

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Física

Programa de Pós-graduação em Física

***SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
DE CeO_{2-x} E AVALIAÇÃO DE SUA ATIVIDADE
CATALÍTICA***

Daniele Cristina Ferreira

Prof. Dr. Klaus Krambrock

Belo Horizonte

Novembro de 2013

***SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
DE CeO_{2-x} E AVALIAÇÃO DE SUA ATIVIDADE
CATALÍTICA***

Aluna: Daniele Cristina Ferreira

Orientador: Prof. Dr. Klaus Krambrock

Belo Horizonte

Novembro de 2013

***Aos meus pais,
Zilmar e Marlene***

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Marlene e Zilmar, ao meu irmão Rafael e ao meu namorado Heleno, pelo apoio incondicional, incentivo, carinho, companheirismo, confiança e amizade. Agradeço a Deus todos os dias por ter me presenteado com uma família tão abençoada e por me permitir chegar até aqui.

Agradeço ao professor Klaus Krambrock, pela paciência e dedicação. Muito obrigada pelos ensinamentos, conselhos e pelo apoio durante todo o mestrado, fundamentais para a minha formação.

Agradeço à Renata que norteou os passos iniciais deste trabalho e foi essencial para o desenvolvimento da pesquisa.

A todos os colegas do Laboratório de Ressonância Paramagnética, pelas boas conversas e pela disponibilidade em me ajudar sempre que precisei.

Aos amigos que ganhei durante esses dois anos, muito obrigada pelas conversas, risadas e por terem me proporcionado momentos de extrema alegria. Em especial agradeço à Karolline pela amizade, apoio e incentivo para seguir pelo caminho da pesquisa. Sua amizade é uma benção em vida!

Agradeço aos colegas de outros laboratórios onde pude realizar medidas, ao Érick e ao professor Luiz Orlando do Laboratório de Nanomateriais pela ajuda e infraestrutura proporcionada, ao Alexandre do Laboratório de Difração de raios X, aos colegas do laboratório de espectroscopia Raman, XPS, ao Clóvis e Leandro da Criogenia pelo suporte. Agradeço também a Ana Maria do CDTN pelas medidas realizadas. Muito obrigada a nossa bibliotecária Shirley, sempre muito atenciosa e gentil e a todos os demais funcionários do departamento de Física por facilitarem nossa vida acadêmica.

Agradeço a CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro para realização da pesquisa.

“Não basta ensinar ao Homem uma especialidade, porque se tornará assim uma máquina utilizável e não uma personalidade. É necessário que adquira um sentimento, um senso prático daquilo que vale a pena ser empreendido, daquilo que é belo, do que é moralmente correto”.

Albert Einstein

RESUMO

O óxido de cério CeO_2 está sendo amplamente utilizado em reações catalíticas a altas temperaturas, como catalisador heterogêneo para emissões automotivas e emissões de refinarias de petróleo. Isso se deve às suas propriedades de oxidação-redução, sua alta capacidade de armazenar oxigênio em sua estrutura e sua estabilidade térmica e química durante a catálise. A céria elimina a fuligem da combustão incompleta dos motores, que é geralmente causada pela oscilação na razão ar/combustível, e é regenerada após esse processo, pela simples exposição ao ar.

O motivo do presente trabalho é a avaliação dos vários fatores os quais influenciam a eficiência catalítica deste material como a área superficial, formação de defeitos intrínsecos e extrínsecos, a formação de espécies reativas de oxigênio na presença de luz e peróxido de hidrogênio. Para tal, realizamos testes catalíticos como a oxidação de fuligem em função de temperatura e degradação de corantes catiônicos na presença de peróxido de hidrogênio e de luz em temperatura ambiente.

No presente trabalho, duas rotas químicas foram usadas para síntese do CeO_2 nanoestruturado com dopagem: rota química úmida para dopagem com nitrogênio e síntese hidrotermal para as dopagens com ferro e cobre. Após síntese as amostras foram calcinadas em atmosferas oxidantes e redutoras em temperaturas entre 200 e 500 °C. Todas as amostras produzidas foram caracterizadas por várias técnicas experimentais como difração de raios X, espectroscopia Raman e ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Pudemos verificar que a dopagem com metais de transição (Fe e Cu) é um processo mais eficiente para a formação de vacâncias de oxigênio, que tratamentos térmicos em atmosfera redutora de gás verde, mistura de H_2 e N_2 . As vacâncias de oxigênio compensadas pela transferência de dois elétrons por dois íons Ce^{3+} são os defeitos predominantes na estrutura do material sendo eles responsáveis pela formação das espécies reativas de peróxido (O_2^{2-}). A formação de espécies de Ce^{3+} isoladas não é um processo dominante em CeO_2 diferentemente do que acontece em TiO_2 . Além da

introdução de vacâncias de oxigênio, a dopagem com metais de transição (Fe e Cu) em amostras de CeO₂ tratadas em atmosferas redutoras levam a formação de pares redox Fe²⁺/Fe³⁺ e Cu²⁺/Cu⁺ que aumentam a eficiência de reações catalíticas deste material através de processo Fenton mediado pela formação de espécies reativas de oxigênios como, O₂²⁻ e OH[•]. Estas espécies foram verificadas por meio de espectroscopia Raman e Ressonância Paramagnética Eletrônica usando o método de armadilhas de spin.

Os resultados experimentais indicam uma melhora considerável nos testes catalíticos realizados com as amostras sintetizadas por nós, se comparados ao óxido de cério comercial.

ABSTRACT

Cerium oxide CeO_2 is widely used in catalytic reactions at high temperatures, such as heterogeneous catalyst for automotive emissions and emissions from oil refineries. The catalytic efficiency of CeO_2 is related with the oxidation/reduction properties, its high capacity to store oxygen in its structure and its thermal and chemical stability during catalysis. The ceria removes the soot from incomplete combustion engine, which is generally caused by the variation in air/fuel ratio. After this process, CeO_2 is simply regenerated by exposure to air.

The motif of this work is the evaluation of the various factors which influence the catalytic efficiency of this material such as the surface area, formation of intrinsic and extrinsic defects, and the formation of reactive oxygen species in the presence of light and hydrogen peroxide. To this end, we tested the catalytic oxidation of soot as a function of temperature and the degradation of cationic dye in the presence of hydrogen peroxide and light at room temperature.

In this study, two routes were used for chemical synthesis of nanostructured doped CeO_2 : wet chemical route for doping with nitrogen and hydrothermal synthesis for doping with iron and copper. After synthesis, the samples were calcinated in oxidizing and reducing atmospheres at temperatures between 200 and 500 °C. All samples produced were characterized by various experimental techniques such as X-ray diffraction, Raman spectroscopy and electron paramagnetic resonance (EPR).

We were able to verify that doping with transition metals (Fe and Cu) is a more efficient process for the formation of oxygen vacancies compared with heat treatments in reducing atmospheres by green gas, a mixture of H_2 and N_2 . The oxygen vacancies, the dominant defect species, are formed by two neighboring Ce^{3+} ions which transfer immediately their electrons to the vacancies forming reactive peroxide species (O_2^{2-}). The formation of isolated Ce^{3+} defects in CeO_2 is not a dominant process different from what happens in TiO_2 . Besides the introduction of oxygen vacancies, doping with transition metals ions (Fe and Cu) in CeO_2 and treated in reducing atmospheres lead to formation of

redox couples $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ and $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^{+}$ which increase the efficiency of catalytic reactions due to Fenton reaction mediated by the formation of reactive oxygen species such as $\text{O}_2^{\cdot-}$ and $\text{OH}\cdot$. These species were verified by Raman spectroscopy and electron paramagnetic resonance using the spin trapping method.

Our experimental findings indicate a significant improvement in catalytic tests performed with samples synthesized by us, compared to commercial cerium oxide.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1 - O elemento cério e suas características	4
2.1.1 - Estrutura cristalina do CeO ₂	5
2.1.2 - Propriedades do CeO ₂ e formação de defeitos	7
2.1.3 - Formação de espécies reativas a partir da interação com O ₂	13
2.2 - Aplicações em processos oxidativos	17
2.2.1 - A interação do CeO ₂ com CO	17
2.2.2 - Interação com fuligem	20
2.3 - Propriedades óticas e elétricas do CeO ₂	23
3 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS: PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS/ TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	25
3.1 - Preparação das amostras	26
3.1.1 - Síntese 1: CeO ₂ dopado com N (CeO ₂ :N)	26
3.1.2 - Síntese 2: CeO ₂ dopado com Fe (CeO ₂ :Fe).....	27
3.1.3 - Síntese 3: CeO ₂ dopado com Cu (CeO ₂ :Cu)	28
3.2 - Técnicas de caracterização	29
3.2.1 - Difração de raios X	29
3.2.2 - Área superficial: Método BET	31
3.2.3 - Espectroscopia Raman	31
3.2.4 - Espectroscopia de absorção ótica no visível e UV próximo (UV-Vis)	33
3.3 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	33
3.3.1 - Propriedades Magnéticas de Elétrons e Núcleos	35
3.3.2 - Hamiltoniano de Spin.....	43
3.3.3 - Interação Hiperfina.	47
3.3.3 - Espectro RPE para amostras em pó.....	49
3.3.4 - Espectrômetro de RPE.....	50

3.4 - Testes catalíticos.....	53
4 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	56
4.1 - Difratoformas de Raios X e Área Superficial (BET)	56
4.2 - Espectroscopia Raman	60
4.3 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	64
4.3.1 - Amostras dopadas com Nitrogênio.....	65
4.3.2 - Amostras dopadas com Ferro	71
4.3.3 - Amostras dopadas com Cobre	75
4.4 - Testes Catalíticos	83
4.4.1 - Oxidação de fuligem	83
4.4.2 - Degradação do corante R6G na presença de peróxido de hidrogênio	87
5 - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	96
5.1 - Defeitos intrínsecos e extrínsecos em CeO ₂	96
5.2 - Teste catalítico: Oxidação da fuligem	100
5.3 - Testes catalíticos: Degradação de corante	101
6 - CONCLUSÕES.....	107
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109

1 - INTRODUÇÃO

Catalisadores são materiais conhecidos por acelerar ou promover reações químicas sem que sejam consumidos nesse processo. O catalisador age fornecendo um caminho alternativo para as reações reduzindo a energia de ativação. Podemos classificar os catalisadores como homogêneos e heterogêneos. O primeiro tipo se encontra na mesma fase dos reagentes. Já os catalisadores heterogêneos encontram-se em uma fase diferente daquela dos reagentes e são em sua maioria sólidos usados em reações no estado líquido ou gasoso. Esse tipo de catalisador é o mais usado industrialmente para promover reações de oxidação e redução.

O cério, cujo número atômico é 58, é o elemento mais abundante da série das terras raras (lantanídeos) e há alguns anos vêm atraindo a atenção de pesquisadores devido à aplicabilidade de seus compostos numa vasta gama de processos tais como a catálise. Dentre estes compostos destaca-se o CeO_2 , que é usado como catalisador de três vias para emissões automotivas devido a seu potencial de oxi-redução baseado na razão $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, possuindo alta capacidade de armazenar e liberar oxigênio e grande estabilidade térmica durante a catálise (TROVARELLI, 1996).

O óxido de cério é usado como principal componente de catalisadores de três vias em exaustão automotiva e têm sido utilizado também como aditivo no processo de craqueamento de petróleo para remoção de SO_x . Possui grande potencial para reações de oxi-redução sendo essa sua principal propriedade (RONCOLATTO, 2007). Este óxido tem a capacidade de armazenar e liberar oxigênio em reações sob processos reversíveis de oxidação e redução podendo apresentar-se como Ce^{4+} sob condições oxidantes (CeO_2) ou como Ce^{3+} (Ce_2O_3) sob condições redutoras.

Tendo em vista que a maior desvantagem para o uso de óxidos metálicos em fotocatalise é sua energia de *band-gap* na região do UV, a dopagem do material tem se mostrado uma ferramenta importante para melhorar a atividade fotocatalítica do mesmo (MAO et. al., 2008; JORGE et. al., 2012, CAI et. al., 2010). Dopantes podem introduzir níveis de energia dentro do *bandgap*, podendo assim determinar a posição do nível de Fermi no material. Nesta perspectiva trabalhamos inicialmente com CeO_2 dopado com N, elemento já usado com sucesso na dopagem de TiO_2 mostrando

atividade fotocatalítica aumentada na degradação do corante azul de metileno (ASAHI, 2001).

No presente trabalho pretendemos sintetizar e caracterizar o CeO_2 dopado com diferentes elementos (N, Fe e Cu) e compreender os mecanismos e formação de defeitos envolvidos nos processos catalíticos e fotocatalíticos, tais como a influência de vacâncias de oxigênio, o potencial de oxi-redução baseado na razão $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, além da área e carga superficial do catalisador.

Por meio de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) (EPR do inglês *Electron Paramagnetic Resonance*) podemos identificar e quantificar defeitos de natureza paramagnética e dessa forma inferir quais defeitos são responsáveis pela eficiência do catalisador. Também avaliamos através de RPE a geração de radicais livres em solução aquosa usando o método de armadilhas de spin. Além de RPE, outras técnicas de caracterização estrutural foram usadas como difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman. Para avaliar a área superficial das amostras utilizamos medidas de adsorção de N_2 (método de Brunauer-Emmett-Teller – BET). Já a atividade catalítica foi testada por meio de Análise Termogravimétrica (TGA) de oxidação de fuligem (Carbon Black - CB) (Printex U-Degussa). Além disso, foram realizados testes de degradação do corante rodamina 6G (R6G) assistidos por peróxido de hidrogênio e por luz na região do ultravioleta próxima, usando medidas de absorção ótica do corante em solução aquosa.

O intuito deste trabalho é sintetizar e caracterizar o CeO_2 dopado, principalmente por meio de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Esta técnica é a mais apropriada em se estudar o íon paramagnético Ce^{3+} e defeitos intrínsecos. Defeitos extrínsecos (dopantes) ou intrínsecos (como vacâncias de oxigênio) podem melhorar a eficiência catalítica deste material, influenciando positivamente na propriedade de oxi-redução do íon cério, $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. Todos os materiais sintetizados passaram por um tratamento térmico em atmosfera de ar (oxidante) e redutora (gás verde, um mistura de gás de $\text{H}_2:\text{N}_2$ na proporção 10:90), a fim de avaliar como os processos térmicos de oxidação e redução influenciam na formação e concentração dos defeitos como também no tamanho dos cristalitos e na área superficial do material.

Nossas tentativas são de modificar o material com diferentes dopantes para se obter um catalisador mais eficiente. Ao mesmo tempo, devemos estar aptos a entender o processo de catálise envolvido, identificando quais são os fatores responsáveis pela catálise, como área superficial do pó nano-estruturado, formação e concentração de defeitos, entre outros.

Como dito anteriormente, CeO_2 é um material amplamente usado em reações catalíticas em temperaturas elevadas, sobretudo em emissões automotivas (TROVARELLI, 1996). Catalisadores para emissões veiculares são usados para diminuir os níveis de emissão de poluentes como CO, NO_x e hidrocarbonetos. É também utilizado em processos de craqueamento de petróleo associado a outros compostos para redução de SO_x (RONCOLATTO, 2007). Atualmente é grande a preocupação com a emissão de poluentes, tanto na atmosfera como em rios, sendo o CeO_2 , portanto, um aliado no processo de preservação ambiental. Além disso, o óxido de cério possui baixa toxicidade e baixo custo, e sua síntese é relativamente simples.

Tendo em vista o grande interesse nesse tipo de catalisador, é de suma importância avaliar meios que possibilitem maior desempenho do mesmo bem como entender as reações envolvidas no processo catalítico.

2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - O elemento cério e suas características

O termo “metais de terras raras” (TR) é usado para designar os elementos Sc, Y e do La ao Lu da tabela periódica. A “série do lantânio” inicia-se com o metal La de número atômico 57, indo até o lutécio (Lu) de número atômico 71. Os lantanídeos são conhecidos como terras-raras devido à sua ocorrência em óxidos ou “terras”, nome dado à maioria dos óxidos metálicos na nomenclatura arcaica. Atualmente sabe-se que esses elementos são relativamente abundantes na crosta terrestre, sendo o cério o mais abundante entre eles. A abundância percentual das terras-raras na crosta terrestre está distribuída da seguinte forma (ABRÃO, 1994):

Grupo do Cério: La (7), Ce (31), Pr (5), Nd (18), Sm (7), Eu (0,2)

Grupo do Ítrio: Gd (7), Tb (1), Dy (7), Ho (1), Er (6), Tm (7) e Lu (1.5)

Os elementos terras-raras (TR) são caracterizados pela sua configuração eletrônica $4f^n$, com n variando de 0 a 14. A distribuição eletrônica é feita da seguinte forma: durante a construção eletrônica dos elementos do sexto período, completa-se o orbital mais externo $6s^2$ (elemento ^{56}Ba) e então os níveis 5d e 4f tornam-se mais estáveis. Assim os elementos terras-raras têm o preenchimento de seus orbitais 4f, mantendo a configuração externa dos orbitais $6s^2 5d^1$, ou $6s^2$ inalterada. Esse orbital 4f se encontra dois níveis abaixo da camada mais externa e esses metais são conhecidos, portanto, como metais de transição interna (ABRÃO, 1994). São as camadas mais externas que participam das ligações químicas (5d e 6s), dessa forma, mesmo que incompleto, o orbital 4f fica blindado pelos orbitais mais externos. Então os elétrons 4f não participam das ligações químicas com outros átomos e/ou moléculas.

As TR apresentam potências de ionização relativamente baixas, sendo muito eletropositivos, de forma que seus compostos são basicamente iônicos. Os lantanídeos formam geralmente cátions trivalentes (+III), podendo alguns deles apresentar valências +II ou +IV. Porém estes cátions são menos estáveis que seu cátion trivalente.

No estado trivalente, eles geralmente formam compostos do tipo R_2O_3 (R = metal terras-raras). No presente trabalho daremos destaque ao óxido de cério (ou céria), CeO_2 , que possui coloração esbranquiçada chegando a um amarelo pálido quando puro.

A configuração eletrônica do Ce é $[Xe] 4f^1 5d^1 6s^2$. Apresenta dois estados de oxidação, +3 e +4. No óxido de cério, o cério apresenta predominantemente valência +4 enquanto em seu sesquióxido, Ce_2O_3 , a valência predominante do cério é +3.

2.1.1 - Estrutura cristalina do CeO_2

O óxido de cério possui maior estabilidade que seu sesquióxido Ce_2O_3 devido às diferentes estruturas desses compostos. CeO_2 possui estrutura cúbica de face centrada (fcc) do tipo fluorita pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (figura 2.1). Esse arranjo pode ser visto como a superposição de uma célula unitária cúbica de face centrada formada por íons Ce^{4+} e uma rede cúbica simples composta por ânions (O^{2-}), onde cada cátion está coordenado a oito átomos de oxigênio vizinhos mais próximos e cada oxigênio está ligado a quatro íons de cério (MOGENSEN et al., 2000). Esse composto possui coloração amarelo bem claro devido provavelmente a transferências de carga entre Ce^{4+} - O^{2-} , enquanto que CeO_{2-x} não estequiométrico ($0 < x < 0,5$) torna-se quase preto (MOGENSEN et al., 2000). Já seu sesquióxido, com cério trivalente, apresenta estrutura hexagonal com grupo de simetria espacial $P3m1$. Sob forte tratamento redutor em atmosfera de H_2 e a temperaturas superiores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, CeO_2 se transforma em Ce_2O_3 (PERRICHON et al., 1994; JORGE et al., 2008).

Uma das propriedades mais importantes do CeO_2 é sua capacidade de armazenar oxigênio (*oxygen storage capacity* - OSC) que está fortemente relacionada à sua facilidade em mudar seu estado de oxidação, além de fornecer oxigênio de sua própria rede para reações de oxidação. Mesmo após a perda de grandes quantidades de oxigênio de sua estrutura, com subsequente formação de vacâncias de oxigênio, o óxido de cério mantém sua estrutura de fluorita, sendo reoxidado sob atmosfera oxidante (RICKEN et al., 1984).

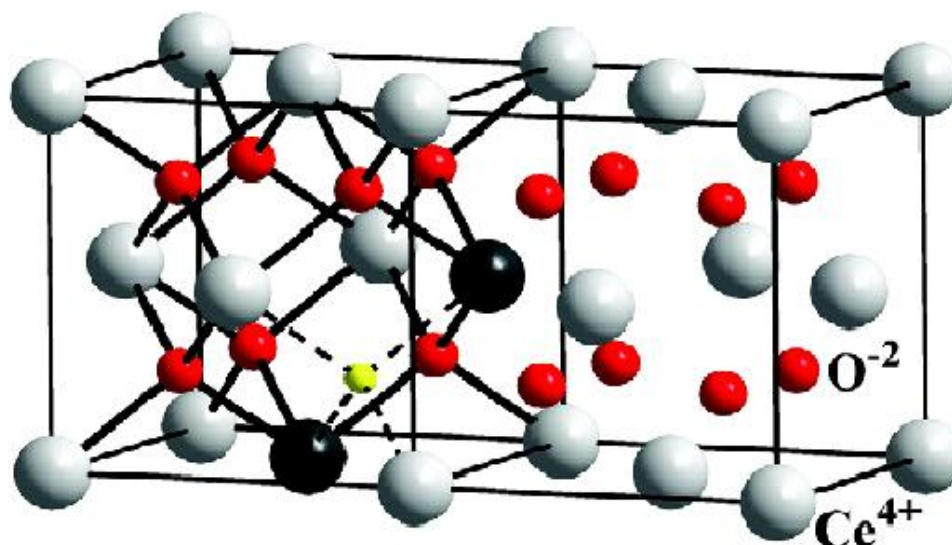


Figura 2.1: Estrutura cristalina do CeO₂ sem defeitos, à direita e, dopada à esquerda. Os átomos de Ce⁴⁺ são representados pelas esferas cinza e os átomos de oxigênio pelas esferas vermelhas. À esquerda, dois átomos Ce⁴⁺ são substituídos por íons trivalentes (esferas pretas) surgindo uma vacância de oxigênio entre eles (esfera amarela).

A redução do CeO₂ resultante da interação com H₂ pode ser estudada usando-se medidas de temperatura programada de redução - TPR (do inglês *temperature-programmed reduction*). Estudos realizados por Yao e Yu-Yao (1984) mostram um padrão TPR com dois picos, um próximo a 770 K e outro a 1100 K que dão indícios da redução do CeO₂ a Ce₂O₃ (fig. 2.2). O pico em 770 K é atribuído à redução de átomos de oxigênio de mais fácil remoção situados na superfície, enquanto que o pico a temperatura mais alta associa-se a remoção de oxigênio do volume (*bulk*), de forma que a redução da céria ocorre primeiramente na superfície e só então o volume é afetado (TROVARELLI, 1996).

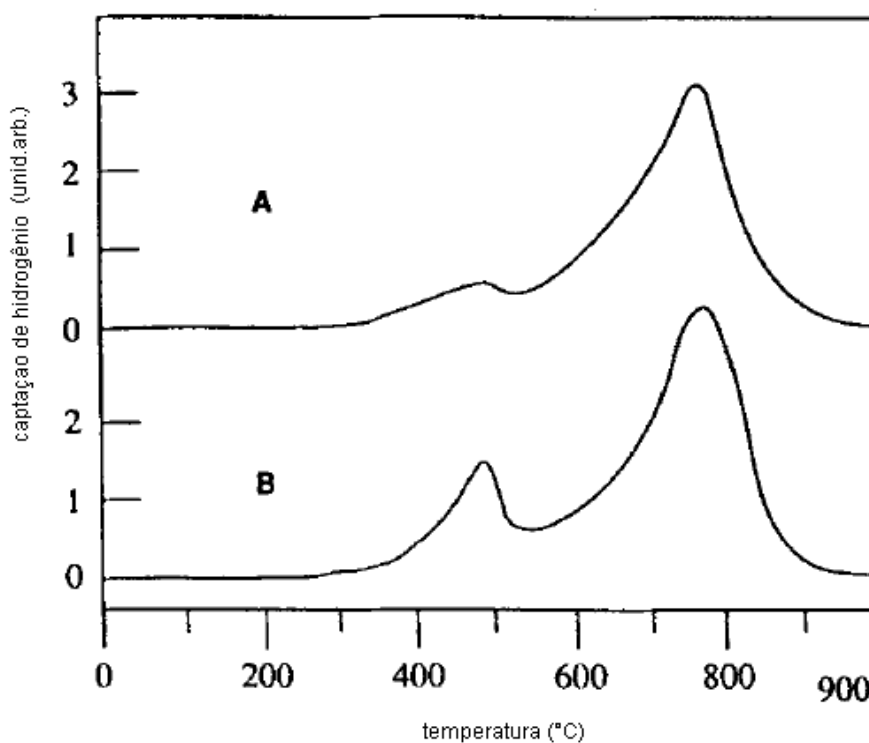


Figura 2.2: TPR de amostras de CeO₂ com área superficial de 1 m²/g em A, e 10 m²/g em B. Extraído da referência Yao e Yu-Yao (1984).

A interação entre H₂ e CeO₂ inicia-se com a dissociação do H₂ para formar grupos hidroxila, seguida de formação de vacâncias aniônicas e consequente redução dos cátions vizinhos (FALLAH et al., 1994). Outro agente redutor para o CeO₂ é o monóxido de carbono, que pode promover a redução do CeO₂ mesmo à temperatura ambiente. A adsorção do CO pelo CeO₂ é seguida pela redução de átomos de oxigênio da superfície com formação de vacâncias de oxigênio (BREYSSE et al., 1972). Contrariamente à redução, a exposição do óxido de cério a oxigênio molecular (O₂) também resulta na formação de espécies radicalares que desempenham papel importante na catálise. Daremos uma atenção especial a estas espécies no capítulo 4.

2.1.2 - Propriedades do CeO₂ e formação de defeitos

De acordo com Trovarelli (1996) o crescente interesse em estudar sistemas baseados no óxido de cério pode ser visto pelo aumento de publicações na literatura sobre esse assunto (29 artigos publicados em 1980 e 216 publicados em 1994). Uma

busca rápida pelo termo “CeO₂” num dos sites de busca mais acessados (Google Acadêmico em 2013) gera aproximadamente 66.000 resultados. Sua abundância, baixa toxicidade e baixo custo tornam esse óxido favorável para aplicações tecnológicas, sobretudo na oxidação de compostos tóxicos como CO, fuligem, tolueno (CORONADO et al., 2002) e corantes orgânicos (XIAO et al., 2009; CAI et al. 2010; MAO et al., 2008) de difícil decomposição no meio ambiente.

A aplicação da céria se dá, principalmente em reações de oxidação. As características mais importantes do óxido de cério para os processos catalíticos residem na grande mobilidade de oxigênio em sua rede e possibilidade de mudar seu estado de oxidação entre Ce³⁺ e Ce⁴⁺ juntamente com o alto poder oxidativo do íon Ce⁴⁺, sendo possível ainda modificar o comportamento desse óxido por meio da incorporação de dopantes na estrutura do material (TROVARELLI, 1996).

As vacâncias de oxigênio (V_O) são os defeitos dominantes na estrutura da céria e serão um dos focos de nosso estudo. A formação desses defeitos é resultado da diminuição da quantidade de oxigênio em sua estrutura e como o oxigênio apresenta valência (-2) no CeO₂ estequiométrico, esse tipo de defeito tende a aumentar a proporção de íons Ce³⁺ de forma a manter a estrutura eletricamente neutra (LAWRENCE et al., 2011). Devemos dar uma atenção especial ao papel das vacâncias na estrutura do CeO₂ e como esse tipo de defeito afeta o processo catalítico, estando associado a formação de íons Ce³⁺.

As aplicações do CeO₂ residem em sua capacidade de armazenar e liberar oxigênio. Essa habilidade lhe permite sofrer ciclos redox rápidos e repetitivos e está intimamente relacionada a facilidade de criação, regeneração e difusão de vacâncias de oxigênio, sobretudo na superfície deste óxido (GANDUGLIA-PIROVANO et al., 2007). A capacidade de armazenar oxigênio em sua estrutura se deve à presença de defeitos em amostras reduzidas de céria, sobretudo vacâncias de oxigênio.

O processo de formação de vacâncias se dá com a remoção de um átomo de oxigênio de sua posição na rede, deixando dois elétrons que irão localizar-se em dois átomos de Ce, sendo estes, portanto, reduzidos: Ce⁴⁺ → Ce³⁺ (SKORODUMOVA et al., 2002). Em relação à estrutura, os autores indicam que a adição ou remoção de átomos de oxigênio envolve uma dilatação estrutural no CeO₂, que deve facilitar a

reversibilidade do processo redox. É sugerido pelos autores que a redução do CeO_2 a Ce_2O_3 envolve a criação de vacâncias e a localização dos elétrons nos orbitais 4f nos átomos de Ce.

Ainda segundo Skorodumova e colaboradores (2002) a densidade de estados do CeO_2 mostra uma banda estreita e vazia relativa ao orbital 4f dos átomos de Ce entre a banda de valência e condução. De acordo com os cálculos realizados por estes autores a energia necessária para formação de vacância de oxigênio no CeO_2 puro é de 4,55 eV e apenas 0,26 eV quando próxima a um par de íons Ce^{3+} . No modelo em que trata todos os átomos de Ce com valência (+3), a energia de formação de vacâncias é de -0,84 eV, o que mostra a instabilidade deste composto na forma Ce^{3+}O_2 (SKORODUMOVA et al., 2002). Podemos concluir que a formação de vacâncias é beneficiada pela presença de íons Ce^{3+} e, conseqüentemente, a posição mais favorável para os dois íons Ce^{3+} é próxima a vacância de oxigênio. Os autores concluem que o processo de localização/delocalização dos elétrons pertencentes ao orbital 4f dos átomos de cério está intimamente relacionado a formação de vacâncias, sendo esta a base para a capacidade de armazenar oxigênio deste material. Este processo pode ser visto na figura 2.3 (SKORODUMOVA et al., 2002). Estes resultados estão em concordância com o descrito por Adachi e Imanaka (1998).

Os resultados obtidos por Ganduglia-Pirovano e colaboradores (2007) também propõe que o principal efeito da remoção de átomos de oxigênio é a localização dos elétrons no orbital 4f dos átomos de Ce vizinhos ao defeito. Com a formação das vacâncias, dois elétrons deixados no sistema após a remoção de um átomo de oxigênio, conduzem a redução dos dois íons Ce^{4+} (mais próximos ao defeito) para Ce^{3+} . Então, os elétrons em excesso populam os estados 4f que se separaram da banda de condução, formando uma banda extremamente estreita, que acarreta na localização dos elétrons em orbitais atômicos de íons Ce vizinhos ao defeito (GANDUGLIA-PIROVANO et al., 2007).

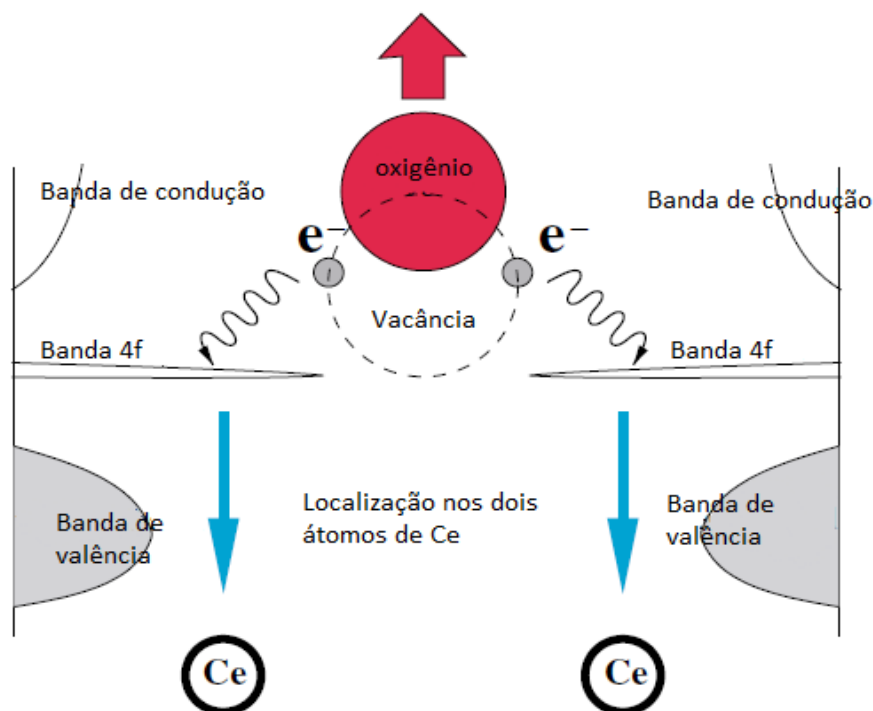


Figura 2.3: Processo de formação de vacâncias de oxigênio. O orbital p do oxigênio possui dois elétrons fornecidos pelo cério. Estes elétrons são deixados no sistema quando o átomo de oxigênio deixa sua posição na rede, vindo a ocupar o orbital 4f dos átomos de cério. Extraído da referência SKORODUMOVA et al., (2002).

Outro método usado para estudar a formação de vacâncias foi proposto por Gao e colaboradores (2010). Os autores produziram filmes finos de CeO_2 que foram submetidos a aplicação de um campo elétrico a temperatura ambiente. O que foi verificado é que após a aplicação do campo as imagens de microscopia eletrônica de tunelamento de alta resolução mostram picos de difração atribuídos à formação de vacâncias de oxigênio.

Quando um campo elétrico é aplicado aos cristais de CeO_2 , oxigênios aniônicos presentes na superfície serão atraídos em direção ao catodo e expulsos da superfície. Similarmente, os ânions no interior do filme irão mover-se em direção a superfície. Isso significa que as vacâncias de oxigênio serão formadas e irão difundir-se numa direção oposta, propagando-se para o interior do cristal (GAO et al., 2010). Isso irá atrair outros ânions em direção as vacâncias e levarão a uma série de migrações enquanto as cargas positivas dos sítios pertencentes às vacâncias são compensadas por átomos de oxigênio adjacentes. A mudança estrutural causada pela remoção de um átomo de

oxigênio é mostrada na figura 2.4 (GAO et al., 2010): quando forma-se uma vacância, os cátions de cério irão se repelir devido às forças Coulombianas, permitindo assim um caminho para a migração de átomos de oxigênio.

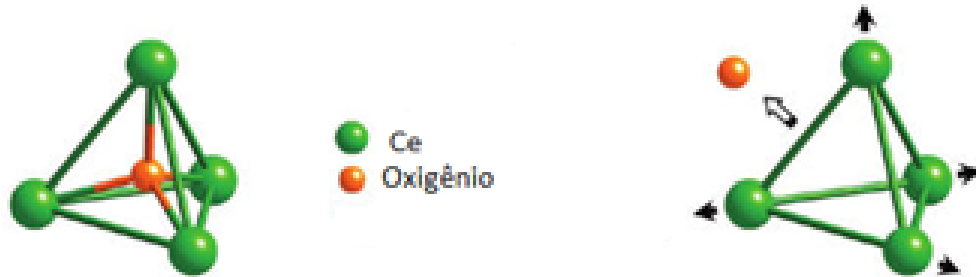


Figura 2.4: Relaxação da estrutura causada pela remoção de um átomo de oxigênio. Extraído da referência GAO et al., (2010).

Esse processo de relaxação também é explicado por Esch e colaboradores (2005): a relaxação da estrutura em torno da vacância é controlada pelo campo eletrostático positivo centrado na vacância que repele cátions de cério vizinhos e atrai ânions de oxigênio segundos vizinhos. Estes autores corroboram a hipótese de que os elétrons em excesso próximos à vacâncias localizam-se sempre nos dois íons Ce mais próximos ao defeito. Essa localização do elétron permite determinar o defeito formado: apenas íons Ce^{3+} estão coordenados às vacâncias de oxigênio (ESCH et al., 2005).

Nolan (2010) sugere que a formação de íons Ce^{3+} é fundamental na aplicabilidade da céria, sendo os íons Ce^{3+} superficiais os sítios ativos para adsorção de NO_x promovendo sua redução a N_2 (NOLAN et al., 2006). O autor estuda a formação de Ce^{3+} por meio de dopagem com cátions de valência (+5) (Ta e Nb) como processo alternativo à formação de vacâncias. Por meio de cálculos computacionais usando DFT, Nolan (2010) indica que a formação de íons Ce^{3+} é possível por meio da transferência de um elétron extra do dopante que reside num sítio anteriormente ocupado por cério. Na dopagem com Ta, o íon Ta está coordenado a três íons Ce e dois íons oxigênio. Como os dopantes possuem estado de oxidação (+5), quatro elétrons serão doados para oxigênio, e o elétron restante é transferido para um íon Ce superficial, que é conseqüentemente reduzido de $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ (NOLAN, 2010).

De acordo com Nolan (2010) não há adsorção de NO_2 na superfície da céria estequiométrica (sem defeitos). É necessário a presença de íons Ce^{3+} de forma que quando NO_2 é adsorvido na superfície da céria um íon Ce^{3+} é reoxidado a Ce^{4+} com redução do NO_2 a $(\text{NO}_2)^-$ (NOLAN et al., 2006). Nolan (2010) conclui que a dopagem do CeO_2 com íons aliovalentes com estado de oxidação mais alto, é uma técnica mais controlável para geração de íons Ce^{3+} ativos na redução molecular, se comparada a formação de vacâncias de oxigênio.

Mamontov e colaboradores (2000) investigaram a formação de outro tipo de defeito: as vacâncias de oxigênio criadas por átomos de oxigênio em posições intersticiais. Estes defeitos desaparecem após tratamentos em temperatura superior a 800°C . Uma hipótese possível é que estes íons intersticiais de oxigênio estejam na forma O^{2-} e sejam as espécies ativas responsáveis pela mobilidade de oxigênio que permite a utilização da céria em suportes tais como a zircônia (ZrO_2). O defeito causado pela remoção desta vacância não possui elétrons aprisionados (MAMONTOV et al., 2000). Os autores acreditam que a diminuição na concentração deste tipo de defeito à altas temperaturas contribua para a deterioração da propriedade de armazenar oxigênio, característica do CeO_2 .

