

NANOCIÊNCIAS E NANOTECNOLOGIA:

Pesquisa e Aplicações

Juan Ramón Collet-Lacoste
(Organizador)



**EDITORIA
ARTEMIS**

2022

NANOCIÊNCIAS E NANOTECNOLOGIA:

Pesquisa e Aplicações

Juan Ramón Collet-Lacoste
(Organizador)



**EDITORIA
ARTEMIS**

2022



O conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição Creative Commons Atribuição-Não-Comercial NãoDerivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0). Direitos para esta edição cedidos à Editora Artemis pelos autores. Permitido o download da obra e o compartilhamento, desde que sejam atribuídos créditos aos autores, e sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

A responsabilidade pelo conteúdo dos artigos e seus dados, em sua forma, correção e confiabilidade é exclusiva dos autores. A Editora Artemis, em seu compromisso de manter e aperfeiçoar a qualidade e confiabilidade dos trabalhos que publica, conduz a avaliação cega pelos pares de todos manuscritos publicados, com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

| | |
|--------------------------|--|
| Editora Chefe | Prof. ^a Dr. ^a Antonella Carvalho de Oliveira |
| Editora Executiva | M. ^a Viviane Carvalho Mocellin |
| Direção de Arte | M. ^a Bruna Bejarano |
| Diagramação | Elisangela Abreu |
| Organizador | Prof. Dr. Juan Ramón Collet-Lacoste |
| Imagem da Capa | Liuzishan/123RF |
| Bibliotecária | Janaina Ramos – CRB-8/9166 |

Conselho Editorial

Prof.^a Dr.^a Ada Esther Portero Ricol, *Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría”*, Cuba
Prof. Dr. Adalberto de Paula Paranhos, Universidade Federal de Uberlândia
Prof.^a Dr.^a Amanda Ramalho de Freitas Brito, Universidade Federal da Paraíba
Prof.^a Dr.^a Ana Clara Monteverde, *Universidad de Buenos Aires, Argentina*
Prof.^a Dr.^a Ana Júlia Viamonte, Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), Portugal
Prof. Dr. Ángel Mujica Sánchez, *Universidad Nacional del Altiplano, Peru*
Prof.^a Dr.^a Angela Ester Mallmann Centenaro, Universidade do Estado de Mato Grosso
Prof.^a Dr.^a Begoña Blandón González, *Universidad de Sevilla, Espanha*
Prof.^a Dr.^a Carmen Pimentel, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof.^a Dr.^a Catarina Castro, Universidade Nova de Lisboa, Portugal
Prof.^a Dr.^a Cirila Cervera Delgado, *Universidad de Guanajuato, México*
Prof.^a Dr.^a Cláudia Padovesi Fonseca, Universidade de Brasília-DF
Prof.^a Dr.^a Cláudia Neves, Universidade Aberta de Portugal
Prof. Dr. Cleberton Correia Santos, Universidade Federal da Grande Dourados
Prof. Dr. David García-Martul, *Universidad Rey Juan Carlos de Madrid, Espanha*
Prof.^a Dr.^a Deuzimar Costa Serra, Universidade Estadual do Maranhão
Prof.^a Dr.^a Dina Maria Martins Ferreira, Universidade Estadual do Ceará
Prof.^a Dr.^a Eduarda Maria Rocha Teles de Castro Coelho, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Portugal
Prof. Dr. Eduardo Eugênio Spers, Universidade de São Paulo
Prof. Dr. Eloi Martins Senhoras, Universidade Federal de Roraima, Brasil



Prof.ª Dr.ª Elvira Laura Hernández Carballido, *Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo*, México
Prof.ª Dr.ª Emilas Darlene Carmen Lebus, *Universidad Nacional del Nordeste/ Universidad Tecnológica Nacional*, Argentina
Prof.ª Dr.ª Erla Mariela Morales Morgado, *Universidad de Salamanca*, Espanha
Prof. Dr. Ernesto Cristina, *Universidad de la República*, Uruguay
Prof. Dr. Ernesto Ramírez-Briones, *Universidad de Guadalajara*, México
Prof. Dr. Gabriel Díaz Cobos, *Universitat de Barcelona*, Espanha
Prof.ª Dr.ª Gabriela Gonçalves, Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), Portugal
Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Brasil
Prof.ª Dr.ª Gladys Esther Leoz, *Universidad Nacional de San Luis*, Argentina
Prof.ª Dr.ª Glória Beatriz Álvarez, *Universidad de Buenos Aires*, Argentina
Prof. Dr. Gonçalo Poeta Fernandes, Instituto Politécnico da Guarda, Portugal
Prof. Dr. Gustavo Adolfo Juarez, *Universidad Nacional de Catamarca*, Argentina
Prof.ª Dr.ª Iara Lúcia Tescarollo Dias, Universidade São Francisco, Brasil
Prof.ª Dr.ª Isabel del Rosario Chiyon Carrasco, *Universidad de Piura*, Peru
Prof.ª Dr.ª Isabel Yohena, *Universidad de Buenos Aires*, Argentina
Prof. Dr. Ivan Amaro, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil
Prof. Dr. Iván Ramon Sánchez Soto, *Universidad del Bío-Bío*, Chile
Prof.ª Dr.ª Ivânia Maria Carneiro Vieira, Universidade Federal do Amazonas, Brasil
Prof. Me. Javier Antonio Albornoz, *University of Miami and Miami Dade College*, Estados Unidos
Prof. Dr. Jesús Montero Martínez, *Universidad de Castilla - La Mancha*, Espanha
Prof. Dr. João Manuel Pereira Ramalho Serrano, Universidade de Évora, Portugal
Prof. Dr. Joaquim Júlio Almeida Júnior, UniFIMES - Centro Universitário de Mineiros, Brasil
Prof. Dr. José Cortez Godínez, Universidad Autónoma de Baja California, México
Prof. Dr. Juan Carlos Cancino Diaz, Instituto Politécnico Nacional, México
Prof. Dr. Juan Carlos Mosquera Feijoo, *Universidad Politécnica de Madrid*, Espanha
Prof. Dr. Juan Diego Parra Valencia, *Instituto Tecnológico Metropolitano de Medellín*, Colômbia
Prof. Dr. Juan Manuel Sánchez-Yáñez, *Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo*, México
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil
Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Brasil
Prof.ª Dr.ª Livia do Carmo, Universidade Federal de Goiás, Brasil
Prof.ª Dr.ª Luciane Spanhol Bordignon, Universidade de Passo Fundo, Brasil
Prof. Dr. Luis Fernando González Beltrán, Universidad Nacional Autónoma de México, México
Prof. Dr. Luis Vicente Amador Muñoz, *Universidad Pablo de Olavide*, Espanha
Prof.ª Dr.ª Macarena Esteban Ibáñez, *Universidad Pablo de Olavide*, Espanha
Prof. Dr. Manuel Ramiro Rodríguez, *Universidad Santiago de Compostela*, Espanha
Prof.ª Dr.ª Márcia de Souza Luz Freitas, Universidade Federal de Itajubá, Brasil
Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Brasil
Prof. Dr. Marcos Vinicius Meiado, Universidade Federal de Sergipe, Brasil
Prof.ª Dr.ª Mar Garrido Román, *Universidad de Granada*, Espanha
Prof.ª Dr.ª Margarida Márcia Fernandes Lima, Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil
Prof.ª Dr.ª Maria Aparecida José de Oliveira, Universidade Federal da Bahia, Brasil
Prof.ª Dr.ª Maria Carmen Pastor, *Universitat Jaume I*, Espanha
Prof.ª Dr.ª Maria do Céu Caetano, Universidade Nova de Lisboa, Portugal
Prof.ª Dr.ª Maria do Socorro Saraiva Pinheiro, Universidade Federal do Maranhão, Brasil
Prof.ª Dr.ª Maria Lúcia Pato, Instituto Politécnico de Viseu, Portugal

