

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Síntese e Caracterização de Óxido
Semicondutor a Base de Estannatos pelo
Método Precursor Polimérico**

Marta Maria de Moura Bezerra

Catalão – GO – Brasil

Abril/2015

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS (TEDE) NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **Dissertação** **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

| | | | | |
|---|---|--------|-------|--------------------------|
| Autor (a): | MARTA MARIA DE MOURA BEZERRA | | | |
| E-mail: | quimicamart@gmail.com | | | |
| Seu e-mail pode ser disponibilizado na página? <input checked="" type="checkbox"/> Sim <input type="checkbox"/> Não | | | | |
| Vínculo empregatício do autor | Bolsista | | | |
| Agência de fomento: | Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás | Sigla: | FAPEG | |
| País: | BRASIL | UF: | GO | CNPJ: 08.156.102/0001-02 |
| Título: | Síntese e caracterização de Óxido Semicondutor a Base de Estanatos pelo Método Precursor Polimérico | | | |
| Palavras-chave: Pirocloro, precursor polimérico, fotoluminescência, catálise. | | | | |
| Título em outra língua: | Synthesis and Characterization of the Semiconducting Oxide the Stannate Base by Polymeric Precursor Method. | | | |
| Palavras-chave em outra língua: | pyrochlore, polymeric precursor, photoluminescence, catalysis. | | | |
| Área de concentração: | Química | | | |
| Data defesa: (dd/mm/aaaa) | 17/04/2015 | | | |
| Programa de Pós-Graduação: | Regional Catalão - UAEFQ | | | |
| Orientador (a): | MARIA RITA DE CÁSSIA SANTOS | | | |
| E-mail: | mracsantos@gmail.com | | | |
| Co-orientador (a):* | | | | |
| E-mail: | | | | |

*Necessita do CPF quando não constar no SisPG

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF ou DOC da tese ou dissertação.

O sistema da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações garante aos autores, que os arquivos contendo eletronicamente as teses e ou dissertações, antes de sua disponibilização, receberão procedimentos de segurança, criptografia (para não permitir cópia e extração de conteúdo, permitindo apenas impressão fraca) usando o padrão do Acrobat.

Data: 20/10/2015

Assinatura do (a) autor (a)

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Síntese e Caracterização de Óxido
Semicondutor a Base de Estanatos pelo
Método Precursor Polimérico**

Marta Maria de Moura Bezerra*

Dissertação apresentada como
requisito para obtenção do título
de **MESTRE EM QUÍMICA**
pela Universidade Federal de
Goiás – Regional Catalão.

Orientadora: Dra. Maria Rita de Cássia Santos

*Bolsista FAPEG

Catalão – GO – Brasil

Abril/2015

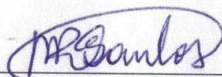
Ficha catalográfica elaborada automaticamente
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

Bezerra, Marta Maria de Moura
Síntese e Caracterização de Óxido Semicondutor a Base de Estanatos
pelo Método Precursor Polimérico [manuscrito] / Marta Maria de
Moura Bezerra. - 2015.
XI, 54 f.: il.

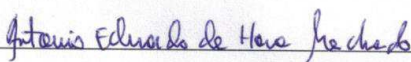
Orientador: Profa. Dra. Maria Rita de Cássia-Santos.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Regional
Catalão, Programa de Pós-Graduação em Química, Catalão, 2015.
Bibliografia.
Inclui siglas, fotografias, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas,
lista de figuras, lista de tabelas.

1. Pirocloro. 2. Precursor Polimérico. 3. Fotoluminescência. 4.
Catálise. I. Cássia-Santos, Maria Rita de, orient. II. Título.

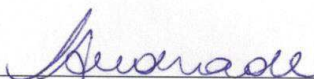
*Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de Dissertação de Mestrado da candidata **Marta Maria de Moura Bezerra**, realizada em 17 de abril de 2015.*



Profª. Dra. Maria Rita de Cássia Santos



Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado



Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade

Agradecimentos

É imensa a minha dívida com meus familiares e também com minhas amigas, Deanne, Marisa, Amanda, Ariadne e Rafaela que compartilharam comigo tudo de bom e de ruim durante esses dois anos. Com direito à sorte no azar, cara na porta e um sorteio de um livro de Química Inorgânica entregue pelo professor Lincoln. E durante a caminhada várias pessoas inesquecíveis foram pegando carona, Priscila, Thyago, João Pedro, Cida, Franciele, Murilo, Evandro.

Maria Rita Cássia Santos, minha orientadora e revisora de minha dissertação, foi praticamente uma colaboradora nesta, não apenas revisando meu trabalho, mas também suportando firme minhas idas e voltas ao mundo da loucura mestral. Parte desta loucura atribuída ao corpo docente da UFG – Câmpus Catalão. Valendo lembrar que cada um desses, Lincoln, Alberty, Mário, tiveram participação muito importante na realização do meu trabalho. Pessoas maravilhosas em questão que tive o prazer de cursar as disciplinas de Química Inorgânica Avançada, Tópicos em Química Inorgânica e Química de Materiais Avançada.

Ao longo do mestrado, tive o grande prazer de encontrar ocasionalmente um ou outro dos heróis que me ajudaram a trilhar está longa caminhada. Luciana, Maria Fernanda, Leonardo, Adriana, Tatiane (LabiMic), Lidiane(UFU), Elismar, Bruno Caixeta, Sandra, Eloá, Maysa e Kelly, abrilhantaram as curvas desta estrada.

Agradeço o professor Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado e Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo por aceitarem o convite para o exame de qualificação.

Um obrigada de forma muito especial ao prof^o Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado e prof^o Dr. Leonardo Santos Andrade por aceitarem o convite para a banca de defesa e pela contribuição grandiosa que fizeram com seus conhecimentos para a melhora da escrita do trabalho. Deixo aqui minha admiração e respeito.

Obrigada a UFG – Câmpus Samambaia – Goiânia, pelas medidas de MET, MEV (LabMic).

Obrigada à UFU pelas medidas de espectroscopia na região do Uv-visível. Ao prof^o Antônio Eduardo pelo uso das instalações do LAFOT.

Obrigada à UFG-CAC, pela oportunidade.

Agradeço a FAPEG pela concessão da bolsa de estudos. Ao departamento de Química UFG – CAC pela oportunidade.

Não posso deixar também de agradecer ao meu marido Espedito Bezerra Júnior que com toda paciência e compreensão me deu apoio durante os momentos mais atribulados. Bruna Duarte, Bárbara Duarte e Samuel José, estes que foram um presente de DEUS na minha vida, digo que são os TDB (tudo de bom) que tenho na vida.

Mas, acima de tudo, só pude estar na presença destas pessoas aqui citadas, através do grande poder de DEUS, que nos deu o presente maior do mundo. “A Vida e a Salvação em Cristo Jesus”.

“Assim, em tudo, façam aos outros o que vocês querem que eles lhes façam; pois esta é a Lei e os Profetas”.

Mateus 7:12

RESUMO

Síntese e Caracterização de Óxido Semicondutor a Base de Estanatos pelo Método Precursor Polimérico

Marta Maria de Moura Bezerra

Orientadora Prof^a Dra. Maria Rita de Cássia Santos

Neste trabalho, o sistema de Estanato de Praseodímio foi sintetizado com sucesso pelo Método Precursor Polimérico. A temperatura de cristalização foi avaliada por DTA e depois de calcinação, o material foi caracterizado por DRX, espectroscopia nas regiões do infravermelho, espectroscopia na região de UV-visível, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) equipado com um raio-X de energia dispersiva espectrômetro (EDS) e medidas fotoluminescentes. No interesse de uma eventual aplicabilidade do semicondutor em catálise foram feitos ensaios na descoloração da tartrazina. Os pós precursores calcinados a diferentes temperaturas (400 ° C em função do tempo (4, 8 e 12 horas) e 600, 800 e 1000 ° C durante 4 horas) são monofásicos de acordo com os resultados de difração de raios-X. O grau de cristalinidade aumentou com a temperatura de acordo com os resultados do tamanho de cristalito e FWHM. A energia da "banda proibida" foram calculadas a partir das curvas de reflectância no UV e mostrou obtenção de um semicondutor (~ 2.0 eV). Por MET foi observado partículas em nanoescala monofásicas sem fase secundária. A estrutura e morfologia avaliada por SEM revelou um aglomerado e material poroso. A propriedade óptica mostrou uma possível aplicabilidade do material estudado como fotoluminescente. De acordo com o valor de "banda proibida" e da porosidade dos materiais, testes fotocatalíticos foram realizados na descoloração do corante tartrazina. Os resultados mostraram que o material estudado é promissor para a catálise.

Palavras-chave: Pirocloro, precursor polimérico, fotoluminescência, catálise.

ABSTRACT

Synthesis and Characterization of the Semiconducting Oxide the Stannate Base by Polymeric Precursor Method.

Marta Maria de Moura Bezerra

Orientadora Prof^a Dra. Maria Rita de Cássia Santos

In this work, the Praseodymium Stannate system was successfully synthesized by Polymeric Precursor Method. The crystallization temperature was evaluated by ATD and after calcination the material was characterized by XRD, spectroscopy in the infrared regions, spectroscopy in the region of UV-visible, scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) and photoluminescent measures. In the interests of possible applicability of semiconductor in catalysis were made trials in the discoloration of the tartrazine. The precursor powders calcined at different temperatures (400 ° C versus time (4, 8 and 12 hours) and 600, 800 and 1000 ° C for 4 hours) are single phase according to a results of X-ray diffraction. The degree of crystallinity increased with the temperature according to the results of the Crystallite Size and FWHM. The energy of the "bandgap" were calculated from the reflectance curves in the UV and showed obtaining a Semiconductor (~ 2.0 eV). By TEM was observed nanoscale particles monophasic with no secondary phase. The structure and morphology assessed by SEM showed an agglomerate and porous material. The optical property showed a possible applicability of the studied material as photoluminescent. According to the value of the "forbidden band" and the porosity of the materials, photocatalytic tests were carried out on discoloration of the dye tartrazine. The results showed that the studied material is promising for catalysis.

Keywords: pyrochlore, polymeric precursor, photoluminescence, catalysis.

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1 Modelo estrutural da célula unitária da fluorita..... | 4 |
| Figura 2 Figura. 2a e 2b - Célula unitária do pirocloro descrita segundo uma estrutura fluorita com vacâncias de oxigênio..... | 6 |
| Figura 3 (a) típica estrutura pirocloro $A_2B_2O_7$ e (b) estrutura pirocloro do ponto de vista dos octaedros distorcidos..... | 6 |
| Figura 4 Ocupação dos sítios A e B para a estrutura pirocloro..... | 8 |
| Figura 5 Descrição da estrutura das redes A_2O e B_2O_6 e do emaranhamento das mesmas formando a estrutura pirocloro $A_2B_2O_6O'$. As esferas vermelhas representam os íons A, enquanto as verdes menores representam os íons O' . Também representado o compartilhamento dos vértices dos octaedros BO_6 | 9 |
| Figura 6 Esquema do método precursor polimérico..... | 12 |
| Figura 7 Esquema de absorção de um fóton da banda de valência para a banda de condução..... | 14 |
| Figura 8 Representação esquemática dos processos fotofísicos em lantanídeos +3 (efeito antena). Abreviaturas: A) absorção; F) fluorescência; P) fosforescência; L) Luminescência centrada no íon lantanídeo; CIS) Cruzamento intersistema; TE) transferência de energia; S) singlete; T) tripleto. Total de linhas verticais indicam transições radiativas..... | 16 |
| Figura 9 Relação entre estrutura, processamento e propriedades dos materiais..... | 17 |
| Figura 10 Fluxograma da síntese do citrato de estanho..... | 20 |
| Figura 11 Preparação da resina polimérica do sistema $Pr_2Sn_2O_7$ | 21 |
| Figura 12 Termogramas das amostras $Pr_2Sn_2O_7$ tratadas termicamente a 400 °C, 600 °C, 800 °C e 1000 °C..... | 27 |
| Figura 13 Difractogramas $Pr_2Sn_2O_7$, em temperaturas de 600, 800 e 1000 °C./4 horas.. | 29 |
| Figura 14 Espectros de absorção na região do Infravermelho das amostras de $Pr_2Sn_2O_7$ calcinadas a 600, 800 e 1000 °C..... | 32 |
| Figura 15 Espectros de absorção óptica a temperatura ambiente das amostras $Pr_2Sn_2O_7$ tratadas termicamente a 400 °C por 4, 8 e 12 hs, 600 °C, 800 °C e 1000 °C por 4 hs..... | 33 |
| Figura 16 Fotomicrografia do sistema $Pr_2Sn_2O_7$, calcinado a 600 °C..... | 35 |
| Figura 17 Fotomicrografia do sistema $Pr_2Sn_2O_7$, calcinado a 800 °C..... | 36 |

| | |
|--|----|
| Figura 19 Fotomicrografia com partículas em escala nanométrica calcinada 600 °C... | 37 |
| Figura 20 Fotomicrografia com partículas em escala nanométrica calcinada a 800°C.. | 38 |
| Figura 21 Fotomicrografia com partículas em escala nanométrica calcinada a 1000°C..... | 38 |
| Figura 22 Análise por energia dispersiva - $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ a 600 °C (1) 44,30% de Sn e 55,70%Pr (2) 44,86% Sn e 55,14%..... | 39 |
| Figura 23 Espectro de EDS (1) 600 °C..... | 39 |
| Figura 24 Espectro de EDS (2) 600 °C..... | 40 |
| Figura 25 Análise por energia dispersiva - $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ a 800°C (1) 47,29% de Sn e 52,71%Pr (2) 51,95% Sn e 48,05% Pr (3) 51,26% Sn e 48,74% Pr..... | 40 |
| Figura 26 Espectro de EDS (1) 800 °C..... | 41 |
| Figura 27 Espectro de EDS (2) 800 °C..... | 41 |
| Figura 28 Espectro de EDS (3) 800 °C..... | 42 |
| Figura 29 Espectro de emissão fotoluminescente do $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ calcinado a diferentes temperaturas por 4 hs..... | 43 |
| Figura 30 Esquema representativo da partícula de um semiconductor. BV : banda de valência; BC : banda de condução..... | 48 |
| Figura 31 - Taxa de descoloração em função do tempo para a tartrazina catalisada por $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ calcinado a 400 °C por 8 horas..... | 51 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| TABELA 1 - Características do terra rara praseodímio..... | 1 |
| TABELA 2 – Classificação luminescente referente ao modo de excitação..... | 14 |
| TABELA 3 - Reagentes utilizados na síntese em ordem alfabética..... | 19 |
| TABELA 4 – Valores referentes a FWHM, sistemas de $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nas temperaturas 600, 800 e 1000 °C/4h de calcinação..... | 30 |
| TABELA 5 – Valores referentes a FWHM, TC e parâmetros de rede, calculados para os sistemas de $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nas temperaturas 600, 800 e 1000 °C/4h de calcinação..... | 31 |
| TABELA 6 - " <i>Gap</i> " óptico em diferentes temperaturas de calcinação para as amostras de $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ | 34 |

Lista de Abreviações e símbolos

DRX – Difração de raios X

Pr – Praseodímio

Pr₂Sn₂O₇ – Estanato de praseodímio

TiO₂ – Dióxido de titânio

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

FTIR - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

UV-VIS – Espectroscopia de Absorção na Região do Uv-visível

DTA - Análise Térmica Diferencial

UFU – Universidade Federal de Uberlândia

LAFOT - Laboratory of Photochemistry and Materials Science –Laboratório de fotoquímica e de ciências de materiais.

EDS- Análise por energia dispersiva

BV – Banda de valência

BC – Banda de condução

TOA - Tecnologias de oxidação avançada

ICDD – International Centre for Diffraction Data

FWHM Largura a meia altura

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

| | |
|--------------------------------------|----|
| 1.0 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 Estanatos..... | 1 |
| 1.2 Estrutura Pirocloro..... | 4 |
| 1.3 Praseodímio..... | 10 |
| 1.4 Síntese..... | 11 |
| 1.5 Materiais Fotoluminescentes..... | 13 |

CAPÍTULO 2

| | |
|--------------------------------|----|
| 2.0 OBJETIVOS..... | 18 |
| 2.1 Objetivo Geral..... | 18 |
| 2.2 Objetivos Específicos..... | 18 |

CAPÍTULO 3

| | |
|--|----|
| 3.0 METODOLOGIA (Parte Experimental)..... | 19 |
| 3.1 Preparação do citrato de estanho..... | 19 |
| 3.2 Síntese do estanato de praseodímio puro..... | 20 |
| 3.3 Caracterização dos Compostos..... | 22 |
| 3.3.1 <i>Análise Térmica</i> | 22 |
| 3.3.4 <i>Difração de Raios X</i> | 23 |
| 3.3.2 <i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho</i> | 24 |
| 3.3.3 <i>Espectroscopia de Absorção na Região do Uv-visível</i> | 25 |
| 3.3.5 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> | 26 |
| 3.3.5 <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i> | 26 |
| 3.3.5 <i>Medidas Fotoluminescentes</i> | 26 |

CAPÍTULO 4

| | |
|----------------------------------|----|
| 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 27 |
| 4.1 <i>Análise Térmica</i> | 27 |

| | |
|--|-----------|
| 4.2 Difração de Raios X | 28 |
| <i>4.2.1 Avaliação dos parâmetros Estruturais.....</i> | <i>30</i> |
| <i>4.2.1.1 Largura e meia altura (FWHM).....</i> | <i>30</i> |
| <i>4.2.2 Tamanho de cristalito.....</i> | <i>30</i> |
| <i>4.2.3 Parâmetro de rede.....</i> | <i>31</i> |
| 4.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho..... | 32 |
| 4.4 Espectroscopia na Região do Uv-Visível..... | 33 |
| <i>4.4.1 Bandas de absorção do $Pr_2Sn_2O_7$.....</i> | <i>33</i> |
| <i>4.4.2 Determinação do "gaps" experimentais</i> | <i>34</i> |
| 4.5 Microscopia eletrônica de varredura..... | 34 |
| 4.6 Microscopia eletrônica de transmissão..... | 37 |
| 4.7 Medidas Fotoluminescentes..... | 42 |
| | |
| CAPÍTULO 5 | |
| 5.0 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA..... | 45 |
| 5.1 - Processo fotocatalítico..... | 47 |
| 5.2 – Ensaios fotocatalíticos: sistemas e experimentos de fotodegradação..... | 49 |
| 5.3 – Resultado e discussão sobre os ensaios fotocatalíticos..... | 50 |
| | |
| CAPÍTULO 6 | |
| 6.0 CONCLUSÕES..... | 52 |
| | |
| CAPÍTULO 7 | |
| 7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 53 |

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.0 - INTRODUÇÃO

1.1 Estanatos

O objetivo da nanotecnologia, de acordo com Suzana Borschiver^[01], é criar novos materiais e desenvolver novos produtos e processos baseados na crescente capacidade da tecnologia moderna de ver e manipular átomos e moléculas. Nanotecnologia não é uma tecnologia específica, mas todo um conjunto de técnicas, baseadas na Física, na Química, na Biologia, na ciência e Engenharia de Materiais, e na Computação, que visam estender a capacidade humana de manipular a matéria até os limites do átomo. A essência da nanotecnologia é a habilidade de trabalhar nestes níveis, gerando estruturas maiores com uma organização molecular mais bem definida. Estas nanoestruturas, feitas a partir de “blocos de construção”, são em princípio, os menores sistemas feitos pelo homem, e apresentam novas propriedades físicas, químicas e biológicas. Dentro dessas nanoestruturas citam-se as cerâmicas.

As cerâmicas podem ser divididas em duas classes distintas, cerâmicas tradicionais e avançadas. As tradicionais são aquelas para as quais a matéria prima básica é a argila. Produtos considerados como cerâmicas tradicionais são louça, porcelana, tijolos, telhas, ladrilhos, azulejos, e em adição, vidros e cerâmicas de alta temperatura. As cerâmicas avançadas são materiais que são utilizados em aplicação de alta tecnologia e, envolvem, entre outros, os semicondutores e isolantes^[02].

Segundo Shriver e Atkins^[03], o termo cerâmica é freqüentemente usado para todos os materiais inorgânicos não metálicos, não moleculares, incluindo os materiais amorfos e cristalinos.

Todos os sólidos inorgânicos podem ser definidos como materiais cerâmicos, com exceção apenas dos metais puros ligados entre si por ligações iônicas e/ou covalentes. Esses materiais vêm aumentando cada vez mais sua utilização, devido suas propriedades físicas e químicas. As características de corpos cerâmicos são decorrentes de sua composição química e do processo de fabricação da cerâmica que lhe deu origem, como temperatura de queima, quantidade de determinados componentes e também tamanho médio de grãos utilizados na fabricação^[03].