Pushkarev e colaboradores (2004) reiteram ainda que defeitos do tipo vacâncias de oxigênio podem carregar um ou dois elétrons. A vacância de oxigênio com dois elétrons é explicada por um modelo de interação do CeO_2 com CO , levando a formação de uma vacância adjacente a dois átomos de cério (figura 2.5) (PUSHKAREV et al., 2004):

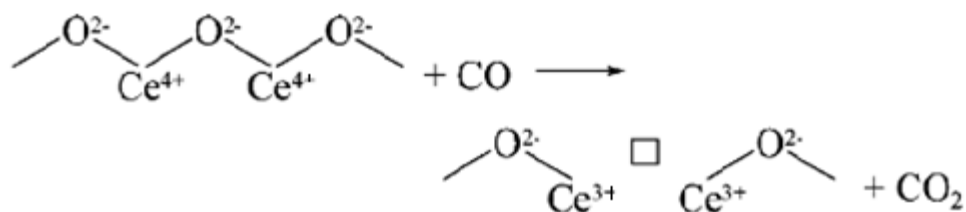


Figura 2.5: Formação de vacância de oxigênio com dois elétrons. Extraído da referência Pushkarev et al., (2004).

Já o defeito com apenas um elétron pode surgir a partir da redução do CeO_2 com CO com vapor de água, com grupos hidroxila presentes na superfície do catalisador segundo a reação (PUSHKAREV et al., 2004):



Na reação descrita pela equação 2.1, \square representa a vacância de oxigênio e o átomo de H envolvido pode se recombinar com outro átomo de H para formar H_2 ou este átomo poderá ainda reduzir o íon Ce^{4+} para formar uma vacância com apenas um elétron, adjacente a um grupo hidroxila como pode ser visto na figura 2.6 (PUSHKAREV et al., 2004):

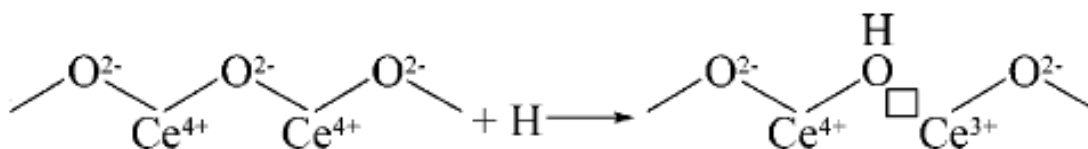


Figura 2.6: Formação de vacância de oxigênio com um elétron. Extraído de Pushkarev et al., (2004).

2.1.3 - Formação de espécies reativas a partir da interação com O_2

Considerando-se que inúmeras reações de catálise acontecem na presença de oxigênio molecular (O_2), é fundamental identificar e caracterizar as espécies formadas a partir da adsorção de O_2 na superfície do CeO_{2-x} não estequiométrico, uma vez que o CeO_2 estequiométrico (sem defeitos) interage fracamente com O_2 . Nesse último caso, a molécula de O_2 é apenas fisissorvida (adsorção física) na superfície da céria (HUANG e FABRIS, 2007). Cálculos feitos usando-se Teoria do Funcional da Densidade (DFT) indicam uma energia de adsorção para esse sistema tão pequena que a adsorção física só seria possível para temperaturas abaixo de 153 K (PUSHKAREV et al., 2004).

A interação do oxigênio molecular com CeO_{2-x} pode resultar na formação de espécies paramagnéticas superóxido (O_2^-) identificadas por meio de ressonância paramagnética eletrônica (ABI-AAD et al., 1993) ou espécies diamagnéticas peróxido (O_2^{2-}) que podem ser detectadas por espectroscopia Raman ou de infravermelho com

bandas Raman típicas entre $830\text{-}870\text{ cm}^{-1}$ (PUSHKAREV et al., 2004). Além do espectro RPE característico, espécies superóxido podem ser detectadas por uma banda Raman por volta de 1130 cm^{-1} (PUSHKAREV et al., 2004).

Quando a superfície do CeO_2 é reduzida parcialmente (CeO_{2-x}), formam-se vacâncias de oxigênio (V_O) e para cada vacância criada dois cátions Ce^{4+} são reduzidos a Ce^{3+} . O efeito da adsorção de O_2 pela superfície do óxido leva a formação das espécies superóxido (O_2^-) e peróxido (O_2^{2-}), ficando a existência de cada uma delas condicionada à coordenação do íon de cério com que a molécula de oxigênio interage. Se o O_2 é adsorvido no sítio de um íon Ce^{3+} próximo a vacância de oxigênio, a molécula de oxigênio ocupa o sítio da vacância e então os dois elétrons do orbital 4f do íon Ce^{3+} são transferidos para o orbital $\pi 2p^*$ do O_2 , formando-se assim a espécie peróxido (ZHAO et al., 2012). Nesse caso um dos átomos da molécula de oxigênio preenche a vacância, e o átomo restante aponta para fora da superfície (HUANG e FABRIS, 2007). A vacância de oxigênio é um centro doador duplo, pois cada vacância é responsável pela transferência de elétrons a dois íons Ce^{4+} que são reduzidos a Ce^{3+} , logo, a adsorção de O_2 no sítio da vacância remove o defeito e leva à formação de espécie peróxido, O_2^{2-} (PREDA et al., 2011). Mas se o oxigênio molecular é adsorvido por um íon Ce^{3+} de baixa coordenação ocorre formação de espécies superóxido, de acordo com a reação $\text{Ce}^{3+}_{\text{BC}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{O}_2^-$, onde o índice BC refere-se a um sítio de baixa coordenação (PREDA et al., 2011).

Preda e colaboradores (2011) chegaram a essas conclusões utilizando cálculos computacionais com uma célula com íons Ce totalmente reduzida (Ce_2O_3 , onde o cério apresenta predominantemente valência +3) para verificar a interação entre Ce^{3+} - O_2 . Há duas configurações possíveis para a adsorção do O_2 próximo a dois íons Ce^{3+} : *side-on*, η_2 , onde o eixo da ligação O – O é perpendicular ao eixo Ce – Ce e *end-on*, η_1 , com um átomo de O da molécula de O_2 apontando na direção do átomo de Ce. O estado fundamental do Ce_2O_3 é um tripleto com dois elétrons desemparelhados, cada um localizado no orbital 4f do cério. Sendo o estado fundamental da molécula de O_2 um tripleto, a interação entre Ce_2O_3 e O_2 pode resultar num singleto, tripleto ou quinteto dependendo do emparelhamento dos spins. O estado quinteto não corresponde a uma ligação química. Já o estado singleto conduz a transferência de dois elétrons e

formação da espécie peróxido. Quando se considera o estado tripleto, todos os cálculos realizados por Preda et al. (2011) levam à formação da espécie superóxido. Preda et al. (2011) propõe que a configuração tripleto pode ser gerada por dois mecanismos: ligação covalente envolvendo um elétron 4f do Ce e um elétron do orbital antiligante π^*_g do O_2 ou ainda pela transferência de um dos dois elétrons do nível 4f dos íons Ce^{3+} para a molécula de O_2 formando-se o complexo $Ce^{3+} - O_2^-$, cuja interação é iônica.

Considerando-se que a espécie do tipo peróxido é formada pela interação do íon Ce^{3+} localizado próximo a vacância, essa espécie pode ser recuperada após a utilização do óxido, pois durante os processos de catálise o óxido permanece sendo reduzido, sob a forma CeO_{2-x} e, portanto, com a existência de vacâncias é sempre possível a formação de O_2^{2-} . Já a existência da espécie O_2^- depende de um íon Ce^{3+} de baixa coordenação que após a interação com oxigênio molecular doa um elétron para a molécula de O_2 e é oxidado a Ce^{4+} . Dessa forma, depois de disponibilizado para as reações, a espécie O_2^- não se forma novamente. Pushkarev et al. (2004) afirmam ainda que as espécies superóxido são termicamente instáveis, transformando-se em O_2^{2-} com o aumento da temperatura.

Os resultados obtidos por Preda et al. (2011) estão em concordância com o estudo realizado por Zhao e colaboradores (2012). Segundo estes autores, a redução de CeO_2 leva a criação de uma vacância de oxigênio com a redução de dois íons Ce^{4+} a Ce^{3+} . Quando oxigênio molecular é adsorvido pelo íon Ce^{3+} superficial próximo a vacância de oxigênio, o oxigênio molecular desloca-se para o sítio da vacância, ocorrendo a transferência de dois elétrons dos orbitais 4f dos íons Ce^{3+} vizinhos para o orbital $\pi 2p^*$ da molécula de O_2 (espécie peróxido). Mas quando o O_2 é adsorvido por um íon Ce^{3+} distante da vacância de oxigênio, há transferência de apenas um elétron do orbital 4f para o orbital $\pi 2p^*$ do O_2 , formando-se assim a espécie superóxido. Ainda de acordo com Zhao e colaboradores (2012), a energia necessária para que uma espécie O_2^- se transforme em O_2^{2-} é de apenas 0,35 eV, o que indica que a espécie superóxido pode facilmente se transformar numa espécie peróxido com a elevação na temperatura.

Para verificar o papel desempenhado por cada uma das espécies de oxigênio formadas, a oxidação do CO foi testada (ZHAO et al., 2012). Os autores concluíram que espécies superóxido são mais reativas a baixas temperaturas, enquanto que em temperaturas elevadas, as espécies peróxido são mais ativas. A interação do CO com O_2^- gera CO_2 . Observemos que após a oxidação, o CeO_2 recupera sua estequiometria e, portanto, a oxidação do CO continuará apenas se houver formação de novas vacâncias de oxigênio. Conclui-se, portanto, que a criação de vacâncias é fundamental para o desempenho do catalisador (ZHAO et al., 2012). Esse processo pode ser feito por meio de dopagem, como proposto por Nolan (2010).

Em relação à dopagem, Hu e Metiu (2011) estudaram o efeito da inserção de dopantes com valência menor ($< +4$) na estrutura do CeO_2 . De acordo com estes autores, a introdução de cátions com valência menor (por exemplo, La^{3+} e Y^{3+}) diminui a energia de formação de vacâncias geradas tanto nas proximidades do dopante quanto distantes dele. Isso acontece porque o cátion substituinte, por possuir menor valência, cria a deficiência de um elétron no sistema, logo, um buraco é criado no topo da banda de valência, abaixando o nível de Fermi. Quando há a remoção de um átomo de oxigênio da rede, um dos dois elétrons deixados pela vacância preenche o buraco na banda de valência enquanto o outro reduz o íon cério. A energia do buraco é menor que a energia do estado (criado pela redução do cério) dentro do *bandgap*, o que diminui a energia de ativação. Os autores sugerem ainda que esses dopantes agem, portanto, como reservatórios aceitadores de elétrons.

Há um grande número de trabalhos publicados relacionados à estrutura e propriedades do óxido de cério. Dentre eles podemos destacar os trabalhos de Deshpande et al. (2005) onde os autores mostram uma correlação entre a variação do parâmetro de rede do CeO_2 e o estado de valência do Ce. Neste artigo os autores corroboram a dependência entre estes parâmetros. Segundo estes autores, a redução no tamanho da partícula (D) leva a um aumento no parâmetro de rede (a) de acordo com a equação 2.2 (DESHPANDE et al., 2005):

$$\Delta a = 0,0031 D^{-0,4763} \quad (\text{Eq. 2.2}).$$

O que deve ser considerado é que após a redução, há formação de íons Ce com valência (+3). Estes íons possuem raio iônico maior (1,034 Å) que íons Ce⁴⁺ (0,92 Å). Assim a criação de vacâncias de oxigênio com formação de íons Ce³⁺ leva a uma distorção na simetria local, causando mudança no comprimento da ligação Ce – O e, conseqüentemente, no parâmetro de rede. Há a expansão da rede a fim de aliviar a tensão causada pela deformação da estrutura em ocorrência dos defeitos (DESHPANDE et al., 2005). Devemos observar que para o caso de cristalitos grandes os autores argumentam que a perda de alguns átomos de oxigênio não é suficiente para produzir grandes distorções na estrutura, mas para partículas com cristalito de ~3 nm a perda de um átomo de O já é suficiente para criar uma deformação considerável na rede. Além disso, Deshpande e colaboradores (2005) comprovaram que a concentração de íons Ce³⁺ é inversamente proporcional ao tamanho da partícula e diretamente proporcional ao aumento do parâmetro de rede (*a*). Para cristalitos pequenos (~ 3nm), grandes concentrações de vacâncias de oxigênio causam grandes deformações na estrutura, que por sua vez geram um aumento na concentração de íons Ce³⁺ e então um aumento no parâmetro de rede.

Todas as hipóteses anteriores estão em concordância com trabalho de Hailstone e colaboradores (2009). Os autores concluíram que para partículas com tamanhos menores haverá uma expansão no parâmetro de rede (~ 7%) devido ao aumento significativo de íons Ce³⁺ e, portanto, vacâncias de oxigênio.

2.2 - Aplicações em processos oxidativos

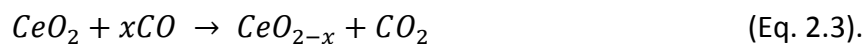
2.2.1 - A interação do CeO₂ com CO

O monóxido de carbono é notoriamente conhecido como um dos maiores responsáveis pela poluição atmosférica, causando graves problemas ambientais e de saúde. Nesse âmbito, o óxido de cério tem se mostrado muito eficiente para oxidação de CO.

A capacidade da céria em oxidar CO é bem conhecida (SUN et al., 2012; TROVARELLI, 1996). Como visto anteriormente, a adsorção de CO sobre a superfície da

céria causa a redução do material e conseqüentemente a formação de vacâncias de oxigênio (BREYSSE et al., 1972). De acordo com Bozon-Verduraz e Bensalem (1994), CO é adsorvido com mais facilidade por íons Ce^{3+} gerados a partir de tratamento térmico em atmosfera de H_2 , devido ao efeito de retro-doação do Ce^{3+} para o CO. O processo de retro-doação ocorre porque o CO tem orbitais anti-ligantes π^* vazios e com energia baixa de forma que esses orbitais podem se sobrepor aos orbitais d do metal. Essa sobreposição permite ao metal doar seus elétrons para o CO.

O uso do CeO_2 em catalisadores do tipo três vias (CTV) se dá basicamente devido sua capacidade de armazenar e liberar oxigênio de sua própria rede para promover reações. No caso dos CTV, durante o processo de combustão o catalisador é constantemente exposto a um ambiente que oscila entre rico em oxigênio molecular e deficiente em oxigênio. Nessas condições o óxido de cério tem a capacidade de adsorver e armazenar O_2 em sua rede na fase rica em O_2 , enquanto é capaz de doar oxigênio de sua própria estrutura para a oxidação do CO durante o período pobre em O_2 , de acordo com as reações abaixo (equações 2.3 e 2.4) (TROVARELLI, 2001):



No trabalho realizado por Valechha et al. (2011), os autores sintetizaram CeO_2 usando o bio-polímero quitosana e o testaram para oxidação de CO. Os resultados mostraram que a amostra contendo Ce^{3+} /quitosana na proporção em massa 1:2 apresentou uma área superficial de $144,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e tamanho de cristalito 6,4 nm. Esta amostra mostrou a melhor taxa de oxidação do CO com uma diminuição na temperatura de oxidação de aproximadamente $60 \text{ }^\circ\text{C}$ em relação ao CeO_2 comercial. De acordo com os autores essa melhoria se deve à alta área superficial, baixo tamanho de partícula e aumento no parâmetro de rede. De fato, em Deshpande e colaboradores (2005) vemos que a diminuição no tamanho da partícula acarreta um aumento do parâmetro de rede.

Zhang e colaboradores (2012) produziram nanopartículas de óxido de cério dopadas com Cu por meio de síntese hidrotermal. As nanopartículas sintetizadas mostraram-se mais ativas para oxidação da fuligem se comparadas a amostra de CeO₂ comercial. A amostra sintetizada com 10% em massa de Cu exibiu maior atividade catalítica à temperatura mais baixa convertendo cerca de 98% de CO à 210°C. Os autores argumentam que isso se deve, sobretudo, à alta concentração de vacâncias de oxigênio superficiais e grande capacidade redox do material a baixa temperatura. O mecanismo envolvido nesse processo é explicado pelos mesmos: íons Ce⁴⁺ são reduzidos pelo CO, formando-se assim vacâncias de oxigênio e em seguida o oxigênio molecular (O₂) adsorvido reage com a superfície do catalisador, processo que dá origem ao ânion O₂⁻, altamente reativo. Esse ânion interage com CO para gerar CO₂.

Outro método de síntese utilizado por Zheng e colaboradores (2005), o sol-gel, produziu nanopartículas de CeO₂ que em seguida foram usadas como suporte para catalisador CuO/CeO₂ preparado por impregnação. As amostras foram testadas para oxidar CO e obtiveram resultados satisfatórios: a temperatura para conversão de 50% do CO variou entre 123 - 138 °C, dependendo da temperatura de calcinação das amostras. A conversão total do CO foi alcançada em aproximadamente 200 °C. As amostras com área superficial maior foram responsáveis pela conversão à menor temperatura.

Zhang e colaboradores (2012) sintetizaram partículas esféricas ocas de CeO₂ dopado com Cu pelo método hidrotermal, na presença do surfactante polivinilpirrolidona (PVP) e as aplicaram para oxidação do CO. Neste trabalho os autores discutem ainda a alta capacidade do CeO₂ em mudar seu estado de oxidação na presença do íon dopante, e conseqüentemente formar vacâncias de oxigênio.

Wu e Wang (2011) analisaram a influência da estrutura do CeO₂ com diferentes morfologias no processo de conversão do monóxido de carbono. Os autores sintetizaram CeO₂ com morfologias variadas: nanopartículas, *flower-like* e microesferas. Os resultados mostram um aumento no parâmetro de rede das amostras com morfologia do tipo *flower-like* e micro-esferas, o que sugere substituição de íons Ce⁴⁺ por Ce³⁺, produzindo vacâncias de oxigênio e expansão do parâmetro de rede. As nanopartículas de CeO₂ mostraram a menor eficiência na conversão de CO. Isso se

deve ao fato das amostras do tipo *flower-like* e micro-esferas apresentarem maior concentração de vacâncias de oxigênio superficiais, aumentando a conversão Ce^{4+}/Ce^{3+} . A grande concentração de vacâncias pode melhorar a interação com O_2 adsorvido, o que permite a criação de espécies reativas superóxido, causando a oxidação do CO.

2.2.2 - Interação com fuligem

Além do monóxido de carbono, outro grande poluente atmosférico é a fuligem (carbon black - CB), emitida por muitos processos de combustão. Entre as fontes principais podemos citar motores a diesel, indústrias, e queima de matéria orgânica como carvão e madeira em florestas. Pesquisas indicam que a emissão de fuligem na atmosfera é um dos maiores responsáveis pelo aquecimento do planeta, perdendo apenas para o efeito causado pela emissão de dióxido de carbono (BOND et al., 2013). A fuligem é um tipo de carbonáceo resultante da combustão de materiais derivados de carbono.

Uma solução encontrada para redução da quantidade de partículas de fuligem na atmosfera é a sua oxidação. A adição do catalisador em filtros por meio de impregnação da superfície é uma opção viável. Os gases de escape são produzidos por um veículo a diesel numa faixa de temperatura variando entre 150 °C e 400 °C, temperatura muito inferior à de combustão total da fuligem (~ 646 °C para combustão de 95% da fuligem) (LIU et al., 2008). A remoção de partículas de fuligem envolve sua captura em um suporte cerâmico, com sua oxidação promovida por O_2 e/ou uma mistura de NO/ O_2 para formar CO e CO_2 (LIU et al., 2008). Frequentemente usa-se um suporte de alumina (Al_2O_3) que é impregnado com óxido de cério (SAAB et al., 2007; SETIABUDI et al., 2004; BOKOVA et al., 2005).

A intensidade do contato entre a fuligem e o catalisador foi investigado por Neeft et al. (1996) e mostrou-se um parâmetro importante para a taxa de oxidação da fuligem. Dois tipos de contatos foram estudados: “*tight contact*” que fornece um contato mais forte entre catalisador e fuligem e “*loose contact*” que fornece um contato pobre entre os sólidos. O “*tight contact*” é atingido moendo-se fuligem e

catalisador com um moedor enquanto que no “*loose contact*” fuligem e catalisador são apenas misturados por agitação num mesmo recipiente. Considerando-se os vários óxidos estudados, misturas em “*tight contact*” apresentam menores temperaturas de combustão que as preparadas em “*loose contact*” (NEEFT et al., 1996).

Saab e colaboradores (2007) utilizaram uma mistura de alumina e CeO₂ impregnado com 5% de Mn(+2) numa mistura em “*tight contact*” que resultou numa combustão total de fuligem a 346 °C, uma redução de 276 °C na temperatura de combustão da fuligem sem catalisador. Dois mecanismos foram propostos: transferência de elétrons e mecanismos de transferência de oxigênio. Evidências tais como a formação de uma interface reativa entre CeO₂ e CB e a presença de espécies O₂⁻ levam os autores a acreditar no mecanismo de transferência de oxigênio. Porém, esses radicais são instáveis e um pequeno aumento na temperatura é suficiente para transforma-los em centros O₂²⁻ (PUSHKAREV et al., 2004).

Bokova e coautores (2005) utilizaram um suporte de alumina impregnado com óxido de cério na razão entre CB/catalisador de 10%/90% e conseguiram uma redução na temperatura de queima total da fuligem de 609 °C para 389 °C. Três são os fatores que tornam o uso deste catalisador promissor na oxidação da fuligem: sua capacidade de armazenar oxigênio, sua propriedade redox e sua influência na estabilidade térmica no suporte de alumina (PODZOROVA et al., 2001).

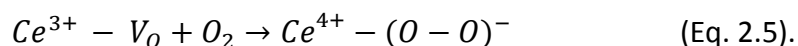
Aneggi e colaboradores (2006) relataram a importância da capacidade de armazenar oxigênio (baseada na habilidade do íon cério mudar seu estado de oxidação) para o processo de oxidação da fuligem, sendo este mecanismo o que permite maior atividade catalítica do CeO₂. Setiabudi e colaboradores (2004) sugeriram que o oxigênio armazenado ativo encontra-se na forma de espécies superóxido e peróxido, apesar destas espécies não terem sido detectadas durante oxidação de fuligem.

Para elucidar a natureza das espécies de oxigênio formadas, Machida e colaboradores (2008) realizaram medidas de ressonância paramagnética eletrônica (a 77K) de amostras de CeO₂ reduzidas com admissão subsequente de 2,5% de gás O₂/He₂ juntamente com fuligem após aquecimento a 723 K em fluxo de N₂, onde foram verificados sinais característicos de espécies superóxido ($g = 2,04, 2,02$ e $2,01$).

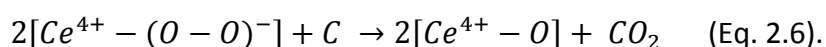
O que os autores perceberam é que o sinal característico da espécie superóxido não está presente nas amostras de CeO₂ puro medidas sob fluxo de N₂ ou na mistura CeO₂/fuligem aquecida a 723 K em ar. Os autores sugerem que as espécies superóxido são formadas em processos de oxidação da fuligem apenas quando O₂ é adsorvido na superfície do CeO₂ reduzido.

Coronado e colaboradores (2002) também relataram sinais característicos de espécies superóxido em um catalisador a base de CeO₂/TiO₂ com fator *g* dado por $g_{||} = 2,037$ e $g_{\perp} = 2,011$, assim como Zhang e Klabunde (1992), que encontraram um sinal com simetria axial tendo $g_{||} = 2,033$ e $g_{\perp} = 2,011$, sinal este associado a espécies O₂⁻ ligadas a íons Ce⁴⁺.

Um dos caminhos propostos por Machida e colaboradores (2008) para as reações de oxidação da fuligem com participação de espécies superóxido indica que ocorre a formação de O₂⁻ pela adsorção de O₂ na superfície reduzida da cérta em contato com fuligem e imediata transferência de um elétron do íon Ce³⁺ (doador), de acordo com a equação 2.5:



V_O representa vacância de oxigênio preenchida com um elétron. Em seguida as espécies formadas na equação 2.5 reagem com a fuligem para formar CO₂ de acordo com a equação 2.6 (MACHIDA et al., 2008):



Essa reação pode ocorrer em temperaturas abaixo de 423 K, porém a reação é interrompida, pois espécies superóxido não são mais formadas assim que o óxido de cério é reoxidado (MACHIDA et al., 2008).

Em todas as referências citadas pudemos perceber que a capacidade do CeO₂ em armazenar e liberar oxigênio e sua propriedade de mudar seu estado de valência são os fatores de maior impacto para processos oxidativos. Considerando-se que durante a oxidação da fuligem a reação ocorre na interface catalisador/fuligem, é

plausível pensarmos que a área superficial do catalisador deve desempenhar um papel importante nesse processo (MUROYAMA et al., 2010).

A adição de metais tais como La, Mn, Fe e Cu durante a síntese do catalisador foi avaliada por Muroyama e colaboradores (2010). A amostra contendo Cu apresentou um aumento significativo da área superficial, com pico TPR de redução em temperaturas relativamente baixas (150 – 300 °C). A oxidação da fuligem foi favorecida pelo aumento na área superficial do catalisador devido a melhoria da condição de contato com a fuligem (MUROYAMA et al., 2010).

2.3 - Propriedades óticas e elétricas do CeO₂

Quando se trata das propriedades óticas e elétricas do CeO₂ não há um consenso entre os trabalhos. Muitos o consideram um semicondutor tipo n (caráter doador) (HERRMANN et al., 1989; JONES et al., 1985) com *bandgap* ótico na região do UV próximo (MAO et al., 2008; TANIGUCHI et al., 2009; MARTINS et al., 2005). Em seu estudo com Ni⁰/CeO₂, Herrmann e colaboradores (1986) argumentam que a presença de vacâncias de oxigênio é responsável pelo comportamento semicondutor do composto Ni/CeO₂ pois essas vacâncias podem ser facilmente ionizadas, liberando assim elétrons livres na banda de condução do sólido. Na presença do Ni, estes elétrons livres podem migrar do suporte de CeO₂ para a interface metal – suporte, levando a um enriquecimento de elétrons do metal. Porém há relatos na literatura de que este material seja um isolante com *bandgap* de ~ 6 eV (KOELLING et al., 1983; SKORODUMOVA et al., 2002; ESCH et al., 2005; KUMAR et al., 2010).

De acordo com Tsunekawa e coautores (2000) a absorção na região do UV do CeO₂ não é causada por transições internas entre as bandas Ce 4f e Ce 5d, mas sim por uma transferência de carga entre as bandas O 2p e Ce 4f. Os autores sugerem que o desvio para o azul, que corresponde a uma absorção na região UV-A (~ 310 – 400 nm) é resultado da mudança de valência dos íons cério de +4 para +3, o que diminui o *gap* com transferência de carga entre as bandas O 2p e Ce 4f. Esses resultados sugerem que o CeO₂ é um material útil para absorção da luz na região UV-A.

Pfau e Schierbaum (1994) identificam o CeO_2 como um óxido metálico isolante com um estado vazio $4f^0$ entre a banda de valência e de condução. A redução $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ leva a ocupação deste estado $4f$ dentro do *gap*. Nolan e colaboradores (2006) confirmam a existência de um estado dentro do *bandgap* do CeO_2 reduzido que ocorre graças a formação de vacâncias de oxigênio e consequentemente redução $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$, onde um elétron irá popular o estado $4f$, inicialmente vazio, em cada um dos dois íons de cério vizinhos à vacância de oxigênio.

Mao et al. (2008) sintetizaram com sucesso nanopartículas de CeO_2 dopado com N. As observações destes autores sobre a absorção no visível do óxido dopado indicam que a absorção na região < 500 nm ocorre devido ao fato de que o N introduz estados adicionais próximo a banda de valência. A inserção do átomo de N na rede do CeO_2 ocorre pela substituição de um átomo de O por um átomo de N. Por meio de cálculos DFT, Mao e colaboradores (2008) mostraram que transições com menor energia são causadas pela introdução de níveis de energia dentro do *bandgap* por impurezas (como átomos de N) ou vacâncias de oxigênio. Ocorre também um rebaixamento das extremidades das bandas de valência e condução, causando a sensibilidade do CeO_2 dopado com nitrogênio na região do visível.

3 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS: PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS/ TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

São muitos os processos de síntese usados na tentativa de melhorar as propriedades do óxido de cério, como maior área superficial, alta cristalinidade e eficiência em processos de catálise. De acordo com Cai e colaboradores (2010) a estrutura do CeO_2 é muito flexível, havendo uma grande quantidade de posições desocupadas disponíveis para cátions. Isso permite uma substituição de íons Ce^{4+} por outros íons metálicos de diferentes tamanhos, tornando a dopagem uma boa opção para modificação das propriedades deste material.

Nabih e colaboradores (2011) sintetizaram nanopartículas de CeO_2 na presença de surfactante. As partículas obtidas apresentaram tamanho de cristalito de ~ 5 nm e área superficial de $158 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ mesmo após calcinação a 400°C . Os materiais sintetizados mostraram-se eficientes para conversão do metano, exibindo baixas temperaturas de início da oxidação do metano. O início da oxidação do metano se deu à 388°C , valor muito abaixo para o mesmo processo de oxidação sem presença do catalisador. Segundo os autores, isso se deve à alta área superficial do catalisador que conseqüentemente terá mais sítios catalíticos, além da alta porosidade que facilita a difusão e aumentando, portanto a atividade catalítica. As amostras com tamanho de poro menor apresentam menor temperatura de início da conversão do metano.

Tok e colaboradores (2007) também por meio de síntese hidrotermal sintetizaram nanopartículas de CeO_2 com dois precursores diferentes, nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e acetato de cério ($\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e concluíram que as nanopartículas geradas a partir de acetato de cério possuem tamanho de cristalito maior. A síntese hidrotermal também foi a rota utilizada por Cai e coautores (2010) para promover a dopagem do CeO_2 com Fe.

Pela facilidade de realização da síntese hidrotermal e obtenção das nanopartículas, esse foi o método usado por nós para a síntese com dopantes metálicos (Cu, Fe).

3.1 - Preparação das amostras

3.1.1 - Síntese 1: CeO₂ dopado com N (CeO₂:N)

Na literatura existem alguns trabalhos reportados sobre a dopagem de CeO₂ com N, dentre eles destacamos Mao et al. (2008); Jorge et al. (2008); Jorge et al. (2012). O método escolhido por nós foi descrito por Mao e colaboradores (2008). O nitrogênio tem recebido atenção no que confere à dopagem de óxidos, especialmente TiO₂, devido ao seu tamanho similar ao oxigênio e por possuir baixa energia de ionização (BURDA et. al., 2003; SATO, 1986). Além disso, o N é considerado aceitador em TiO₂ quando estiver substituindo o oxigênio na estrutura induzindo um nível de ionização próximo a banda de valência. Desta forma o TiO₂ fica sensibilizado para a região de luz no visível.

Descrevemos a seguir os procedimentos experimentais para síntese de CeO₂ dopado com N (CeO₂: N) por rota química úmida.

Inicialmente 4,00 g de acetato de cério (Ce(Ac)₂.H₂O - Sigma-Aldrich) e 30 ml de ethylenediamine C₂H₄(NH₂)₂ foram adicionados a 200 ml de 1-butanol (C₄H₁₀O - Sigma-Aldrich) sob agitação. A solução foi colocada em refluxo por 24h a 120 °C adquirindo uma coloração marrom com uma fase intermediária roxa. Após refluxo a solução foi posta em agitação por 60 minutos onde se tornou amarela. Em seguida foram adicionados 80 ml de uma solução de KOH, 25 ml de ácido acético (CH₃COOH) e 80 ml de água destilada à síntese, em gotejamento. O pó formado foi lavado em álcool etílico e água destilada e centrifugado. Por fim, a amostra foi seca em estufa a 60 °C por 7 horas. Na figura 3.1 podemos ver as fases do processo de síntese.

As amostras foram calcinadas nas seguintes temperaturas: 300 °C, 400 °C, 500 °C e 600 °C em atmosfera oxidante e em atmosfera redutora de gás verde (uma mistura de N₂ e H₂ na proporção de 90:10) sob fluxo de 10 cm³/min.

A mudança na coloração durante a fase de refluxo está relacionada à mudança de valência dos íons de cério, sendo a coloração roxa devido a íons Ce³⁺ presentes no precursor e a amarela a íons Ce⁴⁺, valência predominante na estrutura do óxido estequiométrico (ZHOU et al., 2003; WAN et al., 2010). De acordo com Zhou e

colaboradores (2003) as colorações roxa e marrom dependem da concentração relativa de íons Ce^{3+} e Ce^{4+} durante a síntese. A coloração amarela é característica do CeO_2 .

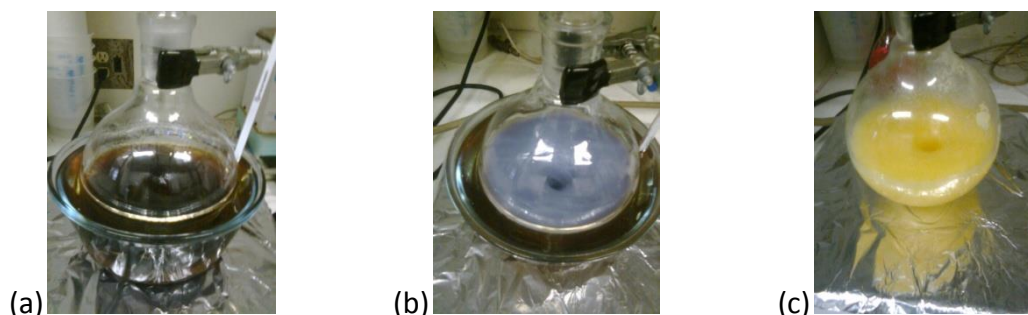


Figura 3.1: Fases do processo de síntese do óxido de cério dopado com nitrogênio. Em (a) e (b) vemos a fase de refluxo e em (c) o processo de oxidação dos íons cério, após exposição a ar.

3.1.2 - Síntese 2: CeO_2 dopado com Fe ($\text{CeO}_2:\text{Fe}$)

O interesse em inserir átomos de Fe na estrutura do CeO_2 consiste em entender como íons de menor valência (como Fe^{3+}) influenciam nas propriedades catalíticas do óxido de cério. Bao e colaboradores (2008) comprovaram que os compostos formados de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ possuem atividade catalítica aumentada na oxidação de CO sendo o composto de maior eficiência o que possui a razão Fe/Ce - 10/90. Cai e colaboradores (2010) mostraram que o óxido de cério sintetizado juntamente com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na razão molar Fe/Ce de 1/100, mostrou máxima atividade catalítica na degradação do corante orgânico AO7 (também chamado laranja II) na presença de H_2O_2 . Baseados nesse último trabalho, realizamos uma síntese hidrotermal semelhante:

7,95 g de nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Sigma-Aldrich) e 64 mg de acetilacetato de ferro ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{FeO}_6$ - ABCR) foram dissolvidos em 60 ml de água destilada sob agitação à temperatura ambiente por 1 hora. Em seguida, ainda sob agitação, adicionamos uma solução 1M de NaOH em gotejamento até a solução atingir pH 13. Aproximadamente 1 hora depois o precipitado tomou coloração roxa e foi levado ao forno, à temperatura de 180 °C, em autoclave de Teflon por 24 horas, como pode ser visto na figura 3.2. Após resfriamento em temperatura ambiente, o material

foi filtrado, lavado em água destilada e centrifugado. Por fim, o catalisador foi seco em estufa à aproximadamente 60 °C por 15 horas. O pó nano-estruturado formado foi tratado termicamente à temperatura de 500°C em ambiente oxidante e redutor durante 4h. Hierso e colaboradores (2009) relataram em estudos de elipsometria térmica que resíduos orgânicos são eliminados depois da calcinação em ar a 500°C. Sendo assim, esse processo de calcinação tornou-se padrão para as demais sínteses, tendo em vista que para temperaturas inferiores, pode haver materiais orgânicos na superfície do material sintetizado. Esses materiais orgânicos podem atuar nos processos de catálise modificando a eficiência real do catalisador.

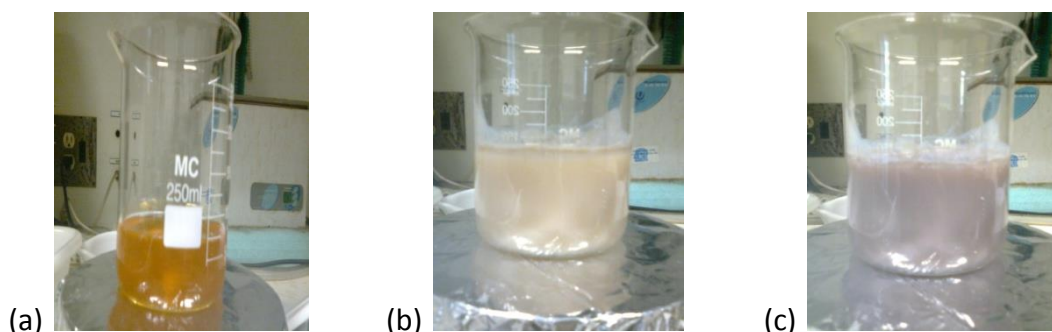


Figura 3.2: Fases do processo de síntese do CeO_2 dopado com Fe.

