

Francielly Roussenq Cesconeto

**Síntese e Caracterização de Compostos Nanoparticulados de
CaTiO₃, CaTiO₃/TiO₂ e CaTiO₃: Eu³⁺ para Aplicações
Fotoinduzidas**

Tese submetida ao Programa Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira

Orientador / Supervisor no exterior:
Prof. Dr. Rodrigo Moreno Botella

Coorientador / cossupervisor no exterior: Dr. Mario Borlaf Pinar

Florianópolis, 08 de dezembro de 2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Cesconeto, Francielly Roussenq
Síntese e Caracterização de Compostos
Nanoparticulados de CaTiO_3 , $\text{CaTiO}_3/\text{TiO}_2$ e CaTiO_3 :
 Eu^{3+} para Aplicações Fotoinduzidas / Francielly
Roussenq Cesconeto ; orientador, Antonio Pedro
Novaes de Oliveira, orientador, Rodrigo Moreno
Botella, coorientador, Mario Borlaf Pinar, 2017.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,
Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

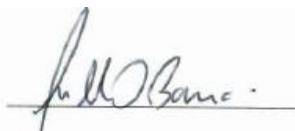
1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2.
Titanato de cálcio. 3. Európio III. 4. Sol-gel
coloidal. 5. Fotocatálise-Fotoluminescência. I.
Novaes de Oliveira, Antonio Pedro. II. Moreno
Botella, Rodrigo . III. Borlaf Pinar, Mario . IV.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.
V. Título.

Francielly Roussenq Cesconeto

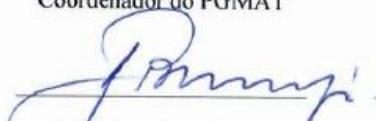
**Síntese e Caracterização de Compostos Nanoparticulados de
CaTiO₃, CaTiO₃/TiO₂ e CaTiO₃: Eu³⁺ para Aplicações
Fotoinduzidas**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutora e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 08 de dezembro de 2017



Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra
Coordenador do PGMAT



Orientador: Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC



Orientador / Supervisor no exterior: Prof. Dr. Rodrigo Moreno Botella
Instituto de Cerámica y Vidrio - ICV (Madrid - Espanha)



Coorientador / Cossupervisor no exterior: Dr. Mario Borlaf Pinar
Laboratory for High Performance Ceramics - Empa (Dübendorf - Suíça)

Francielly Roussenq Cesconeto

**Síntese e Caracterização de Compostos Nanoparticulados de
CaTiO₃, CaTiO₃/TiO₂ e CaTiO₃: Eu³⁺ para Aplicações
Fotoinduzidas**

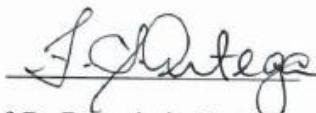
Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutora” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 08 de dezembro de 2017

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Dachamir Hotza
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC



Prof. Dr. Fernando dos Santos Ortega
Fundação Educacional Inaciana Padre Sabóia de Medeiros - FEI



Prof. Dr. Agenor De Noni Junior
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Este trabalho é dedicado à minha mãe *Carmosina Bet* por todo o esforço em me ajudar a realizar meus sonhos e ao *Professor Antonio Pedro Novaes de Oliveira* por transmitir seus conhecimentos me preparando para ser uma pesquisadora, além de sempre passar bons valores para todos aos seus orientandos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Dachamir Hotza, por ter aberto as portas do PGMAT, que mudou minha vida profundamente.

Ao Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, pela orientação e dedicação dispensada na realização deste trabalho e de muitos outros. Por ter-me oportunizado a realização da melhor experiência da minha vida que foi estudar na Espanha.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Moreno, “el monstruo de la reología”, pela orientação e a escolha do material que foi estudado nesta tese. Pela estadia e disponibilização da infraestrutura no Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV). Por todos os ensinamentos em reologia e processamento coloidal. Apesar de não termos concluídos todos os trabalhos, levarei os conhecimentos adquiridos por toda a minha vida.

Ao Dr. Mario Borlaf, pela coorientação, no preparo do texto do exame de qualificação, na realização do trabalho experimental, bem como nos artigos que publicamos e por todos os inestimáveis ensinamentos.

A Dr^a. Maria Isabel Nieto, por todo o seu apoio durante minha estadia no Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) e todos os risos.

Ao Prof. Dr. Fabiano Raupp-Pereira pela amizade e por todos os conselhos. Por sua contribuição na estruturação do Laboratório VITROCER, permitindo-me, assim, a realização deste e de muitos trabalhos.

Ao Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto, pela amizade, pelos conselhos e por muitos ensinamentos não só sobre a vida, mas principalmente sobre ciência.

Aos muitos colegas do Laboratório VITROCER, que contribuíram para o desenvolvimento desta tese de doutorado, sobretudo às pessoas que foram os primeiros integrantes do grupo, juntamente comigo: Jaime Domingos Teixeira, Sabrina Arcaro, Ida Eunice Favarin Pozzobom, Graziela Guzi de Moraes.

Aos responsáveis pelos laboratórios CERMAT, LCM, LCME, POLICOM, LabCL, Instituto de Física da UFRGS pelos ensaios realizados e, principalmente ao ICV.

À Bianca Goulart de Oliveira Maia e a Karine Goulart de Oliveira por terem me recebido de coração aberto e ajudar a me adaptar à nova vida quando voltei da Espanha.

A Nilda Martins por ter me convencido que desistir de um sonho nunca é uma opção.

A amizade da Lara Rebouças e suas contribuições em organizar minhas ideias e a Kamila Almeida de Oliveira que juntas tornaram minha vida mais leve e fácil de ser vivida.

Especialmente a Patrícia Bodanese Prates pela amizade, pelos conselhos, por acreditar em meu potencial e por ter me hospedado tantas semanas na sua casa, quando me mudei de cidade, que foi fundamental para eu poder terminar este trabalho de doutorado. E ao nosso fiel escudeiro Francisco Alves Vicente, sempre disposto a ajudar.

Aos amigos que me hospedaram em suas casas quanto me mudei para Itapema e precisava passar a semana em Florianópolis: Patricia Akemi Tuzimoto, Patricia Bodanese Prates, Kamila Almeida, Naiane Stochero, Guilherme Colla, Patricia Vargas, Ana Paula Ruani, Juliana Dreyer.

A minha querida amiga Mylena M. M. Carrijo, pelos cafés, pelas conversas, apoio incondicional e pela frase que sempre amo ouvir: “Você é a pessoa que eu conheço que tem mais vocação para pesquisa.”

Principalmente a Luciana Valgas de Souza e a Patricia Akemi Tuzimoto pela amizade incondicional nos momentos mais difíceis durante o doutorado.

A CNPq, FAPESC, CAPES com o Programa de Cooperação Internacional, Ciência sem Fronteiras, Pesquisador Visitante Especial, PVE (Projeto Nº A011_2013) e ao MINECO pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho de pesquisa.

À Universidade Federal de Santa Catarina, ao Departamento de Engenharia Mecânica e ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.

Enfim, a todos aqueles que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

Soñar el sueño imposible,
Luchar con el enemigo invencible,
Abrazar el pesar insoportable,
Correr hacia donde no se atreven los
valientes...

(Dom Quijote - Miguel de Cervantes)

RESUMO

Neste trabalho, compostos nanoestruturados, CaTiO_3 , $\text{CaTiO}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$, foram sintetizados, utilizando a rota sol gel coloidal (50°C), por meio de sois do $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ e do $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ para investigar propriedades fotoinduzidas. As propriedades fotocatalíticas foram estudadas em NPs de TiO_2 , $\text{CaTiO}_3/\text{TiO}_2$: 0,4 e CaTiO_3 . Foi observado que durante a síntese quanto maior a razão molar de $\text{Ca}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$, isto é, 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 menor é o tempo de peptização, respectivamente, ~ 10 h; $\sim 7,0$ h; $\sim 4,0$ h; $\sim 3,75$ h; $\sim 3,50$ h; e $\sim 2,75$ h. Os tamanhos médios de partícula foram de 15 nm para o sol de TiO_2 e, aproximadamente 30 nm, para o $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$. Foram obtidos, após a calcinação ($300\text{-}900^\circ\text{C}$), criogéis mesoporosos, formados por nanopartículas (< 50 nm). Em todos os casos ocorreu a formação da fase CaTiO_3 a 500°C . A atividade fotocatalítica foi determinada em função da temperatura de calcinação ($500\text{-}900^\circ\text{C}$) e do comprimento de onda aplicado (254, 312 e 365 nm). Os valores de rendimento quântico revelaram que o CaTiO_3 ou o composto $\text{CaTiO}_3/\text{TiO}_2$ (0,4 razão molar) podem ser escolhidos como o fotocatalisador mais eficiente em temperaturas de calcinação mais elevadas e comprimentos de onda mais longos, enquanto o TiO_2 é mais eficaz a baixas temperaturas de calcinação e comprimentos de onda mais curtos. As propriedades luminescentes foram estudadas dopando o CaTiO_3 com 1, 2 e 3 % mol de Eu^{3+} . Foi observado que o tempo de peptização do sol $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 3 % mol foi de 2,15 h e que reduz 0,55 h comparado com o sol $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ equimolar sem dopante. O tamanho médio de partícula foi de ~ 20 nm. Foram obtidos pós $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 0, 1, 2, 3 % mol) depois da calcinação ($300\text{-}900^\circ\text{C}$). Em todos os casos também ocorreu a formação da fase CaTiO_3 a 500°C . Nesta temperatura as NPs aumentam de tamanho com maior concentração de Eu^{3+} . O comportamento da luminescência das NPs $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 0, 1, 2, 3 % mol) foi estudado em função da temperatura de calcinação ($500\text{-}900^\circ\text{C}$) e do comprimento de onda de excitação (397 e 466 nm). Foi observado que as intensidades de emissão são maiores quando as NPs são excitadas a 397 nm e aumentam em função da maior temperatura de calcinação quando dopadas com 1 e 2 % de Eu^{3+} . Com 3% de Eu^{3+} a intensidade de emissão a 500°C é igual a 900°C . As NPs apresentaram forte emissão na cor vermelha, não sendo possível diferenciar visualmente a concentração do Eu^{3+} .

Palavras-chave: Titanato de cálcio, Európio III, sol-gel coloidal, fotocatalise, fotoluminescência.

ABSTRACT

In this work, nanostructured compounds, CaTiO_3 , $\text{CaTiO}_3/\text{TiO}_2$ and $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$, were synthesized using the sol-gel colloidal method ($50\text{ }^\circ\text{C}$), through $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ and $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ sols to investigate photoinduced properties. The photocatalytic properties of TiO_2 , $\text{CaTiO}_3/\text{TiO}_2$: 0.4 and CaTiO_3 NPs were studied. It was observed that during the synthesis the higher the molar ratio of $\text{Ca}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ (0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8 and 1) the lower is the peptization time, $\sim 10\text{ h}$; $\sim 7.0\text{ h}$; $\sim 4.0\text{ h}$; $\sim 3.75\text{ h}$; $\sim 3.50\text{ h}$; and $\sim 2.75\text{ h}$, respectively. The mean particle sizes were 15 nm for the TiO_2 sol and approximately 30 nm for the $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$. After calcination ($300\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$), mesoporous cryogels, formed by nanoparticles ($<50\text{ nm}$), were obtained. In all cases, CaTiO_3 phase formation occurred at $500\text{ }^\circ\text{C}$. The photocatalytic activity was determined as a function of the calcination temperature ($500\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$) and the wavelength applied (254 , 312 and 365 nm). The quantum yield values revealed that the CaTiO_3 or the $\text{CaTiO}_3/\text{TiO}_2$ (0.4 molar ratio) compounds show the most efficient photocatalyst performance at higher calcination temperatures and longer wavelengths, while TiO_2 is more effective at lower calcination temperatures and shorter wavelengths. The luminescent properties of Eu^{3+} doped CaTiO_3 , with 1, 2 and 3 mol%, were studied. It was observed that the peptization time of the $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 3 mol% sol was 2.15 h and, when compared to the non-doped equimolar $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ sol, is reduced to 0.55 h . The mean particle size was $\sim 20\text{ nm}$. Powders of $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 0, 1, 2, 3 mol%) were obtained after calcination ($300\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$). In all cases, the CaTiO_3 phase formation also occurred at $500\text{ }^\circ\text{C}$. At this temperature, the NPs size increased with Eu^{3+} concentration. The luminescence behavior of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ NPs (Eu: 0, 1, 2, 3 mol%) was studied as a function of the calcination temperature ($500\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$) and the excitation wavelength (397 and 466 nm). It was observed that the emission intensities are higher when the NPs are excited at 397 nm and increase as a function of calcination temperature when doped with 1 and 2% Eu^{3+} . At 3% Eu^{3+} , the emission intensity it's comparable at both $500\text{ }^\circ\text{C}$ and $900\text{ }^\circ\text{C}$. The NPs presented a strong red color emission and it was not possible to visually differentiate the Eu^{3+} concentration.

Keywords: Calcium titanate, Europium III, colloidal sol gel, photocatalysis, photoluminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro eletromagnético. [21].....	34
Figura 2. Processo de excitação e emissão (esquemático) para um material semicondutor. [8].....	35
Figura 3. Representação de uma banda doadora (a) e receptora de elétrons (b). [3] Representação dos níveis de energia gerados por impurezas doadoras e receptoras em semicondutor (c). [8]	36
Figura 4. Tabela periódica dos elementos químicos com destaque na sequência dos elementos lantanídeos.	38
Figura 5. Diagrama de nível de energia de íons Eu^{3+} . A seta representa a transição principal, e n é o número de elétrons na camada 4f. [24]	39
Figura 6. Mecanismo simplificado de fotoativação do fotocatalisador utilizado em processos oxidativos (esquemático). [27]	41
Figura 7. Estrutura da perovskita ideal ABO_3 de diferentes vistas da célula unitária, enfatizando a coordenação 12 do cátion A (a), destaque para a coordenação 6 do cátion B (b) e representação poliédrica, destacando os octaedros BO_6 (c). [3].....	44
Figura 8. Fotografia de uma amostra do mineral CaTiO_3 . [46].....	46
Figura 9. Representação das transições estruturais cristalinas que ocorrem com o CaTiO_3 com o aumento da temperatura. [3].....	47
Figura 10. Esquema de agregação de partículas coloidais durante o processo sol-gel. [71]	53
Figura 11. Passagem do estado sol para o estado gel (gelificação) e o processo inverso (peptização).....	55
Figura 12. Exemplos de produtos obtidos com a metodologia de síntese sol gel [20].	56
Figura 13. Fluxograma das principais etapas envolvidas neste trabalho.....	59
Figura 14. Transmitância (T), Retrodispersão (RD) e tamanho de partícula (d_{v50}) dos sóis de $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ em função do tempo de reação. (a) RM 0;	

(b) RM 0,2; (c) RM 0,4; (d) RM 0,6; (e) RM 0,8 e (f) RM 1. t_T : transição de tamanhos, t_p : fim do processo de peptização.....	69
Figura 15. Curvas de distribuição de tamanhos de partículas dos sóis de Ca^{2+}/TiO_2 durante a síntese. (a) RM 0, (b) RM 0,4; (c) RM 1 e após 24 h após o tempo t_p	71
Figura 16. Evolução do tempo de peptização em função das razões molares Ca^{2+}/Ti^{4+} , dos sóis do Ca^{2+}/TiO_2 nas RM 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1.....	72
Figura 17. (a) Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e (b) termogravimetria dos criogéis do Ca^{2+}/TiO_2 RM 0, RM 0,4 e RM 1	74
Figura 18. Espectros de infravermelho do criogel Ca^{2+}/TiO_2 RM 1 em função da temperatura de calcinação (120-900°C/1 h) e do Nitrato de cálcio tetra hidratado $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ comercial sem tratamento térmico.	75
Figura 19. Difractogramas de raios X dos criogéis TiO_2 , CT02, CT04, CT06, CT08 e $CaTiO_3$ calcinados a 300, 500, 700 e 900 °C por 1 h. A: anatase, R: rutilo, B: brookita, CT: $CaTiO_3$ e NC: Nitrato de cálcio tetra hidratado.	77
Figura 20. Micrografias (MET) das NPs calcinados a 500 °C por 1 h. (a) TiO_2 , (b) CT04 e (c) $CaTiO_3$	78
Figura 21. Isotermas de adsorção / dessorção de N_2 de (a) TiO_2 , (b) CT04 e (c) $CaTiO_3$ calcinados a 500, 700 e 900 ° C durante 1 h.....	79
Figura 22. Espectros de absorção de UV-Vis em função do comprimento de onda (nm) dos criogéis (a) TiO_2 , (b) CT04 (c) $CaTiO_3$ e os valores de BG após a calcinação a 500, 700 e 900 ° C por 1 h.	82
Figura 23. Resultados da degradação fotocatalítica do azul de metileno sob a luz UV ($\lambda = 254, 312$ e 365 nm) usando como fotocatalisador os criogéis TiO_2 , CT04 e $CaTiO_3$ calcinados a 500, 700 e 900 °C por 1 h.....	83
Figura 24. Rendimento quântico (ϕ) em função da temperatura de calcinação (500, 700 e 900 °C por 1 h) dos criogéis TiO_2 , CT04 e $CaTiO_3$ sob $\lambda =$ (a) 254, (b) 312 e (c) 365 nm.	86

Figura 25. Transmissão (T) e tamanho de partícula (d_{v50}) dos sóis (a) $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ RM 1 e (b) $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 3 % mol) em função do tempo de síntese.	87
Figura 26. Curvas de distribuição de tamanho de partícula dos sóis (a) $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ RM 1 e (b) $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 3 % mol) no início do processo, antes do tempo t_T , logo depois de t_p e após de 24 h.	89
Figura 27. Padrões de DRX das NPs calcinadas a 300, 500 e 900 °C por 1h do (a) $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ RM 1 e $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (b) Eu 1 % mol (c) Eu 2 % mol (d) Eu 3 % mol. A: anatase, R: rutilo CT: titanato de cálcio.	90
Figura 28. Espectro de refletância difusa UV-VIS-NIR do CaTiO_3 e das NPs do $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 1, 2 e 3 % mol) calcinados por 1 h: (a) 500 °C, (b) 700 e (c) 900 °C em função do comprimento de onda (nm). Representação de Kubelka-Munk em função da energia (E) (eV) (d-f).	92
Figura 29. Espectro de excitação (PLE) do $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 1, 2 e 3 % mol) para amostras calcinadas a 500, 700 e 900 °C por 1 h.	93
Figura 30. Espectro de emissão (PL) do $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 1, 2 e 3 % mol) calcinados em 500, 700 e 900 °C por 1 h e excitados a 397 nm (a), (b) e (c) e excitados a 466 nm (d), (e) e (f).	95
Figura 31. Imagens do CaTiO_3 e do $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas por MET: (a) 0 % mol, (b) 1 % mol, (c) 2 % mol, (d) 3 % mol, MEV/EDX (mapa elementar): (e) 0 % mol, (f) 1 % mol, (g) 2 % mol, (h) 3 % mol, MF: (i) 0 % mol, (j) 1 % mol, (k) 2 % mol, (l) 3 % mol. As NPs foram calcinadas a 500 °C por 1 h (Eu: 1, 2 e 3 % mol).	98
Figura 32. Imagens do CaTiO_3 e do $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 1, 2 e 3 % mol) obtidas por microscopia de fluorescência dos compostos calcinados a 300, 500, 700 e 900 °C / 1 h.	100
Figura 33. Fotografias dos pós nanoparticulados em água do CaTiO_3 e do $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ calcinados a 300, 500, 700 e 900 °C / 1 h e irradiados com luz branca, 254 nm e 3,65 nm.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais cores da luz visível e suas faixas do espectro. [21]	33
Tabela 2. Potencial redox de alguns agentes oxidantes. [6,7]	40
Tabela 3. Propriedades e aplicações das perovskitas. [44]	45
Tabela 4. Propriedades do CaTiO_3 ortorrômbico à temperatura ambiente [10]	48
Tabela 5. Granulometria (G) e valores em dólar do CaTiO_3 comercial.	49
Tabela 6. Propriedades do CaTiO_3 sintetizado por diferentes rotas. HA= Hidroxiapatita	50
Tabela 7. Valores de comprimento de onda λ em nanômetros (nm) e em metros (m), valores de potencias das lâmpadas e os valores calculados de fluxo fotônico I_0	66
Tabela 8. Características de textura: tamanho de poro (TP), volume de poro (VP) e área de superfície específica (SSA) dos criogéis TiO_2 , CT04 e CaTiO_3 calcinados a 500, 700 e 900 ° C por 1h.	80
Tabela 9. Valores da constante (k) da reação de degradação MB sob a luz UV ($\lambda = 254, 312$ e 365 nm) usando como fotocatalisador (FC) os criogéis TiO_2 , CT04 e CaTiO_3 após calcinação a 500, 700 e 900 °C por 1 h min.	86
Tabela 10. Rendimento quântico (ϕ) do processo fotocatalítico dos criogéis TiO_2 , CT04 e CaTiO_3 após calcinação a 500, 700 e 900 °C durante 1 h sob luz UV ($\lambda = 254, 312$ e 365 nm).	86
Tabela 11. Valores das intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e do R do Espectro de emissão do $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 1, 2 e 3 % mol), calcinados a 500, 700 e 900 °C/1 h e excitados a 397 nm (Figura 30. (a), (b) e (c)). ...	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABO₃: Fórmula geral das perovskitas
Ads: Adsorção
BC: Banda de Condução
BV: Banda de Valência
CAPES: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CET: Coeficiente de Expansão Térmica
CSIC: *Consejo Superior de Investigaciones Cientificas*
DIL: Dilatometria
DRX: Difração de Raios X
DSC: Calorimetria Diferencial de Varredura
ICV: *Instituto de Cerámica y Vidrio*
JCPDS: *Database Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
LED: *Light Emitting Diode*
MET: Microscópio Eletrônico de Transmissão
NPs: Nanopartículas
PGMAT: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
pH: Potencial hidrogeniônico
PVE: Pesquisador Visitante Especial
SHF: *Super High Frequency*
TG: Termogravimetria
Ti(iPrO)₄: Isopropóxido de Titânio
UHF: *Ultra High Frequency*
UV: Ultra Violeta
VIS: Visível

GRANDEZAS E UNIDADES

λ : Comprimento de onda
 h : Constante de Plank
 c : Velocidade da Luz
 k : Constante de reação
 t : Tempo
 A : Absorbância
 A_0 : Absorbância inicial
 r : Velocidade de reação
 C_t : Concentração no tempo t
 C_0 : Concentração inicial
 I_0 : Fluxo fotônico
 N_A : Número de Avogadro
 ϕ : Rendimento quântico
 R : Reflectância
 $F(R)$: Equação de Kubelka-Munk

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	27
1.1. OBJETIVOS DO TRABALHO.....	31
1.1.1. <i>Objetivo Geral</i>	31
1.1.2. <i>Objetivos Específicos</i>	31
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2.1. PROPRIEDADES FOTOINDUZIDAS.....	33
2.1.1. <i>Fotoluminescência</i>	33
2.1.2. <i>Fotocatálise</i>	40
2.2. A CLASSE DAS PEROVSKITAS.....	43
2.2.1. <i>O titanato de cálcio - CaTiO₃</i>	46
2.3. MÉTODOS DE SÍNTESE.....	51
3. MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1 REAGENTES E CONDIÇÕES DE SÍNTESE.....	57
3.1.1 <i>Reagentes e parâmetros utilizados para sintetizar os nanomateriais fotocatalíticos</i>	57
3.1.2 <i>Reagentes e parâmetros utilizados para sintetizar os nanomateriais fotoluminescentes</i>	58
3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	59
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	61
3.3.1. <i>Caracterização física e química</i>	61
3.3.1.1 <i>Tamanho de partícula: Difração laser e Dispersão dinâmica de luz</i>	61
3.3.1.2. <i>Análise de sedimentação: Varredura ótica no infravermelho</i>	61
3.3.1.3. <i>Espectroscopia de infravermelho</i>	62
3.3.1.4. <i>Área superficial específica: Adsorção-dessorção de nitrogênio</i>	62
3.3.1.5. <i>Mapeamento dos elementos Ca²⁺, Ti⁴⁺ e do Eu³⁺: Espectroscopia de energia dispersiva (EDX)</i>	62

3.3.2. <i>Caracterizações térmicas</i>	63
3.3.2.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimétrica (TG)	63
3.3.3. <i>Caracterização estrutural e microestrutural</i>	63
3.3.3.1 Fases cristalinas: Difração de raios X (DRX)	63
3.3.3.2 Microestrutura das nanopartículas: Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	63
3.3.3.3 Avaliação da emissão vermelha: Espectroscopia de fluorescência	64
3.3.4. <i>Caracterização de propriedades óticas</i>	64
3.3.4.1. Propriedade fotocatalítica por Espectroscopia de UV/VIS-IV	64
3.3.4.2 Propriedades fotoluminescentes por Espectroscopia de reflectância difusa UV/VIS-IV	66
3.3.4.3. Propriedades fotoluminescentes por Espectroscopia de fotoluminescência	67
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1. SÍNTESE DOS COMPOSTOS NANOPARTICULADOS TiO ₂ , CaTiO ₃ E CaTiO ₃ /TiO ₂ POR MEIO DE SÓIS COLOIDAIS Ca ²⁺ /TiO ₂ : CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E FOTOCATALÍTICA	69
4.1.1 <i>Síntese e caracterização de sóis</i>	69
4.1.2 <i>Preparação e caracterização de criogéis</i>	73
4.1.3 <i>Atividade fotocatalítica dos criogéis</i>	82
4.2. SÍNTESE DO COMPOSTO NANOPARTICULADO CaTiO ₃ :Eu ³⁺ POR MEIO DE SÓIS COLOIDAIS DE Ca ²⁺ /TiO ₂ :Eu ³⁺ : CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E LUMINESCENTE	87
4.2.1 <i>Síntese e caracterização de sóis</i>	87
4.2.2 <i>Preparação das nanopartículas e caracterização</i>	89
4.2.3 <i>Propriedades luminescentes das nanopartículas do CaTiO₃ dopadas com Eu³⁺</i>	92

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS...	103
5.1. CONCLUSÕES	103
5.2. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	104
REFERÊNCIAS.....	105
ANEXOS -Publicações no Período do Doutorado.....	117
A 1. ARTIGOS	117
A 1.1. <i>Artigo sobre a Tese.....</i>	<i>117</i>
A 1.2. <i>Artigos publicados.....</i>	<i>117</i>
A 2. TRABALHOS EM CONGRESSOS.....	118
A 2.1. <i>Trabalhos completos publicados em anais de congressos</i>	<i>118</i>
A 2.2. <i>Resumos publicados em anais de congressos.....</i>	<i>120</i>
A 2.3. <i>Apresentações de trabalhos.....</i>	<i>120</i>

1. INTRODUÇÃO

As propriedades fotoinduzidas são determinadas pelo nível de interação entre a radiação eletromagnética e os elétrons dos materiais. [1] A fotoluminescência e a fotocatalise são duas propriedades fotoinduzidas que se destacam. A fotoluminescência é um fenômeno ótico produzido quando um material é excitado por radiação eletromagnética e exibe uma emissão na forma de fótons (radiação eletromagnética). [2] Esse fenômeno é observado em todos os estados da matéria (sólido, líquido ou gasoso). No entanto, muitas pesquisas têm se focado em materiais sólidos como os semicondutores, devido a aplicações em dispositivos óticos eletrônicos miniaturizados (diodo emissor de luz, telas de monitores, sensores óticos, lasers, entre outros). [3,4] A fotocatalise, classificada como catalise heterogênea, utiliza como catalisador materiais sólidos semicondutores. Sob radiação eletromagnética, substâncias adsorvidas na superfície do catalisador (água, oxigênio do ar, materiais orgânicos) passam por reações de oxiredução. O principal atrativo em reações de oxiredução, utilizando semicondutores como catalisador, é a possibilidade de formação de radical hidroxila, que possuem alto potencial oxidante. [5] A fotocatalise encontra aplicações bem atuais na degradação de substâncias poluentes orgânicas, como a degradação de corantes da indústria têxtil e alimentícia, transformando-os em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. [5] Além disso, a fotocatalise pode ser utilizada para geração de hidrogênio. [6] O hidrogênio como combustível e fonte de energia é considerado a terceira geração de combustíveis cuja entrada em operação comercial está prevista para depois do ano de 2030. [7]

Dentro desse contexto, torna-se importante salientar que um material semiconductor possui um intervalo entre a banda de valência e a banda de condução (materiais condutores não possuem tal intervalo, e os isolantes possuem um intervalo maior). [3] A emissão de fotoluminescência, bem como o potencial fotocatalítico desse material, tem relação com a desordem estrutural (atômica e/ou molecular) que induz à formação de vários estados energéticos diferentes no intervalo entre a banda de valência e a banda de condução, os quais podem facilitar a transição de elétrons. [8] Uma forma de promover a desordem estrutural dos semicondutores ocorre por meio da adição de agentes dopantes. Além disso, no caso da fotoluminescência, a adição de dopantes atua no sentido de induzir a absorção de luz em um comprimento de onda desejado. [3]

Dentre os materiais semicondutores que se destacam em pesquisas e em aplicações voltadas para propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas, podem-se citar as perovskitas. [3,8] Em geral, perovskitas são óxidos ternários do tipo ABO_3 , em que A e B são cátions denominados elementos modificadores e formadores de rede. [3] Tais materiais possuem grande evidência no mundo científico, pois suas propriedades e aplicações são tão diversas quanto suas fórmulas químicas. [9] O titanato de cálcio ($CaTiO_3$) é a perovskita conhecida como o pai dessa classe, por ter sido a primeira a ser identificada. O $CaTiO_3$ tem sido pesquisado por suas propriedades elétricas (aplicações em dispositivos que atuam na frequência das micro-ondas, comunicação sem fio), [10] óticas (aplicações em dispositivos fotoluminescentes e fotocatalíticos sob radiação UV), [11] biocompatibilidade (aplicação como fonte de cálcio em implantes ósseos), dentre outras. [12] Tais propriedades intrínsecas do $CaTiO_3$ podem ser melhoradas pela dopagem. [13]

O $CaTiO_3$ inicialmente foi sintetizado por reação no estado sólido (rota de processamento convencional) entre TiO_2 e $CaCO_3$ ou CaO em temperaturas altas, em torno de $1350\text{ }^\circ\text{C}$. [14] No entanto, apresentava alta heterogeneidade (impurezas, distribuição de tamanho de partículas não uniforme). Para minimizar tais problemas, foram aplicadas outras técnicas de síntese mais avançadas (rotas químicas via úmida), tais como o método dos precursores poliméricos, [15] a coprecipitação, [16] a síntese hidrotérmica [17] e o sol-gel [18]. Tais técnicas de síntese possibilitam o desenvolvimento de materiais com arquiteturas sofisticadas e com propriedades físicas, químicas e mecânicas diferenciadas em escala nanométrica. [19] Dentre os citados, no método do tipo sol-gel coloidal, os óxidos que darão origem às cerâmicas possuem diâmetros típicos de 1-100 nm e estarão dispersos no meio líquido no final da reação de síntese. Tais características favorecem o processamento de materiais cerâmicos com geometrias complexas a partir de suspensões estáveis, como estruturas porosas, filmes finos, e recobrimentos. [20]

Nesse contexto, este trabalho, como principal contribuição, propõe o desenvolvimento e o estudo detalhado da síntese, via sol-gel coloidal, de nanopartículas de $CaTiO_3$, $CaTiO_3/TiO_2$ e $CaTiO_3$ dopado com Európio III para obtenção NPs com propriedades fotoinduzidas. Seguindo as orientações e procedimentos para a redação de textos dessa natureza, esta proposta de trabalho de pesquisa foi estruturada, apresentando inicialmente um capítulo introdutório seguido dos

objetivos e revisão da literatura. Na sequência, são apresentados, em capítulo exclusivo, os procedimentos experimentais utilizados, incluindo os materiais adquiridos para a síntese das composições formuladas, o processamento e as caracterizações realizadas. Os estudos realizados sobre as propriedades fotoinduzidas estão separadas em uma sessão exclusiva para fotocatalise e outra para fotoluminescência. Para finalizar, em capítulo a parte, é apresentada a lista das referências bibliográficas utilizadas, e, da mesma maneira (anexos), os títulos das publicações realizadas no período.

