



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**INFLUÊNCIA DOS ÍONS Ce^{4+} , Sm^{3+} E Gd^{3+} NAS PROPRIEDADES
FOTOLUMINESCENTES E FOTOCATALÍTICAS DO ÓXIDO DE
ZINCO**

JULIANE ZACOUR MARINHO

UBERLÂNDIA - MG

2017

JULIANE ZACOUR MARINHO

**INFLUÊNCIA DOS ÍONS Ce^{4+} , Sm^{3+} E Gd^{3+} NAS PROPRIEDADES
FOTOLUMINESCENTES E FOTOCATALÍTICAS DO ÓXIDO DE
ZINCO**

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química do Instituto de Química da
Universidade Federal de Uberlândia,
como requisito à obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Renata Cristina de Lima

UBERLÂNDIA - MG

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

M338i
2017 Marinho, Juliane Zacour, 1987-
 Influência dos íons Ce⁴⁺, Sm³⁺ e Gd³⁺ nas propriedades
fotoluminescentes e fotocatalíticas do óxido de zinco / Juliane Zacour
Marinho. - 2017.

136 f. : il.

Orientadora: Renata Cristina de Lima.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Química.

Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Óxido de zinco - Teses. 3. Terras raras -
Teses. 4. Fotoluminescência - Teses. I. Lima, Renata Cristina de. II.
Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em
Química. III. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
 MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
 UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 INSTITUTO DE QUÍMICA
 PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química,
 do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
 DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 60/PPQUI.**

DATA: 17/02/2017

DISCENTE: Juliane Zacour Marinho

MATRÍCULA: 11313QMI003

TÍTULO DO TRABALHO: Influência dos íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} nas propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas do óxido de zinco.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Estudo de materiais nanoestruturados obtidos via método hidrotermal.

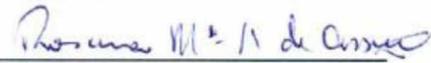
Às quatorze horas do dia dezessete de fevereiro do ano dois mil e dezessete, no Auditório A/B, Bloco 5R, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Maria Rita de Cássia Santos, da Universidade Federal de Goiás, Márcio de Sousa Góes, da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Edson Nossol e Rosana Maria Nascimento de Assunção, do Instituto de Química da UFU e Renata Cristina de Lima, orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Regulamentar nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidata(o). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será o mesmo

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 18 horas e 51 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


 Prof.ª. Dra. Maria Rita de Cássia Santos – UFG


 Prof. Dr. Edson Nossol – IQUFU


 Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes –
 UNILA


 Prof.ª Dra. Rosana Maria Nascimento de
 Assunção – IQUFU


 Professor(a) Orientador(a): Renata Cristina de Lima – IQUFU

Dedico meu trabalho aos meus pais, Liliane e Sérgio por todo amor incondicional, exemplos de caráter e dedicação total à minha educação. Por acreditarem que a educação é o melhor caminho para prosperar.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e a Nossa Senhora por estar sempre presente em minha vida, dando-me forças para concluir todo esse percurso no caminho da ciência em minha vida.

À toda a minha família e de um modo bastante especial, aos meus pais, Liliane e Sérgio, à minha irmã Ana Luiza e à minha avó Antônia. Agradeço toda a ajuda recebida, a oração, o carinho, a compreensão e o amor incondicional.

À minha orientadora, Profa. Dra. Renata Cristina de Lima, pela oportunidade concedida de realizar este trabalho, pela orientação desde o mestrado, pelos ensinamentos, pela competência profissional e confiança.

Agradeço a todos os colegas de laboratório pela convivência, experiências compartilhadas e pelos momentos de risada para descontrair o ambiente.

Às amigas, Naiara, Fernanda e Samantha pelas conversas trocadas e pelas dicas na pesquisa.

Ao Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio e seu grupo de pesquisa LAFOT-CM/ IQ-UFU, em especial aos alunos Leonardo e Bárbara, pela amizade e pela realização dos testes fotocatalíticos.

Ao Prof. Dr. Noélio Oliveira Dantas e Profa. Dra. Anielle C. Almeida por conceder a utilização da estrutura do LNMIS (Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores) do Instituto de Física – UFU.

Ao Prof. Dr. Elson Longo e demais colaboradores do LIEC – UFSCar, em especial agradecimento ao Rori, a Ana, Rosana, Larissa, Leilane e Madalena, por terem possibilitado o acesso ao laboratório para a realização das medidas de caracterização.

Às queridas colegas Denise e Mônica pela dedicação e boa vontade durante as medidas de Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX).

As amigas Bárbara e Mônica pela boa vontade e paciência na hora de realizar as medidas de área superficial (BET) das amostras.

Aos meus queridos amigos Luiza, Laiz, Fernanda, Bárbara, Leandro, Samuel, Leonardo, Breno, Verônica, Fernando, Sinval, Danilo, Adriângela e Drielly por tornarem os meus dias mais leves e doces.

Aos demais amigos conquistados no Instituto de Química durante esses anos.

À Universidade Federal de Uberlândia, ao Instituto de Química - IQUFU e aos demais técnicos, pelo apoio e oportunidade de realizar este curso de pós-graduação.

Aos órgãos de fomento, FAPEMIG e CNPq pelo suporte financeiro durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Grupo de Pesquisa em Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT) e Rede Mineira de Química.

À CAPES pela bolsa concedida.

“Hoje, neste tempo que é seu, o futuro está sendo plantado. As escolhas que você procura, os amigos que você cultiva, as leituras que você faz, os valores que você abraça e os amores que você ama, tudo será determinante para a colheita futura.”

Padre Fábio de Melo

PUBLICAÇÕES

- F. C. Romeiro, J. Z. Marinho, A. C. A. Silva, N. F. Cano, N. O. Dantas, R. C. Lima. “Photoluminescence and magnetism in Mn^{2+} -doped ZnO nanostructures grown rapidly by the microwave hydrothermal method”, *Journal of Physical Chemistry C*, 117, 26222-26227, 2013.
- J.Z. Marinho, R.H.O. Montes, A.P. de Moura, E. Longo, J.A. Varela, R.A.A. Munoz, R.C. Lima. “Rapid preparation of α -FeOOH and α -Fe₂O₃ nanostructures by microwave heating and their application in electrochemical sensors”, *Materials Research Bulletin*, 49, 572–576, 2014.
- J. Z. Marinho, L. M. Santos, L. R. Macario, E. Longo, A. E. H. Machado, A. O. T. Patrocínio, R. C. Lima. “Rapid preparation of (BiO)₂CO₃ nanosheets by microwave-assisted hydrothermal method with promising photocatalytic activity under UV-Vis light”, *Journal of Brazilian Chemical Society*, 26, 498-505, 2015.
- F. C. Romeiro, J. Z. Marinho, S. C. S. Lemos, A. P. de Moura, P. G. Freire, L. F. da Silva, E. Longo, R. A. A. Munoz, R. C. Lima. “Rapid synthesis of Co, Ni co-doped ZnO nanoparticles: Optical and electrochemical properties”, *Journal of Solid State Chemistry*, 230, 343–349, 2015.

RESUMO

Nanoestruturas de ZnO puro e dopado com os íons terras raras (TR: Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+}), preparadas pelo método hidrotérmico de micro-ondas (HM), com propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas foram obtidas no presente trabalho. Os materiais foram sintetizados sob baixa temperatura, à 90 °C, e em curtos tempos de reação, de 2 e 16 minutos. A formação da fase hexagonal wurtzita foi observada para as amostras de ZnO puro e dopado com os íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} . Os resultados de refinamento Rietveld exibiram coeficientes de confiabilidade referentes a um bom refinamento. Os espectros Raman revelaram a presença do modo E_{2H} em 438 cm^{-1} confirmando a formação da estrutura hexagonal wurtzita do ZnO para todas as amostras obtidas e as distorções locais geradas pela adição dos íons terras raras causando uma desordem à curto alcance na estrutura do ZnO. As imagens de MEV-FEG mostraram a importância do tempo de síntese na formação das nanoestruturas de ZnO puro e dopado. As amostras sintetizadas em 2 minutos são constituídas de partículas com formas irregulares, enquanto que após 16 minutos de síntese, observou-se um crescimento direcional das partículas com a formação de placas homogêneas e espessura média de 45 nm. Os espectros EDX confirmaram a presença dos elementos cério, samário e gadolínio nas amostras dopadas e a pureza das mesmas. Todas as amostras apresentaram propriedades fotoluminescentes com banda larga na região visível do espectro, com emissão máxima na região verde-laranja. A incorporação dos íons dopantes levou a um aumento na porcentagem de área de emissão na região do verde, associada à presença de vacâncias de oxigênio. A morfologia e o tamanho das partículas formadas, que tiveram influência especialmente da dopagem e do tempo de reação hidrotérmica, desempenharam um papel fundamental na atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados. Todos os materiais obtidos apresentaram atividade fotocatalítica, sendo que os catalisadores que apresentaram um ótimo desempenho frente à degradação do corante azul de metileno foram: ZnO dopado com 2% em mol de Gd^{3+} à 2 minutos, 1% em mol de Gd^{3+} à 16 minutos e 2% em mol de Sm^{3+} à 16 minutos, com 65%, 73% e 100% de eficiência, respectivamente.

Palavras-Chave: óxido de zinco; terras raras; método hidrotérmico de micro-ondas; fotoluminescência; fotocatalise.

ABSTRACT

Nanostructures of ZnO pure and doped with rare earth ions (TR: Ce⁴⁺, Sm³⁺ and Gd³⁺), prepared by the microwave hydrothermal (MH) method, with photoluminescent and photocatalytic properties were obtained in the present work. The materials were synthesized under low temperature at 90 °C and in short reaction times of 2 and 16 minutes. The formation of the wurtzite hexagonal phase was observed for samples of pure ZnO and doped with the Ce⁴⁺, Sm³⁺ and Gd³⁺ ions. The Rietveld refinement results exhibited reliability coefficients for good refinement. Raman spectra revealed the presence of the E_{2H} mode at 438 cm⁻¹ confirming the formation of the ZnO wurtzite hexagonal structure for all samples obtained and the local distortions generated by the addition of the rare earth ions causing a short-range disorder in the ZnO structure. MEV-FEG images showed the importance of the time of synthesis in the formation of pure and doped ZnO nanostructures. The samples synthesized in 2 minutes are irregularly shaped particles, while after 16 minutes of synthesis, a directional growth of the particles was observed with the formation of homogeneous plates with a mean thickness of 45 nm. The EDX spectra confirmed the presence of the cerium, samarium and gadolinium elements in the doped samples and their purity. All samples presented photoluminescent properties with broad band in the visible region of the spectrum, with maximum emission in the green-orange region. The incorporation of doping ions led to an increase in the percentage of emission area in the green region, associated to the presence of oxygen vacancies. The morphology and size of the formed particles, which had a special influence on doping and hydrothermal reaction time, played a fundamental role in the photocatalytic activity of the synthesized materials. All the materials obtained showed photocatalytic activity, and the catalysts that presented the best performance against the degradation of the methylene blue dye were: ZnO doped with 2 mol% Gd³⁺ at 2 minutes, 1 mol% Gd³⁺ at 16 minutes and 2 mol% Sm³⁺ at 16 minutes, with 65%, 73% and 100% efficiency, respectively.

Keywords: zinc oxide; rare earths; microwave-hydrothermal method; photoluminescence; photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	Estruturas cristalinas do ZnO do tipo (a) sal rocha (NaCl), (b) blenda de zinco e (c) wurtzita, no qual as esferas em cinza e em preto representam o zinco e o oxigênio, respectivamente.	3
FIGURA 2	Representação da estrutura hexagonal de ZnO com os parâmetros de rede externos: o plano basal (a), o plano uniaxial (c) e o parâmetro interno (u) (O parâmetro interno u indica o deslocamento de Zn-O ao longo da constante de rede c.).	4
FIGURA 3	Representação esquemática das dimensões estruturais dos materiais e algumas de suas propriedades esperadas.	9
FIGURA 4	Espectro eletromagnético.	11
FIGURA 5	Esquema representativo da direção de fluxo de calor por (a) aquecimento de convecção convencional e (b) por aquecimento de micro-ondas.	13
FIGURA 6	Representação dos processos de excitação, decaimento radiativo e decaimento não radiativo durante o fenômeno da luminescência.	16
FIGURA 7	Representação esquemática dos três principais modelos teóricos para a explicação do fenômeno de emissão fotoluminescente.	18

FIGURA 8	Representação esquemática do modelo teórico de banda larga.	19
FIGURA 9	Estrutura molecular do corante azul de metileno.	22
FIGURA 10	Representação esquemática do mecanismo simplificado de fotoativação de um semicondutor.	23
FIGURA 11	Representação esquemática do processo de síntese para amostra pura.	30
FIGURA 11.1	Representação esquemática do processo de síntese para as amostras dopadas.	31
FIGURA 12	Imagens do sistema HM e seus demais componentes	32
FIGURA 13	Sistema fotoquímico empregado em escala de laboratório (1) Fonte de radiação com uma lâmpada de xenônio de 300 W, (2) Reator fotocatalítico, (3) Sistema de resfriamento (mangueiras com entrada de água).	38
FIGURA 14	Difratogramas de raios X para o ZnO puro (a), dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} (b), dopado com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} (c) e dopado com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} obtidos no tempo de 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.	40

- FIGURA 15** Difractogramas de raios X para o ZnO puro (a), dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} (b), dopado com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} (c) e dopado com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} obtidos no tempo de 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas. 42
- FIGURA 16** Região ampliada do pico (101) nos difratogramas de raios X para as amostras de ZnO puro e dopadas com os íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} obtidos no tempo de 2 minutos (a) – (c) e 16 minutos (d) - (f) pelo método hidrotérmico de micro-ondas. 43
- FIGURA 17** Resultados obtidos por refinamento Rietveld para as amostras ZnO puro (a), dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} (b) – (c), dopado com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} (d) – (e) e dopado com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} (f) – (g) obtidas no tempo de 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas. 45
- FIGURA 18** Resultados obtidos por refinamento Rietveld para as amostras ZnO puro (a), dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} (b) – (c), dopado com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} (d) – (e) e dopado com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} (f) – (g) obtidas no tempo de 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas. 46