3.1.3 - Síntese 3: CeO_2 dopado com Cu ($\text{CeO}_2\text{:Cu}$)

As sínteses de CeO_2 dopadas com cobre ($\text{CeO}_2\text{:Cu}$) também foram realizadas pelo método hidrotermal (ZHANG et al., 2012). Para a síntese com dopante Cu, aproximadamente 4,0 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), 204,1 mg de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), 1 mmol de ureia (VETEC) e 0,69 g de polivinilpirrolidona (PVP K90, EMFAL) foram dissolvidos em 80 ml de água deionizada. À solução em agitação, adicionou-se 0,4 mL de H_2O_2 (VETEC) agitando-se por mais 30 minutos. Em seguida, a solução já com coloração amarela, foi levada à autoclave de teflon, que foi então aquecida a 180 °C por 24h. O precipitado formado foi lavado com água deionizada e centrifugado por várias vezes. O pó foi seco em estufa a 60 °C por 12h. As amostras receberam tratamentos térmicos a 500 °C em atmosfera oxidante (ar) e redutora (fluxo de gás verde) durante um período de 4h. Estima-se que a

quantidade de Cu presente na amostra seja de aproximadamente 10%. A adição de H_2O_2 a essa síntese deve facilitar a oxidação do Ce^{3+} , presente no nitrato de cério, a Ce^{4+} para formação do CeO_2 . Além disso, a adição de ureia e do surfactante (PVP - K90) fornece um mecanismo que limita o crescimento do tamanho da partícula, que ocorre após os tratamentos térmicos.

Foi produzida ainda uma série sem dopantes, sintetizada pelo método hidrotermal descrito nesta seção.

3.2 - Técnicas de caracterização

3.2.1 - Difração de raios X

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, sendo um tipo de radiação eletromagnética com comprimento de onda da ordem de 0,1-10 Å. Os raios X são produzidos por meio da desaceleração de partículas carregadas e com energias da ordem de keV, quando estas se chocam contra um alvo metálico. Geralmente um feixe de elétrons é acelerado a partir da aplicação de uma diferença de potencial entre um catodo e um alvo metálico (usualmente de Cu). Essa técnica não destrutiva permite o conhecimento da estrutura cristalina do sólido.

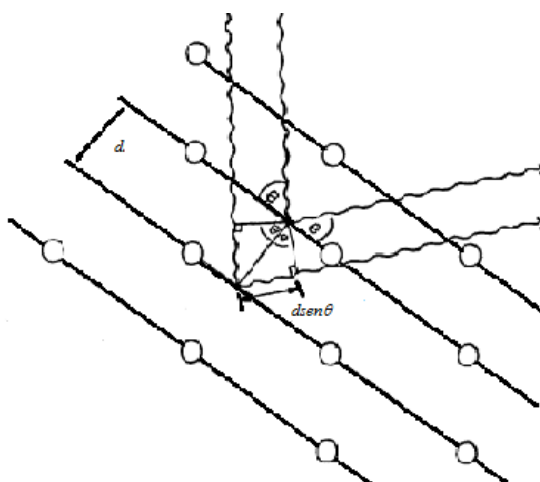


Figura 3.3: Difração de raios X pelos planos cristalinos.

Quando os raios X incidem na matéria, com ângulo θ , eles são refletidos pelos

átomos dos diferentes planos cristalinos do sólido, separados por uma distância d (figura 3.3). Na rede cristalina os átomos funcionam como obstáculos e a radiação incidente é, portanto, difratada. Para que o feixe incidente sofra uma interferência construtiva, a diferença de caminho entre os feixes difratados deve ser um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda do feixe incidente (λ) de acordo com a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Eq. 3.1}).$$

Para avaliar o tamanho do cristalito por meio dos resultados obtidos pela difração de raios X utilizamos a equação de Debye-Scherrer (PATTERSON, 1939). De acordo com a equação de Debye-Scherrer, o tamanho D dos cristalitos é dado por:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Eq. 3.2}).$$

onde k é um fator de forma que depende do formato da partícula. O valor considerado em nossos cálculos foi $k = 0,9$ para partículas esféricas. λ é o comprimento de onda da radiação incidente (linha $K\alpha$ Cu, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e β (ou FWHM – *full width at half maximum*) corresponde à largura (em radianos) do pico a meia altura (figura 3.4). A largura do pico foi avaliada fazendo-se o ajuste do pico com uma forma de linha Lorentziana (figura 3.4 (b)).

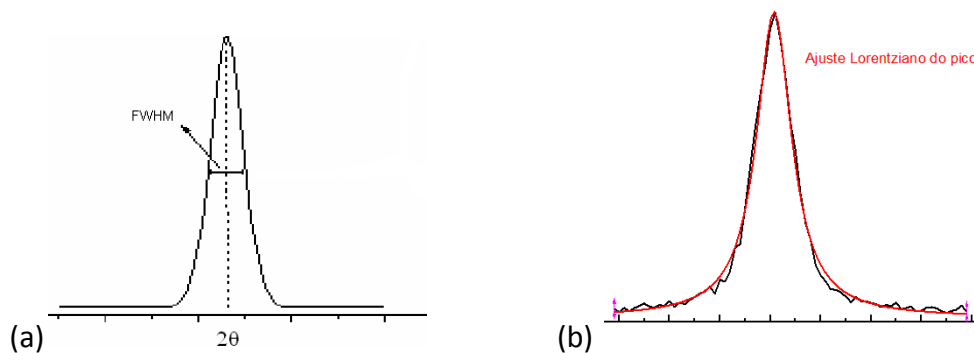


Figura 3.4: Largura do pico de difração (FWHM) em (a). Ajuste do pico por uma função Lorentziana (curva em vermelho) em (b).

Os difratogramas de raios X foram realizados no Laboratório LabCri do Departamento de Física da UFMG utilizando-se um difratômetro para policristais Rigaku, modelo Geigerflex 2037 em um alvo de Cu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). A corrente no filamento era de 30 mA e a tensão utilizada foi 40 kV. O intervalo angular medido foi 2θ variando de 4° a 80° com passo de $0,05^\circ$.

A contribuição do instrumento para o alargamento dos picos deve ser considerada. Para isso, uma amostra padrão de silício com tamanho de partícula de $1,4 \mu\text{m}$ foi medida sob as mesmas condições das demais amostras. O valor da largura a meia altura (β) deve ser ajustado então da seguinte forma: $\beta^2 = \beta^2_{(\text{amostra})} - \beta^2_{(\text{padrão})}$.

3.2.2 - Área superficial: Método BET

O método de BET (Brunauer, Emmet e Teller) (BRUNAUER et al., 1938) consiste na adsorção física das moléculas de um gás (N_2) na superfície do sólido (catalisador). A adsorção é um processo que consiste na acumulação de uma substância (adsorbato) em uma interface. A adsorção é mais acentuada na interface de sólidos porosos. Para degradação de corantes emprega-se a adsorção física, que é governada por forças de Van der Waals, que apesar de serem forças de longo alcance são fracas, não formando ligações químicas. O método BET nos fornece informações sobre área superficial, tamanho e volume dos poros por meio da relação entre o volume de N_2 adsorvido e as isotermas de adsorção. As medidas foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN).

3.2.3 - Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica muito útil na identificação química e estrutural dos materiais.

Quando luz interage com a matéria parte da energia incidente pode ser absorvida, transmitida ou espalhada. A espectroscopia Raman é uma técnica que se baseia no estudo da radiação espalhada.

No espalhamento Rayleigh elástico, não há interação entre a molécula e o

fóton incidente, assim a frequência da radiação incidente é igual a da radiação espalhada não havendo, portanto, mudanças nos modos vibracionais e/ou rotacionais da molécula. Para que ocorra o espalhamento Raman é necessária a interação inelástica entre fóton incidente e matéria, de forma que haja uma mudança nos níveis de energia ($\pm \Delta E$) dos modos de vibração das moléculas. Isso, de acordo com as leis de conservação da energia nos indica que as frequências do fóton incidente e espalhado serão diferentes, o que pode nos levar a duas possibilidades: se a molécula absorve energia neste processo a radiação espalhada possuirá energia menor do que a radiação incidente, parte desta energia inicial é cedida para a criação de um fônon (espalhamento Stokes); mas se a molécula perde energia, a frequência da radiação incidente será menor que a da radiação espalhada, com aniquilação de um fônon que cede sua energia à radiação espalhada (espalhamento anti-Stokes) (SILVA, 2012). Esse processo é mostrado na figura 3.5.

Os fônons podem ser vistos como uma excitação mecânica, uma onda elástica que se propaga pela rede cristalina. A energia quantizada desses modos de vibração da rede nos leva ao conceito de fônons, caracterizados por um quanta de energia.

Os dados de espectroscopia Raman foram coletados usando um espectrofotômetro Dilor XY utilizando-se laser 488 nm.

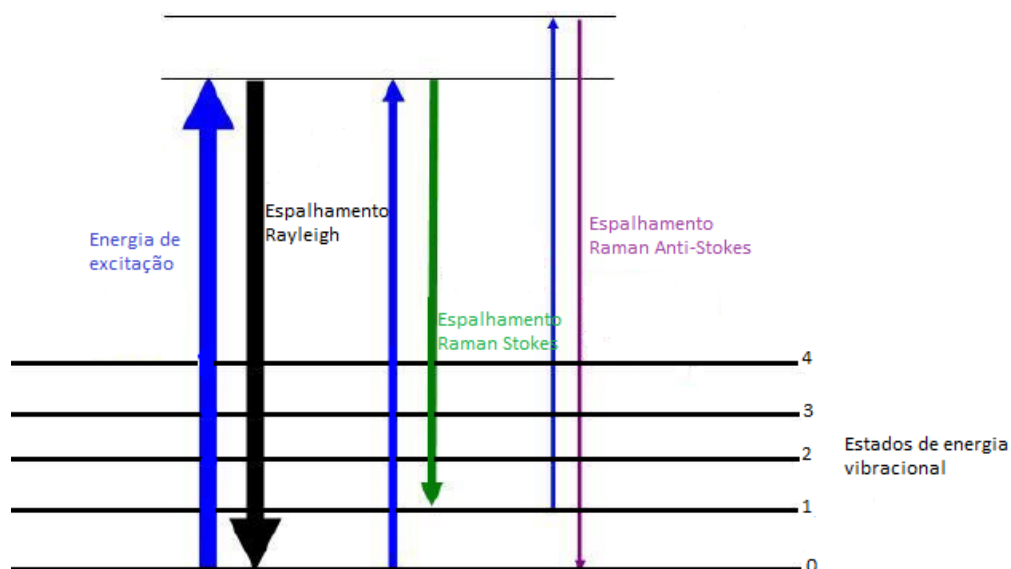


Figura 3.5: Processo de espalhamento Rayleigh (em preto), Raman Stokes (verde) e Anti-Stokes (roxo).

3.2.4 - Espectroscopia de absorção ótica no visível e UV próximo (UV-Vis)

As propriedades óticas dos materiais podem no fornecer informações sobre defeitos em sua estrutura tais como dopantes ou impurezas. Estes agentes podem modificar a estrutura eletrônica dos materiais introduzindo níveis dentro de seu *gap* ótico, refletindo em bandas de absorção diferenciadas. O fóton incidente possui energia dada pela equação 3.3:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Eq. 3.3}).$$

onde $h = 6,62606957 \times 10^{-34}$ J-s é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, ν é frequência e λ o comprimento de onda do fóton incidente. Desta forma podemos saber qual a energia correspondente ao pico de absorção máximo.

A absorção é medida quando há uma transição entre os níveis eletrônicos do material, causada pela transferência de energia eletromagnética da radiação incidente para o material iluminado. Em transições eletrônicas, as moléculas absorvem um quanta de energia provida pelos fótons, excitando elétrons em seu estado fundamental que saltam para um estado de maior energia.

Em um experimento padrão o espectrofotômetro recolhe informações sobre a absorção ótica de uma amostra. A luz de uma lâmpada incide em uma rede de difração e variando o ângulo da rede de difração o comprimento de onda é variado. O espectrofotômetro utilizado neste trabalho é da companhia Shimadzu modelo 3600 e permite varrer a faixa de comprimento de ondas desde o infravermelho (IF) até o ultravioleta (UV) usando duas lâmpadas de deutério e de tungstênio.

A luz é colimada por uma lente em um feixe e direcionada à amostra. O feixe atravessa a amostra e é capturado por um sistema de diodos detectores. As informações são então enviadas ao computador por um sistema eletrônico.

3.3 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Os defeitos intrínsecos e extrínsecos são responsáveis por muitas propriedades dos sólidos. Estes defeitos são em sua maioria defeitos pontuais de ordem zero como

vacâncias, impurezas substitucionais ou intersticiais. A técnica mais apropriada para o estudo destes defeitos é a Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), tendo em vista que a maior parte destes defeitos é de origem paramagnética. A ressonância paramagnética é uma técnica poderosa capaz de identificar concentrações muito baixas de espécies deste tipo ($10^{13} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Ela nos fornece informação sobre a estrutura do sólido, bem como a localização e simetria dos defeitos na rede e seu estado de valência. Uma das restrições é que os defeitos devem ser paramagnéticos, i.e., defeitos que possuem elétrons desemparelhados com spin eletrônico não nulo. Em um campo magnético externo os defeitos paramagnéticos adquirem momento magnético na direção do campo. Esse momento é em parte resultado da indução de dipolos, que surgem após a aplicação do campo magnético externo.

Cada sistema com spin eletrônico total diferente de zero, tais como átomos, moléculas, radicais livres e outros sistemas com elétrons desemparelhados produzirá um espectro característico com parâmetros do Hamiltoniano de spin bem definidos.

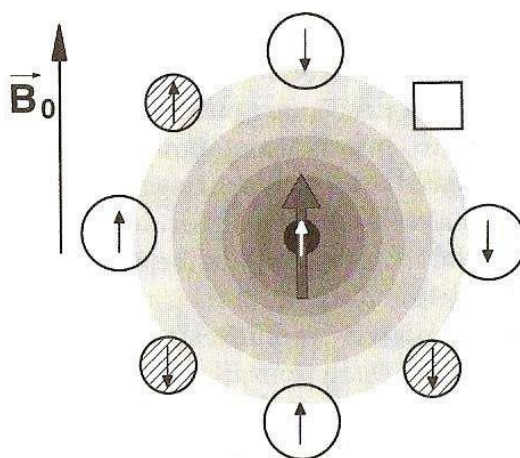


Figura 3.6: Representação esquemática de um defeito paramagnético em um sólido. Vemos o spin eletrônico, spin nuclear e a distribuição de sua nuvem eletrônica. As setas representam os momentos angulares de spin. Os círculos representam a rede cristalina formada por dois átomos diferentes. O quadrado representa uma vacância. Retirado da referência Spaeth et al., (1992).

Uma descrição dos fundamentos teóricos e práticos para o entendimento desta técnica dada a seguir, será baseada nas obras de Carrington e McLachlan (1969); Spaeth e Overhof (2003); Spaeth e coautores (1992); Jackson e Hargreaves (2009).

Os primeiros relatos do uso da ressonância paramagnética foram feitos por Zavoisky no ano de 1945 (ZAVOISKI, 1945) utilizando-se sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). A análise detalhada dos espectros aliada à simulação, permite uma descrição das interações entre os átomos em cada estrutura e dos parâmetros do Hamiltoniano de spin do sistema.

3.3.1 - Propriedades Magnéticas de Elétrons e Núcleos

Para um sistema contendo defeitos paramagnéticos, o momento angular total possui contribuições do momento angular orbital e de spin. Na ausência da aplicação de um campo magnético externo \mathbf{B} , o momento angular total dos defeitos está distribuído aleatoriamente, de forma a anular-se. Com a aplicação do campo magnético externo, há um acoplamento entre os dipolos magnéticos e \mathbf{B} , produzindo assim, uma magnetização. Descreveremos a seguir cada uma das entidades físicas envolvidas nesse processo.

Cada elétron descrevendo uma órbita em torno do núcleo possui um momento angular devido esse movimento. O momento de dipolo magnético (μ_L) associado a esse momento angular (L) é dado por:

$$\mu_L = -\beta L \quad (\text{Eq. 3.4}).$$

onde $\beta = e\hbar/2m_e = 9,274015 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ representa o magnéton de Bohr, $\hbar = 1,0546 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ é a constante reduzida de Planck, $e = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$ e $m_e = 9,1093 \times 10^{-31} \text{ sã}$ o respectivamente a carga e a massa do elétron. Os elétrons também possuem um momento de dipolo (μ_S) associado ao seu momento angular intrínseco, o spin eletrônico:

$$\mu_S = -g_e\beta S \quad (\text{Eq. 3.5}).$$

g_e corresponde ao fator g eletrônico com valor $g_e = 2,002319$ para o elétron livre, e S é momento angular de spin eletrônico. O sinal menos na equação 3.5 é devido à carga

do elétron e indica que o momento de dipolo magnético e momento angular são antiparalelos. O momento de dipolo resultante é:

$$\boldsymbol{\mu} = -\beta (g_e \mathbf{S} + \mathbf{L}) \quad (\text{Eq. 3.6}).$$

O fator g por si só, não nos fornece uma informação sobre a estrutura dos compostos. Entretanto, o elétron desemparelhado é muito sensível ao seu ambiente local. Em espécies que possuem momento angular nuclear ou spin nuclear I , há também a influência de um campo magnético local no elétron (figura 3.7), o que altera as condições de ressonância. A interação entre o momento de spin eletrônico e o nuclear é chamada de interação hiperfina e ela nos fornece informações sobre a espécie química e o número de átomos ou moléculas do complexo:

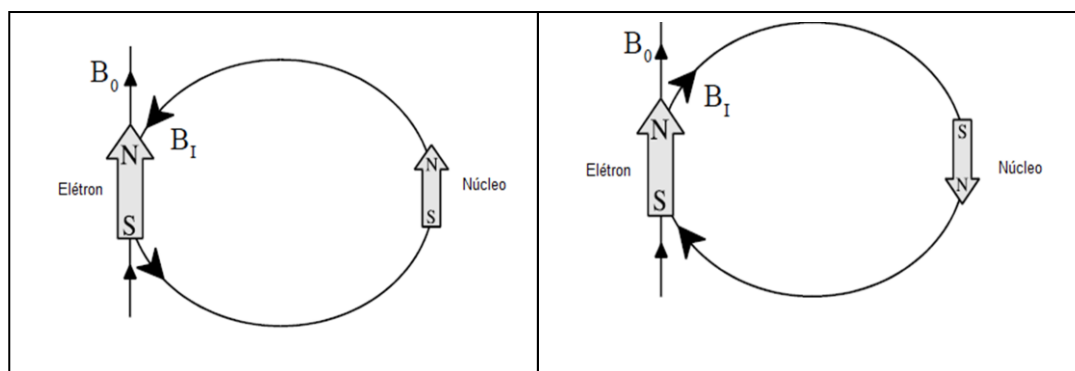


Figura 3.7: Representação do campo local \mathbf{B}_I sentido pelo elétron devido a um núcleo próximo.

O momento magnético associado à I é:

$$\boldsymbol{\mu}_I = g_n \beta_n \mathbf{I} \quad (\text{Eq. 3.7}).$$

Na equação 3.7 g_n é fator g nuclear (do próton), $\beta_n = e\hbar/2m_p$ é o magnéton nuclear. Sendo a massa do próton cerca de 1840 vezes maior que a do elétron, o magnéton nuclear é aproximadamente três ordens de grandeza menor que β . Para o átomo de ^1H , por exemplo, $g_n = 5,58569$. O momento magnético nuclear $\boldsymbol{\mu}_I$ produz um campo magnético \mathbf{B}_I , que irá se somar ou se opor ao campo magnético aplicado \mathbf{B} , dependendo do alinhamento do núcleo.

A energia de interação entre o momento de dipolo magnético de spin eletrônico e o campo magnético externo \mathbf{B} é dada pelo Hamiltoniano de spin:

$$H = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B} \quad (\text{Eq. 3.8}).$$

Com $\boldsymbol{\mu}_s$ dado pela equação 3.5 chegamos à:

$$H = g_e \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} \quad (\text{Eq. 3.9}).$$

Podemos designar então por \mathbf{J} , a soma entre os momentos angulares de spin \mathbf{S} e orbital \mathbf{L} , de forma que o momento angular total será $\mathbf{J} + \mathbf{I}$ e o momento de dipolo magnético total será $\boldsymbol{\mu}_T = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_B + \boldsymbol{\mu}_I$.

As grandezas \mathbf{S} , \mathbf{L} , \mathbf{I} e H são operadores na mecânica quântica e representam os observáveis físicos dos sistemas (momento angular e energia). Esses operadores atuam sobre a função de onda, que descreve o estado quântico do sistema. O momento angular é quantizado bem como o momento de dipolo magnético. Estes estados são caracterizados pelos números quânticos, principal (n) e orbitais (m_j e j). Os operadores atuam em uma função fornecendo uma autofunção associada a um autovalor. Escolhe-se geralmente a direção z para o campo magnético aplicado e esta será então a direção de quantização. Os operadores ao atuarem na função de onda irão fornecer seus autoestados e autovalores de acordo com as equações 3.10-3.12:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (\text{Eq. 3.10}).$$

$$J^2|\Psi\rangle = j(j+1)\hbar^2|\Psi\rangle \quad (\text{Eq. 3.11}).$$

$$J_z|\Psi\rangle = m_j\hbar|\Psi\rangle \quad (\text{Eq. 3.12}).$$

Na equação 3.10, E corresponde à energia de um dado estado, j pode assumir valores múltiplos de $\frac{1}{2}$ e m_j assume valores $-j, -j+1, \dots, j-1, j$. Quando escrevemos um operador, seja ele \mathbf{S} , \mathbf{I} , \mathbf{L} ou \mathbf{J} , na base de seus autoestados, os autovalores desse operador fornecerão os valores esperados do observável físico, com autovalores dados pelas equações 3.10 - 3.12.

No caso em que o momento de dipolo magnético $\boldsymbol{\mu}$ está sujeito a uma interação com um campo magnético e sendo essa interação quantizada, dada por $H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$, o momento de dipolo não poderá se orientar na direção do campo. O que ocorre é um movimento de precessão do momento de dipolo em torno do eixo associado ao campo magnético, onde o ângulo entre esses dois vetores e o módulo do vetor $\boldsymbol{\mu}$ são mantidos constantes. Esse movimento de precessão é consequência do fato que o torque que age sobre o dipolo é perpendicular ao seu momento angular, $\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$. A frequência angular de $\boldsymbol{\mu}_L$ em torno do eixo paralelo ao campo magnético é conhecida como frequência de Larmor ($\boldsymbol{\omega} = \beta \mathbf{B}$).

Dada a energia de interação entre o momento de dipolo de spin e o campo magnético definida na equação 3.9 denominada interação Zeeman, vemos que na ausência de um campo magnético aplicado, um elétron livre apresenta dois níveis de energia degenerados, com $S = m_s \hbar$ e m_s possuindo $2s + 1$ valores possíveis. A energia de cada nível (para um elétron livre) é dada por:

$$E = g_e \beta B_z m_s = \pm \frac{1}{2} g_e \beta B_z \quad (\text{Eq. 3.13}).$$

A aplicação de um campo magnético oscilante perpendicular a \mathbf{B} induz transições entre os níveis de energia, causadas pela absorção de energia das ondas eletromagnéticas (com frequência ν) pelos elétrons (figura 3.8). Os níveis de energia terão sua degenerescência quebrada quando a condição de ressonância dada pela equação 3.14 for alcançada. Nesse caso, a absorção de energia das ondas eletromagnéticas ocorrerá para um dado valor B_0 do campo magnético.

$$\Delta E = h \nu = g_e \beta B_0 \quad (\text{Eq. 3.14}).$$

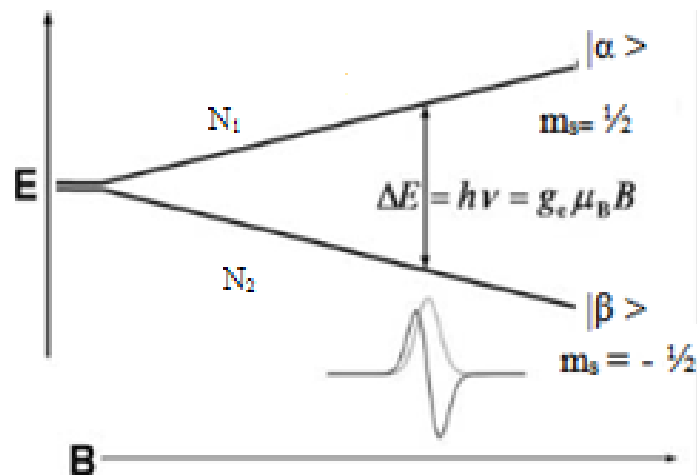


Figura 3.8: Separação entre os níveis de energia para uma partícula com $S = \frac{1}{2}$ em um campo magnético B . Retirado da referência Jackson e Hargreaves (2009).

Pela regra de Ouro de Fermi, transições permitidas em RPE podem ocorrer somente se as regras de seleção forem obedecidas. São elas: $\Delta m_s = \pm 1$ e $\Delta m_l = 0$.

Classicamente o fenômeno de ressonância paramagnética eletrônica ocorre quando o campo magnético externo provoca um torque no momento de dipolo eletrônico cuja frequência de oscilação (frequência de Larmor) é a mesma do campo magnético oscilante aplicado ($\omega = 2\pi\nu$).

O experimento de ressonância consiste em promover transições entre os níveis desdobrados por meio da aplicação de um campo magnético estático $\mathbf{B} \parallel \mathbf{z}$, aplicando-se um campo magnético oscilante \mathbf{B}' com frequência fixa. No caso de experimentos RPE esta frequência está na faixa de micro-ondas (9-10 GHz) cujo comprimento de onda é $\sim 3,4$ cm, enquanto que para experimentos de ressonância magnética nuclear estas frequências são da ordem de MHz. O campo elétrico oscilante \mathbf{B}' é aplicado de forma que ele seja perpendicular à $\mathbf{B} = B_0\mathbf{z}$.

Vemos na figura 3.9 as componentes do campo magnético estático e oscilante. Sendo $\mathbf{B}' \perp \mathbf{B}$ campo magnético total terá componentes nas direções x e z. Portanto o Hamiltoniano de spin será dado por:

$$H(t) = g\beta [S_z B_z + S_x B'_x \cos \omega t] \quad (\text{Eq. 3.18}).$$

Pode haver um desvio de g em relação ao fator g eletrônico (g_e) se houver anisotropia local.

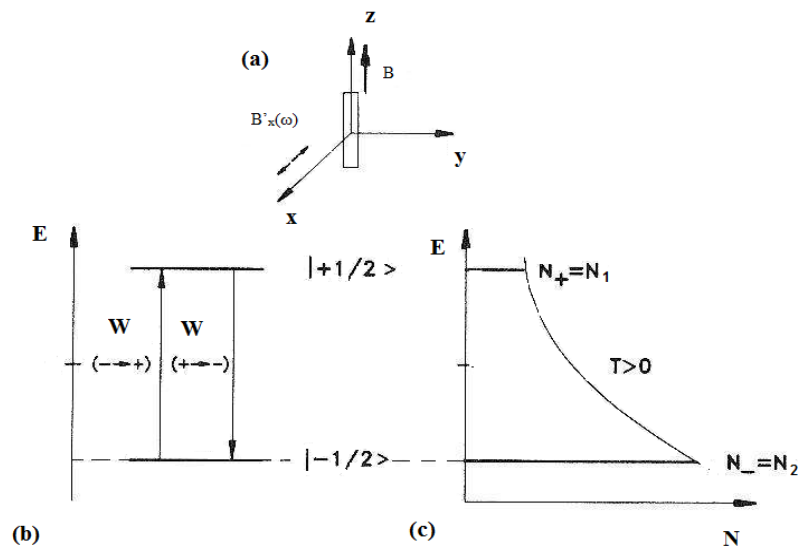


Figura 3.9: (a) Representação do campo magnético estático e oscilante penetrantes na amostra. (b) Níveis de energia Zeeman para uma amostra paramagnética na presença de um campo estático e as transições induzidas por micro-ondas. (c) Ocupação dos níveis de energia Zeeman no equilíbrio térmico para $T > 0$ dada uma distribuição de Boltzmann. Retirado da referência Spaeth et al., (1992).

No equilíbrio térmico e sob influência do campo magnético externo, a população de spins é desdobrada entre os dois níveis Zeeman. A absorção ressonante pode ser detectada apenas se houver uma diferença na população entre os dois níveis de energia. Considerando um sistema com N spins totais, $N = N_1 + N_2$, onde N_1 é o número de spins no nível mais alto e N_2 é o número de spins no estado menos energético. A taxa de ocupação é dada pela distribuição de Boltzmann:

$$N_i = e^{-E/k_B T} \quad (\text{Eq. 3.15}).$$

A diferença na população dos níveis será dada por:

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\Delta E/k_B T} \quad (\text{Eq. 3.16}).$$

onde ΔE é a diferença de energia entre os dois níveis e obedece à condição de ressonância dada pela equação 3.14. T é a temperatura absoluta e k_B é constante de Boltzmann. N_1 e N_2 são as populações dos níveis caracterizados por $m_s = \frac{1}{2}$ e $m_s = -\frac{1}{2}$. À temperatura ambiente e em um campo de 300 mT, $g_e \beta B \ll k_B T$, logo a distribuição se torna:

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\Delta E/k_B T} = e^{-g_e \beta B/k_B T} = 0,9986 \quad (\text{Eq. 3.17}).$$

Portanto, as populações dos níveis são quase iguais, mas o pequeno excesso no nível menos energético dá origem a uma absorção pouco intensa. Este processo é cessado quando os níveis estiverem igualmente populados, atingindo assim a condição chamada saturação. A condição de saturação depende de alguns parâmetros como a temperatura do sistema, a potência da micro-onda, considerando-se que as probabilidades de transição são proporcionais à amplitude das ondas eletromagnéticas, e de processos de dissipação da energia do sistema, chamados de processo de relaxação.

Se os elétrons são continuamente levantados do nível menos energético para o mais energético, as populações destes níveis se igualarão, e não haverá, portanto, mais absorção. Para que se mantenha o excesso de elétrons no nível mais baixo, os elétrons do nível mais alto liberam um quantum de energia $h\nu$ para retornar ao estado fundamental. Essa liberação ocorre via processos de relaxação de spin, podendo ser de dois tipos: relaxação spin-rede e relaxação spin-spin.

No primeiro caso, essa energia é dissipada dentro da rede por meio de fônons, ou seja, energia vibracional (translacional e rotacional). O processo de relaxação spin-rede é caracterizado por um decaimento exponencial da energia em função do tempo.

Vamos analisar o processo de relaxação spin-rede. Seja P_{ab} a probabilidade de transição entre dois níveis a e b , causada por uma perturbação dependente do tempo $V(t)$ aplicada ao sistema. P_{ab} é dada por:

$$P_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b|V|a\rangle|^2 \delta(E_b - E_a - h\nu) \quad (\text{Eq. 3.18})$$

Na equação 3.18 o elemento da matriz $\langle b|V|a\rangle$ exige que V se acople a todos os estados b e a . A função Delta de Dirac impõe a condição de que P_{ab} seja nula a menos que a diferença de energia $E_b - E_a$ seja igual a $h\nu$. A perturbação $V(t)$ está associada ao campo magnético oscilante no caso de RPE. As transições causadas pelo campo magnético oscilante são chamadas de *transições estimuladas*. A taxa de variação na população do estado $|\beta\rangle$ é (figura 3.8):

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2P_{\beta\alpha} + N_1P_{\alpha\beta} - P(N_1 - N_2) \quad (\text{Eq. 3.19}).$$

Para solucionar a equação 3.19, vamos introduzir uma nova variável $n = N_2 - N_1$ e expressar N_1 e N_2 como:

$$N_1 = \frac{1}{2}(N - n) \quad N_2 = \frac{1}{2}(N + n) \quad (\text{Eq. 3.20}).$$

Usando as equações 3.20 em 3.19 teremos:

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{d}{dt} \left\{ P \left[\frac{1}{2}(N - n) - \frac{1}{2}(N + n) \right] \right\} = -Pn \quad (\text{Eq. 3.21}).$$

Desta forma, podemos escrever:

$$\frac{dn}{dt} = -2Pn \quad (\text{Eq.3.22}).$$

A solução para a equação 3.19 pode ser dada agora resolvendo 3.22, cuja solução é:

$$n = n(0)e^{-2Pt} \quad (\text{Eq. 3.23}).$$

$n(0)$ é a diferença entre níveis quando $t=0$. Já a taxa de absorção da energia do campo, $\frac{dE}{dt}$, é dada por:

$$\frac{dE}{dt} = N_2 P_{\beta\alpha} (E_1 - E_2) + N_1 P_{\alpha\beta} (E_2 - E_1) = nP \Delta E \quad (\text{Eq. 3.24}).$$

As equações 3.23 e 3.24 estabelecem que a aplicação do campo ressonante resulta num decaimento exponencial na população dos níveis e estes níveis estarão, eventualmente, com populações iguais (saturação). A constante de tempo exponencial é chamada de T_1 . T_1 fornece a medida de tempo que a energia leva para ser transferida para outros graus de liberdade da rede. Valores altos para T_1 indicam processos de relaxação lentos.

No segundo caso de relaxação, o equilíbrio inicial é alcançado sem que haja transferência de energia para a rede. Esse processo é conhecido como relaxação spin-spin, caracterizado pelo tempo de relaxação spin-spin, T_2 .

Os dois processos de relaxação contribuem para a largura da linha de ressonância (ΔB):

$$\Delta B = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \quad (\text{Eq. 3.25}).$$

Em geral, $T_1 > T_2$ e, a largura da linha dependerá, sobretudo, do valor de T_2 . T_2 está relacionado à distância spin-spin do sistema. Porém quando T_1 se torna muito pequeno, a linha pode sofrer um alargamento além do detectável. Em muitos casos, o resfriamento da amostra leva a um aumento de T_1 , de forma a tornar o sinal detectável. Porém se T_1 é muito longo, os spins não tem tempo suficiente para voltar ao seu estado fundamental, ocorrendo então, a saturação do sistema. Nesse caso, a saturação pode ser evitada diminuindo-se a potência da micro-onda.

3.3.2 - Hamiltoniano de Spin

Para uma matriz cristalina contendo impurezas e defeitos intrínsecos, a solução da equação de Schrödinger torna-se uma tarefa difícil ao levar em conta todas as interações. Para simplificar esse processo, usamos os conceitos de Hamiltoniano de spin e spin efetivo.

A indução de dipolos magnéticos é possível com energias da ordem de meV. Já a diferença de energia entre o estado fundamental do defeito e seus estados excitados é da ordem de eV, excedendo a energia térmica ($\sim k_B T$). Desta forma, podemos dizer que em RPE lidamos apenas com o estado fundamental do defeito.

Considerando-se que para um elétron o estado fundamental é duplamente degenerado, este estado fundamental terá seus níveis degenerados levantados pelo campo magnético. Desta forma, o estado fundamental terá uma multiplicidade e este estado fundamental múltiplo terá um spin efetivo, S^* , relacionado ao grau de liberdade do estado fundamental. O estado fundamental múltiplo terá uma degenerescência $(2S^*+1)$. O spin efetivo é descrito quanticamente de forma semelhante à S . O spin real e o spin efetivo são na maioria dos casos iguais, exceto para aqueles sistemas onde a interação spin-órbita é significativa.

O Hamiltoniano de spin deve conter a informação sobre todas as interações do sistema. Os termos deste Hamiltoniano são:

$$H = H_0 + H_{LS} + H_{ZE} + H_{HF} + H_{FS} + H_{SHF} + H_{ZN} + H_Q \quad (\text{Eq. 3.26}).$$

H_0 corresponde à interação Coulombiana; H_{LS} é a interação spin-órbita que mostra a interação entre o momento angular orbital e o spin eletrônico do defeito; H_{ZE} e H_{ZN} são termos da interação Zeeman eletrônica e nuclear respectivamente, causadas pela interação entre campo magnético externo os e spins eletrônico e nuclear do defeito; H_{HF} é o termo da interação hiperfina, que descreve o acoplamento de \mathbf{L} e \mathbf{S} com o spin nuclear \mathbf{I} do defeito; H_{FS} está relacionado à estrutura fina (que mostra a interação entre os spins eletrônicos do defeito para sistemas com $S > 1/2$) e H_{SHF} corresponde à estrutura super hiperfina responsável pelo acoplamento de \mathbf{L} e \mathbf{S} do defeito com o spin nuclear, agora dos átomos da vizinhança. H_Q é o termo quadrupolar que descreve a interação entre os spin nucleares do próprio defeito.

O termo mais energético na equação 3.26 é H_0 , com energia de ~ 1 eV. As demais interações possuem energias entre 0,1 eV (para o termo Zeeman eletrônico) e 0,1 μ eV (para o termo Zeeman nuclear).

Podemos então, calcular as energias dos níveis eletrônicos do defeito por meio de teoria perturbativa. Vamos considerar $H_{ZE} = H_0$ o termo não perturbado, por possuir a contribuição mais significativa para o Hamiltoniano. Desta forma, consideramos como perturbação H' os demais termos:

$$H = H' + H_0 \quad (\text{Eq. 3.27}).$$

A função de onda de spin poderá então ser expressa em termos dos autoestados $|\varphi_n\rangle$ de H_0 com autovalores ε_n . A perturbação H' provoca mudanças em $|\varphi_n\rangle$ e ε_n , gerando novas funções de onda $|\psi_n\rangle$ com energias E_n corrigidas por:

$$|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \varphi_m | H' | \varphi_n \rangle \langle \varphi_m |}{\varepsilon_m - \varepsilon_n} \quad (\text{Eq. 3.28}).$$

$$|E_n\rangle = |\varepsilon_n\rangle + \langle \varphi_m | H' | \varphi_n \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \varphi_m | H' | \varphi_n \rangle|^2}{\varepsilon_m - \varepsilon_n} \quad (\text{Eq. 3.29}).$$

3.3.2 - Interação Zeeman eletrônica, Tensor g e anisotropia.