1.1. OBJETIVOS DO TRABALHO

1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo desta tese trata da síntese e caracterização de nanopartículas dos compostos CaTiO_3 , $\text{CaTiO}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ para investigação de propriedades fotoinduzidas.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Determinar as condições de síntese de pós nanoparticulados de $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ variando a razão molar $\text{Ca}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ e $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ equimolar dopado com Eu^{3+} utilizando o método sol-gel coloidal;
- Produzir materiais nanoestruturados a partir de sóis homogêneos e estáveis ao longo do tempo;
- Caracterizar a textura e a microestrutura, e a evolução de fases cristalinas em função da temperatura de calcinação, concentração e tipo de dopante (Ca^{2+} e/ou Eu^{3+});
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos criogéis TiO_2 , CaTiO_3 , $\text{CaTiO}_3/\text{TiO}_2$ em função da temperaturas de calcinação e comprimento de onda;
- Avaliar as características fotoluminescente das NPs de $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (1, 2, 3 %mol) em função da temperatura de calcinação e comprimento de onda.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. PROPRIEDADES FOTOINDUZIDAS

2.1.1. Fotoluminescência

A luminescência é uma propriedade ótica dentre outras, como transparência, índice de refração e a cor. Essas propriedades são primeiramente determinadas pelo nível de interação entre a radiação eletromagnética e os elétrons dos materiais. As radiações eletromagnéticas têm uma ampla faixa de comprimento de ondas e frequências. [1] A Figura 1 mostra os vários tipos de radiação eletromagnética apresentados em ordem crescente de comprimento de onda. Essa representação é conhecida como *espectro eletromagnético*. Pode-se observar que, apesar da diversidade de radiações e comprimentos de onda apresentados, a porção correspondente à luz visível é bastante reduzida, com comprimentos de onda no intervalo de 400 a 700 nm, aproximadamente. [1] Na Tabela 1 são apresentadas as faixas aproximadas correspondentes às principais cores do espectro visível. [21]

Tabela 1. Principais cores da luz visível e suas faixas do espectro. [21]

Cor	Faixa correspondente ao espectro visível (nm)
Vermelho	625 - 740
Laranja	590 - 625
Amarelo	565 - 590
Verde	500 - 565
Ciano	485 - 500
Azul	440 - 485
Violeta	380 - 440

Quantitativamente, cada cor pode ser expressa pelo seu comprimento de onda. As radiações compostas por um único comprimento de onda são chamadas radiações monocromáticas. Entretanto, na maioria dos casos, as fontes de energia radiante emitem uma mistura de diferentes comprimentos de ondas. [21]

O termo luminescência generaliza o fenômeno que algumas substâncias apresentam, caracterizado pela absorção de energia e reemissão da mesma em forma de radiação eletromagnética. [2] Esse fenômeno é

observado em compostos orgânicos ou inorgânicos e em todos os estados da matéria (sólido, líquido ou gasoso). [3]

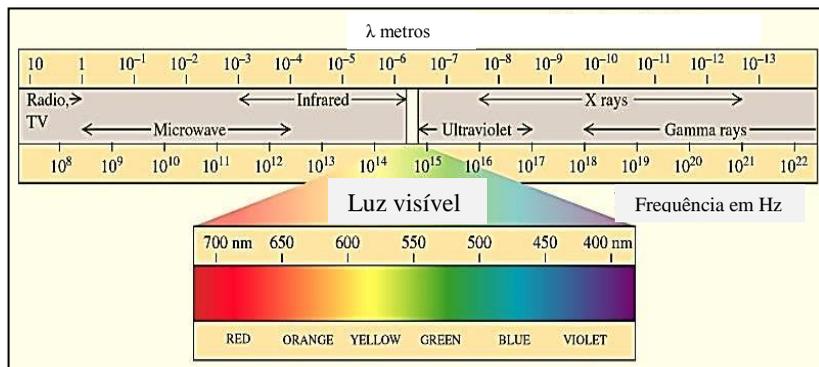


Figura 1. Espectro eletromagnético. [21]

A emissão de radiação eletromagnética dos materiais luminescentes pode acontecer na região do visível, ultravioleta ou infravermelho. Existem vários tipos de luminescência diferentes entre si, dependendo da fonte de excitação utilizada, como eletroluminescência (excitada por uma fonte de tensão), catodoluminescência (excitada por um feixe de elétrons de alta energia), quimiluminescência (excitada pela energia de uma reação química), termoluminescência (excitada termicamente após absorver previamente energia de alguma fonte ionizante) e a fotoluminescência (excitação por radiação eletromagnética). [2,22] Entre os inúmeros tipos de luminescência, em particular, a fotoluminescência é uma das mais estudadas. De fato, ela com frequência é verificada em materiais semicondutores, como as perovskitas. [23]

A fotoluminescência é uma propriedade fotoinduzida a qual, de um modo geral, constitui-se em um fenômeno óptico produzido quando um material é excitado com radiação eletromagnética e exibe uma emissão de onda eletromagnética na forma de fótons. A onda eletromagnética emitida por fotoluminescência tem, em regra, um comprimento de onda maior do que a onda eletromagnética excitante. [8]

A luminescência inclui dois fenômenos luminescentes: a fluorescência e a fosforescência. A primeira tem um tempo de vida mais curto, isto é, 10^{-9} s. A fosforescência, por outro lado, tem um tempo de vida maior, isto é, 10^{-3} s. Isso ocorre porque, no primeiro caso, as

transições são permitidas, diferente do segundo caso em que as transições são proibidas. [3]

O mecanismo de excitação e emissão de um material semiconductor pode ser melhor compreendido por meio da Figura 2.

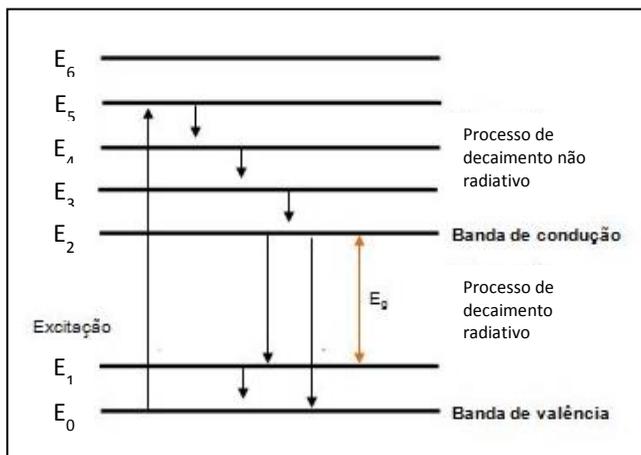


Figura 2. Processo de excitação e emissão (esquemático) para um material semiconductor. [8]

Nessa Figura são mostrados os processos de excitação e de emissão para um material hipotético, com a representação esquemática dos níveis de energia. [8] E_0 é o estado fundamental, E_1 a E_5 os estados excitados e E_g é a energia entre a banda de valência e a banda da condução, em inglês “bandgap”. [8] Sob baixas temperaturas, na ausência de uma energia de excitação, só o nível E_0 é ocupado. Após a excitação, elétrons são ativados para o nível E_5 .

Os intervalos de energia, entre os níveis adjacentes de E_2 ao E_5 , são pequenos, enquanto que o intervalo entre E_2 e E_1 é grande. Se o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente for pequeno, o material excitado tende a apresentar um decaimento não radiativo, liberando energia na forma de calor. A radiação eletromagnética que é resultante de um decaimento radiativo de um nível eletrônico superior para um nível inferior, pela emissão de um fóton, só ocorre quando o intervalo para o nível adjacente mais baixo está acima de um valor crítico. Quando o elétron é excitado para o nível E_5 , este perde energia até atingir o nível E_2 . Como o intervalo dos níveis 2 e 1 está acima do valor crítico, o material, então, decai radiativamente

do nível 2, emitindo um fóton, alcançando o nível 1 ou 0. Se o material decair radiativamente para o nível 1, este, então, decai não radiativamente por intermédio do pequeno intervalo para o estado fundamental. [8]

A emissão de fotoluminescência também está ligada à desordem estrutural dos materiais semicondutores (nível atômico e/ou molecular) que leva à formação de buracos, o que induz à formação de vários estados energéticos diferentes no intervalo entre a banda de valência e a banda de condução. Os materiais totalmente desordenados não apresentam fotoluminescência, bem como os ordenados. Dessa forma, uma mínima ordem em um sistema desordenado é necessária. [8] Tal desordem pode ser originada de forma a potencializar a fotoluminescência por meio de impurezas denominadas dopantes. Além disso, o dopante pode ser adicionado como um sensibilizador que contribui para que a absorção de luz ocorra em um comprimento de onda desejado. [3] Dentre as aplicações bem conhecidas desses materiais, têm-se as lâmpadas fluorescentes e a tela de televisão as quais florescem nas regiões específicas do espectro visível. [3]

Os dopantes podem ser classificados em duas categorias principais: doadores (Figura 3 (a)) e receptores (Figura 3 (b)).

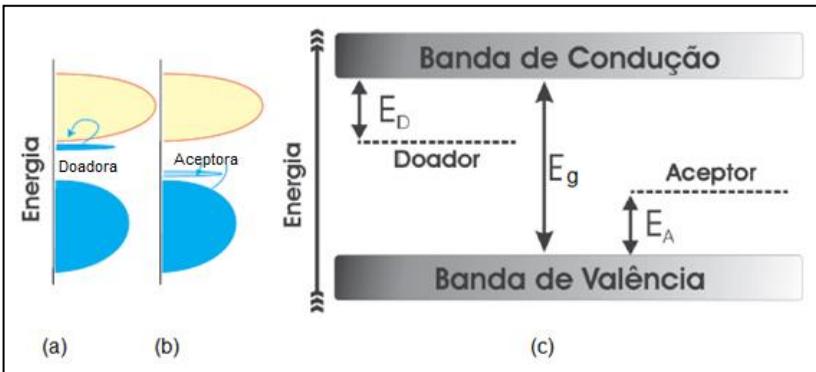


Figura 3. Representação de uma banda doadora (a) e receptora de elétrons (b). [3] Representação dos níveis de energia gerados por impurezas doadoras e receptoras em semicondutor (c). [8]

Doadores são os dopantes que podem doar um de seus elétrons para a banda de condução de um semicondutor. A energia necessária para essa transição do nível doador para a banda de condução (E_D) está representada esquematicamente na Figura 3 (c). As impurezas

denominadas receptoras são capazes de retirar um elétron da banda de valência de um semiconductor e de deixar um buraco na mesma. A energia necessária para a remoção (E_A) está ilustrada na Figura 3 (c). [3,8]

Os lantanídeos são os elementos situados no sexto período da tabela periódica e englobam os elementos desde o lantânio até o lutécio. São elementos de transição interna cuja diferenciação na configuração eletrônica ocorre num nível interno, no antepenúltimo nível de energia, (4f) e aparecem separados do corpo principal da tabela periódica (Figura 4). São ácidos de Lewis duros, possuem grande afinidade com ligantes que contenham flúor ou oxigênio e são encontrados em minerais como a monazita (Ln,Th)PO₄ que contém mistura de lantanídeos e tório. [3]

A configuração eletrônica dos lantanídeos é baseada na configuração do xenônio, [Xe] 4fⁿ 5d¹ 6s², com n variando de zero a 14 (Ce a Lu). Essa é uma das principais características desse grupo, ou seja, possuir a subcamada 4f incompleta (Yb e Lu são as únicas exceções). Os íons lantanídeos têm preferência pelo estado de oxidação +3, e seus raios decrescem de 116 pm para La³⁺ com aumento do número atômico até 98 pm para o Lu³⁺. Além disso, com o aumento do número atômico, aumenta progressivamente o número de elétrons na subcamada 4f. [3] Os elétrons de valência estão localizados nas subcamadas 6s e 5d, mas ao formarem íons trivalentes, os lantanídeos assumem a configuração [Xe] 4fⁿ e os elétrons presentes na subcamada 4f são blindados pelas subcamadas mais externas e totalmente preenchidas 5s²5p⁶. Isso faz com que os elétrons da subcamada 4f interajam muito fracamente com átomos ou moléculas ao redor, permitindo que suas propriedades eletrônicas sejam pouco afetadas pelo ambiente químico. No entanto, outros estados de oxidação também são estáveis, quando a subcamada 4f se encontra vazia (Ce⁴⁺), semipreenchida (Eu²⁺) ou preenchida (Yb²⁺). [3]

Todos os íons lantanídeos, com exceção do La³⁺ (f⁰) e do Lu³⁺ (f¹⁴), apresentam luminescência. O íon Eu³⁺ (f⁶) apresentam, particularmente, emissão forte. [3] Em parte, devido a um grande número de estados excitados, aumentando com isso a probabilidade de cruzamento entre sistemas e a ocupação de estados excitados a partir do estado fundamental. Em parte, a luminescência também deriva da fraca interação do elétron excitado com seu ambiente, levando um tempo de vida não radioativo longo do estado excitado. A luminescência é o motivo de eles serem usados como emissores de luz nas telas dos televisores e outros dispositivos eletrônicos. [3]

1A																										8A
1	H																2	He								
1	Hidrogênio															2	Hélio									
2A																3A	4A	5A	6A	7A	8A					
2	3	4															5	6	7	8	9	10				
2	Li	Be															B	C	N	O	F	Ne				
	Lítio	Berílio															Boro	Carbono	Nitrogênio	Oxigênio	Flúor	Neônio				
3			11	12	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	13	14	15	16	17	18						
	Na	Mg	Sódio	Magnésio															Al	Si	P	S	Cl	Ar		
	Sódio	Magnésio															Alumínio	Silício	Fósforo	Enxofre	Cloro	Argônio				
4				19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36					
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr								
	Potássio	Cálcio	Escândio	Titânio	Vanádio	Cromo	Manganês	Ferro	Cobalto	Níquel	Cobre	Zinco	Gálio	Germânio	Arsênio	Selênio	Bromo	Criptônio								
5				37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54					
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe								
	Rubídio	Estrôncio	Ítrio	Zircônio	Níobio	Molibdênio	Tecnécio	Rutênio	Ródio	Paládio	Prata	Cádmio	Índio	Estanho	Antimônio	Telúrio	Iodo	Xenônio								
6				55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86					
	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn								
	Césio	Bário		Háfnio	Tântalo	Tungstênio	Rênio	Ósmio	Írídio	Platina	Ouro	Mercúrio	Tálio	Chumbo	Bismuto	Polônio	Astató	Radônio								
7				87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118					
	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo								
	Frâncio	Rádio		Rutherfordio	Dúbnio	Seabórgio	Bóhrio	Hássio	Meitnério	Darmstádio	Roentgênio	Copernício	Ununtrio	Ununquádro	Ununpéptio	Ununhécio	Ununseptício	Ununoctício								
				*	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71							
				La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu								
				Lantânio	Cério	Praseodímio	Neodímio	Promécio	Samário	Európio	Gadolínio	Térbio	Disprósio	Hólmio	Érbio	Túlio	Ítérbio	Lutécio								
				**	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103							
				Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr								
				Actínio	Tório	Protactínio	Urânio	Neptúnio	Plutônio	Americio	Cúrio	Berquélio	Califórnio	Einsteinio	Férmio	Mendelévio	Nobelio	Laurêncio								

Figura 4. Tabela periódica dos elementos químicos com destaque na sequência dos elementos lantanídeos.

O európio (Eu), em seu estado de oxidação +3, é um lantanídeo que tem despertado muito interesse nos últimos anos. Este terra rara é um dos elementos que mais apresentam emissão de luminescência na faixa do visível, sendo que sua banda mais intensa se localiza em aproximadamente 620 nm (vermelho). A Figura 5 apresenta os diferentes níveis energéticos para ambos os íons. [24]

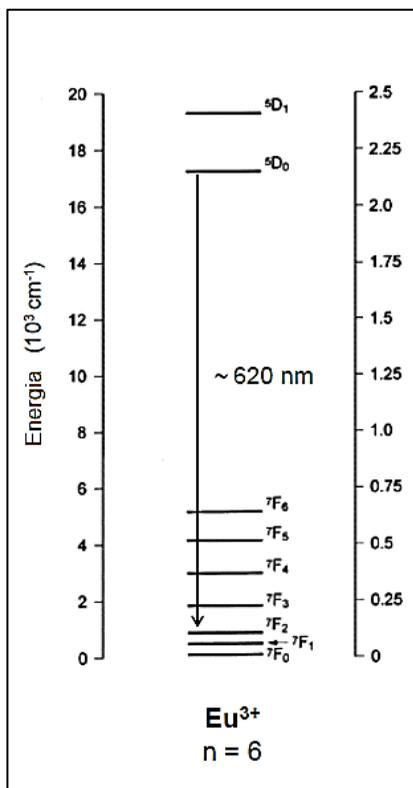


Figura 5. Diagrama de nível de energia de íons Eu^{3+} . A seta representa a transição principal, e n é o número de elétrons na camada 4f. [24]

Os lantanídeos são mais aplicados no campo das telecomunicações. Com frequência, são encontrados como dopantes em matrizes de semicondutores, como Si, SiC, GaAs, GaN e GaP, entre outros. São usados em dispositivos LED, memórias, amplificadores ópticos, lasers ou em guias de onda. Além disso, muitas vezes, agem como indicadores das propriedades eletrônicas e estruturais de sua

matriz, pois o sinal de luminescência do íon Ln^{3+} é muito sensível ao ambiente ao seu redor, cristalinidade, localização, etc. [25,26]

2.1.2. Fotocatálise

A fotocatalise é um fenômeno fotoinduzido que envolve interações entre a radiação eletromagnética e os elétrons do material catalítico. A fotocatalise que envolve a aplicação de materiais semicondutores é um subgrupo dos processos oxidativos avançados, denominado de catalise heterogênea (utiliza catalisadores sólidos). Os processos oxidativos avançados são caracterizados por reações de degradação de material orgânico por espécies transitórias oxidantes fotogeradas, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}^-$). Os radicais hidroxila têm potencial de oxidação de 2,8 V, menor apenas do que o do flúor, que é de 3,03 V, como apresentado na Tabela 2. Por outro lado, os radicais ($\cdot\text{O}_2^-$) e ($\cdot\text{OOH}$) são agentes redutores. [6]

Tabela 2. Potencial redox de alguns agentes oxidantes. [6,7]

Espécie	Potencial - padrão de redução (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila ($\cdot\text{OH}^-$)	2,80
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,78
Permanganato (MnO_4^-)	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro (Cl_2)	1,36
O_2	1,23
Iodo (I_2)	0,54
$\cdot\text{HO}_2$	-0,30
$\cdot\text{O}_2^-$	-0,33

Na maioria dos casos, a oxidação de compostos orgânicos, embora seja termodinamicamente favorável, é de cinética bem lenta. Os processos oxidativos avançados, por outro lado, são de cinética mais rápida, devido à formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}^-$) o qual se configura numa espécie altamente oxidante, degradando a matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. [5,6]

Um mecanismo simplificado para a fotoativação de um catalisador semicondutor é mostrado na Figura 6. [27]

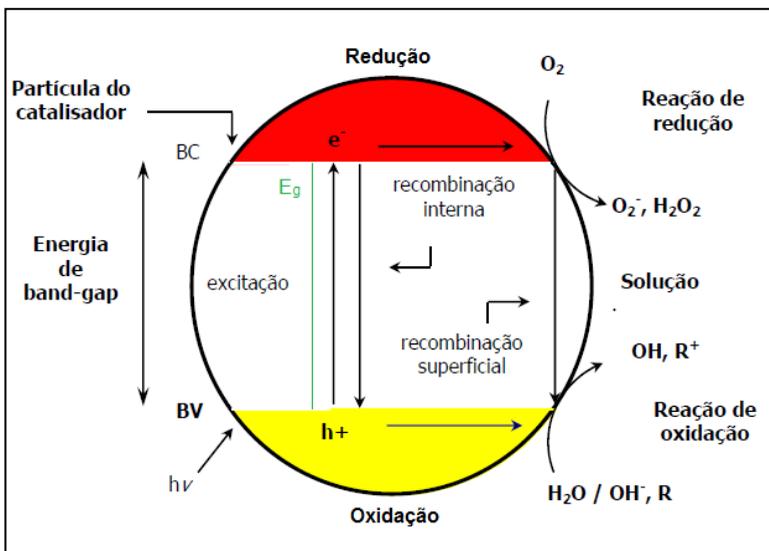
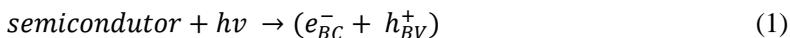


Figura 6. Mecanismo simplificado de fotoativação do fotocatalisador utilizado em processos oxidativos (esquemático). [27]

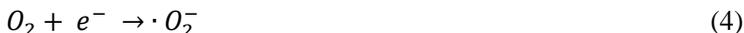
Quando um semicondutor, com potencial fotocatalítico, absorve radiação eletromagnética (fótons), com energia igual ou maior que E_g , ocorre uma excitação eletrônica, e o elétron da banda de valência (BV) é promovido para a banda de condução (BC), gerando um par elétron/buraco (e^-/h^+). Esse par pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador. Na superfície, ele pode sofrer recombinação externa com espécies, como H_2O , O_2 e compostos orgânicos, formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas de oxirredução. [27] O elétron na banda de condução e o buraco podem desativar o fotocatalisador, recombinar-se no interior da estrutura do semicondutor ou na superfície; ou podem reagir com doadores e receptoras de elétrons adsorvidos na superfície, prejudicando, dessa forma, a atividade fotocatalítica. [27]

As reações hipotéticas que podem ocorrer na superfície do semicondutor serão apresentadas a seguir. Se as cargas fotogeradas migrarem para a superfície do óxido e encontrarem um receptor (R) e um doador (D) adsorvidos, uma transferência de cargas ocorre conforme descrito nas reações de (1) a (3). [5, 28]





Nos processos fotocatalíticos, além dos radicais hidroxilas ($\cdot OH$), outros compostos intermediários reativos também são formados, tais como ($\cdot O_2^-$) e ($\cdot OOH$). Na presença de oxigênio e água, o receptor de elétrons é geralmente oxigênio. O O_2 é então reduzido a um radical aniônico superóxido $\cdot O_2^-$ (Reação 4), ou, dependendo do pH, em sua forma protonada, o radical hidroperóxido ($\cdot OOH$) (Reação 5). Esses radicais podem reagir entre eles e formar o peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , (Reação (6)) ou o radical hidroxila ($\cdot OH$), extremamente reativo (Reações (7) e (8)). [5,28]



A via direta da formação do radical hidroxila ($\cdot OH$) é a oxidação por um buraco (h_{BV}^+) dos doadores de H_2O (Reação 9) ou íons hidróxidos adsorvidos na superfície do semicondutor (Reação 10): [5,28]



Esses radicais formados podem reagir com os compostos orgânicos, como poluentes (P), levando à formação de CO_2 e H_2O . No entanto, muitos compostos orgânicos são susceptíveis a serem diretamente oxidados pelos buracos fotogerados, formando radicais catiônicos ($\cdot P_2^+$), conforme representado na Reação 11.



Os radicais $\cdot P^+$ podem reagir, por exemplo, com H_2O , O_2 , $\cdot O_2^-$, e serem degradados por oxidação. [28,29]

2.2. A CLASSE DAS PEROVSKITAS

O mineralogista Gustav Rose, em 1839, descobriu um tipo de mineral específico, retirado dos Montes Urais, na Rússia, nomeado por seu descobridor de perovskita, em homenagem ao famoso mineralogista russo Count Lev Aleksevich Von Perovski. [29] Esse mineral era constituído, principalmente, de titanato de cálcio (CaTiO_3), considerado raro na crosta terrestre. Posteriormente, com os avanços científicos e tecnológicos, no século XX, verificou-se que a estrutura do CaTiO_3 era comum para um grande número de materiais e, assim, por consequência, identificou-se uma nova classe de estruturas cristalinas, a classe das perovskitas. [29] A estrutura perovskita é uma das mais identificadas entre os minerais encontrados na natureza. [29] Alguns exemplos dessa classe são os titanatos (CaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 e BaTiO_3), os zirconatos (SrZrO_3 , CaZrO_3), entre outros. Os fluoretos, cloretos, nitretos, carbeto e sulfeto também podem apresentar estruturas similares às das perovskitas. [3]

Por muito tempo, os estudos sobre as perovskitas permaneceram como curiosidades mineralógicas da química cristalina. No início do século XX, o geoquímico suíço Goldschmidt, especializado no estudo da mineralogia, com o uso dos *raios X*, passou a sintetizar e estudar uma grande variedade de perovskitas, dentre elas, o titanato de bário (BaTiO_3), determinando as estruturas cristalinas de cada fase com uma incrível precisão para a época. [30] Isso lhe permitiu formular princípios que até hoje são fundamentais para a síntese de qualquer material. [30] Estudos datados de meados século XX mostraram que as primeiras propriedades de interesse das perovskitas foram a ferroeletricidade e a piezeletricidade, tornando o BaTiO_3 um dos materiais mais estudados de todos os tempos. [30]

As perovskitas ficaram bem conhecidas nas últimas décadas na área de materiais devido a uma “riqueza” de fenômenos e propriedades, como piezeletricidade, piroeletricidade, supercondutividade, altas constantes dielétricas, altas permissividades, propriedades óticas, eletro-ópticas e recentemente propriedades multiferróicas que possuem simultaneamente ferroeletricidade e ferromagnetismo. [31,32] Além disso, o crescente desenvolvimento no processamento de filmes finos, unido aos avanços na tecnologia do silício e dos circuitos integrados, induz a procura por mais perovskitas com características ferroelétricas para a fabricação de memória de acesso randômico. [33,34]

As estruturas cristalinas das perovskitas são fundamentalmente de dois tipos: óxidos ternários do tipo ABO_3 , (onde A e B são cátions

denominados elementos modificadores e formadores de rede) e óxidos complexos do tipo $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$, (onde B' e B'' são dois cátions diferentes e podem ter diferentes estados de oxidação). [3]

A Figura 7 mostra diferentes faces da célula unitária ABO_3 da perovskita. Esses materiais possuem uma estrutura bem definida, sendo ideal a do tipo cúbica com arranjo de empacotamento compacto. A estrutura cristalina pode ser visualizada com o cátion A ou B na origem da célula unitária. A Figura 7 (a) mostra o cátion B na origem e o cátion A no centro do cubo, e cada cátion A rodeado por 12 ânions O^{2-} (AO_{12}). A Figura 7 (b) mostra o cátion A na origem e o cátion B no centro do cubo rodeado por 6 ânions O^{2-} (octaedro BO_6).