- FIGURA 19** Representação das estruturas hexagonal do óxido de zinco puro e dopado (2% em mol de Ce^{4+} , Gd^{3+} e Sm^{3+}) e as estruturas das fases secundárias (hexagonal $\text{Sm}(\text{OH})_3$ e cúbica CeO_2) obtidas por meio do Refinamento Rietveld. As esferas vermelhas representam o átomo de oxigênio, esferas cinza o zinco, esferas rosa claro o hidrogênio, roxa o samário, verde o gadolínio e amarelo o cério. 52
- FIGURA 20** Espectros Raman das amostras de ZnO puro (a), dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} (b), dopado com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} (c) e dopado com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} sintetizadas no tempo de 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas. 55
- FIGURA 21** Espectros Raman das amostras de ZnO puro (a), dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} (b), dopado com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} (c) e dopado com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} sintetizadas no tempo de 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas. 56
- FIGURA 22** Espectros no UV-vis das amostras de ZnO puro, dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} , dopado com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} e dopado com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} sintetizadas no tempo de (a) 2 minutos e (b) 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas. 59
- FIGURA 23** Imagens obtidas por MEV-FEG e espectros EDX das amostras de ZnO puro (a), dopado com 1% em mol de Ce^{4+} (b) e 2% em mol de Ce^{4+} (c) sintetizadas no tempo de 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas. 62

- FIGURA 23.1** Imagens obtidas por MEV-FEG e espectros EDX das amostras de ZnO dopado com 1% em mol de Sm^{3+} (d), 2% em mol de Sm^{3+} (e), 1% em mol de Gd^{3+} (f) e 2% em mol de Gd^{3+} (g), sintetizadas no tempo de 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas. 63
- FIGURA 24** Imagens obtidas por MEV e espectros EDX das amostras de ZnO puro (a), dopado com 1% em mol de Ce^{4+} (b) e 2% em mol de Ce^{4+} (c) sintetizadas no tempo de 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas. 65
- FIGURA 24.1** Imagens obtidas por MEV e espectros EDX das amostras de ZnO dopado com 1% em mol de Sm^{3+} (d), 2% em mol de Sm^{3+} (e), 1% em mol de Gd^{3+} (f) e 2% em mol de Gd^{3+} (g), sintetizadas no tempo de 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas. 66
- FIGURA 25** Espectros de emissão fotoluminescente ($\lambda_{\text{exc}} = 350,7 \text{ nm}$) para as amostras dopadas com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} (a), dopado com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} (b) e dopado com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} (c) sintetizadas no tempo de 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas. 69
- FIGURA 26** Decomposição das bandas de emissão fotoluminescente para as amostras de ZnO puro, dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} , dopado com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} e dopado com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} sintetizadas no tempo de 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas. 70

- FIGURA 27** Espectros de emissão fotoluminescente ($\lambda_{exc} = 350,7 \text{ nm}$) para as amostras dopadas com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} (a), dopado com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} (b) e dopado com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} (c) sintetizadas no tempo de 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas. 74
- FIGURA 28** Decomposição das bandas de emissão fotoluminescente para as amostras de ZnO puro, dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} , dopado com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} e dopado com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} sintetizadas no tempo de 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas. 75
- FIGURA 29** Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio pelas amostras de ZnO puro e dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} sintetizadas no tempo de 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas. 79
- FIGURA 30** Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio pelas amostras de ZnO puro e dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} sintetizadas no tempo de 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas. 80
- FIGURA 31** Fotodegradação do azul de metileno na ausência do catalisador (a). Tempo total de 180 min. Espectro de absorvância no UV-vis do azul de metileno na presença de ZnO puro (b), (c) 1% em mol de Ce^{4+} e (d) 2% em mol de Ce^{4+} . (e) Curso temporal de degradação fotocatalítica de azul de metileno. Para as amostras obtidas no tempo de 2 minutos. 85

- FIGURA 32** Espectros de absorvância no UV-vis do azul de metileno na presença de ZnO puro (a), (b) 1% em mol de Sm^{3+} e (c) 2% em mol de Sm^{3+} . Curso temporal de degradação fotocatalítica de azul de metileno (d). Para as amostras obtidas no tempo de 2 minutos. 86
- FIGURA 33** Espectros de absorvância no UV-vis do azul de metileno na presença de ZnO puro (a), (b) 1 mol% Gd^{3+} e (c) 2 mol% Gd^{3+} . Curso temporal de degradação fotocatalítica de azul de metileno (d). Para as amostras obtidas no tempo de 2 minutos. 87
- FIGURA 34** A descoloração de AM mediada pelos catalisadores ZnO puro, 1% em mol e 2% em mol de Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} preparados pelo método hidrotérmico de micro-ondas durante 2 minutos, ajustados de acordo com uma cinética de pseudo-primeira ordem. 90
- FIGURA 35** Espectros de absorvância no UV-vis do azul de metileno na presença de ZnO puro (a), (b) 1% em mol de Ce^{4+} e (c) 2% em mol de Ce^{4+} . Curso temporal de degradação fotocatalítica de azul de metileno (d). Para as amostras obtidas no tempo de 16 minutos. 92
- FIGURA 36** Espectros de absorvância no UV-vis do azul de metileno na presença de ZnO puro (a), (b) 1% em mol de Sm^{3+} e (c) 2% em mol de Sm^{3+} . Curso temporal de degradação fotocatalítica de azul de metileno (d). Para as amostras obtidas no tempo de 16 minutos. 93

- FIGURA 37** Espectros de absorvância no UV-vis do azul de metileno na presença de ZnO puro (a), (b) 1% em mol de Gd^{3+} e (c) 2% em mol de Gd^{3+} . Curso temporal de degradação fotocatalítica de azul de metileno (d). Para as amostras obtidas no tempo de 16 minutos. 94
- FIGURA 38** A descoloração de AM mediada pelos catalisadores ZnO puro, 1% em mol e 2% em mol de Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} preparados pelo método hidrotérmico de micro-ondas durante 16 minutos, ajustados de acordo com uma cinética de pseudo-primeira ordem. 97
- FIGURA 39** Esquema representativo proposto para a fotodegradação de azul de metileno utilizando ZnO puro e dopado com Gd^{3+} sob irradiação UV-vis. 99

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Algumas propriedades físico-químicas dos lantanídeos.	7
TABELA 2	Reagentes empregados na síntese hidrotérmica	28
TABELA 3	Coefficientes de confiabilidade obtidos para cada amostra sintetizada no tempo de 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.	47
TABELA 4	Coefficientes de confiabilidade obtidos para cada amostra sintetizada no tempo de 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.	48
TABELA 5	Valores dos parâmetros de rede para as amostras de ZnO puro e dopado com os íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} obtidos no tempo de 2 minutos pelo método de Rietveld.	48
TABELA 6	Valores dos parâmetros de rede para as amostras de ZnO puro e dopado com os íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} obtidos no tempo de 16 minutos pelo método de Rietveld.	49
TABELA 7	Fração de cada fase obtida pelo método de Rietveld para as amostras dopadas com 2% em mol de TR (TR = Ce^{4+} , Sm^{3+}).	50

TABELA 8	Valores de largura à meia altura relativa ao modo E_{2H} em 438 cm^{-1} no Raman.	58
TABELA 9	Valores de E_{gap} para as amostras de ZnO puro e dopado com os íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} .	61
TABELA 10	Valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para a amostras de ZnO puro obtida em 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.	71
TABELA 11	Valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para a amostras de ZnO dopadas com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} obtidas em 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.	72
TABELA 12	Valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para a amostras de ZnO dopadas com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} obtidas em 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.	72
TABELA 13	Valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para a amostras de ZnO dopadas com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} obtidas em 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.	73

TABELA 14	Valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para a amostras de ZnO puro obtida em 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.	76
TABELA 15	Valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para a amostras de ZnO dopadas com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} obtidas em 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.	76
TABELA 16	Valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para a amostras de ZnO dopadas com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} obtidas em 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.	77
TABELA 17	Valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para a amostras de ZnO dopadas com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} obtidas em 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.	77
TABELA 18	Área superficial específica e porosidade estimada para as amostras de ZnO puro e dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} sintetizadas no tempo de 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.	81

TABELA 19	Área superficial específica e porosidade estimada para as amostras de ZnO puro e dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} sintetizadas no tempo de 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.	82
TABELA 20	Eficiência de fotodescoloração para as diferentes amostras obtidas no tempo de 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.	88
TABELA 21	Constante aparente de velocidade k calculada para os diferentes catalisadores preparados pelo método hidrotérmico de micro-ondas durante 2 min.	91
TABELA 22	Eficiência de fotodescoloração para as diferentes amostras obtidas no tempo de 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.	95
TABELA 23	Constante aparente de velocidade k calculada para os diferentes catalisadores preparados pelo método hidrotérmico de micro-ondas durante 16 min.	98

LISTA DE ABREVIACÕES

TR – terras raras

AM – azul de metileno

BV - banda de valência

BC - banda de condução

DRX – Difração de raios X

MEV-FEG – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

EDX - Análise de raios X por dispersão em energia

FL – Fotoluminescência

HM – método hidrotérmico de micro-ondas

λ – Comprimento de onda

UV-vis – Ultravioleta e visível

GSAS – “*General Structure Analysis System*” - Software de análise da estrutura de materiais

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1	Nanotecnologia e Nanomateriais: histórico e avanços	1
1.2	Óxido de zinco (ZnO)	2
1.3	Terras raras (TR)	5
1.4	Métodos químicos de síntese de materiais nanoestruturados	8
1.4.1	Método hidrotérmico de micro-ondas (HM)	10
1.5	Luminescência	14
1.6	Processos fotocatalíticos: fotocatalise heterogênea e catalisadores	21
2.	OBJETIVOS	27
3.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	28
3.1	Reagentes	28
3.2	Síntese dos materiais	29
3.3	Método hidrotérmico de Micro-ondas (HM)	32
3.4	Caracterizações	33
3.4.1	Difração de raios X (DRX)	33
3.4.2	Espectroscopia de espalhamento Raman	34
3.4.3	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e análise de raios X por dispersão em energia (EDX)	35
3.4.4	Espectroscopia de reflectância difusa na região do Ultravioleta e visível (UV-vis)	35
3.4.5	Fotoluminescência	36
3.5	Área superficial específica	36
3.6	Ensaio Fotocatalítico	37

4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1	Difração de raios X (DRX)	39
4.2	Espectroscopia Raman	52
4.3	Espectroscopia no Ultravioleta-visível (UV-vis)	58
4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) e análise de raios X por dispersão em energia (EDX)	61
4.5	Estudo das propriedades fotoluminescentes	68
4.6	Área superficial específica	78
4.7	Estudo da atividade fotocatalítica	84
5.	CONCLUSÕES	100
6.	PERSPECTIVAS	102
7.	REFERÊNCIAS	103

1. INTRODUÇÃO

1.1. Nanotecnologia e nanomateriais: histórico e avanços

A área do conhecimento, estabelecida no século XXI, conhecida como Nanotecnologia é responsável pelo conjunto de conhecimentos que permitem estudar as propriedades da matéria em nanoescala, com a geração de novos materiais e dispositivos. Alguns dos objetivos são o desenvolvimento de dispositivos para a geração e armazenamento de energia, a criação de novos materiais, com o intuito de melhorar a eficiência de materiais convencionais, além do desenvolvimento de novas tecnologias para transporte de fármacos, os chamados *drugs delivery* (ZARBIN, 2007; KUMAR e RAO, 2015; CHEN *et al.*, 2016).

As propriedades ópticas, magnéticas, dielétricas e catalíticas desses materiais nanoestruturados são fortemente dependentes da forma (morfologia) e do tamanho de suas partículas. Desta forma, os diversos materiais, como óxidos semicondutores, cerâmicas, compósitos e polímeros podem ter suas propriedades moldadas ou modificadas sem que haja alteração de sua composição química e/ou estrutura, mas somente pelo controle do tamanho e morfologia de suas partículas com o método de síntese (ZARBIN, 2007). A compreensão do termo nanotecnologia foi apresentada em 1974, pelo professor Norio Taniguchi, com o desenvolvimento de pesquisas para o processamento de novos materiais (PACHECO-TORGAL e JALALI, 2011).

A popularização da palavra "nanotecnologia" ocorreu nos anos 80-90 pelo cientista americano Eric Drexler, o qual se referia à construção de máquinas em escala molecular, como motores, braços mecânicos, computadores, além das várias pesquisas realizadas na engenharia molecular (DREXLER, 1992). Drexler passou a descrever e analisar esses aparelhos, dando respostas às acusações de ficção científica geradas na época. Com a descoberta do microscópio eletrônico de varredura de tunelamento por Binning, Rohrer, Gerber e Weibel em 1982 (GARCIA, 1986) e pela descoberta dos nanotubos de carbono por Sumio Iijima (IJIMA, 1991), a nanotecnologia recebeu mais atenção da comunidade científica de forma a impulsionar as pesquisas desenvolvidas nesta área. A química, a biologia, a física, a medicina, a engenharia, a eletrônica e a agronomia beneficiam-se com os avanços da nanotecnologia, devido ao fato dos

nanomateriais exibirem características promissoras compatíveis com as propriedades esperadas em cada aplicação de determinada área de pesquisa.

Diversos óxidos metálicos, como o TiO_2 , o ZnO , o Ag_2WO_4 , o CoWO_3 e o Bi_2O_3 por exemplo, têm recebido grande atenção devido ao uso em dispositivos eletrônicos, óticos e eletroquímicos produzidos em nanoescala (BESSEKHOUAD *et al.*, 2005; CHEN e LO, 2011; XIANG *et al.*, 2012; MARINHO *et al.*, 2014; DA SILVA *et al.*, 2016; KUMAR e KARUPPUCHAMY, 2016; ZHU *et al.*, 2016).

As propriedades químicas, óticas, elétricas e magnéticas dos materiais podem depender do meio de síntese e das condições de obtenção. O material preparado por diferentes métodos de síntese pode apresentar mudanças significativas na sua estrutura cristalina, na morfologia e em suas propriedades físico-químicas (LEE e YANG, 2005; SHOJAEE *et al.*, 2010; SHARMA *et al.*, 2011; LOPES *et al.*, 2016; PHURUANGRAT *et al.*, 2016). Inúmeros são os materiais nanométricos de interesse na literatura como o SnO_2 , TiO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , ZnO , etc. O óxido de zinco é o material investigado no presente estudo.

