalisador produzindo pares

fotogerados ($e^- - h^+$); e (III) ocorrem reações redox entre as moléculas do meio e os pares fotogerados (LIMA, G. *et al*, 2021).

Figura 16 – (a) Comportamento fotocatalítico de amostras de CeO_2 ; Resultados da fotocatalise com ajustes cinéticos usando o (b) modelo de pseudo-segunda ordem e (c) modelo de pseudo-primeira ordem, respectivamente. (d) Teste de sequestradores para as amostras de CeO_2 , e (e) possível mecanismo de geração de espécies reativas de oxigênio.



Fonte: Produção do próprio autor (2022).

Levando-se em consideração a adsorção das amostras, pode-se observar que os NCs de CeO_2 sintetizadas em acetona adsorvem $\sim 18\%$ da RhB da solução, enquanto as NCs

CeO₂ sintetizadas em etanol adsorvem ~9% (Figura 16a). O processo adsorptivo é superficial e os NCs sintetizados em acetona apresentam maior área superficial. O comportamento fotocatalítico das amostras sintetizadas em acetona se mostrou muito superior ao das amostras sintetizadas em etanol, degradando 80% de RhB em 240 min. As amostras sintetizadas em etanol apresentaram desempenho superior ao observado para fotólise, degradando 24% RhB em 240min. Isso destaca uma característica impressionante, que é que o solvente usado na síntese pode alterar significativamente as propriedades estruturais, eletrônicas e fotocatalíticas do CeO₂. A decomposição fotocatalítica do RhB pode ser atribuída a diferentes modelos cinéticos, como o de pseudo-primeira ordem, baseado em um modelo simplificado de Langmuir-Hinshelwood (Equação (10)) (LEMOS, A. I. 2022), ou o de pseudo-segunda ordem (Equação (11)) (GAO, T.R. *et al*, 2016):

$$\ln (C_n/C_0) = -kt \quad (10)$$

$$1/C_n - 1/C_0 = kt \quad (11)$$

,onde a constante de velocidade cinética k é determinada a partir de um ajuste linear aos dados, t é o tempo, C₀ a concentração inicial e C_n a variação da concentração.

O processo fotocatalítico dos NCs de CeO₂ mostra uma qualidade de ajuste muito maior (valores de R²) usando a equação de reação cinética de pseudo-segunda ordem, conforme mostrado na Figura 16 (b). Com base nesses resultados, confirma-se que não era apropriado descrever a reação de fotodegradação de RhB como uma reação cinética de pseudo-primeira ordem (Figura 16c), o que indica que a velocidade da reação é proporcional à concentração do reagente (GAO, T. R. *et al*, 2016). Os valores de k obtidos para o ajuste de pseudo-segunda ordem foram 5,78x10⁻³ e 6,3x10⁻⁴L.mol⁻¹.min⁻¹ para NCs de CeO₂ sintetizados em acetona e em etanol, respectivamente. A melhora na atividade fotocatalítica da amostra sintetizada em acetona pode ser devido a vários fatores, como o aumento da desordem de longo e curto alcance evidenciado pela diminuição do ordenamento dentro da estrutura cristalina do CeO₂ evidenciado por medidas de DRX e Raman. Essa desordem acaba gerando defeitos na região proibida do bandgap, aumentando o número de defeitos rasos no CeO₂ (ver resultados de FL), fazendo com que o valor de E_{gap} diminua. Essa redução facilita a absorção de luz pelo CeO₂, aumentando assim a eficiência da fotocatalise por aumentar a concentração dos pares fotogerados e diminuir seus processos de recombinação.