Prof.^a Dr.^a Maritza González Moreno, *Universidad Tecnológica de La Habana*, Cuba
Prof.^a Dr.^a Mauriceia Silva de Paula Vieira, Universidade Federal de Lavras, Brasil
Prof.^a Dr.^a Odara Horta Boscolo, Universidade Federal Fluminense, Brasil
Prof. Dr. Osbaldo Turpo-Gebera, *Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa*, Peru
Prof.^a Dr.^a Patrícia Vasconcelos Almeida, Universidade Federal de Lavras, Brasil
Prof.^a Dr.^a Paula Arcoverde Cavalcanti, Universidade do Estado da Bahia, Brasil
Prof. Dr. Rodrigo Marques de Almeida Guerra, Universidade Federal do Pará, Brasil
Prof. Dr. Saulo Cerqueira de Aguiar Soares, Universidade Federal do Piauí, Brasil
Prof. Dr. Sergio Bitencourt Araújo Barros, Universidade Federal do Piauí, Brasil
Prof. Dr. Sérgio Luiz do Amaral Moretti, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil
Prof.^a Dr.^a Silvia Inés del Valle Navarro, *Universidad Nacional de Catamarca*, Argentina
Prof.^a Dr.^a Solange Kazumi Sakata, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo (USP), Brasil
Prof.^a Dr.^a Teresa Cardoso, Universidade Aberta de Portugal
Prof.^a Dr.^a Teresa Monteiro Seixas, Universidade do Porto, Portugal
Prof. Dr. Valter Machado da Fonseca, Universidade Federal de Viçosa, Brasil
Prof.^a Dr.^a Vanessa Bordin Viera, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
Prof.^a Dr.^a Vera Lúcia Vasilévski dos Santos Araújo, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil
Prof. Dr. Wilson Noé Garcés Aguilar, *Corporación Universitaria Autónoma del Cauca*, Colômbia

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

N186 Nanociências e nanotecnologia: pesquisa e aplicações /
Organizador Juan Ramón Collet-Lacoste. – Curitiba-
PR: Artemis, 2022.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-87396-66-8

DOI 10.37572/EdArt_290822668

1. Nanociência. 2. Nanotecnologia. 3. Pesquisa. I.
Collet-Lacoste, Juan Ramón (Organizador). II. Título.

CDD 620.5

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166



PRÓLOGO

Las propiedades particulares de las Nps, muy diferentes en muchos aspectos a las de sus sólidos masivos, han abierto nuevos campos de estudio e investigación a todo nivel: teóricos y aplicados. Son más inestables que los sólidos masivos de los que se diferencian principalmente por su estructura electrónica que no suele ser continua. Esto es una ventaja a nivel de su reactividad y suelen presentar superficies específicas altas que son muy propicias para los procesos de catálisis, un ingrediente muy importante en los procesos cinéticos. Otra propiedad interesante es que no presentan defectos estructurales en su volumen como vacancias o dislocaciones, a diferencia de sus correspondientes sólidos masivos.

Las presentes monografías forman parte del título: “Nanociências e Nanotecnologia: Pesquisa e Aplicações”. Los artículos están ordenados de lo más general (e.g., producción y caracterización de las Nps) a los relacionados con aplicaciones prácticas (e.g., foto catálisis y a su relación principalmente con aplicaciones de origen biológico).

Estos muestran la potencialidad de las nanotecnologías en la comprensión de nuevas aplicaciones en campos tan variados como la catálisis, fotocatálisis, bio-remediación, contaminantes, ambientes acuáticos, antisépticos, bactericidas, virucidas, compuestos bio-activos, biosíntesis extracelular e intracelular, estudio de suelos, vegetales y probióticos, etc.

Juan Ramón Collet-Lacoste

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1..... 1

THE FOLLOWING NEW CONSIDERATIONS ON THE FINKE CHEMICAL MECHANISM OF NANOPARTICLE SYNTHESIS FOR TRANSITION METALS

Juan Ramón Collet-Lacoste

Jorge Javier Acosta

Pablo César Favilla

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226681

CAPÍTULO 2.....28

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE NANOESTRUTURAS DE $Ce_{1-x}Pr_xO_2$

Ana Cristina Tolentino Cabral

Isabela Cristina Fernandes Vaz

Francisco Moura Filho

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226682

CAPÍTULO 3..... 39

SÍNTESE E SEPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA USANDO POLIVINILPIRROLIDONA EM DIMETILFORMAMIDA

Celly Mieko Shinohara Izumi

Beatriz Rocha de Moraes

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226683

CAPÍTULO 4..... 49

REDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO VIA RADIAÇÃO IONIZANTE

Solange Kazumi Sakata

Raynara Maria Silva Jacovone

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226684

CAPÍTULO 5..... 61

APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E BIMETÁLICAS EM FOTOCATÁLISE

Luelc Souza da Costa

Rômulo Batista Vieira

Diego Rodrigues de Carvalho

Elayne Valério Carvalho

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226685

CAPÍTULO 6.....87

COMPLEX OXIDATION OF TMB CATALYZED WITH PEROXIDASE-LIKE AU NANOPARTICLES

Zhiming Liu

Wenjian Wu

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226686

CAPÍTULO 7..... 98

USE OF NANOPARTICLES IN THE DEGRADATION OF CONTAMINANTS IN AQUATIC ENVIRONMENTS

Janet Jan-Roblero

Juan A. Cruz-Maya

Axel A. Treviño-Trejo

Oliver Navarrete-Godínez

Hugo A. Álvarez-Hernández

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226687

CAPÍTULO 8..... 108

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SULFURO DE CADMIO MEDIANTE UN SISTEMA ACUOSO DE BIOMASA FÚNGICA

Norma Gabriela Rojas Avelizapa

María Oliva Hernández Jiménez

Luz Irene Rojas Avelizapa

Héctor Paul Reyes Pool

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226688

CAPÍTULO 9..... 116

ESTUDIO DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SULFURO DE CADMIO OBTENIDAS A PARTIR DE BIOMASA Y EXTRACTOS FÚNGICOS DE *Fusarium oxysporum*