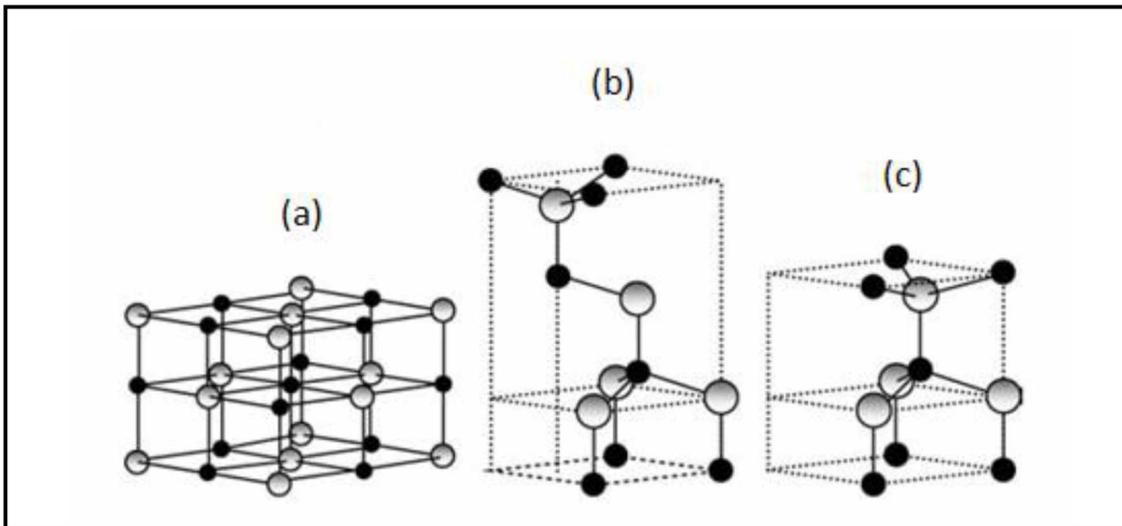
1.2. Óxido de zinco (ZnO)

O óxido de zinco, um semicondutor binário do grupo II-VI, pode-se cristalizar tanto na forma cúbica (blenda de zinco e sal rocha) quanto na forma hexagonal (wurtzita). Na estrutura hexagonal, cada ânion do cristal (oxigênio) é ligado a um cátion (zinco) nos vértices de um tetraedro. Essa coordenação tetraédrica é típica de uma ligação sp^3 covalente, mas estes materiais também apresentam um caráter substancial iônico, tendendo a aumentar a energia de *band gap* (OZGUR *et al.*, 2005; JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007; LIMA *et al.*, 2008; SU *et al.*, 2015; SAMADI *et al.*, 2016). O caráter iônico do ZnO está no limite entre os semicondutores iônicos e covalentes, ou seja, sob condições de pressão hidrostática, os semicondutores II-VI podem ter sua estrutura alterada para sal rocha (por exemplo, NaCl) (MORKOÇ e OZGUR, 2009).

Das três estruturas cristalinas apresentadas, apenas a estrutura do tipo wurtzita é termodinamicamente estável à temperatura ambiente. As demais estruturas são obtidas somente em condições especiais de síntese. A estrutura blenda de zinco pode ser estabilizada somente por crescimento em substratos cúbicos e a estrutura sal rocha (NaCl) pode ser obtida somente sob altas pressões (OZGUR *et al.*, 2005; ZHANG e

HUANG, 2007; MORKOÇ e OZGUR, 2009; LEITNER *et al.*, 2013). A Figura 1 ilustra os tipos de cristais citados acima no texto.

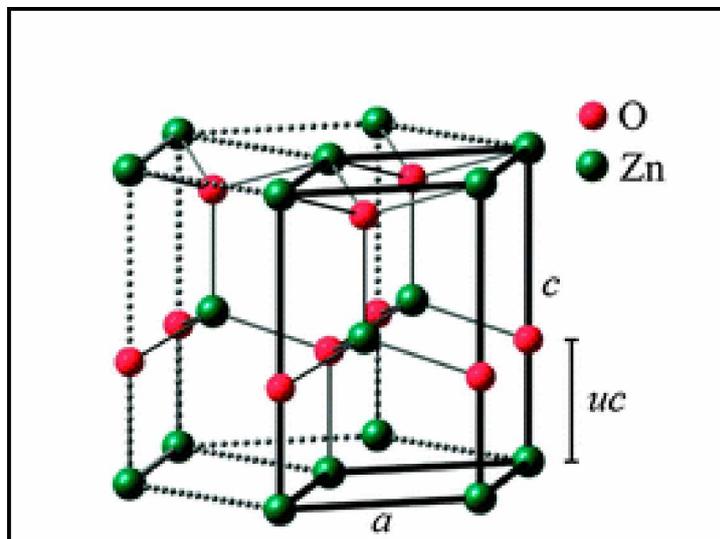
Figura 1. Estruturas cristalinas do ZnO do tipo (a) sal rocha (NaCl), (b) blenda de zinco e (c) wurtzita, no qual as esferas em cinza e em preto representam o zinco e o oxigênio, respectivamente.



Fonte: Adaptado de (OZGUR *et al.*, 2005).

O ZnO na fase wurtzita consiste em uma estrutura hexagonal, com parâmetros de rede $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ pertencente ao grupo espacial C_{6v}^4 ou $P6_3mc$ e classe cristalográfica $6mm$, na qual, na cela unitária, cada átomo de zinco ocupa o centro de um tetraedro distorcido, coordenado a quatro outros átomos de oxigênio (Figura 2). A célula unitária da wurtzita possui dois parâmetros de rede externos: o plano basal (a) e o plano uniaxial (c) e um parâmetro interno u , que descreve as posições do cátion e do ânion em relação ao eixo z . A constante interna u e o volume, V , podem ser expressos em função dos parâmetros externos a e c da seguinte maneira: $u = \frac{1}{4} + (c / 3a)$, e $V = (3^{1/2}/2) \cdot a \cdot c$ (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2009; MORKOÇ e OZGUR, 2009; NISKANEN *et al.*, 2013).

Figura 2. Representação da estrutura hexagonal de ZnO com os parâmetros de rede externos: o plano basal (a), o plano uniaxial (c) e o parâmetro interno (u) (O parâmetro interno u indica o deslocamento de Zn-O ao longo da constante de rede c).



Fonte: (NISKANEN *et al.*, 2013).

O ZnO é conhecido como um semicondutor não estequiométrico caracterizado por exibir metal em excesso ($Zn_{1+x}O$) ou deficiência em oxigênio (ZnO_{1-x}). Este metal em excesso incorpora-se na estrutura cristalina do ZnO como átomos intersticiais (Zn_i), ocorrendo a formação de vacâncias de oxigênio (V_O). Estes defeitos ionizam-se e doam elétrons para a banda de condução, tornando o material um semicondutor intrínseco do tipo- n (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007; DROUILLY *et al.*, 2012).

Os átomos de zinco e de oxigênio não ocupam mais do que 40% do volume da cela unitária e somente a metade dos sítios tetraédricos é ocupada pelos cátions deixando espaços livres. Logo, a estrutura do ZnO é relativamente aberta, pouco compacta com todas as posições octaédricas e metade das posições tetraédricas vazias. Desse modo é relativamente fácil incorporar impurezas ou dopantes na célula unitária do ZnO (SHRIVER e ATKINS, 2008; BERGER, 2013), com a finalidade de investigar os efeitos sobre suas propriedades.

O óxido de zinco é um dos materiais mais importantes de uso industrial e tecnológico devido às suas diversas propriedades físico-químicas, tais como eletroluminescência (ALVI *et al.*, 2010), catodoluminescência (CHANG, 2014), fotoluminescência (WANG *et al.*, 2007; MURMU *et al.*, 2011; TAN *et al.*, 2016) e propriedades magnéticas (NGUYEN DUC *et al.*, 2016; SHINGANGE *et al.*, 2017),

permitindo à aplicação em sensores de gás (MHLONGO *et al.*, 2016; YIN *et al.*, 2016) devido às vacâncias de oxigênio, fotocatalise heterogênea (YANG *et al.*, 2004; YAYAPAO *et al.*, 2013; MOUSSA *et al.*, 2016), atividade antibactericida (MARY *et al.*, 2016), células solares (BOUJNAH *et al.*, 2016; ZHOU *et al.*, 2016) e em dispositivos optoeletrônicos, devido à sua energia de *gap* (3,37 eV) (KAJBAFVALA *et al.*, 2012; KIOMARSIPOUR e RAZAVI, 2012).

Em particular, a síntese de nanoestruturas de óxido de zinco tem atraído grande interesse em razão das diversas aplicações apresentadas e das novas possibilidades de aplicações geradas com a variação do método de síntese, dos fatores experimentais e com a inserção de dopantes na matriz do óxido. O interesse na adição de íons terras raras nas redes de óxidos semicondutores tem aumentado na literatura, especialmente na investigação das propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas, conforme o objetivo deste trabalho.

1.3. Terras raras (TR)

De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) o termo lantanídeo refere-se aos quatorze elementos que seguem o lantânio na tabela periódica (Ce-Lu), sendo que a inclusão dos elementos escândio e ítrio origina o termo metais das “terras raras”, embora seja mais comum na literatura incluir o lantânio na nomenclatura dos lantanídeos (ABRÃO, 1994; GÁLICO, 2014).

A terminologia “terra rara” foi originalmente utilizada para descrever a ocorrência em misturas de óxidos (arcaicamente denominada terras). Embora haja uso do termo “terra rara”, estes não são elementos raros e a sua abundância é relativamente alta, sendo encontrados principalmente em fosfatos minerais, como a monazita (ABRÃO, 1994).

A história das TR iniciou-se por volta do ano 1788 quando o capitão Arrhenius encontrou uma pedra preta próxima a Ytterby na Suécia. No ano de 1794, J. Gadolin isolou um óxido daquele mineral preto e nomeou de “Ytterbia”. Outro mineral foi encontrado por Klaproth e denominado de “ceria”, mais tarde descobriu que a partir deste mineral foi possível extrair lantânio, samário e gadolínio. A partir do mineral ítria foram separados os elementos ítrio, térbio, itérbio, escândio, túlio, hólmio, lutécio e disprósio. Demoraram cerca de 150 anos para que todos os metais terras raras fossem

isolados, devido à similaridade nas suas propriedades químicas (SERRA *et al.*, 2000; TROVARELLI, 2002; KODAIRA, 2003).

Nas últimas décadas, as terras raras tornaram-se vitais para uma grande variedade de materiais e tecnologias avançadas, incluindo os catalisadores, ligas metálicas, ímãs, ópticos, materiais luminescentes e lasers, baterias, eletrônica, conversão de energia eólica e solar, bio-análises e de imagem.

Muitos objetos do cotidiano contêm terras raras, como os carros, os telefones celulares, displays eletrônicos, lâmpadas fluorescentes, díodos emissores de luz (LEDs), fibras ópticas, micromotores, scanners médicos, entre outros. Além disso, é importante mencionar as aplicações militares, tais como os sistemas de orientação e binóculos de visão noturna (YANG *et al.*, 2002; MARTINS e ISOLANI, 2005; ELISEEVA e BUENZLI, 2011; SERRA *et al.*, 2015; RUNOWSKI e LIS, 2016).

A química dos elementos terras raras é predominantemente iônica e determinada principalmente pelo tamanho dos seus cátions trivalentes, sendo que os raios iônicos variam do lantânio (1,06 Å) ao lutécio (0,85 Å) dentro da série do lantânio, conforme apresentado na Tabela 1. O único lantanídeo no estado de oxidação (+IV) que é suficientemente estável em solução aquosa é o íon Ce^{4+} , podendo ser encontrado neste estado tetravalente em alguns compostos com alto poder oxidante (SASTRI *et al.*, 2003; MARTINS e ISOLANI, 2005).

Tabela 1. Algumas propriedades físico-químicas dos lantanídeos.

Número atômico (Z)	Nome	Símbolo	Configuração eletrônica	Valências	Raio M ³⁺ (Å)
57	Lantânio	La	[Xe]5d ¹ 6s ²	3	1,06
58	Cério	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	3,4	1,03
59	Praseodímio	Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	3,4	1,01
60	Neodímio	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	3	0,99
61	Promécio	Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	3	0,98
62	Samário	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	2,3	0,96
63	Európio	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	2,3	0,95
64	Gadolínio	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	3	0,94
65	Térbio	Tb	[Xe]4f ⁸ 6s ²	3,4	0,92
66	Disprósio	Dy	[Xe]4f ⁹ 6s ²	3	0,91
67	Hólmio	Ho	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	3	0,89
68	Érbio	Er	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	3	0,88
69	Túlio	Tm	[Xe]4f ¹² 6s ²	3	0,87
70	Itérbio	Yb	[Xe]4f ¹³ 6s ²	2,3	0,86
71	Lutécio	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	3	0,85

Fonte: (SASTRI *et al.*, 2003).

Na configuração trivalente os dois elétrons da subcamada 6s e um elétron 5d (ou um elétron 4f caso não possua elétron 5d) são removidos ficando os elétrons f fortemente atraídos pelo núcleo. O orbital correspondente aos elétrons 4f está localizado mais próximo do núcleo que os orbitais 5s e 5p, assim um íon Ln³⁺ não tem orbitais de fronteira com preferência direcional e suas ligações são melhores consideradas como provenientes de atrações eletrostáticas. Portanto o fato dos orbitais f estarem preenchidos ou vazios influenciam pouco as propriedades químicas desses elementos, no entanto seus espectros eletrônicos e suas propriedades magnéticas são dependentes da configuração eletrônica (SERRA *et al.*, 2015).

Uma importante característica desses elementos é a ocorrência da contração lantanídica, uma diminuição uniforme no tamanho atômico e iônico com o aumento do número atômico. A principal causa da contração é o efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f (ABRÃO, 1994; MARTINS e ISOLANI, 2005; SERRA *et al.*, 2015). Essas pequenas diferenças de

tamanho podem influenciar nas propriedades destes íons em solução ou em matrizes sólidas.

Um aspecto interessante de aplicações das terras raras é que, nem sempre, são necessárias grandes quantidades para obter as propriedades desejadas. Como por exemplo, em diversos materiais, devido às suas propriedades especiais, requer-se uma simples dopagem com terras raras em baixa concentração. Encontra-se reportado na literatura (LIANG *et al.*, 2015), o óxido de zinco dopado com 1% em mol de Ce^{4+} aplicado na fotodegradação do corante têxtil azul de metileno, sendo observados bons resultados para descoloração do corante (70% de descoloração). Por outro lado, neste estudo, foi observado que a partir do aumento da concentração do íon Ce^{4+} para 5% em mol, obteve-se uma menor eficiência fotocatalítica, com 50% de descoloração.