É de grande importância o desenvolvimento de materiais com propriedades cada vez mais específicas e de larga aplicabilidade devido a esse problema ambiental.

Houve um crescimento significativo nas pesquisas em nanotecnologia devido a busca pelo controle da matéria para a produção de novos materiais. Atualmente a busca por esses nanomateriais representa um dos temas mais interessantes, alcançando grandes investimentos governamentais e causando mudanças dinâmicas na medicina, informática, química, materiais e farmácia.

Apesar de a nanotecnologia estar nos últimos anos freqüentemente nos meios eletrônico, digital e periódicos entre outros, ainda existem vários temas inexplorados pelos pesquisadores atraindo assim grande interesse nos meios científicos, industriais e financeiros para o desenvolvimento de novas pesquisas.

As propriedades dos estannatos têm atraído pesquisadores para o desenvolvimento de novos materiais e a classe de compostos a base de estannatos com estrutura pirocloro favorece as pesquisas por uma grande quantidade de aplicações elétricas, ferroelétricas, piezoelétrica, magnéticas, fotocatalíticas, etc^[04].

Na literatura não há registro da Síntese do estannato de Praseodímio pelo Método do Precursor Polimérico, que é o que impulsionou o grande interesse por desenvolver este projeto.

Materiais sintetizados à base de estannatos com Terras raras tipo pirocloro vêm sendo reportado pela literatura como tecnologicamente importantes com grande potencial para aplicação em eletrônica, catalisadores, materiais resistentes a radiação^[04,05].

A literatura relata trabalhos publicados que descrevem a síntese de estannatos por reação do estado sólido, coprecipitação e combustão, síntese hidrotermal, precursores peróxidos e polimerização pelo método complexo polimerizado^[06].

Segundo Shumei Wang, et al. 2006, a versatilidade dos materiais pirocloro está associada principalmente com a sua estrutura de cristal único, que tem atraído significativa atenção dos pesquisadores^[07].

O método utilizado pelos autores foi o de co-precipitação utilizando cloreto de estanho penta-hidratado, óxido de lantânio e ácido nítrico como reagentes.

Wanjun Wang. et al 2014, afirmam que muitos esforços têm sido dedicados no desenvolvimento de fotocatalisadores heterogêneos com alta atividade nos últimos anos. Durante as últimas décadas, pirocloros de estannatos de lantanídeos $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (Ln = elementos lantanídeos), com estrutura pirocloro cúbico $\text{Fd}3m$, surgiu como materiais

funcionais importantes devido à sua atividade catalítica, defeitos estruturais e alta estabilidade térmica^[08].

Acerca disso, realizaram um estudo acerca das propriedades fotocatalíticas do pirocloro com estانات de lantanídeos, fazendo a substituição de Ln^{3+} em $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ por ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}$), a substituição mostrou um efeito significativo sobre os desempenhos fotocatalíticos da série de estانات lantanídeos. Verificou-se que quando o raio iônico, Ln^{3+} diminui de Nd^{3+} para Yb^{3+} , a atividade de $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ aumenta significativamente, exceto que a atividade de $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ é inferior $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, embora Yb^{3+} possui um raio iônico menor do que Er^{3+} . Os pós foram preparados pelo método hidrotérmico^[08].

Um dos métodos de síntese que tem sido mais utilizado na produção de pós e filmes cerâmicos é o método do precursor polimérico, que se baseia na obtenção de poliésteres a partir de citratos.

Esse método é vantajoso comparado aos tradicionais, devido a homogeneidade química dos multicomponentes em escala atômica, controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas, pós-cerâmicos com partículas muito finas e simplicidade de processamento e flexibilidade, podendo ser empregado na obtenção de diversos óxidos, com diferentes estruturas por simples ajuste de variáveis^[06].

Para a realização do presente estudo foi proposto a utilização do Método do Precursor Polimérico que é uma alternativa viável para a obtenção de materiais nanométricos e monofásicos com vários tipos de estrutura: rutilo, perovskita, espinélio e como foco deste trabalho a estrutura tipo pirocloro. Foram apresentadas como caracterizações: Análise térmica, Difração de raios X (DRX), Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho, Espectroscopia na Região do Uv-Visível, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), medidas de fotoluminescência, e medidas fotocatalíticas.

1.2 – Estrutura Pirocloro

Materiais com estrutura tipo pirocloro são potencialmente aplicáveis numa ampla gama de áreas, como catalisador, ferromagnéticos, condução iônica e elétrica, pigmentos^[04,08,09].

O pirocloro assim como a estrutura tipo perovskita é um material dielétrico de grande importância tecnológica, sendo sintetizado normalmente em temperaturas acima de 1000 °C, por reação no estado sólido entre óxidos, cristalizando-se no sistema cúbico. Estانات de lantânio com estrutura tipo pirocloro têm atraído recentemente grande interesse nas pesquisas devido a excelente estabilidade química e térmica, e a capacidade de inserção de íons terras raras na sua rede cristalina, especialmente em ambientes com coordenação octaédrica^[08].

Por exibirem boa atividade catalítica e de alta estabilidade térmica, os pirocloros são componentes promissores para eletrodos catalíticos^[08,09].

Pirocloros são misturas de óxidos metálicos ou não com fórmula geral do tipo $A_2B_2O_7$ ou, mais precisamente, $A_2B_2O_6O'$. O nome vem do mineral $Ca_2Nb_2O_6F$, onde os ânions de fluoreto podem ocupar a vacância do O' ^[09]. Estas estruturas trivalentes possuem os cátions A e B dispostos em uma rede FCC (do inglês, *Face Centered Cubic*) e nos interstícios do arranjo dos cátions estão inseridos o oxigênio^[09].

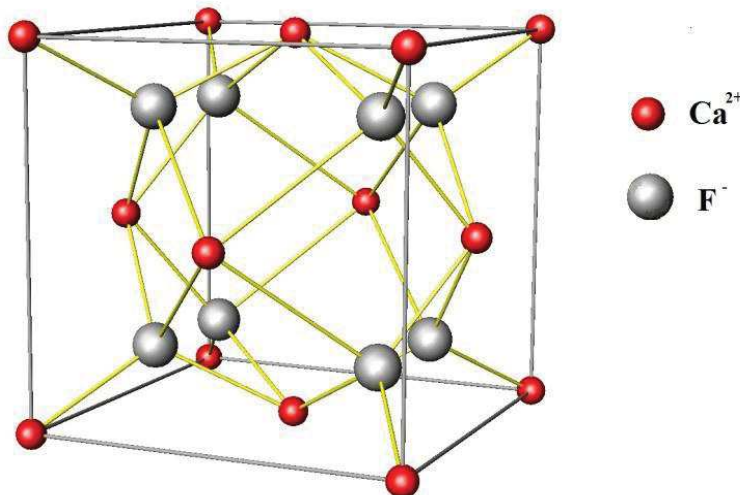


Figura 1: Célula unitária de uma estrutura fluorita. As esferas vermelhas representam os cátions e as cinzas os ânions^[09].

A estrutura pirocloro cúbico (grupo espacial Fd-3m) com fórmula geral $A_2^{3+}B_2^{4+}O_6O'$, no qual os cátions formam uma matriz cúbica de face centrada. As

vacâncias de oxigênio assegura a neutralidade de carga. Essas vacâncias de oxigênio são ordenadas, e os cátions A e B são alternados em linhas [110], produzindo assim uma duplicação dos parâmetros de rede fluorita (Fd3m). Dessa forma, cinco posições cristalográficas estão disponíveis na 16d (0.5, 0.5, 0.5) para cátions A, 16c (0, 0, 0) para cátions B, 48f para O, 8b para O', enquanto os sítios 8a (1/8, 1/8, 1/8) são vacâncias. Os íons de oxigênio nos sítios 8b encontram-se numa posição fixa (3/8, 3/8, 3/8)^[11].

No que diz respeito à estrutura de fluorita os cátions são coordenados tetraedricamente. Os cátions ocupam um escalenoedro comprimido axialmente coordenado por seis átomos O (8b) e dois átomos O' (48f), estes átomos sendo a coordenação O' localizados a uma distância ligeiramente menor do centro do cátion.

As seis coordenadas dos cátions B estão em distâncias iguais dos átomos de oxigênio O (48f) em antiprismas trigonais, com ponto de simetria $-3m$ (D_{3d}). Assim, as distâncias A-O e B-O dependem tanto do parâmetro de rede quanto da posição do oxigênio.

Como alternativa descritiva para $A_2^{3+}B_2^{4+}O_6O'$ a estrutura pirocloro também pode ser visto como sendo constituído por duas interpenetração covalente de redes, $(A_2O')^{4+}$ e $(BO_3)^{4-}$ que se encontram ligadas através do O^{2-} pelos ânions $(BO_3)^{4-}$ rede ligada principalmente, por ligação iônica.

Para ser estável a estrutura tipo pirocloro é dependente sobre a razão dos raios iônicos do cátion A para o cátion B (r_A / r_B) e o parâmetro x do oxigênio. Embora o cátion A seja maior do que o cátion B, existe variação nos limites dos valores em razão dos valores de raio necessários para a formação de estruturas pirocloro^[12,13].

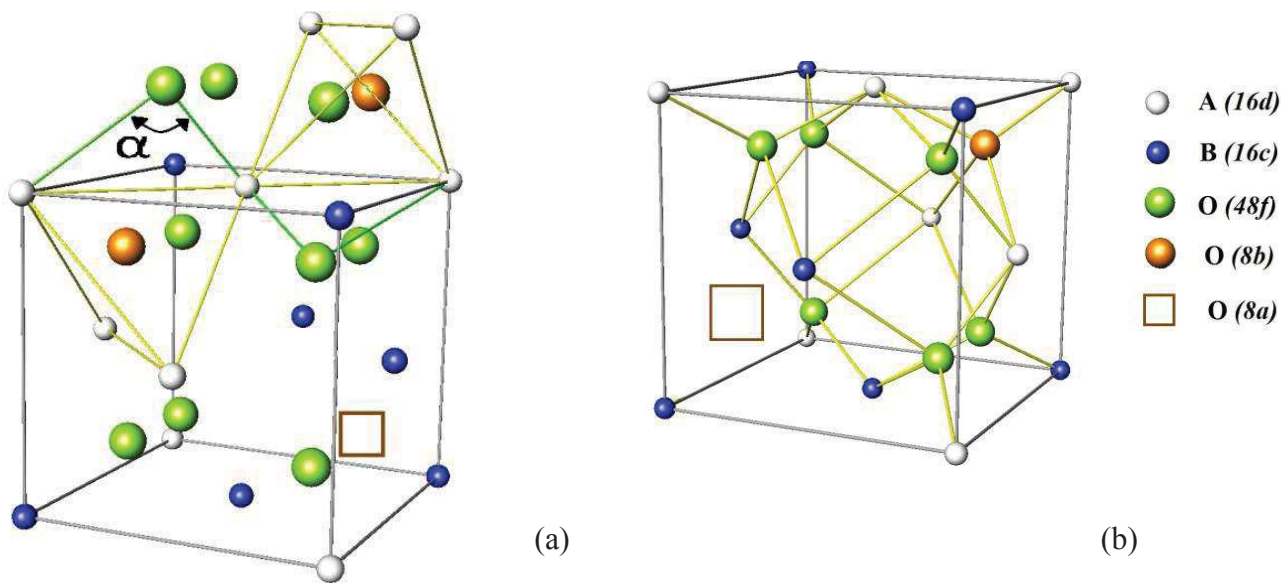


Figura 2: (a) e (b) - Célula unitária do pirocloro descrita segundo uma estrutura fluorita com vacâncias de oxigênio.

O sistema cristalino é cúbico de faces centradas com parâmetro de rede $a \approx 10 \text{ \AA}$, é possui estrutura composta por dois tipos de poliedros de coordenação. O cation *A* possui coordenação oito e esta dentro de um escalenoedro (cubo distorcido) formado por oito átomos de oxigênio, ilustrado Figura 4(a). Por outro lado, a Figura 4(b) ilustra os cátions no sitio B, que ficam localizados no centro de um octaedro distorcido formado por átomos de oxigênio^[14].

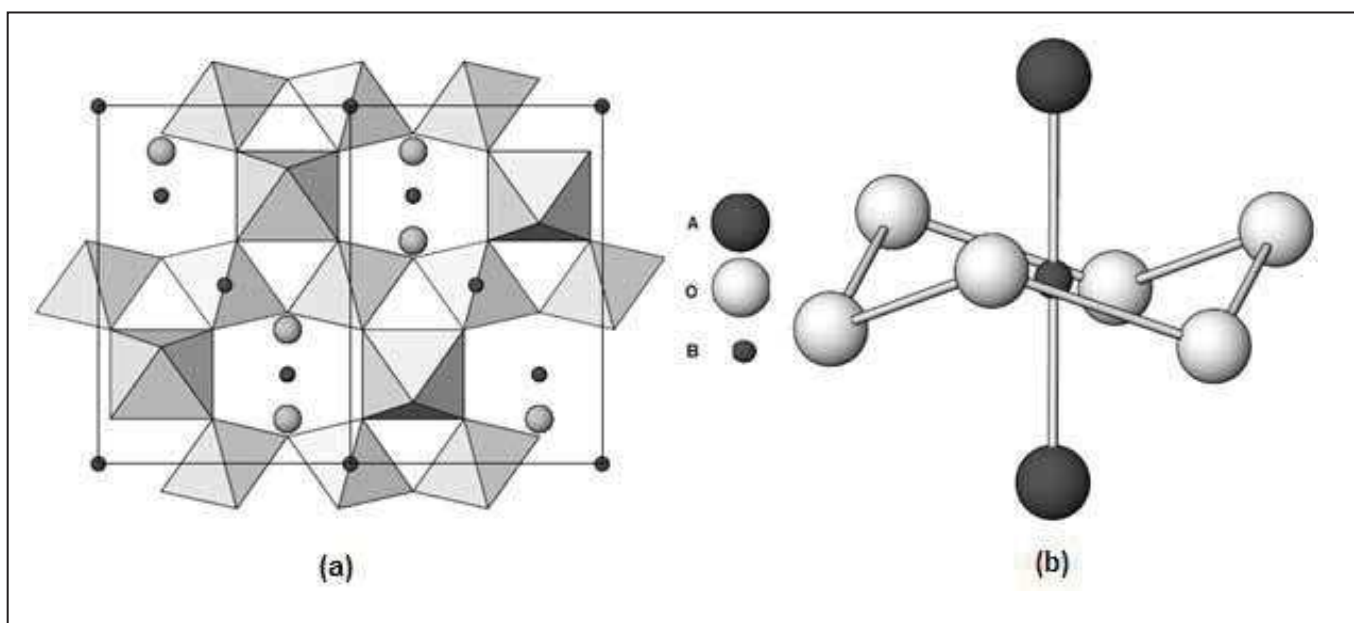


Figura 3: (a) típica estrutura pirocloro $A_2B_2O_7$ e (b) estrutura pirocloro do ponto de vista dos octaedros distorcidos^[14].

A fórmula geral de óxidos tipo pirocloro pode ser escrita como $A_2B_2O_7$ (A^{3+} , B^{4+} ou A^{2+} , B^{5+}). Pesquisadores buscam os cátions A e B adequados para a formação desta estrutura. A relação de raios iônicos próximos ou raio iônico é o que determina a formação e estabilidade do óxido de pirocloro^[15].

Titanatos e estannatos pirocloros foram sintetizados por mais de 40 anos e, portanto, existe um profundo conhecimento das tendências estruturais destes compostos^[12].

Anderson André Félix^[14], apresenta um estudo com niobato de magnésio e chumbo com estrutura tipo pirocloro com ocupação do sítio B com dois cátions diferentes, assim é identificado uma fase pirocloro pertence ao grupo de materiais com estrutura pirocloro II-V, representada genericamente pela fórmula química $A_2B_2O_7$. Nesta fase pirocloro o sítio A é ocupado pelo cátion Pb^{2+} , de maior raio iônico é bivalente. Por outro lado, o sítio B é ocupado por ambos cátions Mg^{2+} e Nb^{5+} , que apresentam coordenação octaédrica. O autor relata que as propriedades estruturais desta fase foram reportadas pela primeira vez por Wakiya *et al.* em 1992.

Naoki Wakiya, *et al*^[15], sintetizaram um novo composto da fórmula pirocloro $Ca_{2x} Ce_{2-2x} Sn_2O_7$ por um método convencional de reação de estado sólido. Análise Rietveld indicou que este novo composto pertence ao grupo espacial $Fd3m$ com estrutura pirocloro cúbico. O site A é ocupado por íons Ca e Ce, e alguns dos íons de Ce são trivalentes para manter a neutralidade elétrica em todo o cristal.

KunWei Li *et al*^[16], obtiveram pós em escala nanométrica de estannato de ítrio ($Y_2Sn_2O_7$) com estrutura pirocloro. Foram sintetizados com sucesso pela método hidrotérmico em um sistema alcalino. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X onde foi comprovada a estrutura monofásica. Além disso, a caracterização da fotoluminescência $Y_2Sn_2O_7$ nanocristais dopado com 5% molar de Eu^{3+} foi realizado, e os resultados mostram que houve picos de emissão intensa situados em 580-635 nm.

K.E.J. Eurenus, *et al*^[17], também conseguiram a estrutura tipo pirocloro por reação de estado sólido utilizando íons de terras raras. Segundo os autores pirocloros condutores de íons tem sido de grande interesse como materiais candidatos em várias partes de células de combustível, sensores de hidrogênio e água ou reatores eletroquímicos.

A Figura 5 ilustra de forma resumida as possíveis substituições nos sítios ocupados pelos íons que compõem o óxido do tipo pirocloro III e IV, onde “A” é um íon(cátion) trivalente. Dentre os elementos que ocupam este sítio encontram-se os terras raras. O íon (cátion) “B” é um elemento dos grupos IVA, 3d, 4d e 5d.

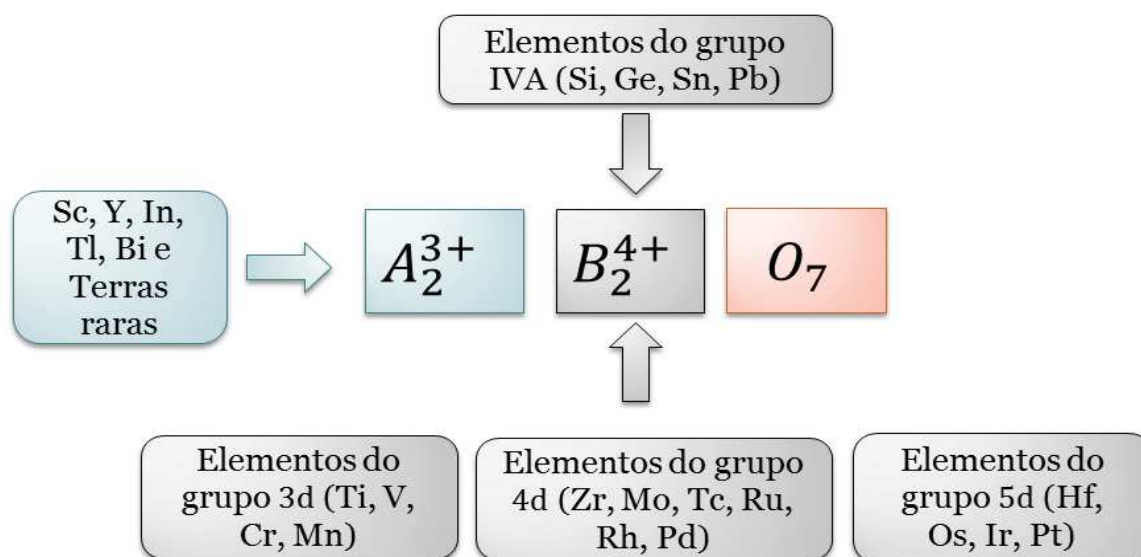


Figura 4: Ocupação dos sítios A e B pelos íons tipo pirocloro III e IV.

Estes óxidos são bons como catalisadores porque sua estrutura cristalina pode suportar vacâncias catiônicas e aniônicas até certo ponto e também estabilizar estados de valência incomuns e mistos de íons de metais de transição. Nos últimos anos, estannatos pirocloros têm atraído muito interesse para a combustão de hidrocarbonetos e estes materiais também estão surgindo como bons catalisadores para redução de $\text{NO}^{[17]}$.