Podem-se observar na Figura 7 (c) os octaedros BO_6 , em que os cátions menores B localizam-se dentro de um octaedro formado pelos ânions O, estando este octaedro circunscrito no cubo formado pelos cátions maiores A. [3]

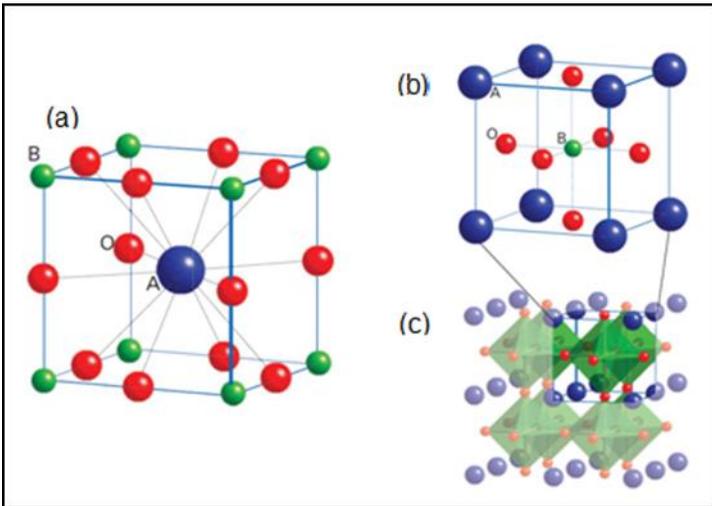


Figura 7. Estrutura da perovskita ideal ABO_3 de diferentes vistas da célula unitária, enfatizando a coordenação 12 do cátion A (a), destaque para a coordenação 6 do cátion B (b) e representação poliédrica, destacando os octaedros BO_6 (c). [3]

Em geral, materiais com estrutura perovskita não apresentam simetria cúbica ideal à temperatura ambiente. Aparecem com frequência com estruturas distorcidas, principalmente para as simetrias ortorrômbicas e romboédricas. [34,35] As distorções nas estruturas das

perovskitas devem-se à presença de impurezas (dopantes), diferenças entre os raios dos cátions A e B associados a parâmetros termodinâmicos como temperatura e pressão e/ou estruturas compostas por cátions com diferentes estados de oxidação que formam composições não estequiométricas. [36] Tais distorções aliviam as tensões nas ligações A-O e B-O [1] e permitem variar as dimensões da célula unitária (inclinação ou rotação dos octaedros; deslocamentos dos átomos dos sítios), gerando defeitos estruturais (vacâncias aniônicas ou catiônicas). Os defeitos estruturais desses materiais são responsáveis pela mobilidade de oxigênio no interior da rede cristalina, os quais são geralmente associados com as diferentes propriedades físicas e químicas das perovskitas. [36,37]

Essa estrutura pode acomodar diversos elementos. O cátion A, por exemplo, pode ser constituído de metais alcalinos, alcalinos terrosos, íons terras-raras ou muitos outros íons grandes como Pb^{2+} e Bi^{3+} . Para os íons B, são conhecidos 50 elementos de íons B diferentes e podem ser de metais de transição. [37,38] Os cátions A são muito maiores que o B e de raio iônico similar ao do ânion óxido, sendo que a soma das cargas positivas dos cátions deve ser seis. [3, 9, 39,40]

A Tabela 3 apresenta alguns tipos de perovskitas e suas principais propriedades e algumas aplicações de interesse tecnológico em eletrônica. [44]

Tabela 3. Propriedades e aplicações das perovskitas. [44]

Material	Propriedade	Aplicação
BaTiO ₃	Dielétrica	Capacitores, sensores.
(Ba,Sr)TiO ₃	Piroelétrica	Sensor piroelétrico.
PbTiO ₃	Piroelétrica Piezelétrica	Sensor piroelétrico, transdutor acústico.
LiNbO ₃	Piezelétrica	Sensor piroelétrico, dispositivo de ondas acústicas superficiais.
(LiNbO ₃ /Ti)	Eletro-ótica	Guia de ondas, geração de segundo harmônico, modulador ótico.
K(Ta,Nb)O ₃	Piroelétrica Eletro-ótica	Sensor piroelétrico Guia de ondas, duplicador de frequência.
Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	Dielétrica	Memórias, capacitores.
CaTiO ₃	Dielétrica	Sensores sensíveis à temperatura, resistores.[13]

As características físicas das perovskitas são inúmeras e variam desde isolantes até semicondutores; transições de fase isolante para condutora em função da temperatura; condutores semelhantes a metais e

supercondutores, propriedade de magnetorresistência gigante (alteração da resistência elétrica num material devido à aplicação de um campo magnético); entre outras. Devido as suas inúmeras características, esses materiais possuem uma ampla aplicação, por exemplo, em dispositivos eletrônicos e ópticos. [41-43]

2.2.1. O titanato de cálcio - CaTiO_3

O titanato de cálcio é a perovskita conhecida como o pai dessa classe. [29] É um óxido ternário do tipo ABO_3 , tendo como cátion A o cálcio (Ca^{2+}) e no lugar do cátion B o titânio (Ti^{4+}), possuindo fórmula molecular CaTiO_3 . [3]

O CaTiO_3 é encontrado usualmente em rochas metamórficas e, como mineral acessório, nas rochas ígneas básicas e alcalinas, nas quais aparece muitas vezes como mineral deutérico e apresenta-se nas cores preta, vermelha ou amarela. [45]

A Figura 8 mostra uma imagem do mineral perovskita titanato de cálcio na cor preta, possivelmente devido a impurezas ou defeitos estruturais. [46]



Figura 8. Fotografia de uma amostra do mineral CaTiO_3 . [46]

Sua estrutura cristalina, determinada em meados do século XX, é ortorrômbica à temperatura ambiente, [14], porém existe nas fases tetragonal e cúbica. Sofre transição de fase entre amplas faixas de temperatura. Ortorrômbica - tetragonal entre 873 e 1515 °C e tetragonal-cúbica entre 1273 e 1634 °C. [34] A Figura 9 apresenta um esquema

simples das transições de fases do CaTiO_3 com o aumento da temperatura. Além da temperatura, as condições de síntese empregadas também podem definir a estrutura cristalina. Podem-se observar (Figura 9), da esquerda para a direita, as estruturas ortorrômbica, tetragonal e cúbica. [34] Essas transições estruturais de fase são induzidas pelas rotações do octaedro TiO_6 (ver Figura 7). [34] Tais rotações ou distorção dos octaedros TiO_6 originam polarização ou diferença de densidade de cargas na estrutura as quais podem influenciar suas propriedades óticas e elétricas. [47]

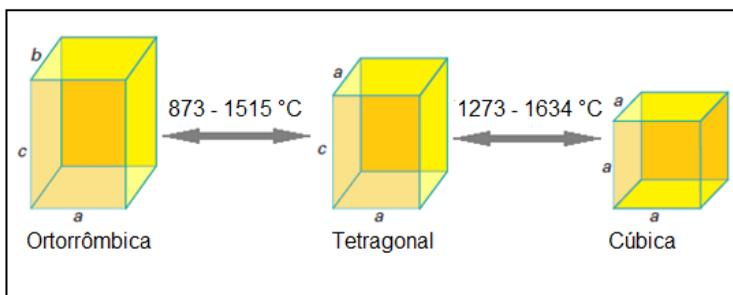


Figura 9. Representação das transições estruturais cristalinas que ocorrem com o CaTiO_3 com o aumento da temperatura. [3]

O titanato de cálcio é de interesse fundamental e de importância prática em muitas disciplinas como a mineralogia, química do estado sólido, ciências de materiais, e até mesmo biotecnologia devido à elevada estabilidade e biocompatibilidade. [48]

O CaTiO_3 é um semicondutor usado como um elemento de resistores com sensibilidade térmica, na imobilização de resíduos altamente radioativos, além de ser um material refratário com alta resistência à corrosão em soluções básicas. [13]

As excelentes propriedades dielétricas do CaTiO_3 , como alta constante dielétrica e um alto fator de dissipação, fazem desse composto um candidato para uma ampla gama de aplicações, particularmente em dispositivos eletrônicos, como dispositivos que atuam na frequência das micro-ondas (UHF e SHF), [10] comunicação sem fio (*wireless*) e telefones portáteis, entre outros. Além disso, o CaTiO_3 , em baixas temperaturas, comporta-se como ferroelétrico incipiente que torna esse composto um aspirante para a próxima geração de dispositivos de comunicação. [11] Propriedades óticas, como a fotoluminescência e a fotocatalise sob radiação UV, também trazem destaque para o CaTiO_3 .

Esse material também tem sido estudado na área biomédica como fonte de cálcio em implantes ósseos em compósitos Hidroxiapatita/CaTiO₃. [12] Além das propriedades intrínsecas desse composto, existe a possibilidade de desenvolver e/ou melhorar características de grande relevância científica e tecnológica por dopagem e/ou formando soluções sólidas. [13] (Ca,Pb)TiO₃, (Ca,Y)TiO₃, (Ca,Nb)TiO₃, (Ca,Sr)TiO₃, (Ca,Fe)TiO₃ são exemplos de materiais obtidos por dopagem do CaTiO₃ que apresentam importantes propriedades estruturais, elétricas e ópticas. [13] Além disso, o CaTiO₃ possui boa afinidade com os lantanídeos e actinídeos e apresentam características importantes para o tratamento e armazenamento da energia nuclear. [49] Devido às diversas propriedades apresentadas pelo CaTiO₃, muito esforço tem sido dedicado à sua síntese, análise estrutural e aplicações. [48] A Tabela 4 resume um conjunto importante de propriedades do CaTiO₃.

Tabela 4. Propriedades do CaTiO₃ ortorrômbico à temperatura ambiente [10]

Propriedades	CaTiO ₃
Parâmetro de rede	a=5,432 Å, b=7,637 Å, c=5,375 Å
Massa molar	135,98 g.mol ⁻¹
Ponto de fusão	2248 K
Densidade	3,98 a 4,84 g.cm ⁻³
Condutividade térmica	1,7 W/m.K
Band Gap	3,5 eV
CET	7,86 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Módulo de Young	X=253,60 Y=265,18 e Z=285,12 (GPa)
Dureza	7,9 GPa
Tenacidade à fratura	5,18 MPa.m ^{-1/2}
Constante dielétrica	162 (1,49 GHz)
Fator de qualidade da constante dielétrica	8700 (1,49 GHz)
Coefficiente de temperatura da constante dielétrica	859 MK ⁻¹

O CaTiO₃ inicialmente foi sintetizado por reação no estado sólido entre TiO₂ e CaCO₃ ou CaO em temperaturas em torno de 1350 °C. [14]. No entanto, os pós de CaTiO₃ obtidos por essa rota de síntese apresentavam vários problemas tais como temperaturas altas de processamento, heterogeneidade e contaminação por impurezas, e uma distribuição de tamanhos de partículas não uniforme. [30] Para minimizar tais problemas, foram aplicadas outras técnicas de síntese mais avançadas tais como [49] o método sol-gel, [18] a coprecipitação, [16] a síntese hidrotérmica [17] e o método dos precursores poliméricos.

[15] Contudo, a utilização dessas rotas de síntese também permite diminuir os custos da produção de nanopartículas de CaTiO_3 . A Tabela 5 mostra o custo de pós de CaTiO_3 comercial com destaque para o alto custo de pós com tamanhos de partícula de 90 nm (US\$ 12,300.00) e menor que 100 nm (US\$ 8,740.43) por 500 g de material. Essas novas rotas de síntese permitem a obtenção de nanopartículas de 1 a 1000 nm, com alta homogeneidade de tamanhos de partícula, baixas temperaturas de síntese e baixos teores de impurezas. A Tabela 6 mostra algumas das características e propriedades finais de pós de CaTiO_3 obtidos por diferentes rotas de síntese. Pode-se observar nessa tabela que o CaTiO_3 tem sido estudado por diferentes rotas de síntese que vão de processos físicos a processos químicos, empregando diferentes condições para diferentes aplicações, obtendo partículas com dimensões que variam de 2 μm a 10 nm.

Tabela 5. Granulometria (G) e valores em dólar do CaTiO_3 comercial.

Marca Trade Mark (TM)	Origem	Código	G Pureza (99%)	US\$ / 500g	Ref.
MKNano	Canadá	MKN- CaTiO_3 -090	90 nm	12,300.00	[50]
Aldrich	Alemanha	633801-25G	< 100 nm	4,700.00	[51]
StremChemicals	EUA	20-2050	2 μm	84.80	[52]
GoodFellow	Inglaterra	504-089-28	< 45 μm	1,222.00	[53]
Bocsci	EUA	BCR12641	2,5 μm	398.00	[54]
CrescentChemical	EUA	900844	< 45 μm	140.00	[55]
Chempur	Alemanha	900844	< 45 μm	77.50	[56]
NoahTevch	EUA	15075	< 45 μm	55.85	[57]

Tabela 6. Propriedades do CaTiO₃ sintetizado por diferentes rotas. HA= Hidroxiapatita

Propriedade	Material	Síntese	Condição de síntese	Granulometria	Ref.
Ótica	CaTiO ₃	Precursor polimérico assistido micro-ondas	400-650°C / 30min	20-27 nm	[49]
Estrutural	CaTiO ₃	Mecanosíntese	5h / 600rpm	~ 10 nm	[58]
Fotoluminescência	CaTiO ₃ :Eu ³⁺	Sol-gel → calcinação	100°C-20h/300-1500°C-2h	50-300 nm	[59]
Fotocatalítica	CaTiO ₃	Coprecipitação em meio orgânico	180°C	~150nm	[60]
Termoluminescência	CaTiO ₃	Estado sólido	900°C / 2h	~ 50 nm	[61]
Termoluminescência	CaTiO ₃	Combustão	500°C	~ 40 nm	[61]
Biocompatibilidade	HA-CaTiO ₃	Ativação mecânica seguida de calcinação	6h 850°C / 2h	0,5-2,0 µm	[62]
Estrutural/Morfológica	CaTiO ₃	Sol-gel	25°C/2h	~ 17.2 nm	[63]
Estrutural	CaTiO ₃	Hidrotérmica assistida por micro-ondas	180°C/15h	~ 500 nm	[17]

2.3. MÉTODOS DE SÍNTESE

Os materiais cerâmicos óxidos, bem como as perovskitas, podem ser obtidos a partir da purificação de minerais ou por métodos convencionais de preparação a partir de misturas de seus constituintes precursores (hidróxidos e/ou carbonatos). Esses materiais, em geral, possuem grande tamanho de partícula e necessitam de tratamentos térmicos prolongados a elevadas temperaturas para gerar um material homogêneo, composto por uma única fase. As desvantagens desses procedimentos, inerentes aos processos a altas temperaturas, como baixa área superficial e limitado controle da microestrutura, tendem a ser superadas por meio de rotas químicas de síntese que possibilitam o desenvolvimento de materiais com arquiteturas sofisticadas (nanotubos, nanobastões, nanocubos, nanofibras, nanofilmes) [19] e com propriedades físicas, químicas e mecânicas diferenciadas. Materiais nanoestruturados, por definição, possuem dimensões entre 1 e 100 nm. [19] Atualmente, as rotas químicas que estão sendo amplamente aplicadas, também conhecidas como sínteses por via úmida são: [49] método dos precursores poliméricos, [15] coprecipitação, [16] síntese hidrotérmica [17] e sol-gel, [18]. A seguir é apresentada uma descrição resumida de alguns dos métodos de síntese de pós-cerâmicos.

Preccursores poliméricos ou Método de Pechini: Consistem na formação de um complexo entre um ácido hidroxicarboxílico e cátions dissolvidos como sais em uma solução aquosa. Ocorre formação de um complexo que é misturado a um poliálcool, sendo aquecido (geralmente de 80 a 110 °C) com obtenção de uma solução levemente transparente. A reação de condensação com a formação de molécula de água ocorre através de um novo aquecimento (praticamente de 150 a 250 °C). Para sínteses com um rigoroso controle da estequiometria, morfologia do pó e a pureza de fase, esse método torna-se uma alternativa viável. A ideia central do método é distribuir os cátions por toda a estrutura polimérica, e a principal desvantagem é o fato de que o aquecimento necessário para a liberação de toda matéria orgânica pode ocasionar o crescimento das partículas. [65]

Coprecipitação: Baseia-se na preparação de soluções homogêneas contendo os cátions desejados e na precipitação simultânea e estequiométrica desses cátions em solução, na forma de hidróxidos, oxalatos, etc. No processo de precipitação, um sólido insolúvel é formado a partir de uma solução. A precipitação de um sistema multicomponente origina os óxidos mistos. O precipitado gerado deve

ser filtrado, lavado e calcinado. Para obtenção de produtos de alta qualidade, efetua-se um rígido controle de pH, temperatura, tipo e concentração de reagentes. Mudanças do pH do solvente ou a adição de um anion formador de sal insolúvel favorecem a precipitação simultânea. O método de coprecipitação possibilita a lavagem das impurezas solúveis antes da etapa de calcinação e a obtenção de pós-estequiométricos, reativos e homogêneos. No entanto, algumas desvantagens desse processo são a baixa homogeneidade, quando mais de uma espécie é precipitada, e a dificuldade de obtenção de um material composto com dopantes em baixas concentrações. [66]

Síntese Hidrotérmica: Consiste em um processo em que os precursores estão dissolvidos em meio aquoso (geralmente básico) ou dispersos em suspensões as quais são colocadas em um reator, geralmente uma autoclave com controle de pressão. As temperaturas de trabalho quase sempre estão entre 90 °C e 200 °C. Após a síntese, o material cristalino é filtrado, lavado e seco, tornando-se então pronto para a conformação. [67]

Método Sol-gel: Este método de síntese é muito empregado atualmente na produção de materiais com microestrutura e/ou morfologia em escala nanométrica. Começou a ser utilizado em meados do século XIX e, com maior frequência, a partir da metade do século XX. [68] O método sol-gel pode ser dividido em dois tipos: o sol-gel coloidal e o sol-gel polimérico. De forma sucinta, o método sol-gel pode ser descrito como um processo químico utilizado para sintetizar óxidos inorgânicos por meio da preparação de um sol (sistema coloidal no qual o meio de dispersão é um líquido), [69] seguida de gelificação (formação do gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares do sol) que forma uma estrutura tridimensional interconectada a qual imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Quando a fase líquida é removida, por meio de secagem a pressão atmosférica, o gel úmido converte-se em um xerogel; e, quando a fase líquida é removida acima de uma pressão crítica, converte-se em um aerogel. [66]

No método do tipo sol-gel coloidal, os óxidos que dão origem às cerâmicas, com diâmetros típicos de 1-100 nm, estarão dispersos no meio líquido. A união entre as partículas, pelo processo de crescimento e agregação (formando géis ou precipitados) pode levar à desestabilização da dispersão coloidal. Vale salientar que a gelificação

de um sol é um caso particular da floculação. O pH e a adsorção de moléculas na superfície dessas partículas são fatores que podem controlar e influenciar na estabilização da dispersão coloidal do sol. Já, no método do tipo sol-gel polimérico, os óxidos que darão origem às cerâmicas são formados a partir de géis poliméricos. O gel é formado pela interação entre as cadeias poliméricas, resultantes da polimerização dos precursores. Na etapa de gelificação, pode-se fazer a moldagem do gel em estruturas próximas à forma final do produto. [70] A Figura 10 apresenta de forma esquemática o estabelecimento de ligações entre as partículas coloidais e/ou entre as espécies moleculares do sol e consequente conversão em gel. [68,71]

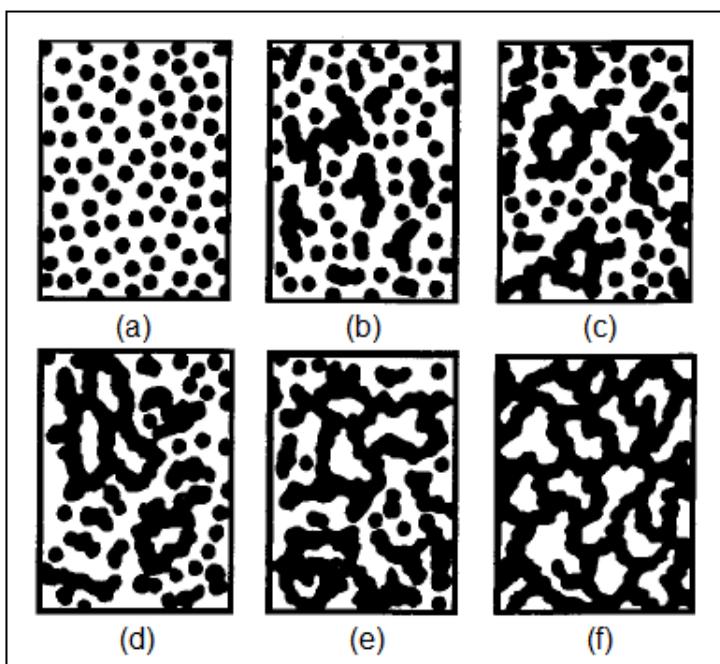


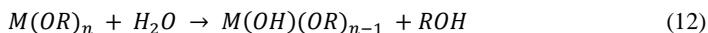
Figura 10. Esquema de agregação de partículas coloidais durante o processo sol-gel. [71]

Na Figura 10 (a) pode-se observar que o sistema é formado, primeiramente, por partículas coloidais dispersas (sol). A ligação dessas partículas forma pequenas cadeias ramificadas e regiões de microgel (Figuras 10, (b) e (c)). Em seguida as regiões estruturadas crescem e atingem um ponto em que a rede ocupa todo o volume (Figuras 10 (d), (e) e (f)). [71]

Os precursores usualmente empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou solução de alcóxidos, acetatos, lactatos e oxalatos, entre outros. A química do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânica. [68] As reações químicas envolvidas num processo sol-gel convencional, baseado em precursores do tipo alcóxidos, são: [70]

1–Hidrólise do precursor:

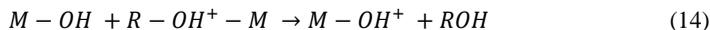
A hidrólise de alcóxidos metálicos do tipo $M(OR)_n$ em que ($M=Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$, etc. e $-OR$ é um grupo alcóxi) é realizada na presença de água, havendo a formação de ligações do tipo $M-OH$ (Reação 12). [70]



2– A etapa posterior envolve reações de condensação, devido à alta reatividade dos grupos hidroxila que podem se processar por olação ou oxolação:

Olação

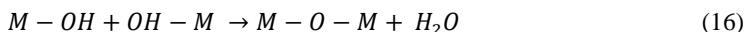
A condensação via olação tem como produto a formação de pontes de hidroxilo entre dois centros metálicos. O mecanismo para essa reação baseia-se em um ataque nucleofílico pelo átomo de oxigênio do nucleófilo ($M-OH$) ao centro metálico da outra molécula que contém os ligantes ($-H_2O^+$ ou $-ROH^+$). Sendo assim, ocorre a remoção desses ligantes da esfera de coordenação, havendo a formação de pontes de hidroxilo entre os dois centros metálicos conforme as Reações (13) e (14): [70]



Oxolação

A condensação via oxolação tem como produto a formação de pontes de oxigênio entre dois centros metálicos. Quando a esfera de coordenação do metal não está saturada, esta reação pode ocorrer por adição nucleofílica. [70] Nesse caso, os ligantes não são removidos e a espécie condensada é formada rapidamente. No caso em que a esfera de coordenação do metal está completamente saturada, pode ocorrer a substituição nucleofílica. [70] Esta compreende, em uma primeira etapa,

uma adição nucleofílica do átomo de oxigênio do nucleófilo (M-OH) ao centro metálico da outra molécula (M-OH ou M-OR) com formação de pontes -OH instáveis. Em seguida ocorre a eliminação do grupo de saída (H₂O) ou uma molécula de álcool (ROH), havendo a formação da ponte de oxigênio entre os dois centros metálicos, a qual pode ser observada a partir das Reações (16) e (17). [68, 70]



O método sol gel polimérico acontece em meio orgânico com pouca ou nenhuma concentração de água, o que leva a hidrólise controlada e posterior policondensação. No método sol gel coloidal os precursores são dissolvidos em água de forma que a hidrólise é instantânea, o que leva a formação de aglomerados grandes. Com o passar do tempo estes se rompem e formam as nanopartículas (processo de peptização). No método sol-gel coloidal, é necessário um período para que as partículas criadas sejam divididas e dispersadas para formar o sol. Esse processo, chamado de peptização, necessita da ação de um íon no sistema (íon peptizante). [72] O processo é resultado de um equilíbrio entre íons peptizantes dissolvidos e adsorvidos na superfície do material em suspensão, formando camadas dielétricas e esferas de solvatação. Os próprios íons H⁺ (contidos no meio reacional) podem ser os íons peptizantes, ou seja, o pH do sistema é fator importante para determinar o tamanho final das partículas de um sol. [72] Substâncias que se comportam como quelatos (ácido acético, glicol, cetonas) podem ser adicionadas para realizar a peptização e controlar a alta taxa de hidrólise dos precursores alcóxidos. [72] A adição desses compostos torna a solução mais estável e dificulta a gelificação [72] (Figura 11).



Figura 11. Passagem do estado sol para o estado gel (gelificação) e o processo inverso (peptização).

A química dos materiais cerâmicos tem pelo menos dois segmentos de estudos importantes e interdependentes. O primeiro é a

síntese de novos materiais que, em estudos preliminares, normalmente são obtidos em forma de pós. O segundo é o desenvolvimento de técnicas para a fabricação e processamento de materiais, muitas vezes, com geometrias complexas. [20] O método sol-gel coloidal pode contribuir em ambos os segmentos, pois é um método de síntese que pode ser mais eficiente que os métodos tradicionais em alguns casos, como na síntese de óxidos ternários. [20] Além disso, o preparo de materiais em certos formatos é mais favorecido nesse método como ilustrado na Figura 12. [20]

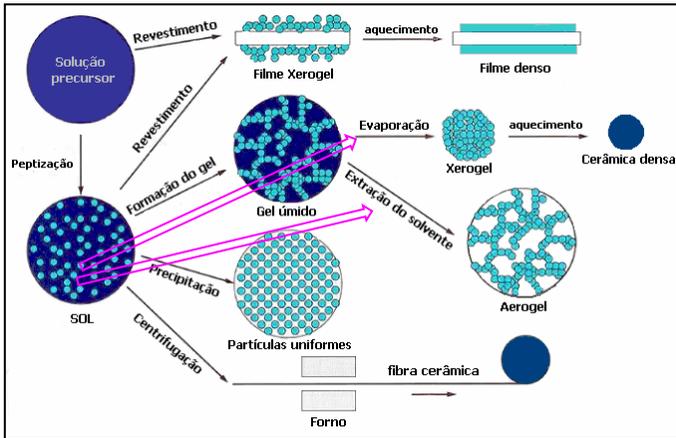


Figura 12. Exemplos de produtos obtidos com a metodologia de síntese sol gel [20].

No processo sol gel coloidal a extração do solvente é muito importante porque define o tipo de produto obtido. Quando o solvente é extraído diretamente do sol podem ser obtidos tais produtos:

- **Aerogel:** obtidos por meio da secagem hiper-crítica, elevando a temperatura e pressão acima do ponto crítico do solvente para ultrapassar a interface vapor-líquido do sol. A porosidade residual é aproximadamente 95%.
- **Criogel:** Géis hidratados são secos em um aparelho de congelamento e seco pela sublimação. Produz pós finos e não peças monolíticas, devido à expansão da água no congelamento.
- **Xerogel:** Obtido por meio da evaporação natural do solvente e da água para a atmosfera. As condições de secagem são controladas pela umidade do ambiente. Os xerogéis são mais densos e mais simples de preparar.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta sessão são apresentados os reagentes utilizados e a metodologia de síntese seguida. O método sol-gel coloidal foi a rota de síntese empregada para a produção dos materiais nanoparticulados de TiO_2 , CaTiO_3 e $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$. Subsequentemente, são descritas, também, as etapas envolvidas as técnicas empregadas para caracterizar as propr

3.1 REAGENTES E CONDIÇÕES DE SÍNTESE

3.1.1 Reagentes e parâmetros utilizados para sintetizar os nanomateriais fotocatalíticos

Para realizar a síntese, foram utilizados os seguintes reagentes:

- Água deionizada;
- Ácido nítrico, HNO_3 : 65 %, **Panreac**, Espanha;
- Acetato de cálcio, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, %, **Panreac**, Espanha;
- Isopropóxido de titânio (IV), $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$: 97%, **Sigma-Aldrich**, Alemanha.