O uso de materiais à base de CeO₂ para a degradação de corantes orgânicos foi relatado por vários pesquisadores. Uma comparação que mostra a resposta fotocatalítica de diferentes materiais à base de CeO₂ e seus parâmetros é apresentada na Tabela 4. Nosso

trabalho apresenta resultados promissores em comparação com o que foi relatado por Su *et al.* (16,99%), Tuyen *et al.* (~5%), Yu *et al.* (26,8%), Mandal *et al.* (63%) e Wangkawong *et al.* (12%) em relação à degradação de RhB por CeO₂ puro. Por outro lado, a comparação apresentada na Tabela 4 mostra que a resposta fotocatalítica pode ser significativamente melhorada pela formação de heteroestruturas.

Tabela 4 - Comparação das eficiências de degradação.

Fotocatalisador	Degradante	[C] _{deg} (mg L ⁻¹)	[C] _{tot} (mg mL ⁻¹)	Tempo (min)	η (%)	Referência
Ag ₂ O / AgBr-CeO ₂	RhB / Tetraciclina	10/10	0.5	60	95.6 / 93.23	SU, 2021
CeO ₂ -MOFs	Alaranjado de metila	50	0.8	36	98.0	TAO, 2019
CeO ₂ / TiO ₂	Azul de metila	15	1	120	100.0	TUYEN, 2018
CoS / CeO ₂	Tetraciclina / Phenol	25	40	60	96.5 / 90.5	YU, 2020
CeO ₂ / CN	Sulfametoxazol	0.5	0.1	60	99.2	LIU, 2020
CeO ₂ -TiO ₂	RhB	4	0.02	240	63.0	MANDAL, 2022
CeO ₂ / BiOI	RhB	4.8	50	180	95.4	WANGKAW ONG, 2020
CeO ₂ / CdS	RhB	10	1	180	96.16	PEI, 2022
Bi ₂ MoO ₆ / CeO ₂	RhB / Tetraciclina	10	0.4	90	73.8 / 94.1	GAO, 2022
Ag / CeO ₂ / grafeno	Azul de metila	20	0.005	120	100.0	MARDANI, 2020
CeO ₂	RhB	4.8	0.3	240	80	Este trabalho

Fonte: Produção do próprio autor (2022).

A Figura 16 (d) mostra os resultados dos testes sequestradores realizados para os NCs de CeO₂ usados para desvendar o processo de fotodegradação de RhB. Para investigar seu mecanismo, removedores seletivos de diferentes espécies reativas, nitrato de prata (e⁻), oxalato de amônio (h⁺), álcool terc-butilico (•OH) e p-benzoquinona (•O²⁻), foram adicionados às soluções de RhB (ASSIS, L. *et al*, 2019; CHAVES, M. B. *et al*, 2019; ASSIS, L. *et al*, 2021; RIBEIRO, R. A. P. *et al*, 2022). Enquanto não foram observadas