A estrutura pirocloro pode ser descrita de diversas formas. As várias descrições surgem principalmente devido às mudanças na forma dos poliedros de coordenação dos íons A e B. A estrutura pirocloro pode ser descrita para uma melhor compreensão como a sobreposição de duas redes^[12,13], a unidade $\text{A}_2\text{O}'$ se sobrepõe à unidade B_2O_6 formando o retículo cristalino $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ como mostra a Figura 5.

Neste tipo de descrição, a estrutura é considerada como uma rede tridimensional, em que a estrutura B_2O_6 consiste de octaedros (BO_6) que estão ligados pelos vértices formando grandes cavidades hexagonais, ocupadas perpendicularmente ao centro pela

rede A_2O' . Os íons A estão posicionados no mesmo plano destas cavidades e, portanto, tem coordenação oito^[18].

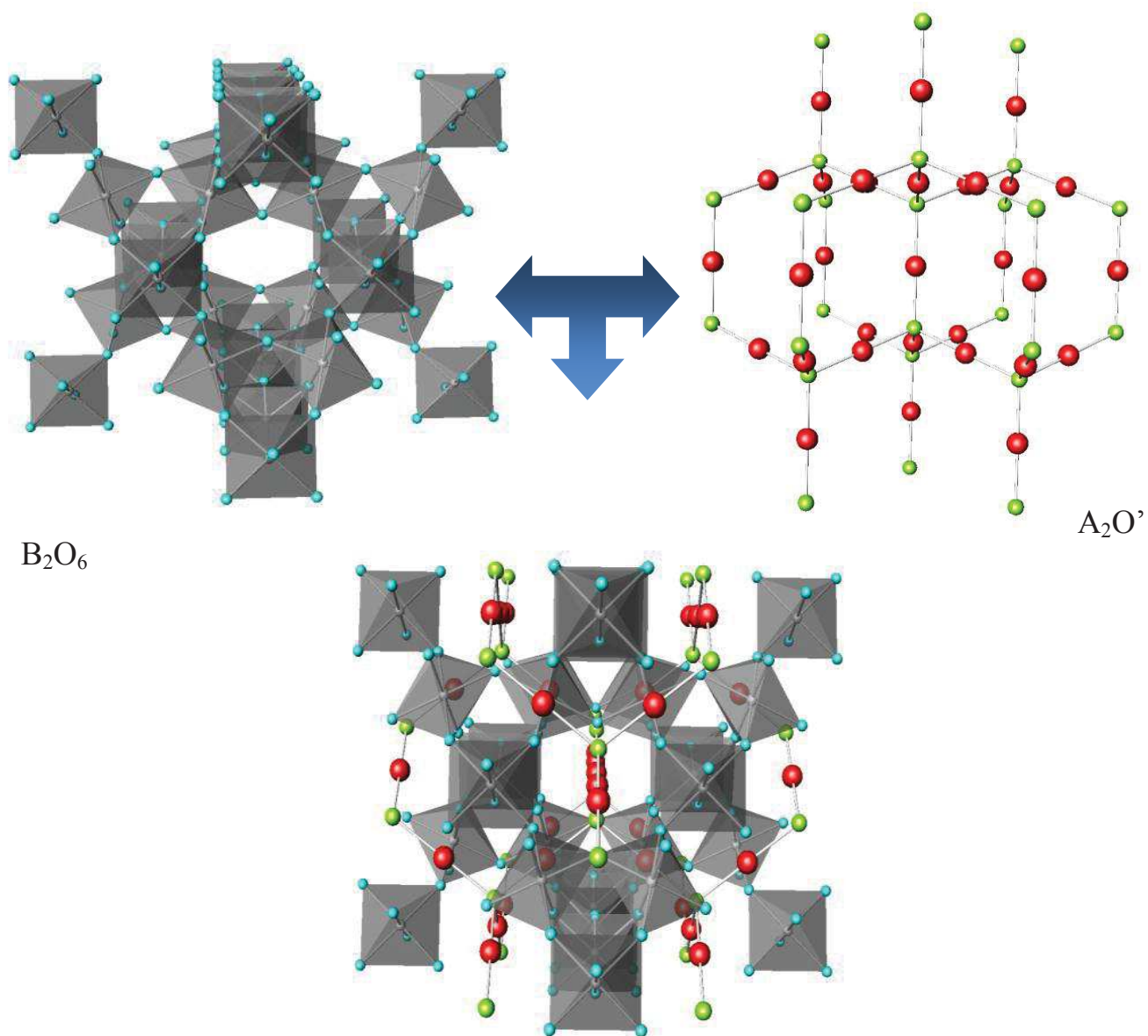


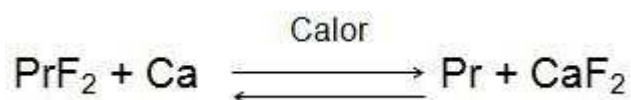
Figura 5: Descrição da estrutura das redes A_2O e B_2O_6 e do emaranhamento das mesmas formando a estrutura pirocloro $A_2B_2O_6O'$. As esferas vermelhas representam os íons A, enquanto as verdes menores representam os íons O' . Também representado o compartilhamento dos vértices dos octaedros BO_6 .

1.3-Praseodímio

Com abreviatura (TR) os elementos terras-raras ou metais de terras-raras formam um grupo de 17 elementos, do Lantânio (La) ao Lutécio (Lu) série dos lantanídeos incluindo o escândio(Sc), o ítrio(Y):

O nome do elemento Praseodímio, foco deste trabalho é originado das palavras gregas “*praseos*” que significa verde e “*dimyos*” que significa gêmeos em função de apresentar características próximas a do neodímio e estarem juntos em um mesmo minério^[19].

Este metal não ocorre na natureza em seu estado elementar, estando somente na forma de minérios como a monazita e a bastinasita. É obtido industrialmente através da redução dos haletos, com magnésio e/ou cálcio, segundo a reação:



Alguns dos usos mais importantes do praseodímio são:

- Na indústria de equipamento cinematográfico como componente de luzes e refletores para iluminação;
- Componente de ligas metálicas juntamente com magnésio pra proporcionar maior resistência, conseqüentemente essas ligas são utilizadas na fabricação de motores de aviões e na indústria aeroespacial;
- Como pigmento capaz de conferir coloração amarelada na fabricação de vidros, cerâmica e tintas esmalte sob o nome de amarelo de praseodímio;
- O Pr_2O_3 , é utilizado como componente refratário, apresentando maior resistência térmica em relação aos outros lantanídeos;
- Na forma de didímio, que nada mais é do que uma mistura de praseodímio e neodímio, sendo usada na fabricação de lentes especiais para soldagem em virtude de absorver a luz;
- Na composição do “*mischmetal*” utilizado na fabricação de pedras de isqueiro, contendo cerca de 5% do metal^[18].

“Mischmetal” é uma liga obtida fazendo-se a eletrólise do cloreto da mistura de terras raras a ≈ 850 °C. Seu ponto de fusão não é muito definido, mas é na faixa de 800 °C. É um redutor forte comparável ao magnésio, reage com água quente e também forma oxissulfetos quando exposto ao ar^[18]. A primeira aplicação do “mischmetal” foi na produção de pedras para isqueiro, patenteada em 1903; a composição da liga é de $\approx 65\%$ “mischmetal” e $\approx 35\%$ de ferro. Devido à alta quantidade de cério pirofórico, este material metálico queima rapidamente^[20].

Para os estados de oxidação do praseodímio, o íon trivalente é o mais comum além de mais estável termodinamicamente, não dependente apenas da configuração eletrônica, mas também do ambiente químico. Nos compostos com terras raras no estado trivalente, os orbitais 4f encontram-se na parte interna da eletrosfera do átomo e são totalmente protegidos pelos orbitais 5s e 5p, sendo assim, sem participação em ligações, apenas um leve envolvimento com orbitais dos ligantes, dessa forma, é explicado porque íons lantanídeos geram complexos com alto caráter iônico^[20].

A tabela 1, apresenta a massa atômica, o número atômico, e os raios atômico, covalente e iônico referente ao praseodímio.

| <i>TERRA RARA</i> | <i>PRASEODÍMIO</i> | |
|--------------------------|--------------------|-----------------------|
| MASSA ATÔMICA | u | 140,9 |
| NÚMERO ATÔMICO | - | 59 |
| RAIO ATÔMICO | Å | 1,83 |
| RAIO COVALENTE | Å | 1,65 |
| RAIO IÔNICO (ÍON) | Å | 1,00 (+3) ; 0,85 (+4) |

Tabela 1: Características do terra rara praseodímio.

1.4-Síntese

Os métodos de síntese podem ser classificados de acordo com o estado físico dos reagentes. Sendo por reação no estado sólido (mistura de óxidos) e síntese por método químico (Sol-gel, co-precipitação, hidrotermal e método do precursor polimérico). Com o desenvolvimento dos materiais cerâmicos surgiu-se a necessidade do desenvolvimento

de cerâmicas por métodos químicos, em substituição ao método convencional das reações no estado sólido. Por permitirem controle mais preciso da estequiometria, controle do tamanho de partícula e da sua morfologia, os métodos químicos intensificaram seus estudos nos últimos anos^[21].

O Método do Precursor Polimérico é largamente utilizado na obtenção de vários materiais, baseado na quelação ou complexação de cátions metálicos por um hidroxicarboxílico, no caso o ácido cítrico, que coordena aos metais de acordo com a aceitação do número de ligantes pelo metal. Dessa forma atribui-se uma das principais vantagens deste método, a possibilidade de alto controle estequiométrico em nível molecular, porque o ácido cítrico mantém a distribuição homogênea e aleatória dos cátions na solução, evitando qualquer segregação ou perda na estequiometria.

Além disso, este método proporciona a obtenção de materiais, que podem ser nanométricos, com baixo custo, além de utilizar temperaturas relativamente baixas na obtenção do material semiconductor^[22]. Na figura abaixo está representado o método de obtenção da resina polimérica.

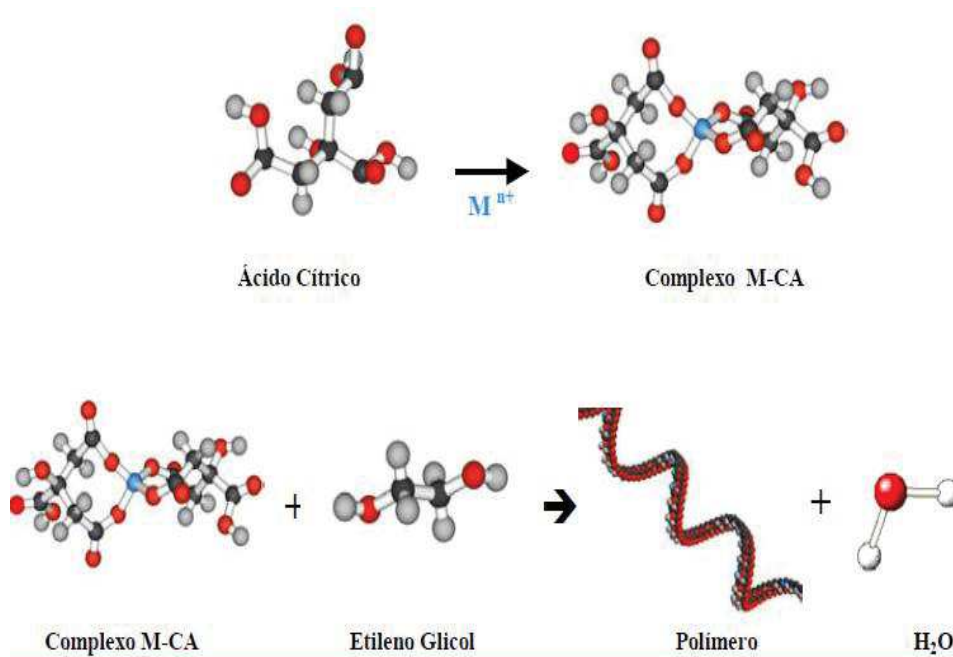


Figura 6: Representação da obtenção da resina polimérica.

A escolha do método para o desenvolvimento do presente trabalho fez-se necessário porque foi preciso a obtenção de um material nanoestruturado e inicialmente com certo nível de desordem.

A área dos materiais nanoestruturados tem-se desenvolvido nos últimos anos, pois possui grande potencial de produtos a serem criados e comercializados. O método a partir de ácidos fracos (como o ácido cítrico), e aquecidos em um álcool polihidroxílico (como etilenoglicol) sofre uma reação de polimerização formando uma resina polimérica, mantendo de maneira homogênea a distribuição dos cátions mesmo durante as calcinações^[23].

Assim, este método de síntese tornou-se interessante para atingir os objetivos propostos neste trabalho.

1.5 – Materiais Fotoluminescentes

A luminescência é um fenômeno que certos materiais possuem em absorver energia e re-emitir luz visível. Desta forma, uma molécula quando é excitada promove um elétron para um estado eletrônico de maior energia retornando ao estado fundamental por uma emissão de radiação eletrônica.

As principais fontes de excitação podem ser^[24]:

- Luz Ultravioleta;
- Laser;
- Elétrons de alta energia;
- Raio X;
- Fontes que utilizem energia calorífica, mecânica ou química.

Como fonte calorífica a energia solar é utilizada nos painéis solares que possuem células fotoelétricas que transformam a energia proveniente dos raios solares em energia elétrica. Tem a vantagem de não produzir danos ao meio ambiente.

Uma fonte que utiliza energia química é a energia nuclear que utiliza energia térmica transformada em energia elétrica, é produzida nas usinas nucleares por meio de processos físico-químicos.

A tabela 2 mostra que a luminescência pode ser classificada de acordo com sua fonte de excitação.

| <i>Classificação luminescente</i> | <i>Modo de excitação</i> |
|-----------------------------------|--|
| Fotoluminescência | Radiação eletromagnética |
| Catodoluminescência | Feixe de elétrons de alta energia ou raios catódicos |
| Eletroluminescência | Diferença de potencial aplicada na substância luminescente |
| Termoluminescência | Estimulação térmica de emissão luminescente |
| Triboluminescência | Excitação mecânica |
| Quimioluminescência | Energia obtida de uma reação química |

Tabela 2: Classificação luminescente referente ao modo de excitação^[22].

Dentre os fenômenos fotoluminescentes destaca-se: a fluorescência e a fosforescência. A diferença atribuída a estes dois fenômenos são as transições eletrônicas diferentes^[24].

A fotoluminescência, em óxidos amorfos, está intimamente ligada com as transições eletrônicas entre a banda de valência e a banda de condução. As bandas são definidas pela associação de funções de onda que definem a energia dos estados eletrônicos e por estarem próximas são limitadas pelas bandas de valência e de condução^[24], Figura 7.

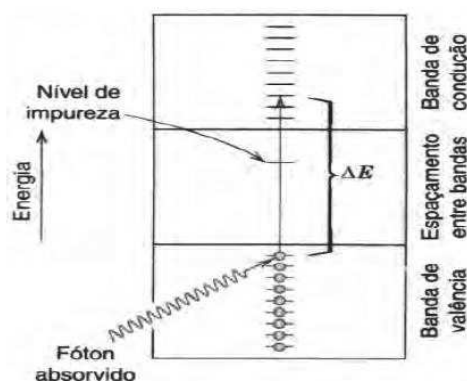


Figura 7: Esquema de absorção de um fóton da banda de valência para a banda de condução^[24].

A utilização de terras raras como dopante influencia diretamente na emissão fotoluminescente do composto. O trabalho Influência do lantânio nas propriedades estruturais do SrSnO_3 ^[25], mostra a influência do lantânio na propriedade luminescente do estanato de estrôncio puro e dopado com 1, 5 e 10% de lantânio. Os resultados mostram que a estrutura se mantém, porém a amostra de SrSnO_3 apresenta emissão fotoluminescente mesmo sem adição de lantânio; no entanto, a adição de apenas 1% em

mol de lantânio promove um aumento na luminescência do material calcinado a 300 e 600 °C.

O resultado observado para as amostras contendo 1% de lantânio está atribuído à relação de ordem-desordem em função da concentração de defeitos estruturais e térmicos ideais para promover uma alta emissão^[25].

A luminescência está relacionada com o aparecimento de estados intermediários decorrentes de uma redistribuição da densidade de estados relativos aos octaedros SnO_6 e os clusters SrO_{12} . Esses estados intermediários modificados são resultados das distorções dos grupos, octaedros SnO_6 e os clusters SrO_{12} , demonstrando grande dependência direta entre eles. Visto que qualquer distorção em um cluster promoverá no outro cluster modificações que podem levar a uma nova configuração de densidade de estados para o sólido^[26].

Na maioria dos sólidos inorgânicos essa relação ordem–desordem envolve impurezas (dopantes) ou defeitos estruturais (como vacância)^[27]. A relação entre o grau de ordem e desordem em estruturas cristalinas é neste caso a recombinação de estados dentro da lacunas da banda, o bandgap.

Os íons lantanídeos possuem baixos coeficientes de absorção associados às transições intraconfiguracionais 4fN, os íons lantanídeos trivalentes são complexados com sistemas ligantes orgânicos que apresentam grupos cromóforos. Dessa forma, esses ligantes absorvem energia num primeiro momento e, em seguida, transferem a energia para o íon central através de relaxação cruzada, mais comumente chamada de *efeito antena*^[28].

A Figura 8 apresenta como ocorre o fenômeno de relaxação cruzada na emissão luminescente dos íons terras raras.

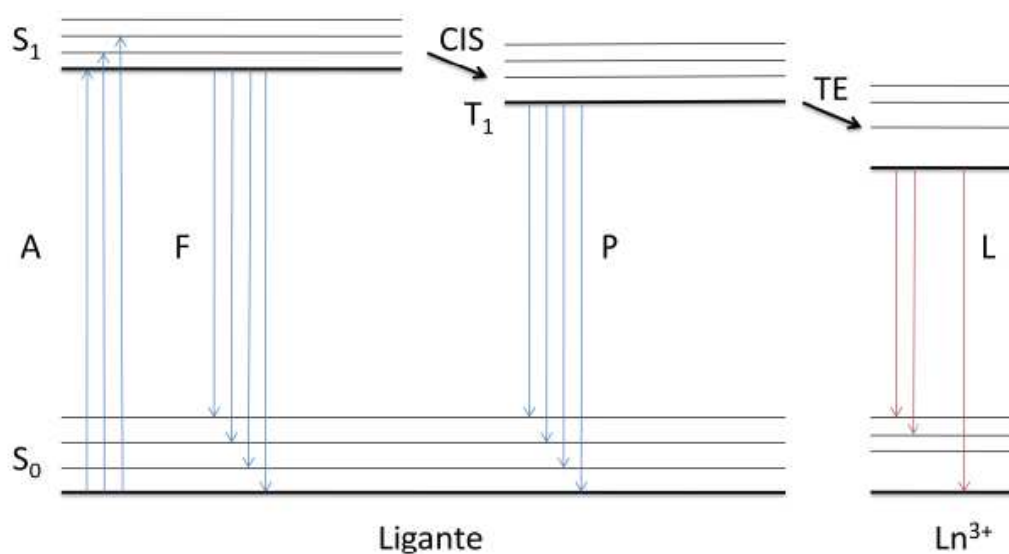


Figura 8. Representação esquemática dos processos foto-físicos em lantanídeos +3 (efeito antena). Abreviaturas: A) absorção; F) fluorescência; P) fosforescência; L) Luminescência centrada no íon lantanídeo; CIS) Cruzamento intersistema; TE) transferência de energia; S) singlete; T) tripleto. Total de linhas verticais indicam transições radiativas^[28].

Conseqüentemente, esse efeito depende da absorção de energia eletromagnética do ligante, o qual transfere essa energia para o estado excitado $2^{S+1}LJ$ do íon Ln^{3+} , posteriormente sofrendo decaimento radiativo com emissão de fóton. Estudos teóricos demonstraram que o estado tripleto da maioria dos ligantes é o principal estado doador de energia para o centro metálico^[28].

Uma das situações encontradas com base na energia do estado tripleto (T) dos ligantes orgânicos é a do estado T do ligante doador ser consideravelmente mais energético do que o principal estado excitado $2^{S+1}LJ$ do íon Ln^{3+} minimizando o processo de retrodoação ($T \leftarrow 2^{S+1}LJ$); esta é considerada a situação de maior probabilidade e, geralmente, domina o mecanismo de transferência de energia intramolecular ligante-metal em compostos de coordenação de íons lantanídeos.

Assim torna-se importante a relação entre o tipo de processamento dos materiais (método de síntese, tempo de calcinação, concentração de reagentes entre outras) que está relacionado com o arranjo e organização dos átomos e moléculas determinando a estrutura de um material^[16], para assim caracterizar as propriedades destes materiais e posteriormente a aplicabilidade. A Figura 9 representa a relação entre estrutura, processamento e propriedades dos materiais.