O estudo dos metais TR como dopante inserido na matriz do ZnO, especialmente obtido pela síntese hidrotérmica de micro-ondas com aplicação fotocatalítica e fotoluminescente ainda é um estudo relativamente novo. Os íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} vêm despertando grande interesse no estudo da dopagem de ZnO por inserir novos níveis de energia entre o *gap* do material. Estes defeitos gerados com a dopagem possibilitam a aplicação em dispositivos ópticos, nos processos fotocatalíticos e fotoluminescentes (OPREA *et al.*, 2012; FAISAL *et al.*, 2013; REZAEI e HABIBI-YANGJEH, 2013; KHATAEE *et al.*, 2015; FAROOQI e SRIVASTAVA, 2016; KAUR *et al.*, 2016).

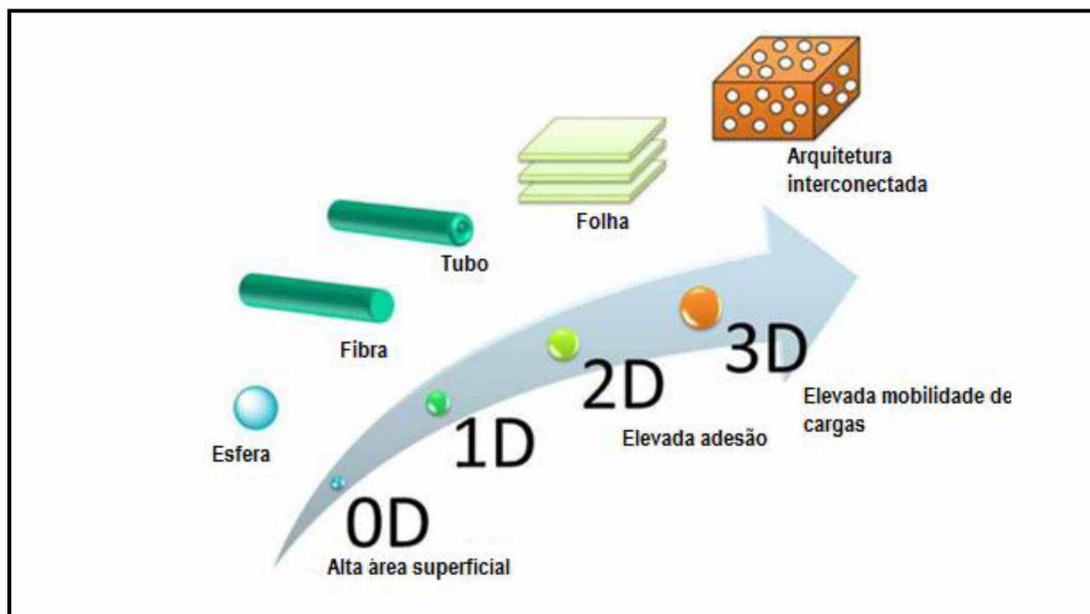
No presente trabalho foram empregados os íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} como dopantes na matriz do ZnO. A possibilidade de escolha do dopante lantanídeo permite trabalhar as propriedades do material sintetizado, especialmente as propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas.

1.4. Métodos químicos de síntese de materiais nanoestruturados

O uso de óxidos semicondutores nanoestruturados é uma alternativa muito interessante para aplicações, por exemplo, em fotocatalise, pois muitos fatores podem influenciar em suas propriedades, como tamanho de partícula, área superficial específica e volume dos poros, além de sua estrutura cristalina. Dessa forma, é importante o desenvolvimento de métodos de síntese para a obtenção de diferentes morfologias e tamanhos de partículas a fim de melhorar as propriedades do material. A Figura 3 ilustra diversos tipos de morfologias, que contemplam variadas áreas superficiais, adequadas

para os mais diversos usos, como no caso deste trabalho, a fotocatalise heterogênea e a fotoluminescência. Portanto, ressalta-se ainda que essas diferenças nas morfologias possam afetar também as propriedades do material (NAKATA e FUJISHIMA, 2012; LIM *et al.*, 2016; OSMAN *et al.*, 2016).

Figura 3. Representação esquemática das dimensões estruturais dos materiais e algumas de suas propriedades esperadas.



Fonte: Adaptado de (NAKATA e FUJISHIMA, 2012).

A síntese de óxidos semicondutores, especialmente o ZnO, em escala nanométrica sob condições brandas de temperatura e pressão, com o controle da cristalinidade, do tamanho e forma das partículas continua sendo um dos desafios da Química de Materiais.

Vários métodos para obtenção do ZnO têm sido utilizados, entre eles, o método sol-gel (LIMA, S. A. M. *et al.*, 2007; NGUYEN DUC *et al.*, 2016) baseia-se nas reações de hidrólise e condensação do precursor permitindo a formação de partículas de tamanho coloidal (sol) e posterior formação da rede tridimensional (gel), o método decomposição térmica (SRIKANTH e JEEVANANDAM, 2009) que envolve a obtenção do óxido pela decomposição do precursor pelo seu aquecimento em fornos mufla, o aquecimento por micro-ondas (TSAI *et al.*, 2012) que envolve a decomposição do precursor sob irradiação de micro-ondas, o hidrotérmico convencional (BARUAH e

DUTTA, 2009; JIANG *et al.*, 2010; AKHOON *et al.*, 2015) no qual solvente, neste caso a água, e o precursor é aquecido num sistema fechado sob pressão com a temperatura acima do ponto de ebulição do solvente, o método dos precursores poliméricos (SANCHEZ *et al.*, 2010; FANG *et al.*, 2013) que há a formação de um quelato de cátions misturados através de um ácido hidroxicarboxílico, a solução do sal no ácido é misturada com um álcool poli-hidroxilado (usualmente etilenoglicol) sob aquecimento, o método solvotermal (CHENG *et al.*, 2008; RAI *et al.*, 2013) analogamente ao método hidrotérmico, porém utiliza-se uma mistura de água e álcool como solvente e o método hidrotérmico de micro-ondas (HUANG *et al.*, 2008; DE MOURA *et al.*, 2010; MARINHO *et al.*, 2012; ROMEIRO *et al.*, 2013; LI, X. *et al.*, 2014) em que tem-se a combinação do método hidrotérmico com o aquecimento por micro-ondas.

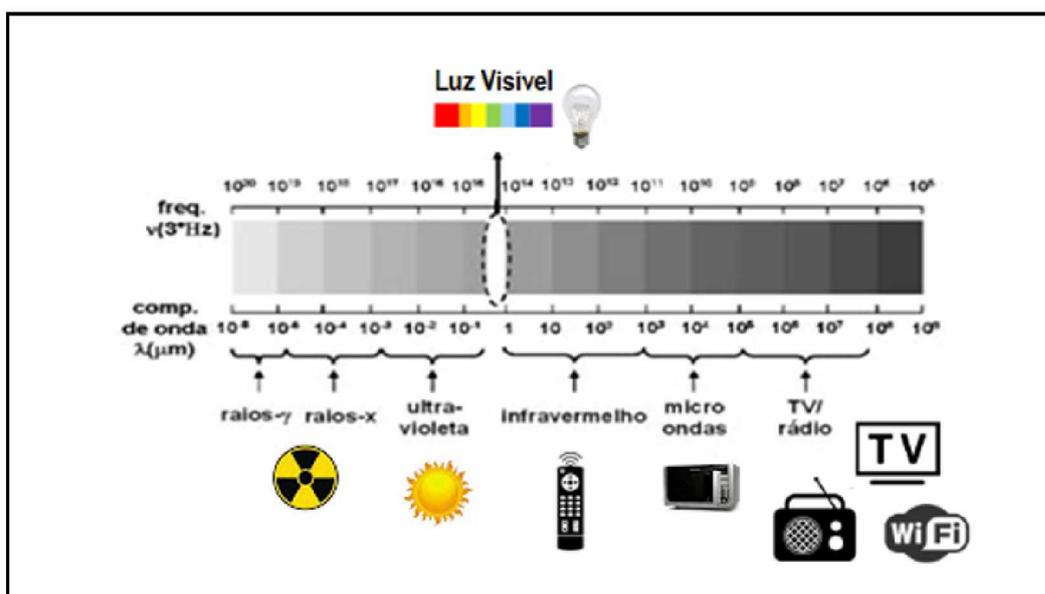
O método hidrotérmico de micro-ondas (HM) tem gerado grande interesse devido à simples manipulação do equipamento, o baixo custo, tecnologia limpa, os tempos curtos e as baixas temperaturas de síntese que são requeridos (KOMARNENI e KATSUKI, 2002; DOS SANTOS *et al.*, 2008; MENDES *et al.*, 2012; MARINHO *et al.*, 2013; LI, D. *et al.*, 2014; THANKACHAN *et al.*, 2017).

A seguir, serão abordados os principais fundamentos do método de síntese utilizado neste trabalho – o hidrotérmico de micro-ondas, utilizado para a obtenção das nanoestruturas de óxido de zinco puro e dopado com os íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} para estudo das propriedades fotoluminescentes e a fotocatalíticas.

1.4.1. Método hidrotérmico de micro-ondas (HM)

As micro-ondas são definidas por ondas eletromagnéticas com frequência entre 0,3 e 300 GHz, correspondendo a comprimentos de onda de 1 cm a 1 m, encontrando-se na região do espectro eletromagnético entre o infravermelho e as ondas de rádio (Figura 4). A energia associada a estas ondas eletromagnéticas é muito baixa, diferentemente do que é observado para a radiação ultravioleta, na qual é principalmente utilizada em processos fotoquímicos (MERESHCHENKO *et al.*, 2016; SARMIENTO *et al.*, 2016).

Figura 4. Espectro eletromagnético.



Fonte: Adaptado de (MICHA *et al.*, 2011).

No período da Segunda Guerra Mundial houve grandes interesses e investimentos em tecnologias militares, devido a isso, a invenção do magnetron possibilitou o uso das propriedades de micro-ondas (MO) (KOMARNENI *et al.*, 1992; PAPOULIS *et al.*, 2013) em sistemas de radares para a detecção de aeronaves e submarinos. Com o fim da Segunda Guerra, essa radiação eletromagnética passou a ser conhecida na fabricação dos primeiros fornos domésticos. Nestes fornos, o aquecimento dos alimentos é decorrente da ressonância das moléculas de água com uma frequência de 2,45 GHz (KOMARNENI e KATSUKI, 2010; DE MOURA *et al.*, 2011; RIDHA *et al.*, 2013).

O uso da tecnologia de micro-ondas, no âmbito da Ciência dos Materiais e das Ciências da saúde, tem despertado um interesse na síntese de compostos inorgânicos e orgânicos, no tratamento térmico dos materiais em escala laboratorial ou industrial, e na inativação de micro-organismos (PISANI JÚNIOR *et al.*, 2008; SOUZA *et al.*, 2012).

Na década de 60, deu-se início à utilização do forno de micro-ondas em laboratório na secagem de cerâmicas vermelhas. A Química Analítica foi a primeira a utilizar o forno de MO, sendo que os primeiros relatos de secagem de amostras, digestão de solução para análise elementar e dessorção térmica de compostos se deu na década de 70. O interesse pelo uso de MO tem decorrido da redução das etapas de síntese, melhoria das propriedades físico-químicas em cerâmicas e na economia de

tempo e energia alcançada no processamento de diferentes materiais (BARBOZA *et al.*, 2001; SANSEVERINO, 2002).

O tratamento hidrotérmico tem se mostrado bastante útil na preparação de materiais nanoestruturados devido ao processo de reação ser bastante simples e fácil de ser controlado; sobretudo, a temperatura requerida de reação é baixa, proporcionando também um controle sobre o tamanho das partículas. Dentro deste contexto, S. Komarneni *et. al* (1992) foram os pioneiros a combinar a radiação de micro-ondas com o sistema hidrotérmico na síntese de pós cerâmicos, buscando solucionar a questão do gradiente térmico e da lenta velocidade de reação. A utilização da energia de micro-ondas associada ao sistema hidrotérmico para a síntese de materiais oferece vantagens quanto à redução do tempo de processamento, economia de energia e baixa poluição atmosférica (KOMARNENI e KATSUKI, 2002; WU *et al.*, 2012).

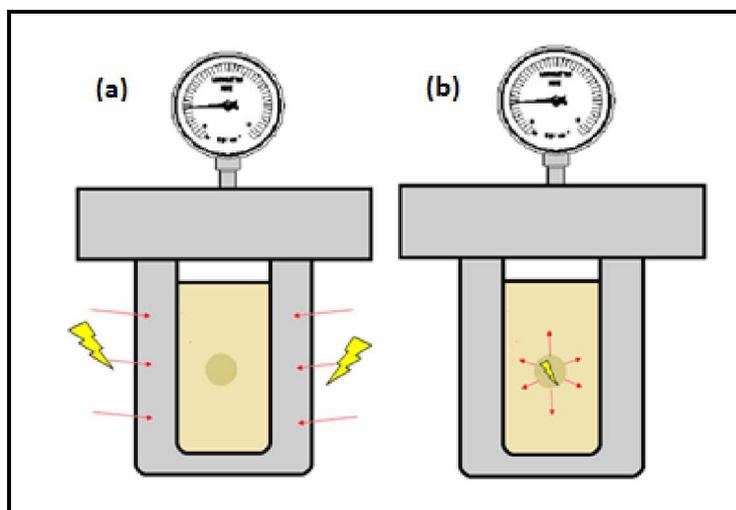
Alguns óxidos nanoestruturados tais como, óxidos de cobre, níquel, titânio e zinco têm sido obtidos por síntese hidrotérmica convencional em temperaturas amenas, na ordem de 90 °C a 200 °C e em tempos longos de síntese que podem variar entre 12 a 120 horas (CAO *et al.*, 2015; BURUNGALÉ *et al.*, 2016; FTERICH *et al.*, 2016; JIAO *et al.*, 2016). No sistema convencional, o solvente é aquecido de forma indireta por transmissão de calor. O reator, de aço inoxidável, é aquecido por meio de uma fonte externa de calor (por exemplo, por resistência elétrica) via condução térmica, e, por conseguinte, as regiões da solução em contato com a parede interna do reator irão se aquecer primeiramente, causando o aparecimento de gradientes térmicos (LIENHARD, 2013). No sistema hidrotérmico de micro-ondas, o aquecimento da solução é direto e homogêneo. Na associação do método hidrotérmico com a radiação de MO, o gradiente térmico praticamente não existe, o aquecimento ocorre no interior do material e dele é transferido para toda vizinhança. Devido a este processo, é possível observar uma nucleação homogênea e um crescimento uniforme das partículas (VOLANTI *et al.*, 2007; CHEN e LO, 2011; DE MOURA *et al.*, 2011; LEBEDEV *et al.*, 2012; PHURUANGRAT *et al.*, 2016).

A síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas proporciona um aquecimento rápido no sistema. Esse rápido tratamento térmico, chamado de aquecimento dielétrico, envolve dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor. O primeiro deles é chamado rotação de dipolo que se relaciona com o alinhamento das moléculas (que tem dipolos permanentes ou induzidos) com o campo eletromagnético aplicado. Quando o campo é removido, as moléculas voltam a um

estado desordenado, e então, a energia que foi absorvida é dissipada na forma de calor. Como o campo eletromagnético oscila constantemente, ocorre assim um pronto aquecimento destas moléculas. O segundo mecanismo é conhecido como condução iônica, em que há uma movimentação translacional das cargas quando um campo elétrico é aplicado, levando a um aumento das colisões efetivas, portanto, a geração de energia cinética em energia térmica (SANSEVERINO, 2002; VOLANTI *et al.*, 2007).

Na Figura 5, estão ilustrados os dois processos de aquecimento, o convencional e o HM.

Figura 5. Esquema representativo da direção de fluxo de calor por (a) aquecimento de convecção convencional e (b) por aquecimento de micro-ondas.



Fonte: o Autor (2017).

I. M. Pinatti *et. al* (2016) sintetizaram CaTiO_3 puro e dopado com Sm^{3+} pelo método HM nas condições de síntese de 140°C por 16 minutos. Neste estudo, descreveram um processo para a obtenção direta de nanocristais de CaTiO_3 , em que a metodologia utilizada foi responsável pela presença de propriedades incomuns e interessantes para estes novos materiais luminescentes.

A. Phuruangrat *et. al* (2016) descreveram as propriedades magnéticas das nanopartículas de CuFe_2O_4 obtidos pelo método HM a 150°C por 20 minutos. A variação do pH na síntese influenciou nas morfologias das ferritas assim como na formação de diferentes defeitos estruturais, influenciando nas propriedades magnéticas. O grau de cristalinidade e o tamanho de partícula das nanoestruturas CuFe_2O_4 foram

melhorados aumentando da basicidade das soluções precursoras. A magnetização por saturação, a remanência e coercividade aumentaram com o aumento do tamanho das partículas e o grau de cristalinidade das nanopartículas.

L. F. da Silva *et. al* (2016) descreveram a formação de nanobastões de Ag_2WO_4 pelo método HM em $160\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos, em que as amostras foram testadas para detecção de acetona, etanol e amônia. As experiências para detecção de gás, realizadas a $350\text{ }^\circ\text{C}$ revelaram sua maior sensibilidade à acetona, em comparação aos outros gases, com tempo de resposta rápida e boa reprodutibilidade.

L. S. R. Rocha *et. al* (2016) sintetizaram nanoestruturas de ZnO obtidas pelo método HM variando a temperatura de reação (120 e $140\text{ }^\circ\text{C}$) a um tempo curto de síntese de 8 minutos. Estes materiais demonstraram um grande potencial como novos sensores de gás O_3 e mostrou boa sensibilidade para baixas concentrações de O_3 .

K. Shingange *et. al* (2017) sintetizaram nanoestruturas de ZnO com diferentes morfologias pelo método HM a $100\text{ }^\circ\text{C}$ no tempo de síntese de 10 minutos. Avaliou-se o efeito da variação do pH e também o efeito da temperatura de calcinação ($450\text{ }^\circ\text{C}$) na morfologia das partículas, nas propriedades luminescentes, magnéticas e na aplicação como sensor de gás na detecção de amônia.

R. M. Thankachan *et. al* (2017) sintetizaram nanoestruturas de ZnO com diferentes morfologias pelo hidrotérmico de micro-ondas variando o tempo de síntese de 1 - 2 minutos, com posterior calcinação à $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos. Avaliou-se o efeito da variação do tempo de síntese e também o efeito da temperatura de calcinação na morfologia das partículas e nas propriedades fotocatalíticas, avaliadas frente à degradação do corante rodamina B.

1.5. Luminescência

No decorrer da história da ciência, desde a antiguidade há um fascínio em materiais que brilham, ou seja, sólidos que possuam propriedades de luminescência intrínseca tem contribuído para o desenvolvimento de pesquisas científicas e tecnológicas em toda área acadêmica.

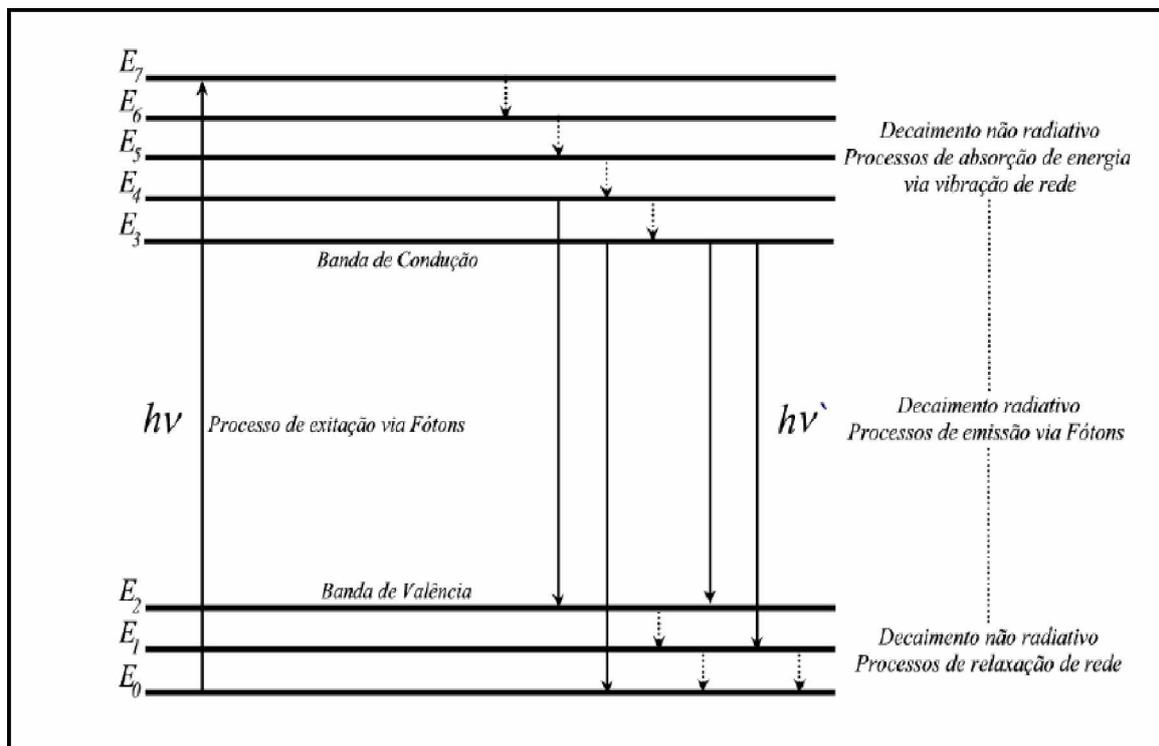
Os primeiros estudos relatados a respeito da luminescência de materiais sólidos são registrados no século XVII em 1603, em que foram realizados por um sapateiro

italiano chamado Vincenzo Cascariolo, situado na província de Bolonha na Itália. Vincenzo observou que ao promover um tratamento de redução térmica do mineral barita (BaSO_4) com carvão mineral, o produto obtido (BaS) emitia luz após ser exposto à radiação solar, por horas ou até dias. Levou mais de 400 anos para que os cientistas entendessem o fenômeno, o qual foi identificado impurezas no mineral - íons Cu^+ , que intensificam o processo de luminescência. O mineral logo passou a ser chamado de Pedra de Bolonha, um fato importante para os primeiros registros do fenômeno de luminescência persistente, conhecida como a emissão de luz observada após exposição a uma dada fonte de radiação (BRITO *et al.*, 2012; LASTUSAARI *et al.*, 2012).

A luminescência é um fenômeno no qual um fóton de maior energia é absorvido e um fóton de menor energia é então emitido, sendo que esse termo usualmente vem acompanhado de um prefixo que se relaciona com a fonte de energia excitante. O fenômeno da luminescência pode ser classificado de acordo com a fonte excitante de energia (CASALI *et al.*, 2014), como, por exemplo, a eletroluminescência, a termoluminescência, a catodoluminescência, a bioluminescência, a quimiluminescência, e a fotoluminescência. A eletroluminescência consiste no processo em que a energia de excitação é proveniente de tensões elétricas, a termoluminescência a emissão de luz é resultante de estímulos por aquecimento e a catodoluminescência, a energia provém do feixe de elétrons ou de raios catódicos. Na quimiluminescência e bioluminescência, a energia é proveniente de reações químicas e dos mecanismos biológicos, respectivamente, e na fotoluminescência, o processo de excitação ocorre por meio de fótons cujos comprimentos de onda estão localizados na região do visível e ultravioleta do espectro eletromagnético (LUCENA *et al.*, 2004; SOUSA *et al.*, 2015).

O processo de luminescência é apresentado na Figura 6, em que uma fonte de excitação emite um fóton de maior energia que é absorvido por um elétron no estado fundamental (E_0), conduzindo-o ao estado excitado (E_7). Ao retornar para o estado fundamental (E_0) ocorre a emissão de radiação eletromagnética (processo radiativo). No entanto, existe um processo competitivo com o fenômeno fotoluminescente (processo não radiativo), no qual a energia é dissipada na forma de vibrações (OLIVEIRA, 2012).

Figura 6. Representação dos processos de excitação, decaimento radiativo e decaimento não radiativo durante o fenômeno da luminescência.



Fonte: (OLIVEIRA, 2012).

O interesse em desenvolver materiais que apresentem propriedade fotoluminescente (FL) pode ser observado após ser reportada na literatura a emissão FL na região do visível em silício poroso à temperatura ambiente (CANHAM, 1990). Os defeitos estruturais no silício gerados com o aumento da porosidade fez-se com que o material apresentasse emissão FL na região do visível à temperatura ambiente, enquanto que o material completamente ordenado não apresentou propriedade FL.

Em particular, neste trabalho o estudo do comportamento óptico dos materiais no estado sólido será baseado no fenômeno da Fotoluminescência, visto que em sólidos semicondutores, a emissão de luz se dá através de uma luminescência interbanda (onde o elétron decai da banda de condução para a banda de valência) quando o semicondutor é excitado por um fóton com energia maior que a energia da banda proibida (energia de $gap - E_g$). Uma fonte de excitação emite fótons de alta energia que promovem os elétrons da banda de valência para a banda de condução, que momentaneamente geram buracos na banda de valência. Neste processo, inicialmente, os elétrons são promovidos para estados mais altos na banda de condução, permanecendo por pouco

tempo nestes estados (CAVALCANTE *et al.*, 2008; ISHIZUMI *et al.*, 2011; OLIVEIRA, L. H. *et al.*, 2012).

A fotoluminescência tem sido aplicada como uma técnica bastante eficaz na caracterização óptica de materiais, pois fornece informações importantes de defeitos e formação de novos estados intermediários na região do *gap* em níveis superficiais e profundos da maioria dos semicondutores. Os semicondutores também podem apresentar defeitos estruturais advindos do método de preparação e do crescimento no meio reacional que poderão influenciar nas propriedades fotoluminescentes (DE MOURA *et al.*, 2010; ISHIZUMI *et al.*, 2011; CAVALCANTE *et al.*, 2012; DA SILVA *et al.*, 2012; PINATTI *et al.*, 2016).

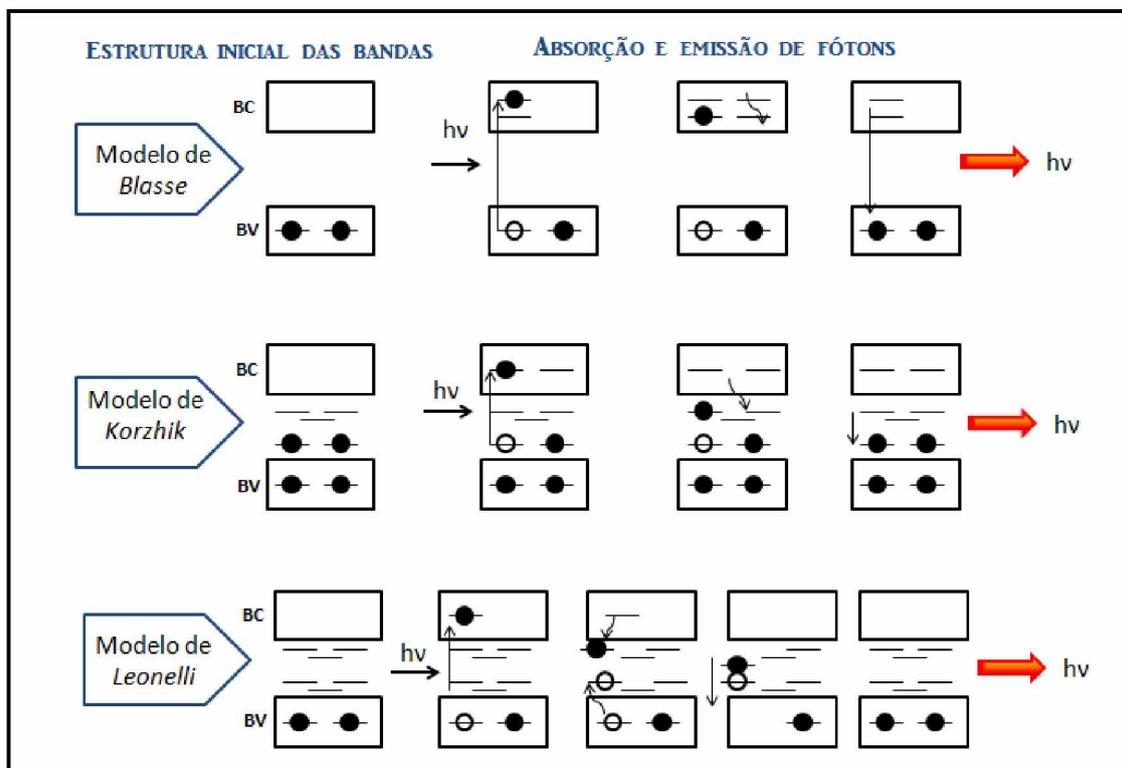
Na literatura (ANICETE-SANTOS *et al.*, 2007) descrevem-se alguns modelos que interpretam os mecanismos responsáveis pelo processo de fotoluminescência em semicondutores. Destacam-se três modelos que explicam a origem da fotoluminescência:

1- O modelo proposto por *Blasse* é baseado diretamente nas transições dos elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). O processo de decaimento do elétron pode ser acompanhado por recombinações radiativas e não radiativas (vibrações de rede) (BLASSE e GRABMAIER, 1994).