A interação Zeeman eletrônica (eq. 3.9) nos fornece um importante parâmetro em ressonância paramagnética eletrônica: o tensor g . A análise dos espectros numa matriz cristalina pode ser um trabalho complexo, pois devemos considerar as demais interações (como a interação spin-órbita) nesta análise. Esta interação modifica o momento angular total do defeito de forma a se somar a ele. Assim, o termo Zeeman pode ser escrito como:

$$H_{ZE} = \beta \mathbf{J} \hat{g} \mathbf{B} \quad (\text{Eq. 3.30}).$$

Considerando-se pequena a influência do campo cristalino em relação à interação spin-órbita, esta última terá efeito sobre o fator g , que será dado neste caso, pelo fator g de Landé, g_L :

$$g_L = 1 + \frac{[J(J+1)+s(s+1)-L(L+1)]}{2J(J+1)} \quad (\text{Eq. 3.31}).$$

Os desvios em g_e surgem da mistura dos momento angulares orbitais com os estados fundamentais via acoplamento spin-órbita. A interação spin-órbita é descrita pelo termo:

$$H = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (\text{Eq. 3.32}).$$

A extensão desta mistura irá depender de qual orbital (s, p ou d) contribui para o estado fundamental. A correção no tensor g será feita considerando-se a equação 3.32 como perturbação. Aplicando as equações 3.28 e 3.29, o tensor g terá componentes:

$$g_{ij} = g_e \delta_{ij} + 2\lambda \sum_{m \neq 0} \frac{\langle m | L_i | n \rangle \langle n | L_j | m \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \quad (\text{Eq. 3.33}).$$

onde o índice ij representa os eixos cristalinos da molécula, λ é a constante de acoplamento spin-órbita, ε_n é a energia do orbital molecular ocupado por apenas um elétron, m denota os orbitais preenchidos e vazios com energia ε_m , L_i é a componente do operador momento angular orbital. As integrais em 3.33 são calculadas para um elétron desemparelhado quando os orbitais moleculares são escritos como uma combinação linear dos orbitais p ou d.

É importante notar como o acoplamento spin-órbita influencia o espectro RPE. Para orbitais moleculares vazios, este acoplamento produz uma contribuição negativa em g_{ij} , enquanto que o acoplamento de orbitais moleculares cheios irá contribuir positivamente para g_{ij} . Por exemplo, para íons metais de transição com configuração d^1 , ($g < g_e$) se comparados a íons com configuração d^9 (desvio positivo para g).

O tensor g reflete também a simetria do sistema paramagnético, sendo isotrópico para um sistema com simetria cúbica e anisotrópico para sistemas com simetria axial. No último caso, o tensor g terá duas componentes: uma perpendicular

$g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$ e outra paralela $g_{zz} = g_{\parallel}$. Desta maneira, o Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$H = \beta(g_{xx}S_xB_x + g_{yy}S_yB_y + g_{zz}S_zB_z) \quad (\text{Eq. 3.34}).$$

3.3.3 - Interação Hiperfina.

Para um sistema com $S = \frac{1}{2}$ e $I \neq 0$ teremos o termo relacionado à interação hiperfina (eq. 3.35) no Hamiltoniano.

$$H = \mathbf{I} \cdot \hat{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{S} \quad (\text{Eq. 3.35}).$$

$\hat{\mathbf{A}}$ é um tensor de segunda ordem do acoplamento hiperfino. Em sistemas isotrópicos o tensor passa a ser representado pela constante a .

Na figura 3.10 vemos os desdobramentos nos níveis de energia causados pelas interações Zeeman eletrônica, Zeeman nuclear e hiperfina.

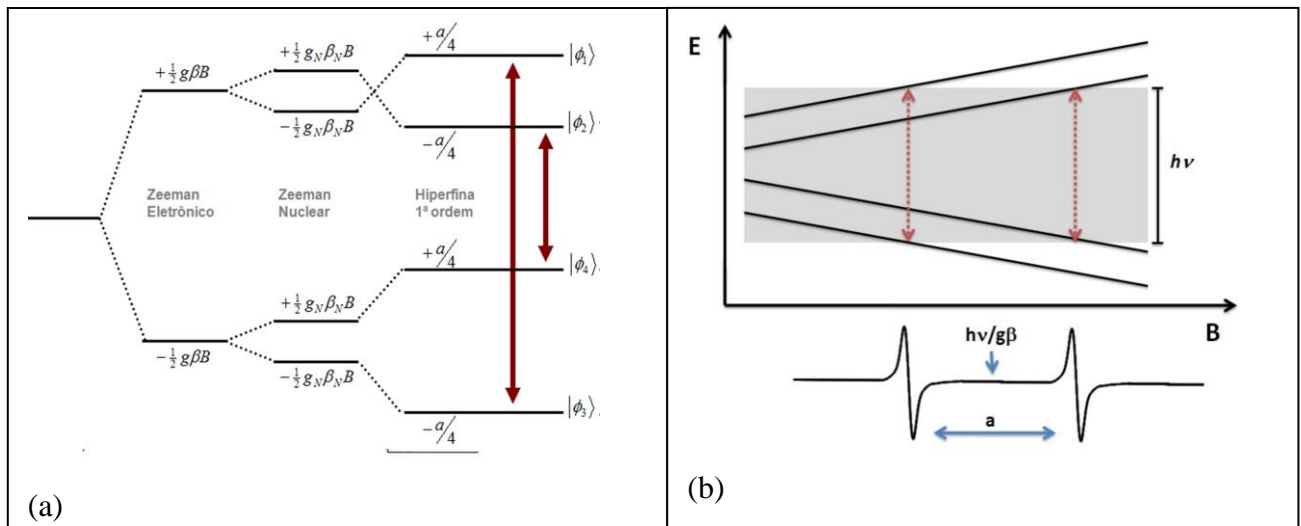


Figura 3.10: (a) Representação do desdobramento dos níveis causados pelo efeito Zeeman eletrônico, nuclear e acoplamento hiperfino. (b) Níveis de energia Zeeman para o átomo de hidrogênio com a variação do campo magnético.

Assumindo um sistema isotrópico com $S = \frac{1}{2}$ e $I = \frac{1}{2}$ (átomo de hidrogênio, por exemplo), esta interação será responsável pelo desdobramento das linhas do espectro,

tendo agora quatro níveis possíveis de energia. A interação do elétron desemparelhado com n núcleos equivalentes de spin I , produzirá $(2n+1)$ linhas espaçadas no espectro. A intensidade relativa das linhas é dada por uma distribuição binomial $(1+x)^n$. O Hamiltoniano para este sistema pode ser escrito como:

$$H = g_e \beta B S - g_n \beta_n B I + a \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad (\text{Eq. 3.36}).$$

3.3.3 - Tensor D e estrutura fina

O Hamiltoniano descrito por 3.35 descreve os casos em que apenas um elétron ($S=1/2$) desemparelhado interage com o campo magnético aplicado e o núcleo. Se $S > 1/2$, devemos adicionar um novo termo ao Hamiltoniano de spin para levar em conta a interação entre os dipolos magnéticos dos elétrons desemparelhados. No caso mais simples, um sistema com dois elétrons desemparelhados, pode resultar num singleto ($S=0$, spins antiparalelos) ou tripleto ($S=1$, spins paralelos).

A interação elétron-elétron é descrita por:

$$H = \mathbf{S} \cdot \hat{D} \cdot \mathbf{S} \quad (\text{Eq. 3.37}).$$

\hat{D} é um tensor de segunda ordem, cujo traço é nulo.

O termo da estrutura fina é também responsável pela quebra da degenerescência dos níveis eletrônicos na ausência do campo aplicado. Esse fenômeno é conhecido como “*zero-field splitting*” (figura 3.11).

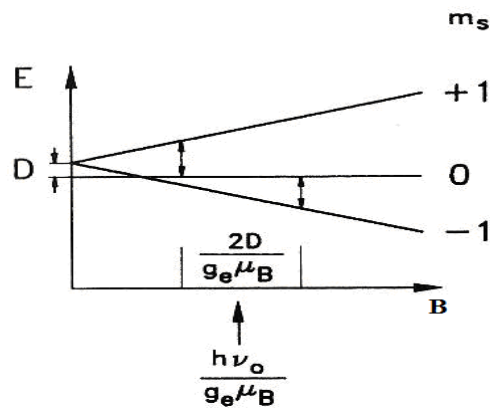


Figura 3.11: Dependência com o campo magnético dos níveis de energia para um centro com $S = 1$, com desdobramento devido à estrutura fina. Retirado da referência Spaeth et al., (1992).

Para um sistema com simetria isotrópica, o termo da estrutura fina é escrito:

$$H_{FS} = D_{xx}S_x^2 + D_{yy}S_y^2 + D_{zz}S_z^2 \quad (\text{Eq. 3.38}).$$

A simetria dos sistemas também pode ser avaliada pela análise da estrutura fina e o tensor \hat{D} será representado por dois parâmetros: D e E . A matriz \hat{D} é dada por:

$$\hat{D} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{3}D + E & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}D - E & 0 \\ 0 & 0 & +\frac{2}{3}D \end{bmatrix} \quad (\text{Eq. 3.39}).$$

D é o termo relacionado à simetria axial e E é o termo assimétrico. O Hamiltoniano será:

$$H_{FS} = D \left(S_z^2 - \frac{S^2}{3} \right) + E(S_x^2 + S_y^2) \quad (\text{Eq. 3.40}).$$

3.3.3 - Espectro RPE para amostras em pó

Os catalisadores policristalinos são constituídos por inúmeros microcristais distribuídos de forma aleatória no espaço. O espectro é dominado pela anisotropia do tensor g e será resultado da contribuição de todas as partículas constituintes do pó.

Para monocristais o tensor g é descrito em termos dos três eixos cristalinos principais do monocristal enquanto que no espectro de pó apenas os valores principais de g podem ser extraídos (g_1 , g_2 e g_3). O caso mais simples, um tensor g isotrópico, terá componentes $g_1 = g_2 = g_3$. Na ausência de interação hiperfina apenas uma linha será observada no espectro.

Em sistemas com simetria axial teremos $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp} \neq g_{zz} = g_{\parallel}$, assim como $A_{xx} = A_{yy} \neq A_{zz}$. Se a simetria é rômica é válido que $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ e $A_{xx} \neq A_{yy} \neq A_{zz}$.

3.3.4 - Espectrômetro de RPE

O espectro de RPE é um diagrama em que a derivada primeira da absorção da radiação de micro-ondas em relação ao campo magnético é plotada em função da intensidade do campo magnético.

Num experimento de RPE por questões de praticidade, a medida é realizada variando-se o campo magnético estático e mantendo-se fixa a frequência da micro-onda. A micro-onda é levada por meio de guias de onda retangulares até a cavidade ressonante na qual a amostra é posicionada no centro. As micro-ondas são produzidas por uma fonte de micro-ondas, denominada *Klystron* (VARIAN), com potência de 500 mW e frequência na faixa de 9,4 GHz (banda X). A micro-onda (com frequência ν) incide na cavidade de modo que o campo magnético das ondas eletromagnéticas geradas ($B_x(\nu)$) seja perpendicular ao campo magnético estático \mathbf{B} , paralelo ao eixo z por convenção aqui (figura 3.9).

A cavidade ressonante é uma caixa metálica oca retangular ou cilíndrica cujas dimensões são comparáveis ao comprimento de onda da micro-onda. A cavidade é construída de modo que ondas estacionárias se formem em seu interior, assim ela armazena a energia da micro-onda e, portanto, na frequência de ressonância da cavidade não há reflexão das micro-ondas para o exterior. O campo magnético oscilante das micro-ondas (\mathbf{B}_1) é perpendicular ao campo estático \mathbf{B} gerado por um eletroímã e tem seu valor máximo no centro da cavidade (figura 3.12), onde posicionamos as amostras. Este eletroímã por sua vez é alimentado por uma fonte de corrente (HEINZINGER) capaz de produzir campos magnéticos de 0 - 800 mT.

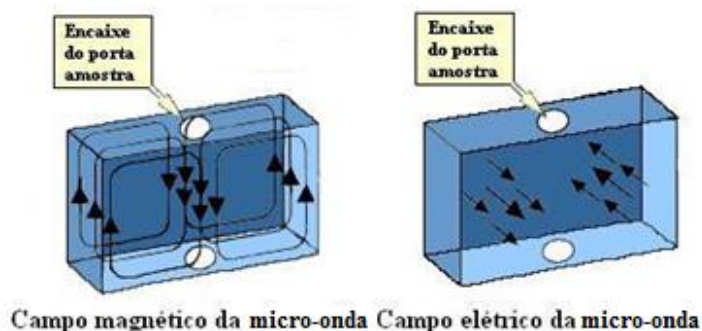


Figura 3.12: Representação dos modos ressonantes dos campos magnético e elétrico numa cavidade retangular.

A temperatura das amostras pode ser controlada por meio de um controlador automático de temperatura (Oxford), sendo resfriada por um fluxo de Hélio líquido num criostato de fluxo abaixo da cavidade. Podemos variar a temperatura da amostra entre 4 K e 300 K.

Na figura 3.13 vemos os componentes do espectrômetro de ressonância localizado no laboratório do Departamento de Física da UFMG. Podemos resumir os principais componentes: fonte de micro-ondas, cavidade, circulator e detector (figura 3.14).

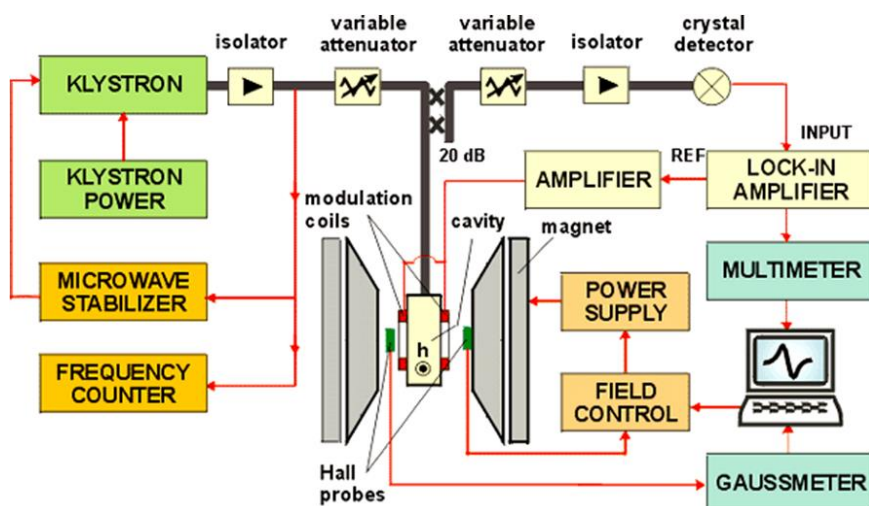


Figura 3.13: Componentes de um espectrômetro de RPE.

A fonte de micro-ondas (A) gera o campo magnético oscilante conduzido até a cavidade (D) por meio de guias de onda. A potência das micro-ondas pode ser variada usando-se um atenuador (B), cuja função é bloquear o fluxo da radiação incidente na cavidade. O atenuador é responsável por controlar a potência de micro-onda que

chega a cavidade. O circulator (C) é o elemento que permite o direcionamento do fluxo das micro-ondas. As ondas que vem da porta 1 do circulator podem seguir apenas para a cavidade pela porta 2. As micro-ondas refletidas não voltam para a fonte, elas são direcionadas para o diodo detector (E) pela porta 3. O diodo detector converte a potência da micro-onda em corrente elétrica.

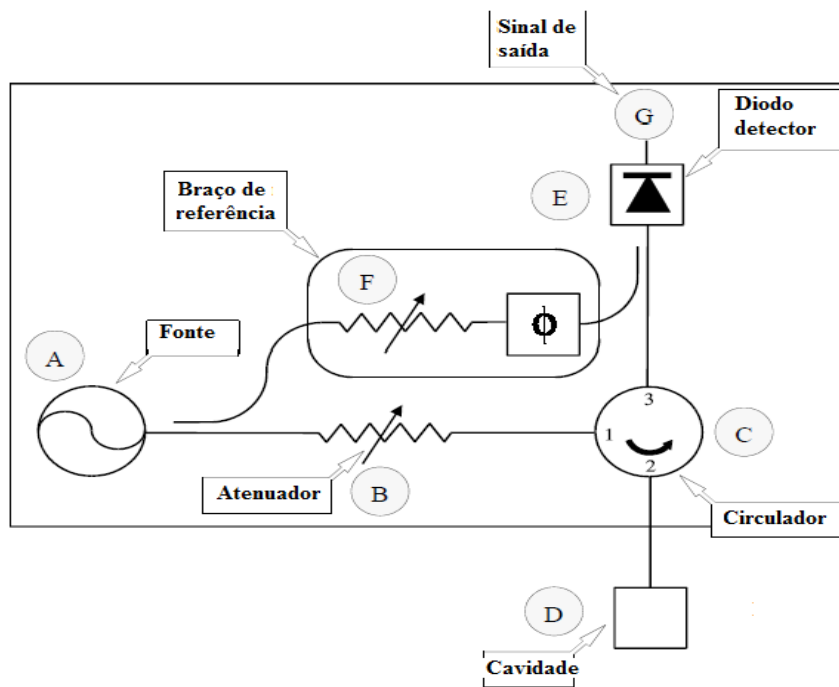


Figura 3.14: Principais componentes de um espectrômetro de RPE.

Para manter acopladas a frequência das micro-ondas e a frequência de ressonância da cavidade usa-se um controle automático de frequência (CAF). O CAF mantém estas frequências iguais modulando a micro-onda com um sinal de 8 kHz, cuja fase será comparada por um amplificador *lock-in* com a fase do sinal refletido. Se os sinais estiverem fora de fase, o sistema irá gerar uma voltagem proporcional à diferença de fase, corrigindo a frequência da micro-onda produzida pelo *Klystron*. Esse procedimento é realizado sempre que se introduz uma nova amostra na cavidade, pois esse processo altera o acoplamento e a fase das ondas refletidas.

A qualidade do sinal detectável pode ser melhorada utilizando-se uma modulação de 100 kHz para o campo estático **B**. Esse sinal é detectado por um amplificador *lock-in* que compara o sinal da onda refletida em fase com o sinal de referência, amplificado e modulado. Quando o sistema atinge a condição de

ressonância, isto é, quando o valor do campo **B** equivale à diferença de energia $h\nu$ entre dois níveis, a amostra absorve radiação e o acoplamento é destruído, refletindo num aumento no sinal refletido. Essa mudança é detectada pelo diodo e pelo amplificador *lock-in* que gera uma tensão proporcional a essa variação, enviando-a ao computador onde a medida é salva. O sinal, devido à absorção, detectado possui geralmente a forma de uma função Gaussiana ou Lorentziana, mas devido à modulação de 100 kHz do campo, o que é visualizado é a derivada primeira da absorção, como vemos na figura 3.15.

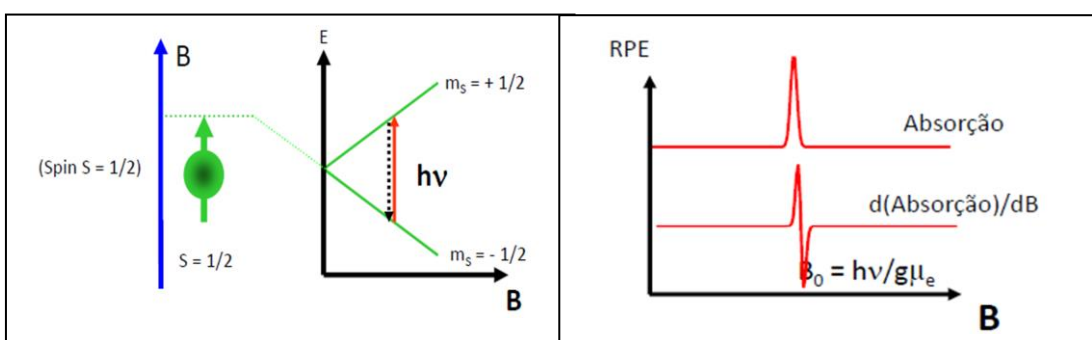


Figura 3.15: Desdobramento Zeeman entre os níveis $m_s = 1/2$ e $m_s = -1/2$ para uma partícula com spin $S = 1/2$. Sinal de absorção em RPE e sua derivada primeira.

A intensidade do sinal de RPE é proporcional ao número de transições entre os estado fundamental do defeito e um nível mais energético. A diferença na população desses níveis pode ser controlada por dois fatores: a temperatura de medida e a potência de micro-onda que incide na amostra. A variação destes dois fatores favorece que a condição de saturação seja evitada.

3.4 - Testes catalíticos

A atividade catalítica dos materiais sintetizados foi testada por meio de dois processos: oxidação de fuligem (Carbon Black - PRINTEX U - Degussa) e degradação do corante rodamina 6G (R6G). A rodamina 6G ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$) é um corante catiônico, cuja estrutura é mostrada na figura 3.16, usado para tingimento de tecidos variados em indústrias têxteis. Também é utilizado como corante em lasers. O corante R6G apresenta um pico de absorção por volta de 526 nm e foi utilizado na concentração de

10 mg L⁻¹.

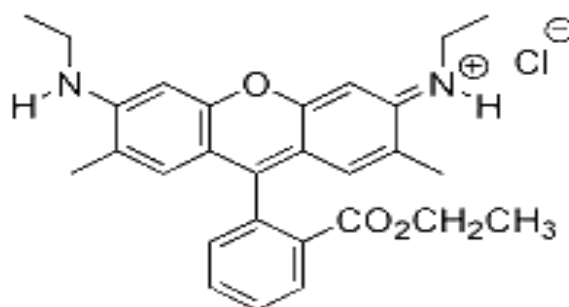


Figura 3.16: Molécula do corante R6G. Peso molecular: 479,02 g/mol¹.

Para a degradação de R6G, a concentração usada do corante foi 10 mgL⁻¹. Os testes de decomposição deste corante foram realizados com mediação de H₂O₂. Num experimento típico de degradação usamos 50 ml de solução R6G e cerca de 25 mg do catalisador. Esta solução é posta em agitação sem presença de luz, por 2h para promover-se a adsorção do corante sobre a superfície do catalisador. Em seguida adicionamos 0,5 mL de H₂O₂ (10M) à solução dando início ao processo de degradação. Alíquotas de aproximadamente 2 mL da solução foram retiradas a cada medida. Todo o processo de degradação durou cerca de 5h, onde 2h foram destinadas a adsorção do corante e 3h à degradação efetiva do mesmo, sendo realizadas medidas em 10, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. Esse processo realizou-se sem presença de luz.

Para avaliar a oxidação da fuligem foram preparadas amostras em “*tight contact*” nas razões em massa para fuligem/catalisador de 5% / 95% e 10% / 90% para as amostras CeO₂: N e na proporção em massa 10% / 90% para as amostras do óxido de cério dopado com Fe, Cu. As amostras foram analisadas por meio de análise termogravimétrica (TGA), técnica destrutiva que monitora a perda de massa de uma amostra em função da temperatura ou da atmosfera a que a amostra foi submetida durante a queima. Nesse processo espera-se que a perda de massa esteja associada apenas à fuligem. Estes experimentos foram realizados em equipamento da Shimadzu

¹ Fonte: <http://omlc.ogi.edu/spectra/PhotochemCAD/html/083.html>

modelo DTG-60H, sob fluxo de ar de 100 mL/min, entre a temperatura ambiente e 700°C com taxa de aquecimento de 10°C/min.

4 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 - Difratogramas de Raios X e Área Superficial (BET)

A figura 4.1 mostra o difratograma de raios X do óxido de cério comercial da Sigma-Aldrich em comparação com o banco de dados (ICSD156250) juntamente com a indexação dos planos da fase cúbica de tipo fluorita Fm-3m. Esta amostra comercial da Sigma-Aldrich sempre foi usada como amostra de referência.

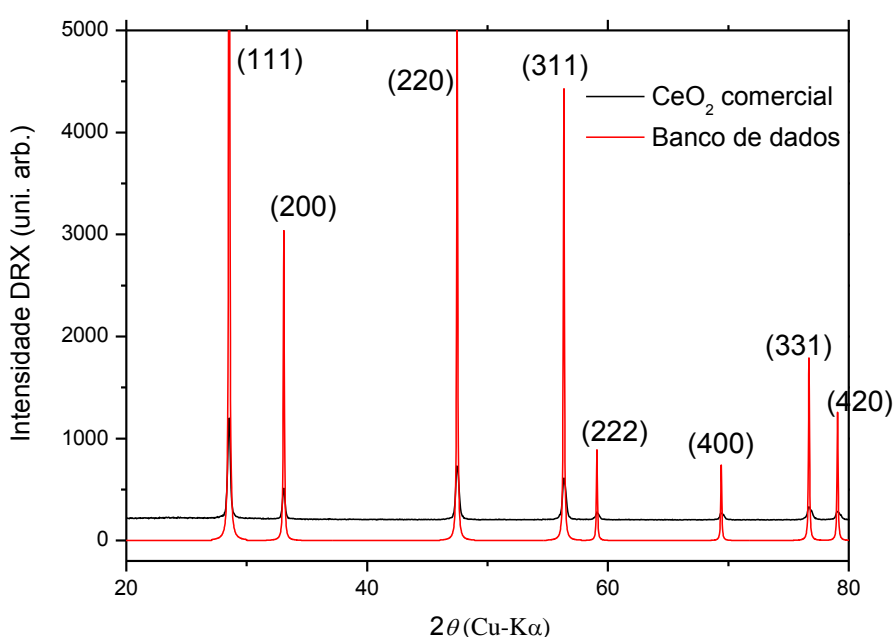


Figura 4.1: Difratograma de raios X para a amostra comercial (Sigma-Aldrich) com indexação dos planos da fase cúbica do tipo fluorita em comparação com espectro de banco de dados (ICSD156250).

Constatamos que o CeO_2 comercial (Sigma-Aldrich) possui alta cristalinidade pois o espectro de raios X apresenta picos bem estreitos. Para o cálculo do tamanho do cristalito usamos a equação de Debye-Scherrer (equação 3.2) aplicado ao pico mais intenso (111), com ajuste do pico usando uma função Lorentziana. Para os difratogramas onde havia outro pico sobreposto ao pico (111) o segundo pico mais intenso (220) foi usado para os cálculos.

Na figura 4.2 são mostrados os difratogramas das amostras sintetizadas por nós na tentativa de se introduzir nitrogênio na estrutura do óxido. Por conveniência

chamaremos estas amostras de $\text{CeO}_2\text{:N}$. Após a lavagem e centrifugação o material sintetizado permaneceu 12 h em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ para secagem. As amostras não tratadas foram então calcinadas em atmosfera oxidante, a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h e $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h e 4 h. A tabela 1 fornece os resultados estimados para o tamanho dos cristalitos obtidos por meio da equação de Debye-Scherrer (eq. 3.2). O erro estimado é 10 % para todas as medidas.

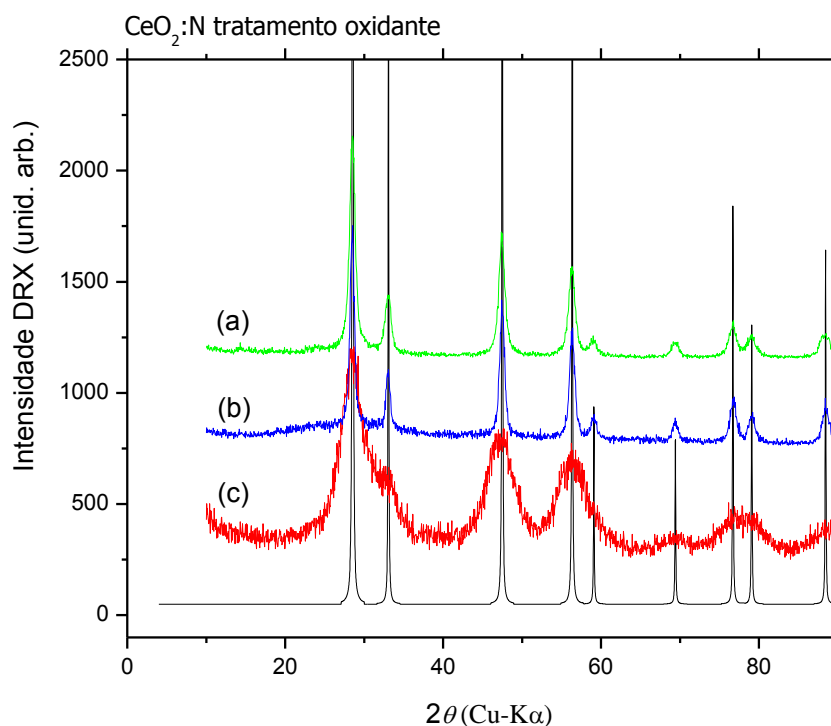


Figura 4.2: Difratomogramas de raios X das amostras de CeO_2 dopadas com N sem tratamento térmico em (c - vermelho), calcinada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h (b - azul) e por 4h em (a - verde) em atmosfera oxidante. O espectro em preto se refere ao banco de dados (ICSD156250).

Tabela 1: Tamanho do cristalito para as amostras de CeO_2 dopadas com N para diferentes tempos e temperaturas de calcinação calculados a partir da equação de Debye-Scherrer.

Amostra	Tamanho médio do cristalito (nm)
$\text{CeO}_2\text{:N } 60^\circ\text{C}$	$2,4 \pm 0,2$
$\text{CeO}_2\text{:N oxi. } 200^\circ\text{C}$	$2,7 \pm 0,3$
$\text{CeO}_2\text{:N oxi. } 600^\circ\text{C}/4\text{h}$	$9,0 \pm 0,9$
CeO_2 comercial	$27,0 \pm 2,7$

Todas as amostras $\text{CeO}_2\text{:N}$ apresentam a fase cúbica da fluorita. O que percebemos é um aumento na cristalinidade da amostra em função da temperatura e do tempo de calcinação, pois os picos ficam mais estreitos.

Na figura 4.3 podemos observar os difratogramas de raios X das amostras de CeO_2 dopadas com 10 % de cobre e 1% de Fe. Em comparação das amostras dopadas com nitrogênio as amostras dopadas com cobre e ferro apresentam maior cristalinidade e conseqüentemente maior tamanho de cristalitos. É interessante notar que somente a fase de CeO_2 é revelado nos difratogramas de raios X sugerindo que o cobre foi completamente incorporado nas amostras.

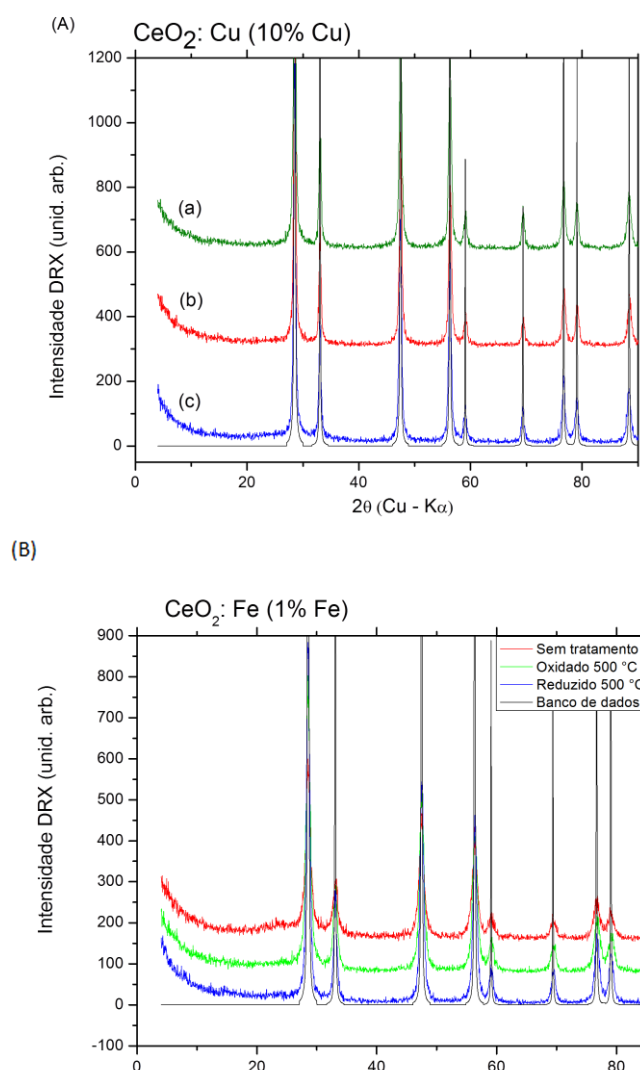


Figura 4.3: Difratogramas de raios X das amostras dopadas com Cu e sintetizadas com PVP, ureia e H_2O_2 . Em (A-a) temos a amostra não tratada termicamente, calcinada em atmosfera oxidante a 500 °C em (b) e calcinada em atmosfera reduzida a 500 °C em (c). Em (B) temos os difratogramas das amostras dopadas com Fe.

Na tabela 2 podemos encontrar os valores estimados para o tamanho das partículas das séries dopadas com ferro e cobre usando a equação 3.2. Todas as amostras dopadas com cobre e ferro apresentam maiores cristalitas quando comparados com as amostras dopadas com nitrogênio. A atmosfera redutora na calcinação das amostras em 500 °C resulta no caso da dopagem com ferro em um pequeno aumento dos cristalitas quando comparado com a atmosfera oxidante. No caso da dopagem com Cu não observamos mudança no tamanho dos cristalitas.

Tabela 2: Tamanho do cristalito para as amostras de CeO₂ dopadas com ferro e cobre calcinadas a 500 °C em atmosfera oxidante e redutora calculado usando-se a equação de Debye-Scherrer.

Amostra	Tamanho médio do cristalito (nm)
CeO ₂ : Fe (1 %) 60 °C	7,4 ± 0,7
CeO ₂ : Fe (1 %) oxi. 500 °C	10,0 ± 1,0
CeO ₂ : Fe (1 %) red. 500 °C	13,4 ± 1,3
CeO ₂ : Cu (10 %) 60 °C	18,7 ± 1,9
CeO ₂ : Cu (10 %) oxi. 500 °C	18,7 ± 1,9
CeO ₂ : Cu (10 %) red. 500 °C	18,7 ± 1,9

Considerando-se o aumento no tamanho dos cristalitas em função do aumento da temperatura de calcinação, como foi verificado pela análise dos difratogramas de raios X, realizamos a síntese dopada com cobre de acordo com o descrito no trabalho de Zhang e colaboradores (2012). Essa síntese possui como fator diferencial a adição do surfactante PVP, responsável pela boa cristalização das amostras. As esferas sintetizadas pelos autores compunham-se de partículas muito pequenas com tamanhos médios de 5 – 8 nm. Em nosso caso os cristalitas das partículas de CeO₂: Cu ficaram maiores com tamanho de aproximadamente 19 nm. O tamanho do cristalito é um fator importante quando tratamos de área superficial. O crescimento excessivo dos cristalitas com o aumento da temperatura de calcinação é um indício da diminuição da área superficial das amostras, como pode ser visto na tabela 3, que contem a área superficial BET das amostras sintetizadas.

Tabela 3: Área superficial fornecida pelo método BET para algumas das amostras sintetizadas.

Amostra	Área superficial (m ² /g)
CeO ₂ : Fe (1 %) 60 °C	102,0
CeO ₂ : Fe (1 %) oxi. 500 °C	70,1
CeO ₂ : Fe (1 %) red. 500 °C	39,1
CeO ₂ : Cu (10 %) 60 °C	41,0
CeO ₂ : Cu (10 %) oxi. 500 °C	45,1
CeO ₂ : Cu (10 %) red. 500 °C	37,6
CeO ₂ : N (1 %) oxi. 500 °C	84,6
CeO ₂ comercial	5,9

Observando a tabela 3 podemos notar que as amostras dopadas com nitrogênio apresentam maior área superficial, seguidos pelas amostras dopadas com ferro e cobre. É interessante notar que todas as amostras calcinadas em atmosferas redutoras apresentam uma pequena diminuição da área superficial indicando que a falta de oxigênio durante a calcinação promove o crescimento das partículas. Todas as amostras produzidas por nós tem área superficial bem maior do que a amostra comercial da Sigma-Aldrich.

4.2 - Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas excitando os pós dos catalisadores por um laser de Ar⁺ em 488 nm usando potência de 1 mW e um spot de aproximadamente 10 μm. Todas as medidas foram repetidas em vários pontos dos pós para verificar a homogeneidade das amostras. Todos os espectros apresentados foram normalizados. A figura 4.4 mostra os espectros obtidos para as amostras com e sem dopagem de nitrogênio após tratamentos térmicos em 500 °C em atmosfera oxidante e redutora. A banda dominante observada em 463,5 cm⁻¹ nas amostras oxidadas e em 459,5 cm⁻¹ na amostra reduzida é relativa ao modo vibracional F_{2g} da estrutura cúbica

do CeO_2 . As bandas de menor intensidade por volta de 250 cm^{-1} e 600 cm^{-1} mais pronunciada para a amostra não dopada estão sendo atribuídas na literatura a defeitos de vacâncias de oxigênio (PUSHKAREV et al., 2004; NOTTBOHM e HESS, 2012).

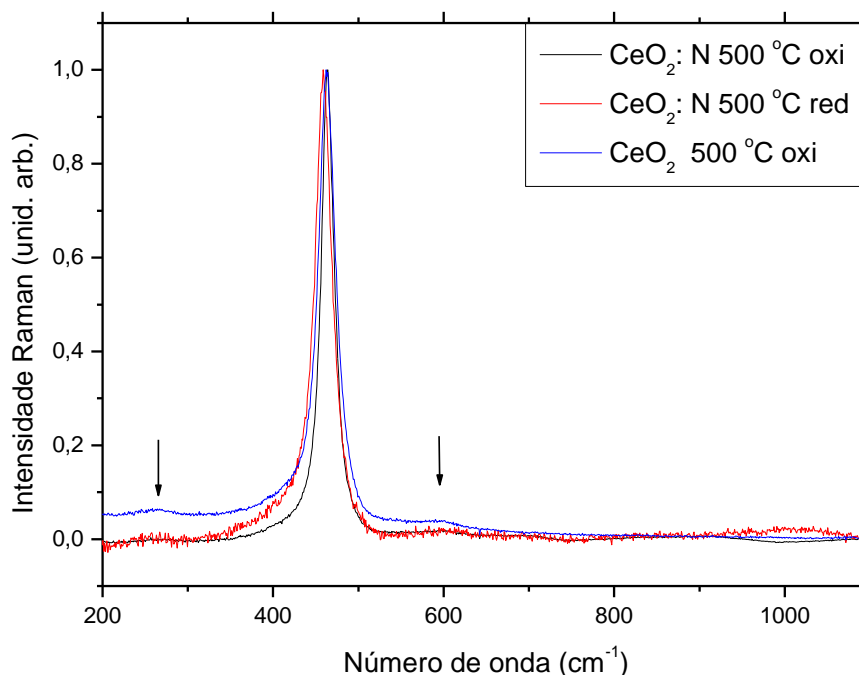


Figura 4.4: Espectros de Raman para as amostras com e sem dopagem de N após tratamento oxidante e redutor.