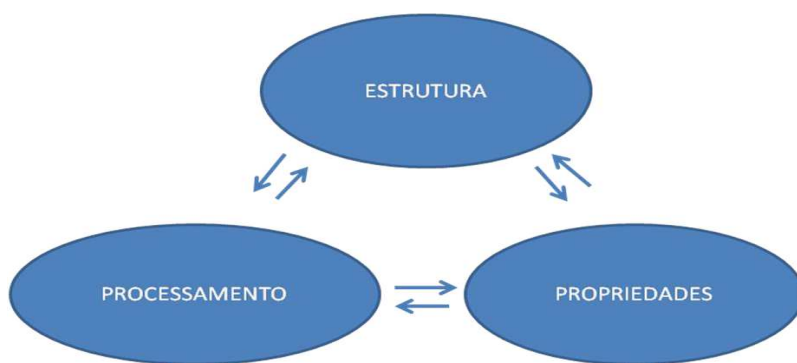


Figura 9: Relação entre estrutura, processamento e propriedades dos materiais [21].

Zhouguang Lu, et al relatam em seu trabalho publicado em 2004, a síntese e a caracterização fotoluminescente de estanato de Ítrio tipo pitrocloro dopado com Európio 3^+ . O autor relata que existe um interesse crescente na forte luminescência dos nanocristais de íons de európio devido às suas aplicações promissoras em lâmpadas fluorescentes painéis de exibição de plasma etc.^[05].

A tecnologia de pós cerâmicos, bem como a pesquisa de novos materiais tem evoluído muito. E no estágio atual, os pós nanométricos constituem uma das linhas de investigação em que o nível de conhecimento técnico e científico também tem evoluído muito rapidamente, tanto em nível de pesquisa como em aplicações industriais. Cada vez mais se observa a presença efetiva de pesquisadores no desenvolvimento de novos nanomateriais, modificando o método de síntese e o processo, relacionando estas investigações com possíveis aplicações industriais, com o intuito de melhorar o processo, ou oferecer alternativas à produção atual.

A qualidade da superfície, a presença de defeitos, o uso de impurezas, assim como o processamento utilizado na obtenção de sistemas cerâmicos tem forte influência no seu desempenho final. Por esta razão o controle (micro)estrutural e morfológico, o estabelecimento de uma correlação entre esses dois parâmetros e o processamento utilizado é um campo de fundamental importância.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.0-OBJETIVOS

2.1 - OBJETIVO GERAL

Sintetizar pós de estannatos de Praseodímio pelo Método Precursor Polimérico e avaliar as propriedades estruturais, ópticas e morfológicas em função do tempo de calcinação.

2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) Sintetizar o Estannato de Praseodímio, $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ pelo método do precursor polimérico;

b) Analisar a estabilidade térmica dos pós precursores, calcinados a 300 °C por 4 horas.

d) Caracterizar estruturalmente por Difração de Raios X e calcular a largura a meia altura (FWHM), Tamanho de cristalito (TC) e Parâmetro de rede dos pós calcinados em diferentes temperaturas (600, 800 e 1000 °C por 4 horas);

f) Analisar a morfologia do material por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);

g) Analisar a morfologia do material pó Microscopia Eletrônica de alta resolução (MET)

h) Caracterizar os pós, calcinados em diferentes temperaturas, por Espectroscopia Vibracional no Infravermelho;

i) Caracterizar os pós, calcinados em diferentes temperaturas, por Espectroscopia Uv-Vis, e estimar o “gap” óptico utilizando o método Wood-Tauc;

j) Analisar a propriedade fotoluminescente dos pós, calcinados em diferentes temperaturas, por espectroscopia de Fotoluminescência;

k) Analisar a propriedade fotocatalítica dos pós, calcinados em diferentes temperaturas, por testes catalíticos.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3.0- PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – PREPARAÇÃO DO CITRATO DE ESTANHO

A figura abaixo apresenta os reagentes utilizados na síntese do composto $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, em mol de Pr^{+3} são listados abaixo.

| Reagente | Fórmula Química | M.M (g.Mol ⁻¹) | Pureza (Teor mín., %) | Fornecedor |
|--|--|----------------------------|-----------------------|------------|
| Ácido Cítrico Anidro | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ | 192,13 | 99,5 | LabSynth |
| Ácido Nítrico | HNO_3 | 63,01 | 65 | LabSynth |
| Carbonato de Estrôncio | SrCO_3 | 147,63 | 99 | NOAH |
| Cloreto de Estanho II dihidratado | $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 225,63 | 98-103,0 | Vetec |
| Etilenoglicol P.A | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ | 62,07 | 99,0 | LabSynth |
| Hidróxido de Amônio | NH_4OH | 35,05 | 27 | LabSynth |
| Nitrato de Praseodímio Hexahidratado P.A | $\text{Pr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 433,01 | 99 | Vetec |

Tabela 3: Reagentes utilizados na síntese em ordem alfabética.

As massas dos reagentes utilizados durante toda a síntese foram calculadas estequiometricamente em % molar.

Sob agitação e aquecimento constante o ácido cítrico foi diluído em 1000 mL de água destilada (70 °C). Após a dissolução total, foi adicionado lentamente (cerca de uma hora), o cloreto de estanho. A solução permaneceu na geladeira para decantação do precipitado formado. A relação entre o cloreto de estanho e o ácido cítrico foi de 3 mols de ácido para 1 mol de cloreto de estanho. Com o auxílio de uma bureta, foi adicionado o hidróxido de amônio (gota à gota) a solução previamente preparada (esta solução encontrava-se em um béquer imerso em água gelada e gelo, a fim de facilitar a formação da fase precipitada, hidróxido de estanho). Nesta etapa foi necessário um

maior controle do pH, no sentido de que a solução não ultrapassa-se o pH=3, evitando a formação de estanho metálico.

Após a formação de um precipitado branco, a eliminação do cloreto foi realizada com sucessivas lavagens em um sistema de filtração à vácuo e com água destilada abundante. Para confirmar a eliminação de cloreto da solução, foi utilizado uma solução de nitrato de prata (1mol/L). O citrato de estanho obtido foi secado em estufa por 12 horas em uma temperatura de 60 °C. Este foi macerado e homogeneizado em almofariz. A preparação do citrato de estanho está resumida no fluxograma na Figura 10.

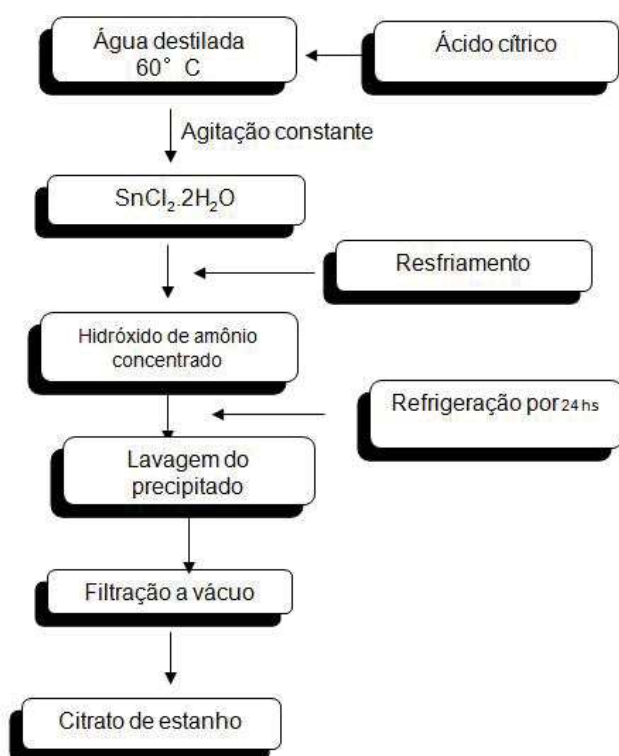


Figura 10: Fluxograma da síntese do citrato de estanho.

3.2 – PREPARAÇÃO DA RESINA POLIMÉRICA

A resina polimérica foi sintetizada utilizando o método do precursor polimérico. A preparação da resina polimérica pode ser resumida pelo fluxograma da Figura 3.2.

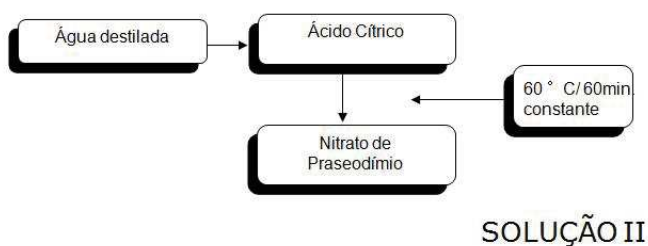
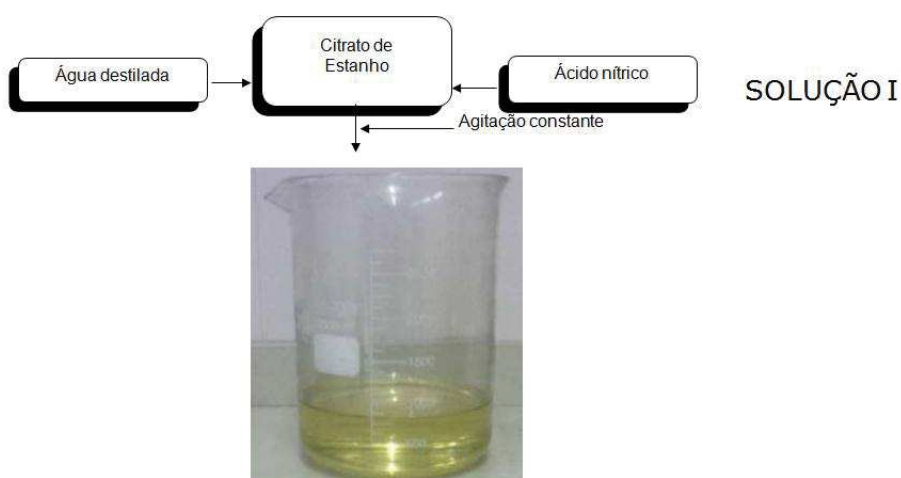
Solução 01

Sob aquecimento (no máximo 70 °C) e agitação constante, foi preparada uma solução de ácido cítrico e carbonato de estrôncio em proporções molares.

Solução 02

Ao citrato de estanho foi adicionada uma pequena fração de água (gotas) até obter a consistência de uma pasta. Em seguida, utilizando uma pipeta de Pasteur, foi adicionado aos poucos o ácido nítrico em pequenas quantidades, obtendo uma solução resultante de coloração amarelo transparente.

Em seguida, procedeu-se a mistura da solução 01 com a solução 02. Após o processo de homogeneização lenta, foi adicionado a esta mistura o etilenoglicol, deixando a solução sob aquecimento e agitação constante para redução do volume da solução até a metade. Durante o aquecimento, temperatura não ultrapassou a temperatura de 80 °C. Esta solução é identificada por resina polimérica.



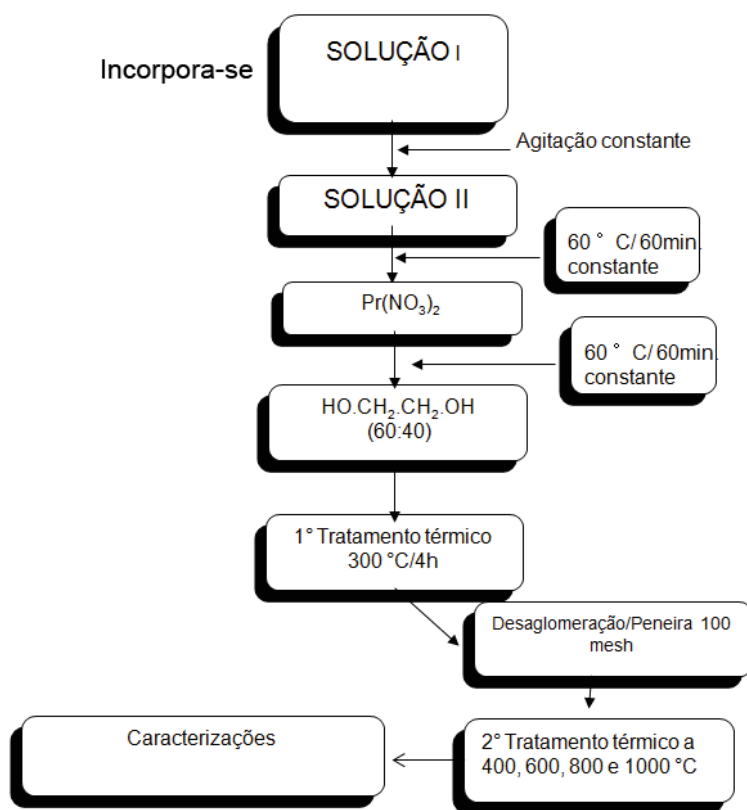


Figura 11: Fluxograma da síntese do sistema $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

A primeira etapa de calcinação foi realizada utilizando a resina polimérica, que foi colocada em forno tipo mufla em capela a 300 °C por 4 horas. O pó resultante, com aspecto típico de carvão, é denominado pó precursor, que foi desaglomerado e peneirado para as demais etapas de calcinações a temperaturas superiores a 600, 800 e 1000 °C por 4 horas.

Após as diferentes calcinações os pós precursores foram caracterizados termicamente e os pós calcinados a mais altas temperaturas, com diferentes graus de cristalinidade, foram caracterizados estrutural, morfológica e opticamente pelas técnicas de DTA, DRX, FTIR, UV-VIS, MEV, MET, fotoluminescência e fotocatalise.

3.3 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 –Análise Térmica Diferencial

O equipamento utilizado para estas medições

O equipamento utilizado para a caracterização de DTA encontra-se na Universidade Federal de Uberlândia (UFU) no LAFOT. As medições DTA foram obtidos utilizando um Shimadzu DTA- 50 (com uma precisão de $\pm 5^\circ \text{C}$) com aproximadamente cerca de 40 mg da amostra. A taxa de aquecimento foi de $20^\circ \text{C}/\text{min}^{-1}$.

3.3.2 – Difração de Raios X (DRX)

A caracterização da estrutura cristalina foi feita por Difração de DRX em um Difratorômetro XRD-6000 SHIMADZU, e uma fonte monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54148 \text{ nm}$), no intervalo angular compreendido entre $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. O passo para contagem foi de $0,02^\circ$ e o tempo de contagem 3 segundos. Como padrão de difração foi utilizado o silício cristalino. Esse difratômetro encontra-se na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão.

As fases cristalinas foram identificadas através da ficha cristalográfica JCPDS, em comparação com os resultados experimentais. A atribuição dos picos de Bragg no difratograma experimental, e a sua correlação com o tamanho do cristalito foi estimada a partir do parâmetro largura de banda a meia altura dos picos.

O tamanho das partículas constituintes do material foi calculado a partir da equação de Scherrer (Lessing, 1989), Equação 1^[25].

Avaliação de parâmetros estruturais

3.3.2.1 - Largura a meia altura (FWHM)

O cálculo de largura a meia altura (FWHM) foi realizado com o programa Origin 8.0 a partir de gaussianas, considerando o pico de intensidade máxima do plano (2 0 0).

3.3.2.2 - Tamanho de Cristalito (TC).

O tamanho médio de cristalitos desse plano foi calculado, utilizando a *Equação de Scherrer*:

$$TC = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{(Equação 1)}$$

Sendo:

TC= tamanho médio do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada do cobre ($K\alpha$) igual a 1,54060 Å;

θ = ângulo de difração do Bragg;

β = relação da largura à meia altura do pico de intensidade 100%.

Os valores de β são obtidos pela equação abaixo:

$$\beta^2 = (FWHM_{\text{amostra}})^2 - (FWHM_{\text{padrão}})^2 \quad \text{(Equação 2)}$$

Sendo:

FWHM_{amostra}: largura à meia altura do pico difratado da amostra, com intensidade 100%.

FWHM_{padrão}: largura à meia altura de um padrão.

3.3.2.3 – *Parâmetro de Rede*

Os dados de parâmetro de rede foram calculados a partir do programa Rede 93, desenvolvido na Unesp-Araraquara, que se baseia no método dos mínimos quadrados.

3.3.3 - **Espectroscopia de absorção no Infravermelho**

Os espectros de absorção na região do infravermelho, dos sistemas puro e com adição de Lantânio, foram registrados em pastilhas de KBr (proporção de 10% em

massa da amostra e 90% de massa do KBr), o espectrômetro utilizado foi um IRPrestige 21. Shimadzu. Os espectros foram registrados na região compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} utilizando um equipamento da Universidade Federal de Goiás- Câmpus Samambaia.

3.3.4 - Espectroscopia de absorção no UV-Visível (Absorção óptica e estimativa da energia de *band gap* dos pós sintetizados)

O espectro de absorção foi obtido em parceria com LAFOT da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) usando um de feixe duplo UV - Vis - NIR, com espectrofotômetro que funciona no modo de reflectância e com uma resolução espectral de 1 nm.

A partir das curvas de reflectância obtidas para os pós estudo, foi realizado o cálculo do “gap” óptico utilizando o Método de Wood-Tauc. Nesse método a energia do “gap” está relacionada com a absorbância de acordo com a *equação 3*.

$$E\alpha = (E - E_g)^{1/n} \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde:

E = Energia;

E_g = Energia do gap óptico;

α = absorbância;

n = coeficiente experimental.

Utilizando o programa Origin 8.0 foram obtidos gráficos em associação com o método de Wood-Tauc podem-se obter os valores das energias de “band gap” ópticos das amostras estudadas.

Os espectros de reflectância foram obtidos à temperatura em torno de 25 °C, com o auxílio de um espectrofotômetro SHIMADZU modelo UV – 1201, utilizando como composto de referência o brometo de potássio. Esse equipamento encontra-se na Universidade Federal de Uberlândia.(UFU-LAFOT).

3.3.5– Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de morfologia foi realizada no departamento de Física na UFG – Câmpus Samambaia(LabMic) em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Jeol, JSM – 6610, equipado com EDS, Thermo scientific NSS Spectral. As medidas foram feitas a partir de suspensões desses materiais em acetona depositada no substrato de sílica. As imagens foram geradas utilizando a fonte de elétrons secundários.

3.3.6– Microscopia eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (MET)

A análise dos planos cristalográficos foram feitos no departamento de Física na UFG – Câmpus Samambaia(LabMic) em um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), Jeol, JEM-2100, equipado com EDS, Thermo scientific. As medidas foram realizadas na Universidade Federal de Goiás, Regional Goiânia, Instituto de Física, Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic).

3.3.7 – Medidas Fotoluminescentes

A emissão fotoluminescente foi medida em um único comprimento de onda de excitação, sendo este de 350,7 nm. O espectro foi obtido de um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída do laser de 200 mW. As larguras das fendas utilizadas no monocromador foram de 200 nm. O monocromador utilizado foi um Thermal Jarrel–Ash Monospec 27. Foi utilizada uma válvula fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto por um “*lock-in*” SR–530 controlado por um microcomputador. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – campus de São Carlos. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

CAPÍTULO 4
RESULTADOS
E
DISCUSSÃO

4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

O material estanato de praseodímio foi analisado por análise térmica diferencial com a finalidade de avaliar a decomposição térmica do composto. As curvas do $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ são mostradas na Figura 12.

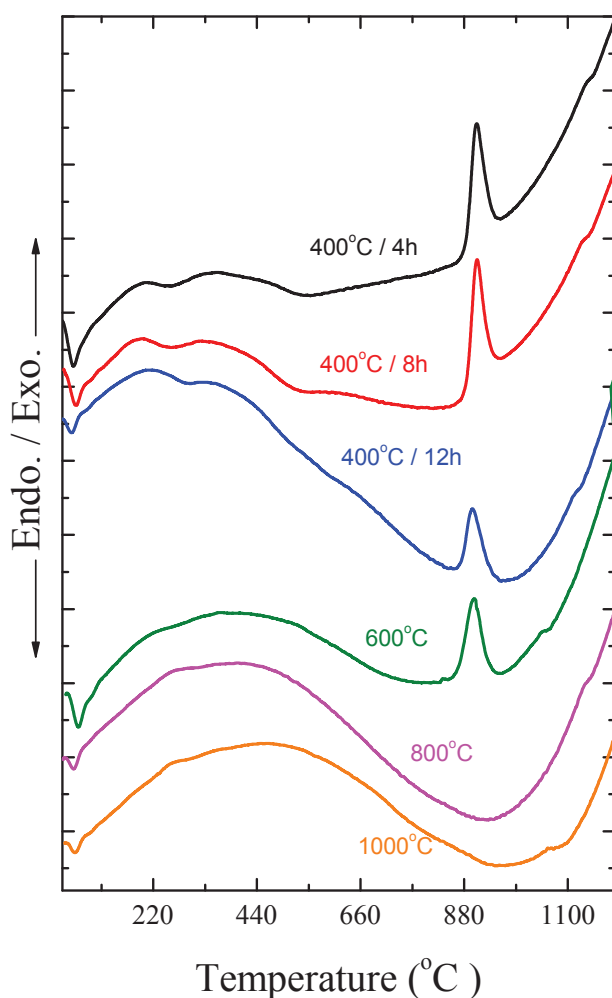


Figura 12: Termogramas das amostras $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ tratadas termicamente a 400 °C, 600 °C, 800 °C e 1000 °C.