Diana Alexandra Calvo Olvera

José Daniel Aguilar Loa

Norma Gabriela Rojas Avelizapa

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226689

CAPÍTULO 10.....126

ELABORATION OF AN ANTISEPTIC GEL BASED ON BIOACTIVE COMPOUNDS OF *ORIGANUM VULGARE* AND *ALOE VERA* ENCAPSULATED IN SiO₂ Y ZnO-SnO₂ NANOPARTICLES FOR CONTROLLED RELEASE

Guadalupe Luna Cedillo

Francisco Javier Tzompantzi Morales

Sandra Luz Hernández Valladolid

Juan Manuel Padilla Flores

 https://doi.org/10.37572/EdArt_29082266810

CAPÍTULO 11.....135

Bacillus thuringiensis AND *Micromonospora echinospora* IN *Lactuca sativa* OPTIMIZE NITROGENOUS FERTILIZER WITH A CRUDE EXTRACT OF CARBON NANOPARTICLES

Juan Luis Ignacio-De la Cruz

Juan Manuel Sánchez-Yañez

 https://doi.org/10.37572/EdArt_29082266811

SOBRE EL ORGANIZADOR.....143

ÍNDICE REMISSIVO 144

CAPÍTULO 2

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE NANOESTRUTURAS DE $Ce_{1-x}Pr_xO_2$

Data de submissão: 10/06/2022

Data de aceite: 30/06/2022

Ana Cristina Tolentino Cabral

Centro Universitário Funcesi

Itabira – MG

<http://lattes.cnpq.br/9804785785950382>

Isabela Cristina Fernandes Vaz

Universidade Federal de Itajubá

Itabira – MG

<http://lattes.cnpq.br/0317653706770363>

Francisco Moura Filho

Universidade Federal de Itajubá

Itabira – MG

<http://lattes.cnpq.br/9330470036613511>

RESUMO: Nos últimos anos, estudo de materiais cerâmicos vem evoluindo rapidamente, principalmente os relacionados com as cerâmicas denominadas funcionais. As diversas aplicações envolvendo estes materiais, principalmente como nanopartículas, justificam cada vez mais a necessidade de uma melhor compreensão da influência do método de síntese e da adição de dopantes na sua estrutura. O óxido de cério possui várias aplicações devido a sua condutividade de íons oxigênio, como catalisadores tipo três

vias, células a combustível de óxido sólido e membranas iônicas. Neste trabalho, sintetizou-se pós cerâmicos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, obtendo nanoestruturas de óxido de cério puro e dopado com diferentes porcentagens molares de praseodímio (0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2,0% mol). As nanoestruturas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia de espalhamento Raman, microscopia eletrônica de varredura com feixe eletrônico por emissão de campo (MEV-FEG) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os padrões de DRX e os espectros Raman indicam a formação de soluções sólidas cristalinas com estrutura cúbica do tipo fluorita, pertencentes ao grupo espacial $Fm3m$ e já indicam que as partículas obtidas são nanométricas. As imagens de microscopia das nanoestruturas de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com diferentes concentrações (x) indicam que estas encontram-se altamente aglomeradas pela influências das forças de Van der Waals e com particulado primário na escala nanométrica. A morfologia das partículas tende a modificar de acordo com a adição do dopante praseodímio, variando de quase esférica para o óxido de cério puro para facetadas com a adição do dopante, conforme evidenciado pelo aumento no valor das distâncias entre as franjas mais frequentes, além da presença de falhas no empilhamento dos átomos.

PALAVRAS-CHAVE: Cerâmicas funcionais. Óxido de cério. Praseodímio. Hidrotermal assistido por micro-ondas.

SYNTHESIS AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ NANOSTRUCTURES

ABSTRACT: In recent years, the study of ceramic materials has evolved rapidly, especially those related to so-called functional ceramics. The various applications involving these materials, mainly as nanoparticles, increasingly justify the need for a better understanding of the influence of the synthesis method and the addition of dopants in their structure. Cerium oxide has many applications due to its conductivity to oxygen ions, such as three-way catalysts, solid oxide fuel cells and ionic membranes. In this work, ceramic powders were synthesized by the microwave-assisted hydrothermal method, obtaining nanostructures of pure cerium oxide doped with different molar percentages of praseodymium (0; 0.4; 0.8; 1.2; 1.6 and 2.0% mol). The nanostructures were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman scattering spectroscopy, field emission gun - scanning electron microscopy (FEG-SEM) and transmission electron microscopy (TEM). XRD patterns and Raman spectra indicate the formation of crystalline solid solutions with a fluorite-like cubic structure, belonging to the Fm3m space group and already indicate that the particles obtained are nanometric. Microscopy images of $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ nanostructures with different concentrations (x) indicate that are highly agglomerated by the influence of Van der Waals forces and with primary particulate at the nanometer scale. The morphology of the particles tends to change according to the addition of the praseodymium dopant, ranging from almost spherical for pure cerium oxide to faceted with the addition of the dopant, as evidenced by the increase in the value of the distances between the most frequent fringes, in addition to the presence of flaws in the stacking of atoms.

KEYWORDS: Functional ceramics. Cerium oxide. Praseodymium. Microwave hydrothermal method.

1 INTRODUÇÃO

Óxido de cério (CeO_2) é considerado uma importante cerâmica multifuncional com aplicação em várias áreas, tais como catálise, células solares, sensor de gás oxigênio, célula combustível de óxido sólido, dispositivos ópticos, material de polimento, entre outros. Tradicionalmente, os cristais de CeO_2 são preparados por co-precipitação, método dos precursores poliméricos, decomposição de organometálicos e método sol-gel. Entretanto essas rotas requerem temperaturas elevadas, longos tempos de síntese ou utilizam precursores orgânicos. Recentemente, os métodos hidrotermal convencional (HC) e hidrotermal assistido por micro-ondas (HAMO) são empregados na preparação, no crescimento e no controle morfológico de diferentes materiais óxidos e, principalmente do óxido de cério. Particularmente, a grande vantagem do método HAMO é a capacidade de obter óxidos metálicos em condições de baixa temperatura (menor do que 200 °C), redução do tempo de processamento e do custo com o consumo de energia [Cabral et al., 2014; Cavalcante et al., 2012; Deus et al., 2014].