A figura 4.5 mostra os espectros Raman das amostras de CeO_2 dopadas com Cu (10 %) e Fe (1 %) tratados em atmosfera oxidante e redutora. Os espectros são muito similares aos da figura 4.4 exceto pelo fato de que as bandas em 250 cm^{-1} e 600 cm^{-1} são mais pronunciadas em todas as amostras dopadas indicando um aumento na produção de vacâncias de oxigênio com a incorporação dos dopantes.

Como já mencionado na introdução desta dissertação pretendemos utilizar o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como agente oxidante em processos de catálise. Por esta razão e para estudar o efeito de geração de espécies reativas de oxigênio na superfície do catalisador adicionamos $1\ \mu\text{L}$ de H_2O_2 sobre 50 mg dos catalisadores colocados sobre lâminas de microscópio nas medidas de Raman. Segundo a literatura (PUSHKAREV et al., 2004; NOTTBOHM e HESS, 2012), as bandas Raman na faixa $831 - 877\text{ cm}^{-1}$ são características de espécies peróxido (O_2^{2-}), e uma banda em 1127 cm^{-1} a

espécies superóxido (O_2^-).

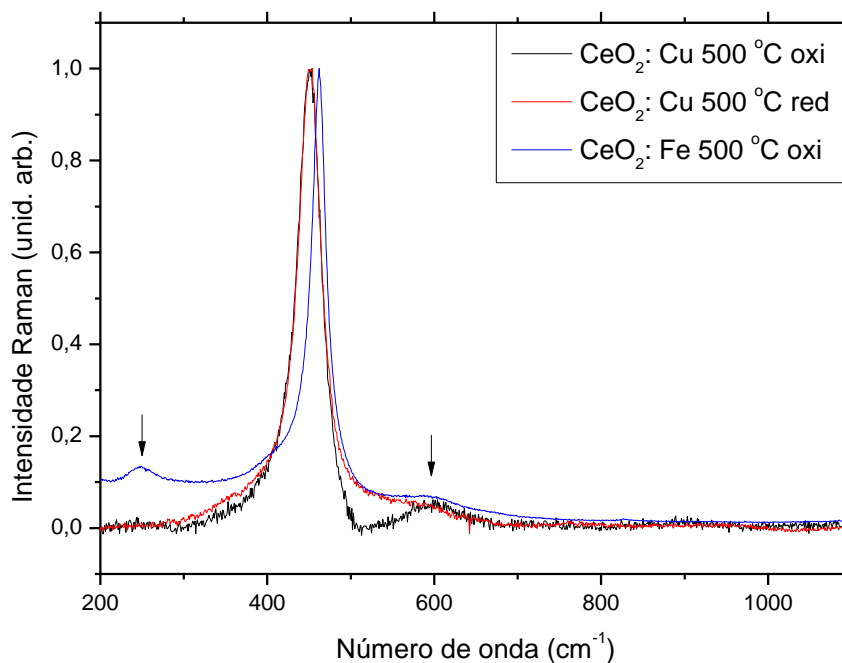


Figura 4.5: Espectros de Raman para as amostras dopadas com cobre após tratamento oxidante e redutor e ferro (tratamento oxidante).

A figura 4.6 apresenta os resultados da adição de peróxido nas amostras de CeO_2 dopadas com nitrogênio. Ambas as amostras tanto as oxidadas quanto as reduzidas mostram formação de duas bandas centradas em 844 cm^{-1} e 879 cm^{-1} . Estas bandas indicam a formação de espécies de peróxido na superfície dos materiais catalisadores, mas que desaparecem logo após secagem do material. A bandas em 1127 cm^{-1} associadas na literatura (PUSHKAREV et al., 2004) ao radical superóxido (O_2^-) não foram observadas.

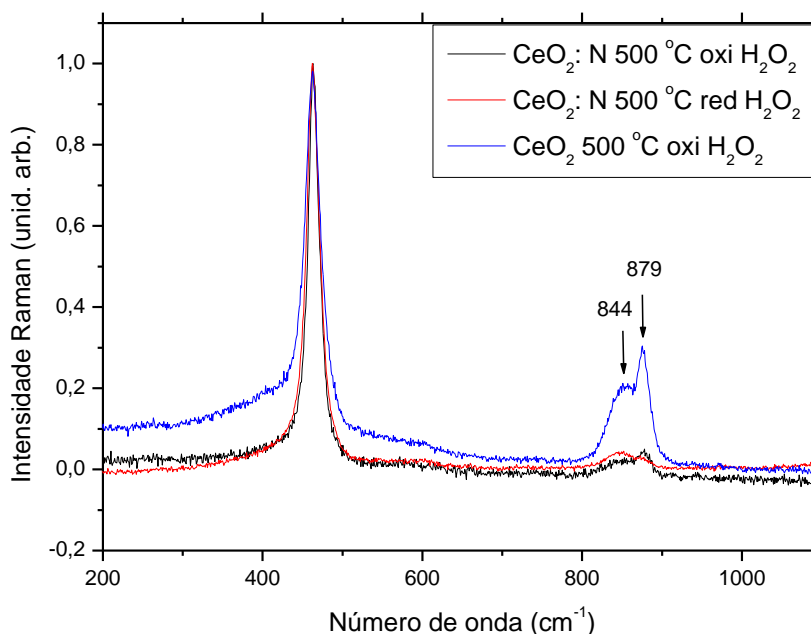


Figura 4.6: Espectros de Raman para as amostras com e sem dopagem de N após tratamento oxidante e redutor após aplicação do peróxido de hidrogênio.

Para as amostras dopadas com Cu (10 %) os resultados da aplicação do peróxido de hidrogênio são mostrados na figura 4.7. Notamos também a aparecimento das bandas em 844 cm^{-1} e 879 cm^{-1} , associadas às espécies de O_2^{2-} . Ao mesmo tempo percebemos que as bandas por volta de 600 cm^{-1} quase desaparecem após aplicação do H_2O_2 . Se estas bandas em 600 cm^{-1} pertencem às vacâncias de oxigênio podemos concluir que o peróxido se decompõe na proximidade da vacância de oxigênio com a formação de espécies peróxido O_2^{2-} . Após secagem do material as bandas em 600 cm^{-1} se restabelecem indicando que as espécies de peróxido não ficam presas por muito tempo nas vacâncias, mas provavelmente tempo suficiente para induzir processos catalíticos. Este resultado está em concordância com as investigações por Preda e colaboradores (2011). As bandas por volta de 600 cm^{-1} são mais notáveis nos espectros Raman das amostras dopadas com cobre.

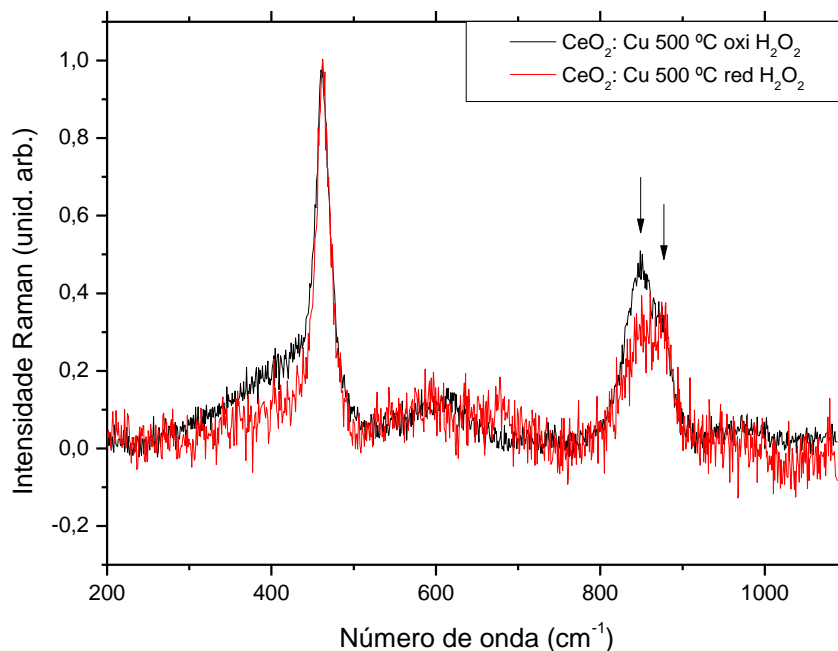


Figura 4.7: Espectros de Raman para as amostras dopadas com Cu (10 %) após aplicação do peróxido de hidrogênio.

Em todas as amostras investigadas não vimos de fato formação relevante de espécies do radical superóxido após aplicação de peróxido de hidrogênio. Voltaremos a esta discussão mais adiante. Primeiramente pretendemos entender a presença de íons de Ce^{3+} nas amostras sintetizados por nós e a formação de espécies reativas de oxigênio usando a técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

4.3 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Apresentamos a seguir os resultados obtidos por meio dos espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Todos os espectros foram obtidos em um espectrômetro de banda X operando na faixa de 9,4 GHz, com temperaturas variando entre 10 K e 300 K. As amostras com pesos entre 40 – 50 mg foram medidas em tubos de quartzo (Wilmad).

Os cálculos dos espectros foram feitos utilizando-se o programa EPR-NMR desenvolvido na Universidade de Saskatchewan, Canadá, pelo grupo de Ressonância

do Professor John A. Weil. Este programa é capaz de simular espectros de amostras policristalinas e monocristais, calculando os níveis de energia por meio das transições inseridas num arquivo de entrada, que contem a informação sobre as interações de cada sistema. O Hamiltoniano de spin é introduzido por meio de matrizes, onde cada matriz refere-se a um tipo de interação. O programa diagonaliza esse Hamiltoniano e fornece o espectro desejado com seus parâmetros.

4.3.1 - Amostras dopadas com Nitrogênio

De acordo com Mao e colaboradores (2008) o aumento da quantidade de ácido acético durante a síntese diminui a concentração de N, o que pode ser resultado da substituição de grupos amina por grupos CH_3COOH^- , levando à diminuição da quantidade de nitrogênio presente. Já o aumento de KOH pode aumentar a concentração de N. Todos estes parâmetros foram variados por nós durante diferentes sínteses e nenhuma amostra apresentou quantidades significativas de N que fossem detectáveis por espectroscopia de fotoelétrons gerados por raios X (XPS, cujos resultados não serão mostrados aqui) ou RPE, como veremos nos espectros adiante.

Como podemos ver na figura 4.8 os espectros de ressonância paramagnética eletrônica mostram a presença de 4 centros paramagnéticos distintos: um grupo de seis linhas equidistantes, um sinal intenso a meio campo, um sinal centrado em 337 mT (figuras 4.8 a e b) e outro centrado em 345 mT (figura 4.8 c). Não observamos nenhum espectro de RPE que poderia ser atribuído à dopagem de nitrogênio. Um radical de nitrogênio, por exemplo, o NO ou um nitrogênio em posição substitucional de oxigênio possui spin eletrônico $S = \frac{1}{2}$ que juntamente com o spin nuclear $I = 1$ do nitrogênio resultaria em um desdobramento de $(2I + 1 = 3)$ três linhas no espectro.

O sinal paramagnético do N em compostos a base de óxido de titânio foi reportado anteriormente (VALENTIN et al. 2005; VALENTIN et al., 2007; SUN et al. 2007). No trabalho de Sun e colaboradores (2008) os autores relatam a presença de duas espécies contendo nitrogênio. A primeira delas é atribuído a NO_2^{2-} ($g_1 = g_2 = 2,0086$ e $g_3 = 2,0075$), geradas graças à interação entre NO e íons O^{2-} presentes na superfície do TiO_2 . Esse sinal é bem nítido a temperatura ambiente como pode ser

visto na figura 4.9 (A). Diminuindo-se a temperatura de medida para 110 K este sinal desaparece dando origem a outros sinais mais intensos ($g_{xx} = 2,0094$, $g_{yy} = 2,0090$ e $g_{zz} = 1,9316$) de espécies contendo nitrogênio (figura 4.9 (B)). Estes sinais foram atribuídos ao NO que possui fator g relatado na literatura 2,0232 e 2,0012 (SUN et al., 2008).

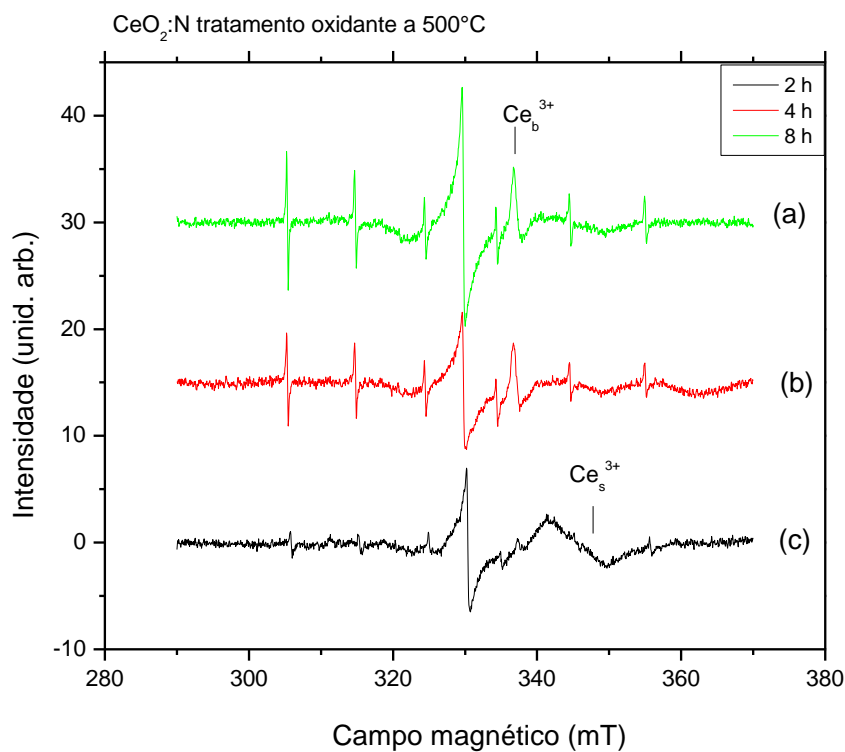


Figura 4.8: Espectro de RPE da amostra $CeO_2:N$, medidos a 20 K em (a) e (c) e 40 K em (b). Amostras calcinadas a 500 °C por 2h (a), 4h em (b) e 8h (c).

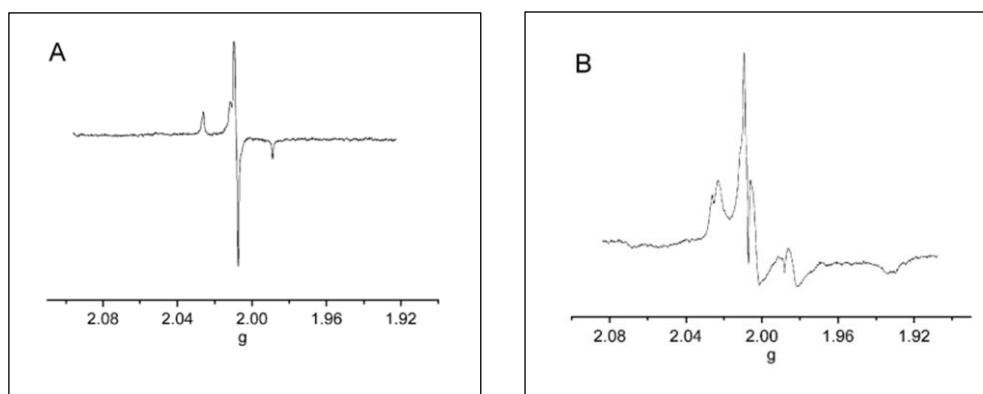


Figura 4.9: Espectros RPE de amostras de TiO_2 dopadas com nitrogênio geradas a temperatura ambiente (A) e a 110K (B). Extraído da referência Sun et al., (2008).

Nenhum destes sinais foi identificado nas amostras sintetizadas por nós. Apesar

da falta de indícios da presença de nitrogênio paramagnético, continuaremos a nos referir a estas amostras como CeO₂: N ou dopadas com N, por simplicidade. Devemos notar também que o fato dos espectros de RPE não apresentarem um sinal relativo ao nitrogênio não é indício suficiente de que a amostra não está dopada. Nesse caso, o nitrogênio pode estar presente em uma forma diamagnética e, portanto, não detectável por RPE.

Segundo Brandão (2012), espécies com fator $g \approx 2,00$ são atribuídas a radicais adsorvidos na superfície, pois eles interagem fracamente com a rede, resultando em um fator g muito próximo do fator g do elétron livre ($g_e = 2,0023$). O sinal a campo médio com $g_{iso} = 2,010$ é provavelmente devido a uma espécie O⁻, como reportado por Brandão, 2012. De acordo com Brandão (2012), espécies do tipo O⁻ em TiO₂ são resultado da captura de um buraco por um oxigênio estrutural (O²⁻) de superfície. O centro O⁻ é, portanto, um centro buraco ($g > g_e$) no TiO₂. Este buraco pode ser capturado pelo titânio levando a formação de Ti³⁺ (centro elétron, $g < g_e$) segundo as equações 4.1 e 4.2. Esses radicais podem ser resultado de tratamentos químicos ou térmicos.



De acordo com os espectros simulados, temos um sinal isotrópico com $g_{iso} = 2,010$ (tabela 4) que atribuímos ao radical O⁻. Já Giamello e colaboradores (1993) atribuíram dois sinais com simetria axial a espécies O⁻ em MgO. Se estas espécies formarem-se no *bulk* (volume) do MgO, apresentarão simetria axial e componentes $g_{\perp} = 2,0385$ e $g_{\parallel} = 2,0032$, enquanto que se estabilizados na superfície exibirão valores $g_{\perp} = 2,0420$ e $g_{\parallel} = 2,0013$. Mas ainda há controvérsias na literatura sobre a origem desse sinal (GIAMELLO et al., 1993).

Os sinais entre 337 mT e 345 mT com simetria axial são característicos de espécies Ce³⁺ localizados em diferentes posições na estrutura do CeO₂ (ABI-AAD et al., 1993; ABI-AAD et al., 2006). À temperatura ambiente o sinal perde nitidez.

Em outro artigo, Abi-aad e colaboradores (2006) identificaram em compostos a base de vanádia e céria dois sinais (A e B) atribuídos a íons Ce³⁺ com fator g dado $g_{xx(A)}$

= 1,9654, $g_{yy(A)} = 1,9626$, $g_{zz(A)} = 1,9398$ e $g_{xx(B)} = 1,9692$, $g_{yy(B)} = 1,9670$, $g_{zz(B)} = 1,9465$. O sinal A é atribuído a espécies Ce^{3+} fracamente ligadas e o sinal B corresponde a íons Ce^{3+} estabilizados por defeitos da rede (vacâncias de oxigênio). Oliva e colaboradores (1996) também atribuíram espécies com $g_{||} = 1,964$ e $g_{\perp} = 1,947$ a íons Ce^{3+} .

Nas amostras dopadas com N, há presença de duas espécies diferentes de Ce^{3+} (veja figura 4.8): uma delas presente na superfície (Ce_s^{3+}) e outra estabilizada no *bulk* (Ce_b^{3+}). O sinal do Ce_b^{3+} é mais intenso nas amostras que passaram por um tempo de calcinação maior. Acreditamos que o processo de redução dos íons de cério ocorra inicialmente na superfície do material e, com o aumento das temperaturas de calcinação, esses íons reduzidos migrem para o *bulk* do material (TROVARELLI, 1996). Um fato interessante é que estes sinais estão presentes apenas nas amostras que passaram por tratamento oxidante, e não pelo tratamento redutor, como era esperado. Portanto, o tratamento térmico não é fator decisivo para formação de íons de cério reduzidos.

Todos os espectros apresentam um grupo de seis linhas equidistantes originadas provavelmente de alguma impureza presente nos precursores como Mn ou Pr. Estes elementos possuem um spin eletrônico $S = \frac{1}{2}$ e spin nuclear $I = 5/2$ e há, portanto, uma interação entre o spin eletrônico e o nuclear responsável pelo desdobramento dos níveis de energia, a interação hiperfina. O grupo de seis linhas é observado apenas nos espectros medidos em temperaturas baixas, fornecendo indícios de que a impureza presente é o praseodímio (Pr^{4+} , abundância natural de 100 %). Este sinal é isotrópico tem seus parâmetros dados na tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros do Hamiltoniano de spin para a amostra dopada com N e tratada em atmosfera oxidante.

Sinal	g_{\perp}	$g_{ }$	g_{iso}	a (MHz)
$O^{\cdot-}$	-	-	2,01	-
Ce_b^{3+}	1,97	1,96	-	-
Ce_s^{3+}	1,92	1,91	-	-
Pr^{4+}	-	-	2,00	35,68

As amostras calcinadas em atmosfera redutora apresentam apenas o grupo de seis linhas (interação hiperfina dos íons Pr^{4+}) além de um sinal bem intenso centrado em 332 mT que acreditamos ser de íons O^- (figura. 4.10). Um sinal com intensidade muito baixa relativo ao Ce_s^{3+} foi observado para estas amostras (veja seta na figura 4.10).

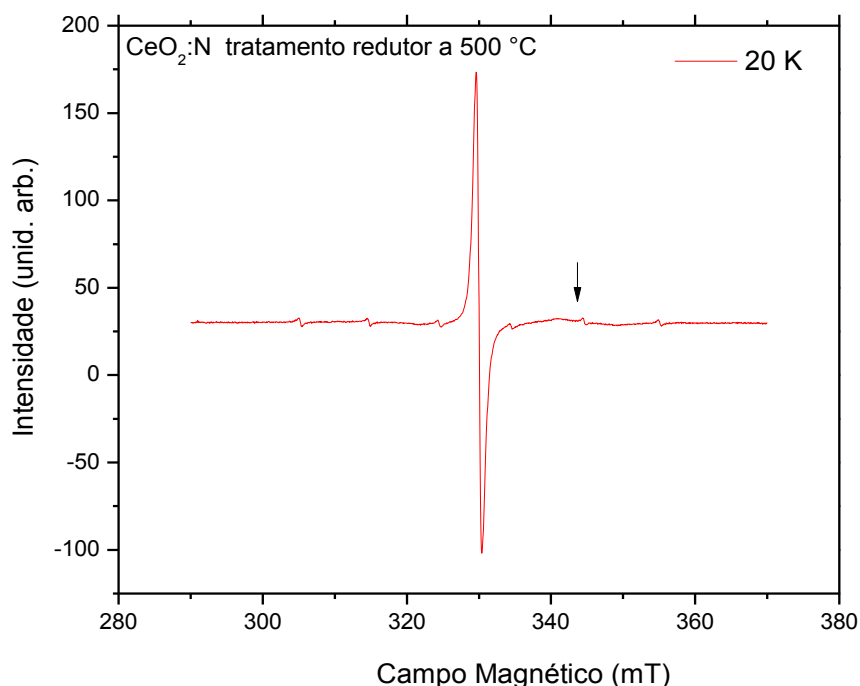


Figura 4.10: Espectro de RPE da amostra $\text{CeO}_2:N$ reduzida, medido a 20 K.

Pelo espectro simulado podemos confirmar nossas hipóteses sobre as espécies paramagnéticas presentes na amostra (figura 4.11). De acordo com a simulação, temos o sinal A de uma espécie com spin eletrônico $S = 1/2$ e spin nuclear $I = 5/2$ (Pr^{4+}). A interação hiperfina causa o desdobramento das linhas do espectro, gerando as seis linhas igualmente espaçadas no espectro. O Hamiltoniano que descreve essa interação, considerando-se o sistema isotrópico, simétrico e assumindo g e A isotrópicos, é dado por:

$$H = g \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} + a \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad (\text{Eq. 4.3}).$$

A linha larga a meio campo é um sinal isotrópico (sinal simulado C), que surge da interação de um único elétron ($S = \frac{1}{2}$) com o campo magnético externo, resultando em apenas uma transição eletrônica permitida entre os níveis $m_s = -\frac{1}{2}$ e $m_s = \frac{1}{2}$. O Hamiltoniano de spin pode ser representado apenas pela interação *Zeeman* eletrônica, H_{ZE} :

$$H = g \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} \quad (\text{Eq. 4.4}).$$

Esse sinal é atribuído por alguns autores (ZHANG e KLABUNDE, 1992 e ABI-AAD et al., 1993) a íons O_2^- ligados a íons Ce^{4+} na superfície do catalisador, sendo o tensor g com componentes $g_1 = 2,031$, $g_2 = 2,018$ e $g_3 = 2,011$ (ZHANG e KLABUNDE, 1992); e segundo Abi-aad et al. (1993), $g_{\perp} = 2,011$ e $g_{\parallel} = 2,034$. Porém, nossa hipótese é de estes íons sejam formados na superfície do CeO_2 de maneira semelhante ao que ocorre no TiO_2 (BRANDÃO, 2012), pois o sinal é isotrópico. Portanto, estas espécies são íons O^- .

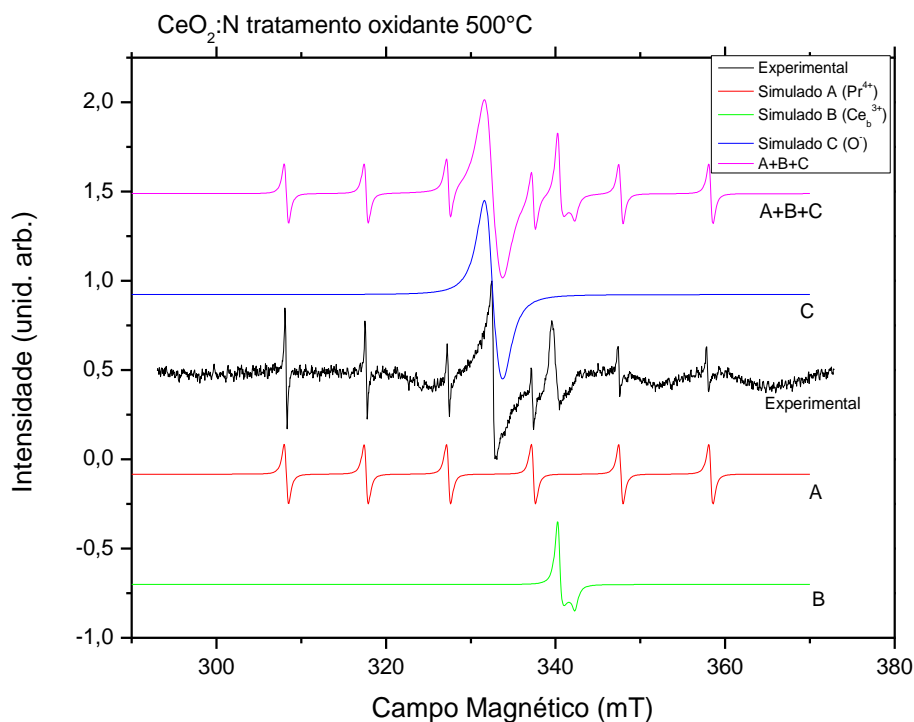


Figura 4.11: Espectro de RPE da amostra CeO₂: N oxidada, medido a 20 K e dos demais espectros simulados.

Já a terceira espécie identificada (simulação B na figura 4.11) corresponde a uma espécie em um ambiente anisotrópico com simetria axial, com um elétron desemparelhado, como é o caso de íons Ce^{3+} com configuração eletrônica $4f^1$ com spin eletrônico $S = \frac{1}{2}$. As transições são permitidas entre os níveis $m_s = -\frac{1}{2}$ e $m_s = \frac{1}{2}$ e Hamiltoniano dado pela equação 4.4.

As concentrações dos defeitos são obtidas a partir da dupla integração dos espectros em comparação com uma amostra padrão com concentração de espécies paramagnéticas conhecida. As concentrações para as amostras da série CeO_2 : N são dadas na tabela 5. Notamos que todas as concentrações dos defeitos são baixas, abaixo de ppm.

Tabela 5: Concentração de espécies paramagnéticas (em ppb) das amostras dopadas com nitrogênio.

Amostra	O^- (ppb)	Ce_b^{3+} (ppb)	Ce_s^{3+} (ppb)
CeO_2 : N oxi. 500 °C	24	360	130
CeO_2 : N red. 500 °C	610	0,0	930

4.3.2 - Amostras dopadas com Ferro

Na figura 4.12 temos os espectros de RPE obtidos para as amostras dopadas com ferro. As amostras contendo 1 % de Fe apresentam dois sinais isotrópicos referentes ao íon paramagnético Fe^{3+} . Em todas as amostras medidas a baixa temperatura (figura 4.17) há um sinal forte e isotrópico por volta de 330 mT referente ao Fe^{3+} ($g = 2,001$) e outro sinal menos intenso a baixo campo. Esses sinais indicam a existência de duas espécies de íons Fe^{3+} em posições diferentes na estrutura do óxido (CASTNER et al., 1960; PROHASKA et al., 1993; LIANG et al., 2009). Estes sinais também foram relatados por Grätzel e Howe (1990) em amostras de TiO_2 contendo íons de ferro.

O ferro possui configuração eletrônica $3d^5$ com cinco elétrons desemparelhados, logo, spin total $S = 5/2$. Esse espectro é característico de íons Fe^{3+} em sítios com coordenação octaédrica ou tetraédrica num campo cristalino forte com distorção rômbrica (BRODBECK e BUKREY, 1981).

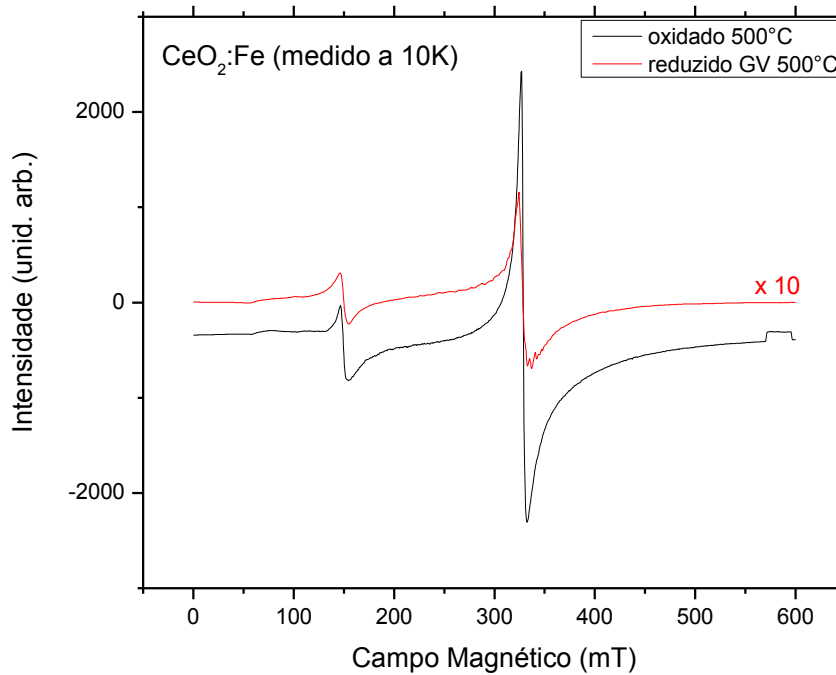


Figura 4.12: Espectro de ressonância paramagnética eletrônica da amostra $CeO_2:Fe$ oxidada e reduzida em atmosfera de gás verde medido a 20 K.

O espectro de ressonância paramagnética eletrônica para íons com $S > 5/2$ e $I \neq 0$ pode ser analisado usando-se uma simetria axial para o Hamiltoniano de spin :

$$H = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g^{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} I_z S_z + A^{\perp} (I_x S_x + I_y S_y) + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E [S_x^2 - S_y^2] \quad (\text{Eq. 4.5}).$$

Na equação 4.5, D e E são parâmetros associados ao campo cristalino, sendo D a parte associada à simetria axial e E o termo assimétrico (distorção rômbrica) do campo cristalino. De acordo com Pilbrow (1978), os casos limites apresentam $E = 0$

com $g_{||} = 2,00$ e $|E/D| = 1/3$ com $g = 4,3$. Esse último sinal também foi identificado por Abi-aad et al. (2006) em compostos de vanádia-céria.

O Fe^{3+} possui um spin efetivo $S^* = \frac{1}{2}$, dando origem a apenas uma linha no espectro resultado da transição entre os níveis $m_s = -\frac{1}{2}$ e $m_s = \frac{1}{2}$. Além disso, podemos considerar $l = 0$, pois a abundância natural do isótopo ^{57}Fe com $l = \frac{1}{2}$ é de apenas 2,5%.

Grätzel e Howe (1990) identificaram em nanopartículas de TiO_2 dopadas com Fe um sinal isotrópico com $g = 1,99$ que foi atribuído a íons Fe^{3+} substituindo íons Ti^{4+} na rede do TiO_2 (defeito Fe_s^{3+}). Já o sinal isotrópico a baixo campo em $g = 4,29$ indica a presença de centro Fe^{3+} substitucional com compensação de carga, com uma vacância de oxigênio como primeiro vizinho (defeito Fe_{sc}^{3+}). Liang e coautores (2009) acreditam que o sinal em $g = 4,3$ se deve a íons Fe^{3+} isolados enquanto que o sinal assimétrico encontrado por eles em $g = 2,0$ é uma contribuição de pares de íons férricos.

Tabela 6: Parâmetros do Hamiltoniano de spin para a amostra “dopada” com 1 % de ferro tratada em atmosfera redutora.

Sinal	g_{\perp}	$g_{ }$	g_{iso}
Fe_s^{3+}	-	-	2,001
Ce_b^{3+}	1,971	1,960	-
Fe_{sc}^{3+}	-	-	4,32

Comparando-se os espectros gerados para a amostra oxidada e a amostra reduzida, vemos que há uma diminuição do sinal de Fe^{3+} na amostra reduzida, o que corresponde a uma diminuição nas espécies paramagnéticas Fe^{3+} . Isso se deve ao fato do tratamento redutor, sob atmosfera de gás verde, induzir a redução de parte dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} (não paramagnético). Portanto, é esperada a diminuição na intensidade do sinal para a amostra reduzida. A intensidade do sinal é um indício da concentração das espécies paramagnéticas presentes em uma amostra. O procedimento para determinar tais concentrações é feito por meio de uma dupla integração da área correspondente ao sinal. Na tabela 7 temos a concentração dos íons Fe^{3+} .

Tabela 7: Concentração dos íons Fe^{3+} em $CeO_2:Fe$.

Amostra	Fe_s^{3+} (ppm)	Ce_b^{3+} (ppm)	Fe_{sc}^{3+} (ppm)
$CeO_2:Fe$ oxi. 500 °C	9670	0,0	3000
$CeO_2:Fe$ red. 500 °C	608	-	62

Observando ainda a amostra que passou por tratamento redutor vemos um sinal em $g = 1,96$ (figura 4.12 curva em vermelho) sobreposto ao sinal em $g_{iso} = 2,001$, provavelmente devido à presença de íons Ce^{3+} isolados no *bulk*. O espectro gerado por nossas simulações (fig. 4.13) sugerem íons Fe^{3+} com spin efetivo $S^* = \frac{1}{2}$ e parâmetros dados na tabela 6.

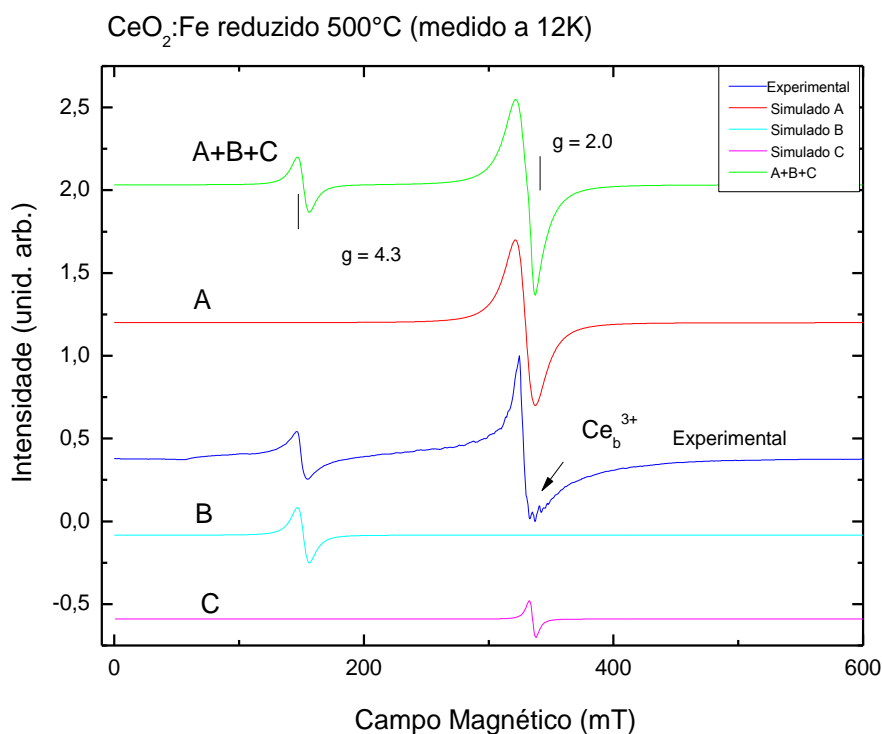


Figura 4.13: Espectro de RPE da amostra $CeO_2:Fe$ 1 % reduzida, medido a 12 K em azul e dos espectros simulados referentes à: Fe^{3+} substitucional (A), Fe^{3+} substitucional compensado (B), Ce_b^{3+} no bulk (C).