A análise térmica diferencial (Figura 12) observou-se o grau de cristalinidade do material em função da temperatura, onde a 400 °C por 4 e 8 horas não se observa

diferença caracterizando um material ainda com baixo grau de cristalinidade. E a 400 °C por 12 horas e a 600 °C já pode ser observado um aumento no grau de cristalinidade, observando assim a 800 e 1000 °C um material totalmente ordenado que pode ser comprovado pelo difratograma de raios X. Mesmo sendo observado que a temperatura de cristalinidade do material está em torno de 880 °C, a temperatura de 800 °C foi suficiente para a reorganização do material. Essas medidas foram realizadas na Universidade Federal de Uberlândia (UFU), nas dependências do LAFOT.

4.2- DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Caracterização e análise da fase estrutural (DRX da amostra cristalina)

A caracterização de DRX foi realizada na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão. Os estudos por difração de raios X (DRX) constituem a principal ferramenta na determinação da estrutura de materiais, sejam eles mono ou policristalinos. Esta análise possibilita a determinação da estrutura cristalográfica das amostras, o grau de organização estrutural do estanato de praseodímio, bem como outros.

As medidas de DRX para o sistema $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ foram realizadas em função da temperatura do tratamento térmico (600, 800 e 1000 °C por 4 h) e do tempo de calcinação (400 °C por 4, 8 e 12 horas).

A identificação da estrutura cristalina e da fase referente material acima citado (estanato de praseodímio) foi realizada comparando os dados experimentais com a ficha cristalográfica ICDD – 00.013.0184. De acordo com a Figura 13 foi obtido um sistema cristalino monofásico com estrutura pirocloro.

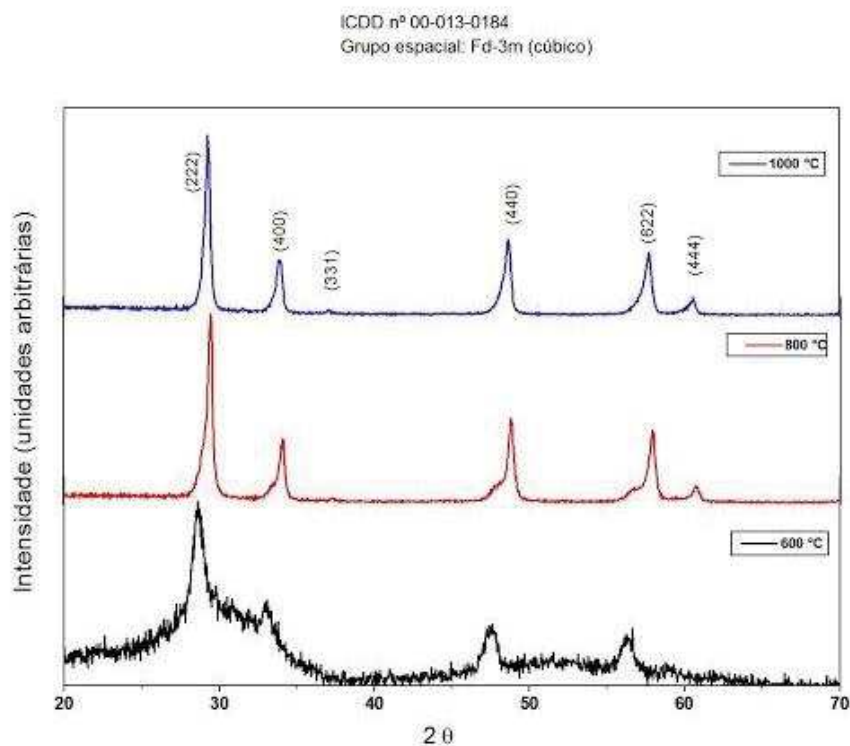


Figura 13: Difratogramas $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, em temperaturas de 600, 800 e 1000 °C./4 horas.

As amostras calcinadas nestes intervalos foram avaliadas por difração de raios X e com os dados obtidos foi possível identificar a fase cristalina.

O difratograma apresenta em temperatura de 600 °C um material ainda não totalmente ordenado, caracterizando um material ainda amorfo. A 800 °C a amostra apresenta um alto grau de cristalinidade, porém ainda com picos com bases alargadas, atribuído possivelmente a uma fase secundária.

A 1000 °C é possível observar um material totalmente cristalino, sem obtenção de secunda fase, sendo comprovado a obtenção de uma estrutura tipo pirocloro cúbico.

O tamanho médio do cristalito foi calculado a partir do pico de difração do plano (222) pela equação de *Scherrer*^[2](Equação 4).

$$D_c = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

(Equação 4)

4.2.1 – Avaliação dos parâmetros estruturais

4.2.1.1 - Largura a meia altura (FWHM)

A realização de cálculos da largura à meia altura auxilia na previsão da ordem-desordem dos sistemas em estudo.

Os resultados de largura à meia altura (FWHM) calculados após as calcinações do material $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, nas temperaturas de 600, 800 e 1000 °C por 4 horas são apresentados na tabela 4.

| $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/^\circ\text{C}$ | FWHM |
|---|-------|
| 600 | 0,735 |
| 800 | 0,461 |
| 1000 | 0,420 |

Tabela 4: Valores referentes a FWHM, sistemas de $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nas temperaturas 600, 800 e 1000 °C/4h de calcinação.

Observa-se que o aumento da temperatura de calcinação promove à diminuição da largura à meia altura, ou seja, com o aumento no tamanho do cristalito há uma diminuição do valor de FWHM e assim aumentando a organização estrutural do sistema a longo alcance, evidenciada pelos picos de difração de raio X.

4.2.2 - Tamanho de cristalito (TC)

O tamanho dos cristalitos foi determinado pelo uso da Equação de *Scherrer* ^[2] (equação 4):

$$D_c = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

(Equação 4)

O pico utilizado foi o de maior intensidade (pico 100%), utilizando o plano (220) em aproximadamente 31°. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.2,

na qual se observa o aumento da temperatura de calcinação promovendo o aumento do tamanho de cristalito. Com o aumento da temperatura têm-se o crescimento das partículas em função da influência térmica. O aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão e mobilidade dos átomos^[21] ocasionando o crescimento dos cristalitos e, por consequência, o tamanho das partículas.

4.2.3 – PARÂMETRO DE REDE

Os valores de parâmetro de rede apresentados na Tabela 4.2 foram obtidos pela utilização do programa Rede 93 desenvolvido pelo Prof. Dr. Carlos Paiva no Instituto de Química da UNESP de Araraquara. Esse cálculo tem por base o método dos mínimos quadrados.

| Pr ₂ Sn ₂ O ₇ °C | FWHM | TC (nm) | Parâmetro de rede (nm) refinados | Desvio padrão dos parâmetros finais |
|--|-------|---------|--|--|
| 600 | 0,735 | 11,10 | 10,82 | ,00830 |
| 800 | 0,461 | 18,53 | 10,56 | ,00396 |
| 1000 | 0,420 | 20,68 | 10,59 | ,00226 |

Tabela 5: Valores referentes a FWHM, TC e parâmetros de rede, calculados para os sistemas de Pr₂Sn₂O₇ nas temperaturas 600, 800 e 1000 °C/4h de calcinação.

Os valores da tabela 5 indica a diminuição dos valores FWHM enquanto aumenta o tamanho do cristalito, ou seja, isso ocorre porque se tem um maior desvio do parâmetro de rede refinado para 600 °C. De acordo com o DRX da Figura 13, têm-se que quanto menor o desvio padrão, maior a cristalinidade do material, sendo comprovado pelo difratograma a 1000 °C onde obteve um material monofásico e cristalino com estrutura pirocloro.

4.3 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Os espectros de Infravermelho das amostras de $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ são apresentados na Figura 14.

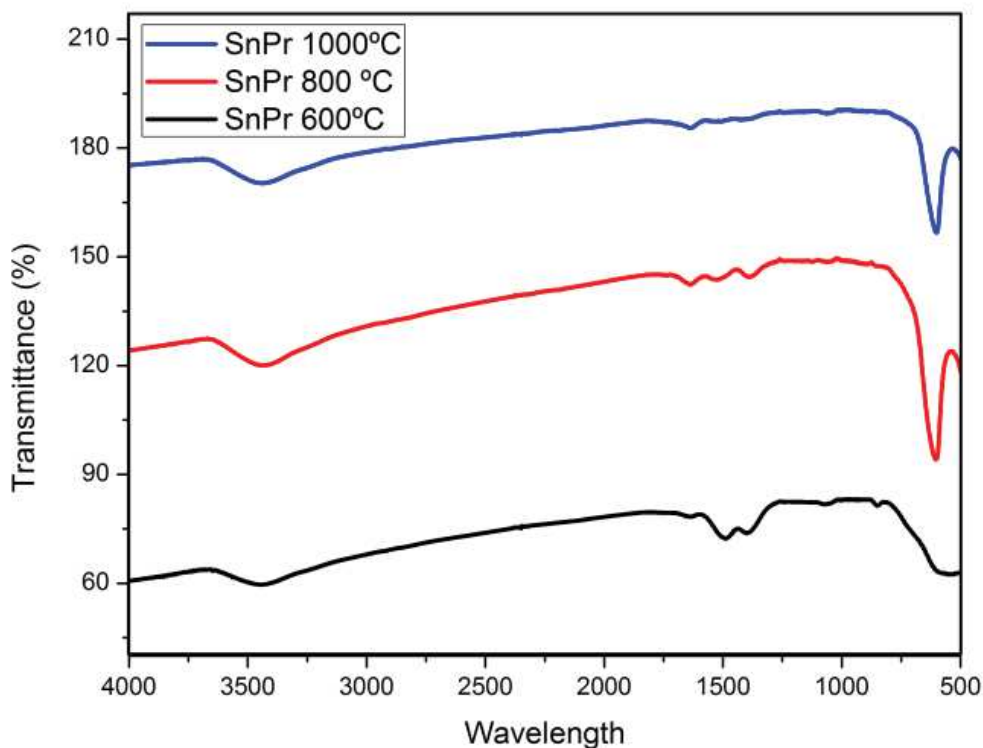


Figura 14: Espectros de absorção na região do Infravermelho das amostras de $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ calcinadas a 600, 800 e 1000 °C.

Os pós de estanato de praseodímio foram caracterizados no equipamento da Universidade Federal de Goiás – Regional Samambaia. Os espectros de absorção na região do infravermelho indicam a presença de uma banda forte entre $1350\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, pode ser atribuída a carbonatos e à grupos OH, e essa banda vai diminuindo de acordo com o tempo de calcinação, sendo quase que totalmente eliminado à 1000 °C . Observa-se uma banda característica correspondente a ligação metal-oxigênio (TR-O), em 510 cm^{-1} . Outra evidência confirmando que os compostos foram obtidos pelo método proposto é a presença de bandas na região de $3300\text{ a }3250\text{ cm}^{-1}$ referente às vibrações de estiramento e deformação do grupo OH^[29].

4.4 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

4.4.1 Bandas de Absorção do $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ - Espectroscopia de Absorção Óptica

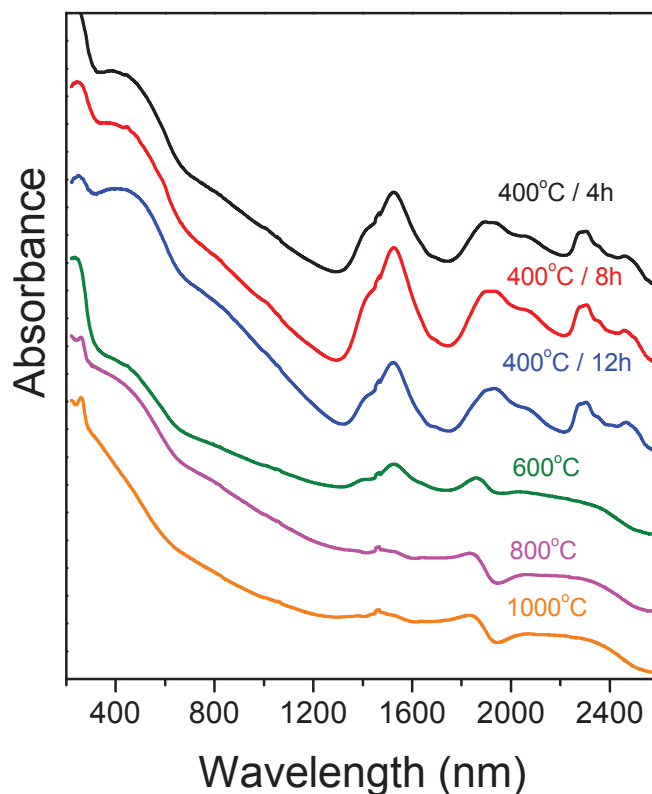


Figura 15: Espectros de absorção óptica a temperatura ambiente das amostras $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ tratadas termicamente a 400°C por 4, 8 e 12 horas, 600, 800 e 1000 °C por 4 horas.

Verifica-se em aproximadamente a 1300 nm, que o material calcinado a 400 °C 8 horas, praticamente não apresentam cristalinidade, indicando um maior grau de ordem/desordem do material. Os resultados mostram que o maior grau de cristalinidade e rearranjo estrutural do material avaliado encontra-se a 800 e 1000 °C, sendo comprovados pelo difratograma apresentado na Figura 13.

São apresentados na Figura 15, os espectros de absorção óptica que auxiliam no estudo dos processos de transição eletrônica e na avaliação da influência da temperatura na relação de ordem e desordem.

A partir das curvas de reflectância obtidas para os pós estudo, foi realizado o cálculo do “gap” óptico utilizando o Método de Wood-Tauc.

Na Tabela 6, são apresentados os valores de “gap” dos pós de $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ determinados a partir das curvas obtidas pela espectroscopia de absorção no UV-visível.

Os resultados obtidos pelos espectros e pelo cálculo do “gap” indicam que o aumento da temperatura provoca a redução de níveis intermediários dentro do gap, indicando o aumento da ordem estrutural. Logo, pode-se afirmar que o aumento da temperatura de tratamento térmico provoca estruturas mais cristalinas e ordenadas^[30]. A Tabela 6 apresenta os valores de “Gap” do estanato de praseodímio nas temperaturas 600, 800 e 1000 °C.

| Temperatura (°C) | “Gap” (eV) para $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ | | | |
|------------------|---|---------|--------|-------|
| | Calc- 1 | Calc- 2 | Calc-3 | Média |
| 600 | 1,94 | 1,94 | 1,94 | 1,94 |
| 800 | 1,97 | 1,95 | 1,97 | 1,97 |
| 1000 | 2,04 | 2,03 | 2,04 | 2,04 |

Tabela 6: “Gap” óptico em diferentes temperaturas de calcinação para as amostras de $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

4.5- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ALTA RESOLUÇÃO

As fotomicrografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do pó de $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ obtido pela metodologia de síntese proposta. Todas foram obtidas com ampliações de 10000x. Partículas submicrométricas (tamanho 1 micron), na forma de pequenos aglomerados.

As Figuras 16, 17 e 18 apresentam um material com aglomerados e a porosidade mostra mais significativa a 800 °C. A formação de aglomerados é atribuída ao tratamento térmico realizado e a presença de poros está relacionada ao método de síntese.

Estas imagens são características de materiais que apresentam boa área superficial e porosidade, podendo apresentar um bom resultado catalítico^[26].

A fotomicrografia da amostra de $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ submetida ao tratamento térmico de 1000 °C por 4 horas apresentada na figura 18 ilustra o início do processo de coalescência das partículas, com morfologia esférica e em escala nanométrica.

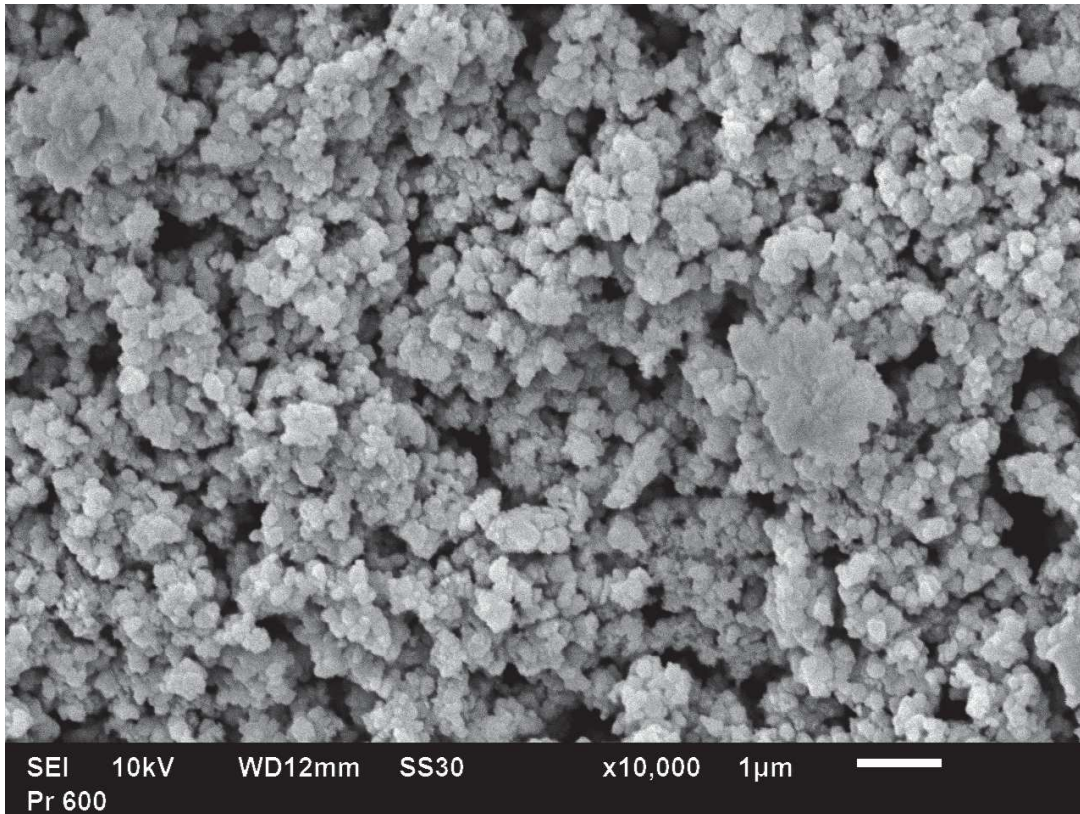


Figura 16: Fotomicrografia do sistema $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, calcinado a 600 °C