Uma tendência é o interesse no desenvolvimento e aplicação de materiais nanoestruturados de óxido de cério puro e dopados. A dopagem com outros elementos

de terras raras, como praseodímio e gadolínio, leva a formação de vacâncias de oxigênio permitindo a migração de íons de oxigênio através da rede cristalina, além do fato de materiais nanométricos apresentarem propriedades físicas e químicas diferentes de seus materiais análogos em *bulk* [Borchert et al., 2005]. O praseodímio apresenta algumas propriedades semelhantes do cério. Ambos são capazes de formar cátions com estados de oxidação 3+ e 4+ e têm raio iônico próximos (0,97 e 0,96 Å para Ce⁴⁺ e para Pr⁴⁺, respectivamente, e 1,14 e 1,13 Å para Ce³⁺ e para Pr³⁺, respectivamente), permitindo a formação de solução sólida com propriedades interessantes [He et al., 2011].

Desta forma, este trabalho possui como objetivo, além de sintetizar nanoestruturas cristalinas de óxido de cério puro e dopado com praseodímio, verificar a influência deste dopante na sua estrutura e morfologia.

Assim, neste trabalho foi realizado um estudo das nanoestruturas de Ce_{1-x}Pr_xO₂ com composição (x = 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0 %) obtidas pelo método HAMO. Em seguida, foi realizada análise estrutural, através da difração de raios X (DRX) e espectroscopia de espalhamento Raman. E por último a caracterização morfológica, onde a forma e o tamanho das nanoestruturas foram observados por intermédio da microscopia eletrônica de varredura com feixe eletrônico por emissão de campo (MEV-FEG) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental para preparação do CeO₂ puro e dopado com Pr baseou-se na dissolução do nitrato de cério IV e amônio (99% de pureza - Sigma) em meio aquoso, seguido de aquecimento à temperatura de 50 °C, sob agitação constante. Separadamente, o óxido de praseodímio III (Pr₂O₃) (99% de pureza – Aldrich) foi dissolvido em solução de ácido nítrico e adicionado à solução de cério. A mistura resultante foi aquecida à temperatura de 70 °C sob agitação constante e seu pH ajustado por intermédio da adição de uma solução aquosa 1 molar de KOH (99,5% de pureza – Synth) até atingir um valor aproximado a 10.

As soluções resultantes (de pH 10) foram transferidas para um reator de teflon, que foi lacrado e inserido em um forno de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. O sistema foi mantido a 100 °C durante 5 minutos, com uma taxa de aquecimento fixada em 10 °C/min. Após a síntese HAMO, o reator foi resfriado à temperatura ambiente. A suspensão resultante foi centrifugada várias vezes com água destilada para neutralizar o pH da solução, até aproximadamente 7, com o auxílio de uma centrífuga. Os precipitados foram coletados e secos a 100 °C por 48 horas em estufa.

As medidas de DRX dos pós foram obtidas com um difratômetro modelo DMax/2500PC (Rigaku). O equipamento foi operado sob as condições, voltagem de aceleração de 40 kV e corrente de 15 mA. A fonte de radiação utilizada para as medidas foi a linha de emissão do cobre (Cu - $K\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) e a taxa de varredura empregada de $0,02 \text{ }^\circ/\text{s}$ para um intervalo em 2θ de 10 à 75° .

As medidas de espectroscopia de espalhamento Raman das amostras foram realizadas em temperatura ambiente com o auxílio de um espectrômetro modelo Synapse (HORIBA Jobin Yvon) acoplado com um microscópio óptico modelo BX41 (Olympus) e equipado com um laser de Nd-YAG ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) operado em 10 mW . Para a região compreendida de 200 cm^{-1} a 800 cm^{-1} , foram feitas 32 varreduras com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

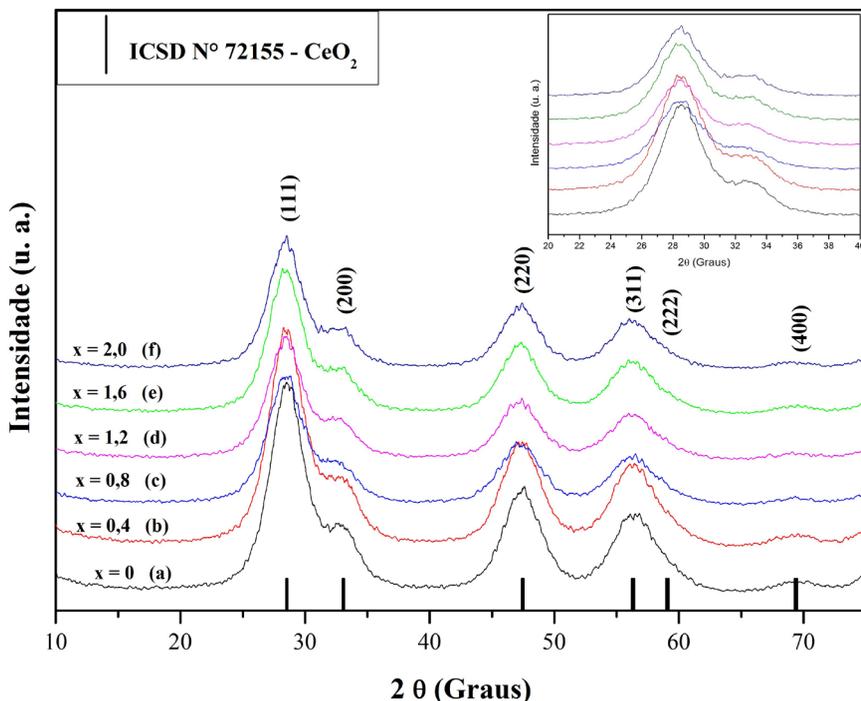
Para analisar as nanoestruturas dos pós de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura com feixe eletrônico por emissão de campo (MEV-FEG) modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss). O preparo de cada amostra consistiu em dispersar aproximadamente 1 mg de pó de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ em 20 mL de acetona. Em seguida, cada solução foi submetida a 20 minutos de ultrassom para dispersar as partículas nesse líquido. Na sequência, uma alíquota desta suspensão foi depositada sobre um substrato de silício e este aderido a um porta amostra de alumínio por fita condutiva de carbono. Após a evaporação do solvente, contatos elétricos foram feitos, interligando as bordas do substrato com a superfície do porta amostra, utilizando-se tinta de prata. Todas estas etapas foram realizadas sob condições de temperatura ambiente.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em equipamento Tecnai G2-20 (FEI) operando a 200 KV e munido de câmera CCD (*charge-coupled device*) que é um dispositivo de carga acoplada utilizado para a captação de imagens. As amostras foram preparadas através da dispersão do respectivo pó em álcool isopropílico com auxílio de ultrassom. Uma gota desta suspensão foi depositada sobre filme de carbono suportado em grade de cobre.