Cai e colaboradores (2010) citam dois mecanismos para formação de vacâncias de oxigênio com a inserção dos átomos de ferro na estrutura do CeO_2 : o mecanismo de compensação de vacâncias proposto por Trovarelli (1999), e de

compensação intersticial proposto por Pérez-Alonso et al. (2005). De acordo com Cai e coautores (2010), o aumento de vacâncias de oxigênio deve ser atribuído ao mecanismo de compensação de vacâncias havendo também dois tipos adicionais de vacâncias no CeO_2 além das vacâncias intrínsecas:

- modelo 1: a substituição de um átomo Ce^{4+} por Fe^{3+} cria uma vacância de oxigênio com o cátion adjacente Ce^{4+} sendo reduzido a Ce^{3+} ;
- modelo 2: uma vacância é criada para balancear a carga quando dois cátions Ce^{4+} adjacentes são substituídos por dois cátions Fe^{3+} .

No mecanismo de compensação intersticial, um cátion Fe^{3+} presente em um sítio intersticial neutraliza as cargas negativas causadas pela substituição por Fe^{3+} e elimina o aparecimento da vacância. Estes dois mecanismos podem ser visualizados na figura 4.14 (CAI et al., 2010).

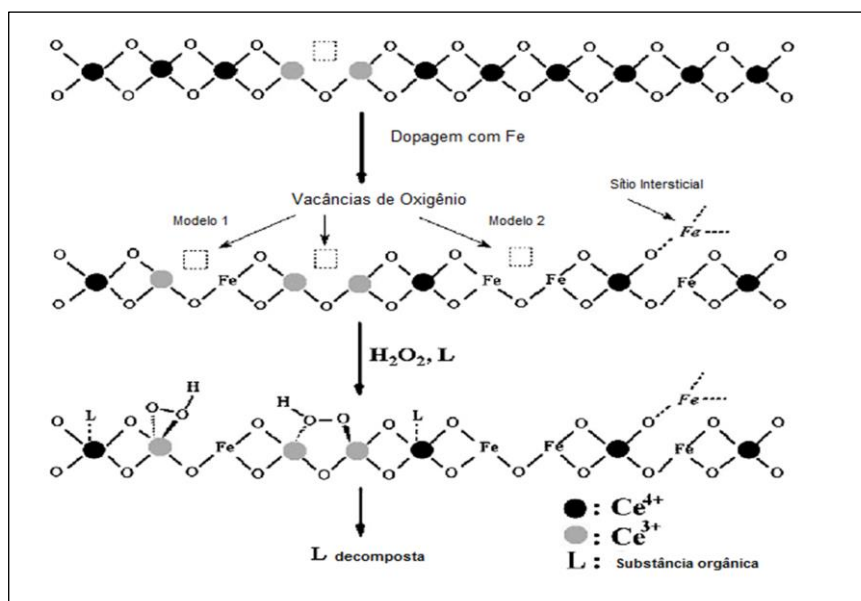


Figura 4.14: Diferentes tipos de vacâncias de oxigênio em CeO_2 : Fe e suas espécies do tipo superóxido correspondentes para oxidação de orgânicos (CAI et al., 2010).

4.3.3 - Amostras dopadas com Cobre

Os espectros de RPE a seguir referem-se à amostra de óxido de cério dopado com 10 % em massa de cobre. Nas amostras dopadas com cobre (figura 4.15), vemos o

sinal do íon paramagnético Cu^{2+} , mas também não conseguimos visualizar o sinal do Ce^{3+} ou de outros radicais.

O cobre na forma paramagnética Cu^{2+} possui configuração eletrônica $3d^9$ com apenas um elétron desemparelhado, logo seu spin eletrônico total é $S = \frac{1}{2}$. A configuração com $g_{\parallel} > g_{\perp} > g_e$ é característica de íons com configuração d^9 , tais como íons Cu^{2+} . O Cu^{2+} possui também um spin nuclear $I = 3/2$ com abundância natural 100%. Nesse caso além da interação Zeeman, entre o spin eletrônico e o campo magnético aplicado, haverá também uma interação hiperfina, causando o desdobramento das linhas do espectro.

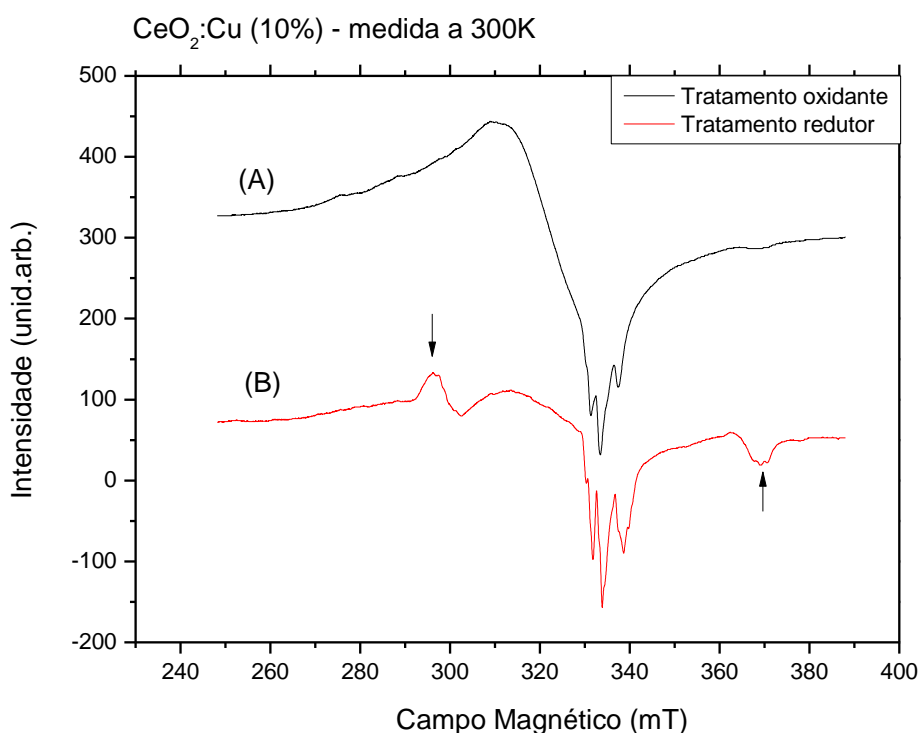


Figura 4.15: Espectro de ressonância paramagnética eletrônica da amostra dopada com cobre com subsequente tratamento oxidante em (A) e redutor em (B) medidas à temperatura ambiente.

As amostras dopadas com 10% de Cu têm seus espectros mostrados na figura 4.15. Podemos identificar alguns sinais fortes na amostra que passou por tratamento redutor (figura 4.15 (B)) não visíveis na amostra oxidada (figura 4.15 (A)). A amostra oxidada apresenta apenas uma linha intensa anisotrópica sobreposta a algumas linhas

finas, provavelmente devido à interação hiperfina entre o spin eletrônico e spin nuclear do íon Cu^{2+} .

Para efeito de comparação, mostramos na figura 4.16 os sinais das amostras que sofreram tratamento oxidante dopadas com 1 % e 10 % de cobre. Na amostra com 1 % de Cu há um grupo de linhas sobreposto ao sinal do cobre que não aparece na amostra contendo 10 % de cobre. Além disso, o sinal das amostras contendo 1 % de Cu é mais intenso. Isso pode indicar que parte das espécies paramagnéticas Cu^{2+} da série dopada com 10 % mudou sua valência para um estado não paramagnético que acreditamos que seja Cu^+ . Nas amostras que foram calcinadas em atmosfera de gás verde, há ainda um par de íons Cu^{2+} ligados, formando uma espécie com spin eletrônico $S = 1$. A hipótese sugerida é que com a redução do CeO_2 e, conseqüente diminuição de átomos de oxigênio disponíveis para ligações, os íons de Cu, em posições intersticiais, estejam se ligando, formando um par de íons de cobre.

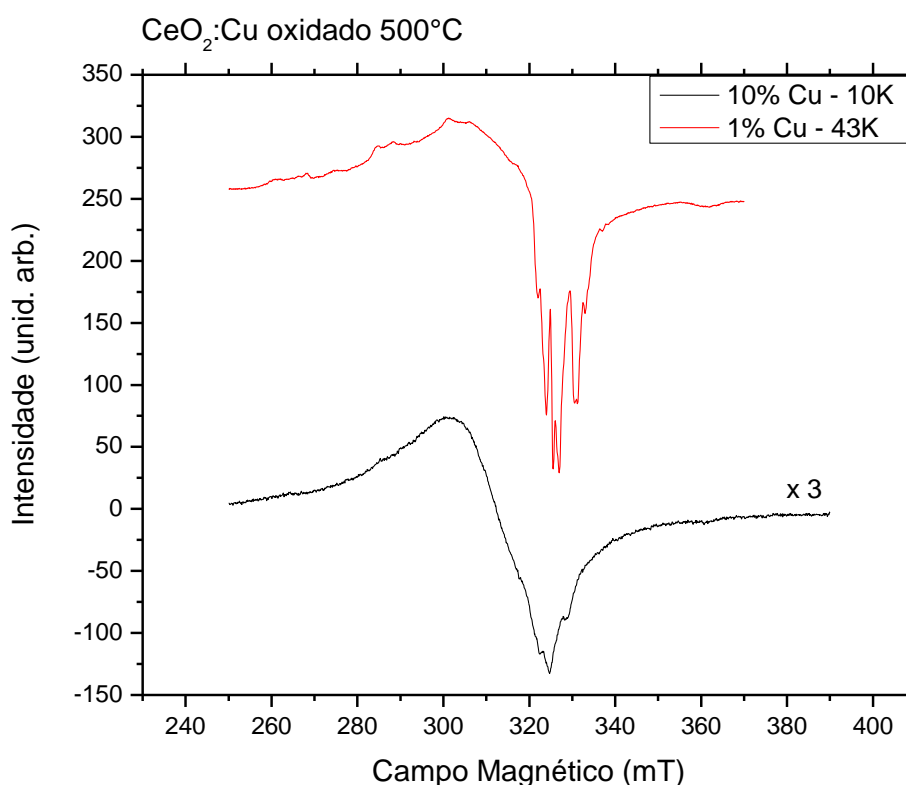


Figura 4.16: Espectro de ressonância paramagnética eletrônica da amostra dopada com em 1% de cobre em (a) e 10% em (b) após tratamento oxidante.

Para avaliar a intensidade do sinal de cobre e a concentração das espécies

Cu^{2+} após os tratamentos térmicos, comparamos o sinal das amostras dopadas com 1 % e 10 % de cobre. O sinal da amostra dopada com 1 % de Cu é cerca de três vezes maior que o sinal da amostra contendo 10 % de cobre. Acreditamos que esse resultado é provavelmente devido a uma mistura de íons Cu^{2+} e Cu^+ (não paramagnético) na amostra contendo 10 % de cobre. Ainda comparando as amostras dopadas com 1 % e 10 % de cobre, podemos perceber que as linhas referentes à interação hiperfina são mais resolvidas na amostra contendo 1 % de cobre.

De acordo com as simulações realizadas para a amostra dopada com 10 % de cobre e tratadas em atmosfera de gás verde, há formação de duas espécies: íons Cu^{2+} isolados e pares de íons Cu^{2+} (dímeros). Os parâmetros do Hamiltoniano de spin para os íons Cu^{2+} (tabela 8) indicam um sítio com simetria axial e estão bem próximos dos valores relatados por Aboukais et al. (1992a) para íons de cobre (II) isolados em posições substitucionais na superfície do CeO_2 . Já o par de íons Cu^{2+} foi simulado considerando-se um spin total $S = 1$, com interação (estrutura fina) entre seus spins eletrônicos, dada por:

$$H = \mathbf{S}_1 D \mathbf{S}_2 \quad (\text{Eq. 4.6}).$$

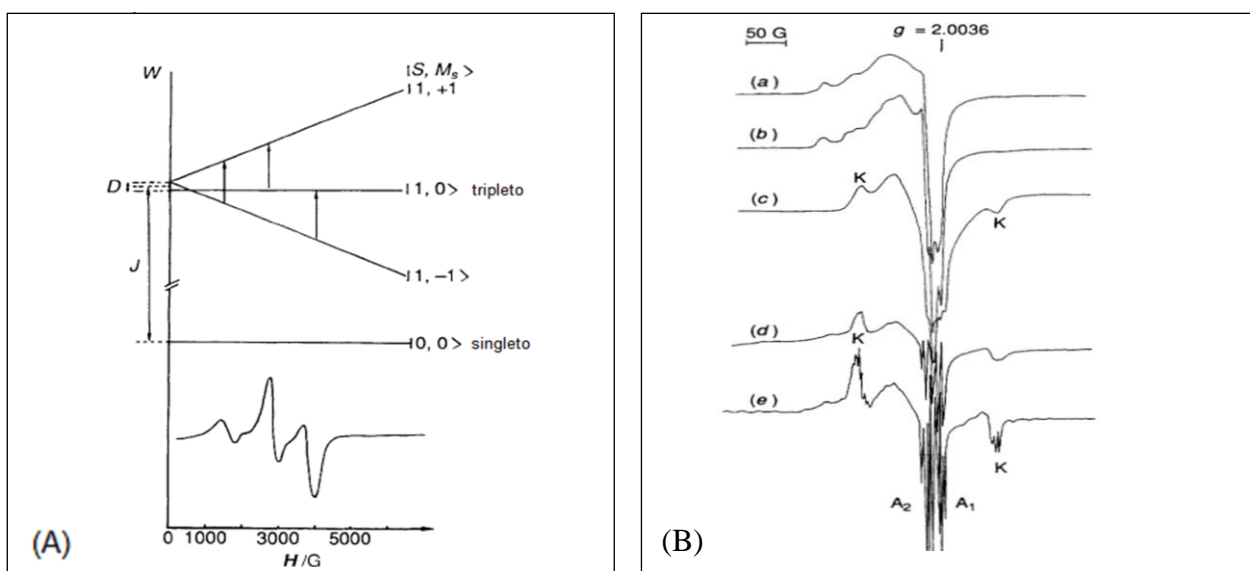


Figura 4.17: Diagrama dos níveis de energia para duas partículas com spin $1/2$, quando $J < 0$ (A). Extraído da referência Aboukais et al., (1992a). (B) Espectro de RPE para a amostra CuCe na razão $\text{Cu}/\text{Ce}=1$ calcinada em ar em diferentes temperaturas (a) 293, (b) 673, (c) 873, (d) 973 e (e) 1173 K. Extraído da referência Aboukais et al., (1992b).

O Hamiltoniano de spin do sistema será dado por (ABOUKAIS et al., 1992a):

$$H = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} S_z (I_{1z} + I_{2z}) + A^{\perp} [S_x (I_{1x} + I_{2x}) + S_y (I_{1y} + I_{2y})] + D [S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)] + E [S_x^2 - S_y^2] + JS_1 S_2 \quad (\text{Eq. 4.7}).$$

Se o sistema possui simetria axial, $E = 0$. J é a constante de interação de troca isotrópica pode ser considerada como a separação entre os estados singlete e tripleto (figura 4.17), D é a constante de interação de troca anisotrópica ou a separação entre os níveis do tripleto $M_s = 1$ e o nível do tripleto com $M_s = 0$, quando o campo magnético é nulo. J será negativa, por convenção, se a interação é antiferromagnética, como é o caso em geral para íons de cobre. A constante D pode ser dada como uma matriz cujo traço é nulo.

Os espectros simulados (figura 4.18) fornecem os parâmetros do Hamiltoniano de spin para o Cu isolado e o par de íons de cobre e podem ser vistos na tabela 8.

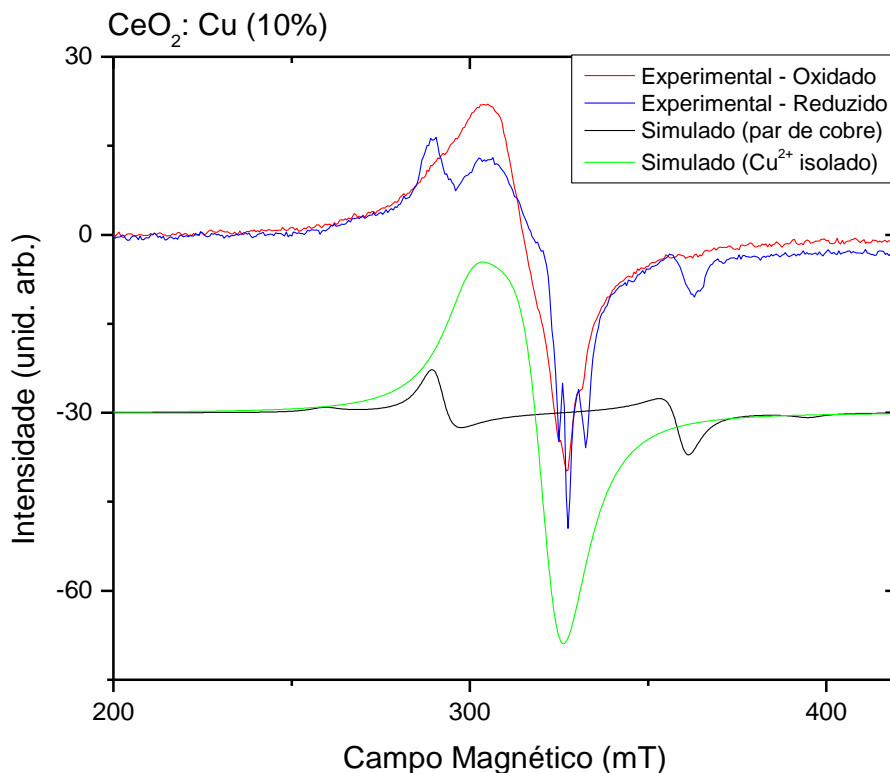


Figura 4.18: Espectro de ressonância paramagnética eletrônica e espectros simulados para a amostra dopada com em 10% de cobre após tratamento redutor.

Tabela 8: Parâmetros do Hamiltoniano de spin para a amostra dopada com 10 % de cobre tratada em atmosfera redutora.

Sinal	g_{\perp}	$g_{ }$	g_{iso}	D_{\perp} (G)	$D_{ }$ (G)	$A_{ }$ (G)	A_{\perp} (G)
Cu ²⁺ isolado	2,07	2,22	-	-	-	25	35
Par de íons Cu ²⁺	-	-	2,04	-230	460	-	-

Aboukais e colaboradores (1996) identificaram quatro sinais (figura 4.17 (B)) em seus óxidos a base de CuCe. Os autores sugerem a existência de monômeros, dímeros e aglomerados de íons Cu²⁺ por meio da anisotropia do sinal RPE e dos parâmetros do Hamiltoniano. Os sinais foram chamados de: A, com parâmetros $g_{\perp} = 2,037$; $g_{||} = 2,237$, $A_{\perp} = 22$ G; $A_{||} = 160$ G; A' ($g = 2,078$ e $\Delta H \approx 300$ G); o sinal largo O ($\Delta H \cong 950$ G e $g = 2,089$) que aparece para temperatura de calcinação de 400 °C e um sinal K ($g_{\perp} = 2,045$; $g_{||} = 2,2171$, $A_{\perp} = 12$ G; $A_{||} = 85$ G) que surge para temperaturas de calcinação acima de 400 °C. Os sinais A e A' estão relacionados entre si, tendo em vista que o sinal A' diminui com o aumento da temperatura de calcinação e A tem seu sinal aumentado, com a hiperfina ficando bem resolvida. Esse sinal A é atribuído a íons Cu²⁺ localizados em um sítio octaédrico com distorção tetragonal. O valor alto da componente paralela da constante de acoplamento hiperfino ($A_{||} = 160$ G) é um indicativo de que a os íons Cu²⁺ estão cercados por mais de seis ligantes na estrutura do CeO₂ (ABOUKAIS et al., 1996). O sinal O é atribuído a aglomerados de íons Cu²⁺ com interação dipolar forte. Já o sinal K com linhas bem resolvidas apresenta uma estrutura hiperfina possuindo sete linhas com intensidades relativas 1:2:3:4:3:2:1. Essa estrutura é produzida pelo acoplamento entre dois elétrons desemparelhados ($S = 1$) com seus respectivos spins nucleares ($I = 3/2 + 3/2$).

Na figura 4.19, vemos um esboço feito por Aboukais et al. (1992b) representando as posições prováveis dos íons de Cu²⁺ na estrutura do óxido de cério. O sinal A₁ refere-se a íons Cu²⁺ em sítios octaédricas com distorção tetragonal, o sinal A₂ refere-se a íons Cu²⁺ formando aglomerados de CuO e o sinal K corresponde à pares de cobre.

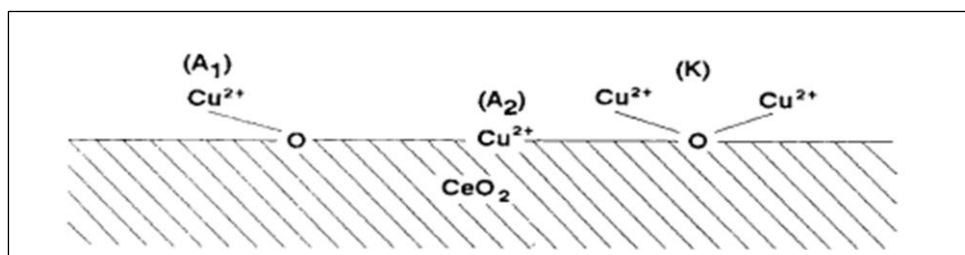


Figura 4.19: Modelo representando os sítios dos íons Cu^{2+} em CeO_2 . Extraído da referência Aboukais et al., (1992b).

As concentrações de íons Cu^{2+} das amostras dopadas com 1 % e 10 % em massa de cobre indicam que apenas uma pequena porcentagem desses valores foi de fato, inserida na estrutura do óxido de cério. Grande parte dos íons de cobre foi eliminada durante o processo de lavagem, após a síntese. A tabela 9 mostra as concentrações das espécies Cu^{2+} para ambas as amostras. É importante notar que as amostras com 10 % em cobre tratadas em atmosfera redutora apresentam forte redução na concentração de íons de Cu (II). Estes fatos associaram a formação de íons de Cu (I).

Tabela 9: Concentração de íons Cu^{2+} nas amostras dopadas com 1% e 10% em massa de cobre (em ppm).

Amostras	Dopado com 1 % de Cu (ppm)	Dopado com 10 % de Cu (ppm)
CeO_2 : Cu oxi. 500 °C	3054	10160
CeO_2 :Cu red. 500 °C	2240	2600

Para confirmar a possível formação de íons Cu^+ , tratamos uma amostra previamente reduzida em atmosfera oxidante, a fim de oxidar os íons Cu^+ (não paramagnéticos) a Cu^{2+} . Desta forma observaríamos um aumento na intensidade do sinal da amostra. Utilizamos uma amostra dopada com 10 % em massa de cobre e seu espectro é mostrado na figura 4.20.

Na figura 4.20 percebemos um aumento na intensidade do sinal da amostra após redução e oxidação, sobretudo do par de íons Cu^{2+} . Além disso, percebemos uma melhor resolução da estrutura hiperfina do par na amostra retratada, dando indícios

de que estes íons não sofrem influência de átomos vizinhos.

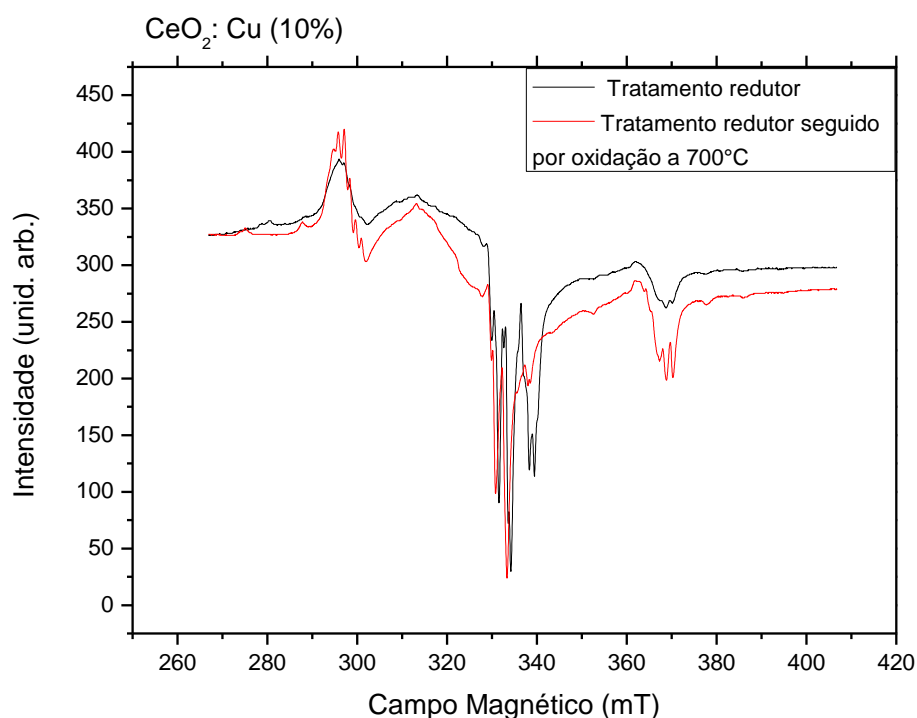


Figura 4.20: Espectro de ressonância paramagnética eletrônica para a amostra CeO_2 : Cu (10%) reduzido tratado em seguida a 700°C em atmosfera oxidante.

A fim de estudar se há formação de espécies superóxido O_2^- a partir da reação entre o pó nanoestruturado e H_2O_2 realizamos medidas contendo 40 mg do catalisador e 2 μL de H_2O_2 . As medidas foram realizadas entre 50 e 140 K.

Na figura 4.21, vemos o espectro de RPE da amostra dopada com 10% de cobre (oxidada) na presença de H_2O_2 . Podemos perceber o sinal intenso relativo ao cobre, mas nenhum sinal característico de espécies superóxido como foi observado em amostras de titanatos (BRANDÃO, 2012). Este fato indica que espécies de superóxido não são as espécies radicalares dominantes em CeO_2 na presença de H_2O_2 em conformidade com as medidas Raman e sim, espécies peróxido O_2^{2-} . Estas espécies são diamagnéticas ($S = 0$) e por isso não podem ser detectados por RPE.

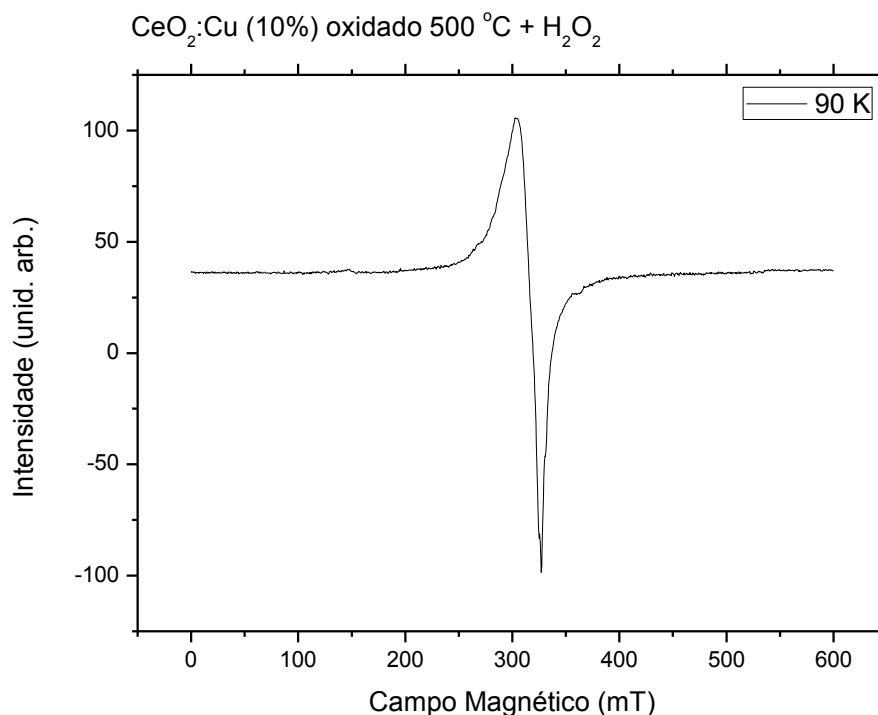


Figura 4.21: Espectro de ressonância paramagnética eletrônica para a amostra dopada com 10 % de cobre após tratamento oxidante na presença de H₂O₂, medido a 90 K.

4.4 - Testes Catalíticos

Considerando-se a grande quantidade de amostras geradas, apenas aquelas de melhor desempenho terão seus resultados apresentados nesta seção. Foram feitos testes catalíticos na oxidação de fuligem e na degradação de corantes usando peróxido de hidrogênio em solução aquosa ou luz UV.

4.4.1 - Oxidação de fuligem

Para os testes de oxidação de fuligem (Printex U – Degussa), utilizamos uma proporção em massa de 10 % de fuligem para 90 % de catalisador. As amostras foram preparadas em “*tight contact*” com o catalisador que representa uma mistura física feita por moagem.

As medidas de oxidação de fuligem foram feitas com medidas de análise

termogravimétrica (TGA). A análise termogravimétrica (TGA) permite monitorar a perda de massa das amostras em função do aumento da temperatura. Neste experimento, catalisador e fuligem misturados em “*tight contact*” são colocados em porta amostras (~ 5 mg), submetidos à elevação da temperatura em uma taxa de 10 °C por minuto no interior de um forno. Podemos determinar as temperaturas exatas em que ocorrem processos de degradação e oxidação das amostras e verificar a variação de massa das amostras. A medida pode ser realizada em um ambiente inerte ou, em nosso caso, sob atmosfera de O₂.

Mostramos na figura 4.22 um exemplo de espectros de TGA das amostras de CeO₂: Cu 10 % tratado em atmosfera oxidante e redutora a 500 °C misturada com fuligem na razão 9:1. Um aspecto interessante é que há um aumento de massa entre 200 – 250 °C para ambas as amostras, fato discutido adiante. Temos uma queda acentuada por volta de 300 °C associada à oxidação da fuligem. No intervalo entre 300 – 400 °C ocorre a queima da maior quantidade de fuligem, aproximadamente 8 % da fuligem misturada ao catalisador é oxidada.

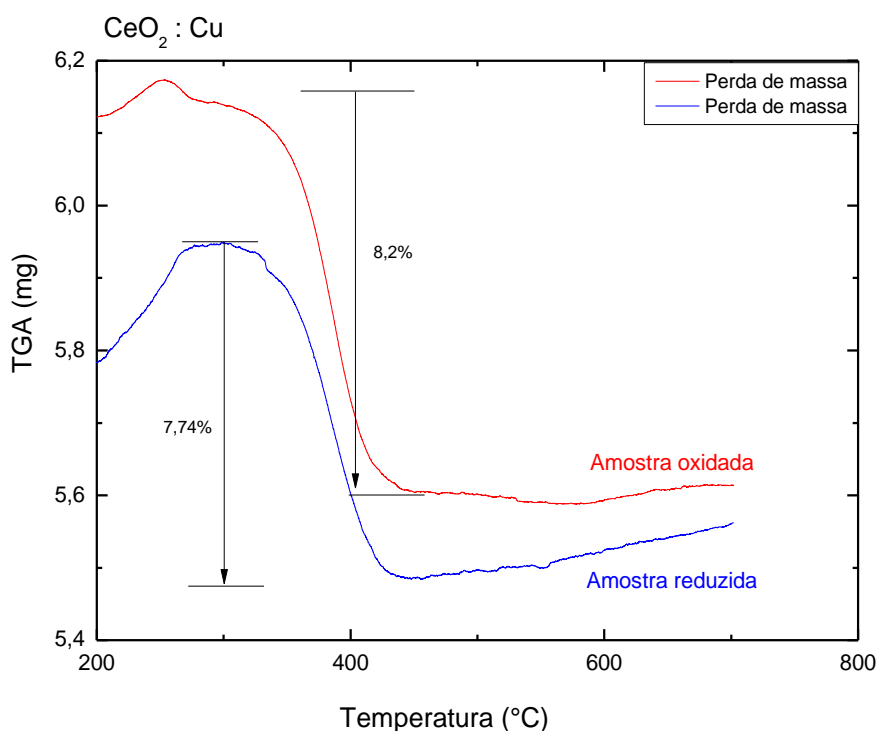


Figura 4.22: TGA das amostras contendo 10% de fuligem e 90% em massa do catalisador CeO₂: Cu.

Podemos ver que há também uma perda de massa que vai até ~ 100 °C que acreditamos ser devido à eliminação de umidade absorvida pelo material como pode ser visto na figura 4.22. Na amostra reduzida ocorrem em seguida dois ganhos pequenos de massa, seguido por um ganho de massa acentuado por volta de 200 °C, que também existe para a amostra oxidada. Esses ganhos de massa correspondem à oxidação de algum elemento, como os íons Cu^+ se oxidando a Cu^{2+} . Ainda na figura 4.22 vemos que ocorre um pequeno aumento de massa na amostra reduzida após 435 °C.

As temperaturas de início e término da queima da fuligem para todas as amostras medidas são apresentadas na tabela 10.

Tabela 10: Temperaturas de início e término de perda de massa, fornecidas por TGA, para misturas de catalisador com fuligem em "tight contact" na proporção de 9:1.

Amostra	Temperatura de início (°C)	Temperatura de término (°C)	ΔT (°C)
Fuligem pura	498	625	127
CeO ₂ comercial	164	482	318
CeO ₂ : N oxi 500°C	250	497	247
CeO ₂ : Fe oxi 500°C	194	469	275
CeO ₂ : Fe red 500°C	280	509	229
CeO ₂ : Cu oxi 500°C	277	456	179
CeO ₂ : Cu red 500°C	322	434	112

Os testes de oxidação de fuligem realizados forneceram resultados satisfatórios para todas as amostras testadas, tendo em vista que há uma grande redução na temperatura de início e término da queima da fuligem em comparação com a queima da fuligem pura. Destacamos a amostra de CeO₂: Cu tratada em atmosfera redutora que apresenta a queima total da fuligem em 434 °C como sendo a mais eficiente. Veremos mais adiante que essa mesma amostra se mostra mais eficiente em outros processos catalíticos.

Com o propósito de verificar as espécies presentes durante o contato entre fuligem e catalisador, um espectro de ressonância paramagnética eletrônica foi medido a 300 K. Na figura 4.23 podemos observar os espectros de RPE para uma amostra de fuligem pura e de uma amostra de fuligem (10 %) misturado a CeO_2 comercial (90 %) em “tight contact”.

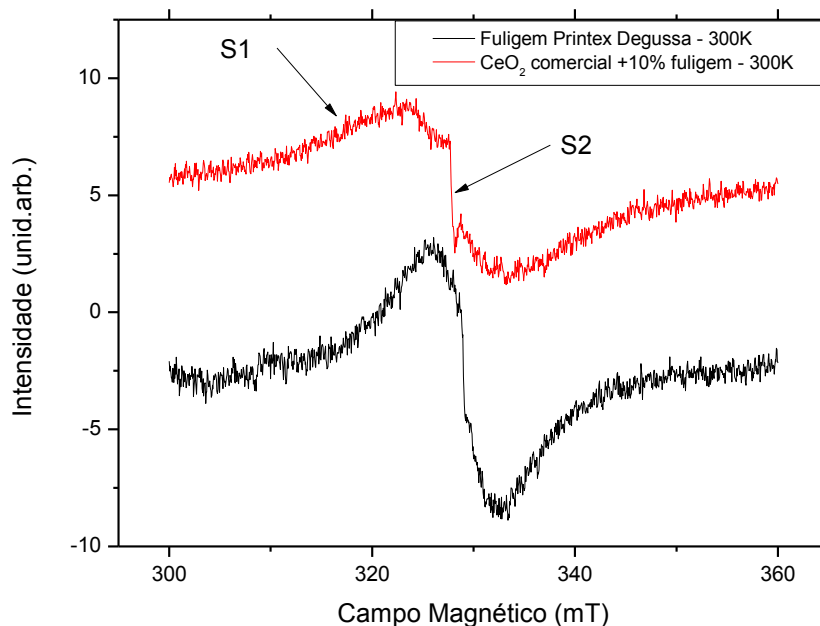


Figura 4.23: Espectro de ressonância paramagnética eletrônica de uma amostra de fuligem pura (preto) e de uma amostra de CeO_2 comercial (90 %) e fuligem (10 %) medido a 300 K.

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica para as amostras contendo catalisador e fuligem revelam a presença de dois sinais, designados S1 e S2 (SAAB et al., 2007) e estão presentes também nas amostras do catalisador CeO_2 : N e fuligem em “tight contact” (figura 4.24). O sinal S1 (linha larga; $g \approx 2,000$) pertence a um centro intrínseco da fuligem e o sinal S2 (linha estreita, $g \approx 2,003$) é somente observado após a mistura física da fuligem com o CeO_2 . Ambos os sinais são assinalados como espécies a base de carbono (ABI-AAB et al., 2001; SAAB et al., 2007; ISSA et al., 2009). O sinal S2 deve ser então atribuído a espécies radiculares na interface do catalisador com a fuligem. Ainda na figura 4.24 podemos observar a invariância destes sinais, na mistura catalisador - fuligem, em função do tratamento térmico dos catalisadores dopados com nitrogênio. Comparando as figuras 4.23 e 4.24

podemos notar que as amostras CeO_2 dopadas com nitrogênio apresentam maior intensidade do sinal S2. Saab e colaboradores (2007) atribuem o melhor desempenho catalítico na oxidação de fuligem a maior concentração deste sinal.