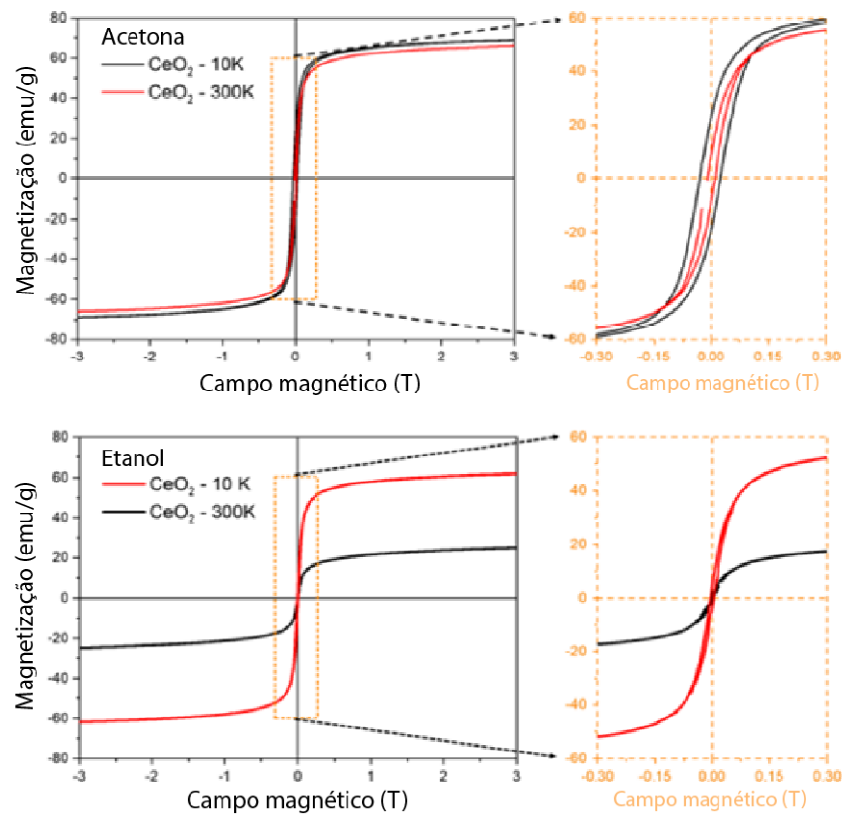
mudanças significativas nas amostras sintetizadas em etanol, uma vez que sua eficiência fotocatalítica é muito próxima da fotólise real, na amostra sintetizada em acetona pode-se observar uma redução para todos os sequestradores, especialmente o radical $\bullet\text{O}^{2-}$. Assim, sabemos que no processo de degradação, todas as espécies reativas participam da quebra da molécula RhB, havendo uma maior contribuição dos radicais $\bullet\text{O}_2^-$. Na Figura 16(e), clusters CeO_2 com vacâncias de oxigênio (V_{O}) são representados pela fórmula geral $[\text{CeO}_7.V_{\text{O}}]$ (TELLO, A. *et al*, 2020). A V_{O} presente nos aglomerados pode se tornar V_{O}^\bullet e $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ dependendo de como os pares foto gerados $e^- - h^+$ se deslocam na superfície do CeO_2 por transferência de carga aglomerado-aglomerado (a e b na Figura 16e; etapas a-b). Segundo Tello *et al.*, a formação de $V_{\text{O}}^\bullet / V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ nos aglomerados favorece os processos que levam à oxidação de H_2O /redução de O_2 (Figura 16e; etapas d-e), resultando na formação dos radicais $\bullet\text{OH}$ e $\bullet\text{O}_2^-$. Após os processos redox, os clusters se regeneram, continuando os processos de oxidação (Figura 16; etapas c-e). O radical $\bullet\text{OOH}$ é gerado pela reação de um próton - $\bullet\text{H}$ - com um radical superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) (Figura 16e; etapa f) (ASSIS, L. *et al*, 2020).

4.4 CARATERIZAÇÃO MAGNÉTICA

A Figura 17 mostra as curvas B vs M medidas a 10 e 300K com o campo magnético variando de $3\text{T} \leq B \leq 3\text{T}$ para as amostras sintetizadas. Os parâmetros extraídos (M_s , M_r e H_c) obtidos dos loops são mostrados na Tabela 5. Para temperaturas superiores à temperatura de bloqueio ($T_b \sim 20\text{K}$) o sistema apresenta, no entanto, pequena saturação e magnetização de remanência, o que é característico de um regime bloqueado, cujos valores são bastante semelhantes para ambas as amostras (ACKLAND, K.; COEY, J. M. D. 2018). Da mesma forma, analogamente ao sistema bloqueado, os valores apresentados são bastante semelhantes. As inserções na Figura 17 (a-b) destacam a região central do gráfico B vs M ($-0,3\text{T} \leq B \leq 0,3\text{T}$). Isso evidencia o comportamento magnético acima da temperatura de bloqueio. A literatura sugere que as propriedades magnéticas dos nanocristais resultam de uma interação de troca entre Ce 3d e vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) formadas pela redução de Ce^{4+} a Ce^{3+} de acordo com o mecanismo de interação de troca do centro F (MAHMOUD, W. E. *et al*, 2015). Assim, é possível que os complexos $\text{Ce}^{3+} - V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} - \text{Ce}^{4+}$ tenham gerado momentos magnéticos. No caso dos nanocristais de CeO_2 , as análises dos espectros DRX, Rietveld e Raman descartam