3 RESULTADO E DISCUSSÃO

A Figura 1 ilustra os padrões de DRX dos pós de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$ e $2,0 \text{ \% mol}$) obtidos pelo método HAMO a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos. Observa-se que todos os pós são cristalinos, monofásicos, periódicos a longas distâncias, com estrutura cúbica do tipo fluorita e grupo espacial $Fm\bar{3}m$, de acordo com a ficha cristalográfica ICSD N° 72155 para o óxido de cério IV [Wolcyryz e Kepinski, 1992]. Além disso, a presença de picos de difração intensos e alargados, indica que os pós possuem um tamanho relativamente pequeno de cristalitos.

Figura 1 - Padrões de DRX dos pós de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,4$; (c) $x = 0,8$; (d) $x = 1,2$; (e) $x = 1,6$ e (f) $x = 2,0$ sintetizados a $100^\circ C$ por 5 minutos pelo método HAMO.



Para estimar o tamanho médio de cristalito (D_p) utilizou-se a equação de Scherrer através de medições da largura à meia altura (FWHM) do pico mais intenso (111), após a sua deconvolução para a diminuição do erro. Conforme relatado na literatura, a equação de Scherrer é descrita da seguinte forma:

$$D_p = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

onde D_p é o diâmetro médio dos cristalitos; k é a constante de Scherrer, usualmente tomada como 0,94 indicado para partículas de morfologia esférica e estrutura cúbica; λ é o comprimento de onda do raio X; θ é o ângulo de Bragg (em graus); β é a largura a meia altura do pico principal (em radianos) [Klug, Alexander, 1962].

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos pela equação de Scherrer, para o tamanho médio de cristalito dos pós de óxido de cério puro e dopado. Verificou-se que foram obtidos pós com tamanho médio de cristalitos nanométricos. Os valores encontram-se abaixo dos relatados na literatura para o óxido de cério puro que estão compreendidos entre 5 e 15 nm, dependendo da temperatura de decomposição térmica ou tratamento hidrotermal, como informado por Muccillo et al. (2005). Observou-se que o tamanho médio de cristalito praticamente não variou, levando-se em consideração o erro

relacionado com a técnica. Mas, a partir da composição de 1,6% mol de Pr, percebe-se uma variação um pouco superior. Este fato pode ser um indicativo que o praseodímio em certa concentração pode influenciar no tamanho dos cristalitos do óxido de cério.

Tabela 1 – Tamanho médio de cristalito (D_p)

| Amostra | 2 θ (Graus) (111) | Tamanho médio de cristalito (nm) |
|--|--------------------------|----------------------------------|
| CeO ₂ | 28,5591 | 2,62 |
| Ce _{0,996} Pr _{0,004} O ₂ | 28,4933 | 2,60 |
| Ce _{0,992} Pr _{0,008} O ₂ | 28,4163 | 2,56 |
| Ce _{0,988} Pr _{0,012} O ₂ | 28,4200 | 2,58 |
| Ce _{0,984} Pr _{0,016} O ₂ | 28,4198 | 2,67 |
| Ce _{0,980} Pr _{0,020} O ₂ | 28,4218 | 2,68 |

CeO₂ tem uma estrutura cúbica tipo fluorita, pertencendo ao grupo espacial *Fm3m*. Tem três átomos por célula unitária primitiva, estando o átomo de cério localizado na posição (0,0,0) e dois átomos de oxigênio em ($\pm 0,25, \pm 0,25, \pm 0,25$) [Gürel e Eryigit, 2006]. De acordo com os cálculos e simetria da teoria de grupos [Rousseau et al., 1981], os cristais de CeO₂ possuem três modos vibracionais distintos (Raman e infravermelho) conforme indicado na Eq. (2):

$$\Gamma_{(Raman+Infrared)} = F_{2g} + 2F_{1u} \quad (2)$$

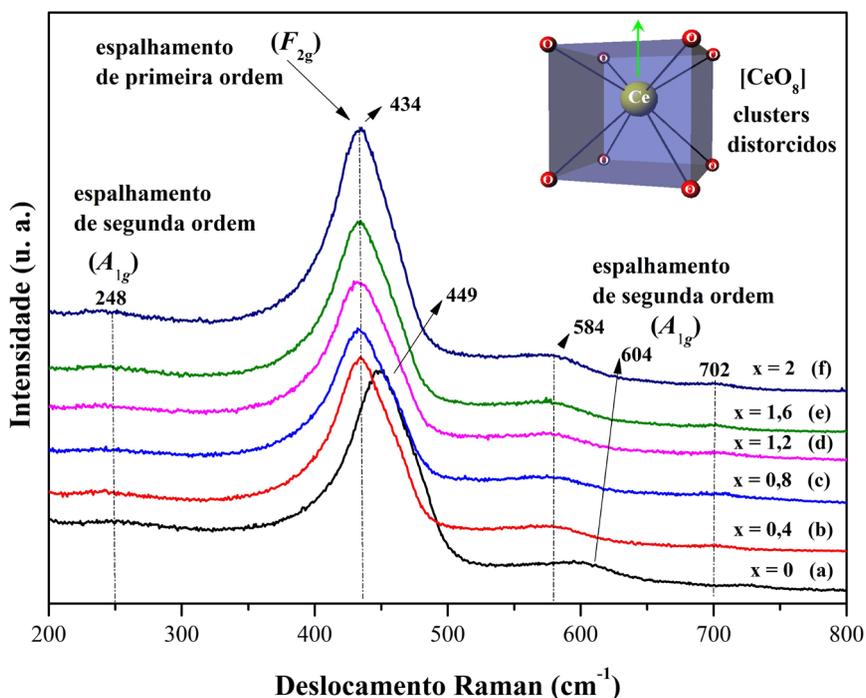
onde o modo F_{2g} triplamente degenerado é apenas Raman ativo enquanto um modo F_{1u} é apenas infravermelho ativo; o outro modo F_{1u} triplamente degenerado é o modo acústico.

A Figura 2 apresenta os espectros Raman dos pós de Ce_{1-x}Pr_xO₂ (x = 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2,0% mol) dentro da faixa de 200 a 800 cm⁻¹. A banda observada em 449 cm⁻¹ e 434 cm⁻¹ para as amostras pura e dopadas, respectivamente, é a banda de primeira ordem (F_{2g}), referente ao modo de vibração simétrico dos átomos de oxigênio em torno de cada cátion, devido a unidade vibracional [CeO₆] no qual apenas os átomos de oxigênio se movem, sendo que esse modo de vibração independe das massas dos cátions. Quando se compara os espectros Raman do óxido de cério puro aos das amostras dopadas com praseodímio observa-se um deslocamento dos modos Raman ativos, para menores números de onda, provavelmente devido à adição de clusters de [PrO₈], uma vez que os cátions Pr³⁺ possuem raios iônicos maiores do que os cátions Ce⁴⁺, sendo de 1,13 Å e de 0,97 Å, respectivamente. Este comportamento é, provavelmente, devido ao fato do cluster [PrO₈] causar uma assimetria no ordenamento cristalino das partículas de pequenas dimensões a curto alcance, gerando uma desordem local e diminuindo

o número de onda dos modos vibracionais, juntamente com o alargamento da banda Raman [Spencer et al., 2001].