Os seguintes parâmetros foram mantidos constantes nas sínteses:

- Razão molar de $\text{H}_2\text{O} / \text{Ti}^{4+} = 100 / 1$; [79-83]
- Razão molar de $\text{Ti}^{4+} / \text{H}^+ = 0,2$; [79-83]
- Razão molar de $\text{Ca}^{2+} / \text{H}^+ = 2$;
- Razão molar de $\text{Ca}^{2+} / \text{Ti}^{4+} = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1$;
- Temperatura de 50 °C. [79]

3.1.2 Reagentes e parâmetros utilizados para sintetizar os nanomateriais fotoluminescentes

Para realizar a síntese, foram utilizados os seguintes reagentes:

- Água deionizada;
- Ácido nítrico, HNO_3 : 65 %, LAFAN QUÍMICA FINA, Brasil;
- Acetato de cálcio, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, **Sigma-Aldrich**, Alemanha;
- Acetato de európio III, $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, **Sigma-Aldrich**, Alemanha;
- Isopropóxido de titânio (IV), $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$: 97%, **Sigma-Aldrich**, Alemanha.

Os seguintes parâmetros foram mantidos constantes nas sínteses:

- Razão molar de $\text{H}_2\text{O} / \text{Ti}^{4+} = 100 / 1$; [79-83]
- Razão molar de $\text{Ti}^{4+} / \text{H}^+ = 0,2$; [79-83]
- Razão molar de $\text{Ca}^{2+} / \text{H}^+ = 2$;
- Razão molar de $\text{Eu}^{3+} / \text{H}^+ = 2$;
- Razão molar de $\text{Ca}^{2+} / \text{Ti}^{4+} = 1$;
- Relação molar: $\text{Eu}^{3+} / (\text{Ca}^{2+}, \text{Ti}^{4+}) = 0,01; 0,02; 0,03$;
- Temperatura de 50 °C. [79]

3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 13 apresenta o fluxograma referente às principais etapas experimentais envolvidas na síntese das NPs.

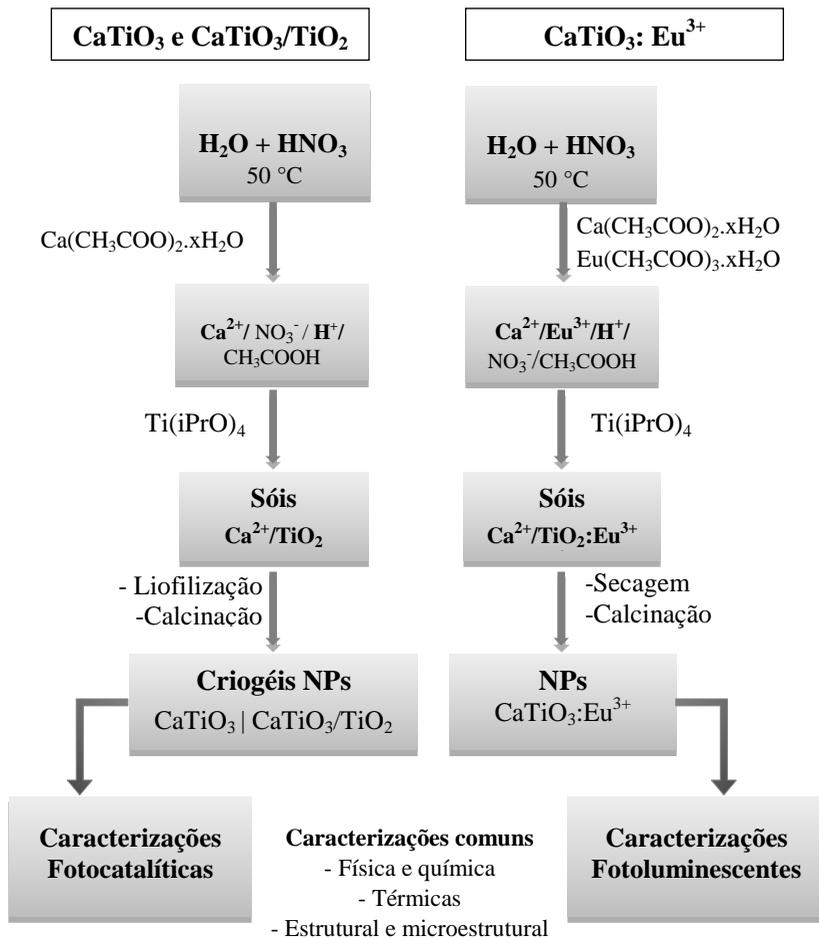


Figura 13. Fluxograma das principais etapas envolvidas neste trabalho

Os detalhes da síntese são descritos a seguir:

- ✓ Foi preparada uma solução ácida de HNO_3 (catalisador e agente dispersante) em meio aquoso em um erlenmeyer esmerilhado.
- ✓ O erlenmeyer foi introduzido em um banho térmico de água à temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$ e foi mantido em agitação constante ($\sim 300\text{ rpm}$) até que a solução ácida alcançasse temperatura constante.
- ✓ No caso dos sóis de $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ foi adicionado o acetato de cálcio, nas quantidades descritas anteriormente (Item 3.2.1).
- ✓ No caso dos sóis $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ dopados com Eu^{3+} , foi adicionado acetato de cálcio e de európio (III) hidratado nas quantidades descritas anteriormente (Item 3.2.2).
- ✓ Após solubilização dos acetatos, o isopropóxido de titânio (IV) foi lentamente vertido sobre a solução a $50\text{ }^\circ\text{C}$.
- ✓ O erlenmeyer foi tampado e mantido em agitação constante até que a etapa de peptização fosse concluída, produzindo sóis estáveis, translúcidos e nanoparticulados.
- ✓ Finalmente, os sóis foram armazenados em um recipiente de plástico vedado e foi colocado em um refrigerador, de modo a minimizar a agregação das partículas e manter a estabilidade dos sóis.
- ✓ No caso dos sóis de $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ foram preparados criogéis que foram obtidos a partir do congelamento dos sóis com nitrogênio líquido, em um rotavapor (IKA RV10 Basic, IKA, Alemanha), seguido de liofilização por 24 h (Cryodos 50, Telstar, Espanha) e calcinação em forno mufla com temperatura máxima de 1100°C (Horno H70, Nabertherm, Bremen, Alemanha) para o estudo da fotocatalise.
- ✓ No caso dos sóis de $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ foram preparados pós previamente secos em estufa (Jung/0213) e posteriormente calcinados em forno mufla (SPlabor/SP-100/A) para o estudo da fotoluminescência.

- ✓ Os sóis, os criogéis e os pós foram caracterizados de acordo com suas propriedades estruturais, morfológicas e, também, suas propriedades fotoinduzidas (fotocatálise e fotoluminescência).

A temperatura de calcinação é um fator determinante nas características e propriedades dos compostos sintetizados. Para estudar o tratamento térmico, foi necessário um amplo intervalo de temperatura (300-900 °C). Neste trabalho, as temperaturas de calcinação foram determinadas a partir dos resultados de análises térmicas associadas aos resultados de difração de raios X. Após a determinação das temperaturas de calcinação, os tratamentos térmicos foram realizados ao ar sem qualquer preparação dos compostos, ou seja, foram colocados num cadinho (alta alumina) e em um forno do tipo mufla. Os parâmetros de calcinação aprimorados dos compostos foram base para o estudo do comportamento das propriedades fotoinduzidas (500-900 °C).

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Por fim, são apresentadas as técnicas utilizadas para caracterização dos sóis, dos compostos e das propriedades fotoinduzidas.

3.3.1. Caracterização física e química

3.3.1.1 Tamanho de partícula: Difração laser e Dispersão dinâmica de luz

Para determinar a evolução do tamanho de partícula, em função do tempo de peptização, foram utilizadas duas técnicas diferentes:

- A difração laser, usada para determinar a faixa de tamanhos entre 0,20 e 880 μm (Equipamento, Mastersizer S, Malvern, Reino Unido).
- A dispersão dinâmica de luz, usada para determinar a faixa de tamanhos entre 0,6 nm e 6 μm (Equipamento, Zetasizer Nano ZS, Malvern, Reino Unido).

3.3.1.2. Análise de sedimentação: Varredura ótica no infravermelho

Ca²⁺/TiO₂: o estudo da estabilidade (sedimentação) do sistema em função do tempo de transição e peptização foi realizado com um dispositivo de varredura ótica no visível e infravermelho-próximo

(Equipamento, TURBISCAN MA 2000, Formulacion, França). Foram realizadas cinco medidas consecutivas com intervalo de 1 min entre cada uma delas, coletando-se 5 mL de amostra durante a síntese, diretamente do meio reacional, até atingir valores constantes de transmissão (Fim da reação).

Ca²⁺/TiO₂:Eu³⁺: o estudo da estabilidade (sedimentação) do sistema em função do tempo de peptização foi realizado com um dispositivo de varredura ótica no visível (LUMisizer, LUM GmbH, Alemanha). Foram realizadas duas medidas simultâneas a cada 15 min, coletando-se amostra durante a síntese, diretamente do meio reacional, até atingir valores constantes de transmissão (Fim da reação).

3.3.1.3. Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho (Equipamento, Espectrofotômetro FTIR, Perkin Elmer Spectrum 100, EUA) foi empregada com o objetivo de observar a degradação dos grupos orgânicos e inorgânicos provenientes dos precursores da síntese, do composto mais concentrado nos subprodutos Ca²⁺/TiO₂ → CaTiO₃ (em função da temperatura de calcinação). Após a calcinação as amostras foram desaglomeradas em almofariz de ágata e foram prensadas diretamente no porta amostras e realizada a medida.

3.3.1.4. Área superficial específica: Adsorção-dessorção de nitrogênio

A área superficial específica, o tamanho de mesoporos, o volume de mesoporos dos criogéis (utilizados para a fotocatalise) calcinados foram medidos a partir de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a -196 °C. Os criogéis foram desaglomerados e desgaseificados a 150 °C, durante 1 h. Esta análise foi determinada pelo método BJH e BET (Equipamento, Monosorb Surface Area Analyzer MS-13, Quantachrome, EUA).

3.3.1.5. Mapeamento dos elementos Ca²⁺, Ti⁴⁺ e do Eu³⁺: Espectroscopia de energia dispersiva (EDX)

Para determinar, de forma qualitativa, a distribuição de cada elemento dos compostos dopados CaTiO₃:Eu³⁺ (mapa elementar), foi realizada a análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDX) acoplada ao microscópio de eletrônico de varredura (Tabletop Microscope, HITACHI, TM3030, Japão).

3.3.2. Caracterizações térmicas

3.3.2.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimétrica (TG)

Para determinar os fenômenos associados às reações físico-químicas dos criogéis e seus precursores durante a calcinação, foram realizadas análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e de termogravimetria (TG) (Equipamento, SDT Q600, TA Instruments, EUA) a 10 °C/min em atmosfera oxidante. As análises termogravimétricas foram realizadas para determinar a variação da massa das amostras durante o tratamento térmico. Utilizando um cadinho vazio como referência.

3.3.3. Caracterização estrutural e microestrutural

3.3.3.1 Fases cristalinas: Difração de raios X (DRX)

A evolução das fases cristalinas presentes nos criogéis (Fotocatálise) $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ e no TiO_2 (calcinadas a 300, 500, 700 e 900 °C/1 h) foi acompanhada em difratômetro de raios X (Equipamento, D8 Advance, Bruker AXS, Alemanha). As condições de medida foram passo 0,05 °, tempo de passo 300 s e intervalo de medida em 2θ de 10 a 70 °. A evolução das fases cristalinas das NPs do $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ foi acompanhada em difratômetro de raios X (Equipamento, Philips, PW 3710, Holanda). As condições de medida foram passo 0,02 °, tempo de passo 1s e intervalo de medida em 2θ de 10 a 80 °. Para a identificação das fases cristalinas formadas, foi utilizado o banco de dados JCPDS.

3.3.3.2 Microestrutura das nanopartículas: Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para avaliar as características morfológicas e cristalinas das nanopartículas (NPs: TiO_2 , CaTiO_3 , $\text{CaTiO}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$), foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão (Equipamento, JEM 2011, JEOL, Japão). As amostras foram preparadas por meio da moagem dos compostos (calcinados 500 °C/1 h) em um moinho de ágata e dispersadas em acetona com ultrassom por 5 min.

3.3.3.3 Avaliação da emissão vermelha: Espectroscopia de fluorescência.

Para avaliar qualitativamente a emissão vermelha das NPs $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 1, 2, 3 %mol) em aglomerados, em escala micrométrica, foram feitas imagens em um microscópio de fluorescência, com comprimento de onda de excitação de 550 nm (NIKON, Eclipse Ci-L, Japão).

3.3.4. Caracterização de propriedades óticas

3.3.4.1. Propriedade fotocatalítica por Espectroscopia de UV/VIS-IV

A espectroscopia de UV/VIS-Infravermelho (Equipamento, Lambda 950, Perkin Elmer, EUA) possibilita estudar as transições eletrônicas entre diferentes níveis energéticos de analitos e permite o estudo tanto de amostras sólidas quanto líquidas. Neste trabalho foram realizadas essas medidas com o objetivo de determinar a energia entre a banda de valência e a banda de condução (em inglês *bandgap*) dos criogéis TiO_2 , CaTiO_3 , $\text{CaTiO}_3/\text{TiO}_2$, calcinados em diferentes temperaturas (500, 700 e 900 °C/1 h). Para calcular a valor da energia de band gap (BG), foi traçada uma reta tangente na região de máxima inclinação das curvas de absorção (na qual a absorbância começa a decair) obtendo-se, assim, o comprimento de onda característico (λ) de cada material. Substituindo o valor de comprimento de onda determinado na Equação (1) obtém-se o valor da energia de band gap (E).

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1)$$

Sendo que, h é a constante de Plank ($6,626 \times 10^{-34}$ J/s), C é a velocidade da luz ($3,0 \times 10^8$ m/s) e λ é o comprimento de onda característico de cada material, lembrando que o fator de correção é $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$.

Os experimentos fotocatalíticos foram realizados utilizando-se azul de metileno (MB) como reagente de sacrifício. Neste caso, foram adicionados 25 μL de uma solução 0,1 M a 20 mL ($C_0 = 1,25 \times 10^{-5}$ mol/L) em uma suspensão aquosa contendo 0,01% em massa de catalisador (criogéis de TiO_2 , CaTiO_3 , $\text{CaTiO}_3/\text{TiO}_2$ 04) com o objetivo de conhecer a degradação sob luz UV. Estas suspensões foram homogeneizadas durante 1 min num banho de ultrassons e agitou-se

durante 15 min em uma câmara escura antes do início do experimento. Foram utilizados três comprimentos de onda diferentes: $\lambda = 254$, $\lambda = 312$ e $\lambda = 365$ nm usando duas lâmpadas UV de 12 W de potência com filtro (VL-6L e VL-6MC, Vilber Lourmat, França).

Todos os experimentos foram feitos em câmara escura (ETS Vilber Lourmat, França). A degradação do MB foi observada por espectroscopia UV-Vis (PerkinElmer precisamente Lambda 950, EUA) usando como referência o máximo do pico em $\lambda = 665$ nm, que é o pico do MB com maior intensidade. A descoloração do MB segue um comportamento cinético de primeira ordem descrito pela seguinte Equação 2:

$$\frac{d[C]}{dt} = -k[C] \quad (2)$$

Sendo t o tempo, $[C]$ e $[C]_0$ são as concentrações do azul de metileno no tempo t e inicial, respectivamente, e k é a constante de reação. Quando a Equação 2 está integrada a Equação 3 é obtida:

$$\ln \frac{[C]}{[C]_0} = -kt \quad (3)$$

Além disso, tendo em conta a lei de Lambert-Beer é possível mudar $\frac{[C]}{[C]_0}$ para $\frac{[A]}{[A]_0}$ sendo $[A]$ e $[A]_0$ a absorvância da amostra no tempo t e no tempo $= 0$, respectivamente. [81,82]

O rendimento quântico (ϕ) foi calculado de acordo com a definição de “molecules decomposed/photons absorbed”. Para o cálculo do rendimento quântico (ϕ) é necessário calcular C_t (mol/L) (concentração do MB no tempo $t = 0$ min) seguindo a Equação 4:

$$C_t = C_0 * \frac{A_t}{A_0} \quad (4)$$

Sendo C_0 (concentração do MB adicionada na suspensão contendo os criogéis $1,25 \times 10^{-5}$ mol/L), A_0 absorvâncias no tempo zero de irradiação e A_t absorvâncias no tempo 40 min (2400 s).

Para continuar os cálculos e encontrar o valor ϕ é necessário conhecer o valor de velocidade de reação r (mol/s) (para cada caso). Seguindo a seguinte Equação 5.

$$r = \frac{C_t - C_0}{t(s)} \quad (5)$$

As características das lâmpadas devem ser consideradas, uma vez que o valor do ϕ depende do fluxo fotônico (I_0) calculado por meio da Equação 6

$$I_0 = \frac{W \lambda}{N_a h c} \quad (6)$$

Onde W é potência da lâmpada, λ o comprimento de onda, N_a é o número de Avogadro, C é a velocidade da luz no vácuo e h constante de Planck. Os valores do I_0 e os usados para calculá-lo são mostrados na Tabela 7:

Tabela 7. Valores de comprimento de onda λ em nanômetros (nm) e em metros (m), valores de potencias das lâmpadas e os valores calculados de fluxo fotônico I_0 .

λ (nm)	λ (m)	W (watts/cm ²)	I_0 (Einstein min ⁻¹)
254	$2,54 \times 10^{-7}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$8,49 \times 10^{-10}$
312	$3,12 \times 10^{-7}$	$5,80 \times 10^{-4}$	$1,51 \times 10^{-9}$
365	$3,65 \times 10^{-7}$	$7,00 \times 10^{-4}$	$2,13 \times 10^{-9}$

Tendo todos os valores necessários para obter o ϕ para os criogéis TiO₂, CaTiO₃, CaTiO₃/TiO₂ 04 calcinados a 500, 700 e 900 °C e irradiados a 254, 312 e 365 nm foi utilizada a Equação 7:

$$\phi = \frac{r}{I_0} \quad (7)$$

Sendo r a velocidade de reação, I_0 o fluxo fotônico e ϕ rendimento quântico [81,82]

3.3.4.2 Propriedades fotoluminescentes por Espectroscopia de reflectância difusa UV/VIS-IV

A espectroscopia de reflectância difusa UV/VIS-Infravermelho (Agilent, Cary 5000 / DRA 1800, EUA) possibilitou estudar as transições eletrônicas entre diferentes níveis energéticos das amostras em pó. Neste trabalho foram realizadas essas medidas, na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm, com o objetivo de determinar a energia entre a banda de valência e a banda de condução (*bandgap-BG*) dos pós CaTiO₃ e CaTiO₃/TiO₂: Eu³⁺ (1, 2, 3 %mol) calcinados em diferentes temperaturas (500, 700 e 900 °C/1 h). As curvas de reflectância difusa foram tratadas pela equação de Kubelka-Munk

(F(R)), Equação 8: [84], onde R é a reflectância. Os valores de BG foram determinados pela extrapolação da porção linear da curva na intercepção x.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (8)$$

3.3.4.3. Propriedades fotoluminescentes por Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de excitação ($\lambda_{\text{emi}} = 618$ nm) de fotoluminescência (PLE) e emissão (PL) das NPs (calcinadas a 500, 700, 900 °C/ 1 h e excitadas a $\lambda_{\text{exe}} = 397$ e $\lambda_{\text{exe}} = 466$ nm) foram medidos a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) em um espectrofotômetro de fluorescência (HITACHI, F-7000, Japão).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. SÍNTESE DOS COMPOSTOS NANOPARTICULADOS TiO_2 , CaTiO_3 E $\text{CaTiO}_3/\text{TiO}_2$ POR MEIO DE SÓIS COLOIDAIS $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$: CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E FOTOCATALÍTICA

4.1.1 Síntese e caracterização de sóis

A Figura 14 (a)-(f) mostra os resultados da evolução das propriedades óticas em função do tempo de síntese dos sóis sintetizados das NPs de $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ nas razões molares (RM) 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1. As medidas feitas por turbidimetria foram realizadas para todos os sóis. Difração a laser e dispersão dinâmica de luz, como exemplo da evolução do tamanho de partícula, foram feitas para o sol de RM 0 (TiO_2), para o sol das NPs RM 0,4 e para o sol RM 1, conforme Figura 14(a), (c) e (f), respectivamente.

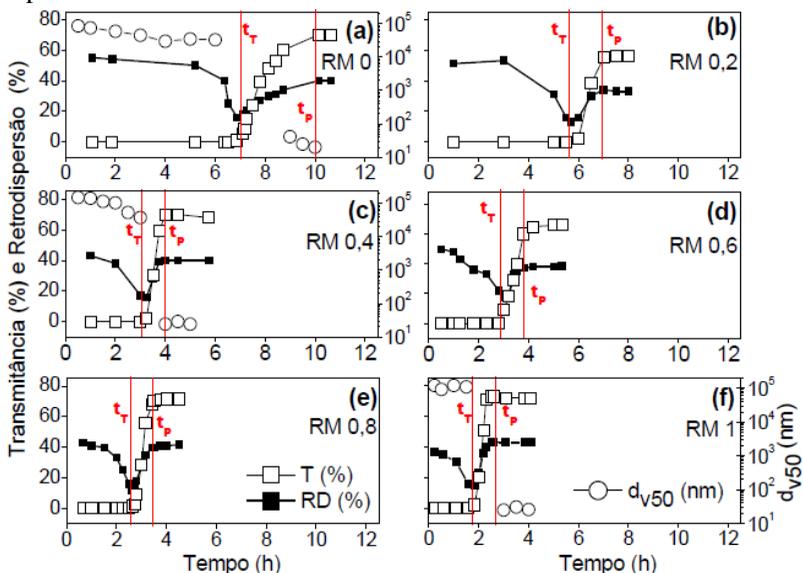


Figura 14. Transmittância (T), Retrodispersão (RD) e tamanho de partícula (d_{v50}) dos sóis de $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ em função do tempo de reação. (a) RM 0; (b) RM 0,2; (c) RM 0,4; (d) RM 0,6; (e) RM 0,8 e (f) RM 1. t_r : transição de tamanhos, t_p : fim do processo de peptização.

Em geral, ao analisar as curvas T, pode se observar que no início os valores são equivalentes a zero, pois os sóis são opacos e impedem a transmissão de luz incidente. No decorrer do tempo, observa-se um

aumento dos valores de T, tendo início em t_T (transição de tamanhos) [81,82] e fim em t_P (fim do processo de peptização), [81,82] mantendo-se constante com valores máximos próximos a 70 % e, indicando o fim do processo de peptização. Esse aumento nos valores de T indica que os sóis são translúcidos e permitem a transmissão de luz incidida.

Paralelamente, ainda analisando a Figura 14 (a)-(f), observam-se as curvas de RD, onde no início os valores são altos para todos os sóis, entre 40 e 60 %, e diminuem conforme o avanço do tempo até t_T . Esta diminuição aponta a transição de sóis opacos, que refletem mais luz, a menos opacos, que refletem menos luz. Além disso, nas curvas de RD, observa-se que após o tempo t_T os valores voltam a aumentar atingindo a constância no tempo t_P com valores aproximados de 40 %.

Os comportamentos observados na T e na RD em função da luz incidida são regidos pelos tamanhos dos aglomerados. Esse comportamento pode ser visto nas curvas de evolução do tamanho médio de partícula em função do tempo de síntese, Figura 14 (a), (c) e (f). No início da síntese, os sóis são opacos, não transmitem luz e possuem valores de RD altos, pois os aglomerados formados são grandes, em escala micrométrica. Com a evolução do tempo, o tamanho dos aglomerados diminui, ainda em escala micrométrica, até o tempo t_T onde inicia a transição para a escala nanométrica. Durante a transição de escala de tamanhos, os sóis começam a ser translúcidos, isto é, os valores de T aumentam e os valores de RD diminuem até seu máximo. No caso dos valores de T, percebe-se que aumentam continuamente enquanto o processo de peptização está em curso, até atingir um valor constante de tamanho de partícula no tempo t_P , em escala nanométrica.

O comportamento observado nas curvas RD, entre os tempos t_T e t_P , (que aumentam até a constância) ocorre quando as nanopartículas estão mais dispersas no meio (com maior área superficial). Por isso, irão refletir maior quantidade de luz incidida, como em uma suspensão concentrada opaca.

A Figura 15 mostra curvas de distribuição de tamanho de partícula no início da síntese, próximo ao tempo t_T e logo após o tempo t_P dos sóis $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ de RM 0 (a), RM 0,4 (b), RM 1 (c) e após 24 h do tempo t_P (fim da síntese) dos sóis nanoparticulados $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$, RM: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 (d).

Esses dados foram coletados para demonstrar, de forma didática, o comportamento da distribuição dos tamanhos dos aglomerados durante e após o processo de peptização. Pode se observar (Figura 15 (a), (b) e (c)), que até o tempo t_T as curvas são alargadas, os tamanhos

de aglomerados diminuem progressivamente com o decorrer do tempo e sempre se encontram em escala micrométrica. Após passar o tempo t_p , ocorre uma brusca queda dos tamanhos de aglomerado, as curvas são estreitas e estando em sua maioria em escala nanométrica. Entre os tempos t_T e t_p não foram apresentados os resultados, pois as curvas geradas são disformes devido à grande variação na escala de tamanhos que impedem medidas exatas.

Para avaliar a estabilidade dos sóis no fim do processo de peptização, os mesmos foram mantidos sob agitação em temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$) até completar 24 h e as medidas de distribuição de aglomerados foram refeitas (Figura 15 (d)).

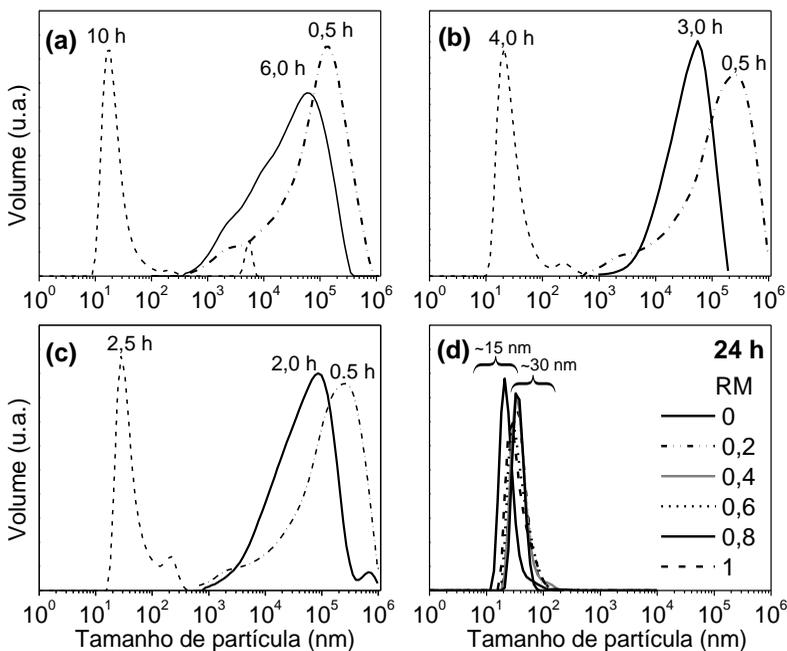


Figura 15. Curvas de distribuição de tamanhos de partículas dos sóis de $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ durante a síntese. (a) RM 0, (b) RM 0,4; (c) RM 1 e após 24 h após o tempo t_p .

Nessa Figura, observa-se que as curvas permaneceram estreitas e em escala nanométrica com tamanho médio de partícula de 15 nm para o sol de RM 0 (TiO_2) e aproximadamente 30 nm para sóis de $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ com RM 0,2-1.

Sem dúvida, as propriedades óticas dos sóis modificam-se em função dos tamanhos dos aglomerados. Os tempos de t_T até t_P indicam o momento em que os aglomerados com dimensões micrométricas são fragmentados em tamanhos nanométricos (processo de peptização), tendo-se assim, sóis translúcidos, homogêneos e estáveis devido a repulsão eletrostática promovida pela adsorção dos prótons na superfície dos nano aglomerados. Ainda analisando a Figura 14 (a)-(f), com o objetivo de avaliar a influência da concentração do Ca^{2+} no tempo de peptização, foi traçado um gráfico do tempo t_T e t_P em função da razão molar entre o $\text{Ca}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ (Figura 16). Claramente, nesta Figura, observa-se que com o aumento da razão molar entre o $\text{Ca}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ ocorre uma redução nos tempos t_T e t_P . Esta redução de tempo é bastante acentuada até a RM 0,4 ($t_T \sim 3$ h e $t_P \sim 4$ h), comparando-se com os tempos de reação do sol da RM 0 ($t_T \sim 7$ h e $t_P \sim 10$ h).