a existência de aglomerados metálicos e fases secundárias. Em geral, o CeO_2 estequiométrico exibe natureza diamagnética na forma bruta e pode se tornar ferromagnético quando preparado em nanoescala. Este comportamento foi previsto teoricamente e observado experimentalmente e sugeriu que a origem da existência do ferromagnetismo à temperatura ambiente se devia a interações de troca entre Ce^{+3} e vacâncias de oxigênio, levando ao aumento da densidade no estado orbital Ce 4f. As propriedades magnéticas observadas no presente estudo são muito superiores aos valores previamente relatados na literatura por nosso grupo (DEUS, R. C. *et al*, 2014) com nanocristais de CeO_2 sintetizados via SHM na forma de aglomerados de nanopartículas. Na amostra de CeO_2 -acetona, as vacâncias de oxigênio predominam na superfície de cristais menores com maior área superficial, o que pode melhorar a resposta ferromagnética como resultado de efeitos de tamanho e confinamento quântico. Nossos resultados demonstram que além do tipo de solvente, o tamanho e a morfologia das partículas também influenciam nas propriedades magnéticas. O parâmetro M_s dos CNs de CeO_2 cristalizados em acetona é maior do que para NCs de CeO_2 obtidos em etanol, o que pode ser razoavelmente atribuído à morfologia diferente das amostras. Sabe-se que uma alta proporção de aspecto aumenta os graus de deficiência de oxigênio, o que é útil para melhorar as propriedades magnéticas.

Figura 17 – Magnetização versus campo magnético aplicado para os nanocristais de CeO_2 sintetizados por SSM em (a) acetona e (b) etanol a 10k e 300 K, respectivamente. As inserções destacam a região central ($-0,3\text{T} \leq B \leq 0,3\text{T}$).



Fonte: Produção do próprio autor (2022).

Tabela 5 – Resumo da magnetização de saturação, retentividade e coercividade de amostras de CeO₂ sintetizadas por SSM usando acetona e etanol.

Amostra	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (MT)
Acetona – 10K	68.92	21.33	31
Acetona – 300K	66.20	9.38	8.9
Etanol – 10K	62.17	5.09	5
Etanol – 300K	24.07	1.76	2.8

Fonte: Produção do próprio autor (2022).

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, a influência do solvente de síntese SSM na estrutura cristalina, morfologia, FL e propriedades fotocatalíticas de NCs de CeO₂ foi investigada usando uma abordagem teórico-experimental. Os resultados de DRX e Raman e mostram que CeO₂ NCs sintetizados em etanol ou acetona cristalizaram na estrutura cúbica da fluorita, livre de fases secundárias e contaminantes.

O solvente utilizado na síntese (etanol/acetona) teve influência direta na densidade de defeitos dentro da estrutura de CeO₂ e na morfologia das nanocristais, alterando suas respostas fotocatalíticas. Usando construções de Wulff, foi construído um mapa de morfologias disponíveis, e uma correspondência teórico-experimental foi obtida para as amostras sintetizadas em etanol. Os NCs de CeO₂ sintetizados em acetona apresentaram resposta fotocatalítica superior à dos sintetizados em etanol, o que pode ser resultado de um aumento na desordem de longo / curto alcance dentro da estrutura, causando a diminuição do valor de E_{gap} e facilitando a absorção de luz por CeO₂, bem como maior área superficial devido à presença de nanopartículas esféricas nas amostras sintetizadas em etanol em oposição a uma combinação de nanobastões / nanopartículas nas amostras sintetizadas em acetona.