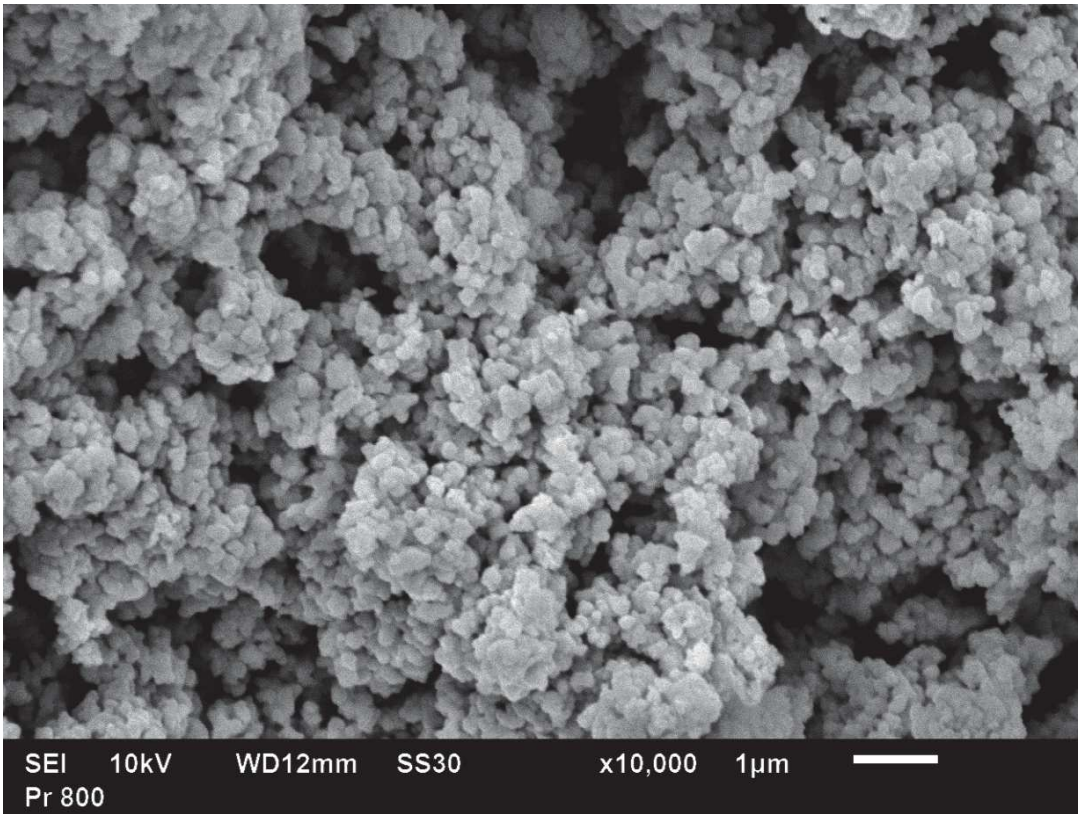


Figura 17: Fotomicrografia do sistema Pr₂Sn₂O₇, calcinado a 800 °C

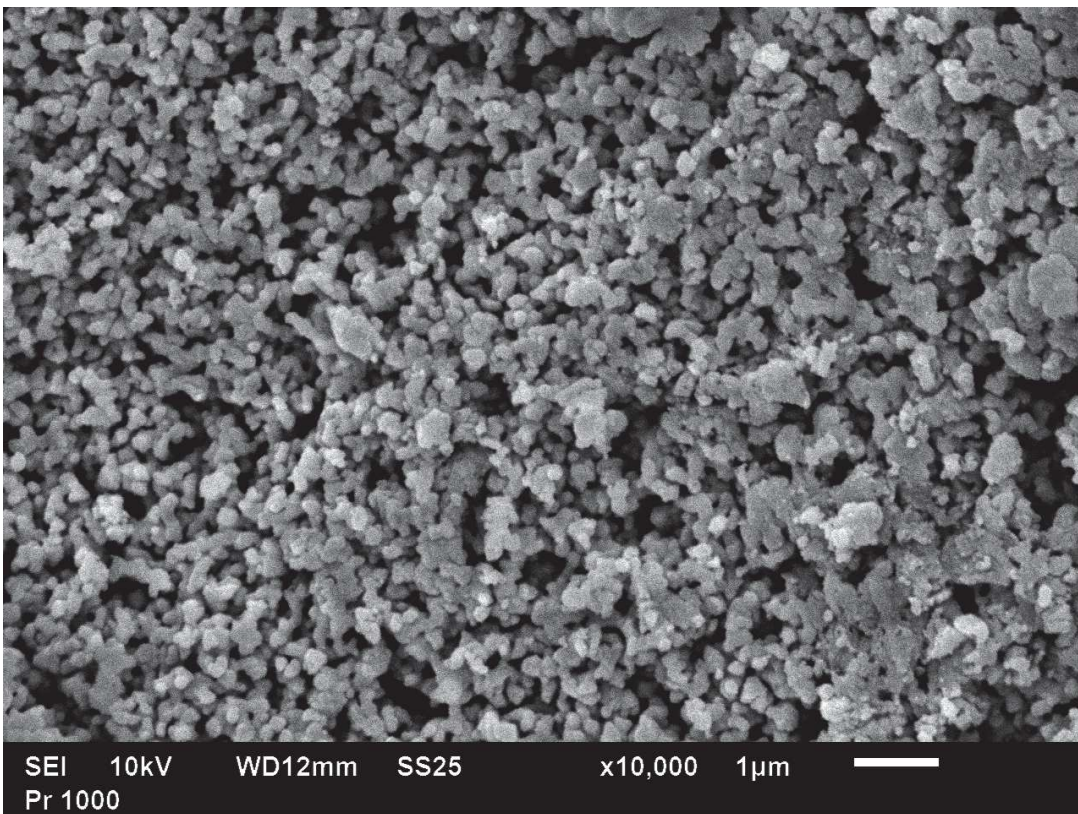


Figura 18: Fotomicrografia do sistema Pr₂Sn₂O₇, calcinado a 1000 °C.

4.6- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO.

A análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da partícula do pó $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, ilustrado nas Figuras 26 e 27, apresentam um material em escala nanométrica em torno de 3 a 10 nm e a figura 28 mostra a direção do crescimento dos cristais, evidenciando um material cristalino de fase única.

Na imagem da microscopia eletrônica de transmissão, foram colocados os resultados das análises por energia dispersiva (EDS), onde sugere as percentagens dos elementos presentes no composto. É possível comprovar a presença dos elementos Praseodímio e Estanho sintetizados pelo método proposto.

As imagens de MET apresentam a presença de partículas cristalinas que indicam o tamanho dos cristais em escala nanométrica. A fase identificada foi também confirmada a partir da carta padrão ICDD nº 00.013.0184, Fd3m (227).

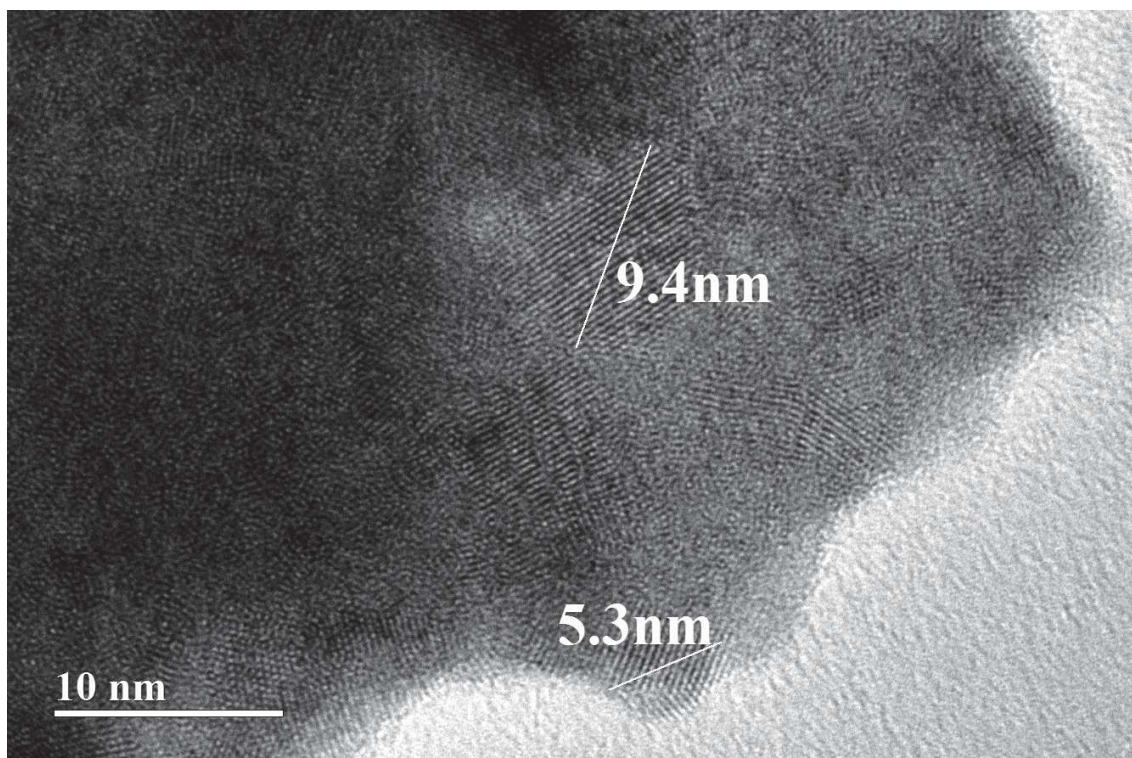


Figura 19: Fotomicrografia com partículas em escala nanométrica calcinada a 600 °C

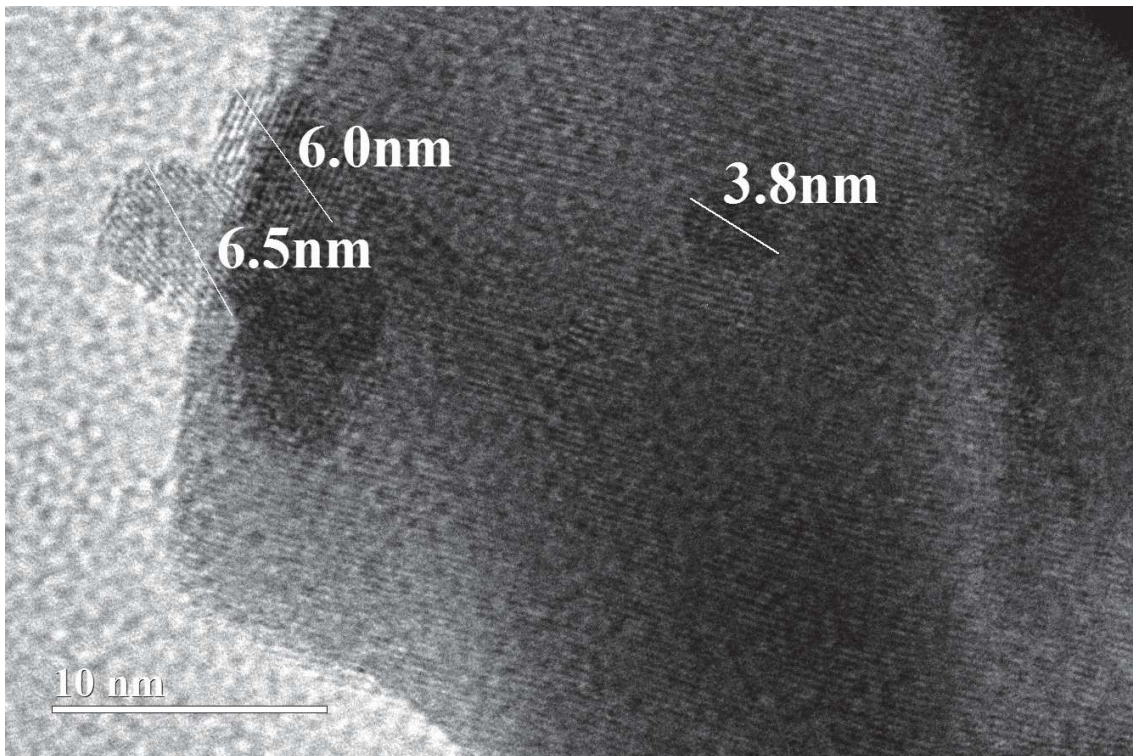


Figura 20: Fotomicrografia com partículas em escala nanométrica calcinada a 800 °C

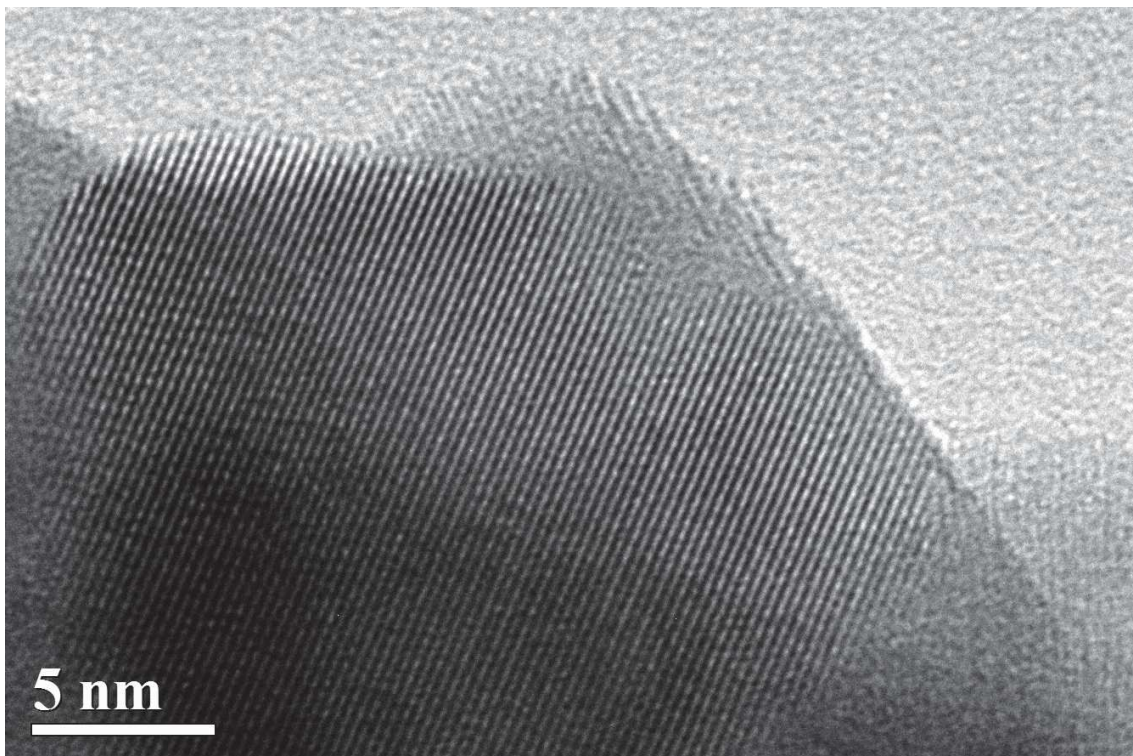


Figura 21: Fotomicrografia com partículas em escala nanométrica calcinada a 1000 °C

Observa-se que os planos cristalográficos nesta partícula crescem em uma só direção com espaçamentos interplanares com tamanhos iguais evidenciando a cristalinidade do material e única fase, confirmados pelos padrões de DRX.

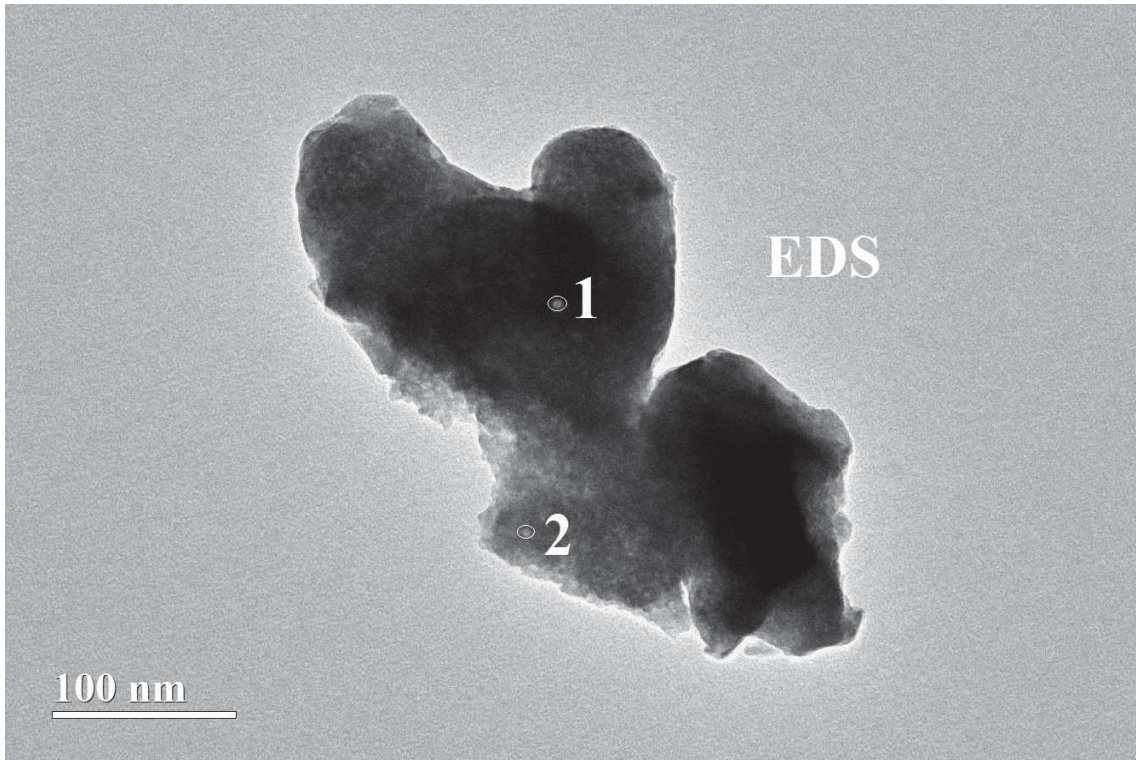


Figura 22: Análise por energia dispersiva - $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ a 600°C (1) 44,30% de Sn e 55,70%Pr (2) 44,86% Sn e 55,14% Pr.