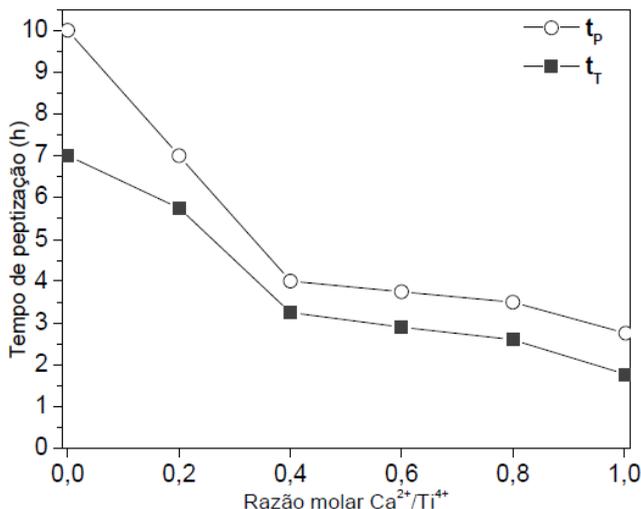


Figura 16. Evolução do tempo de peptização em função das razões molares $\text{Ca}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$, dos sóis do $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ nas RM 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1.

Sabe-se que a temperatura e as razões molares $\text{H}^+/\text{Ti}^{4+}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}^{4+}$ [81-83] são os principais parâmetros que influenciem nos tempos (t_T e t_P) da síntese do sol do TiO_2 RM 0 (síntese base para os demais sóis), onde a principal espécie reativa que varia a concentração, nas demais sínteses é o cátion Ca^{2+} . Sendo assim, e levando-se em consideração que o Ca^{2+} possui carga positiva e o potencial superficial da TiO_2 negativo, pode-se presumir que, os cátions Ca^{2+} , dissolvidos no meio reacional, são adsorvidos em torno dos aglomerados da TiO_2 (formados

instantaneamente na hidrólise e policondensação do isopropóxido de titânio IV), enfraquecendo as forças de interação (e/ou ligação) entre estes, promovendo e facilitando o processo de peptização em tempos menores, ou seja, catalisando o processo de peptização.

Para as RM maiores que 0,4, os tempos t_T e t_P seguem reduzindo, porém a uma taxa menor (médias de $t_T \sim 2,5$ h e $t_P \sim 3,3$ h). Tal redução pode estar relacionada às espécies orgânicas derivadas dos reagentes, como o ácido acético, CH_3COOH (proveniente da hidrólise do $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), ânions nitrato, NO_3^- (provenientes da ionização do HNO_3) e o isopropanol $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (proveniente da hidrólise do $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$). Essas espécies provavelmente saturam o meio, nas concentrações acima da razão molar 0,4, gerando impedimento estérico, retardando a aproximação e interação entre cátions Ca^{2+} e os aglomerados de TiO_2 .

4.1.2 Preparação e caracterização de criogéis

Após a síntese, os sóis foram liofilizados por 24 h para a eliminação de água, principalmente. Os criogéis obtidos foram moídos em almofariz de ágata, e em seguida, os criogéis de $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ RM 0 (TiO_2), do $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ RM 0,4 e do $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ RM 1 foram submetidos à análises térmicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) (Figura 17 (a)) e de termogravimetria (TG) (Figura 17 (b)). Em geral, Figura 17 (a), pode-se observar um evento endotérmico E_1 (~ 75 °C) para o criogel RM 0 e dois eventos endotérmicos E_1 (~ 75 °C) e E_2 (~ 530 °C) para $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ RM 0,4 e do $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ RM 1. Esses eventos endotérmicos são referentes à eliminação de compostos volatilizáveis em função do aumento da temperatura e podem ser visualizados na Figura 17 (b). Nesta Figura, a perda em massa entre 20 °C e 150 °C está relacionada ao evento endotérmico E_1 , e se deve à evaporação de parte do álcool isopropílico (temperatura de ebulição 82,3 °C), água livre (temperatura de ebulição 100 °C) e no caso do $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ RM 0,4 e $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ RM 1 ácido acético (temperatura de ebulição 118 °C). Além disso, os compostos citados acima (água, ácido acético e álcool isopropílico) podem estar fisiosorvidos ou quimiosorvidos ao ânion nitrato NO_3^- remanescente e ao precipitado nitrato de cálcio tetra hidratado $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (caracterizado na Figura 18), que serão eliminados apenas em temperaturas mais altas. Isso justifica a diminuição gradativa da massa entre 150 °C e 400 °C.

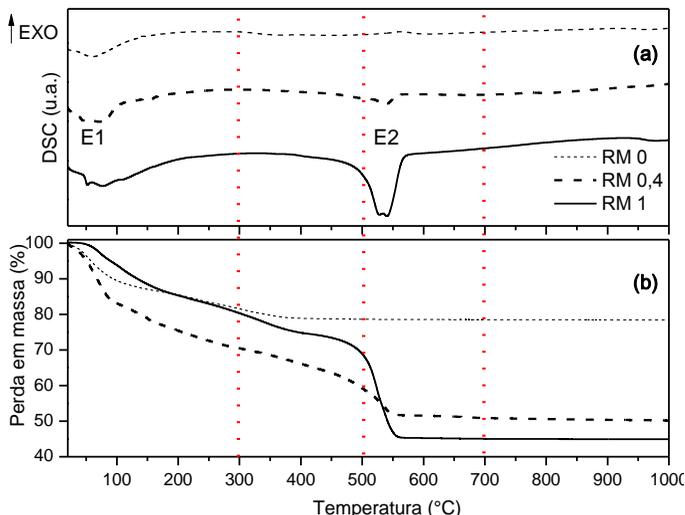


Figura 17. (a) Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e (b) termogravimetria dos criogéis do $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ RM 0, RM 0,4 e RM 1

A perda em massa observada entre 400 °C e 575 °C é referente à decomposição do $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e degradação do NO_3^- , que devido à alta concentração, é observada com bastante intensidade para os $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ RM 0,4 e $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ RM 1. Ademais, após 575 °C não é mais observada nenhuma perda em massa.

Estas conclusões foram obtidas levando-se em consideração os resultados obtidos por espectroscopia de infravermelho (Figura 18), realizada na amostra do criogel $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ RM 1 tratado termicamente em diferentes temperaturas (120, 300, 500 e 700 °C/1 h). Esta amostra foi escolhida por ter a maior concentração dos reagentes precursores.

As principais bandas identificadas foram: estiramento do grupo hidroxila da água -OH (larga, $\nu = 3400 \text{ cm}^{-1}$), deformação O-H (média, $\nu = 1640 \text{ cm}^{-1}$), estiramento do grupo N-O do NO_3^- (forte, $\nu = 1420 \text{ cm}^{-1}$) e (média, $\nu = 1315 \text{ cm}^{-1}$), estiramento assimétrico do grupo N-O (média, $\nu = 1044 \text{ cm}^{-1}$). [85-90]

Ao comparar os espectros de infravermelho do criogel do $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ RM 1 (tratados 120, 300, 500, 700 °C/1 h) e do $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ comercial, fica claro que os mesmos possuem o mesmo perfil. Sendo assim, é possível concluir que quando os sóis são liofilizados parte do Ca^{2+} reage com os NO_3^- e precipita na forma do sal nitrato de cálcio tetra hidratado.

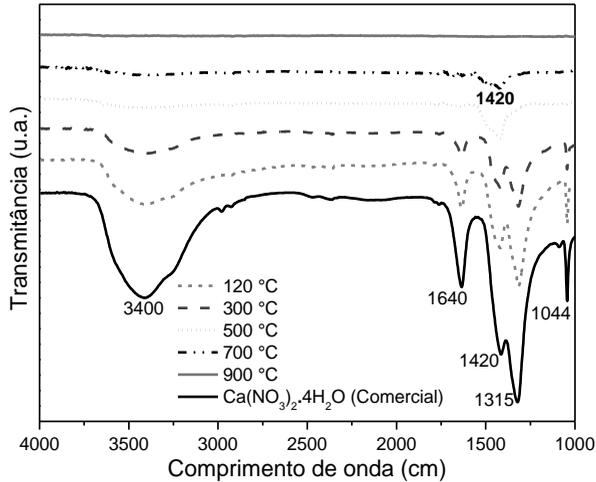


Figura 18. Espectros de infravermelho do criogel $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ RM 1 em função da temperatura de calcinação (120-900°C/1 h) e do Nitrato de cálcio tetra hidratado $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ comercial sem tratamento térmico.

Ao analisar os espectros de infravermelho do criogel do $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ RM 1 tratado termicamente a 120 °C e a 300 °C observa-se que possuem as mesmas bandas e que apenas diferem entre si pela diminuição da intensidade, demonstrando que com o aumento da temperatura, algumas substâncias presentes são volatilizadas e/ou decompostas como água, álcool isopropílico, ácido acético e parte do $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

A 500 e 700 °C, apenas uma banda permanece em torno de 1420 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo N-O. Uma vez que o nitrato de cálcio já se decompôs e formou, por exemplo, dióxido de nitrogênio (NO_2). [85] Quando os criogéis são submetidos a tratamentos térmicos, estes retraem, e se organizam em aglomerados de partículas fortemente ligados que podem aprisionar, em seu interior, subprodutos da síntese.

Neste caso, resíduos de N-O foram observados em amostras tratadas a 700 °C/1 h e são irrelevantes em quantidade, já que na curva de perda em massa (Figura 17 (b)), nesta temperatura, não aparece nenhum evento de degradação. Já a 900 °C não é mais observado nenhuma banda no espectro de infravermelho, demonstrando que todas as substâncias provenientes dos precursores da síntese foram decompostas.

Para identificar em quais faixas de temperatura ocorre à cristalização e a evolução das fases cristalinas, os criogéis foram calcinados em diferentes temperaturas. Para facilitar, a partir da discussão dos difratogramas de raios X, e outras posteriores, os criogéis, após a calcinação, foram nomeados como TiO₂, CT02, CT04, CT06, CT08 e CaTiO₃, para Ca²⁺/TiO₂ RM 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1, respectivamente, e no caso da necessidade em citar a temperatura a conotação usada será por exemplo, CT04-900.

A Figura 19 mostra os difratogramas de raios X dos criogéis Ca²⁺/TiO₂ RM 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 calcinados a 300, 500, 700 e 900 °C por 1 h. Os principais picos de difração associados às amostras calcinadas foram atribuídos às fases cristalinas: **anatase tetragonal** (TiO₂) (arquivo ICDD n° 00-002-0387), **rutilo tetragonal** (TiO₂) (arquivo ICDD n° 00-021-1276), **brookita ortorrômbica** (TiO₂) (arquivo ICDD n° 00-016-0617), e ao **titanato de cálcio ortorrômbico** (CaTiO₃) (arquivo ICDD n° 00-022-0153), **nitrate de cálcio tetra hidratado** (Ca(NO₃)₂·4H₂O) (arquivo ICSD n° 00-026-1406).

Nos difratogramas para todos criogéis calcinados a 300 °C, em geral, verifica-se, principalmente, picos largos associados à difração de anatase nanométrica. Com o aumento da razão molar entre Ca²⁺/TiO₂ aparecem alguns picos de baixa reflexão atribuídos ao nitrato de cálcio tetra hidratado (formado no processo de secagem). Com o aumento da temperatura de calcinação, 500 °C, para o difratograma do TiO₂, verifica-se um perfil de material cristalino com picos de reflexão das fases cristalinas anatase e rutilo.

Para o difratograma das NPs do CT02 observam-se apenas picos associados à anatase nanométrica. Ao analisar os difratogramas das NPs CT04, CT06, CT08 e CaTiO₃ é possível evidenciar picos de reflexão da fase cristalina titanato de cálcio ortorrômbico (CT). A formação preferencial dessa fase cristalina (CT), provavelmente, dificulta a cristalização da anatase e a transição desta para rutilo, pois nessa temperatura (500 °C) verificam-se picos associados à difração de anatase nanométrica e picos de rutilo de baixa intensidade.

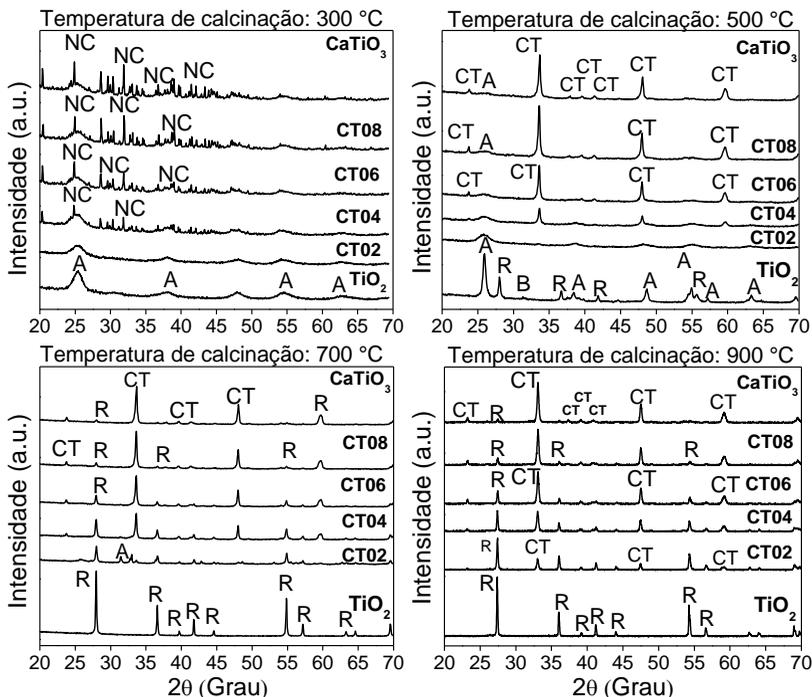


Figura 19. Difratogramas de raios X dos criogéis TiO_2 , CT02, CT04, CT06, CT08 e CaTiO_3 calcinados a 300, 500, 700 e 900 °C por 1 h. A: anatase, R: rutile, B: brookita, CT: CaTiO_3 e NC: Nitrato de cálcio tetra hidratado.

Um fato que merece atenção é o aparecimento da fase cristalina titanato de cálcio a temperaturas relativamente baixas (500 °C). De fato, esta é uma temperatura relativamente baixa empregada na formação destes materiais, resultando, provavelmente, em uma redução dos custos de sua produção em comparação com outros métodos (rotas químicas via úmida 600-900 °C [15,16,17,91] e reação de estado sólido 900-1400 °C [92]).

Para amostras calcinadas a 500 °C é possível observar nos compostos CT04-CT08 os padrões de difração das fases cristalinas anatase e CT. Além disso, para o CT02 os picos de CT não são detectados, o que pode ser devido à pequena quantidade desta fase cristalina.

Os difratogramas de raios X dos criogéis calcinados a 700 °C apresentam os mesmos picos cristalinos observados em amostras calcinadas a 900 °C, porem com resolução um pouco melhor a 900 °C.

Observou-se também, que, a partir de 700 °C, a fase cristalina anatase não foi mais encontrada, indicando a completa transformação para a fase cristalina rutilo, a qual é mais estável em altas temperaturas. No entanto, o CT02-700 ainda está em processo de cristalização, uma vez que o pico característico do titanato de cálcio ainda não está bem definido e apresenta pico de anatase e rutilo cristalino. No caso do criogel CaTiO₃-900, uma pequena fração de TiO₂-rutilo foi identificada. Isso é devido a erro experimental durante a adição de precursores. Todavia, é desejável certo excesso de TiO₂ para evitar a formação de fases secundárias tais como Ca₃Ti₂O₇ e Ca₄Ti₃O₁₀. [93]

A Figura 20 (a), (b) e (c) apresenta micrografias (MET) das NPs do TiO₂, do CT04 e do CaTiO₃ calcinados a 500 °C por 1 h, respectivamente.

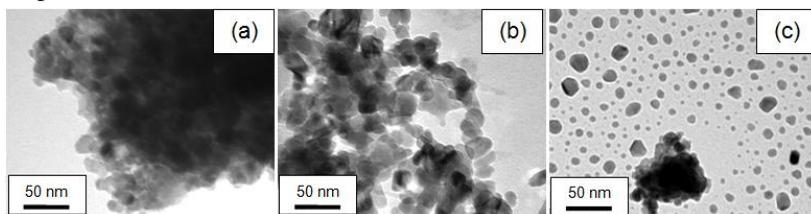


Figura 20. Micrografias (MET) das NPs calcinados a 500 °C por 1 h. (a) TiO₂, (b) CT04 e (c) CaTiO₃.

As nanopartículas formadas durante a síntese tendem a se agregar durante o processo de calcinação (Figuras 20 (a) e (b)). No entanto, na Figura 20 (c), foram observadas nanopartículas com tamanhos variando de ~10 nm a 25 nm (agregados). A maior concentração de Ca²⁺ provavelmente influencia no menor tamanho de partícula e influência na não agregação das NPs, isso explica por que a fase de anatase não se transforma em rutilo (processo que precisa do crescimento dos cristais de anatase acima de 14 nm). [94] Com base nisso, é possível supor que as partículas menores poderiam ser de nanopartículas de anatase estando de acordo com os picos largos de anatase nos padrões DRX a 500 °C. A Figura 21 mostra as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos criogéis TiO₂, CT04 e CaTiO₃ calcinados a 500, 700 e 900 °C durante 1 h. Os valores de área de superfície específica (SSA), tamanho de poro (TP) e volume de poro (VP) são mostrados na Tabela 8.

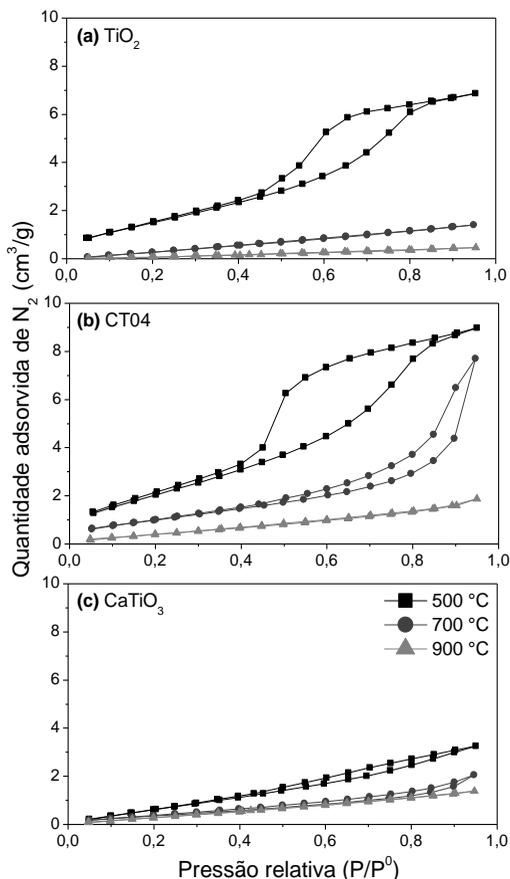


Figura 21. Isotermas de adsorção / dessorção de N_2 de (a) TiO_2 , (b) CT04 e (c) $CaTiO_3$ calcinadas a 500, 700 e 900 ° C durante 1 h.

Basicamente, as isotermas de adsorção-dessorção de amostras tratadas a 500 °C podem ser classificadas como isotermas do tipo IV, [95] o que caracteriza materiais com estruturas mesoporosas. O aumento da temperatura de calcinação diminui a amplitude das histereses, adquirindo forma típica de isotermas do tipo II, o que caracteriza materiais não porosos ou macroporosos, [95] o que está de acordo com a evolução do processo de sinterização. A forma da histerese indica a morfologia dos poros. Em todos os casos e para as amostras calcinadas a 500 °C observa-se uma histerese de tipo H2, típica de materiais desordenados com distribuição de diferentes tamanho de poros e formas

não definida. [95] Para amostras calcinadas a 700 °C, a amplitude da histerese para CaTiO₃ e CT04 é pequena. Para amostras calcinadas a 700 e a 900 °C para o TiO₂ e para todos os criogéis, a histerese é insignificante, devido ao colapso dos poros causado pela temperatura (sinterização). Observando os valores mostrados na Tabela 8, apenas no caso dos criogéis TiO₂, o TP diminui com a temperatura. No entanto, para o CaTiO₃ e o CT04, o TP permanece constante, mas o volume dos poros diminui com o aumento da temperatura.

Tabela 8. Características de textura: tamanho de poro (TP), volume de poro (VP) e área de superfície específica (SSA) dos criogéis TiO₂, CT04 e CaTiO₃ calcinados a 500, 700 e 900 °C por 1h.

T (°C)	Compostos	TP (nm)	VP (cm ³ /g)	SSA (m ² /g)
500	TiO ₂	7,8	0,054	31,6
	CT04	3,4	0,048	27,8
	CaTiO ₃	3,0	0,040	24,0
700	TiO ₂	3,4	0,009	5,9
	CT04	3,4	0,045	13,3
	CaTiO ₃	3,0	0,021	10,6
900	TiO ₂	3,1	0,006	3,7
	CT04	3,4	0,006	3,3
	CaTiO ₃	3,4	0,016	9,9

Essa tendência também ocorre para os valores de SSA, que diminuem significativamente em todas as amostras com o aumento da temperatura da calcinação, por causa do processo de sinterização. Além disso, deve haver dois fatos destacados: a sinterização mais rápida dos criogéis de TiO₂ e a SSA mais alta do CaTiO₃-900 °C em comparação com os outros criogéis. Ambos podem ser explicados pela suposição de que os íons Ca²⁺ estão desempenhando um papel na inibição do processo de sinterização a partir da formação do CaTiO₃, o que está de acordo com as imagens de MET observadas na Figura 5. Outro fato importante é que o SSA diminui com o aumento da concentração de Ca²⁺ a 500 °C. No entanto, quando a temperatura de calcinação aumenta, a SSA diminui, mas com maior concentração de Ca²⁺, menor é o decréscimo, confirmando a inibição de sinterização.

A Figura 22 mostra os espectros de absorção UV-Vis dos criogéis TiO₂, CT04 e CaTiO₃ após a calcinação e os valores de BG. Em geral, os criogéis absorvem na faixa UV (entre 230 e 420 nm). Além disso, para o CT04 (Figura 22 (c)), pode-se observar que o aumento das

temperaturas de calcinação de 500 °C para 700 °C e 900 °C leva ao aparecimento de um ombro de absorção em 400 nm, que aumenta a intensidade com o aumento da temperatura. Esse comportamento pode ser relacionado à cristalização da fase rutilo, que se torna mais cristalino à medida que a temperatura aumenta. Além disso, se compararmos as bordas de absorção dos criogéis TiO_2 e CaTiO_3 , pode-se observar que os espectros do CT04 é a combinação de ambos. Além disso, no espectro CaTiO_3 -900 há um pequeno ombro na mesma posição do que a borda de absorção do TiO_2 , confirmando o excesso de TiO_2 que existe nesta amostra, como foi observado nos padrões de DRX.

Ao analisar os valores de BG podem ser destacados três pontos significantes:

- ✓ O valor BG do CaTiO_3 é $\sim 3,45$ eV para todos os casos.
- ✓ Para TiO_2 , o BG é $\sim 2,95$ - $3,00$ eV em todas as temperaturas. Esse valor está de acordo com o calculado para a fase rutilo. A 500 °C, as fases anatase e rutilo coexistem em uma mistura, embora o valor de BG esteja mais próximo da fase rutilo.
- ✓ No caso do CT04 a 500 °C, o valor de BG é de 3,15 eV, o que corresponde à fase anatase- TiO_2 e diminui até 2,95 eV a 700 °C e 900 °C devido à formação da fase rutilo. Além disso, o valor BG que deve ser associado ao CaTiO_3 é menor ($\sim 3,15$ eV) em comparação com a fase pura ($\sim 3,45$ eV), indicando que existe uma boa interação física entre as duas fases, possibilitando uma transferência de carga efetiva entre ambas.

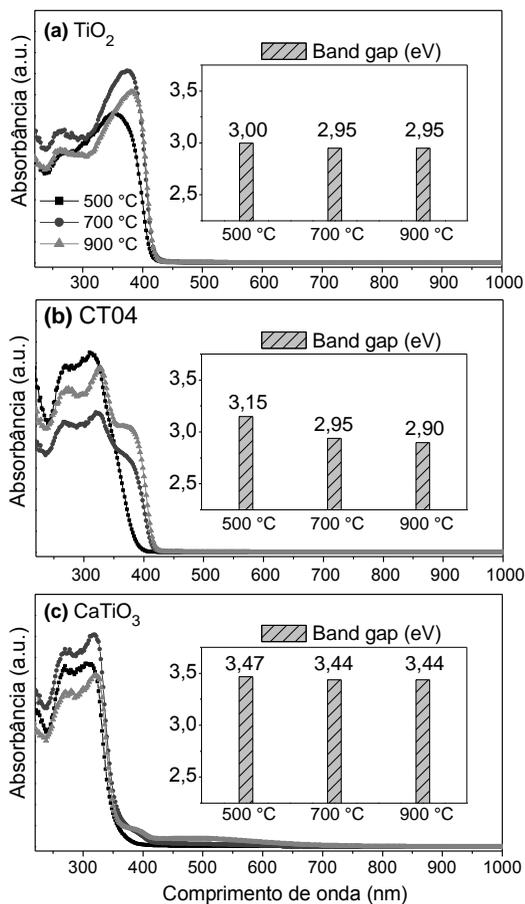


Figura 22. Espectros de absorção de UV-Vis em função do comprimento de onda (nm) dos criogéis (a) TiO₂, (b) CT04 (c) CaTiO₃ e os valores de BG após a calcinação a 500, 700 e 900 °C por 1 h.

4.1.3 Atividade fotocatalítica dos criogéis

Para o estudo da atividade fotocatalítica, foram escolhidos os criogéis TiO₂, CT04 e CaTiO₃. O CT04 foi selecionado com base nos resultados anteriores discutidos na Figura 16, onde foi assumido que todos os íons Ca²⁺ estão adsorvidos na superfície dos NPs do TiO₂.

A Figura 23 e a Tabela 9 mostram resultados obtidos a partir do estudo da atividade fotocatalítica de criogéis TiO₂, CT04 e CaTiO₃

calcinados a 500, 700 e 900 °C durante 1 h e medidos em três comprimentos de onda.

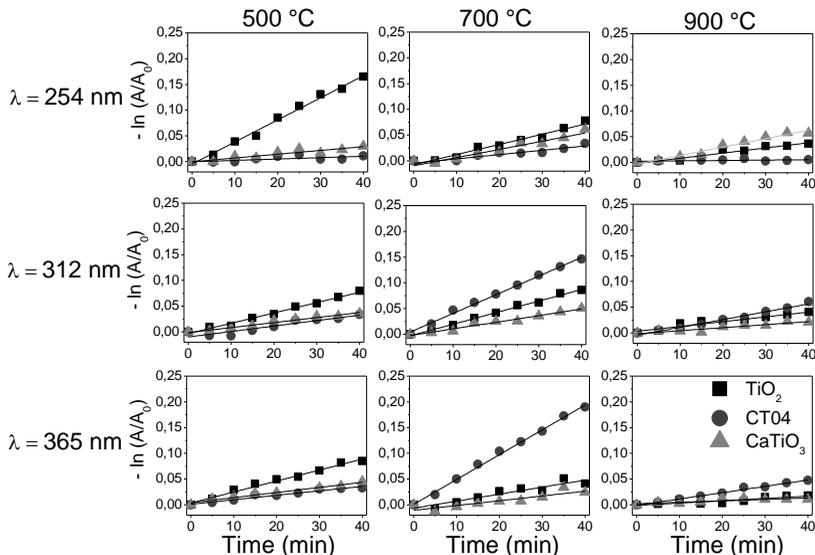


Figura 23. Resultados da degradação fotocatalítica do azul de metileno sob a luz UV ($\lambda = 254, 312$ e 365 nm) usando como fotocatalisador os criogéis TiO_2 , CT04 e CaTiO_3 calcinados a 500, 700 e 900 °C por 1 h.

As diferentes inclinações das retas mostram como todos os materiais submetidos a diferentes condições (temperatura de calcinação e comprimento de onda) possuem diferentes capacidades para fotodegradar o MB. Essas inclinações estão relacionadas com a constante de reação (k) de acordo com a descrição apresentada na seção experimental, e seus valores são mostrados na Tabela 9. Quanto maior a inclinação, maior é o valor k e, portanto, maior a velocidade de degradação do MB. Neste estudo, foram utilizadas as mesmas quantidades de fotocatalisador e MB. No entanto, foram utilizadas diferentes lâmpadas para a irradiação com diferentes comprimentos de onda que não permitem uma comparação direta com a atividade fotocatalítica sob diferentes luzes UV. Por essa razão, o rendimento quântico (ϕ) foi calculado (Figura 24 e Tabela 10) para analisar os resultados fotocatalíticos e, assim, saber qual criogel nanoparticulado tem a melhor eficiência.