Esses resultados também podem estar associados ao fato de os NCs sintetizados em acetona apresentarem maior contribuição de picos de emissão na região azul (~450 nm), o que pode estar relacionado à maior concentração de Ce³⁺, originando defeitos de nível raso dentro da rede de CeO₂, enquanto para as amostras sintetizadas em etanol, uma forte emissão laranja-vermelha (~595 nm) sugere que as vacâncias de oxigênio podem ter origem em defeitos de nível profundo dentro da região de banda óptica.

Nossos resultados mostraram uma característica impressionante, que o solvente usado na síntese pode alterar significativamente as propriedades estruturais, eletrônicas e fotocatalíticas dos NCs de CeO₂, e um mecanismo de atividade fotocatalítica aprimorada foi proposto, sugerindo que a maior resposta fotocatalítica nas amostras sintetizadas em acetona pode estar relacionada a uma recombinação mais baixa de pares e⁻ - h⁺ facilitada pela geração de radicais •OH e •O₂⁻, enquanto nas amostras sintetizadas em etanol a estabilização da superfície (100) pode levar à baixa atividade fotocatalítica.

REFERÊNCIAS

- ACKLAND, K.; COEY, J. M. D. Room temperature magnetism in CeO₂ - a review. **Physics Reports**, v. 746, p. 1-39, 2018.
- ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, p. 6158-6170, 1999.
- AMORES, R. A. *et al.* CeO₂ Nanoparticle morphologies and their corresponding crystalline planes for the photocatalytic degradation of organic pollutants. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, p. 6513–6526, 2019.
- ANDRIEVSKAYA, E. R. *et al.* Phase relation studies in the CeO₂–La₂O₃ system at 1100–1500 °C. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, p. 1277-1283, 2011.
- ANJANA, P. S. *et al.* Low dielectric loss ptf/ceo₂ ceramic composites for microwave substrate applications. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 5, p. 325-333, 2008.
- ARUL, N. S. *et al.* Fabrication of CeO₂/Fe₂O₃ composite nanospindles for enhanced visible light driven photocatalysts and supercapacitor electrodes. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 15248-15258, 2015.
- ASAMI, K. *et al.* Redshift and thermal quenching of Ce³⁺ emission in (Gd, Y)₃(Al, Si)₅(O, N)₁₂ oxynitride garnet phosphors. **Optical Materials**, v. 87, p. 117–121, 2019.
- BAI, S. *et al.* Facet-engineered surface and interface design of photocatalytic materials. **Advanced Science**, v. 4, n. 1600216, 2016.
- BOMIO, M. R. D. *et al.* Toward understanding the photocatalytic activity of pbmoo₄ powders with predominant (111), (100), (011), and (110) facets. A combined experimental and theoretical study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 21382-21395, 2013.
- BONDIOLI, F. *et al.* Nonconventional synthesis of praseodymium-doped ceria by flux method. **Chemistry of Materials**, v. 12, p. 324-330, 2000.
- BOUDART, M.; DJEGA-MARIADASSON, G.; **Kinetics of heterogeneous catalytic reactions**. Nova Jersey: Princeton University Press: Princeton, 1984.
- BYZYNSKI, G. *et al.* The interplay between morphology and photocatalytic activity in ZnO and N-doped ZnO crystals. **Materials & Design**, v. 120, p. 363-375, 2017.
- CAMPBELL, I. H.; FAUCHET, P. M. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors. **Solid State Communications**, v. 58, p. 739–741, 1986.

CAO, X. *et al.* Continuous solvent-free synthesis of imines over uip- γ - Al_2O_3 - CeO_2 catalyst in a fixed bed reactor. **Applied Catalysis B**, v. 272, n. 118958, 2020.

CAVALCANTE, L. S. *et al.* A combined theoretical and experimental study of electronic structure and optical properties of β - ZnMoO_4 microcrystals. **Polyhedron**, v. 54, p. 13-25, 2013.

CAVALCANTE, L. S. *et al.* β - ZnMoO_4 microcrystals synthesized by the surfactant-assisted hydrothermal method: growth process and photoluminescence properties. **Colloids and Surfaces A**, v. 396, p. 346-351, 2012.