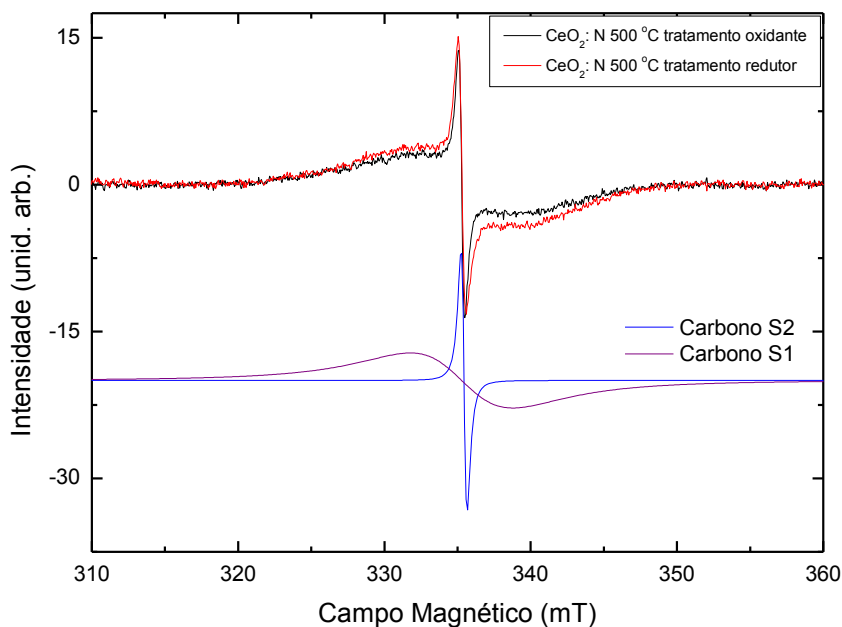


Figura 4.24: Espectro de ressonância paramagnética eletrônica para mistura contendo CeO_2 :N oxidado e catalisador na proporção em massa 9 : 1 em “tight contact” juntamente com os espectros simulados.

4.4.2 - Degradação do corante R6G na presença de peróxido de hidrogênio

Os resultados a seguir se referem aos testes catalíticos de degradação do corante catiônico R6G na presença de peróxido de hidrogênio em solução aquosa. O processo de adsorção, tido como fundamental neste processo não ocorre de forma intensa nos catalisadores sintetizados que foi entre 0 - 5 % para um $\text{pH} \approx 7$ em duas horas. Para determinar a adsorção das nossas amostras preparamos soluções aquosas de corante R6G e tiramos um espectro de absorvância. Após adição do catalisador na solução retiramos de tempo em tempo alíquotas da solução para medir a absorvância da solução aquosa do corante restante. Na tabela 11 mostramos a adsorção do corante na superfície dos catalisadores após 2 horas em $\text{pH} \approx 7$.

Tabela 11: Adsorção do corante R6G para vários catalisadores após 2 horas em $\text{pH} \approx 7$.

Amostra	% de corante adsorvido
CeO ₂ comercial	8
CeO ₂ : N ox. 500°C	5
CeO ₂ : Fe ox. 500°C	0
CeO ₂ : Cu ox. 500°C	7
CeO ₂ : Cu red. 500°C	0

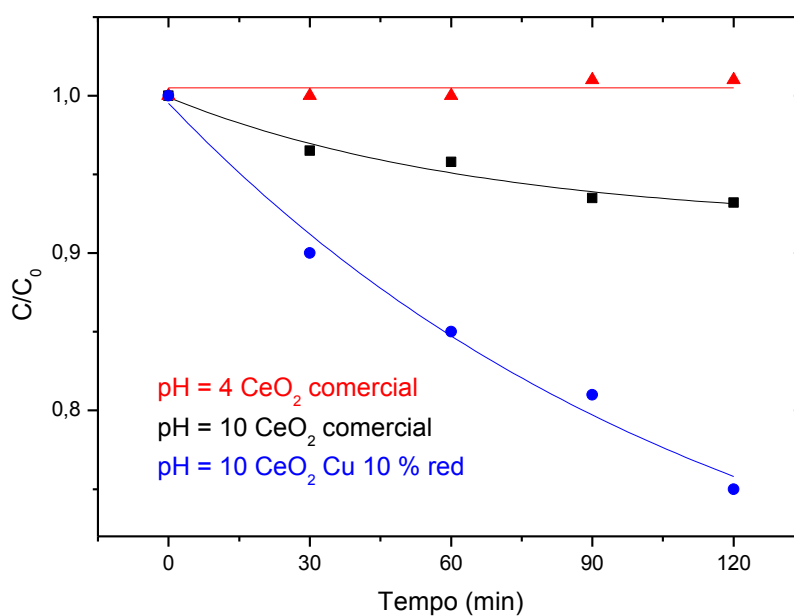


Figura 4.25: Curva de adsorção para solução de R6G na superfície do CeO₂ comercial em soluções aquosas $\text{pH} \approx 4$ (vermelho) e $\text{pH} \approx 10$ (preto) e CeO₂: Cu 10 % tratado em atmosfera redutora a 500°C em solução aquosa $\text{pH} \approx 10$ (azul).

Exploramos também a influência do pH no processo de adsorção lembrando que existem corantes aniônicos e catiônicos e que a superfície do catalisador é representada pelo ponto de carga zero (*isoelectronic point*). Em uma solução aquosa de R6G com $\text{pH} \approx 4$ nenhuma adsorção foi observada durante um período de 2 horas para o óxido de cério comercial. Porém, em solução de R6G com $\text{pH} \approx 10$ a adsorção teve um aumento para 6 % após 2 h (figura 4.25). Avaliamos da mesma forma o efeito

da variação do pH no processo de adsorção da amostra CeO_2 : Cu (10 %) tratada em atmosfera redutora de gás verde a 500 °C. O teste foi realizado apenas em $\text{pH} \approx 7$ e em meio básico devido a ineficiência da adsorção de R6G pela céria comercial em meio ácido. A adsorção foi de 25 % após duas horas e foi a maior adsorção obtida em todas as amostras (figura 4.25).

Na tentativa de estudar a influência da carga superficial do corante no processo de adsorção, utilizamos o corante aniônico laranja II (figura 4.26) em um teste catalítico idêntico ao realizado com a rodamina R6G que é corante catiônico: adicionamos 25 mg do CeO_2 comercial à 50 ml da solução aquosa do corante laranja II na concentração 10 mg L^{-1} . Outro método adotado consistia em variar o pH das soluções tingidas. Deixamos a solução em agitação por duas horas para avaliar a adsorção deste corante.

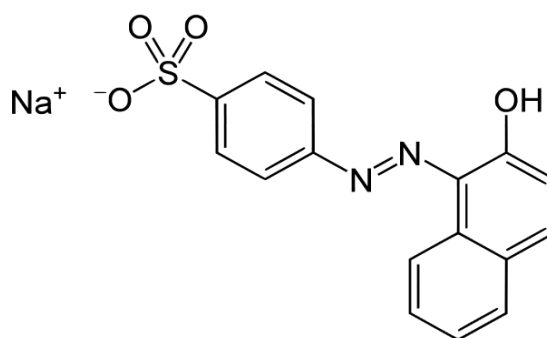


Figura 4.26: Estrutura química do corante aniônico laranja II.

Os testes de adsorção foram feitos usando-se os corantes rodamina R6G e laranja II e o catalisador usado foi o CeO_2 comercial. Para cada corante testamos uma solução com pH abaixo ($\text{pH} \approx 4$) e acima ($\text{pH} \approx 10$) do ponto de carga zero entre 6,8 a 8,0 do CeO_2 .

Como esperado, em meio ácido, a superfície do CeO_2 estará carregada positivamente e então corantes aniônicos (ácidos) serão adsorvidos mais facilmente, como ocorre com o laranja II. Em 90 minutos de adsorção 35% do corante foi adsorvido na superfície do CeO_2 comercial. Já em meio básico, a superfície do catalisador terá carga negativa, repelindo, portanto, as moléculas do laranja II. Em contrapartida, corantes catiônicos (como R6G) terão pouca adsorção em meio ácido e serão adsorvidos com mais intensidade em soluções básicas.

Para determinar a eficiência catalítica das nossas amostras na presença de peróxido de hidrogênio preparamos soluções aquosas de corante R6G. Após processo da adsorção (2 h) aplicamos o H_2O_2 na solução e de tempo em tempo retiramos alíquotas da solução para medir a absorbância da solução aquosa do corante.

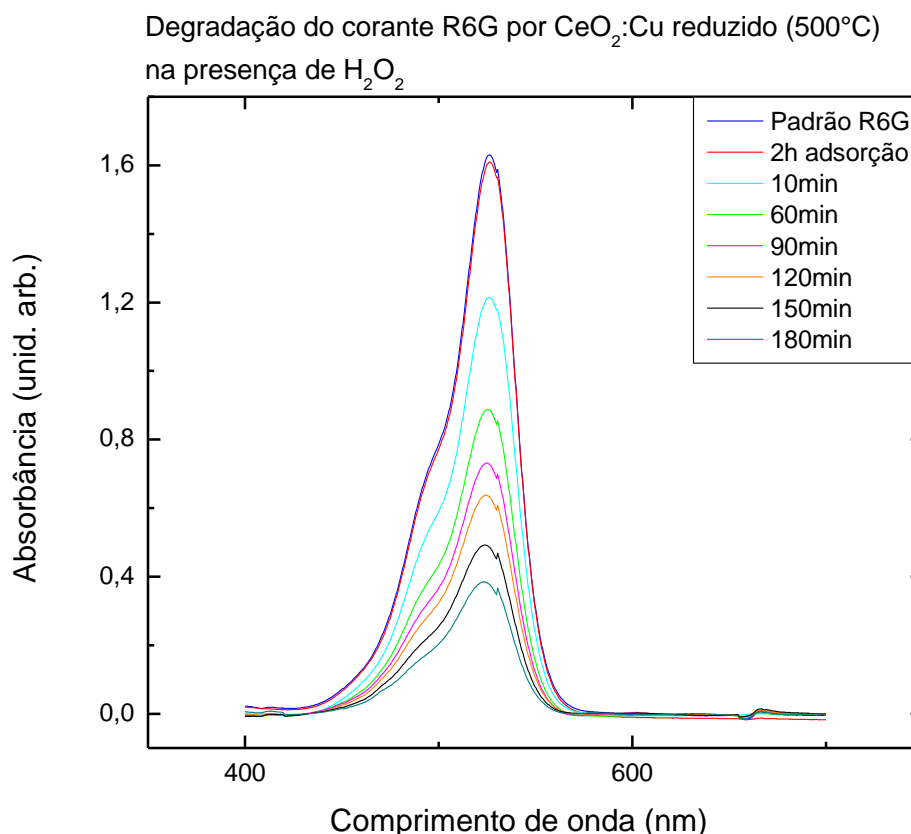


Figura 4.27: Espectros de absorbância do corante R6G em $50\ \mu\text{l}$ de solução aquosa ($\text{pH} = 7$) na presença do $\text{CeO}_2:\text{Cu}$ 10 % (25 mg) tratado em atmosfera redutora a 500°C e peróxido de hidrogênio (0,5 mL) em função do tempo.

Os espectros na figura 4.27 mostram as curvas de absorbância em função do tempo para 50 ml da solução R6G (com concentração $10\ \text{mg L}^{-1}$) contendo de 0,5 mL de H_2O_2 , e 25 mg do catalisador que neste caso foi o $\text{CeO}_2:\text{Cu}$ tratado em 500°C em atmosfera redutora. Todos os testes foram realizados na ausência de luz.

Comparamos a eficiência dos nossos catalisadores com o óxido de cério comercial. A amostra que apresentou melhor desempenho para degradação do corante foi a amostra dopada com 10% de Cu tratada a 500°C em atmosfera redutora.

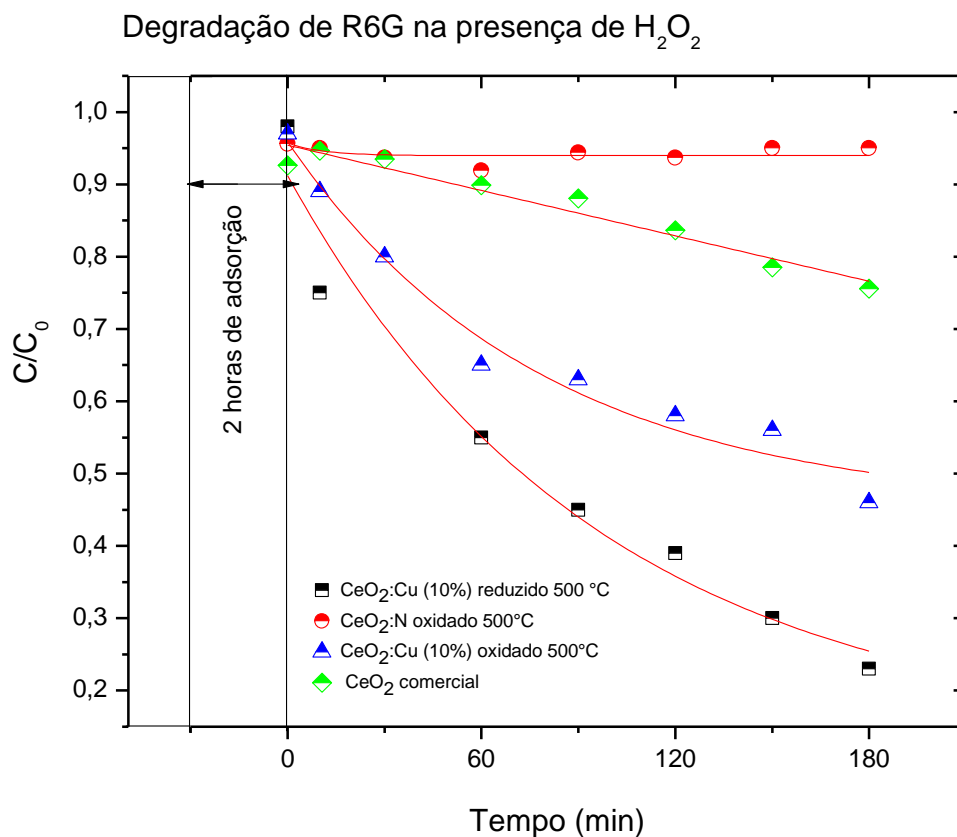


Figura 4.28: Curvas de degradação (concentração final/concentração inicial) do corante R6G com CeO_2 dopado com 10% de cobre tratado em atmosfera redutora e oxidante em comparação com CeO_2 : N calcinado em ar e CeO_2 comercial.

A figura 4.28 fornece um comparativo entre as amostras testadas e a amostra comercial. Nela são exibidas as razões entre a concentração medida em função do tempo (C) e a concentração inicial (C_0) da solução (10 mg L^{-1}). A degradação do corante R6G apresenta cinética de primeira ordem e pode ser ajustada através da equação 4.8:

$$C(t) = C_0 e^{-kt} \quad (4.8).$$

em que $C(t)$ é a concentração do corante na solução no instante t , C_0 a concentração inicial e k a constante cinética da reação.

Os catalisadores CeO_2 dopados com 10% de Cu são os mais eficientes na degradação do corante R6G com eficiência maior para o catalisador tratado em

atmosfera redutora quando comparado com o catalisador tratado em atmosfera oxidante. As constantes cinéticas são dadas na tabela 12.

Tabela 12: Constantes cinéticas de reação (k) para os catalisadores sintetizados com nitrogênio e 10 % de cobre.

Amostras	k (s^{-1})
CeO ₂ : N oxi. 500 °C	0,0003
CeO ₂ : Cu oxi. 500 °C	0,0037
CeO ₂ : Cu red. 500 °C	0,0073
CeO ₂ comercial	0,0014

Devemos notar que após três horas de degradação cerca de 80 % do corante foi decomposto pelo catalisador CeO₂: Cu (10 %) tratado em atmosfera redutora, amostra que obteve melhor desempenho catalítico.

Para testar a capacidade de fotocatalise da amostra dopada com cobre, realizamos ainda um teste de fotodegradação utilizando 50 ml da solução de R6G (com concentração 10 mg L⁻¹) e 25 mg do catalisador CeO₂: Cu (10 %) reduzido na presença de uma lâmpada UVA (potência 5W, comprimento de onda 366 nm). Devemos ressaltar que este teste foi realizado sem adição de H₂O₂. O procedimento para avaliar a eficiência catalítica na presença de luz é similar ao anterior. As soluções aquosas, contendo o corante e catalisador, são iluminadas e de tempo em tempo são retiradas alíquotas para medir a absorbância. Não conseguimos evidenciar para nenhum catalisador produzido por nós eficiência fotocatalítica.

Para avaliar se os processos catalíticos envolvem radicais, em especial espécies reativas de oxigênio, usamos a técnica de ressonância paramagnética eletrônica junto com o método de armadilhas de spin. O método consiste na interação de uma armadilha de spin (*spin trap*), uma substância diamagnética que captura um radical livre, dando origem a um produto paramagnético estável, chamado de aduto de spin. No caso de *spin trap* do tipo nitrona, como é o caso do DMPO (*5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide*), o que ocorre é a ligação do radical ao carbono adjacente ao grupo

nitróxido, ficando o radical mais distante do orbital que contém o elétron desemparelhado (figura 4.29).

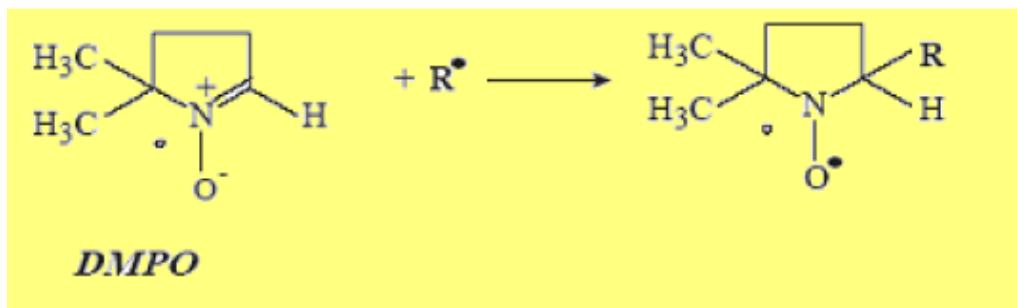


Figura 4.29: Armadilha de spin nitrona DMPO.

As espécies reativas envolvidas no processo de degradação dos corantes foram avaliadas por meio de medidas de RPE e armadilhas de spin, usando-se o DMPO em água.

Para a realização das medidas com armadilhas de spin, utilizamos uma solução aquosa contendo 2,5 mg do catalisador sintetizado em 1 mL de água destilada. Imediatamente antes das medidas de RPE adicionamos a 500 μL desta solução cerca de 500 μL de DMPO. Para os testes envolvendo H_2O_2 utilizamos 25 μL da solução aquosa com o catalisador + 25 μL de H_2O_2 + 500 μL de DMPO. Na figura 4.30 vemos o aumento da intensidade do sinal de espécies paramagnéticas relacionados com os adutos de spin do DMPO na solução contendo H_2O_2 , o que sugere que o peróxido de hidrogênio é o responsável pela geração dos adutos e radicais na solução aquosa mais o catalisador e H_2O_2 .

Podemos concluir que há geração de dois tipos de radicais envolvidos na interação do CeO_2 dopado com H_2O_2 . São eles o radical peróxido (detectado por espectroscopia Raman) e radical hidroxila. Analisando os espectros de RPE (figura 4.30 b) constatamos que o aduto principal é o do radical OH^\bullet . Os parâmetros do Hamiltoniano de spin deste espectro são: $g = 2,0067$; $a_N = 1,43$ mT e $a_H = 1,43$ mT (espectro na figura 4.30 b em azul).

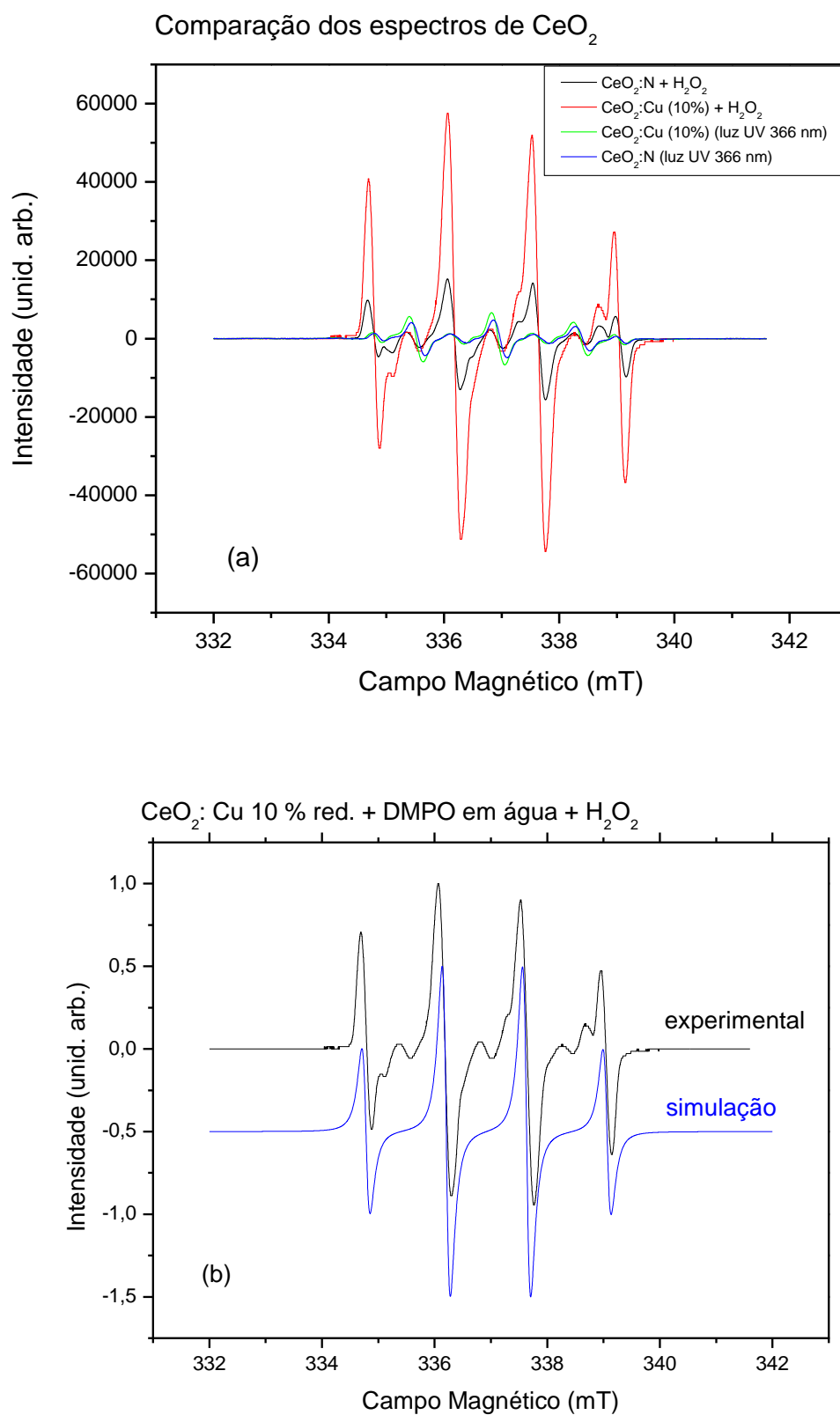


Figura 4.30: (a) Espectros de RPE de soluções aquosas contendo a armadilha de spin DMPO e o catalisador CeO_2 na presença de H_2O_2 ou na presença de luz UV 366 nm e (b) Medida e simulação do espectro de RPE do aduto dominante após aplicação de H_2O_2 .

O radical hidroxila (OH^\bullet) é fundamental no processo de degradação do corante e o catalisador de CeO_2 : Cu 10 % tratado em atmosfera redutora é o mais eficiente, bem mais do que as amostras dopadas com nitrogênio corroborando com os resultados obtidos na degradação do corante R6G. Também fizemos os testes com DMPO sem peróxido de hidrogênio, mas na presença de luz UV. Ambas as amostras CeO_2 : Cu 10 % e amostras CeO_2 : N mostram baixa eficiência em gerar adutos de spin do DMPO.

Explicamos a melhor eficiência catalítica da amostra dopada com 10 % de cobre tratada em atmosfera redutora, tanto em processo de oxidação catalítica de fuligem quanto na degradação de corante R6G por dois fatores: a maior formação de vacâncias de oxigênio com a formação de espécies de peróxido O_2^{2-} e a presença de pares redox $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$, responsável pela formação do radical hidroxila.

5 - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 - Defeitos intrínsecos e extrínsecos em CeO₂

Nos capítulos anteriores pudemos notar que a estrutura não estequiométrica do CeO₂, o CeO_{2-x}, confere a este material suas propriedades catalíticas. Os defeitos intrínsecos fundamentais para a catálise são as vacâncias de oxigênio, V_O, que a princípio pode ser um doador simples ou duplo: V_O⁰ com dois elétrons, V_O⁺ com um elétron e V_O²⁺ sem elétron. Apesar de diversos trabalhos (SKORODUMOVA et al., 2002; NOLAN, 2010) indicarem que a formação de vacâncias de oxigênio está diretamente associada a formação de centros Ce³⁺, pudemos verificar que estes centros se apresentam em baixas concentrações (< 1 ppm) nas amostras sintetizadas por nós, como no caso das amostras do tipo CeO₂: N. Nas demais amostras, não foi possível quantificar os centros Ce³⁺ por meio dos espectros de ressonância paramagnética eletrônica, pois o sinal típico não foi detectado. Também não observamos nenhum estado paramagnético da vacância de oxigênio o que é bastante comum em óxidos de metais de transição.

Os defeitos extrínsecos, causados pela inserção dos dopantes com valência menor na estrutura do óxido de cério, devem ser neste caso, os responsáveis pelo aparecimento das vacâncias de oxigênio, por meio de um mecanismo de compensação de cargas, como proposto por Hu e Metiu (2010). Além disso, os modelos propostos por Preda e colaboradores (2011) e Zhao e coautores (2010) estão de acordo com nossas observações. Acreditamos que as vacâncias de oxigênio se formam através da formação de dois íons Ce³⁺ que doam de imediato os seus dois elétrons 4f para a vacância. O defeito formado é constituído por dois íons Ce⁴⁺ ligados a uma vacância de oxigênio com dois elétrons formando um estado singleto diamagnético com $S = 0$.

A análise dos difratogramas de raios X revelou a existência apenas da fase cúbica do tipo fluorita com grupo espacial *Fm-3m* em todas as amostras de CeO₂ produzidas por nós, o que indica a inserção dos dopantes na estrutura do óxido. Os difratogramas de raios X são em concordância com a literatura (TROVARELLI, 1996; ADACHI E IMANAKA, 1998). Pudemos perceber a dependência entre a temperatura de

calcinação e o tamanho dos cristalitos: os picos se tornam mais estreitos à medida que a temperatura de calcinação aumenta o que indica um aumento no tamanho dos cristalitos e conseqüentemente um aumento na cristalinidade das amostras. Porém há perda de área superficial com o aumento do tamanho do cristalito, como também detectamos por BET. Em nossos processos catalíticos vimos que a área superficial e o tamanho de poros do CeO_2 não são os fatores mais importantes para ter um catalisador eficiente.

De acordo com os dados obtidos por meio de espectroscopia Raman, pudemos confirmar a formação de espécies peróxido O_2^{2-} a partir da interação dos pós de CeO_2 com tamanhos de cristalitos entre 10 a 50 nm com peróxido de hidrogênio. Já as espécies O_2^- não foram detectadas por meio de espectroscopia Raman ou RPE. As espécies de superóxido são bastante reativas, podendo se transformar em O_2^{2-} com um pequeno aumento na temperatura (PUSHKAREV et al., 2004). A formação de O_2^- na verdade não está ligada a presença de vacâncias de oxigênio e sim a presença de íons de Ce^{3+} como foi previsto em cálculos teóricos (PREDA et al., 2011). De acordo com Preda e coautores (2011), espécies superóxido se formam a partir da interação de O_2 com vacâncias de oxigênio ligadas a íons Ce^{3+} de baixa coordenação. Os íons Ce^{3+} são oxidados a Ce^{4+} quando há interação com O_2 , impedindo uma nova formação de centros O_2^- . Este fato aliado à alta reatividade dos radicais O_2^- torna sua detecção muito difícil.

Ainda observando o espectro Raman das amostras dopadas com cobre (figura 4.7) percebemos a intensidade da banda em 600 cm^{-1} associada provavelmente à presença de íons Ce^{4+} ligados a vacâncias de oxigênio superficiais. Esta banda é mais pronunciada nas amostras dopadas com Fe e Cu. Como citado anteriormente, a dopagem com íons de valência menor pode ser um processo mais eficiente para a formação de V_O que tratamentos térmicos em ambiente redutor. Na verdade não observamos em todas as nossas amostras tratadas em atmosfera redutora a formação de espécies Ce^{3+} diferentemente do que acontece em amostras de TiO_2 (BRANDÃO, 2012). Em TiO_2 , a formação de Ti^{3+} intersticiais é o processo dominante quando se trata termicamente as amostras em ambiente redutor. A formação de espécies de Ti^{3+} é acompanhada pela formação de espécies superficiais de O^- e formação de vacâncias

de oxigênio.

A análise dos espectros RPE das amostras de CeO₂ sintetizadas por nós indica que a linha a meio campo, linha isotrópica com $g = 2,01$ é causada provavelmente por um íon O⁻, gerado pela captura de um buraco por um oxigênio estrutural (O²⁻) (BRANDÃO, 2012). Este buraco pode ser causado pela substituição de um íon Ce⁴⁺ da rede pelo íon dopante de carga menor que +4 (Fe³⁺ ou Cu²⁺). Não observamos a formação de espécies de superóxido O₂⁻ como foi o caso observado por outros autores (ZHANG e KLABUNDE, 1992).

As espécies paramagnéticas Ce³⁺ foram identificadas apenas nas amostras CeO₂: N. Na amostra dopada com ferro tratada em atmosfera redutora há indícios da presença de íons Ce_b³⁺ ($g_{\perp}=1,97$, $g_{\parallel}= 1,96$), pois há um sinal sobreposto ao sinal do ferro com $g = 2,001$.

No trabalho de Abi-aad et al. (1993) pode-se identificar dois sinais relacionados com íons de Ce³⁺ com fatores g dados por: sinal A ($g_{\perp} = 1,967$; $g_{\parallel} = 1,947$) e sinal D ($g_{\perp}= 1,967$; $g_{\parallel} = 1,940$). Como $\Delta g_A > \Delta g_D$ ($\Delta g = g_{\perp} - g_{\parallel}$) o número de coordenação de A é menor que o do sinal D. Os autores observam ainda que com o aumento da temperatura de calcinação e conseqüentemente desidratação da amostra, ocorre diminuição da intensidade do sinal D e aumento do sinal A. Isso se torna um indício de que as espécies D estão cercadas por mais moléculas de H₂O que as espécies A. Desta forma, as espécies A são provavelmente íons Ce³⁺ presentes no *bulk* do sólido enquanto que as espécies D correspondem a íons Ce³⁺ com ligantes de fácil remoção (ABI-AAD et al., 1993).

As nossas amostras de CeO₂ dopadas com ferro apresentam dois sinais característicos de íons Fe³⁺. Liang e colaboradores (2009), relatam também estes dois sinais, característicos de substâncias contendo Fe³⁺, em amostras de CeO₂ dopadas com Fe. De acordo com estes autores, a inserção de átomos de ferro provoca o aparecimento dos sinais em $g = 2,00$ e $g = 4,30$. Como conseqüência os sinais em $g = 1,96$ e $g = 1,99$, que são característicos de íons Ce³⁺ presentes no *bulk* e superfície respectivamente, desaparecem indicando a substituição dos íons Ce⁴⁺ de superfície e em seguida do *bulk* por íons de ferro. Os mecanismos de substituição de íons Ce⁴⁺ por íons trivalentes podem acontecer de duas maneiras: compensação por vacâncias de

oxigênio, onde uma vacância é criada para balancear a carga quando dois cátions Ce^{4+} são substituídos por dois íons trivalentes; ou mecanismo de compensação intersticial, onde três íons Ce^{4+} são substituídos por três íons trivalentes e a neutralidade é acompanhada pela localização de um íon trivalente numa posição intersticial na estrutura do CeO_2 (LIANG et al., 2009).

As vacâncias de oxigênio também não foram detectadas por meio de RPE. De acordo com os fatos relatados durante a dissertação, acreditamos que estes centros (com dois elétrons) possuem uma configuração diamagnética, num estado singlete com spin total nulo, ou seja, $S = 0$ bastante comum em óxidos de metais de transição.

Nas amostras dopadas com cobre percebemos a formação de pares de íons Cu^{2+} caracterizados por um spin $S = 1$ e fator g isotrópico 2,04. Há também um sinal atribuído a íons Cu^{2+} em posições isoladas, com $g_{\perp} = 2,07$; $g_{\parallel} = 2,22$. De acordo com Aboukais et al. (1996) os monômeros e dímeros de íons Cu^{2+} estão localizados nas posições de íons Ce^{4+} na rede do CeO_2 . O dímero é formado quando dois íons Cu^{2+} estão situados a uma distância de aproximadamente 3,6 Å e são separados por um átomo de oxigênio. Além disso, a redução dos dímeros por H_2 deve ocorrer em duas etapas: redução dos átomos de oxigênio que ligam os dímeros e finalmente redução dos íons Cu^{2+} . Resultados semelhantes foram obtidos por Lamonier e colaboradores (1996), indicando a presença de íons Cu^{2+} em posições substitucionais na estrutura do óxido de cério.

Em outro trabalho de Aboukais e colaboradores (1992b), os autores indicam que a distância de separação entre os íons de cobre que formam o par com distância de 3,4 Å é menor que o parâmetro de rede da ligação Ce – Ce (5,41 Å) sugerindo que não se pode ter dois íons Cu^{2+} em duas posições intersticiais próximas. Os sinais detectados são mostrados na figura 4.17 (B). A alta resolução das componentes paralela e perpendicular do sinal referente ao par de íons de cobre é um indicio da presença do átomo de oxigênio entre os íons equivalentes do dímero. De fato, nas amostras cujo tratamento térmico foi feito em atmosfera de Hélio e, deficiente em oxigênio, o sinal do dímero teve sua intensidade diminuída e se tornou desestruturado (ABOUKAIS et al., 1992b).

Acreditamos que a dopagem com íons Cu^{2+} seja mais eficiente que a dopagem

com íons Fe^{3+} na formação de vacâncias de oxigênio para promover a neutralidade elétrica da estrutura.

5.2 - Teste catalítico: Oxidação da fuligem

A interação do óxido de cério com fuligem gera espécies paramagnéticas compostas por carbono, como visto nas figuras 4.23 e 4.24. De acordo com Abi-aad e colaboradores (2001), o sinal S1 possui simetria axial com valores de g e largura de linha dependentes da temperatura. A anisotropia do tensor g se torna menor até atingir um valor $g_{iso} = 2,008$ quando a medida é feita a 673 K. Os parâmetros deste sinal são consistentes com espécies radicalares oxigenadas fortemente adsorvidas na superfície das partículas de carbono. Já o sinal S2 é isotrópico e bem forte com fator $g_{iso} = 2,001$. S2 foi atribuído a radicais hidrocarbonetos, não oxigenados, fracamente ligados à superfície do catalisador (ABI-AAD et al., 2001).

Issa e colaboradores (2009) atribuem o sinal S1 a radicais livres de carbono com fator $g_{iso} = 2,0022$. É importante notar no trabalho de Issa et al. (2009) que o sinal S1 presente apenas no espectro gerado para a fuligem pura se soma a outro sinal (S2, $g_{iso} = 2,0024$) quando o contato com o catalisador é estabelecido. Portanto, S2 pode estar relacionado ao número de pontos de contato entre os dois sólidos.

Analisando os resultados obtidos pela análise termogravimétrica (TGA), comparando-se as amostras sintetizadas com a amostra de óxido de cério comercial, vemos que a céria comercial inicia a oxidação da fuligem a uma temperatura mais baixa que os catalisadores sintetizados por nós. Apesar do CeO_2 comercial iniciar o processo de oxidação antecipadamente, há um grande variação entre as temperaturas de início e término da queima (~ 318 °C). Já as amostras dopadas apresentam uma eficiência maior na queima, no sentido de que é necessária uma variação menor na temperatura para que ocorra a queima completa da fuligem, por exemplo, para a amostra dopada com 10 % de cobre tratada em atmosfera redutora a 500 °C, essa variação é de apenas 112 °C.

Ainda de posse dos dados obtidos com a TGA, vemos que na amostra reduzida contendo 10 % de cobre o aumento de massa que ocorre entre 200 °C e 300 °C é de

0,16 mg. Isso pode ser resultado da adsorção de O_2 na superfície da céria, que interage com as vacâncias existentes, sobretudo na amostra reduzida. Essas características não se mostraram presentes em nenhuma medida de TGA realizados para as demais amostras dopadas com Fe e N. Apenas as amostras dopadas com Cu apresentaram esse diferencial. Acreditamos que a amostra CeO_2 : Cu reduzida tenha um número alto de vacâncias de oxigênio essenciais para o processo de oxidação de fuligem. São estes defeitos os responsáveis pela interação do CeO_2 reduzido com O_2 para gerar espécies reativas superóxido e peróxido. De acordo com o ganho de massa (0,16 mg) na faixa de 200 °C, esse valor deve corresponder à adsorção de aproximadamente 5 μM de O_2 . Outro fator importante é o ganho de massa após 435 °C na figura 4.22, que pode ser uma confirmação da existência de espécies Cu^+ na amostra. As espécies Cu^+ se oxidam a Cu^{2+} durante o processo de queima que ocorre a uma temperatura mais elevada, sendo este processo responsável pelo aumento de massa da amostra.

Como foi discutido anteriormente, as espécies superóxido não serão mais responsáveis pelos processos de catálise a partir do momento que o defeito $Ce_{BC}^{3+} - V_O$ (BC - baixa coordenação) for removido após a interação com O_2 . Além disso, em Pushkarev et al. (2004) vemos que as espécies superóxido são instáveis termicamente, podendo se transformar facilmente em espécies O_2^{2-} com um ligeiro aumento da temperatura. Esses fatores nos levam a acreditar que as espécies responsáveis pela oxidação da fuligem em temperaturas mais altas são, portanto, espécies peróxido.