2- O modelo de *Korzhik* é proposto na modificação do modelo de *Blasse* e sugere a existência de estados intermediários entre as bandas de valência e de condução, principalmente devido à presença de defeitos estruturais causados pelas vacâncias de oxigênio (KORZHIK *et al.*, 1996).

3- O modelo de *Leonelli* levou em consideração a polarização da rede cristalina. O pesquisador propôs que durante a excitação os movimentos dos elétrons no cristal podem causar deformações estruturais (efeito conhecido como *polaron*) dentro da banda proibida (LEONELLI e BREBNER, 1986). Uma representação esquemática dos modelos descritos acima pode ser visualizada na Figura 7.

Figura 7. Representação esquemática dos três principais modelos teóricos para a explicação do fenômeno de emissão fotoluminescente.



Legenda: BC (banda de condução) e BV (banda de valência). E os círculos pretos representam os elétrons e os círculos brancos representam os buracos.

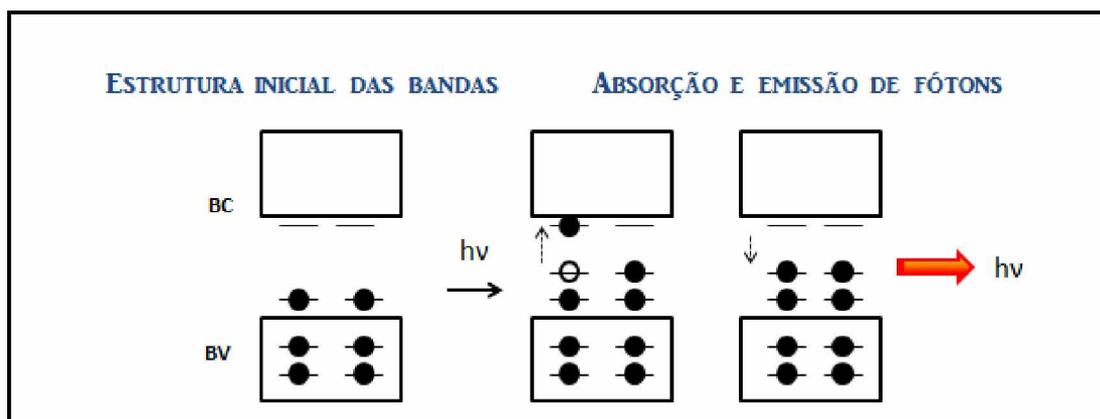
Fonte: adaptado de (ANICETE-SANTOS *et al.*, 2007).

O estudo das propriedades fotoluminescentes atualmente tem sido baseado no modelo de banda larga (Figura 8). Este modelo pressupõe que a quebra de simetria causada por distorções (curto ou médio alcances) sobre os clusters modificadores da rede cristalina, gera uma distribuição não homogênea de cargas na estrutura. Como consequência disto, origina-se estados energeticamente localizados próximos à banda de valência que podem capturar os elétrons aleatoriamente, nesse contexto ainda, os fótons incidentes podem excitar os elétrons aprisionados próximo a banda de valência. Após o decaimento (processo de emissão), as variadas contribuições dos diferentes estados de energia resultam em espectro de fotoluminescência de banda larga, podendo abranger todo espectro eletromagnético (CAVALCANTE *et al.*, 2007).

O modelo de banda larga implica na existência de ordem-desordem estrutural nos clusters a médio e curto alcances. Quando ocorre uma relativa mudança na posição de equilíbrio dos átomos de um cluster via distorção de ângulos, por exemplo, pode-se

dizer que há uma desordem a médio alcance. A ordem a curto alcance é o arranjo espacial dos átomos que se estende apenas aos vizinhos mais próximos de cada átomo observados em materiais cristalinos (ANICETE-SANTOS *et al.*, 2007; CAVALCANTE *et al.*, 2007; LIMA, R. C. *et al.*, 2007; NUNES *et al.*, 2012).

Figura 8. Representação esquemática do modelo teórico de banda larga.



Legenda: BC (banda de condução) e BV (banda de valência). E os círculos pretos representam os elétrons e os círculos brancos representam os buracos.

Fonte: adaptado de (ANICETE-SANTOS *et al.*, 2007; CAVALCANTE *et al.*, 2007).

O comportamento dos espectros de fotoluminescência do ZnO puro e dopado com íons terras-raras ainda é limitado, ou seja, a propriedade óptica de fotoluminescência é dependente tanto do grau de organização estrutural, quanto do método de preparação dos materiais, dificultando a construção de um modelo ou teoria. Portanto, é importante compreender a influência de diferentes métodos de síntese no grau de organização estrutural e nas propriedades ópticas. Pode-se destacar, por exemplo, alguns trabalhos relevantes publicados de fotoluminescência aplicada ao ZnO.

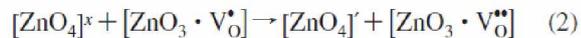
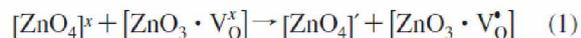
K. Vanheusden *et. al* (1995) estudaram a propriedade FL do ZnO comercial de variados fornecedores e correlacionaram com os resultados obtidos por Ressonância Paramagnética Eletrônica. Os autores relataram que V_O^\bullet (vacâncias de oxigênio monopositivas) é o defeito pontual intrínseco paramagnético que está relacionado com a emissão na região do verde do espectro eletromagnético.

S. A. Studenikin *et. al* (1998) estudaram o efeito da fotoluminescência em filmes de ZnO preparados pelo método spray pirólise. As bandas de FL observadas na região do visível estão associadas com a quantidade de oxigênio no filme. A emissão verde

surge pela deficiência de oxigênio em uma camada abaixo da superfície do cristalito, enquanto que as emissões amarelo-laranja surgem nas amostras ricas em oxigênio.

S. A. M. Lima *et. al* (2001) sintetizaram ZnO pela decomposição térmica do hidroxicarbonato de zinco, na qual, a emissão na região ultravioleta se dá pelos processos de recombinação excitônica e atribuíram que banda de emissão na região verde-amarela em 2,32 eV é devido à presença de Zn^{2+} intersticial (Zn_i).

R. C. Lima *et. al* (2008) descreveram o mecanismo envolvido na fotoluminescência do ZnO em relação ao grau de ordem/desordem estrutural que o material pode apresentar de acordo com as possíveis configurações adotadas pelo ZnO durante o processo de síntese hidrotérmico convencional e hidrotérmico de micro-ondas. A ordem/desordem está ligada com a modulação de oxigênio em relação ao cluster $[ZnO_4]$ dando origem a interação entre os clusters $[ZnO_3]$ e as espécies V_o^x , V_o^\bullet e $V_o^{\bullet\bullet}$ e criando clusters complexos, $[ZnO_3 \cdot V_o^x]$, $[ZnO_3 \cdot V_o^\bullet]$ e $[ZnO_3 \cdot V_o^{\bullet\bullet}]$ segundo as equações 1 e 2. Com a criação destes clusters complexos são formados novos estados intermediários dentro do *band gap* que podem ser associados às vacâncias de oxigênio – Zn^{2+} intersticiais.



W. E. Mahmoud (2010) sintetizou ZnO dopado com Ce^{4+} (15% em mol) pelo método hidrotérmico convencional (150°C – 24h), com posterior calcinação dos precursores a 600 °C. As fortes emissões FL na região do ultravioleta e verde do espectro visível foram atribuídas a inserção do dopante na estrutura cristalina do ZnO, apontando uma sensível relação entre a propriedade FL e os defeitos estruturais gerados com a dopagem.

N. Qin *et. al* (2014) sintetizaram nanoestruturas de ZnO com diferentes formas (disco hexagonal, primas e pirâmide) pelo método hidrotérmico, investigando o efeito do pH (7-10), do surfactante e da temperatura de calcinação neste sistema. Os resultados apontaram para uma sensível dependência da fotoluminescência com os defeitos estruturais e com os aspectos morfológicos. A forma do tipo disco hexagonal com a face (0001) mais exposta tem uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio do que as outras três microestruturas, evidenciando uma emissão verde/azul mais intensa.

T. Pandiyarajan *et al.* (2015) por intermédio do método hidrotérmico após calcinação (500 °C por 1h), prepararam ZnO dopado com Sm³⁺ (0 – 1,5% em mol). Todos os espectros fotoluminescentes exibiram a emissão UV forte e com menor intensidade bandas de emissão na região visível, assim, confirmaram que as nanoestruturas preparadas possuíam menor concentração de defeitos estruturais.

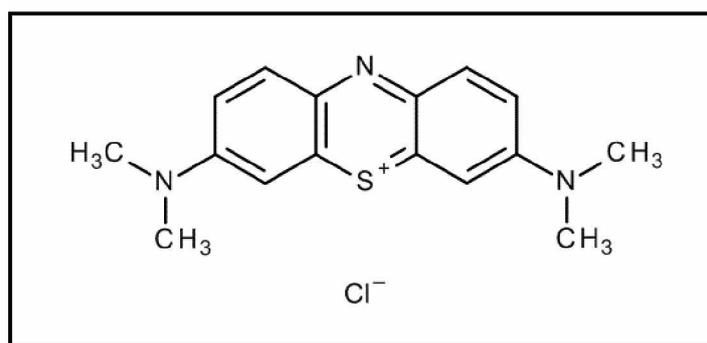
1.6. Processos fotocatalíticos: fotocatalise heterogênea e catalisadores

As indústrias químicas de cosméticos, farmacêutica, de couro, de papel, embalagens e têxteis, por exemplo, utilizam grandes quantidades de corantes em escala de produção e consomem água limpa durante esses processos, retornando ao meio ambiente como efluente. O descarte destes efluentes coloridos no ecossistema é uma fonte dramática de poluição ambiental, de eutrofização e de perturbações na vida aquática (LUCILHA e TAKASHIMA, 2009; BRILLAS, 2014; LOPES *et al.*, 2015).

O corante com uma ampla gama de aplicação no meio industrial é o azul de metileno (AM), comumente utilizado na produção de papel e em outros materiais, como fibras de poliésteres e nylons. Além destas aplicações citadas, o AM é também utilizado como indicador em reações químicas, nas análises biológicas e na indústria farmacêutica (HOUAS *et al.*, 2001; LACHHEB *et al.*, 2002; HONORATO *et al.*, 2015; PAL *et al.*, 2016).

O AM, *Colour Index* (C.I.) 52015, é classificado como um composto aromático heterocíclico (Figura 9), com fórmula molecular C₁₆H₁₈ClN₃S. 3 H₂O e massa molar 373,86 g. mol⁻¹, o qual trata-se de um corante básico com absorção máxima em 663 nm. Uma das características dos corantes básicos é o fato de serem solúveis em água produzindo cátions coloridos e, portanto, também são assim reconhecidos como corantes catiônicos (LACHHEB *et al.*, 2002; SCOTTI *et al.*, 2006; LIBERATTI *et al.*, 2014; HONORATO *et al.*, 2015).

Figura 9. Estrutura molecular do corante azul de metileno.



Fonte: (HOUAS *et al.*, 2001).

Em virtude de sua aplicação irrestrita e seu efeito tóxico causado sobre o ambiente aquático, tem-se uma necessidade de um tratamento prévio de seus efluentes antes do lançamento nas águas; desta forma, novas tecnologias vem sendo estudadas com o intuito de minimizar estes riscos (KUNZ *et al.*, 2002; RAFATULLAH *et al.*, 2010; WIEDMER *et al.*, 2016). Assim, há uma crescente necessidade pelo desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes.

O desenvolvimento de tratamentos químicos tem mostrado que a fotocatalise heterogênea, fazendo parte dos processos de oxidação avançados (POAs), representam uma valiosa alternativa para redução de subprodutos e cor desses efluentes (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; PALFI *et al.*, 2011; RAVELLI *et al.*, 2011). Os POAs são métodos de fotocatalise avançada que utilizam como fonte de degradação os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) os quais, são altamente oxidantes e não seletivos capazes de reagir com quase todas as classes de compostos orgânicos (HOFFMANN *et al.*, 1995; HOUAS *et al.*, 2001; HERRMANN *et al.*, 2007; MACHADO *et al.*, 2008).

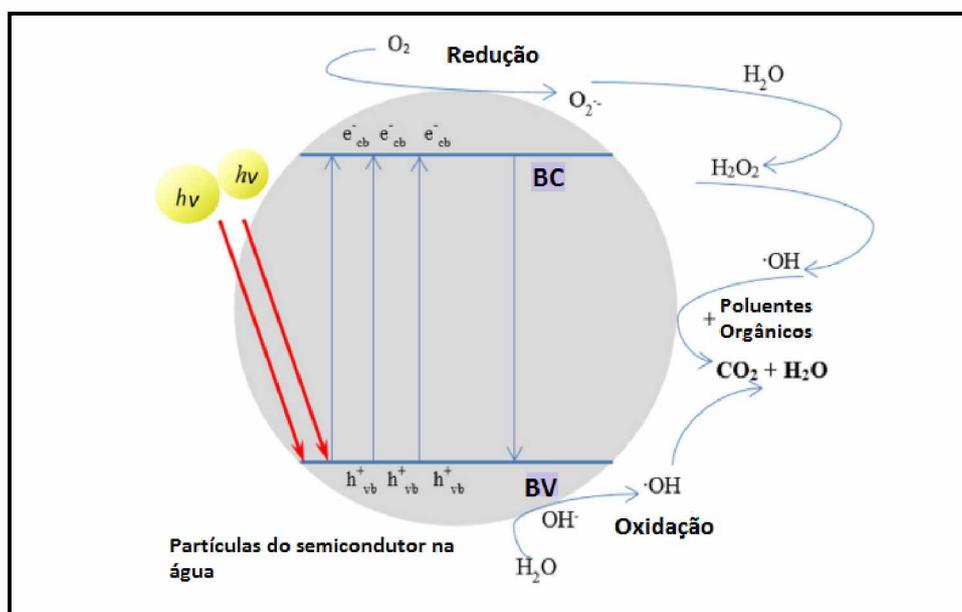
O conceito para o desenvolvimento de fotocatalise heterogênea surgiu em 1972 com Fujishima e Honda, que descreveram a foto-oxidação da água em eletrodos de dióxido de titânio (TiO_2) para a obtenção de hidrogênio e oxigênio (FUJISHIMA e HONDA, 1972). Esse processo fotocatalítico é baseado na irradiação de um semicondutor (catalisador) que posteriormente é fotoexcitado para a formação de sítios oxidantes e redutores, promovendo grande extensão de reações químicas.