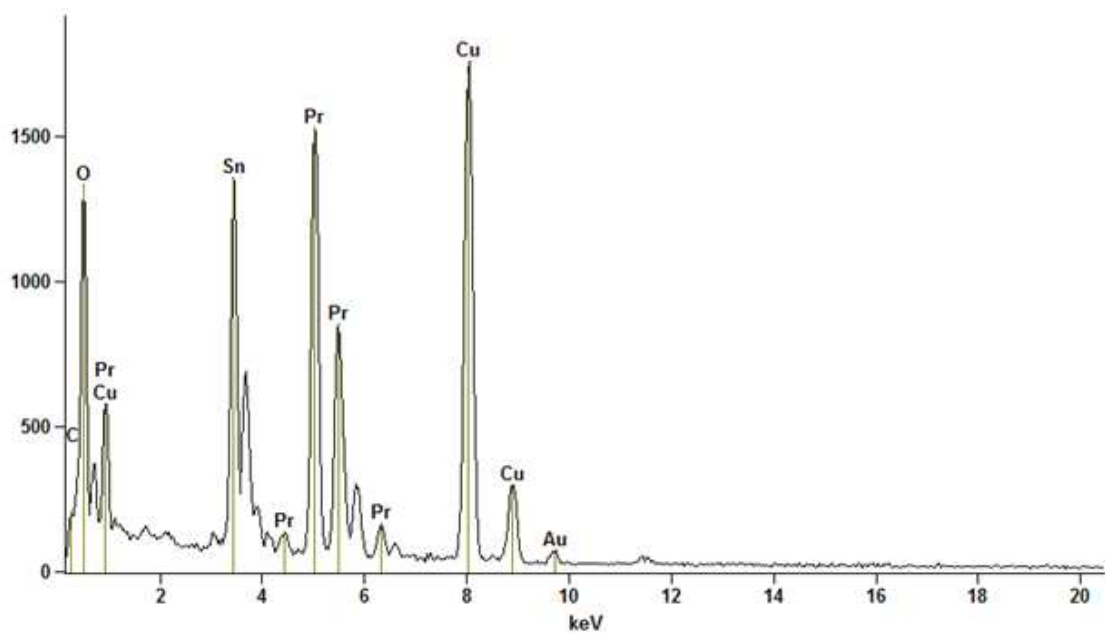


Figura 23: Espectro de EDS (1) 600°C

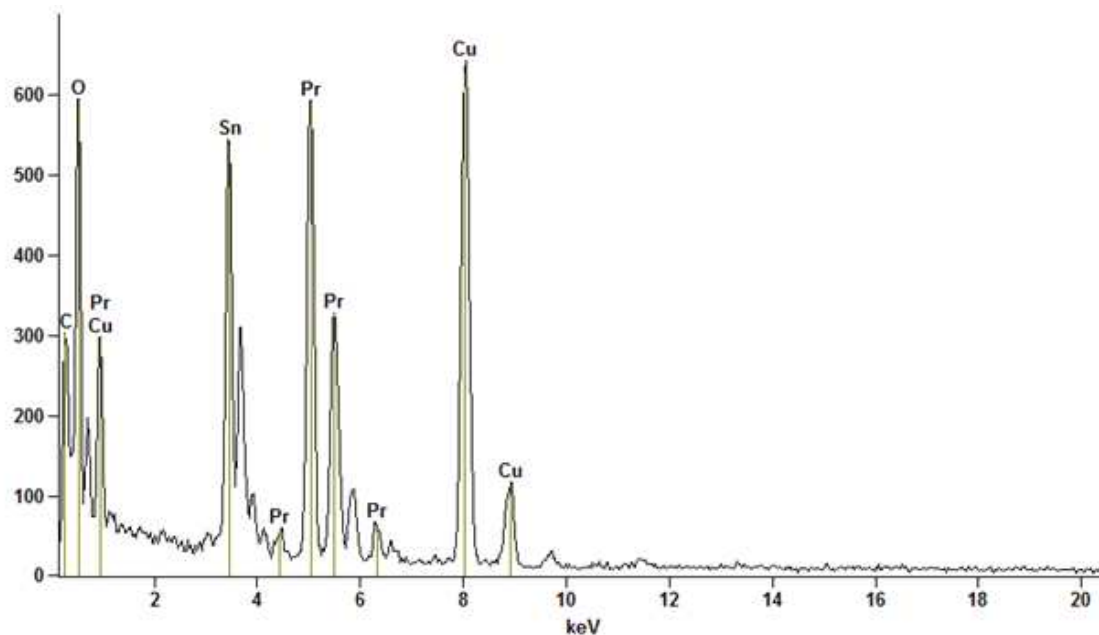


Figura 24: Espectro de EDS (2) 600 °C

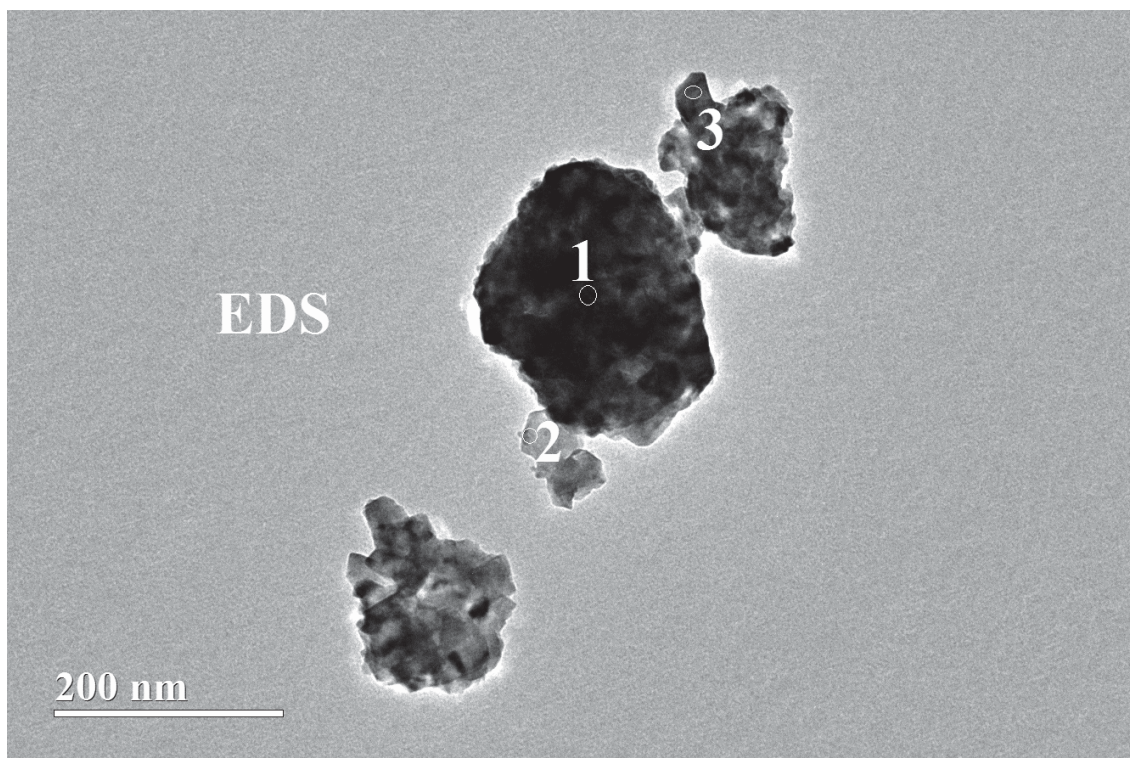


Figura 25: Análise por energia dispersiva - $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ a 800°C (1) 47,29% de Sn e 52,71%Pr (2) 51,95% Sn e 48,05% Pr (3) 51,26% Sn e 48,74% Pr

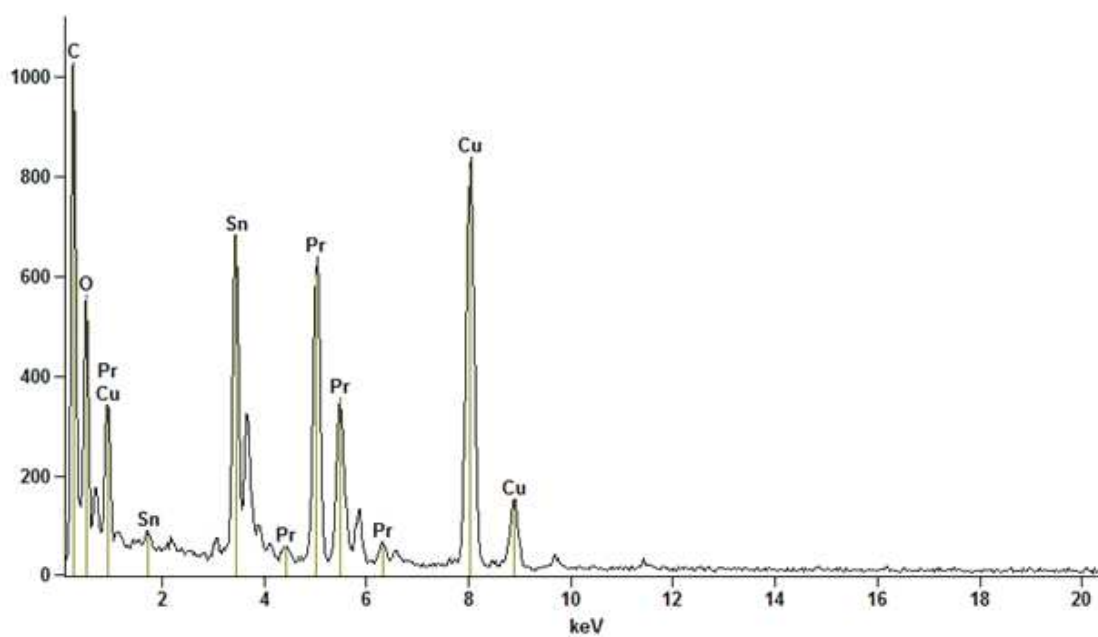


Figura 26: Espectro de EDS (1) 800 °C

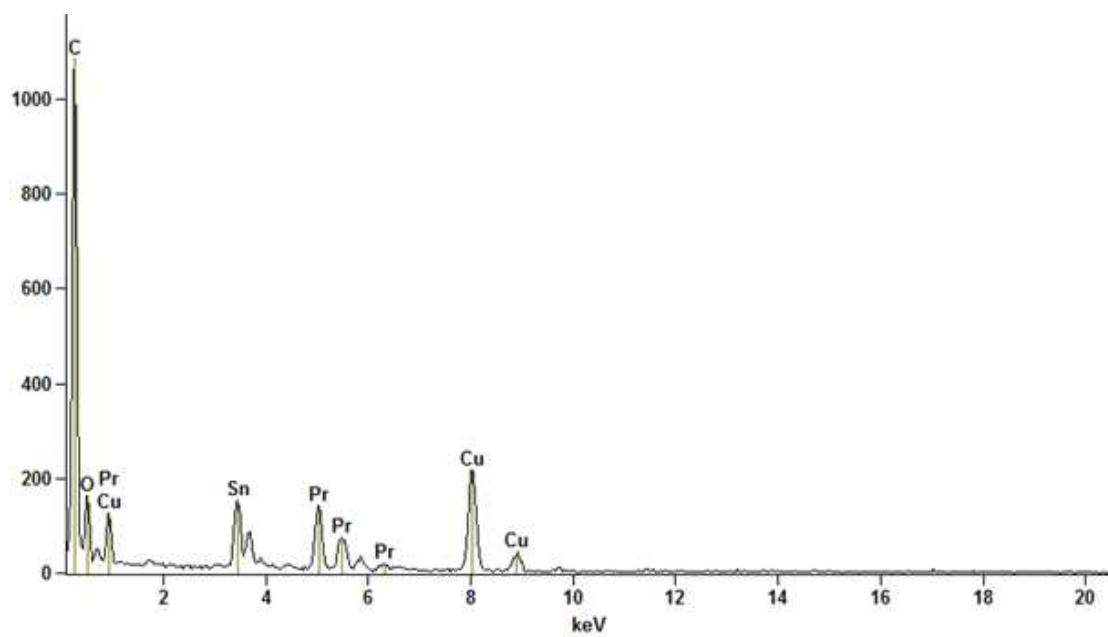


Figura 27: Espectro de EDS (2) 800 °C

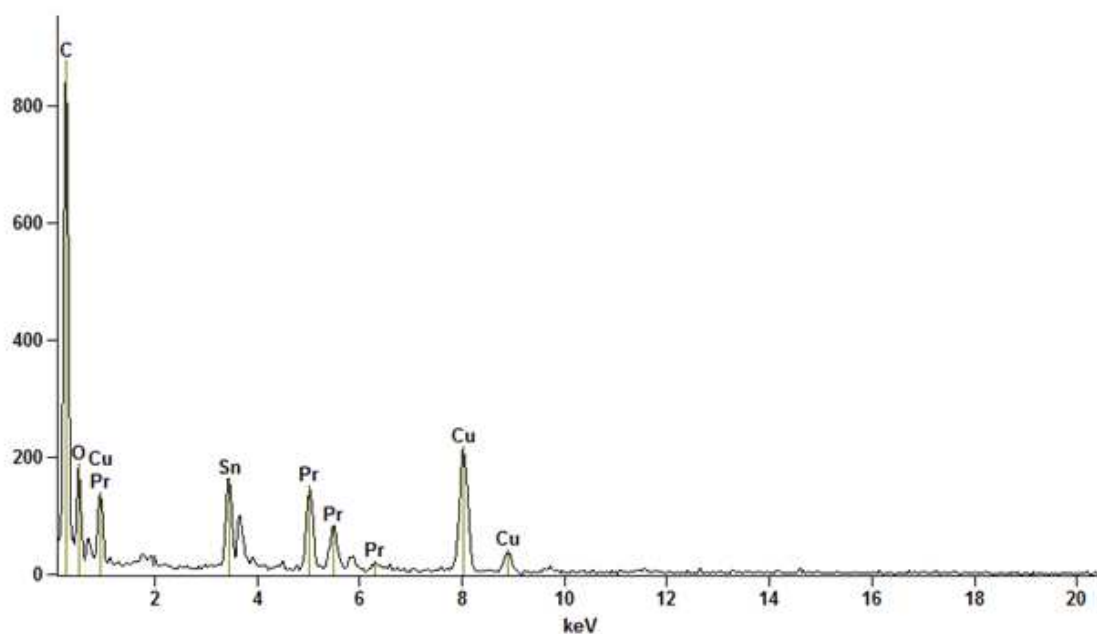


Figura 28: Espectro de EDS (3) 800 °C

4.7 – ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

A emissão fotoluminescente medida foi realizada em um único comprimento de onda de excitação, sendo este de 350,7 nm. Ele foi obtido de um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída do laser de 200 mW. As larguras das fendas utilizadas no monocromador foram de 200 nm. O monocromador utilizado foi um Thermal Jarrel–Ash Monospec 27. Foi utilizada uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um “lock-in” SR–530 controlado por um microcomputador. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – Campus de São Carlos. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

As análises luminescentes foram realizadas nas amostras de $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ que foram tratadas termicamente nas temperaturas 600 °C, 800 e 1000 °C por 4 horas. O material tratado a 600°C apresenta a maior intensidade de emissão (Figura 29).

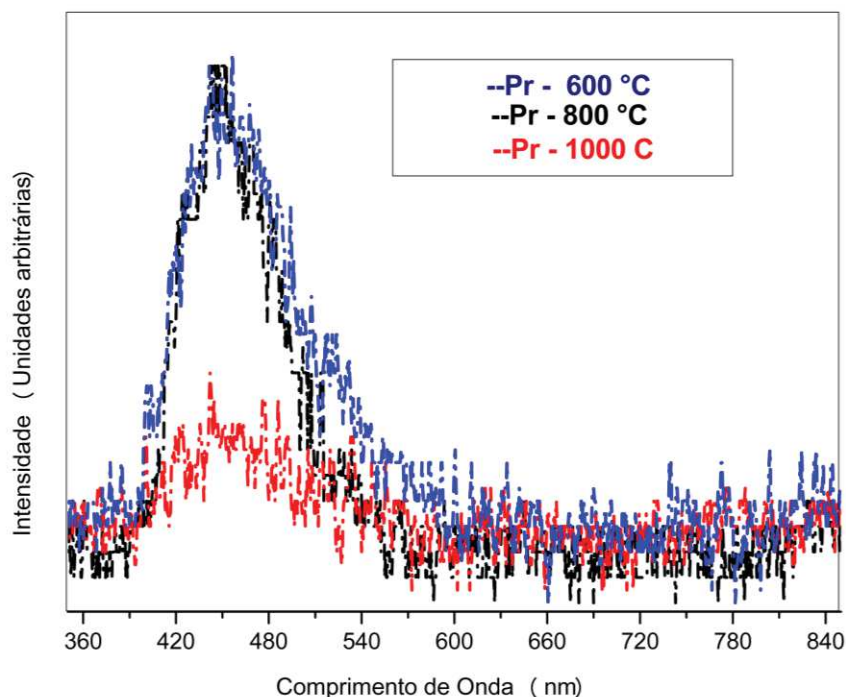


Figura 29: Espectro de emissão fotoluminescente do $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ calcinado a diferentes temperaturas por 4 horas.

O praseodímio em sua forma catiônica (Pr^{3+}) apresenta um pico intenso por volta de 610 atribuído a transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ característica do íon Pr^{3+} . Essa transição é atribuída à camada f semi preenchida, $4f^2$. Assim não apresenta emissão de banda larga, somente a emissão intrínsecas ao íon praseodímio(III), pois não possuem desordem estrutural^[31,32].

Porém, analisando os espectros dos pós praseodímio (calcinaados a 600, 800 e 1000 °C/ 4 horas) podemos observar que os pós calcinaados a 600° C apresentam emissão luminescente de banda larga entre 420 e 510 nm. Isso pode ser atribuído à ausência de ordem estrutural completa. Uma correlação entre a ordem estrutural e a emissão fotoluminescente pode ser observada analisando as informações obtidas na difração de raios X e a emissão. Quanto maior a cristalinidade do material menor a emissão fotoluminescente.

Sendo assim, as amostras apresentam três bandas largas, sendo que a 1000 °C a banda é de pequena emissão. Isso ocorre devido a maior ordem estrutural do composto que é atribuída ao aumento da temperatura. Dessa forma, uma mínima ordem em um sistema desordenado é necessária para o material exibir fotoluminescência observado na

amostra calcinada a 600 °C com emissão fotoluminescente de banda larga com intensidade máxima em aproximadamente 450 nm devido ao maior grau de ordem-desordem do material.

As amostras obtidas pelo método do Precursor Polimérico quando calcinado a 300 °C apresentam uma grande quantidade de matéria orgânica além da fase inorgânica do estanato. Uma vez que a emissão fotoluminescente é devida à fase inorgânica desordenada, à medida que diminui o carbono pelo aumento da temperatura de queima em atmosfera oxidante, a emissão aumenta, ou seja, à medida que se aumenta a temperatura de calcinação e/ou a concentração de impurezas, responsáveis pela desordem estrutural, observa-se um aumento do grau de cristalinidade do sistema e o decréscimo da luminescência^[32].

CAPÍTULO 5

FOTOCATÁLISE

5.0 - FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea pertencente à classe dos Processos Oxidativos é um processo tecnológico atrativo para o tratamento de efluentes industriais e na descontaminação ambiental. *“O processo é baseado na excitação de um fotocatalizador e que esses processos fotocatalíticos heterogêneos têm sido aplicados também em fotocatalise ambiental para o tratamento de efluentes visando à remoção e total degradação de compostos orgânicos, síntese fotocatalítica, produção fotocatalítica de hidrogênio e conversão de energia”*^[34].

Das pesquisas realizadas na busca de fotocatalizadores estáveis para o processo fotocatalítico para degradação de poluentes orgânicos giram em torno dos metais de transição. Conseqüentemente a busca por novos materiais com esta propriedade é altamente intensificada. Recentemente, alguns nanocristalinos de estannatos com diferentes metais, tais como microcubos CaSnO_3 , nanopartículas de $\text{Pb}_2\text{Sn}_2\text{O}_6$ e $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nanoplacas de Zn_2SnO_4 que mostraram atividade fotocatalítica na degradação de diversos poluentes orgânicos. Estes resultados abrem novas oportunidades para a fabricação de fotocatalisadores com alta eficiência, baseados em Sn e ampliar a variedade de fotocatalisadores disponíveis^[08].

Processo semicondutor fotocatalítico tem sido amplamente aplicado através da catálise heterogênea e pode ser considerado como uma das novas "tecnologias de oxidação avançada" (TOA). Por muitas razões, TiO_2 tem sido considerada como a melhor escolha entre os óxidos semicondutores com atividade fotocatalítica para o tratamento de águas residuais, com vista à eliminação das espécies orgânicas e inorgânicas. Muitos esforços têm sido dedicados no desenvolvimento de fotocatalisadores heterogêneos com alta atividade nos últimos anos. Até o momento, as principais pesquisas sobre técnicas fotocatalíticas de oxidação concentram-se em TiO_2 ^[35].

Recentemente, alguns nanocristalino de metais estannatos, tais como microcubos CaSnO_3 , Nanopartículas $\text{Pb}_2\text{Sn}_2\text{O}_6$, nanopartículas $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, e Zn_2SnO_4 nanoplacas, foram encontrados para mostrar atividade fotocatalítica na degradação de diversos poluentes orgânicos^[16]. Estes resultados abrem novas oportunidades para a fabricação de fotocatalizadores de alta eficiência utilizando estannatos. Durante as últimas décadas,

estranatos pirocloros de lantanídeos $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (Ln = elementos lantanídeos) com estrutura tipo pirocloro cúbico, com grupo espacial $Fd3m$ surgiu como materiais funcionais importantes devido à sua atividade catalítica, defeitos estruturais e elevada estabilidade térmica^[4,5,8].

As principais propriedades de um catalizador (atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica) estão intimamente ligadas à sua composição e tecnologia de preparação. Assim alguns dos parâmetros mais importantes a serem observados na escolha do método de síntese são aqueles que direcionam para um melhor controle da área superficial, tamanho de partículas e baixo grau de aglomeração.

As propriedades dos catalizadores podem ser sensivelmente melhoradas quando se utilizam materiais em nanoescala (normalmente definida no intervalo de 1 a 100 nm). Isso porque os catalizadores tradicionais (não-nanoestruturados) possuem atividade limitada pelo suporte. Com o uso das partículas nanométricas este problema foi superado, pois estes materiais possuem uma alta relação área/volume, que resulta em um grande número de átomos na superfície e nas fronteiras das partículas. Isso promove a formação de sítios ativos para adsorção de gases e/ou reações catalíticas, ou seja, o aumento da dispersão metálica com o decréscimo do tamanho da partícula, geralmente, resulta em uma maior atividade catalítica.

Manter uma estrutura na escala nanométrica não é fácil, quando se está submetendo o material a um tratamento térmico, este tratamento é de fundamental importância para determinar aplicações ao material, principalmente, durante a obtenção de um catalizador com boas propriedades. Os tratamentos térmicos, que são fundamentalmente a calcinação e a ativação, visam obter melhor dispersão e interação da fase ativa do suporte. Além disso, esse processo térmico determina algumas das propriedades físico-químicas, tais como a resistência mecânica, apresentadas pelo material.

Sendo assim, a escolha do método de preparação é de fundamental importância para a obtenção de materiais catalíticos com fase finamente dividida, com baixo grau de aglomeração e estreita faixa de distribuição de tamanho de partículas. Têm se destacado como método de síntese o método do precursor polimérico e recentemente o hidrotermal.

KunWei Li, et al 2006, sintetizou pelo método Hidrotermal estanato de ítrio. Os padrões de DRX evidenciam uma fase pura da estrutura tipo pirocloro de $Y_2Sn_2O_7$, calcinado a 180°C por 12 horas. Os óxidos de estanatos pirocloro da série lantanídea mostram uma variedade de propriedades interessantes, dentre elas, óptica, elétrica e magnética, que são muito importantes em aplicações potenciais: catálise, pigmentos de alta temperatura, piezoeletricidade, etc^[4,5,16].