TiO₂: Comparando todos os resultados, o maior valor de eficiência fotocatalítica foi obtido pelo criogel TiO₂-500 sob irradiação $\lambda = 254$ nm ($\phi = 0,93$). Este resultado está relacionado ao valor alto de SSA. Além disso, o TiO₂-500 é constituído por uma mistura das fases anatase-rutilo, e sabe-se que uma pequena fração da fase rutilo melhora a atividade fotocatalítica da anatase. [96] Este criogel (TiO₂-500) também apresenta alto ϕ sob irradiação a $\lambda = 312$ e 365 nm, confirmando que a SSA é um importante parâmetro que influencia fortemente as propriedades fotocatalíticas. Porém, é observado o decréscimo do ϕ quando aumenta o comprimento de onda (observado também a altas temperaturas de calcinação), que pode estar associado à irradiação com menor energia, que resulta na menor geração de pares elétron/buraco. Quando o valor ϕ em diferentes temperaturas é comparado em diferentes comprimentos de onda, é observado um decréscimo. Este decréscimo está correlacionado com a diminuição do valor da SSA (sob $\lambda = 312$ nm, os valores de ϕ são semelhantes, não apresentando atividades diferentes).

Comparando os resultados com outros estudos, os valores ϕ obtidos neste trabalho para a degradação do MB são maiores que em outros experimentos. Nos anos 90, Serpone [97] relatou $\phi = 0,056$ enquanto no início do século XXI, usando $\lambda = 290$ e 350 nm, Houas *et al.* [98] os valores de ϕ foram de 0,14 e 0,12, respectivamente. Mais tarde, Borlaf *et al.* relatou em [81] ϕ valores de 0,27, 0,43 e 0,06 e em [82] valores de 0,44, 0,49 e 0,16, para $\lambda = 254, 312$ e 365 nm, respectivamente. Nesses casos, os valores obtidos por Borlaf *et al.* [81,82] são maiores para $\lambda = 312$ nm, mas quando são comparados com o composto CT04, o resultado obtido neste trabalho é maior.

CT04: A maior eficiência fotocatalítica foi obtida para o criogel CT04-700 sob $\lambda = 312$ nm e $\lambda = 365$ nm ($\phi = 0,47, \phi = 0,42$). Para todos os comprimentos de onda aplicados, o criogel calcinado a 700 °C mostrou o valor ϕ mais alto, então nesse caso, não só o SSA está desempenhando um papel (como acontece entre 700 e 900 °C), mas também as fases que formam no composto CT04. Para amostras calcinadas a 500 °C, o TiO₂ presente está na fase anatase, enquanto que a 700 e 900 °C é rutilo. A fase de rutilo deve estar desempenhando um papel fundamental impedindo a recombinação par elétron/buraco e/ou melhorando a transferência de elétrons para a fase CT, sendo mais eficaz que a anatase. Por outro lado, a suposição de que ocorre a formação do CT da superfície para o núcleo das NPs é reforçado, devido à menor eficiência a 500 °C do que a 700 °C, porque se o TiO₂ estivesse na superfície na

fase de anatase, seria mais ativa do que o rutilo [96,97,99,100] e a atividade fotocatalítica seria maior. Contudo, o criogel CT04 mostra a menor atividade fotocatalítica em $\lambda = 254$ nm. Esse fato poderia estar associado à recombinação dos pares elétron/buraco gerados. À medida que uma energia mais alta é aplicada, uma maior quantidade de par elétron/buraco é gerada e existe a probabilidade de sua recombinação aumentar.

CaTiO₃: A maior eficiência fotocatalítica foi obtida para o criogel CaTiO₃-700 sob $\lambda = 254$ nm ($\phi = 0,37$). Como foi discutido para os criogéis TiO₂, com um comprimento de onda mais longo, menor é a atividade fotocatalítica por causa da menor quantidade de pares elétron/buraco gerados. Mesmo assim, no caso da influência da temperatura de calcinação, o CaTiO₃ mostra o mesmo comportamento observado para o criogel CT04, exceto sob $\lambda = 365$ nm, onde o rendimento quântico segue a mesma tendência do que o SSA, diminuindo à medida que a temperatura de calcinação aumenta. O mesmo comportamento nos outros comprimentos de onda pode estar relacionado à presença de uma pequena quantidade de TiO₂ de acordo com os resultados de XRD (Fig. 4), sendo mais eficaz quando está na forma de anatase como foi discutido anteriormente. A principal diferença entre os criogéis CT04 e CaTiO₃ é que o último apresenta uma maior eficiência em $\lambda = 254$ nm e o primeiro sob $\lambda = 312$ nm e $\lambda = 365$ nm, o que está diretamente relacionado à absorção óptica e ao processo de transferência de elétron e a recombinação pares elétron/buraco.

Finalmente, deve-se destacar o fato de que sob $\lambda = 254$ nm, o TiO₂-500, TiO₂-700 e o CaTiO₃-900 mostraram a maior atividade fotocatalítica. No entanto, em $\lambda = 312$ nm e $\lambda = 365$ nm, os TiO₂-500, CT04-700 e CT04-900 foram os mais eficientes. Assim, dependendo do comprimento de onda e da temperatura do processo fotocatalítico, TiO₂, CT04 ou CaTiO₃ podem ser escolhidos como fotocatalisadores eficientes para aplicações específicas.

Tabela 9. Valores da constante (k) da reação de degradação MB sob a luz UV ($\lambda = 254, 312$ e 365 nm) usando como fotocatalisador (FC) os criogéis TiO_2 , CT04 e CaTiO_3 após calcinação a 500, 700 e 900 °C por 1 h min.

k ($10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$)									
FC	TiO_2			CT04			CaTiO_3		
T (°C)	500	700	900	500	700	900	500	700	900
$\lambda = 254$ nm	4,290	1,970	1,010	0,147	1,970	0,760	0,735	1,600	1,640
$\lambda = 312$ nm	2,010	2,250	0,934	1,060	3,620	1,520	0,973	1,280	0,590
$\lambda = 365$ nm	2,130	1,300	0,443	0,864	4,800	0,123	0,736	0,895	0,279

Tabela 10. Rendimento quântico (ϕ) do processo fotocatalítico dos criogéis TiO_2 , CT04 e CaTiO_3 após calcinação a 500, 700 e 900 °C durante 1 h sob luz UV ($\lambda = 254, 312$ e 365 nm).

Rendimento quântico (ϕ)									
FC	TiO_2			CT04			CaTiO_3		
T (°C)	500	700	900	500	700	900	500	700	900
$\lambda = 254$ nm	0,93	0,46	0,22	0,07	0,20	0,03	0,18	0,37	0,34
$\lambda = 312$ nm	0,26	0,28	0,14	0,11	0,47	0,20	0,12	0,17	0,07
$\lambda = 365$ nm	0,20	0,10	0,04	0,08	0,42	0,11	0,11	0,06	0

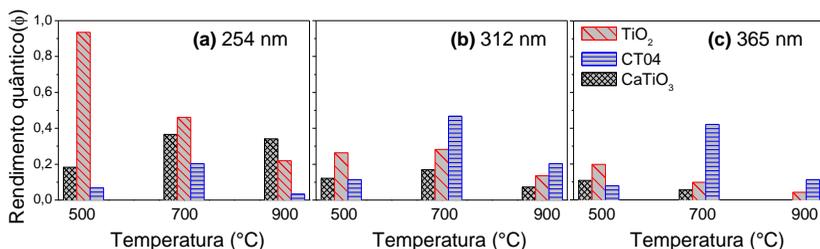


Figura 24. Rendimento quântico (ϕ) em função da temperatura de calcinação (500, 700 e 900 °C por 1 h) dos criogéis TiO_2 , CT04 e CaTiO_3 sob $\lambda =$ (a) 254, (b) 312 e (c) 365 nm.

Artigo disponível em:

www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027288421732103X

www.researchgate.net/profile/Francielly_Cesconeto2

4.2. SÍNTESE DO COMPOSTO NANOPARTICULADO $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ POR MEIO DE SÓIS COLOIDAIS DE $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$: CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E LUMINESCENTE

4.2.1 Síntese e caracterização de sóis

A Figura 25 apresenta curvas de transmissão (T) e de evolução de tamanho de partícula em função do tempo de síntese para os sóis de $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ e $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 3 % mol).

Analisando as curva T em ambos os casos se observa que os valores iniciam um pouco acima de zero, indicando que os sóis são opacos. Com o passar do tempo, observa-se o aumento da transmissão de luz, iniciando em t_T (transição: tempo onde os sóis se tornam translúcidos) [81,82] e terminado em t_P (peptização: tempo onde o processo de peptização terminou e as propriedades óticas são constantes), [81,82] e, a seguir, mantendo-se constante com valores em torno de 70 % indicando o fim do processo de peptização. Nota-se também que antes do tempo t_T os tamanhos de partículas (d_{v50}) estão em escala micrométrica e com o avanço do tempo, após t_P , os valores estão em escala nanométrica.

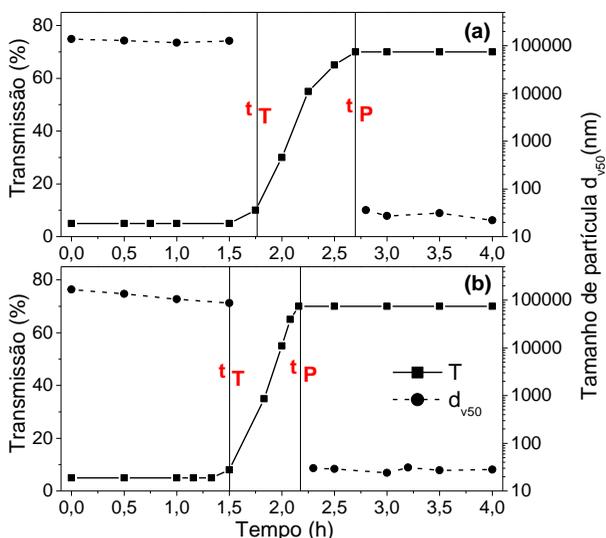


Figura 25. Transmissão (T) e tamanho de partícula (d_{v50}) dos sóis (a) $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ RM 1 e (b) $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 3 % mol) em função do tempo de síntese.

Além disso, é possível observar que t_T corresponde a 1,75 h e t_P a 2,70 h para o sol $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$. Para o sol $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (Eu:3 % mol) t_T

corresponde a 1,5 h e t_p a 2,15 h. Comparando os tempos das duas sínteses, observa-se que quando o Eu^{3+} está disponível no meio reacional, o t_T diminui para 0,25 h e a velocidade de peptização aumenta, terminando o processo antecipadamente em 0,55 h.

No item **5.1.1**, deste trabalho, foi discutido o efeito catalizador dos íons Ca^{2+} que promove e facilitava o processo de peptização do TiO_2 , em tempos menores para a síntese do sol $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ RM 1 (usado para o estudo das propriedades fotocatalíticas), na qual foi utilizado reagentes $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e HNO_3 65 % da Panreac.

Já na síntese do sol $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ RM 1 (usado para estudo das propriedades luminescentes) foi utilizado os reagentes $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e HNO_3 65 % da Sigma-Aldrich e LAFAN QUÍMICA FINA, Respectivamente. Foi observado comportamento idêntico de diminuição do tempo de síntese (Figura 14 e 16), indicando que o protocolo de síntese de titanatos a base de isopropóxido de titânio possui ótima reprodutibilidade. Ademais, na síntese do sol $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ foi observado que a associação dos íons Ca^{2+} e Eu^{3+} reduz ainda mais o tempo do processo de peptização do TiO_2 .

A Figura 26 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de partícula no início do processo de síntese, perto do tempo t_T e logo após o tempo t_p dos sóis (a) $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ MR 1 e (b) $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Eu} : 3 \text{ \% mol}$) e (c) depois de 24 h do início da síntese.

Nota-se (Figuras 26 (a) e (b)) que até t_T as curvas são alargadas e o tamanho dos agregados diminuem progressivamente com o tempo e estão em dimensões micrométricas. Após t_p as curvas de distribuição de tamanho de partícula são mais estreitas e estão em escala nanométrica.

Os resultados obtidos entre t_T e t_p foram omitidos, porque as curvas geradas não eram uniformes devido à variação da escala de tamanhos, o que leva a medições incertas.

Para avaliar a estabilidade dos sóis, após o processo de peptização, estes foram mantidos, sob agitação, à temperatura ambiente durante 24 h e o tamanho de partícula foi medido (Figura 26 (c)). Pode ser visto que as distribuições de tamanho de partícula são mais estreitas e agregados maiores não foram detectados em comparação com as medidas próximas ao t_p . O tamanho médio de partícula para o sol $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ é de ~ 30 nm e para o sol de $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Eu} : 3 \text{ \% mol}$) é de ~ 20 nm. Assim, em todos os casos, foram sintetizados sóis nanoparticulados, translúcidos e estáveis.

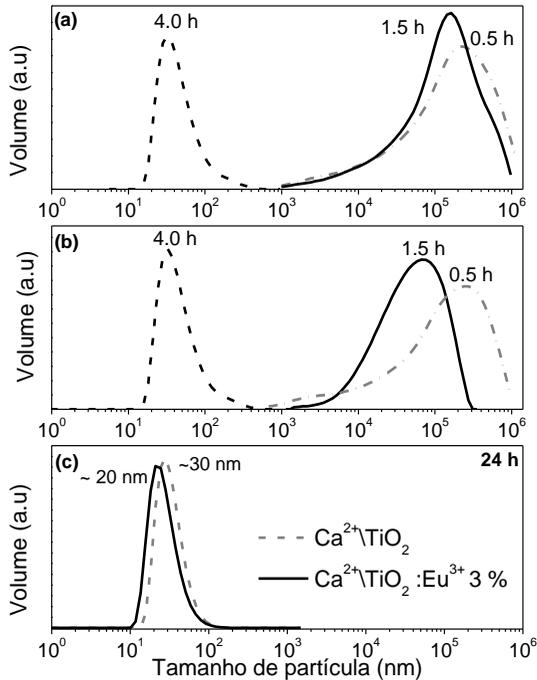


Figura 26. Curvas de distribuição de tamanho de partícula dos sóis (a) $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ RM 1 e (b) $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 3 %mol) no início do processo, antes do tempo t_T , logo depois de t_p e após de 24 h.

4.2.2 Preparação das nanopartículas e caracterização

Após avaliar a estabilidade dos sóis (não gelificação e não coagulação), estes foram secos em estufa e foram obtidos pós. Estes foram submetidos a análises de DRX após a calcinação, para determinar em quais temperaturas ocorre à cristalização e como evolui. A Figura 27 apresenta os difratogramas de raios X do $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ RM 1 e $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 1, 2, 3 %mol), calcinados a 300, 500 e 900 °C por 1 h. Os principais picos de difração de raios X associados às amostras calcinadas foram atribuídos às seguintes fases cristalinas: anatase tetragonal- TiO_2 (file ICDD n° 00-002-0387), rutilo tetragonal- TiO_2 (file ICDD n° 00-021-1276), titanato de cálcio ortorrômbico- CaTiO_3 (file ICDD n° 00-022-0153).

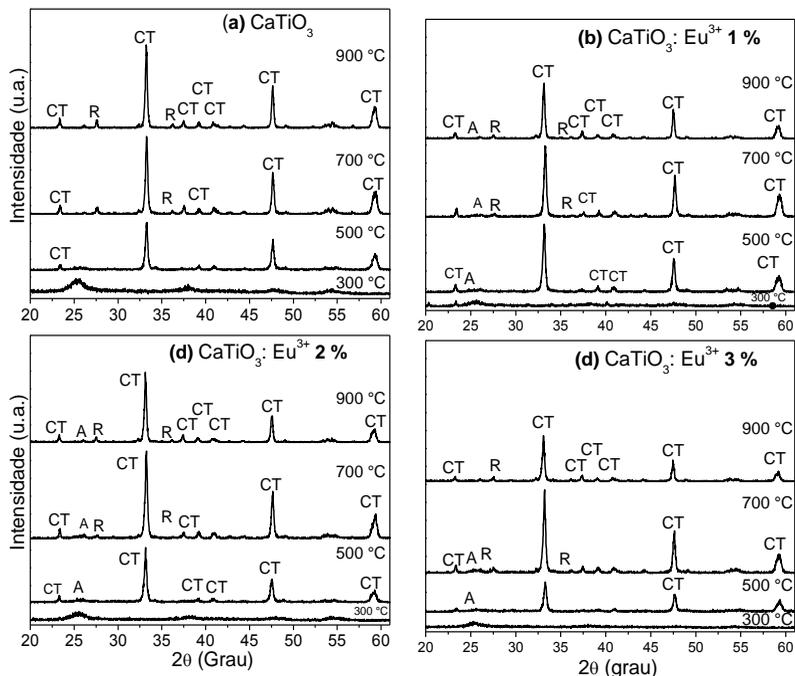


Figura 27. Padrões de DRX das NPs calcinadas a 300, 500 e 900 °C por 1h do (a) $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ RM 1 e $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (b) Eu 1 %mol (c) Eu 2 %mol (d) Eu 3 % mol. A: anatase, R: rutilo CT: titanato de cálcio.

Ao analisar os difratogramas de raios X das NPs calcinadas a 300 °C (Figura 27 (a) e (d)), observa-se que existem apenas picos alargados referentes à anatase nanométrica e com a adição do Eu^{3+} tais picos diminuem sua intensidade. Analisando a Figura 27 (a), observa-se que a 500 °C o composto CaTiO_3 já está cristalizado e com o aumento da temperatura de calcinação para 700 °C e 900 °C os picos CT ficam mais estreitos e por isso suas intensidades aumentam. Este comportamento mostra que o aumento da temperatura favorece a formação de uma rede cristalina mais organizada, ou seja, se obtém o CaTiO_3 com maior grau de cristalinidade, que desfavorece processos luminescentes por aproximar os Eu^{3+} e ocorrer a transferência de energia não radiativa. [101]

No entanto, quando se avalia a influência da temperatura de calcinação nas NPs de $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 1, 2 e 3 %mol), Figura 27 (b) e (d), observa-se que as intensidades dos picos da fase cristalina CT aumentam de 500 °C para 700 °C e diminuem a 900 °C. É possível que

o Eu^{3+} a 500 °C e a 700 °C esteja apenas alojado na matriz cristalina como um dopante intersticial (átomo em uma posição que não pertence à estrutura do cristal perfeito) não interferindo diretamente no aumento da cristalinidade em função do aumento de temperatura.

Já a 900 °C o Eu^{3+} , favorecido pela maior temperatura, como evidenciado pela diminuição da intensidade dos picos de difração de raios X (alargamento do pico provocado pela distorção da estrutura ortorrômbica do CT), pode estar substituindo o Ca^{2+} em seus sítios, uma vez que seus raios iônicos são semelhantes (Ca^{2+} : 0,990 Å e Eu^{3+} : 0,947 Å). [102,103] Dopantes do tipo substitucional podem, de forma mais efetiva, promover a quebra da simetria, originando vacâncias catiônicas e aniônicas e, assim, favorecer os processos luminescentes. [101-104] Por ter a maior concentração do dopante, este comportamento é mais pronunciado quando o CaTiO_3 é dopado com 3 % mol de Eu^{3+} (Figura 27 (d)).

Em todos os casos (500-900 °C), é possível observar uma pequena fração de TiO_2 na fase anatase a 500 °C, e mistura de anatase\rutilo a 700 °C e 900 °C. A presença do TiO_2 em excesso é para evitar a formação de fases secundárias tais como $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ e $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. [94]

A Figura 28 apresenta o espectro de reflectância difusa (Figura 28 (a)-(c)) e representação de Kubelka-Munk, Equação 8, (Figura 28 (d)-(f)) para determinar os valores de band gap (BG) das NPs do CaTiO_3 e do $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 1, 2 e 3 %mol) calcinados em 500, 700 e 900 °C por 1 h. Ao analisar a Figura 28 (a) e (c), é possível observar que todas as amostras, independente da temperatura de calcinação, absorvem radiação numa faixa de 200 nm até aproximadamente 320 nm, dentro da região do ultravioleta, referente à fotoexcitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução.

Os valores do BG foram determinados pela extrapolação do traço linear da curva $F(R)$ (Figura 28 (d), (e) e (f)). O valor de BG para as NPs do CaTiO_3 foram de 3,50 eV a 500 °C o qual se mantém constante em 3,60 eV a 700 °C e 900 °C. Já para as NPs do $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 1, 2 e 3 %mol) o valor de BG foi de 3,60 eV para amostras calcinadas a 500 °C, aumentou para 3,70 eV a 700 °C e diminuiu para 3,60 eV em 900 °C.

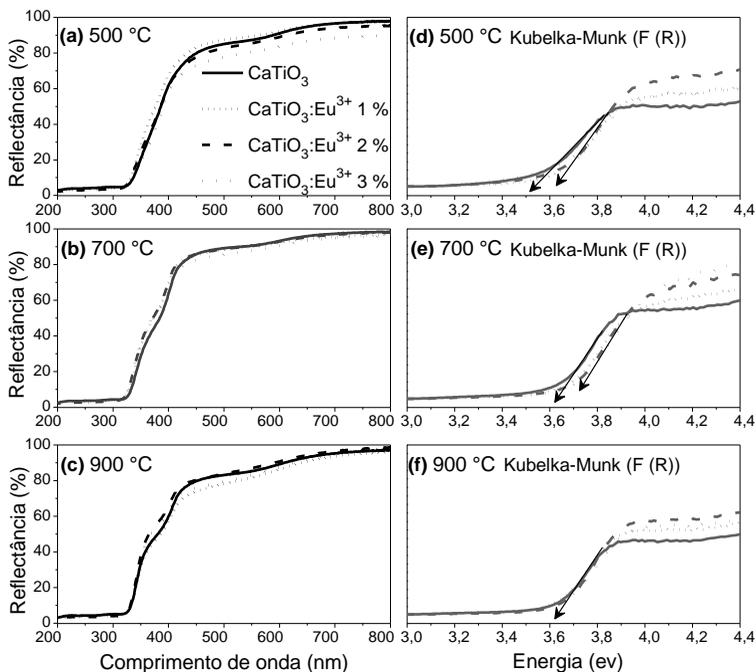


Figura 28. Espectro de refletância difusa UV-VIS-NIR do CaTiO_3 e das NPs do $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 1, 2 e 3 %mol) calcinados por 1 h: (a) 500 °C, (b) 700 e (c) 900 °C em função do comprimento de onda (nm). Representação de Kubelka-Munk em função da energia (E) (eV) (d-f).

Pode-se observar que os valores de BG, para as NPs dopadas, não variam, entre si, em função dos diferentes teores de Eu^{3+} e sim em função da temperatura. Essas variações observadas nos valores de BG corroboram com os resultados obtidos por difração de raios X (Figura 27 (a) e (d)) já que as cristalinidades dos compostos aumentam e, assim, maior será a energia necessária para promover um elétron da banda de valência para banda de condução (maior BG). Contudo, a menor cristalinidade nos materiais favorece a existência de estados intermediários de energia entre a banda de valência e a banda de condução (menor BG).

4.2.3 Propriedades luminescentes das nanopartículas do CaTiO_3 dopadas com Eu^{3+}

A Figura 29 apresenta o espectro de excitação (PLE) das NPs do $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 1, 2 e 3 %mol) calcinadas a 500, 700 e 900 °C por 1 h. As emissões foram monitoradas a 618 nm para a transição 92

eletrônica $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, por ser hipersensível ao ambiente químico em torno do Eu^{3+} . [102,103]

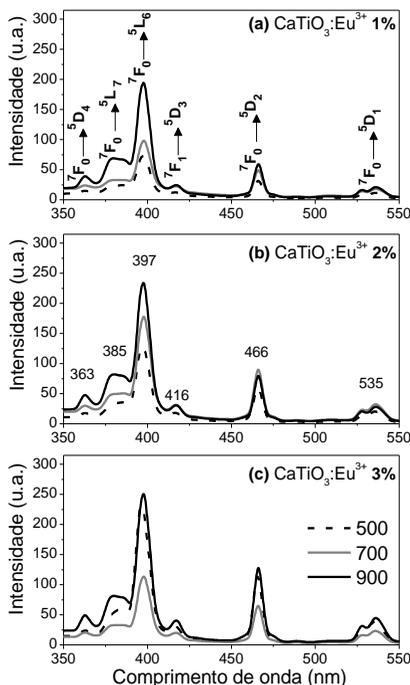


Figura 29. Espectro de excitação (PLE) do $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 1, 2 e 3 % mol) para amostras calcinadas a 500, 700 e 900 °C por 1 h.

As bandas observadas entre 350 e 550 nm são referentes a transições intraconfiguracionais 4f-4f do Eu^{3+} [102] e estão centradas para comprimentos de onda de 363, 385, 397, 416, 466 e 535 nm os quais estão relacionados às transições $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_7$, $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$, $^7F_1 \rightarrow ^5D_3$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ e $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$, respectivamente. Este espectro revela que os compostos dopados podem ser excitados no ultravioleta, no azul e no verde, respectivamente, 397, 466 e 535 nm. Ao comparar os resultados obtidos por RD e por PLE, dos compostos nanoparticulados $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 1, 2, 3 % mol), observa-se que ambas correlacionam-se por mostrarem forte absorções de energia em torno de 400 nm. Tal característica é essencial para materiais candidatos para serem aplicados em LEDs-UV emissores vermelho. [102] Sendo que as bandas mais intensas estão centradas em 397 e 466 nm. Estes comprimentos de onda foram usados para monitorar os espectros de emissão das NPs dopadas.

A Figura 30 mostra os espectros de emissão das NPs do $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 1, 2 e 3 %mol) de amostras calcinadas a 500, 700 e 900 °C por 1 h e excitadas a 397 e 466 nm. Este espectro, independente da fonte excitação, mostra o decaimento de um nível de maior energia para o de menor energia, desta forma emitindo luz. [102]

As principais bandas de emissão, mais intensas, estão situadas na região do espectro eletromagnético do vermelho e estão centradas em 595 nm e 618 nm referentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, respectivamente. E com baixíssima intensidade, somente identificada quando as NPs dopadas foram calcinadas a 900 °C, a banda centrada em 580 nm da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$.

Em geral, ao avaliar os espectros de emissão dos compostos nanoparticulados dopados, independente da temperatura de calcinação e o comprimento de onda de excitação, observa-se que as intensidades das bandas aumentam de acordo com a maior concentração de Eu^{3+} (Figura 30 (a)-(f)).

Ao analisar a Figura 30 (a) e (b), referente às NPs do $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ dopados com 1 e 2 %mol de Eu^{3+} , verifica-se que as intensidades aumentam gradualmente com o incremento de temperatura. Este comportamento pode estar relacionado com o sítio que o Eu^{3+} está ocupando no CaTiO_3 . Sítios assimétricos/simétrico, que podem melhorar a intensidade de emissão. [104] Ao mesmo tempo, a presença da fase anatase pode estar interferindo no mecanismo de transferência de energia da matriz cristalina para o ativador (dopante Eu^{3+}). Esta fase cristalina é conhecida por possuir defeitos estruturais (torções estruturais, vacâncias catiônicas e aniônicas), [96] que podem melhorar propriedades óticas. No entanto, em excesso pode piorar como no caso deste trabalho. Supõe-se que o excesso de defeitos estruturais pode interferir negativamente nas intensidades de emissão.

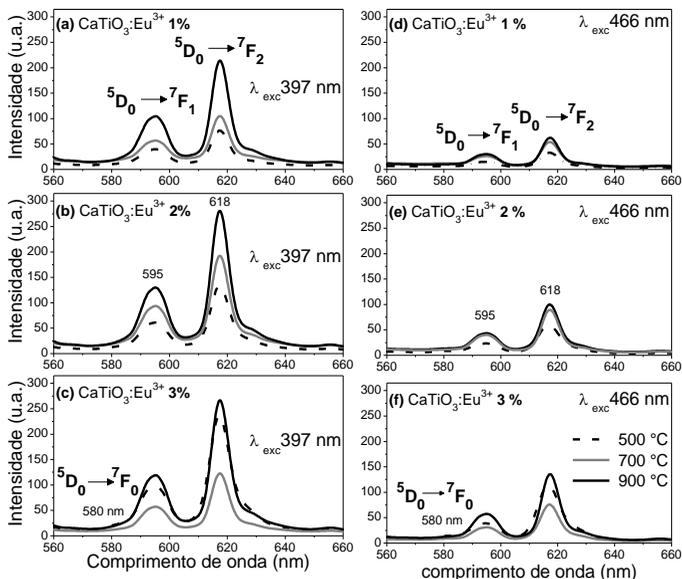


Figura 30. Espectro de emissão (PL) do $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 1, 2 e 3 %mol) calcinados em 500, 700 e 900 °C por 1 h e excitados a 397 nm (a), (b) e (c) e excitados a 466 nm (d), (e) e (f).