CHIRON, S. *et al.* Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. **Water Research**, v. 34, p. 366-377, 2000.

ČÍŽEK, J. *et al.* Defect studies of nanocrystalline zirconia powders and sintered ceramics, **Physical Review B**, v. 81, n. 024116, 2010.

COELHO, A. A. TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++. **Journal of Applied Crystallography**, v. 51, p. 210–218, 2018.

CORÀ, F. *et al.* An abinitio Hartree–fock study of α - MoO_3 . **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, p. 959-967, 1997.

CORNO, M. *et al.* Periodic ab initio study of structural and vibrational features of hexagonal hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, p. 2464-2472, 2006.

COTTON, S. **Lanthanide and actinide chemistry**. Rutland: John Wiley & Sons Ltd, 2013.

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

DEUS, R. C. *et al.* Effect of soaking time on the photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles, **Ceramics International**, v. 40, p. 1-9, 2014.

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

DHARA, A. *et al.* Effect of lattice distortion in optical properties of CeO_2 nanocrystals on Mn substitution by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 786, p. 215–224, 2019.

DONG, L. *et al.* Impact of led color temperatures on perception luminance in the interior zone of a tunnel considering fog transmittance. **Advances in Civil Engineering**, v. 55, p. 1-13, 2020.

DORENBOS, P. A review on how lanthanide impurity levels change with chemistry and structure of inorganic compounds. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 2, p. R3001–R3011, 2013.

DOVESI, R. *et al.* CRYSTAL14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 114, p. 1287-1317, 2014.

GOHARSHADI, E. K.; SAMIEE, S.; NANCARROW, P. Fabrication of cerium oxide nanoparticles: characterization and optical properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, p. 473-480, 2011.

GOLUBOVIĆ, A. *et al.* Raman study of the variation in anatase structure of TiO₂ nanopowders due to the changes of sol–gel synthesis conditions. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 49, p. 311–319, 2009.

GORAUS, J.; ŚLEBARSKI, A. Onsite hybridization between Ce 4f and 5d states as the indicator of the transition from Kondo insulator to metallic state in CeRhSb. **Physics Letters A**, v. 375, p. 3469-3473, 2011.

GOUVEIA, A. F. *et al.* Reading at exposed surfaces: theoretical insights into photocatalytic activity of ZnWO₄. **Frontier Research Today**, v. 1, n. 1005, 2018.

HOFFMANN, M. R. *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69-96, 1995.

HUANG, M. H. Facet-dependent optical properties of semiconductor nanocrystals. **Small**, v. 15, n. 1804726, 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRADIA E ESTATÍSTICA: Rio de Janeiro, 2003.

JACOBS, G. *et al.* Low-temperature water-gas shift: in-situ drifts–reaction study of a Pt/CeO₂ catalyst for fuel cell reformer applications. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 10398-10404, 2003.

JAFFE, J. E.; HESS, A. C., Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure. **Physical Review B**, v. 48, p. 7903-7909, 1993.

JIA, H. *et al.* Atomic structure and electronic properties of Zr adsorption on CeO₂ (111) surface by the first-principles method. **Physica B: Condensed Matter**, v. 585, n. 412060, 2020.

KHAN, M. A. M; AHAMED, W. K.; ALHAZAA, A. Microstructural properties and enhanced photocatalytic performance of Zn doped CeO₂ nanocrystals. **Scientific Reports**, v. 7, n. 12560, 2017.

KOELLING, D. D.; BORING, A.M.; WOOD, J. H. The electronic structure of CeO₂ and PrO₂. **Solid State Communications**, v.47, p.227-232, 1983.

KOMARNENI, S.; KATSUKI, H. Nanophase materials by a novel microwave-hydrothermal process. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, p. 1537-1543, 2009.

KRUTZLER, T. *et al.* Solar driven degradation of 4-chlorophenol. **Catalysis Today**, v. 54, p. 321-327, 1999.