No espectro Raman de segunda ordem, são permitidos harmônicos deste e dos fônons de fronteira da zona, bem como combinações e diferenças de frequências em cada vetor \mathbf{q} de onda. Com nove ramificações de fônons, existem 45 modos Raman de segunda ordem são possíveis. De acordo com a Figura 2, os picos Raman de segunda ordem são 580, 660, 880, 1030 e 1160 cm^{-1} . Um pico Raman fraco de segunda ordem em 604 e 584 cm^{-1} , foram reportados em estudos anteriores em nanomateriais de CeO_2 com fluorita cúbica [Liu et al., 2011].

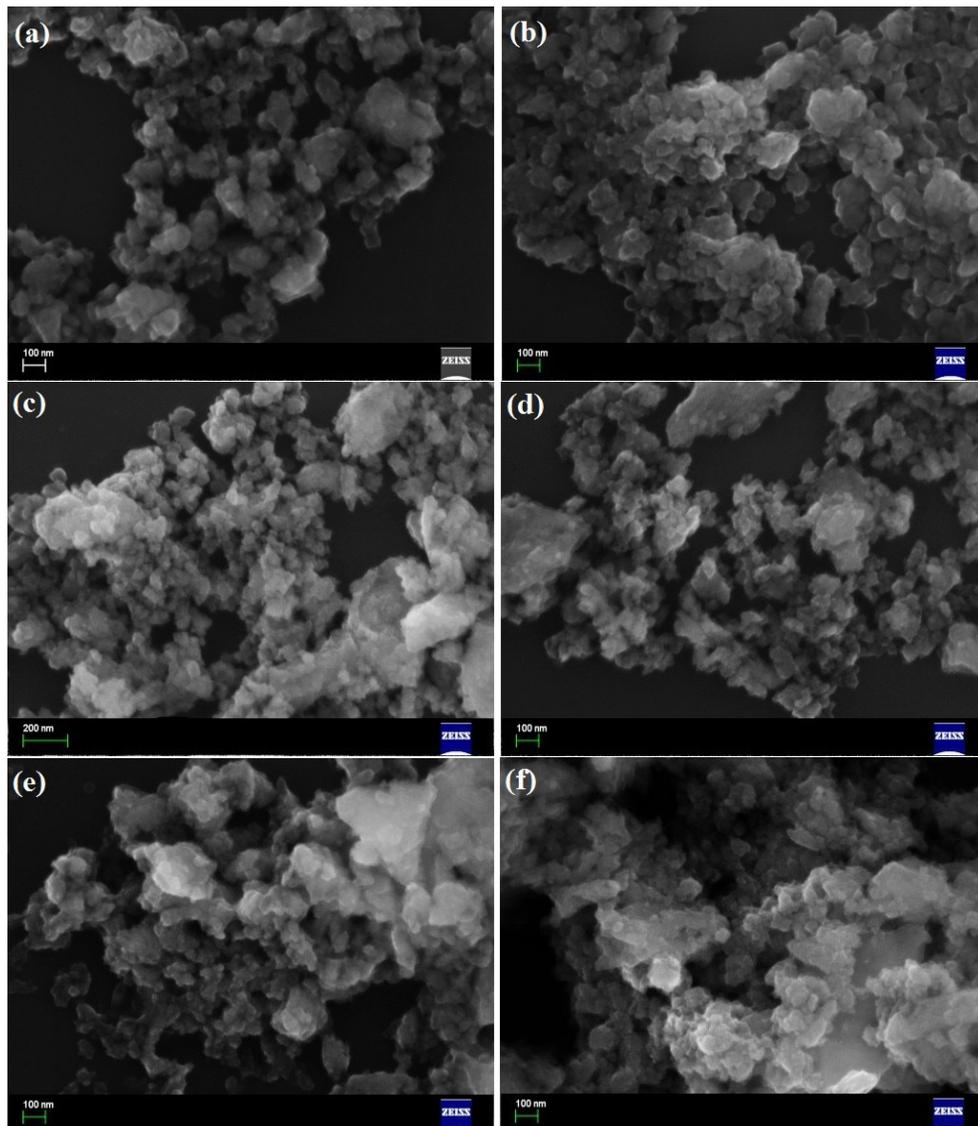
Figura 2 - Espectros de espalhamento Raman dos pós de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,4$; (c) $x = 0,8$; (d) $x = 1,2$; (e) $x = 1,6$ e (f) $x = 2,0$ sintetizados a 100°C por 5 minutos pelo método HAMO.



As Figuras 3 (a-f) ilustram as micrografias de MEV-FEG dos cristais de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$ e $2,0$ % mol). Devido ao tamanho dos cristais, as imagens não são muito bem definidas, já que não consegue uma magnificação adequada. Verificou-se nessas micrografias partículas de tamanho indefinido e a presença de aglomerados que pode ser explicada pela influência que as forças de Van der Waals causam nas nanopartículas devido ao emprego do mineralizador KOH no método de síntese [deus et al. 2014]. Além disso, partículas muito pequenas tendem a se agregar espontaneamente para reduzir a energia de superfície. De acordo com Chaves (2009), o aumento da

temperatura ou do tempo do tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas, tende a transformar estas formas distorcidas em formas mais definidas, característica de uma estrutura com caráter mais cristalino.