Para amostras calcinadas a 500 °C, mesmo com baixo valor de BG, observa-se menor intensidade de emissão, justificada pela presença da fase anatase. Para amostras calcinadas a 700 °C, com valor maior de BG, observa-se uma intensidade média de emissão, devido à transformação de uma parte da anatase para rutilo e, portanto, há uma menor concentração de defeitos estruturais gerados, favorecendo a transferência de energia para o dopante e/ou diminuindo a perda desta por transferência de energia não radiativa devido a interações íon - íon ou íon - vacância. Para amostras calcinadas a 900 °C, as NPs exibem baixo valor BG e maior intensidade de emissão, pois, a essa temperatura, a concentração de anatase é ainda menor, e sua interferência no mecanismo de transferência de energia já não é mais significativa. No entanto, para as NPs do CaTiO_3 dopadas com 3 %mol de Eu^{3+} (Figura 30 (c)) as intensidades aumentam e praticamente se igualam quando calcinados a 500 °C e 900 °C. O maior teor de dopante pode estar diminuindo a concentração de defeitos estruturais causados pela anatase, principalmente a 500 °C, desta forma, aumentando a intensidade de emissão para amostras calcinadas a 500 °C. Os espectros de emissão para os compostos nanoparticulados dopados e excitados a

466 nm (Figura 30 (d)-(f)) comparados aos excitados a 397 nm (Figura 30(d)-(f)), apresentam menores intensidades de emissão, pois o comprimento de onda utilizado para a excitação é menos energético. Sendo que para os compostos dopados com 1 e 2 % mol de Eu^{3+} , observa-se melhora na emissão quando calcinados a 700 e 900 °C (menor concentração da fase anatase). Quando dopados com 3 % mol de Eu^{3+} apresentam comportamento semelhante ao analisado na Figura 30 (c).

As principais transições observadas no PL possuem características que auxiliam no entendimento dos processos de emissão de luz. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é do tipo dipolo elétrico quando o íon de európio ocupa sítios sem centro de inversão e por isso é muito sensível ao ambiente químico, denominada hipersensível por oferecer informações sobre a estrutura da matriz hospedeira. A forte intensidade de emissão desta transição é devido aos átomos aos quais o Eu^{3+} está ligado. [102,103] Em contraste, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é do tipo dipolo magnético, ocupa sítios com centro de inversão e por isso não sofre muita influência do ambiente químico, mesmo em sistemas desordenados, por isso é usada como padrão de referência interna. [101-104]

Além disso, quando a intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é maior que a da $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ existe uma concentração maior de Eu^{3+} ocupando sítios assimétricos. A razão entre os valores de máxima intensidade (I) das bandas referentes às transições eletrônicas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ geralmente é considerada como uma medida da simetria do sítio em torno dos íons Eu^{3+} . [102] E estrutura assimétrica pode beneficiar a fotoluminescência. [103] Esta razão é chamada de Razão de simetria (R). Os valores do R foram calculados para o PL excitados a 397 nm, por apresentar as maiores intensidades de emissão (Tabela 11).

Ao observar os valores de R para as diferentes concentrações do Eu: 1, 2 e 3 % mol, nota-se, em geral, que aumentam em função da maior concentração do dopante. Indicando que os íons Eu^{3+} , devido à quantidade, tendem a se alojar em sítios sem centro de inversão, ou seja, quanto maior a concentração maior a desordem estrutural ao seu redor.

Ao mesmo tempo, verifica-se que os valores de R são menores para as NPs calcinadas a 700 °C, em todas as concentrações de Eu^{3+} , onde o dopante, provavelmente o Eu^{3+} , está ocupando uma maior quantidade de sítios com centro de inversão (maior assimetria estrutural) do que os outros compostos dopados. Para as NPs dopadas com 1 e 2 % mol de Eu^{3+} , os valores de R aumentam nas temperaturas de 500 °C

e 900 °C, evidenciando que o aumento entre estas duas temperaturas leva o Eu^{3+} a ocupar maior quantidade de sítios sem centro de inversão (menor assimetria estrutural).

Tabela 11. Valores das intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e do R do Espectro de emissão do $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 1, 2 e 3 % mol), calcinados a 500, 700 e 900 °C/1 h e excitados a 397 nm (Figura 30. (a), (b) e (c)).

Eu^{3+} %mol	Temperatura °C	Transições		R
		$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$
1	500	76,26	39,57	1,93
	700	104,70	56,75	1,84
	900	214,00	104,60	2,05
2	500	133,20	61,28	2,17
	700	192,30	93,69	2,05
	900	280,70	129,9	2,16
3	500	236,10	97,77	2,41
	700	122,70	57,31	2,14
	900	266,70	119,3	2,24

Já as NPs dopadas com 3 % mol de Eu^{3+} , o maior valor de R foi para a temperatura de calcinação de 500 °C. Os valores de R aumentaram devido à maior desordem estrutural em torno do Eu^{3+} . [106] Estes comportamentos estão de acordo com os resultados anteriores referentes às difratometria de raios X. Quanto maior for o valor de R menor é a simetria do ambiente químico entorno do Eu^{3+} que favorece a transição do nível de energia $^5\text{D}_0$ para $^7\text{F}_1$ e, portanto, leva a uma emissão da cor vermelha mais forte e maior pureza. [103] Os valores de razão de assimetria exibidos na Tabela 11, estão em torno de $R \sim 2$ o que significa que a transição do dipolo elétrico é duas vezes mais forte do que a transição do dipolo magnético. [103] Segundo YU, L. *et al.*[106] e Nair *et al.* [107] os compostos comerciais $\text{GdPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ que emitem no vermelho possuem R de 0,978 e 0,715, respectivamente, sendo que, em geral, os valores de R calculados para as NPs do $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ sintetizadas neste trabalho são maiores. A Figura 31 mostra imagens das NPs e aglomerados do CaTiO_3 e do $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 1, 2 e 3 % mol - 500 °C/1 h).

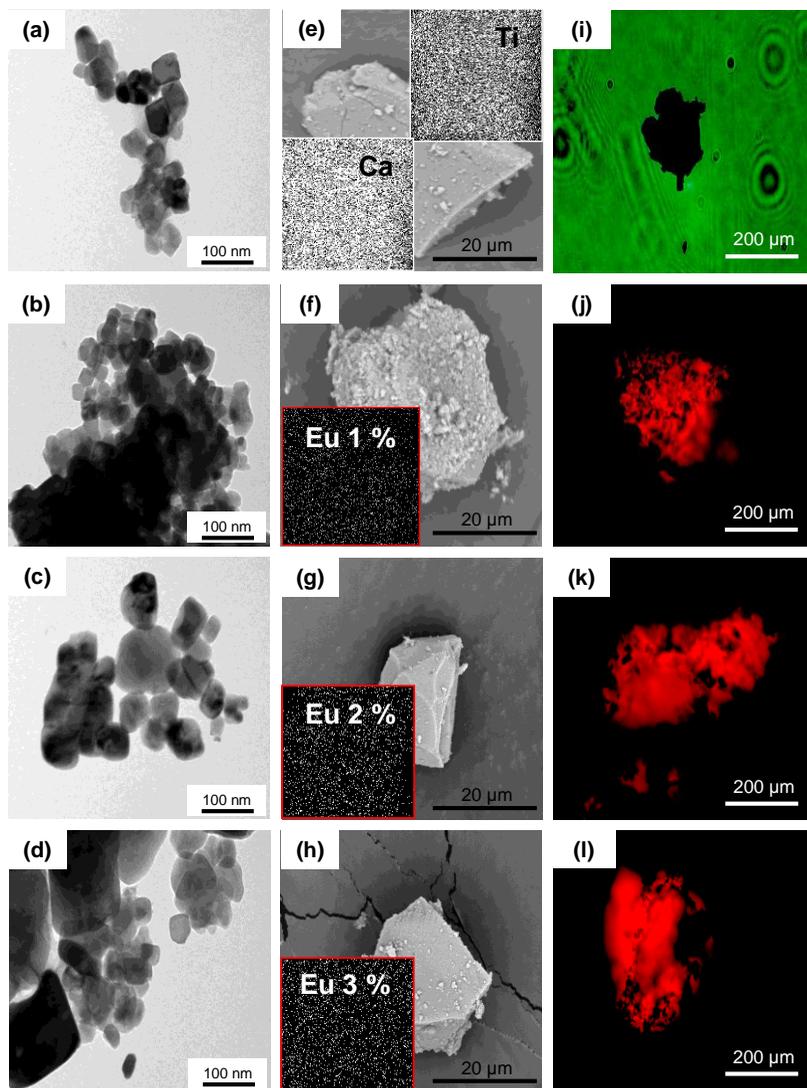


Figura 31. Imagens do CaTiO_3 e do $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas por MET: (a) 0 % mol, (b) 1 % mol, (c) 2 % mol, (d) 3 % mol, MEV/EDX (mapa elementar): (e) 0 % mol, (f) 1 % mol, (g) 2 % mol, (h) 3 % mol, MF: (i) 0 % mol, (j) 1 % mol, (k) 2 % mol, (l) 3 % mol. As NPs foram calcinadas a 500 °C por 1 h (Eu: 1, 2 e 3 % mol).

As figuras foram obtidas por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDX) e microscopia de fluorescência (MF), respectivamente.

Ao analisar a morfologia das NPs do CaTiO_3 e dopadas com 1 % mol de Eu^{3+} (Figura 31 (a) e (b)) observa-se nanopartículas, menores que 100 nm, alongadas e algumas em forma de prismas. Já para as NPs dopadas com 2 % mol de Eu^{3+} (Figura 31 (c)) verifica-se que são arredondas e aparecem algumas partículas no limite da escala nanométrica. Este mesmo comportamento é evidenciado para as NPs com 3 % mol Eu^{3+} (Figura 31 (d)), no entanto, nesta concentração, surgem partículas submicrométricas, maiores que 100 nm. Por meio da análise da morfologia das NPs, é possível concluir que quanto maior o teor de dopante, maior é o crescimento das NPs quando calcinadas a 500 °C. Possivelmente, o Eu^{3+} melhora os processos de difusão entre as partículas. A Figura 31 (e)-(h) mostra imagens de aglomerados das NPs feitas por MEV e com seus respectivos mapas de elementares obtidos por EDX, sendo os pontos brancos sobre o fundo preto os elementos químicos. Observa-se que os elementos (Ca^{2+} e Ti^{4+}) que compõem a matriz cerâmica (CaTiO_3) estão bem distribuídos, bem como o elemento dopante (Eu^{3+}) nas diferentes concentrações. A homogeneidade química verificada, nestas amostras, é devido à rota sintética sol gel coloidal. Na qual o material em escala nanométrica é obtido por precursores na forma iônica livres em solução. Essa boa distribuição química leva a obtenção de materiais com refinamento estrutural, que pode promover melhora nas propriedades finais dos materiais. A Figura 31 (j)-(l) mostra imagens dos compostos dopados sendo fotoexcitado no comprimento de onda de 550 nm (verde). Para realizar a avaliação qualitativa da emissão eletromagnética foram escolhidos aglomerados em escala micrométrica, possibilitando assim, a visualização da cor vermelha emitida. Foi observado, que independente do teor de dopante, as imagens não apresentaram diferenças visuais na emissão. Ao mesmo tempo, a Figura 31 (i) mostra um aglomerado na cor preta do CaTiO_3 e, devido a ausência de dopantes não apresenta emissão. A cor verde visualizada em torno do aglomerado é apenas a reflexão da irradiação em 550 nm, propositalmente mostrada.

A Figura 32 mostra imagens dos aglomerados do CaTiO_3 e do $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 1, 2 e 3 % mol - 300, 500, 700 e 900 °C / 1 h). As figuras foram obtidas por meio de microscopia de fluorescência (MF) e fotoexcitado no comprimento de onda de 550 nm.

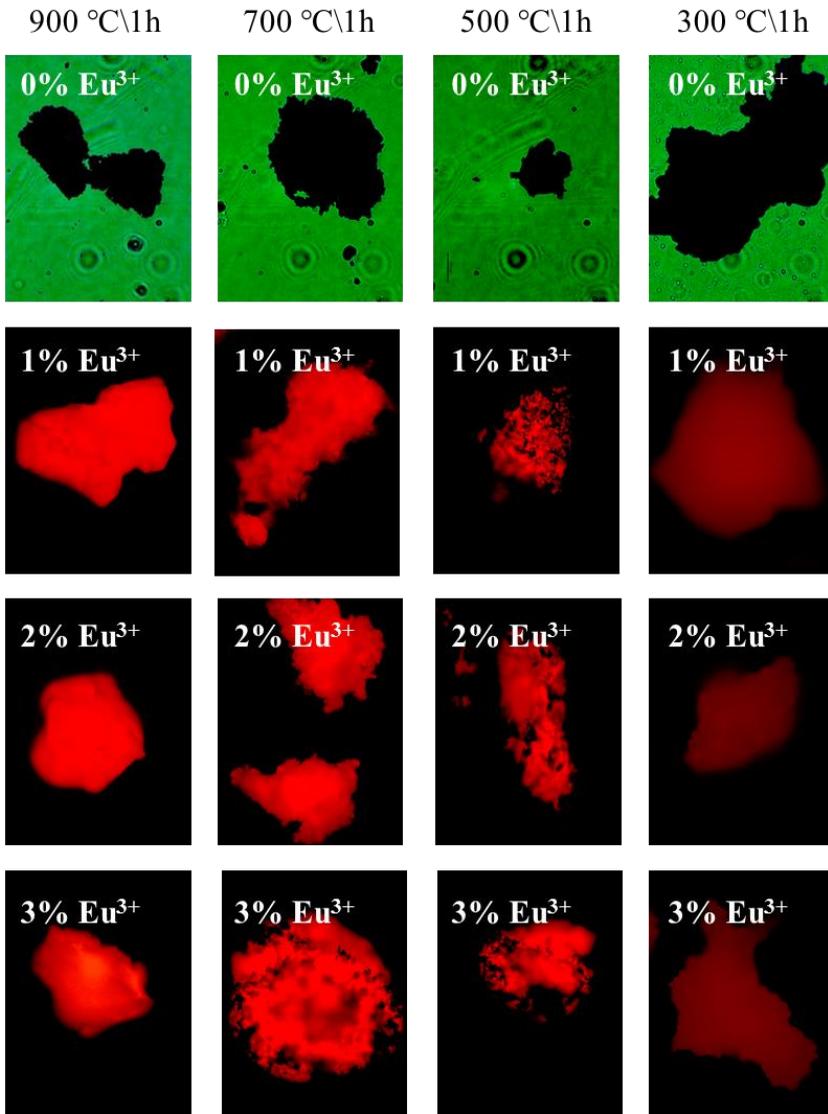


Figura 32. Imagens do CaTiO₃ e do CaTiO₃:Eu³⁺ (Eu: 1, 2 e 3 % mol) obtidas por microscopia de fluorescência dos compostos calcinados a 300, 500, 700 e 900 °C / 1 h.

Ao analisar a Figura 32 é possível observar que todas as amostras calcinadas a 500, 700 e 900 °C e que independente do teor de dopante, 100

não apresentaram diferenças visuais na emissão da cor vermelha. Já as amostras calcinadas a 300 °C apresentam, visualmente, menor emissão da cor vermelha, possivelmente esta particularidade pode estar relacionada à supressão da emissão causada pela não cristalização do CaTiO_3 , indicando que esse composto contribui favoravelmente aos mecanismo de excitação e emissão da radiação eletromagnética.

A Figura 33 mostra fotografias do CaTiO_3 e do $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 1, 2 e 3 % mol - 300, 500, 700 e 900 °C / 1 h) dispersos em água e irradiados com luz branca, 254 nm e 3,65 nm em As fotografias foram feitas em câmara escura

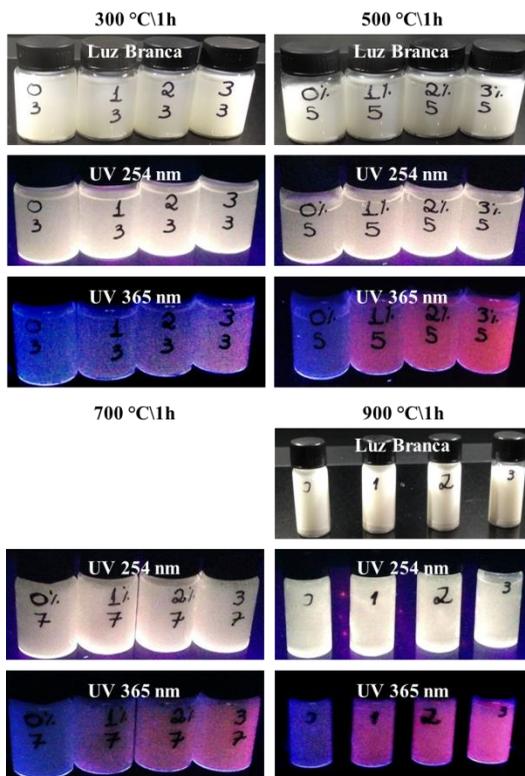


Figura 33. Fotografias dos pós nanoparticulados em água do CaTiO_3 e do $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ calcinados a 300, 500, 700 e 900 °C / 1 h e irradiados com luz branca, 254 nm e 3,65 nm.

Observa-se (Figura 33), que as fotografias dos compostos irradiados com luz branca e no comprimento de onda 254 nm não

apresentaram irradiação da cor vermelha. Já as amostras irradiadas a 365 nm observa-se que emitiram luz similar a cor magenta devido à mistura da cor violeta característica deste comprimento de onda, com a cor vermelha, irradiada pelas amostras dopadas. As amostras que não contem dopantes apenas refletiram a cor violeta da irradiação a 365 nm. As calcinadas a 300 °C apresentaram fraca emissão da cor magenta e que aumenta conforme aumenta a concentração de európio. Já as todas as amostras calcinadas a 500, 700 e 900 °C/1h apresentaram forte emissão de cor, sendo que as amostras calcinadas a 500 e 900 °C apresentaram emissão mais forte. Mesmo sendo uma avaliação qualitativa, estes resultados estão de acordo com os valores calculados de Razão de simetria (R) (Tabela 11). Onde as amostras calcinadas a 500 e 900 °C possuem valor de R maior que as calcinadas a 700 °C, por isso, visualmente, observou-se a uma emissão da cor magenta mais forte.

Dentro do contexto apresentado, os compostos $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ sintetizados via sol gel coloidal apresentaram propriedades fotoluminescentes que abrem novas perspectivas para o desenvolvimento desses materiais.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

5.1. CONCLUSÕES

Foram estudadas as sínteses dos compostos CaTiO_3 e $\text{TiO}_2/\text{CaTiO}_3$ e $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ via sol gel coloidal, das propriedades estruturais e fotoinduzidas. Constatando-se que a concentração de Ca^{2+} e do Eu^{3+} influencia no tempo de síntese, na temperatura de calcinação, nas propriedades estruturais. Da mesma forma a concentração do Ca^{2+} e do Eu^{3+} , respectivamente, também influenciam as propriedades fotocatalíticas dos criogéis nanoparticulados (CaTiO_3 e $\text{TiO}_2/\text{CaTiO}_3$) e fotoluminescentes dos xerogéis nanoparticulados ($\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$). Com base nos resultados, pode-se concluir que:

- ✓ Sóis estáveis nanoparticulados de $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ (~ 30 nm) e $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (~ 20 nm) podem ser sintetizados via sol-gel coloidal em menos de ~3 h de síntese a 50 °C.
- ✓ O tempo de síntese diminui conforme aumenta a concentração de Ca^{2+} no meio reacional do sol $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ de ~10 h (RM 0 Ca^{2+}/Ti) para ~2,75 h (RM 1 Ca^{2+}/Ti).
- ✓ O tempo de síntese continua a diminuir quando adicionado Eu^{3+} no meio reacional do sol equimolar $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ (RM 1 Ca^{2+}/Ti) de ~2,75 h (0% Eu^{3+}) para 2,15 h (3% Eu^{3+}).
- ✓ A fase de CaTiO_3 é obtida para todos os criogéis ($\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$) tanto para todos os xerogéis ($\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$) após calcinação a 500 °C durante 1 h, mantendo a estrutura dos criogéis e dos xerogéis nanoparticulados.
- ✓ No caso do composto $\text{CaTiO}_3/\text{TiO}_2$ RM 0,4, foi notada boa interação física entre as fases TiO_2 e CaTiO_3 , uma vez que se observou a diminuição do valor de band gap em comparação com o criogel CaTiO_3 puro em função da temperatura. O dopante Eu^{3+} não influenciou os valores do band gap das NPs do $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 0, 1, 2, 3 %mol), uma vez que variaram em função da temperatura de calcinação (500-900 °C).
- ✓ A maior atividade fotocatalítica foi observada em $\lambda = 254$ nm para TiO_2 -500, TiO_2 -700 e CaTiO_3 -900. No entanto, sob $\lambda = 312$ nm e $\lambda = 365$ nm, os TiO_2 -500, CT04-700 e CT04-900 foram os mais eficientes, sendo possível escolher de acordo

com os requisitos do processo fotocatalítico requeridos (comprimento de onda e temperatura).

- ✓ Foi observado que as intensidades de emissão vermelha são maiores quando as NPs são excitadas a 397 nm, aumentam em função da maior temperatura de calcinação quando dopadas com 1 e 2 % de Eu^{3+} . Com 3% de Eu^{3+} a intensidade de emissão a 500 °C é igual a 900 °C. Por meio de avaliação qualitativa visual as NPs apresentaram forte emissão na cor vermelha independentemente da concentração do Eu^{3+} .

5.2. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- ✓ Testar o protocolo de síntese via sol gel coloidal otimizado nesta tese para produzir outros tipos de perovskitas à base de titanato.
- ✓ Estudar a secagem dos sóis, $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ e $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ por atomização em temperaturas iguais ou superiores a 500 °C, para estudar a eliminação dos nitratos, cristalização e principalmente melhorar a superfície específica das NPs.
- ✓ Testar as propriedades fotocatalíticas do $\text{TiO}_2/\text{CaTiO}_3$ em razões molares diferentes e em outros compostos orgânicos.
- ✓ Testar parâmetros da síntese do sol de $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ com codopantes que melhore a emissão do vermelho do composto $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$.
- ✓ Dopar o sol $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ com outras terras raras que emitam outras cores no visível como; **Térbio III (emissão verde)** e **Túlio III (emissão azul)**.
- ✓ Investigar as propriedades eletroluminescentes das NPs $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu: 0, 1, 2, 3 %mol).
- ✓ Estudar o processamento de filmes finos utilizando os sóis, sobre diferentes substratos e por diferentes técnicas como: eletrodeposição, spin-coating, dip-coating.
- ✓ Estudar aditivos que possibilitem sinterizar NPs sem crescimento de grão e com boa densificação.

REFERÊNCIAS

- [1] RICHERSON, D.W. **Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design**. CRC press, 2005.
- [2] SOUZA, A.E. **Fotoluminescência e Mecanismo de Crescimento em Titanatos Nanoestruturados**. 2011. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP-SP, Bauru.
- [3] ATKINS, P.W.; OVERTON, T.L.; ROURKE, J.P.; WELLER, M.T.; ARMSTRONG, F.A. **Shriver and Atkins Inorganic Chemistry**. 6^a ed. Nova York: Oxford University Press, 2010.
- [4] HUONG, D.T.M.; NAM, N.H.; LONG, N.N. Preparation and optical characterization of Eu³⁺-doped CaTiO₃ perovskite powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 537, p. 54-59, 2012.
- [5] URZEDO, A.P.F.M. **Degradação de Substâncias de Relevância Ambiental por Processos Oxidativos e Redutivos com Monitoramento por Espectrometria de Massas com Ionização Electrospray**. 2008. Tese (Doutorado em Química) -Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG-MG, Belo Horizonte.
- [6] SILVA, A.S.B. **Síntese e caracterização de KNbO₃ aplicado na fotodegradação de remazol amarelo ouro em solução aquosa**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal Da Paraíba, UFPB-PB, João Pessoa.
- [7] Ministério do meio ambiente – MMA. 2014. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/clima/energia/energias-enovaveis/hidrogenio>> Acesso em: Abril 2014.
- [8] LUCENA, P. R.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M.G. Fotoluminescência em Matérias com Desordem Estrutural. **Cerâmica**. v. 50, p.138, 2004.
- [9] DAVIDSON, M.W.; LOFGREN, G. E. Photomicrography in the geological sciences. **Journal of Geological Education**, v. 39 p. 403, 1991.

[10] MONTEIRO, D.B. **Desenvolvimento e caracterização de fibras de titanato de Ca e Sr**. 2011 Dissertação (Mestrado em Física) Universidade de Aveiro. UA-PT, Aveiro.

[11] SINDHU, M.; AHLAWAT, N.; SANGHI, S.; AGARWAL, A.; DAHIYA, R.; AHLAWAT, N. Rietveld refinement and impedance spectroscopy of calcium titanate. **Current Applied Physics**, v. 12, p. 1429-1435, 2012.

[12] WIFF, J.P.; FUENZALIDA, V.M.; ARIAS, J.L.; FERNANDEZ, M.S. Hydrothermal–electrochemical CaTiO₃ coatings as precursor of a biomimetic calcium phosphate layer. **Materials Letters**, v. 61, p. 2739–2743, 2007.

[13] GONCALVES, R.F. CARREÑO, N.L.V.; ESCOTE, M.T.; LOPES, K.P.; VALENTINI, A.; LEITE, E.R.; LONDO, E. Fotoluminescência e adsorção de CO₂ em nanopartículas de CaTiO₃ dopadas com lantânio. **Química Nova**, v. 27(6), p. 862-865, 2004.

[14] KAY, H.F; BAILEY, P.C Structure and properties PF CaTiO₃. **Acta Crystallographica**, v.10, p.210. 1956.

[15] MAZZO, T.M.; OLIVEIRA, L.M.R.; MACARIO, L.R.; AVANSI JR., W.; ANDRÉ, R.S.; ROSA, I.L.V.; VARELA, J.A.; LONGO, E. Photoluminescence properties of CaTiO₃:Eu³⁺ nanophosphor obtained by the polymeric precursor method. **Materials Chemistry and Physics**, v.145, p. 141-150, 2014.

[16] ZHANG, X.; ZHANG, J.; REN, X.; WANG, X.J. The dependence of persistent phosphorescence on annealing temperatures in CaTiO₃:Pr³⁺ nanoparticles prepared by a co-precipitation technique. **Journal of solid state chemistry**, v. 181.p. 393–398, 2008.

[17] LOZANO-SÁNCHEZ, L. M.; LEE, S.W.; SEKINO, T.; RODRIGUES-GONZÁLEZ, V. Practical microwave-induced hydrothermal synthesis of rectangular prism-like CaTiO₃. **The Royal Society of Chemistry**, v. 15, p. 2359–2362, 2013.

[18] PFAFF, G. Synthesis of calcium titanate powders by the sol–gel process. **Chemistry of Materials**, v. 6, p. 58–62, 1994.

- [19] EINARSRUD, M.A.; GRANDE, T. 1D oxide nanostructures from chemical solutions. **The Royal Society of Chemistry**, v. 43, p. 2187—2199, 2014.
- [20] ALVES, A.K. **Obtenção e controle da morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRS-RS, Porto Alegre.
- [21] MILANEZ, K.D.T.M. **Classificação de óleos vegetais comestíveis usando imagens digitais e técnicas de reconhecimento de padrões**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, UFP-PB, João Pessoa.
- [22] BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C. **Luminescent Materials**. 1^a ed., Berlin: Springer-Verlag Press, 1994.
- [23] FIGUEIREDO, A.T.; LONGO, V.M.; SILVA, R.O.; MASTELARO, V.R.; MESQUITA, A.; FRANCO, R.W.A.; VARELA, J.A.; LONGO, E. Structural XANES characterization of $\text{Ca}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}\text{TiO}_3$ perovskite and correlation with photoluminescence emission. **Chemical Physics Letters**, v. 544, p. 43–48, 2012.
- [24] KENYON, A.J. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. **Progress in Quantum Electronics**, v. 26, p. 225-284, 2002.
- [25] MIGNOTTE, C. Structural characterization for Er^{3+} -doped oxide materials potentially useful as optical devices, **Applied Surface Science**, v. 226 (4), p. 355-370, 2004.
- [26] LUO, W.; LI, R.; LIU, G.; ANTONIO, M. R.; CHEN, X. Evidence of Trivalent Europium Incorporated in Anatase TiO_2 Nanocrystals with Multiple Sites, **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112 (28), p. 10370-10377, 2008.
- [27] SANTOS, S.K. **Processo fotocatalítico acoplado à microfiltração para degradação de poluentes orgânicos Recalcitrantes**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química.) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ-RJ, Rio de Janeiro.

[28] OLIVEIRA, A.L.M. **Síntese e caracterização de pós e filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$** . 2013. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, UFPB-PB, João Pessoa.

[29] CHENG, Z.; LIN, J. Layered organic–inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering. **CrystEngComm**, v. 12, p.2646-2662, 2010.

[30] BARBOSA, D.A.B. **Síntese e Caracterização Vibracional de Perovskitas Complexas com Estequiometria $\text{A}(\text{Ni}_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ com $\text{A}=\text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+} ; e $\text{B}''=\text{Nb}^{5+}$, Ta^{5+}** . 2011. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Maranhão, UFMA – MA, São Luís.