5.3 - Testes catalíticos: Degradação de corante

Em relação aos testes de degradação do corante, de acordo com o apresentado nas seções anteriores, temos novamente a formação de duas espécies reativas a partir da interação das vacâncias de oxigênio presentes no óxido de cério parcialmente reduzido (CeO_{2-x}) com o oxigênio molecular (O_2). A existência de O_2^- está intimamente relacionada à presença de íons Ce^{3+} de baixa coordenação, localizados em extremidades da estrutura, por exemplo. Já as espécies peróxido são recuperadas durante as reações, pois sua formação depende simplesmente da existência de vacâncias de oxigênio.

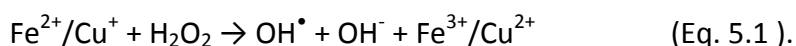
Os resultados de degradação obtidos para a amostra CeO₂: Fe oxidada a 500 °C indicam a adsorção não é eficiente na superfície desta amostra, porém a taxa de degradação, após a adição de H₂O₂, foi de 37 % do corante. Considerando-se que a amostra apresenta área superficial de 70 m²g⁻¹, podemos supor que a área superficial talvez não seja um fator decisivo para o processo de degradação. De fato, deve haver espécies reativas envolvidas que desempenham um papel mais acentuado durante a degradação. A amostra CeO₂: N calcinada em ar a 500°C também mostrou-se pouco eficiente para degradar o corante R6G e mesmo possuindo uma área superficial alta (~ 85 m²g⁻¹) a adsorção do corante foi pouco eficiente (tabela 10). Os estudos realizados por Guo et al. (2011) estão em concordância com nossos resultados. Estes autores mostraram que a área superficial não apresenta relação com atividade catalítica de óxidos metálicos tais quais ZnO, TiO₂ e MgO, o que também foi verificado em nossos testes.

O pH tem uma grande influência na carga superficial do catalisador, interferindo no processo de adsorção do corante. O efeito do pH depende do tipo de corante usado e do ponto de carga zero do catalisador (*isoeletronic point*). O ponto de carga zero é caracterizado pela neutralidade elétrica da superfície do catalisador numa solução aquosa. Quanto menor o pH maior será a concentração de íons H⁺ na solução, acarretando na positividade da superfície do material. Em pH básico, menor será a concentração de íons H⁺, resultando numa superfície negativamente carregada. Os relatos na literatura indicam que o ponto de carga zero (P_{zc}) para o CeO₂ varia entre 6,8 e 8,0 (JI et al., 2009; FARIA e TRASATTI, 1994). Logo para corantes catiônicos serem bem adsorvidos na superfície do CeO₂, o ideal é que a solução tenha pH maior que P_{zc}, processo que pode ser controlado pela adição de uma solução básica à solução do corante. De acordo com nossas medidas, a solução aquosa do corante tem pH ≈ 7, bem próximo ao valor do P_{zc}, sendo este talvez um fator que explique a pouca adsorção do corante na superfície dos catalisadores sintetizados por nós.

Vamos agora dar atenção às espécies reativas geradas a partir da interação entre o óxido de cério e H₂O₂ em solução aquosa, situação em que testamos a degradação do corante R6G. Segundo nossos resultados obtidos por espectroscopia Raman, a adição de H₂O₂ sobre o CeO₂ dopado é responsável pelo aparecimento de

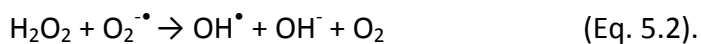
uma banda por volta de $831 - 877 \text{ cm}^{-1}$ atribuída a espécies peróxido, em algumas amostras (CeO₂: Fe oxidado, CeO₂: N reduzido, CeO₂: Cu oxidado e reduzido) sintetizadas.

É sabido que a interação entre Fe ou Cu e H₂O₂ pode promover a formação do radical hidroxila, OH[•], altamente reativo, processo conhecido como reação Fenton (equação 5.1).



Fenton em 1894 relatou o processo de oxidação catalítica do ácido tartárico na presença de sais ferrosos e H₂O₂ (FENTON, 1894). O radical hidroxila pode oxidar compostos orgânicos a CO₂, H₂O e íons inorgânicos e é formado geralmente em reações que envolvem agentes oxidantes como H₂O₂ (NOGUEIRA et al., 2007).

O radical hidroxila pode ser formado também pela reação entre H₂O₂ e o radical O₂^{•-} (eq. 5.2), catalisada por metais de transição (reação de Haber-Weiss) (VALKO et al., 2005):



Recentemente, Heckert e colaboradores (2008) reportaram reações catalisadas por um composto contendo Ce³⁺ na presença de peróxido de hidrogênio. Tendo em vista que é necessária a presença de um metal em estado reduzido para iniciar a produção de radicais, os autores testaram o íon Ce no estado +3, para avaliar se esse íon possibilita uma reação tipo Fenton. Essa hipótese foi comprovada, mostrando que o íon Ce³⁺ (existentes no CeO_{2-x}) na presença de H₂O₂, pode sofrer ciclos redox, promovendo a reação do tipo Fenton. Por meio de medidas de ressonância paramagnética eletrônica usando o método de armadilhas de spin (*spin-trap*) e o DEPMPO, estes autores concluíram que ambos os radicais superóxido e hidroxila são gerados na presença do cério e peróxido de hidrogênio. De fato, os autores concluíram a partir das simulações dos espectros de RPE que há formação de outro aduto de spin com espécies OOH. Os radicais, hidroxila e superóxido, são

gerados por reações tipo Fenton/Haber-Weiss descritas em seguida (HECKERT et al., 2008):

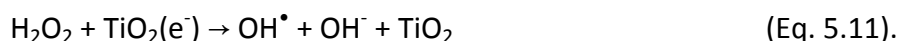
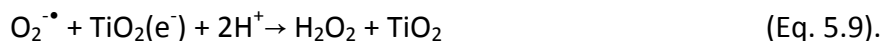
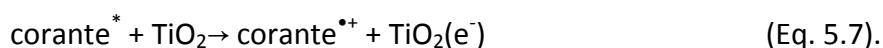


Cai et al. (2010) comprovaram a eficiência do CeO_2 dopado com Fe para degradar o corante orgânico aniônico ácido laranja 7 (AO7). Segundo seus resultados, utilizando medidas de ressonância paramagnética eletrônica com a armadilha de spin DMPO na presença de H_2O_2 , a espécie radicalar formada na ausência de luz é OH^\bullet . Os autores sugerem ainda dois caminhos para a formação dos adutos DMPO - OH^\bullet : ataque do OH^\bullet ativo ao DMPO ou reações na superfície entre DMPO e espécies peróxido. As espécies peróxido podem reagir com H_2O_2 e formar espécies OOH , O_2^- e OH^\bullet . Sob luz visível, Cai e colaboradores (2010) relataram um aumento na intensidade no sinal do aduto DMPO - OH^\bullet , em solução aquosa do corante AO7, provavelmente devido à transferência de carga do AO7 excitado pela luz visível, que ejeta um elétron para espécies peróxido na superfície, resultando na geração de radicais OH^\bullet . Esses radicais gerados atacam o corante orgânico.

Ji e colaboradores (2009) também testaram a eficiência fotocatalítica do CeO_2 na degradação do corante AO7. Neste caso, os autores utilizaram como fonte de luz visível uma lâmpada de halogênio de 1000 W, 50 ml de solução AO7 (70 mg L^{-1}) e 50 mg de CeO_2 com variações no pH feitas pela adição de 1M de HNO_3 e NH_4OH . Para avaliar quais são as espécies reativas envolvidas na mineralização do corante, o reator usado para os experimentos foi vedado e N_2 foi injetado, antes da irradiação, para eliminar parte do oxigênio. Nestas condições, o oxigênio adsorvido deve ser suficiente para degradar o corante apenas no início, e constatou-se que após o oxigênio ser completamente utilizado a reação cessou. Isso é um indício de que o oxigênio é a fonte das espécies reativas, sendo o ânion superóxido a espécie responsável pela degradação do corante de acordo com os autores (JI et al., 2009).

Explicamos o melhor efeito catalítico do CeO₂ dopado com cobre e tratado em atmosfera redutora na presença de peróxido de hidrogênio na degradação de corantes com dois fatores: (i) a maior concentração de vacâncias de oxigênio que levam a maior quantidade de espécies peróxido (O₂²⁻) na superfície do CeO₂ e (ii) a formação de pares redox Cu²⁺/Cu⁺ que permitem reação de tipo Fenton. De fato este processo também ocorre para as amostras dopados com ferro, mas o efeito é de menor eficiência.

A degradação do AO7 pelo TiO₂ comercial (P25) na presença de luz visível ocorre graças à excitação do corante que ejeta um elétron na banda de condução Ti3d. Este elétron é então capturado pelo oxigênio na superfície do TiO₂ dando origem a radicais superóxido que podem formar H₂O₂, radicais hidroperoxila (HO₂[•]), e radicais hidroxila (OH[•]), de acordo com as reações (JI et al., 2009):



No caso do CeO₂, sendo este óxido um isolante com *gap* de ~ 6 eV entre sua banda de valência (O 2p) e condução (Ce 5d), o que ocorre é a excitação do corante com transferência de um elétron para o nível Ce 4f existente dentro do *gap*. Este elétron é capturado por moléculas de O₂ na superfície do catalisador, gerando radicais O₂^{•-}, responsáveis pela degradação do corante (JI et al., 2009). O processo pode ser visto na figura 5.1.

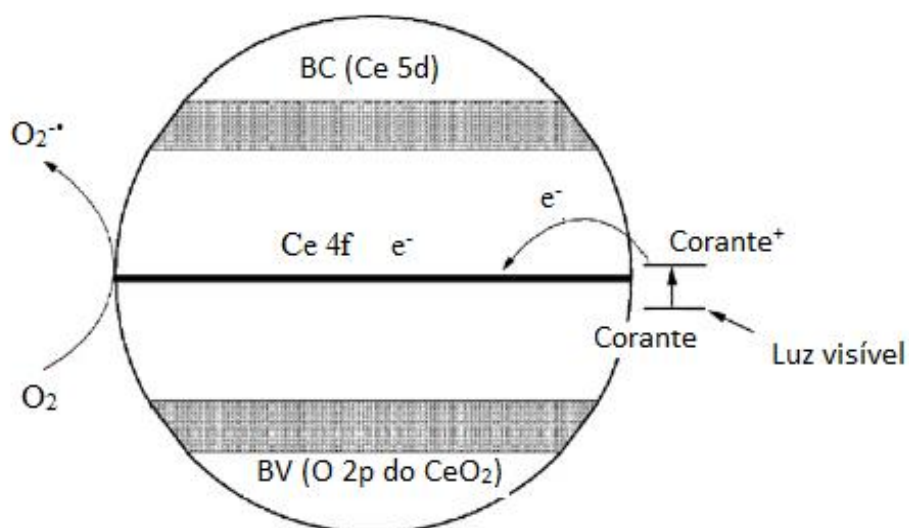


Figura 5.1: Mecanismo de fotocatalise no CeO_2 . Extraído da referência Ji et al., (2009).

Vimos em nossos testes catalíticos e também nas medidas de RPE em solução aquosa usando o DMPO como armadilha de spin que todas as amostras de CeO_2 produzidas por nós não apresentam efeito fotocatalítico sob luz na região de UVA. Este fato é em concordância com o CeO_2 sendo um material isolante com *gap* de energia no UV distante diferentemente de outros óxidos de metais de transição que apresentam propriedades semicondutoras como o caso de TiO_2 .

6 - CONCLUSÕES

Neste trabalho, produzimos nanopartículas de CeO₂ via rota química húmida e síntese hidrotermal com dopagens não metálicas (N) e com metais de transição (Cu, Fe). Analisamos a estrutura cristalina das nanopartículas, determinamos o tamanho de cristalitos através de difração de raios X e medimos a área superficial com método BET. Por meio de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e espectroscopia Raman, investigamos a formação de defeitos e estudamos os seus efeitos na catálise heterogênea. Estudamos processos catalíticos como a oxidação de fuligem em função da temperatura e a degradação de corantes catiônicos na temperatura ambiente em presença de peróxido de hidrogênio e sob luz UVA. As conclusões das investigações são listadas abaixo.

CeO₂ nanoparticulado é um eficiente catalisador oxidante em temperaturas entre 300 e 400 °C devido a formação de espécies de peróxido O₂²⁻ na sua superfície adsorvidos em vacâncias de oxigênio. Desta forma pode se justificar bem o seu uso e funcionamento em catalisadores automotivos na queima de fuligem. A dopagem com metais de transição como cobre e ferro em CeO₂ aumenta a formação de vacâncias de oxigênio. A vacância de oxigênio é formada entre dois íons de Ce³⁺ os quais transferem de imediato os seus elétrons para a vacância formando um estado singleto com $S = 0$. Este resultado está em concordância com estudos teóricos. Quando houver adsorção de moléculas de oxigênio O₂ nas vacâncias se formam espécies reativas de peróxido (O₂²⁻) através da transferência dos elétrons da vacância. Estas espécies são observadas por Raman com a formação de bandas por volta de 850 cm⁻¹. Diferentemente do óxido de titânio (TiO₂), tratamentos térmicos de CeO₂ em atmosferas redutoras resultam em quantidades relativamente baixas de pares redox Ce³⁺/Ce⁴⁺ e formação de centros O⁻. Estes defeitos não são dominantes no processo de catálise.

A dopagem do CeO₂ com metais de transição e em especial a dopagem com Cu juntamente com tratamentos térmicos em atmosfera redutora leva a uma melhoria da eficiência na catálise. Este fato é explicado através da formação adicional de pares redox de Cu²⁺/Cu⁺ que promovem reações de tipo Fenton na presença de peróxido de hidrogênio com a formação de espécies reativas de oxigênio como peróxido (O₂²⁻) e

hidroxila (OH^\bullet). Estas espécies foram observadas por Raman e indiretamente por RPE usando o método de armadilhas de spin.

O CeO_2 nanoparticulado na presença de peróxido de hidrogênio pode oxidar eficientemente vários corantes catiônicos em temperatura ambiente mas falha para os corantes aniônicos. Este fato é relacionado com a sua carga superficial. O ponto de carga zero do CeO_2 é aproximadamente 6,8. Concluimos também que a área superficial não é fator mais importante para a eficiência catalítica do material.

CeO_2 nanoparticulado não apresenta propriedades fotocatalíticas interessantes. Este fato é em concordância que o CeO_2 é um material isolante com *gap* na região de UV distante. Os processos de absorção no UV próximo são devido a transições óticas internas do íon de Ce que não leva a formação de pares elétron - buraco como observado em outros óxidos semicondutores de metais, por exemplo, o TiO_2 .

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABI-AAD, E.; BECHARA, R.; GRIMBLLOT, J.; ABOUKAÏS, A. Preparation Characterization of CeO₂ under an Oxidizing Atmosphere. Thermal Analysis, XPS, and EPR Study. **Chem. Mater.**, v. 5, p. 793-797, 1993.

ABI-AAD, E.; COUSIN, R.; PRUVOST, C.; COURCOT, D.; NOIROT, R.; RIGAUDEAU, C.; ABOUKAÏS, A. EPR investigation and reactivity of diesel soot activated (or not) with cerium compounds. **Topics in Catalysis**, v. 16-17, p. 263-268, 2001.

ABI-AAD, E.; MATTA, J.; COURCOT, D.; ABOUKAÏS, A. EPR and TPR investigation of the redox properties of vanadia based ceria catalysts. **J. Mater. Sci.**, v. 41, p. 1827–1833, 2006.

ABOUKAÏS, A.; BENNANI, A.; LAMONIER-DULONGPONT, C.; ABI-AAD, E.; WROBEL, G. Redox behaviour of copper(II) species on CuCe oxide catalysts: electron paramagnetic resonance (EPR) study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 115, p. 171-177, 1996.

ABOUKAÏS, A.; BENNANI, A.; AISSI, C. F.; WROBEL, G.; GUELTON, M. Highly Resolved Electron Paramagnetic Resonance Spectrum of Copper (ii) Ion Pairs in CuCe Oxide. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 88, p. 615-620, 1992a.

ABOUKAÏS, A.; BENNANI, A.; AISSI, C. F.; WROBEL, G.; GUELTON, M. Reduction Effect on Cerium Oxide Catalysts doped with Copper (II) Ions: An Electron Paramagnetic Resonance Study. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 88, p. 1321-1325, 1992b.

ABRÃO, Alcídio. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.

ADACHI, Gin-ya; IMANAKA, Nobuhito. The Binary Rare Earth Oxides. **Chem. Rev.** v. 98, p. 1479-1514, 1998.

ANEGGI, E.; LEITENBURG, C. de; DOLCETTI, G.; TROVARELLI, A. Promotional effect of rare earths and transition metals in the combustion of diesel soot over CeO₂ and CeO₂-ZrO₂. **Catalysis Today**, v. 114, p. 40–47, 2006.

ASAHI, R.; MORIKAWA, T.; OHWAKI, T.; AOKI, K.; TAGA, Y. Visible-light photocatalysts in Nitrogen doped Titanium oxides. **Science**, v. 293, n. 5528, p. 269-271, 2001.

BAO, H.; CHE, X.; FANG, J.; JIANG, Z.; HUANG, W. Structure-activity Relation of Fe₂O₃-CeO₂ Composite Catalysts in CO Oxidation. **Catal.Lett.**, v. 125, p. 160-167, 2008.

BOKOVA, M.N.; DECARNE, C.; ABI-AAD, E.; PRYAKHIN, A.N.; LUNIN, V.V.; ABOUKAÏS, A. Kinetics of catalytic carbon black oxidation. **ThermochimicaActa**, v. 428, p.165-171, 2005.

BOND, T. C.; DOHERTY, S. J.; FAHEY, D. W.; FORSTER, P. M.; BERNTSEN, T.; B. J. DeANGELO; FLANNER, M. G.; GHAN, S.; KÄRCHER, B.; KOCH, D.; KINNE, S.; KONDO, Y.; QUINN, P. K.; SAROFIM, M. C.; SCHULTZ, M. G.; SCHULZ, M.; VENKATARAMAN, C.; ZHANG, H.; ZHANG, S.; BELLOUIN, N.; S. GUTTIKUNDA, K.; HOPKE, P. K.; JACOBSON, M. Z.; KAISER, J. W.; KLIMONT, Z.; LOHMANN, U.; SCHWARZ, J. P.; SHINDELL, D.; STORELVMO, T.; WARREN, S. G.; ZENDER, C. S. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. **Journal of Geophysical Research-Atmospheres**, v. 118, p. 5380, 2013.

BOZON-VERDURAZ, F.; BENSALÉM, A. IR Studies of Cerium Dioxide: Influence of Impurities and Defects. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 90, p.653-657, 1994.

BRANDÃO, Frederico Dias. **Estudo de defeitos em nanoestruturas de óxidos de titânio visando aplicações em catálise heterogênea**. 2012. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Física.

BREYSSE, M.; GUENIN, M.; CLAUDEL, B.; LATREILLE, H.; VÉRON, J. Catalysis of carbon monoxide oxidation by cerium dioxide: I. Correlations between catalytic activity and electrical conductivity. **J. Catal.**, v. 27, p. 275-280, 1972.

BRITO, Paula Cristiane Andrade. **Propriedades estruturais e magnéticas do sistema CeO_{2-δ}: M (M = Co, Ni, Fe)**. 2012. Tese (Doutorado). Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe.

BRODBECK, C. M.; BUKREY, R. R. Model calculations for the coordination of Fe³⁺ and Mn²⁺ ion in oxide glasses. **Physical Review B**, v. 24, p. 2334-2342, 1981.

BRUNAUER, S. H.; EMMETT, P.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

BURDA, C.; LOU, Y. B.; CHEN, X. B.; SAMIA, A. C. S.; STOUT, J.; GOLE, J. L. Enhanced Nitrogen Doping in TiO₂ Nanoparticles. **Nano Letters**, v.3, p. 1049-1051, 2003.

CAI, W.; CHEN, F.; SHEN, X.; CHEN, L.; ZHANG J. Enhanced catalytic degradation of AO7 in the CeO₂-H₂O₂ system with Fe³⁺ doping. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.101, p. 160-168, 2010.

CARRINGTON, A.; MCLACHLAN, A. **Introduction to Magnetic Resonance**. Harper & Row, 1969.

CASTNER, T.; NEWELL, S. N.; HOLTON, W. C.; SLICHTER, C. P. Note on the Paramagnetic Resonance of Iron in Glass. **The Journal of Chemical Physics**, v. 32, p. 668-673, 1960.

CORONADO, J. M.; MAIRA, A. J.; MARTÍNEZ-ARIAS, A.; CONESA, J. C.; SORIA, J. EPR study of the radicals formed upon UV irradiation of ceria-based photocatalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 150 p. 213-221, 2002.

DESHPANDE, S.; PATIL, S.; KUCHIBHATLA, S. VNT; SEAL, S. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide. **Appl. Phys. Lett.**, v. 87, p. 133113, 2005.

ESCH, F.; FABRIS, S.; ZHOU, L.; MONTINI, T.; AFRICH, C.; FORNASIERO, P.; COMELLI, G.; ROSEI, R. Electron Localization Determines Defect Formation on Ceria Substrates. **Science**, v. 309, p. 752-755, 2005.

FALLAH, J. E.; BOUJANA, S.; DEXPERT, H.; KIENNEMANN, A.; MAJERUS, J.; TOURET, O. Redox Processes on Pure Ceria and on Rh/CeO₂ Catalyst Monitored by X-Ray Absorption (Fast Acquisition Mode). **J. Phys. Chem.**, v. 98, p. 5522-5533, 1994.

FARIA, Luis A. de; TRASATTI, Sergio. The zero point charge of CeO₂. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 167, p. 352-357, 1994.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **J. Chem. Soc. Trans.**, v. 65, p. 899-910, 1894.

GANDUGLIA-PIROVANO, M. V.; HOFMANN, A.; SAUER, J. Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges. **Surface Science Reports**, v. 62, p. 219–270, 2007.

GAO, P.; KANG, Z.; FU, W.; WANG, W.; BAI, X. Electrically driven redox process in cerium oxides. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 132, p. 4197–4201, 2010.

GIAMELLO, E.; CALOSSO, L.; FUBINI B.; GEOBALDO, F. Evidence of stable hydroxyl radicals and other oxygen radical species generated by interaction of hydrogen peroxide with magnesium oxide. **J. Phys. Chem.**, v. 97, p. 5735-5740, 1993.

GRÄTZEL, M. HOWE, R. F. Electron Paramagnetic Resonance Studies of Doped TiO₂, Colloids. **J. Phys. Chem**, v. 94, p. 2566-2572.

GUO, M. Y.; NG, A. M. C.; LIU, F.; DJURISIC, A. B.; CHAN, W. K. Photocatalytic activity of metal oxides - The role of holes and OH• radicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, p. 150– 157, 2011.

HAILSTONE, R. K.; Di FRANCESCO, A. G.; LEONG, J. G.; ALLSTON, T. D.; REED, K. J. A Study of Lattice Expansion in CeO₂ Nanoparticles by Transmission Electron Microscopy. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, p. 15155–15159, 2009.

HECKERT, E.; SEA, S.; SELF, W. T. Fenton-Like Reaction Catalyzed by the Rare Earth Inner Transition Metal Cerium. **Environ. Sci. Technol.**, v. 42, p. 5014–5019, 2008.

HERRMANN, J.M.; RAMAROSON, E.; TEMPERE, J.F.; GCILLEUX, M.F. Semiconductivity Study of Ceria-Supported Nickel Related to its Methanation Catalytic Activity. **Applied Catalysis**, v. 53, p.117-134, 1989.

HIERSO, J.; SEL, O.; RINGUEDE, A.; LABERTY-ROBERT, C.; BIANCHI, L.; GROSSO, D.; SANCHEZ, C. Design, Synthesis, Structural and Textural Characterization, and Electrical Properties of Mesoporous Thin Films Made of Rare Earth Oxide Binaries. **Chem. Mater.**, v. 21, p. 2184–2192, 2009.

HU, Zhenpeng; METIU, Horia. Effect of Dopants on the Energy of Oxygen-Vacancy Formation at the Surface of Ceria: Local or Global? **J. Phys. Chem. C.**, v.115, p. 17898–17909, 2011.

HUANG, M.; FABRIS, S. Role of surface peroxo and superoxo species in the low-temperature oxygen buffering of ceria: Density functional theory calculations. **Physical Review B**, v. 75, p. 081404(R), 2007.

JACKSON, S. D.; HARGREAVES, J. S. J. (org.). **Metal Oxide Catalysis**. Wiley-VCH, 2009.

Jl, P.; ZHANG, J.; CHEN, F.; ANPO, M. Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO₂ under visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 85.p. 148–154, 2009.

JONES, T. A.; FORTH, J. G.; MANN, B. The effect of oxygen on the electrical conductivity of some metal oxides in inert and reducing atmospheres at high temperature. **Sensors and Actuators**, v. 8, p. 281-306, 1985.

JORGE, A. B.; SAKATANI Y.; BOISSIÈRE, C.; LABERTY-ROBERTS, C.; SAUTHIER, G.; FRAXEDAS, J.; SANCHEZ, C.; FUERTES, A. Nanocrystalline N-doped ceria porous thin films as efficient visible-active photocatalysts. **J. Mater. Chem.**, v. 22, p. 3220-3226, 2012.

JORGE, A. B.; FRAXEDAS, J.; CANTARERO, A.; WILLIAMS, A. J.; RODGERS, J.; ATTFIELD, J. P.; FUERTES, A. Nitrogen Doping of Ceria. **Chem. Mater.**, v. 20, p. 1682–1684, 2008.

KUMAR, E.; SELVARAJAN, P.; BALASUBRAMANIAN, K. Preparation and studies of cerium dioxide (CeO₂) nanoparticles by microwave-assisted solution method. **Recent Research in Science and Technology**, v. 2, p. 37-41, 2010.

LAMONIER, C.; BENNANI, A.; D'HUYSSER, A.; ABOUKAÏS, A.; WROBEL, G. Evidence for different copper species in precursors of copper-cerium oxide catalysts for hydrogenation reactions An X-ray diffraction, EPR and X-ray photoelectron spectroscopy study. **J. Chem. SOC., Faraday Trans.**, v. 92, p. 131-136, 1996.

LAWRENCE, N. J.; BREWER, J. R.; WANG, L.; WU, T.; WELLS-KINGSBURY, J.; IHRIG, M. M.; WANG, G.; SOO, Y.; MEI, W.; CHEUNG, C. L. Defect engineering in cubic cerium oxide nanostructures for catalytic oxidation. **Nano Lett.**, v. 11, p. 2666–2671, 2011.

LIANG, C.; MA, Z.; LIN, H.; DING, L.; QIU, J.; FRANDSEN, W.; SU, D. Template preparation of nanoscale $Ce_xFe_{1-x}O_2$ solid solutions and their catalytic properties for ethanol steam reforming. **J. Mater. Chem.**, v. 19, p. 1417-1424, 2009.

LIU, J.; ZHAO, Z.; WANG, J.; XU, C.; DUAN, A.; JIANG, G.; YANG, Q. The highly active catalysts of nanometric CeO_2 -supported cobalt oxides for soot combustion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, p. 185–195, 2008.

MACHIDA, M.; MURATA, Y.; KISHIKAWA, K.; ZHANG, D.; IKEUE, K. On the Reasons for High Activity of CeO_2 Catalyst for Soot Oxidation. **Chem. Mater.**, v. 20, p. 4489–4494, 2008.

MAMONTOV, E.; EGAMI, T.; BREZNY, R.; KORANNE M.; TYAGI, S. Lattice Defects and Oxygen Storage Capacity of Nanocrystalline Ceria and Ceria-Zirconia. **J. Phys. Chem. B**, v. 104, p. 11110-11116, 2000.

MAO, C.; ZHAO, Y.; QIU, X.; ZHU, J.; BURDA, C. Synthesis, characterization and computational study of nitrogen-doped CeO_2 nanoparticles with visible-light activity. **Phys. Chem. Chem. Phys**, v. 10, p. 5633-5638, 2008.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Quim. Nova**, vol. 28, p. 111-117, 2005.

MOGENSEN, M. SAMMES, N. M., TOMPSET, G. A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. **Solid State Ionics**, v. 129, p. 63–94, 2000.

MUROYAMA, H.; HANO, S., MATSUI, T.; EGUCHI, K. Catalytic soot combustion over CeO_2 -based oxides. **Catalysis Today**, v. 153, p. 133–135, 2010.

NABIH, N.; SCHILLER, R.; LIEBERWIRTH, I.; KOCKRICK, E.; FRIND, R.; KASKEL, S.; WEISS, C. K.; LANDFESTER, K. Mesoporous CeO_2 nanoparticles synthesized by an inverse miniemulsion technique and their catalytic properties in methane oxidation. **Nanotechnology**, v. 22, 135606, 2011.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. da; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. de. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Quim. Nova**, v. 30, p. 400-408, 2007.

NOLAN, M.; PARKER, S. C.; WATSON, G. W. Reduction of NO₂ on Ceria Surfaces. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 2256-2262, 2006.

NOLAN, Michael. Formation of Ce³⁺ at the cerium dioxide (1 1 0) surface by doping. **Chemical Physics Letters**, v. 492, p. 115–118, 2010.

NOTTBOHM, C.T.; HESS, C. Investigation of ceria by combined Raman, UV–vis and X-ray photoelectron spectroscopy. **Catalysis Communications**, v. 22, p. 39–42, 2012.

OLIVA, C.; TERMIGNONE, G.; VATTI, F. P.; FORNI, L.; VISHNIAKOV, A. V. Electron paramagnetic resonance spectra of CeO₂ catalyst for CO oxidation. **Journal of Materials Science**, v. 31, p. 6333-6338, 1996.

PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **Physical Review**, v. 56, p. 978-982, 1939.

PÉREZ-ALONSO, F. J.; GRANADOS M. L.; OJEDA, M.; TERREROS, P.; ROJAS, S.; HERRANZ, T.; FIERRO, J. L. G. Chemical Structures of Co precipitated Fe-Ce Mixed Oxides. **Chem. Mater.**, v. 17, p.2329-2339, 2005.

PERRICHON, V.; LAACHIR, A.; BERGERET, G.; FRÉTY, R.; TOURNAYAN, L.; TOURET, O. Reduction of cerias with different textures by hydrogen and their reoxidation by oxygen. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 90, p. 773-781, 1994.

PFAU, A.; SCHIERBAUM, K. D. The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO₂ surfaces: an XPS, UPS and HREELS study. **Surface Science**, v. 321, p. 71-80, 1994.

PILBROW, J. R. Effective g Values for S = 3/2 and S = 5/2. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 31, p. 479-490, 1978.

PODZOROVA, L. I.; IL'ICHEVA, A. A.; N. A. MIKHAILINA, SHEVCHENKO, V. Y.; BASHLYKOV, D. S.; RODICHEVA, G. V.; SHVORNEVA, L. I. Effect of Synthesis Conditions on the Phase Composition of ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ Sol-Gel Powders. **Inorganic Materials**, v. 37, p. 51–57, 2001.

PREDA, G.; MIGANI, A.; NEYMAN, K. M.; BROMLEY, S. T.; ILLAS, F.; PACCHIONI, G. Formation of Superoxide Anions on Ceria Nanoparticles by Interaction of Molecular Oxygen with Ce^{3+} Sites. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, p. 5817–5822, 2011.

PROHASKA, J.; TRÖMEL, M.; RAGER, H. EPR Study of Fe^{3+} and Mn^{2+} in CeO_2 and ThO_2 . **Appl. Magn. Reson.**, v. 5, p. 387–398, 1993.

PUSHKAREV, V. V.; KOVALCHUK, V.I.; D'ITRI, J. L. Probing Defect Sites on the CeO_2 Surface with Dioxygen. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 5341–5348, 2004.

RICKEN, M.; NOLTING, J.; RIESS, I. Specific heat and phase diagram of nonstoichiometric ceria (CeO_{2-x}). **J. Solid State Chem.**, v. 54, p. 89–99, 1984.

RONCOLATTO, R. E. **Redução de emissões gasosas em FCC usando aditivos ao catalisador**. 2007. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Engenharia Química.

SAAB, E.; AOUAD, S.; ABI-AAD, E.; ZHILINSKAYA, E.; ABOUKAÏS, A. Carbon black oxidation in the presence of Al_2O_3 , CeO_2 and Mn oxide catalysts: An EPR study. **Catalysis Today**, v. 119, p. 286–290, 2007.

SATO, S. Photocatalytic activity of NO_x -doped TiO_2 in the visible light region. **Chem. Phys. Lett**, v. 123, p. 126–128, 1986.

SETIABUDI, A.; CHEN, J.; MUL, G.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. CeO_2 catalysed soot oxidation: The role of active oxygen to accelerate the oxidation conversion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 51, p. 9–19, 2004.

SILVA, Fábio Lacerda Resende e. **Síntese e Caracterização de Nanoestruturas à Base de Dióxido de Titânio**. 2012. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Física.

SKORODUMOVA, N. V.; SIMAK, S. I.; LUNDQVIST, B. I.; ABRIKOSOV, I. A.; JOHANSSON, B. Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria. **Phys. Rev. Lett.**, v. 89, p. 166601, 2002.

SPAETH, J.-M.; NIKLAS, J. R.; BARTRAMR. H. **Structural Analysis of Point Defects in Solids: An Introduction to Multiple Magnetic Resonance Spectroscopy**. Springer Series in Solid-State Sciences, v. 43, 1992.

SUN, C.; LI, H.; CHEN, L. Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. **Energy Environ. Sci.**, v. 5, p. 8475-8505, 2012.

SUN, H.; BAI, Y.; JIN, W.; XU, N. Visible-light-driven TiO₂ catalysts doped with low-concentration nitrogen species. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 92, p. 76–83, 2008.

TANIGUCHI, T.; WATANABE, T.; SUGIYAMA, N.; SUBRAMANI, A. K.; WAGATA, H.; MATSUSHITA, N.; YOSHIMURA, M. Identifying Defects in Ceria-Based Nanocrystals by UV Resonance Raman Spectroscopy. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, p. 19789–19793, 2009.

TOK, A.I.Y.; BOEY, F.Y.C.; DONG, Z.; SUN, X.L. Hydrothermal synthesis of CeO₂ nano-particles. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 190, p. 217-222, 2007.

TROVARELLI, A. Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v. 38, p. 439-520, 1996.

TROVARELLI, A. Structural and Oxygen Storage/Release Properties of CeO₂-Based Solid Solutions. **Comments Inorg. Chem**, v. 20, p. 263, 1999.

TROVARELLI, A.; BOARO, M.; ROCCHINI, E.; LEITENBURG, C. de; DOLCETTI, G. Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 323–324, p. 584–591, 2001.

TSUNEKAWA, S.; FUKUDA, T.; KASUYA, A. Blue shift in ultraviolet absorption spectra of monodisperse CeO_{2-x} nanoparticles. **J. Appl. Phys.**, v. 87, p. 1318-1321, 2000.

VALECHHA, D.; LOKHANDE, S.; KLEMENTOVA, M.; SUBRT, J.; RAYALUA, S.; LABHSETWAR, N. Study of nano-structured ceria for catalytic CO oxidation. **J. Mater. Chem.**, v. 21, p. 3718-3725, 2011.

VALENTIN, C. Di; FINAZZI, E.; PACCHIONI, G.; SELONI, A.; LIVRAGHI, S.; PAGANINI, M. C.; GIAMELLO, E. N-doped TiO₂: Theory and experiment. **Chemical Physics**, v. 339, p. 44–56, 2007.

VALENTIN, C. Di; PACCHIONI, G.; SELONI, A.; LIVRAGHI, S.; GIAMELLO, E. Characterization of Paramagnetic Species in N-Doped TiO₂ Powders by EPR Spectroscopy and DFT Calculations. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p. 11414-11419, 2005.

VALKO, M.; MORRIS, H.; CRONIN, M.T.D. Metals, Toxicity and Oxidative Stress. **Current Medicinal Chemistry**, v. 12, p. 1161-1208, 2005.

WAN, X.; GOBERMAN, D.; SHAW, L. L.; YI, G.; CHOW, G.-M. Valence states of nanocrystalline Ceria under combined effects of hydrogen reduction and particle size. **Appl. Phys. Lett.**, v. 96, p. 123108, 2010.

WU, H.; WANG, L. Shape effect of microstructured CeO₂ with various morphologies on CO catalytic oxidation. **Catalysis Communications**, v.12, p. 1374–1379, 2011.

XIAO, H.; AI, Z.; ZHANG, L. Nonaqueous Sol-Gel Synthesized Hierarchical CeO₂Nanocrystal Microspheres as Novel Adsorbents for Wastewater Treatment. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, p. 16625–16630, 2009.

YAO, H.C.; YU-YAO, Y.F. Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage. **J. Catal.**, v. 86, p. 254, 1984.

ZAVOISKY, E.J.; **J. Phys. USSR**, v. 9, p. 211, 1945.

ZHANG, D.; QIAN, Y.; SHI, L.; MAI, H.; GAO, ; ZHANG, J.; YU, W.; CAO, W. Cu-doped CeO₂ spheres: Synthesis, characterization, and catalytic activity. **Catalysis Communications**, v. 26, p. 164–168, 2012.

ZHANG, Xiaolang; KLABUNDE, Kenneth J. Superoxide (O₂⁻) on the Surface of Heat-Treated Ceria. Intermediates in the Reversible Oxygen to Oxide Transformation. **Inorg. Chem.**, v. 31, p. 1706-1709, 1992.

ZHAO, Y.; TENG, B.-T.; WEN, X.-D.; ZHAO, Y.; CHEN, Q.-P.; ZHAO, L.-H.; LUO, M.-F. Superoxide and Peroxide Species on CeO₂(111), and Their Oxidation Roles. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, p. 15986–15991, 2012.

ZHENG, X.-C.; WU, S.-H.; WANG, S.-P.; WANG, S.-H.; ZHANG, S.-M.; HUANG, W.-P. The preparation and catalytic behavior of copper–cerium oxide catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 283, p. 217–223, 2005.

ZHOU, X. D.; HUEBNER, W.; ANDERSON, H. U. Processing of Nanometer-Scale CeO₂ Particles. **Chem. Mater.**, v. 15, p. 378-382, 2003.