A habilidade de um semicondutor, sob irradiação solar ou artificial, em aumentar a velocidade de degradação de um composto orgânico, por exemplo, é atribuída à sua estrutura eletrônica, caracterizada pela separação de cargas das bandas de valência

completa e de condução, vazia. Ao irradiar o semicondutor com energia igual ou maior que a energia de *gap*, os elétrons da banda de valência (BV) são excitados à banda de condução (BC) levando a um processo de separação de cargas, entre os elétrons e buracos (HOFFMANN *et al.*, 1995; KUMAR e DEVI, 2011).

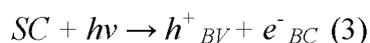
O buraco gerado na BV possuirá um potencial elevado e suficientemente positivo para incentivar a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Figura 10), os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico até a completa mineralização (MACHADO *et al.*, 2008; JANITABAR-DARZI, 2014; PAN, 2016).

Figura 10. Representação esquemática do mecanismo simplificado de fotoativação de um semicondutor.

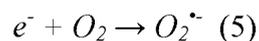
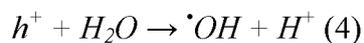


Fonte: adaptado de (LEE *et al.*, 2016).

O elétron da banda de condução é capturado pelo oxigênio, obtendo radicais superóxido, que podem também promover a oxidação de compostos orgânicos. A fotoativação da partícula do semicondutor começa a partir da absorção de luz (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; LUCILHA e TAKASHIMA, 2009), conforme demonstrado na equação 3:



Estes pares podem se recombinar e dissipar a energia como calor, ou migrar à superfície do semicondutor e participar das reações de oxidação-redução interfaciais com a formação de $\bullet\text{OH}$ (Equação 4) e do ânion radical superóxido, $\text{O}_2^{\bullet-}$ (Equação 5) (OLIVEIRA, D. F. M. *et al.*, 2012; PAPOULIS *et al.*, 2013; PAN, 2016).



O ânion radical superóxido na presença de H_2O é convertido em radical hidroxila (Equação 6) que degrada o contaminante (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; GIRALDI *et al.*, 2012):



Algumas características desejáveis para a escolha de um bom semicondutor são estabilidade química e fotoquímica, insolubilidade na água, não toxidez, área superficial elevada, possibilidade de ativação por luz, baixo custo e distribuição uniforme de tamanho (HOFFMANN *et al.*, 1995; HERRMANN, 2005a; MACHADO *et al.*, 2008; MACHADO, 2011; WANG *et al.*, 2015).

Estes materiais quando submetidos a uma fonte de radiação de energia maior ou igual a sua energia de *gap*, são capazes de impulsionar os elétrons da banda de valência para banda de condução, ativando então o semicondutor. Os semicondutores são sólidos geralmente cristalinos que apresentam condutividade elétrica intermediária, ou seja, entre condutores e isolantes. A quantidade de energia necessária para excitar um elétron da banda de valência e promovê-lo para banda de condução é o que determina se um sólido será um condutor, semicondutor ou isolante. Para um semicondutor, pela definição esta energia é abaixo dos 4,0 eV e acima disto é considerado isolante (SHACKELFORD, 2008).

Os óxidos semicondutores como TiO_2 , CeO_2 , ZnO , WO_3 , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 e SnO_2 podem atuar como sensibilizadores em fotocatalise heterogênea devido a sua estrutura eletrônica e propriedades, tais como fotoatividade e fotoestabilidade (YANG *et al.*, 2004; ZHOU *et al.*, 2009; PAN *et al.*, 2013; KUMAR e RAO, 2015; LEI *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2015; PAN *et al.*, 2016; WANG e HUANG, 2016; SAMADI *et al.*, 2016).

Dentre os catalisadores citados acima, o TiO_2 tem apresentado, segundo a literatura maior aproveitamento nos processos catalíticos e maior rendimento quântico na mistura das fases anatase e rutilo, devido à sua formação em temperaturas abaixo de $600\text{ }^\circ\text{C}$, o que favorece a formação de partículas com grande área superficial e alta densidade de sítios ativos (HERRMANN, 1999; LIU *et al.*, 2010; DING *et al.*, 2016).

Apesar das vantagens ao uso de TiO_2 frente aos processos catalíticos, algumas alternativas tem sido buscadas, como por exemplo o ZnO . Este óxido apresenta características análogas ao TiO_2 (anatase), praticamente apresentam mesma energia de *gap* e além disso, como vantagem o ZnO é mais barato.

A dopagem com cátions metálicos ou ânions não metálicos tem sido amplamente utilizada para a modificação de ZnO para melhorar a sua atividade fotocatalítica ou para prolongar a sua absorção de luz na região visível (AHMAD *et al.*, 2013; ACHOURI *et al.*, 2016; KUMAR *et al.*, 2016; SAMADI *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2016). Sabe-se que a dopagem com íon metálico pode modificar as propriedades de superfície de ZnO , que dificultam a recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados, e aumenta a quantidade de sítios ativos. Em especial, a atividade fotocatalítica de ZnO pode ser significativamente melhorada a partir da dopagem com os íons lantanídeos possuindo configuração 4f (AHMAD *et al.*, 2015; HEMALATHA *et al.*, 2016).

A dopagem de ZnO com íons terras-raras para o estudo das propriedades fotocatalíticas ainda é relativamente pouco estudado na literatura. No entanto, tem-se observado resultados promissores para a fotodegradação de corantes têxteis e alimentícios, tais como, vermelho 23, rodamina B, azul de metileno, alaranjado de metila, *acid Orange 7*, dentre outros (FAISAL *et al.*, 2013; ÖKTE, 2014; KHATAEE *et al.*, 2015; KUMAR, R. *et al.*, 2015; LIANG *et al.*, 2015; LUO *et al.*, 2015; HEMALATHA *et al.*, 2016).

Entre os íons, a dopagem com cério é um pouco mais explorada, despertando um interesse devido ao tamanho relativamente grande do íon, o qual produz uma perturbação de carga localizada durante a dopagem substitucional na rede cristalina do ZnO , podendo provocar então um aumento na sua atividade fotocatalítica (REZAEI e HABIBI-YANGJEH, 2013; CHANG, LIN e HSU, 2014; AHMAD *et al.*, 2015). A dopagem com íons Sm^{3+} e Gd^{3+} para a aplicação em fotocatalise ainda é pouco investigada, o que desperta um interesse especial em investigar também as propriedades destes íons terras-raras.

Dentro deste contexto, no presente trabalho, foi desenvolvido um estudo a respeito do método de obtenção do óxido semicondutor ZnO e da investigação do efeito dos íons terras-raras Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} na estrutura cristalina e eletrônica do óxido em questão.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivos:

- ✓ Propor uma rota experimental visando a obtenção das nanoestruturas de ZnO puro e dopado com os íons Ce^{4+} , Gd^{3+} e Sm^{3+} em condições de baixa temperatura de síntese e curtos tempos de reação;
- ✓ Estudar o efeito dos íons terras-raras Ce^{4+} , Gd^{3+} e Sm^{3+} incorporados na rede do ZnO em relação à estrutura cristalina e eletrônica, à morfologia, ao tamanho das partículas e área superficial;
- ✓ Investigar as propriedades fotoluminescentes dos materiais obtidos;
- ✓ Avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais obtidos frente à degradação do corante têxtil azul de metileno.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste trabalho, as amostras puras e dopadas de ZnO foram sintetizadas pelo método hidrotérmico de micro-ondas. Para uma melhor compreensão das etapas de formação dos materiais, bem como, de suas propriedades estruturais e ópticas, este tópico foi orientado para uma descrição minuciosa dos reagentes químicos utilizados, do equipamento de micro-ondas para síntese e das técnicas de caracterização empregadas.

3.1. Reagentes

Todos os reagentes químicos utilizados nas sínteses hidrotérmicas foram de grau analítico. As empresas fornecedoras e os respectivos graus de pureza de cada precursor estão listados na Tabela 2.

Tabela 2. Reagentes empregados na síntese hidrotérmica.

Reagentes	Fórmula	Pureza (%)	Procedência
Acetato de zinco dihidratado	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$	99,9	Sigma-Aldrich
Nitrato de cério (III) hexahidratado	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$	99	Vetec
Óxido de gadolínio	Gd_2O_3	99	Sigma-Aldrich
Óxido de samário	Sm_2O_3	99	Sigma-Aldrich
Hidróxido de potássio	KOH	99	Synth
Polietilenoglicol (400)	$(C_2H_4O)_nH_2O$	99	Sigma - Aldrich
Ácido Nítrico P.A.	HNO_3	96	Sigma - Aldrich
Álcool etílico P.A.	C_2H_5OH	99	Synth

Fonte: o Autor (2017).

3.2. Síntese dos materiais

No presente trabalho, foram utilizados os íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} como dopantes, variou-se a concentração dos mesmos e o tempo de síntese, mantendo os parâmetros de síntese, tais como, temperatura e taxa de aquecimento para todas as amostras. Os procedimentos da síntese foram realizados sob condições de alta pureza a fim de se evitar quaisquer contaminações externas.

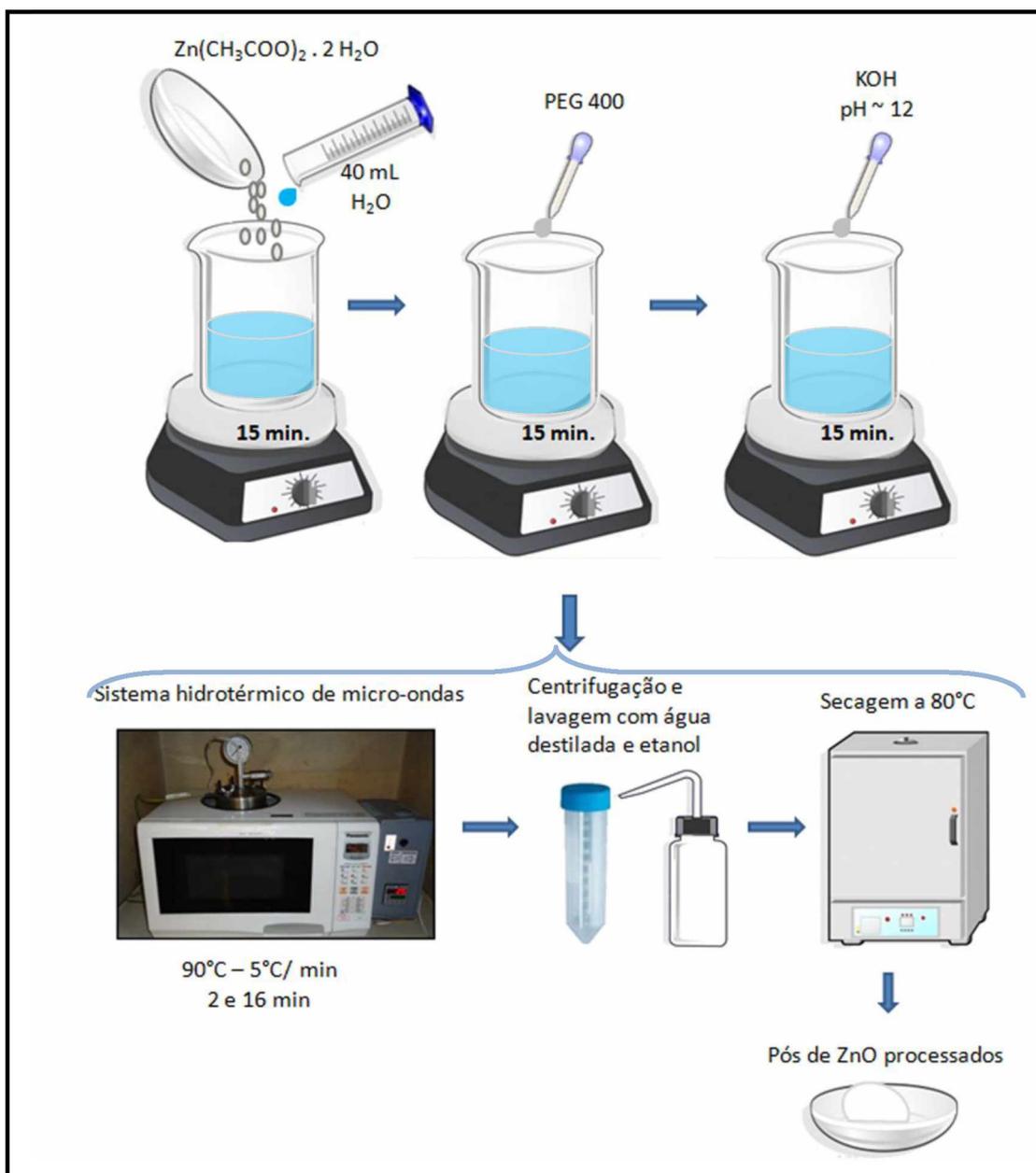
Primeiramente, para a síntese do óxido de zinco puro, foi adicionado 2,68 g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ à 40 mL de água destilada. Esta solução foi colocada sob constante agitação até dissolução completa do sal. A esta solução foi acrescentada 1,0 mL de polietilenoglicol 400 (PEG 400). O valor de pH foi elevado a aproximadamente 12 com a adição de uma solução de KOH 2 mol.L⁻¹.

As soluções dos íons Sm^{3+} e Gd^{3+} foram preparadas a partir dos óxidos correspondentes, utilizando o HNO_3 concentrado e aquecimento. As amostras dopadas com Sm foram obtidas com a adição estequiométrica da solução de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 0,28 mol.L⁻¹ (1,0 e 2,0% em mol), sob constante agitação. O mesmo foi feito para as amostras dopados com Gd, utilizando uma solução de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 0,28 mol.L⁻¹. Para o preparo das amostras dopadas com Ce seguiu-se o mesmo procedimento, porém foram adicionadas quantidades estequiométricas de Ce^{3+} (1,0 e 2,0% em mol) a partir do precursor $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

As soluções foram transferidas para o recipiente de politetrafluoretileno (Teflon) que foi inserido no reator, com posterior fechamento do reator. Sob as condições do método hidrotérmico de micro-ondas, o sistema reacional foi aquecido a uma temperatura de 90 °C variando-se o tempo de síntese por 2 e 16 minutos, com taxa de aquecimento de 5 °C / minuto. A pressão dentro da autoclave ficou estabilizada em 1,5 atm.