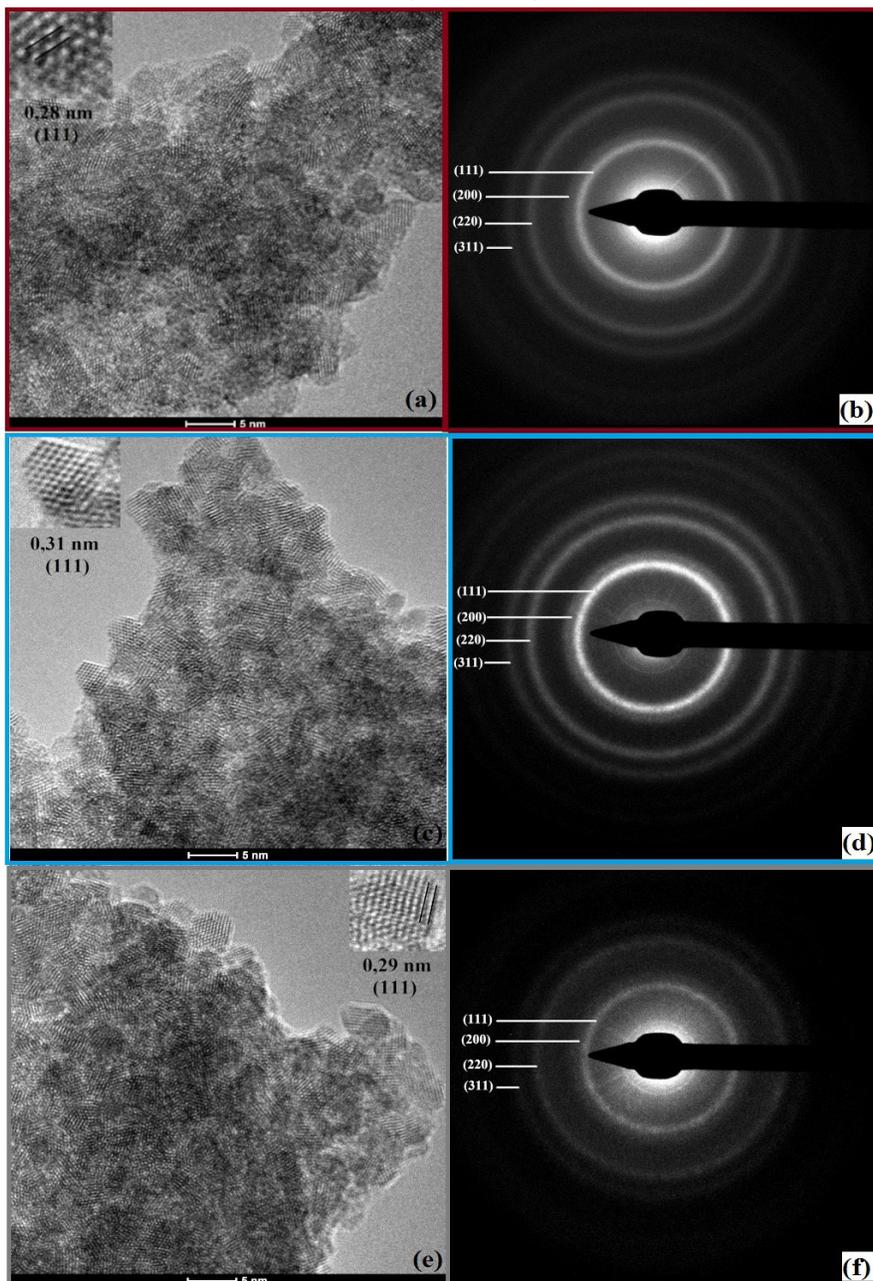
Figura 3 - Micrografias de MEV-FEG das nanoestruturas de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,4$; (c) $x = 0,8$; (d) $x = 1,2$; (e) $x = 1,6$ e (f) $x = 2,0$ sintetizadas a $100^\circ C$ por 5 minutos pelo método HAMO.



As Figuras 4 (a-f) ilustram as imagens de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons das nanoestruturas de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com $x = 0$; 0,8 e 2% mol. Pode-se observar uma estrutura formada por policristais, sendo difícil afirmar o tamanho de

partícula devido à grande superposição de nanocristais, mas percebe-se que estes encontram-se abaixo de 5 nm, por comparação com a escala. Este resultado encontra-se um pouco superior aos valores calculados através da equação de Scherrer para o tamanho médio de cristalitos.

Figura 4 - Micrografias de MET e padrões de difração de elétrons das nanoestruturas de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com (ab) $x = 0$, (cd) $x = 0,8$ e (ef) $x = 2,0\%$ mol, sintetizadas a $100^\circ C$ por 5 minutos pelo método HAMO.



Os padrões de difração de elétrons confirmam a natureza policristalina das amostras com estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita do óxido de cério, uma vez que as reflexões (111), (200), (220) e (311) foram atribuídas. Não há anéis de difração adicionais no padrão de difração de elétrons em área selecionada decorrentes de outras impurezas cristalinas, confirmando que houve a formação de solução sólida entre o óxido de cério e o praseodímio.

As micrografias de MET mostram planos cristalográficos bem desenvolvidos, que são orientados aleatoriamente uns em relação aos outros, confirmando os resultados da difração de elétrons. As distâncias entre as franjas mais frequentes das nanoestruturas de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ com $x = 0; 0,8$ e 2% mol foram de aproximadamente $0,28$ nm, $0,31$ nm e $0,29$ nm, respectivamente. Estes valores estão em concordância como o valor fixado para o plano (111) do óxido de cério, que normalmente é de $0,30$ nm nas referências [Wang et al., 2010].

Uma primeira análise aponta que os aglomerados das nanopartículas dos materiais são similares. Mas, uma análise mais atenciosa das micrografias revela que a amostra de óxido de cério pura é formada por partículas quase-esféricas e as dopadas por partículas facetadas, apresentando alguma falha no empilhamento dos átomos, que pode ser observado através das imagens ampliadas.

4 CONCLUSÃO

Em resumo, nanopartículas de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ foram sintetizadas com sucesso pelo método HAMO a 100°C por 5 min. Padrões de DRX e dados de espectroscopia Raman mostraram que as nanoestruturas obtidas são monofásicas com uma estrutura cristalina cúbica tipo fluorita com grupo espacial $Fm3m$, tendo sido evidenciada a banda característica do modo ativo Raman triplamente degenerado F_{2g} . As micrografias de MET revelam que as amostras consistem em partículas cristalinas com tamanho médio abaixo de 5 nm, que encontram-se aglomeradas com tendência a se agregar espontaneamente para reduzir a energia superficial. Esta técnica é interessante não só pelo curto tempo de tratamento térmico e baixa temperatura utilizada, mas também pela possibilidade de controlar as propriedades morfológicas e estruturais. Espera-se que este material possa encontrar aplicações potenciais em diversos campos como fotocatalisadores, catalisadores, dispositivos de armazenamento de hidrogênio e materiais ópticos ou elétricos.