[31] BYEON, D.S.; JEONG, S.M.; HWANG, K.J.; YOON, M.Y.; HWANG, H.J.; KIM, S.; LEE, H.L. Oxide ion diffusion in Ba-doped LaInO_3 perovskite: A molecular dynamics study. **Journal of Power Sources**, v. 222, p. 282–287, 2013.

[32] MAGALHÃES, R.N.S.H. **Emprego de óxidos do tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Sr}$) na reação de oxidação seletiva do monóxido de carbono (SELOX)**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ-RJ, Rio de Janeiro.

[33] SETTER, N.; DAMJANOVIC, D.; ENG, L.; FOX, G.; GEVORGIAN, S.; HONG, S.; KINGON, A.; KOHLSTEDT, H.; PARK, N.Y.; STEPHENSON, G.B.; STOLITCHNOV, I.; TAGANSTEV, A.K.; TAYLOR, D.V.; YAMADA, T.; STREIFFER, S. Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications. **Journal of Applied Physics**, v. 100 (5), p.051606-1-051606-46, 2006.

[34] TALANTIKITE, D.; TAIBI-BENZIADA, L. Phase transitions of CaTiO_3 ceramics sintered with the aid of NaF and MgF_2 . **Solid State Sciences**. v. 11, p. 151-155, 2009.

[35] SILVA, P.R.N. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO . **Química Nova**, v. 27(1), p. 35-41, 2004.

- [36] SOUZA, A.E. **Fotoluminescência e mecanismo de crescimento em titanatos nanoestruturados**. 2011. Tese. (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. UNESP-SP, Bauru.
- [37] FERRI, D., FORNI, L. Methane combustion on some perovskite-like mixed oxide, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 16 (2), p.119-126, 1998.
- [38] CHIANG, Y.M.; BIRNIE, D.; KINGERY, W.D. **Physical ceramics: Principles for ceramic science and engineering**. New York, John Wiley & Sons, 1997.
- [39] GOLDSCHMIDT, V.M. Die Gesetze der Kristallochemie. **Naturwissenschaften**. v. 14(21), p. 477-485, 1926.
- [40] KRONMÜLLER, H.; PARKIN, S. **Handbook of magnetism and advanced magnetics materials: Spintronics and magnetoelectronics**. New York, Wiley, 2007.
- [41] BAEDI, J.; HOSSEINI, S.M.; KOMPANY, A.; KAKHKI, E.A. Structural, electronic and optical properties of lead zirconate. **Physica Status Solidi (B)**, v. 245(11), p. 2572–2580, 2008.
- [42] BOHNEMANN, J.; LIBANORI, R.; MOREIRA, M.L.; LONGO, E. High-efficient microwave synthesis and characterization of SrSnO₃. **Chemical Engineering Journal**, v. 155(3), p. 905-909, 2009.
- [43] JUNQUEIRA, A.C.E. **Estudo de interações hiperfinas em óxidos Perovskitas do tipo La(MT)O₃(MT = metais de transição Fe, Cr, Mn e Co)**. 2004. Tese. (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Aplicações). Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, IPEN-SP, São Paulo.
- [44] SIGMA-ALDRICH. Nanomaterials for Energy and electronics. **Material Matters**. v. 5 (2), 2010. Disponível em: http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/materials-science/material-matters/material_matters_v5n2.pdf.

[45] MAIA, A. Titânio in Balanço Mineral Brasileiro. Departamento Nacional da Produção Mineral. 2001. Disponível em: <[http://www.dnpm.gov.br / assets / galeriadocumento/balancomineral 2001/titanio.pdf](http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/titanio.pdf)> Acessado em: Maio 2014.

[46] LOZANO-GORRÍN, A. D. Structural Characterization of New Perovskites. In: **Polycrystalline Materials-Theoretical and Practical Aspects**. InTech, 2012.

[47] OLIVEIRA, L.H. “**Influência dos íons Cu²⁺ nas propriedades ópticas dos pós de (Ca_{1-x}Cu_x)TiO₃ preparados por métodos químicos**”. 2012. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Universidade Federal de São Carlos. UFSCAR-SP, São Carlos.

[48] YANG, X.; FU, J.; JIN, C.; CHEN, J.; LIANG, C.; WU, M.; ZHOU, W. Formation Mechanism of CaTiO₃ Hollow Crystals with Different Microstructures. **American Chemical Society**, v. 132 (40), p. 14279–14287, 2010.

[49] CAVALCANTE, L.S.; MARQUES, V.S.; SCZANCOSKI, J.C.; ESCOTE, M.T.; JOYA, M.R.; VARELA, J.A.; SANTOS, M.R.M.C.; PIZANI, P.S.; LONGO, E. Synthesis, structural refinement and optical behavior of CaTiO₃ powders: A comparative study of processing in different furnaces. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, p. 299–307, 2008.

[50] mKnano 2014. Disponível em: <[www.mknano.com/Nanoparticles / Multi-Element-Oxides/Calcium-Titanium-Oxide-Nanopowder / Calcium – Titanate - CaTiO₃ – APS – 90 – nm](http://www.mknano.com/Nanoparticles/Multi-Element-Oxides/Calcium-Titanium-Oxide-Nanopowder/Calcium-Titanate-CaTiO3-APS-90-nm)>. Acessado em: Maio 2014.

[51] ALDRICH. 2014 Disponível em: <[www.krackeler.com /store/cart](http://www.krackeler.com/store/cart). Acessado em: Maio 2014>. Acessado em: Maio 2014.

[52] STREM Disponível em: <www.strem.com/catalog/v/20-2050/11/calcium_12049-50-2>. Acessado em: Maio 2014.

[53] GOODFELLOW. 2014. Disponível em: <[www.goodfellow.com / catalogue / GFCat4I .php ?ewd _ token = Eknjbf4idmoIx ZZxfCgG](http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCat4I.php?ewd_token=Eknjbf4idmoIxZZxfCgG)>

7kb dlB2 WQ&n = Yamm ACVBpHT9gzjB 8VZ 7PX rO2 vsd 1f.
Acessado em: Maio 2014.

[54] BOCSCI. 2014. Disponível em: <[www.bocsci.com / description.asp ?cas=12049-50-2](http://www.bocsci.com/description.asp?cas=12049-50-2)>. Acessado em: Maio 2014

[55] crescem. 2014 Disponível em: <http://creschem.com/calcium-titanate-99>. Acessado em: Maio 2014.

[56] Disponível em: <http://www.chempur.de/produkte/Anorganika--Elemente-und-Verbindungen>. Acessado em: Maio2014.

[57] Disponível em: https://www.noahtech.com/frameset.asp?id=catalog_search. Acessado em 05/2014. Acessado em: Maio 2014.

[58] PALANIANDY, S.; JAMIL, N.H. Influence of milling conditions on the mechanochemical synthesis of CaTiO₃ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 476, p. 894–902, 2009.

[59] FU, J.; ZHANG, Q.; LI, Y.; WANG, H. Highly luminescent red phosphor CaTiO₃:Eu³⁺ under near-ultraviolet excitation. **Journal of Luminescence**, v. 130, p. 231–235, 2010.

[60] ZHAO H.; DUAN, Y.; SUN, X. Synthesis and characterization of CaTiO₃ particles with controlled shape and size. **New Journal of Chemistry**, V. 37, p. 986-991, 2013.

[61] SHIVARAM, M.; KRISHNA, R.H.; NAGABHUSHANA, H.; SHARMA, S.C.; NAGABHUSHANA, B.M; RAVIKUMAR, B.S; DHANANJAYA, N. SHIVAKUMARA, C.; RAO,J.L.; CHAKRADHAR, R.P.S. Synthesis, characterization, EPR and thermoluminescence properties of CaTiO₃ nanophosphor. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 1490–1498, 2013.

[62] THRIVIKRAMAN, G.; MALLIK, P.K.; BASU, B. Substrate conductivity dependent modulation of cell proliferation and differentiation *in vitro*. **Biomaterials**, v. 34, p, 7073-7085, 2013.

[63] MOHAMMADI, M. R.; FRAY D. J. Synthesis of highly pure nanocrystalline and mesoporous CaTiO₃ by a particulate sol–gel route

at the low temperature. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v. 68(2), p. 324-333, 2013.

[64] CHEN, R.; CHEN, D. Enhanced luminescence properties of CaTiO₃:Pr³⁺ phosphor with addition of SiO₂ by solid-state reaction. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 127, p. 256–260, 2014.

[65] CASTRO, D.C. **Síntese de Nb₂O₅ mesoporoso para aplicação em fotocatalise heterogênea**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química). - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, UFMS-MS, Campo Grande.

[66] SANTOS, A.G. **Desenvolvimento de uma rota química alternativa de síntese de SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-d} e LaNi_{0,3}Co_{0,7}O_{3-d} para aplicação na reação de oxidação do CO**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN-RN, Natal.

[67] SOUSA, C.D.C. **Síntese e modificação com ferro de zeólita ferrierita visando a redução catalítica de NO_x com propano**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Química.) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ-RJ, Rio de Janeiro.

[68] MELO, L.O. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅ dopados com Li⁺ visando possível aplicação em arquitetura**. 2001 Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, USP-SP, São Carlos.

[69] PARFITT G.D., Principles of the Colloidal State. The **Royal Institute of Chemistry, Londres**.1967.

[70] JOSÉ, N.M.; PRADO, L.A.S.A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28 (2), p. 281-288, 2005.

[71] LIMA, P.T.; BERTRAN, C.A. Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita. **Química Nova**. v. 21(5), p. 608-613, 1998.

- [72] SILVA FILHO, R.B. **Estudo de Caracterização de Rotas de Síntese de Dióxido de Titânio**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, USP-SP, São Paulo.
- [73] PINAR, M.B. **Síntesis de Xerogeles y Preparación de Recubrimientos Nanoparticulados de TiO₂-Anatasa Dopada con Er³⁺ o Eu³⁺ para Aplicaciones Fotoluminiscentes**. 2013. Tese. (Doutorado em Ciências Químicas) - Instituto de Cerámica y Vidrio. ICV-ES, Madri.
- [74] BORNSIDE, D. E.; MACOSKO, C. W.; SCRIVEN, L. E. Modeling of Spin Coating, **International Journal of Imaging Systems and Technology**, v.13 (4), p. 122-130, 1987.
- [75] SCRIVEN, L.E. in: Better Ceramics Through Chemistry III, **Materials Research Society**. Pittsburgh, PA, p. 717-29, (1988).
- [76] HIGGINS, B. G., Film flow on a rotating disk. **Physics of Fluids**, v. 29, p. 3522-3529, 1986.
- [77] STANFORD. 2014. Disponível em: <www.large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>. Acessado em: Maio 2014.
- [78] Manutenção e Suprimentos. 2014. Disponível em: <www.manutencaoep suprimentos.com.br/conteudo/6557-o-que-e-deposicao-eletroforetica> Acessado em: Maio 2014.
- [79] COLOMER, M.T.; GUZMAN, J.; MORENO, R. Determination of peptization time of particulate sols using optical techniques: Titania as a case study. **Chemistry of Materials**, v. 20(12), p. 4161-4165, 2008.
- [80] COLOMER, M.T.; GUZMÁN, J.; MORENO, R. Peptization of nanoparticulate titania sols prepared under different water-alkoxide molar ratios. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93(1), p. 59-64, 2010.
- [81] BORLAF, M.; MORENO, R.; ORTIZ, A. L.; COLOMER, M. T. Synthesis and photocatalytic activity of Eu³⁺ doped nanoparticulate TiO₂ sols and thermal stability of the resulting xerogeles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 144(1), p. 8-16, 2014.

[82] BORLAF, M.; POVEDA, J.M.; MORENO, R.; COLOMER, M. T. Synthesis and characterization of $\text{TiO}_2/\text{Rh}^{3+}$ nanoparticulate sols, xerogels and cryogels for photocatalytic applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 63(3), p. 408-415, 2012.

[83] BORLAF, M.; COLOMER, M.T.; MORENO, R.; ORTIZ, A. L. Effect of Er^{3+} doping on the thermal stability of TiO_2 nanoparticulate xerogels. **Journal of Nanoparticle Research**. v. 15, n. 6, p. 1, 2013.

[84] LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO_2 : a comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 1-7, 2012.

[85] LAUE, W., THIEMANN, M., SCHEIBLER, E.; WIEGAND, K. W. **Nitrates and nitrites**. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 2012.

[86] SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J.; BRYCE, D.L. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. N. York, Wiley, 2014.

[87] Nakamoto, K., Nakamoto, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. N. York, Wiley, 1977. 1986.

[88] PRETSCH, E.; BÜHLMANN, P. AFFOLTER, C., PRETSCH, E., BHUHLMANN, P., & AFFOLTER, C. **Structure determination of organic compounds**. Vol. 13, Berlin: Springer, 2009.

[89] MAYO, D. W., MILLER, F. A., & HANNAH, R. W. **Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra**. New York: Wiley-Interscience, 2004.

[90] MILLER, F. A.; WILKINS, C. H. Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. **Analytical chemistry**. vol. 24(8), p.1253-1294, 1952.

[91] ZENG, P. J.; YU, L. P.; QIU, Z.X., ZHANG, J.L.; RONG, C.Y., LI, C.Z. Significant enhancement of luminescence intensity of $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor prepared by sol-gel method and co-doped

with Bi^{3+} and Mg^{2+} . **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, p. 1-9, 2012.

[92] HAN, C.; LIU, J.; YANG, W.; WU, Q.; YANG, H.; XUE, X. Photocatalytic activity of CaTiO_3 synthesized by solid state, sol-gel and hydrothermal methods. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, p. 1-8, 2016.

[93] JONGEJAN, A.; WILKINS, A.L. A re-examination of the system CaO-TiO_2 at liquidus temperatures. **Journal of the Less Common Metals**, v. 20, n. 4, p. 273-279, 1970.

[94] ZHANG, H.; BANFIELD, J.F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 9, p. 2073-2076, 1998.

[95] LOWELL, S.; SHIELDS, J.E.; THOMAS, M.A.; THOMMES, M. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Dordrecht. **Springer Science & Business Media**, 2012.

[96] OHNO, T.; SARUKAWA, K.; TOKIEDA, K.; MATSUMURA, M. Morphology of a TiO_2 photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. **Journal of Catalysis**, v. 203, n. 1, p. 82-86, 2001.

[97] SERPONE, N. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 104, n. 1-3, p. 1-12, 1997.

[98] HOUAS, A. LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J.M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 31, n. 2, p. 145-157, 2001.

[99] HANAOR, D.A.; SORRELL, C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855-874, 2011.

[100] YAN, J.; WU, G.; GUAN, N.; LI, L.; LI, Z.; CAO, X. Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic

activity of TiO₂: anatase versus rutile. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 26, p. 10978-10988, 2013.

[101] SINGH, D.K.; MANAM, J. Structural and luminescence properties of CaTiO₃: Eu³⁺ phosphor synthesized by chemical co-precipitation method for the application of solid state lighting devices. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing, 2016. p. 020483.

[102] ZHU, G.; CI, Z.; SHI, Y.; QUE, M.; WANG, Q.; WANG, Y. Synthesis, crystal structure and luminescence characteristics of a novel red phosphor Ca₁₉Mg₂(PO₄)₁₄: Eu³⁺ for light emitting diodes and field emission displays. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 37, p. 5960-5969, 2013.

[103] WU, Y.F.; NIEN, Y.T.; WANG, Y.J.; CHEN, I.G. Enhancement of photoluminescence and color purity of CaTiO₃: Eu phosphor by Li doping. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 4, p. 1360-1366, 2012.

[104] SINGH, D.K.; MANAM, J. Structural and photoluminescence studies of red emitting CaTiO₃:Eu³⁺ perovskite nanophosphors for lighting applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 10, p. 10371-10381, 2016.

[105] YU, L.; LI, D.; YUE, M.; YAO, J.; LU, S. Dependence of morphology and photoluminescent properties of GdPO₄: Eu³⁺ nanostructures on synthesis condition. **Chemical Physics**, v. 326, n. 2, p. 478-482, 2006.

[106] LEWIS, C. S., LIU, H., HAN, J., WANG, L., YUE, S., BRENNAN, N. A., WONG, S. S. Probing charge transfer in a novel class of luminescent perovskite-based heterostructures composed of quantum dots bound to RE-activated CaTiO₃ phosphors. **Nanoscale**, v. 8, n. 4, p. 2129-2142, 2016.

[107] NAIR, G.B.; DHOBLE, S.J. Photoluminescence properties of Eu³⁺/Sm³⁺ activated CaZr₄(PO₄)₆ phosphors. **Journal of Fluorescence**, v. 26, n. 5, p. 1865-1873, 2016.

ANEXOS -Publicações no Período do Doutorado

A 1. ARTIGOS

A 1.1. Artigo sobre a Tese

1. CESCNETO, F.R.; BORLAF, M.; NIETO, M.I.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P.; MORENO, R. *Synthesis of CaTiO₃ and CaTiO₃/TiO₂ nanoparticulate compounds through Ca²⁺/TiO₂ colloidal sols: Structural and photocatalytic characterization.* **Ceramics International**, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.173>

A 1.2. Artigos publicados

1. SOUZA, M.T.; CESCNETO, F.R.; ARCARO, S.; TEIXEIRA, A.H.B.; RAUPP-PEREIRA, F.; MONTEDO, O.R.K.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Synthesis and characterization of Li₂TiSiO₅ obtained by melting and solid-state reaction. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 127, p. 463-467, 2017.

2. ARCARO, S.; MAIA, B.G.; TRAMONTIN, M.S.; CESCNETO, F.R.; GRANADOS, L.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Thermal insulating foams produced from glass waste and banana leaves. **Materials Research-Ibero-american Journal of Materials**, v. 19, p. 1064-1069, 2016.

3. CESCNETO, F.R.; ARCARO, S.; MAIA, B.G.O.; TRAMONTIN, M.S.; RODRIGUES NETO, J.B.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Materiais celulares vítreos obtidos via colagem de gel de uma emulsão de óleo vegetal. **Matéria-Rio de Janeiro**. v. 21, p. 385-390, 2016.

4. ARCARO, S.; ALBERTIN, A.; CESCNETO, F.R.; MAIA, B.G.O.; SILIGARDI, C.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Isolantes térmicos produzidos a partir de resíduos sólidos industriais. **Cerâmica**, v. 62, p. 32-37, 2016.

5. ZILLI, M.; ARCARO, S.; CESCNETO, F.R.; MAIA, B.G.O.; RAUPP-PEREIRA, F.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Production and characterisation of ceramic foams from industrial solid waste. **Chemical Engineering Transactions**. v. 43, p. 1783-1788, 2015.

6. DIAS, G.M.; ARCARO, S.; CESCNETO, F.R.; MAIA, B.G.O.; RAUPP-PEREIRA, F.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Production and characterization of glass foams for thermal insulation. **Chemical Engineering Transactions**, v. 43, p. 1777-1782, 2015.

7. ARCARO, S.; RODRIGUES NETO, J.B.; **CESCONETO, F.R.**; TEIXEIRA, J.D.; RAUPP-PEREIRA, F.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Processing of Silicas Formed by Slip Casting. **Materials Science Forum**. v. 775-776, p. 525-528, 2014.

8. **CESCONETO, F.R.**; MORAES, G.; RODRIGUES NETO, J.B.; RAUPP-PEREIRA, F.; HOTZA, D.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Effect of the Addition of TiO₂ Nanoparticles on the sinterability of a glass belonging to the LZSA glass-ceramic system. **Materials science fórum**. v. 775-776, p. 92-96, 2014.

9. CARVALHO, A.C.; MORAES, G.; **CESCONETO, F.R.**; RAUPP-PEREIRA, F.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Development of ceramic refractory filters from alternative mineral source: rheological characterization. **Materials science fórum**. v. 775-776, p. 664-669, 2014.

10. ARCARO, S.; **CESCONETO, F.R.**; RAUPP-PEREIRA, F.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Synthesis and characterization of LZS/ α -Al₂O₃ glass-ceramic composites for applications in the LTCC technology. **Ceramics International**. v. 40, p. 5269-5274, 2014.

11. DAL BÓ, H.; FONTANA, A.; CARVALHO, A.C.; MAIA, B.G. DE OLIVEIRA; **CESCONETO, F.R.**; RAUPP-PEREIRA, F.; OLIVEIRA, A.P. NOVAES DE. Desenvolvimento de isolantes térmicos a partir de fontes alternativas minerais. **Cerâmica Industrial**. v. 19, p. 38-42, 2014.

12. **CESCONETO, F.R.**; ARCARO, S.; RAUPP-PEREIRA, F.; RODRIGUES NETO, J.B.; HOTZA, D.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. TiO₂ Nanoparticulated LZSA glass-ceramic matrix composites. **Ceramics International**. v. 40, p. 9535-9540, 2014.

13. **CESCONETO, F.R.**; RODRIGUES NETO, J.B.; ARCARO, S.; RAUPP-PEREIRA, F.; HOTZA, D.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Reologia de suspensões de precursor vitrocerâmico do sistema LiO₂-ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃. **Cerâmica**. v. 60, p. 149-153, 2014.

A 2. TRABALHOS EM CONGRESSOS

A 2.1. Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. ALBERTIN, A.; ARCARO, S.; **CESCONETO, F.R.**; MAIA, B.G.O.; SILIGARDI, C.; RAUPP-PEREIRA, F.; NOVAES DE

OLIVEIRA, A.P. Isolantes térmicos produzidos a partir de resíduos sólidos industriais. **58º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Bento Gonçalves-RS. v. 1. p. 1-12, 2014.

2. ARCARO, S.; MAIA, B.G.O.; **CESCONETO, F.R.**; GRANADOS, L.; SELLIN, N.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Desenvolvimento de Isolantes Térmicos a partir de Resíduos de Garrafas de Vidro e Folha de Bananeira. **58º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Bento Gonçalves-RS. v. 1. p. 1-12, 2014.

3. **CESCONETO, F.R.**; ARCARO, S.; SOUZA, M.T.; MAIA, B.G.O.; RODRIGUES NETO, J.B.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Produção de cerâmicas celulares a partir de resíduo de vidro por emulsão seguida de gelificação. **58º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Bento Gonçalves-RS, v. 1. p. 1-12, 2014.

4. DIAS, G.M.; **CESCONETO, F.R.**; ARCARO, S.; RAUPP-PEREIRA, F.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Produção e caracterização de espumas cerâmicas a partir de resíduos sólidos industriais. **21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Cuiabá – MT, v. 1. p. 1553, 2014.

5. SOUZA, M.T.; MAIA, B.G.O.; **CESCONETO, F.R.**; ARCARO, S.; RAUPP-PEREIRA, F.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Produção e caracterização de vidro sódico-cálcico a partir de areias de quartzo do estado de Mato Grosso do Sul. **21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Cuiabá – MT, v.1, p. 470-477, 2014.

6. MAIA, B.G.O.; ARCARO, S.; **CESCONETO, F.R.**; SOUZA, M.T.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P.; NETO RODRIGUES, J.B. Caracterização de areias de fundição e conchas de ostras como potenciais fontes de matérias-primas para a produção de vidros sódico-cálcicos. **21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Cuiabá - MT. v. 1. p. 1561-1568, 2014.

7. **CESCONETO, F.R.**; ARCARO, S.; SOUZA, M.T.; MAIA, B.G.O.; RODRIGUES NETO, J.B.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Síntese e caracterização do composto cerâmico $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ obtido por fusão e reação no estado sólido. **21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Cuiabá - MT. v. 1. p. 82-89, 2014.

8. ZILLI, M.; ARCARO, S.; **CESCONETO, F.R.**; MAIA, B.G.O.; RAUPP-PEREIRA, F.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Produção e caracterização de espumas de vidro para isolamento térmico. **21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Cuiabá – MT. v. 1, p. 1553-1560, 2014.

9. **CESCONETO, F.R.**; RODRIGUES NETO, J.B.; ARCARO, S.; RAUPP-PEREIRA, F.; HOTZA, D.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Efeito da adição de TiO₂ em matriz vitrocerâmica do sistema LZSA para a obtenção de materiais para LTCCs. **57º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. v. 1. p. 2347-2358, 2013.

10. ARCARO, S.; **CESCONETO, F.R.**; RAUPP-PEREIRA, F.; TEIXEIRA, J.D.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Síntese e caracterização de compósitos de vitrocerâmica do sistema LZS/Al₂O₃-alfa para aplicações na tecnologia em LTCC. **57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica**. Natal-RN, v. 1, p. 2359-2370, 2013.

11. DAL BÓ, H.; FONTANA, H.D.; CARVALHO, A.; A.C.; **CESCONETO, F.R.**; RAUPP-PEREIRA, F.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Valorização de resíduo do processo de fundição por cera perdida como isolante térmico. **57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica**. Natal - RN. v. 1. p. 3662-3672, 2013.

A 2.2. Resumos publicados em anais de congressos

1. **CESCONETO, F.R.**; ARCARO, S.; SOUZA, M.T.; TEIXEIRA, A.H.B.; RAUPP-PEREIRA, F.; MONTEDO, O.R.K.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Synthesis and characterization of Li₂TiSiO₅ obtained by melting and solid-state reaction. **3º Central and eastern European conference on thermal analysis and calorimetry**. Ljubljana-Slovenia. v. 1. p. 337-337, 2015.

A 2.3. Apresentações de trabalhos

1. **CESCONETO, F.R.**; ARCARO, S.; SOUZA, M.T.; TEIXEIRA, A.H.B.; RAUPP-PEREIRA, F.; MONTEDO, O.R.K.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Synthesis and characterization of Li₂TiSiO₅ obtained by melting and solid-state reaction. **3º Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry**. Ljubljana-Slovenia. (Pôster)

2. **CESCONETO, F.R.**; ARCARO, S.; SOUZA, M.T.; MAIA, B.G.O.; RODRIGUES NETO, J.B.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Produção de cerâmicas celulares a partir de resíduo de vidro por emulsão seguida de gelificação. 2014. (Pôster).
3. ARCARO, S.; ALBERTIN, A.; **CESCONETO, F.R.**; MAIA, B.G.O.; SILIGARDI, C.; RAUPP-PEREIRA, F.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Isolantes térmicos produzidos a partir de resíduos sólidos industriais. 2014. (Pôster).
4. ARCARO, S.; MAIA, B.G.O.; **CESCONETO, F.R.**; GRANADOS, L.; SELLIN, N.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Desenvolvimento de isolantes térmicos a partir de resíduos de garrafas de vidro e folha de bananeira. 2014. (Pôster).
5. ZILLI, M.; ARCARO, S.; **CESCONETO, F.R.**; MAIA, B.G.O.; RAUPP-PEREIRA, F.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Produção e caracterização de espumas cerâmicas a partir de resíduos sólidos industriais. 2014. (Pôster).
6. DIAS, G.M.; **CESCONETO, F.R.**; ARCARO, S.; RAUPP-PEREIRA, F.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Produção e caracterização de espumas de vidro para isolamento térmico. 2014. (Pôster).
7. MAIA, B.G.O.; ARCARO, S.; **CESCONETO, F.R.**; SOUZA, M.T.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P.; NETO RODRIGUES, J.B. Caracterização de areias de fundição e conchas de ostras como potenciais fontes de matérias-primas para a produção de vidros sódico-cálcicos. 2014. (Pôster).
8. **CESCONETO, F.R.**; ARCARO, S.; SOUZA, M.T.; MAIA, B.G.O.; RODRIGUES NETO, J.B.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Síntese e caracterização do composto cerâmico $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ obtido por fusão e reação no estado sólido. 2014. (Pôster).
9. SOUZA, M.T.; MAIA, B.G.O.; **CESCONETO, F.R.**; ARCARO, S.; RAUPP-PEREIRA, F.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Produção e caracterização de vidro sódico-cálcico a partir de areias de quartzo do estado de mato grosso do sul. 2014. (Pôster).
10. **CESCONETO, F.R.**; RODRIGUES NETO, J.B.; ARCARO, S.; RAUPP-PEREIRA, F.; HOTZA, D.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P.

Efeito da adição de TiO_2 em matriz vitrocerâmica do sistema LZSA para a obtenção de materiais para LTCCs. **57° Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5° Congresso Iberoamericano de Cerâmica**. Natal-RN (Apresentação oral).

11. DAL BÓ, H.; H.D.; FONTANA, A.; CARVALHO, A.C.; **CESCONETO, F.R.**; RAUPP-PEREIRA, F.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Valorização de resíduo do processo de fundição por cera perdida como isolante térmico. 2013. (Pôster).

12. **CESCONETO, F.R.**; RODRIGUES NETO, J.B.; RAUPP-PEREIRA, F.; HOTZA, D.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. TiO_2 nanoparticle LZSA glass-ceramic matrix composites. **EUROMAT 2013**. (Pôster).

32. ARCARO, S.; **CESCONETO, F.R.**; RAUPP-PEREIRA, F.; TEIXEIRA, J.D.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Síntese e caracterização de cerâmicas baseada em vitrocerâmica do sistema LZS e Al_2O_3 -alfa para aplicações em LTCCs. **57° Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5° Congresso Iberoamericano de Cerâmica**. Natal-RN 2013. (Apresentação oral).