LAI, F.; CHEN, Y. Inverse Wulff construction for surface energies of coexisting and missing surfaces of crystal particles. **Journal of Crystal Growth**, v. 508, p.1-7, 2019.

LAI, F.; CHEN, Y.; GUO, H. Surface energies of non-centrosymmetric nanocrystals by the inverse Wulff construction method. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, p.16486-16496, 2019.

LEE, S. S. *et al.* High temperature decomposition of cerium precursors to form ceria nanocrystal libraries for biological applications. **Chemistry of Materials**, v. 24, p. 424–432, 2012.

LI, R. *et al.* Synthesis and UV-shielding properties of ZnO-and CaO-doped CeO₂ via soft solution chemical process. **Solid State Ionics**, v. 151, p. 235241, 2002.

LIU, J.; DOU, Z.; ZHANG, T. Preparation of oxygen vacancy-controllable CeO₂ by electrotransformation of a CeCl₃ solution and its oxidation mechanism. **Ceramics International**, v. 46, p. 5976-5982, 2020.

MACEDO, N. G. *et al.* Surfactant-mediated morphology and photocatalytic activity of α [1]Ag₂WO₄ material. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, p. 8667-8679, 2018.

MAHMOUD, W. E. *et al.* Structure and properties of the Mn doped CeO₂ thin film grown on LaAlO₃ (001) via a modified sol–gel spin-coating technique. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 640, p. 122-127, 2015.

MALATO, S. *et al.* Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: application to pesticide container recycling. **Applied Catalysis B**, v. 25, p.31-38, 2000.

MAYA-JOHNSON, S. *et al.* Synthesis of cuboctahedral ceo₂ nanoclusters and their assembly into cuboid nanoparticles by oriented attachment. **ChemNanoMat**, v. 3, p. 228-232, 2017.

MENG, T. *et al.* Enhanced capacity for lithium–air batteries using LaFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃–CeO₂ composite catalyst. **Journal of Materials Science**, v. 49, p. 4058-4066, 2014.

MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 22, p. 417-425, 1993.

MISHRA, A. K. *et al.* Microwave-assisted solvothermalsynthesis of cupric oxide nanostructures for high-performance supercapacitor. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, p. 11249–11261, 2018.

MOCHIZUKI, S.; FUJISHIRO, F. The photoluminescence properties and reversible photoinduced spectral change of CeO₂ bulk, film and nanocrystals. **Physica Status Solidi B**, v. 246, p. 2320–2328, 2009.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, p. 1272-1276, 2011.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, p. 5188-5192, 1976.

NURHASANAH, I; ABDULLAH, M.; KHAIRURRIJAL, Structure and morphology of neodymium-doped cerium oxide solid solution prepared by a combined simple polymer heating and D.C.-magnetron sputtering method. **AIP Conference Proceedings**, v. 989, p. 147–150, 2008.

ORTEGA, P. *et al.* Tuning structural, optical, and gas sensing properties of ceria-based materials by rare-earth doping. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 888, n. 161517, 2021.

OLIVEIRA, L. L. *et al.* Structural, electronic paramagnetic resonance and magnetic properties of praseodymium-doped rare earth CeO₂ semiconductors. **Ceramics International**, v. 47, p. 20768-20780, 2021.

PAN, J. *et al.* Facile synthesis of porous biocarbon decorated with MnO-CeO₂ nanocrystals for high-capacitance electrodes. **Chemical Physics Letters**, v. 749, n. 137459, 2020.

PERALTA-ZAMORA, P. *et al.* Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose: tratamento biológico e fotocatalítico. **Química Nova**, v. 20, p. 186-190, 1997.

PEREIRA, P. F. S. *et al.* ZnWO₄ nanocrystals: synthesis, morphology, photoluminescence and photocatalytic properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, p. 1923-1937, 2018.

POLARZ, S. Shape matters: anisotropy of the morphology of inorganic colloidal particles - synthesis and function. **Advanced Functional Materials**, v.21, p. 3214–3230, 2011.