Os autores escolheram método Hidrotermal, pois mesmo com poucos trabalhos publicados sobre a síntese hidrotérmica de óxidos de terras raras tipo pirocloro, os autores acreditam que é uma forma de preparação de pós de cerâmica de alta qualidade, devido a baixas temperaturas utilizadas, já que no método convencional para preparação de estanatos pirocloro, reação de estado sólido necessita de temperaturas em torno de 1400°C e longo tempo de calcinação. Relatam ainda que Lu et al, sintetizou $Y_2Sn_2O_7$ em escala nanométrica com o estrutura pirocloro por via sol-gel^[14].

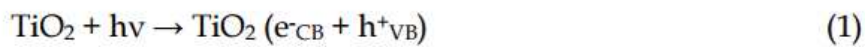
Sendo assim o método precursor polimérico é uma alternativa viável para a obtenção desta estrutura, por ser um método que o grupo de pesquisa se dedica a sintetizar outros materiais de interesse para comparar com os dados desta pesquisa, além da simplicidade e baixo custo é um método que favorece a obtenção de nanomateriais e materiais termicamente estáveis.

De acordo com os trabalhos citados percebe-se que diferentes estruturas podem apresentar esta propriedade, sendo assim como a estrutura pirocloro a base de estanatos com terra rara é o foco deste trabalho, foi de suma importância o teste fotocatalítico realizado.

5.1 - PROCESSO FOTOCATALÍTICO

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de “bandgap”. Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na figura 1. A absorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com

geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais eletroquímicos positivos, entre +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais HO^\cdot a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (eqs. 1-3), os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatálise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna (eq.4) o qual resulta na liberação de calor^[36]



Os elétrons transferidos para a banda de condução são responsáveis pela redução da reação, tais como a formação de hidrogênio gasoso e a geração de outras espécies oxidantes importantes como o ânion radical superóxido. No caso de TiO_2 , o intervalo de banda de energia, por exemplo, é entre 3,00 e 3,20 eV. Este processo pode ser visto esquematicamente na Figura 30^[36].

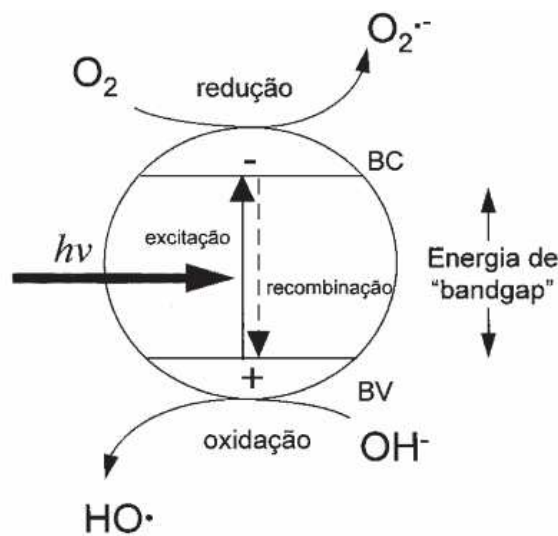
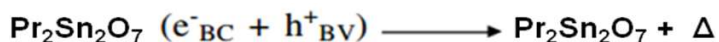


Figura 30: Esquema representativo da partícula de um semicondutor. **BV**: banda de valência; **BC**: banda de condução.

Para o semicondutor em estudo, o estanato de praseodímio a reação abaixo mostra o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor:



A produção de espécies reativas por um fotocatalisador é influenciada por uma série de fatores, tais como a acidez superficial e o pH do meio reacional, o controle da cinética de recombinação de portadores de carga, taxa de transferência de elétrons interfacial, absorção óptica do semicondutor, distribuição de fases, morfologia, área superficial específica e porosidade.

Diferentes semicondutores são capazes de desencadear os processos fotocatalíticos heterogêneos. TiO_2 está na frente de outros semicondutores por sua abundância, baixa toxicidade, boa estabilidade química ao longo de uma ampla faixa de pH, fotossensibilidade, fotoestabilidade, insolubilidade em água, baixo custo^[36].

Assim, novos estudos estão sendo realizados na busca por novos materiais fotocatalíticos, dentre esses o estanato de praseodímio ($\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$), foco deste trabalho.

5.2 – ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS: SISTEMAS E EXPERIMENTOS DE FOTODEGRADAÇÃO

Os ensaios foram realizados na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, onde um balão foi empregado para preparar a suspensão contendo o catalisador, e outro para o preparo da solução de tartrazina. Essas soluções foram homogeneizadas em ultrassom por 5 minutos, enquanto que as suspensões dos fotocatalisadores também foram homogeneizadas em ultrassom por 10 minutos. Em seguida, foram transferidas para o reservatório do reator. A mistura foi deixada circulando por mais 5 minutos, sem irradiação, para garantir a homogeneidade da suspensão.

A suspensão do fotocatalisador e as soluções contendo a tartrazina foram preparadas por experimento, sem a necessidade de preparo de soluções estoque.

Nos experimentos que foram realizados em meio ácido, a correção do pH foi feita com ácido sulfúrico concentrado. Para meio básico, empregou-se solução de hidróxido de sódio 3 mol.L⁻¹. Os ajustes foram feitos com o auxílio de um pHmetro. O

tempo de reação foi limitado a 120 min. Alíquotas foram retiradas a cada 20 min, filtradas para retirar o catalisador, e submetidas às análises desejadas.

5.3 – RESULTADO E DISCUSSÃO SOBRE OS ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

Na tentativa de encontrar uma aplicabilidade para o estanato de praseodímio foi realizado um estudo preliminar para avaliar a atividade fotocatalítica do $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, considerando a descoloração da tartrazina fotocatalisada pelo óxido sintetizado a 400 °C por 8 horas (solução com pH de 4,90). A escolha deste corante foi em função deste ser um dos corantes mais utilizados pela indústria alimentícia. O amarelo tartrazina devido sua associação a reações adversas (urticária, asma, hiperatividade) em consumidores vem sendo amplamente investigado. A comercialização deste composto tem requerido um rigorosa avaliação de sua toxicidade e suas propriedades como solubilidade em água e/ou solventes alcoólicos, inatividade química ou baixa reatividade com outros componentes do alimento tais como ácido, base, aromatizantes e conservantes, assim como estabilidade do corante quanto a luz, calor e umidade^[34].

Observa-se na Figura 31 uma descoloração de 40,9% do amarelo exibido pela tartrazina após a adição do catalisador. Valores que ilustram um ótimo resultado, visto que este corante é de difícil descoloração. Resultado esse que deve estar associado ao grau de ordem-desordem do catalisador no sentido de ser suficiente para promover as reações de degradação do corante.

Os pós calcinados a 600 e 800 °C poderão apresentar melhores resultados, visto que apresentam altos valores de área superficial, alta concentração de poros típico de material catalítico. Estudos nestes sistemas estão em andamento. Dos resultados, observa-se um decaimento praticamente linear da concentração dos corantes em função do tempo, como mostrado na Figura 30. O que pode estar associado à degradação da tartrazina na presença do catalisador. Porém mais estudos precisam ser realizados para associar a descoloração com a degradação da tartrazina, bem como realizar o estudo na presença de outros catalisadores a base de $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, calcinados em temperaturas superiores, visto que o grau de cristalinidade, ou seja, ordem desordem do sistema influência na resposta catalítica do sistema em estudo.

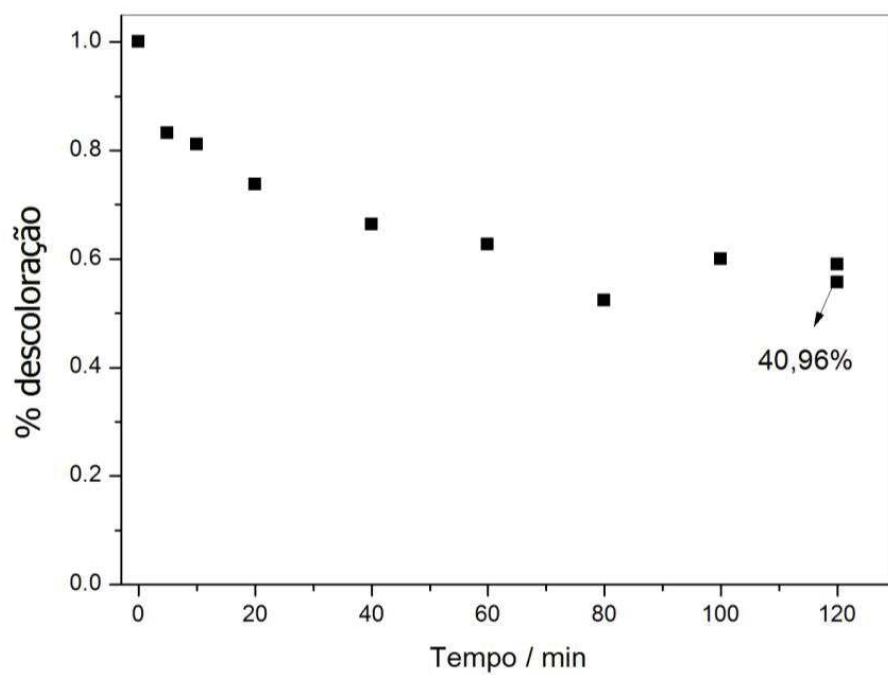


Figura 31: Taxa de descoloração em função do tempo para a tartrazina degradada por $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 horas.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

6.0 – CONCLUSÕES

Os resultados da análise térmica diferencial mostraram a cristalização do sistema se dá de forma satisfatória, alto grau de cristalinidade, acima de 800 °C, indicando as faixas de temperatura para a realização das calcinações para o desenvolvimento deste estudo (600, 800 e 1000 °C). Os resultados obtidos por DRX corroboram com as análises térmicas, no qual se tem um baixo grau de cristalinidade a 600 °C (material ainda amorfo) e maior grau de cristalinidade em calcinação a 1000 °C. Os valores de “gap” ótico variam com o aumento da temperatura, devido à organização do sistema a curto alcance. As fotomicrografias da microscopia eletrônica de varredura apresentaram a formação de aglomerados que podem ser atribuídos ao tratamento térmico realizado e a presença de poros está relacionada ao método de síntese. A presença dos elementos Pr e Sn no composto foi verificada por análise por energia dispersiva (EDS), indicando a fase pirocloro observada por DRX. Nenhuma fase secundária foi observada nos resultados de DRX, MEV ou MET. Assim, foi obtido pelo método do precursor polimérico um óxido monofásico, nanométrico e cristalino com estrutura pirocloro com sinais característicos de material luminescente a 600 °C e uma resposta fotocatalítica promissora para descoloração da tartrazina a 400 °C. Estes resultados da aplicabilidade do estanato de praseodímio podem ser aperfeiçoados pelo estudo em função de tratamentos térmicos e tempo de calcinação.

TRABALHOS EM ANDAMENTO

Caracterização por BET - amostras enviadas ao CETENE – Recife

Reprodutibilidade da emissão luminescente das amostras em 600, 800 e 1000 °C por 4 hs – LNMIS – Uberlândia.

Caracterização luminescente dos materiais calcinados a 400 °C por 4 e 12 h, 500 °C em 4 e 12 hs - LNMIS – Uberlândia.

TRABALHOS FUTUROS

- AVALIAR A RESPOSTA FOTOCATALÍTICA EM:
- amostras calcinadas 400 °C por 12h
- função do pH
- amostras calcinadas 500, 600 e 800 °C
- ensaios utilizando TOC
- ensaios associando eletroquímica com fotoquímica

CAPÍTULO 7
REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

7.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[01] BORSCHIVER, S., GUIMARÃES M. J. O. C., SANTOS, T. N., SILVA, F. C., BRUM, P. C. R., Patenteamento em Nanotecnologia: Estudo do Setor de Materiais Poliméricos Nanoestruturados, Departamento de Processos Orgânicos, Escola de Química, UFRJ.

[02] CALLISTER JR, W. D. Ciências e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Editora LTC, **2002**.

[03] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. Química Inorgânica. Porto Alegre : Bookman, , **2008**.

[04] SCHULLER, D.; BIANCHI, E. C.; AGUIAR, P. R.. Influência de defeitos e diferentes processos de fabricação nas propriedades mecânicas finais de cerâmicas. *Cerâmica* – 54: 332. **2008**.

[05] LU, Z.; WANG J.; TANG, YOUGEN.; LI, Y.; “Synthesis and photoluminescence of Eu³⁺-doped Y₂Sn₂O₇ nanocrystals”. *Journal of Solid State Chemistry* 177: 3075–3079., **2004**.

[06] NASCIMENTO, M. R; SANTOS, M.R.C; LIMA, S.J.G.; PINHEIRO, C.D.; ESPINOSA, J.W.M.; LONGO, E.; SOUZA, A.G.; SANTOS, I.M.G. “Influence of mickel doping on the sRSnO3 synthesis”. *Cerâmica*. 54: 120-128, **2008**.

[07] WANG, S.M.; ZHOU, G.; LU, M.; ZHOU, Y.; WANG, S.; YANG, Z. “ Synthesis and Characterization of Lanthanum Stannate Nanoparticles” *The American Ceramic Society.*, 89: 2956–2959, **2006**.

[08] WANG, W.; LIANG, S.; BI, J.; YU, J.C.; WONGC, P.K.; WU, L. “ Lanthanide stannate pyrochlores Ln₂Sn₂O₇ (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb) nanocrystals: Synthesis, characterization, and photocatalytic properties”. *Materials Research Bulletin* 56: 86–91, **2014**.

[09] NAYAK, C.; NIGAM, S.; PANDEY , M.; SUDARSAN .; MAJUMDER , C.; JHA S.N.; BHATACHARYYA , D.; VATSA, R.K. ; KSHIRSAGAR , R.J. “Nano-size effects on the nature of bonding in Y₂Sn₂O₇: EXAFS and Raman spectroscopic investigations”. *Chemical Physics Letters.*, 597 : 51–56, **2014**.

[10] TRUJILLANO, R.; RIVES V.; DOUMA, M.; CHTOUN, El H. “ Microwave hydrothermal synthesis of A₂Sn₂O₇ (A^{1/4}Eu orY)” - *Ceramics International* 41:2266–2270, **2015**.

[11] SUMI, S.; RAO, P. P.; MAHESH, S.K.; KOSHY, P. Nano-size effects on the nature of bonding in Y₂Sn₂O₇: EXAFS and Raman spectroscopic investigations. 597. DOI: 10.1016/j.cplett, **2014**.

- [12] MATTEUCCI, F.; CRUCIANI, G.; DONDI, M.; BALDI, G.; BARZANTI, A. “Crystal structural and optical properties of Cr-doped $Y_2Ti_2O_7$ and $Y_2Sn_2O_7$ pyrochlores” *Acta Materialia.*, 55: 2229–2238, **2007**.
- [13] ALMEIDA, R.M. Propriedades dielétricas do $Bi_2Sn_2O_7$ puro e dopado com Manganês. São Luis. MA, Programa de Pós-Graduação em Física. **2010**.
- [14] FELIX, A.A.; Estudo da estabilização da fase perovskita PMN em filmes ultrafinos. UNESP-Campus Júlio de Mesquita Filho de Ilha Solteira, 2009. Dissertação de mestrado. 127 p.
- [15] WAKIYA, N.; KIEDA, N.; SAIKI, A.; SHINOZAKI, K.; MIZUTANI, N. “Synthesis of a New Compound, $Ca_{0.8}Ce_{1.2}Sn_2O_7$, with Pyrochlore Structure”. *Journal of Solid State Chemistry*, 92: 320-326, 1991.
- [16] LI, K.W.; LI, H.; ZHANG, H.; YU, R.; WANG, H.; YAN, H. “Hydrothermal synthesis of Eu^{3+} -doped $Y_2Sn_2O_7$ nanocrystals”. *Materials Research Bulletin.*, 41:191–197., **2006**
- [17] ZAHIR, Md. H.; SUZUKI, T.; FUJISHIRO, Y.; AWANO, M.; “Hydrothermal synthesis of Sr–Ce–Sn–Mn–O mixed oxidic/stannate pyrochlore and its catalytic performance for NO reduction”. *Materials Chemistry and Physics* 116: 273–278, **2009**.
- [18] XAVIER, R.X. Propriedades vibracionais e transição de fase do pirocloro. $Bi_2Sn_2O_7$. São Luís. MA Instituto de Pós-graduação em Física, **2012**.
- [19] SANTOS, L.R. <<http://www.infoescola.com/elementos-quimicos/praseodimio>> 2006-2015. Acesso em 22/03/2015.
- [20] MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. Universidade de São Paulo, Instituto de Química, **2004**.
- [21] CÂMARA, M. S. C. Síntese e caracterização a nível nanométrico da fase $Li_2(M)Ti_3O_8$, M = Zn, Co e Ni pelo método de pechini. São Carlos, Programa de Pós-graduação em Química-UFSCar, 2004. Tese de doutorado, 114 p.
- [22] ALVES, M. C. F. Síntese e Caracterização do Sistema $Ca_{1-x}Sr_xSnO_3$. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química - UFPB, 2007. Dissertação de Mestrado, 77 p.
- [23] SOUZA, S. C. D. Estrutura e Fotoluminescência do sistema $SrSnO_3 :Nd^{3+}$. João Pessoa, Programa de pós-graduação em Química, 2009. Tese de doutorado, 148 p.
- [24] MENDES, S.B. Síntese e Caracterização do $Sr_{1-x}La_xSnO_3$. , Catalão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2013. Dissertação de Mestrado. 73 p.

- [25] SANTOS, M. R. C.; MENDES, S. B.; GURGEL, M. F. C.; FIGUEIREDO, A. T. GODINHO Jr, M.; BRAZ, C. E. M.; LONGO, E. “ The influence of lanthanum on the structural properties of SrSnO₃”. *Cerâmica*, 60:259-266, **2014**.
- [26] SANTOS, L.M. Preparo e caracterização de catalisadores baseados em óxido de titânio dopado com íons prata, para emprego em fotocatalise. Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química, 2013. Dissertação de Mestrado. 93 p.
- [27] WANG, S.M.; LU, M.K.; ZHOU, G.J.; ZHOU, Y.Y.; ZHANG, H.P.; WANG, S.F.; YANG, Z.S. “Synthesis and luminescence properties of La_{2-x}RE_xSn₂O₇ (RE = Eu and Dy) phosphor nanoparticles”. *Materials Science and Engineering B* 133: 231–234., 2006
- [28] SILVA, H.R.M.da. Complexos luminescentes de európio trivalente imobilizados em vermiculitas modificadas com 1-metil-imidazol., João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, 2012. Dissertação de Mestrado. 154 p.
- [30] FERRI, E.A.V. Estudo das propriedades fotoluminescentes de pós e filmes finos de MgTiO₃ obtidos pelo método os precursores poliméricos. São Carlos, Programa de pós Graduação em Ciências, UFSCar, 2011. Tese de Doutorado.102.p
- [31] PENG, C.; HOU, Z.; ZHANG, C.; LI, G.; LIAN, H.; CHENG, Z.; LIN, J. Synthesis and luminescent properties of CaTiO₃ : Pr³⁺ microfibers prepared by electrospinning method. *Optical Society of America*. 160. **2010**.
- [32] EDUARDO, A. C.; FIGUEIREDO, A.T. Síntese e caracterização e investigação da propriedade fotoluminescente em titanatos. UFG– Câmpus Catalão 2013. Trabalho de Conclusão de Curso.
- [33] NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F., A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental, UNICAMP, Campinas, São Paulo, julho de 2007.
- [34] ALBERICI, R. M. e JARDIM, W. F., Photocatalytic Degradation of Phenol and Chlorinated Phenols Using Ag-TiO₂ in a Slurry Reactor. **Water Research**, v. 28 (8), p. 1845-1849, **1994**.
- [35] MACHADO, A.E.H., FRANCA, M.D., VELANI, V., MAGNINO, G.A., VELANI, H.M.M., FREITAS, F.S., MÜLLER, P.S., SATTTLER, C., SCHMUCKER, A. Characterization and evaluation of the efficiency of TiO₂/Zinc Phthalocyanine nanocomposites as photocatalysts for wastewater treatment using solar irradiation. **International Journal of Photoenergy**, v. **2008**.
- [36] MACHADO, A.E.H., SANTOS, L.M., BORGES, K.A., BATISTA, P.S., PAIVA, V.A.B., MÜLLER Jr., P.S., OLIVEIRA, D.F.M., FRANÇA, M.D., Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion. Capítulo 19, "**Solar Radiation**". Ed. In Tech.Rijeka, Croatia, **2012**.