REFERÊNCIAS

- BORCHERT, H.; FROLOVA, Y. V.; KAICHEV, V. V.; PROSVIRIN, I. P.; ALIKINA, G. M.; LUKASHEVICH, A. I.; ZAIKOVSKII, V. I.; MOROZ, E. M.; TRUKHAN, S. N.; IVANOV, V. P.; PAUKSHTIS, E. A.; BUKHTIYAROV, V. I.; SADYKOY, V. A. **Electronic and chemical properties os nanostructured cerium dioxide doped with praseodymium.** Journal os Physical Chemistry B. v. 109, n. 12, p. 5728-5738, 2005.
- CABRAL, A. C.; CAVALCANTE, L. S.; DEUS, R. C.; LONGO, E.; SIMÕES, A. Z.; MOURA, F. **Photoluminescence properties as praseodymium doped cerium oxide nanoparticles.** Ceramics International, v. 40, p. 4445-4453, 2014.
- CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; SIU LI, M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. **β -ZnMoO₄ microcrystals synthesized by the surfactant-assisted hydrothermal method: growth process and photoluminescence properties.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. v. 396, p. 346-351, 2012.
- CHAVES, A. C. **Síntese, estudo cinético e análise microestrutural do Sistema cério-níquel obtido pelo método Pechini.** 2009. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2009.
- DEUS, R. C.; FOSCHINI, C. R.; SPITOVA, B.; MOURA, F.; LONGO, E.; SIMÕES, A. Z. **Effect of soaking time on the photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles.** Ceramics International, v. 40, p. 1-9, 2014.
- GÜREI, T.; ERYIGIT, R. **Ab initio pressure-dependent vibrational and dielectric properties of CeO₂.** Physical Review B, v. 74, p. 014302-014306, 2006.
- HE, Q.; MUKERJEE, S.; PARRÉS-ESCLAPEZ, S.; BUENO-LÓPEZ, A. **Effect of praseodymium oxide and cerium-praseodymium mixed oxide in the pt electrocatalyst performance for the oxygen reduction in pafcs.** Journal of Applied Electrochemistry. v. 41, n. 8, p. 891-899, 2011.
- KLUG, H.; ALEXANDER, L. **X-Ray diffraction procedures.** New York, John Wiley and Sons, 1962.
- LIU, Bo, LIU, B.; LI, Q.; LI, Z.; YAO, M.; LIU, R.; ZOU, X.; LV, H.; WU, W.; CUI, W.; LIU, Z. LI, D.; ZOU, Bo, CUI, T.; ZOU, G. **High-pressure Raman study on CeO₂ nanospheres self-assembled by 5 nm CeO₂ nanoparticles.** Physica Status Solid B, v. 248, n.5, p. 1154-1157, 2011.
- MUCCILLO, E. N. S.; PROFÍRIO, T. C.; TADOKORO, S. K.; REY, J. F. Q.; ROCHA, R. A.; STEIL, M. C.; MUCCILLO, R. **Propriedades físicas do óxido de cério preparado por técnica de solução e a condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio em cerâmicas sinterizadas.** Cerâmica, v. 51, p. 157-162, 2005.
- ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; Porto, S. P. S. **Normal mode determination in crystals.** Journal of Raman Spectroscopy. v. 10, p. 253-290, 1981.
- SPANCER, J. E.; ROBINSON, R. D.; ZHANG, F.; CHAN, S-W.; I. P. HERMAN, I. P. **Size-dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by Raman scattering.** Physical Review B, v. 64, n. 24, p. 245407 (1-8), 2001.
- WANG, G.; UM, Q.; CHEN, T.; WANG, Y. **Synthesis, characterization and photoluminescence of CeO₂ nanoparticles by a facile method at room temperature.** Journal of Alloys and Compounds, v. 493, p. 202-207, 2010.
- WOLCYRZ, M.; KEPINSKI, L. **Rietveld refinement of the structural of CeOCl formed in Pd/CeO₂ catalyst: notes on the existence of a stabilized tetragonal phases of La₂O₃ in La-Pd-O system.** Journal os Solis State Chemistry, v. 99, p. 409-413, 1992.

SOBRE EL ORGANIZADOR

El Dr. Juan Ramón Collet-Lacoste es licenciado en ciencias químicas de la Universidad de Buenos Aires (UBA) y PhD de la Universidad de Paris Sud (XI). Su especialidad es la físico química, en la rama de la termodinámica de los procesos irreversibles (TPI), especialmente en el estudio de los procesos cinéticos en los sistemas electroquímicos.

Ha desarrollado varios trabajos relacionados a los mecanismos de reacción y transporte de materia sobre electrodos metálicos, así como el desarrollo de electrodos para celdas de combustible de baja temperatura (fuel cells).

Es un especialista en la técnica de impedancia electroquímica, en la cual ha publicado varios artículos en revistas internacionales.

Desde el punto de vista experimental, ha trabajado en el desarrollo de celdas de combustible con Nps de platino y paladio y de electrolizadores alcalinos de baja temperatura.

Actualmente realiza trabajos sobre la oxidación acuosa del aluminio en gradientes de temperatura. Este trabajo esta relacionado a los elementos combustibles de los reactores experimentales multipropósito para la fabricación de radioisótopos de uso médico.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Antiseptics 126, 127

Aquatic environment 98, 99, 100, 101

Au Nanoparticle 87, 96

B

Bactericidal 126, 127

Bioremediation 98, 99, 100, 101, 105, 106, 125

Biosíntesis extracelular 116

Biosíntesis intracelular 116

C

Carbon nanoparticles 99, 101, 104, 135, 136, 137, 138, 139, 142

Catálise 29, 62, 63, 64, 66, 67, 81

Cerâmicas funcionais 28

Contaminants 98, 99, 100, 101, 102

Controlled release 126

E

Efeito Plasmônico 62, 71, 76, 77, 80, 81, 82, 83

Extracto 108, 109, 110, 111, 112, 113, 120

F

Feixe de elétrons 49, 52, 53, 54, 55, 56, 57

Filtradhussao extracelular 116

Filtrado libre de células 116, 118, 120, 121, 122, 123, 124

Fotocatálise 61, 62, 64, 66, 67, 68, 70, 71, 72, 78, 80, 81, 82, 83

H

Hidrotermal assistido por micro-ondas 28, 29

Hongo 108, 109, 111, 113, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124

Hybrid film 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 95

L

Low temperature fuel cells 1, 24

M

Metais nobres 61, 62, 68, 69, 83

N

Nanofiber 48, 87, 88, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 101

Nanomateriais 34, 39, 54, 57

Nanoparticles 1, 2, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 38, 39, 40, 48, 58, 59, 62, 84, 85, 87, 88, 93, 94, 95, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 109, 114, 115, 116, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 142

Nanoparticles synthesis 1, 85

Nanopartículas 28, 34, 37, 39, 40, 41, 42, 43, 46, 47, 54, 61, 64, 67, 68, 70, 72, 76, 83, 85, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 116, 117, 118, 119, 121, 122, 123, 124, 125, 134

Nanopartículas Metálicas 39, 40, 54, 61, 62, 68, 83

Nanotechnology 24, 59, 87, 96, 125, 126, 141, 142

Nucleation and growth mechanism 1

O

Óxido de cério 28, 29, 30, 31, 32, 33, 37, 38

Óxido de grafeno reduzido 49, 50, 51, 52, 53, 54, 56

P

Plant probiotics 135

Praseodímio 28, 30, 33, 37

Prata 31, 39, 40, 41, 47, 70, 82, 85

Puntos cuánticos 109, 111

R

Radiação gama 49, 52, 53, 56, 57, 59

Radiação ionizante 49, 52, 53, 54

S

Self-assembly 87, 88, 91, 95, 96

SERS 39, 40, 42, 46, 47, 48

Soil 99, 135, 136, 137, 138, 139, 141

T

Tetramethylbenzidine 87, 96

Thermodynamic properties 1

Transition metals 1, 3, 12, 22

V

Vegetable 135

Virucidal and bioactive compounds 126