PRIMEL, E. G. *et al.* Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do rio grande do sul, brasil: predição teórica e monitoramento. **Química Nova**, v. 28, p. 605-609, 2005.

RAJESH, K. *et al.* Incorporation of silver ion on structural and optical characteristics of CeO₂ nanoparticles: white LED applications. **Optik**, v. 216, n. 164800, 2020.

RIBEIRO, R. A. P. *et al.* Towards enhancing the magnetic properties by morphology control of ATiO₃ (A= Mn, Fe, Ni) multiferroic materials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 475, p. 544-549, 2019.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65–71, 1969.

- ROCHA, R. A. *et al.* Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties of α - Ag_2WO_4 crystals: combining experimental data and theoretical insights. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, p. 4091-4107, 2015.
- ROCHA, L. S. *et al.* Experimental and ab initio Studies of deep-bulk traps in doped rare[1]earth oxide thick films. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, p. 997–1007, 2020.
- ROCHA, R. A.; MUCCILLO, E. N. S. Preparation and characterization of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ solid electrolyte by polymeric precursor techniques. **Materials Science Forum**, v. 416-418, p. 711-719, 2003.
- SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica**, v. A32, p. 751–767, 1976.
- SHIN, T.H.; IDA, S.; ISHIHARA, T. Doped CeO_2 - LaFeO_3 composite oxide as an active anode for direct hydrocarbon-type solid oxide fuel cells. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 133, p. 19399-19407, 2011.
- SONG, H. Z. *et al.* Aerosol-assisted MOCVD growth of Gd_2O_3 -doped CeO_2 thin SOFC electrolyte film on anode substrate. **Solid State Ionics**, v. 156, p. 249-254, 2003.
- SUN, C.; LI, H.; CHEN, L. Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 8475-8505, 2012.
- TEMERK, Y.; IBRAHIM, H. A new sensor based on In-doped CeO_2 nanoparticles modified glassy carbon paste electrode for sensitive determination of uric acid in biological fluids. **Sensors and Actuators B**, v. 224, p. 868-877, 2016.
- THANGADURAI, V.; KOPP, P. Chemical synthesis of Ca-doped CeO_2 — intermediate temperature oxide ion electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 168, p. 178-183, 2007.
- TRENCH, A. B. *et al.* Connecting structural, optical, and electronic properties and photocatalytic activity of Ag_3PO_4 : Mo complemented by DFT calculations. **Applied Catalysis B**, v. 238, p. 198-211, 2018.
- WANG, Z. *et al.* The enhanced NO_2 sensing properties of SnO_2 nanoparticles/reduced graphene oxide composite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 537, p. 228-237, 2019.
- WULFF, G., XXV. Zur frage der geschwindigkeit des wachsthums und der auflösung der krystallflächen. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 34, p. 449-530, 1901.
- XIE, S. *et al.* Ceria and ceria-based nanostructured materials for photoenergy applications. **Nano Energy**, v. 34, p. 313-337, 2017.
- YANG, H. *et al.* Anatase TiO_2 single crystals with a large percentage of reactive facets. **Nature**, v. 453, p.638–641, 2008.

YOUSEF, A. *et al.* Synthesis and characterization of CeO₂/rGO nanoflakes as electrode material for capacitive deionization technology. **Ceramics International**, v. 46, p. 15034-15043, 2020.

YU, S. H.; COLFEN H.; FISCHER, A. High quality CeO₂ nanocrystals stabilized by a double hydrophilic block copolymer. **Colloids and Surfaces A**, v. 243, p. 49–52, 2004.

ZAVATTI, L. M. S; ABAKERLI, R. B. Resíduos de Agrotóxicos em frutos de tomate. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 34, 1999.

ZHOLOBAK, N. M. *et al.* UV-shielding property, photocatalytic activity and photocytotoxicity of ceria colloid solutions. **Journal of Photochemistry and Photobiology B**, v. 102, p. 32-38, 2011.