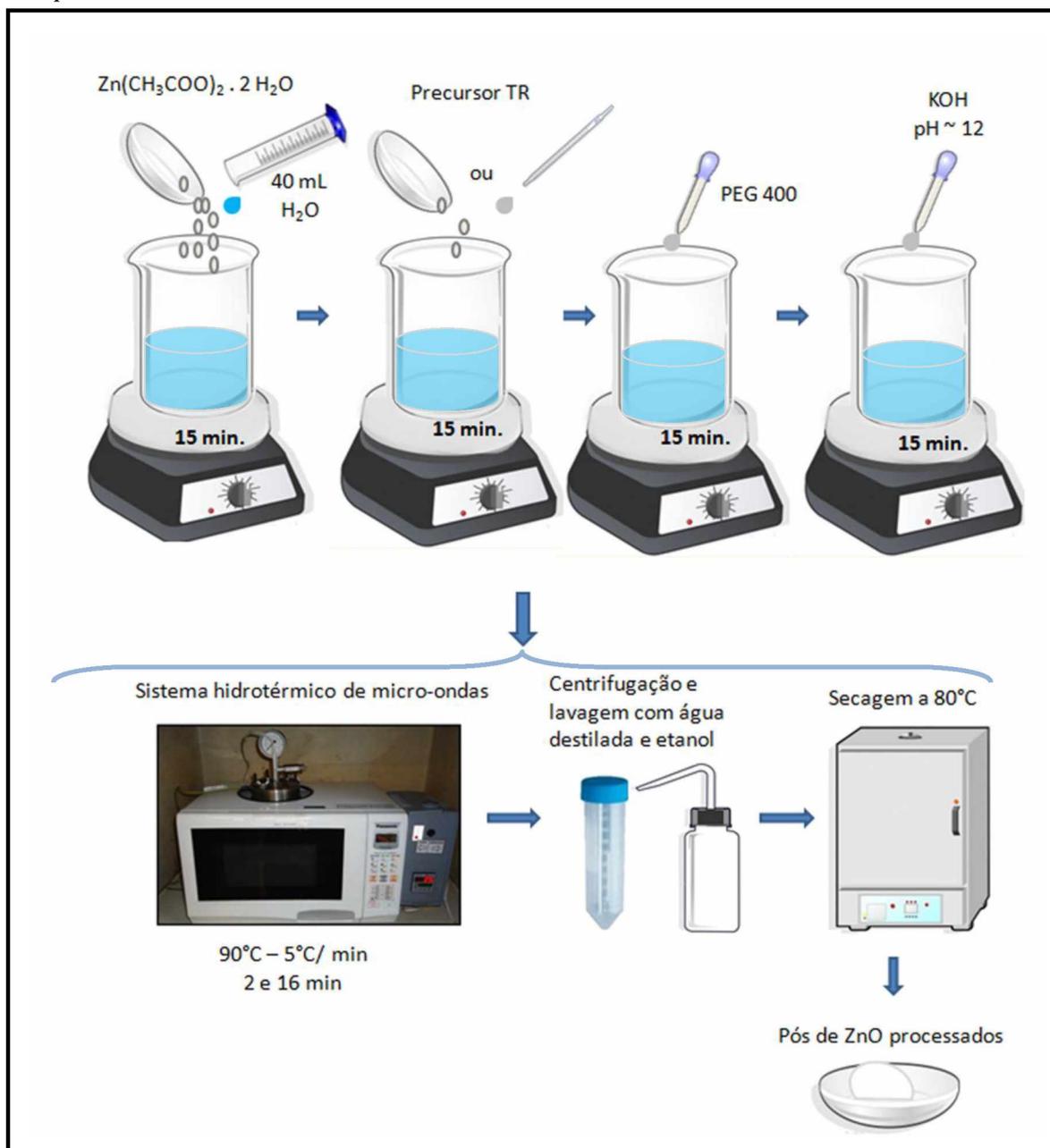
Os produtos obtidos foram centrifugados, lavados repetidas vezes com água destilada a quente e etanol, por fim, secos em estufa à 80 °C. As Figuras 11 e 11.1 apresentam uma representação esquemática do processo de síntese das amostras obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Figura 11. Representação esquemática do processo de síntese para amostra pura.



Fonte: o Autor (2017).

Figura 11.1. Representação esquemática do processo de síntese para as amostras dopadas.



Fonte: o Autor (2017).

3.3. Método hidrotérmico de micro-ondas (HM)

O equipamento para sínteses hidrotérmicas neste trabalho foi desenvolvido a partir da modificação de um forno de micro-ondas doméstico (Panasonic - 2,45 GHz, 800 W) (Figura 12). Como garantia de um melhor desempenho, segurança e controle durante as sínteses, o painel eletrônico do forno micro-ondas foi desativado e o funcionamento do magnetron foi diretamente ligado ao comando de um controlador externo de temperatura (limite de 140 °C). Todos os equipamentos metálicos do sistema foram aterrados para evitar a formação de arcos voltaicos que possa causar danos ao equipamento. A célula reacional para o processamento hidrotérmico foi quase toda constituída em Teflon, pois é inerte e um bom isolante térmico.

A tampa superior do reator foi totalmente fabricada em aço inoxidável para minimizar a corrosão causada por solventes químicos, evitando a contaminação do meio reacional desta ordem. Além disso, nesta tampa, são fixados uma válvula de pressão (limitada a 15 bar), um manômetro de pressão para a leitura da pressão interna e uma espécie de “entrada” de aço inoxidável para abrigar o termopar.

A parte inferior do reator, o qual fica inteiramente dentro do micro-ondas, é um cilindro constituído de Teflon. Na cavidade interna é reservado um espaço para o devido encaixe do copo reacional, também de Teflon, pois o torna transparente a ação das micro-ondas.

Figura 12. Imagens do sistema HM e seus componentes.



Fonte: o Autor (2017).

3.4. CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

3.4.1. Difração de raios X (DRX)

Para estudar e analisar o comportamento da estrutura e o grau de cristalinidade das amostras de ZnO puro e dopado com íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} preparados pelo método hidrotérmico de micro-ondas, medidas de difratometria de raios X foram obtidas em um difratômetro modelo Shimadzu XRD 6000, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com tensão 20 kV e 10 mA em um intervalo de 10 a 100° no modo 2θ , com passo de $0,02^\circ$ e com acumulação de 1s / ponto. As medidas de DRX foram realizadas no Laboratório Multiusuário (LMIQ – UFU) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Os difratogramas das amostras foram comparados e analisados com base nas fichas cristalográficas padrão JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard).

A análise de refinamento Rietveld é uma ferramenta de análise estrutural para interpretação dos padrões de difração de raios X. A concepção fundamental deste método é obter o melhor ajuste possível de um difratograma experimental em relação a um padrão de difração. Isto permite encontrar informações relacionadas à estrutura cristalina, como por exemplo, determinação de fases cristalográficas, dos parâmetros de rede (dimensão de célula unitária), volume da cela unitária e posições atômicas (SAKATA e COOPER, 1979; BISH e HOWARD, 1988; PAUFLER, 1995).

No método de Rietveld, o refinamento dos parâmetros é definido por meio de uma função de minimização de resíduo (S) com o número de pontos medidos no difratograma baseado no princípio dos mínimos quadrados (PAUFLER, 1995):

$$S = \sum W_i (Y_i - Y_{ic})^2 \quad (7)$$

Em que W_i é o peso correspondente a cada intensidade ($W_i = 1/Y_i$), Y_i e Y_{ic} são as intensidades observadas e calculadas no i-ésimo ponto, respectivamente.

Para verificar a qualidade do refinamento, devem-se analisar alguns indicadores de confiabilidade executados no método de Rietveld, os mais comumente utilizados são o R_{wp} , R_{exp} , R_{Bragg} e χ^2 . O R_{wp} , índice ponderado do refinamento é descrito em função dos pontos do perfil do gráfico, como uma função da média ponderada das intensidades

calculadas e experimentais. Esse é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo. O R_{exp} diz respeito ao valor estatisticamente esperado para o R_{wp} relacionando-se com o número de parâmetros refinados. O R_{Bragg} é descrito como uma função das intensidades integradas, o parâmetro que indica a qualidade do modelo estrutural refinado, sendo que a intensidade integrada está relacionada com a estrutura cristalina. O fator de convergência ou precisão do ajuste, χ^2 , é determinado (JANSEN *et al.*, 1994; PAUFLER, 1995):

$$\chi^2 = R_{wp} / R_{exp} \quad (8)$$

Um valor de χ^2 igual a 1 indica que o R_{wp} atingiu o máximo de valores estatisticamente esperados para todos os parâmetros refinados.

Para as amostras de ZnO puro e dopada com os diferentes íons terras-raras, os refinamentos foram realizados por meio do programa *General Structure Analysis System* (GSAS) (LARSON e DREELE, 2000) com interface gráfica EXPGUI (TOBY, 2001). Os padrões difratométricos escolhidos foram retirados do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) (Bases de estruturas cristalinas - Portal Periodicos CAPES).

3.4.2. Espectroscopia de espalhamento Raman

A Espectroscopia de Espalhamento Raman foi utilizada para a caracterização das estruturas obtidas das amostras de ZnO puro e dopada com os diferentes íons terras-raras Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} , para a identificação dos tipos de ligações e obtenção de informações sobre o grau de desordem da rede cristalina à curto alcance. Por Raman podem ser observados modos vibracionais e as bandas características do sistema analisado e, ainda, o ordenamento a curta distância das ligações. Neste trabalho, as medidas foram realizadas à temperatura ambiente com um espectrômetro portátil Ocean Optics equipado com laser de $\lambda = 785$ nm, operando em 499 mW. As medidas foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores - LNMIS do Departamento de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

3.4.3. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e análise de raios X por dispersão em energia (EDX)

A caracterização morfológica e distribuição do tamanho das partículas foram determinadas diretamente por medidas de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG).

As morfologias das amostras de óxido de zinco puro e dopado foram obtidas com o auxílio de dois equipamentos:

Um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) operando com feixe de elétrons incidentes 6 kV, medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos. E, também foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura modelo EVO MA 10 da Zeiss da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQ-UFU).

A contagem do tamanho das nanoestruturas foi obtida por meio da contagem das partículas pelas imagens de microscopia eletrônica utilizando o programa ImageJ.

A análise elementar qualitativa das amostras foi realizada utilizando a espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDX), sistema OXFORD *Instruments*, no Laboratório Multiusuário (LMIQ – UFU) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.4.4. Espectroscopia de reflectância difusa na região do Ultravioleta e visível (UV-vis)

Para as análises do comportamento óptico e eletrônico dos materiais foi utilizada a técnica de caracterização: espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta-visível, com auxílio de um equipamento modelo UVPC 2501 Shimadzu com esfera de reflectância difusa em um comprimento de onda na extensão de 200-800 nm. Foi utilizado como material de referência durante as análises o sulfato de bário (BaSO_4).

A partir dos espectros de reflectância difusa determinados à temperatura ambiente foi possível estabelecer a energia de *gap* dos óxidos obtidos.

As medidas foram realizadas no Laboratório de Fotoquímica e Química de Lignocelulósicos (LFQL) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.4.5. Fotoluminescência

A fotoluminescência associada às outras técnicas de caracterização permite uma avaliação do grau de ordem e desordem estrutural das amostras. O comprimento de onda de excitação ($\lambda = 350,7$ nm) é fornecido por meio de um *laser* com íons de kriptônio (Coherent Innova). Uma potência de saída é ajustada de 200 a 800 mW utilizando-se filtros e prismas adequados para eliminação de plasma carregado pelo feixe. A largura da fenda empregada no monocromador é de 200 nm. O monocromador (Thermal Jarrel–Ash Monospec 27) e uma fotomultiplicadora (Hamatsu R446) acoplados a um sistema de aquisição composto de um *lock-in* SR–530 são controlados através de um microcomputador. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – campus de São Carlos.

A decomposição das bandas de emissão fotoluminescente foi realizada pelo programa PeakFit (versão 4.05) que permite identificar e quantificar os picos, a função Gaussiana foi utilizada para ajuste de cada componente da banda larga de FL que foi determinada a área e sua porcentagem de área.

3.5. Área superficial específica

A caracterização da área superficial específica é determinada através das medidas em um ciclo completo das isotermas de adsorção pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) (BRUNAUER *et al.*, 1938).

A adsorção de N₂ e as isotermas de dessorção a 77,35 K foram medidas num analisador automático de superfície Quantachrome TouchWin versão 1.1. Antes da análise, as amostras foram desgaseificadas em vácuo a 90 ° C durante 3 h. A área superficial foi calculada de acordo com o método BET. Nos ensaios utilizaram-se aproximadamente 0,01 g dos materiais. As medidas foram realizadas no Laboratório de Química Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.6. Ensaios Fotocatalíticos

Os ensaios de fotocatalíticos foram realizados em parceria com o professor Dr. Antonio Otavio T. Patrocionio no Laboratório de Fotoquímica – Ciência dos Materiais (LAFOT-CM).

A atividade fotocatalítica das nanoestruturas de ZnO pura e dopada com os diferentes íons terras-raras Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} foi avaliada contra a degradação do corante comercial azul de metileno (*Colour Index (C.I.) 52015*, Vetec), sob irradiação UV-Vis.

Em cada experimento foram utilizados 1,6 mg de fotocatalisador e solução do corante azul de metileno na concentração $0,02 \text{ mmol L}^{-1}$. No reator de vidro com capacidade de 16 mL foi utilizada uma suspensão contendo o corante e o fotocatalisador sob agitação constante.

O sistema fotoquímico foi projetado para que o reator fosse exposto o máximo possível à radiação proveniente de um simulador solar modular padrão (Newport) equipado com lâmpada de xenônio de 300 W (Figura 13). Foi utilizado um filtro óptico KG1 para remover a radiação com comprimento de onda menor que 300 nm.

Inicialmente, as suspensões foram agitadas por 1 hora no escuro, as amostras coletadas em alíquotas de 0,50 mL em intervalo de 20 min, posteriormente foi ligada a lâmpada UV-A. O tempo de reação total foi de 150 minutos, em que alíquotas de 0,50 mL foram retiradas em intervalos de 20 e 30 minutos de reação. As alíquotas coletadas foram centrifugadas e posteriormente submetidas a análises de espectrofotometria na região do UV-vis (espectrofotômetro SHIMADZU, modelo 1650PC com cubeta de quartzo de caminho óptico de 0,1 cm). As curvas de descoloração foram traçadas a partir dos valores de absorvância no comprimento de onda máximo de 663 nm para soluções aquosas de azul de metileno em pH próximo à neutralidade.

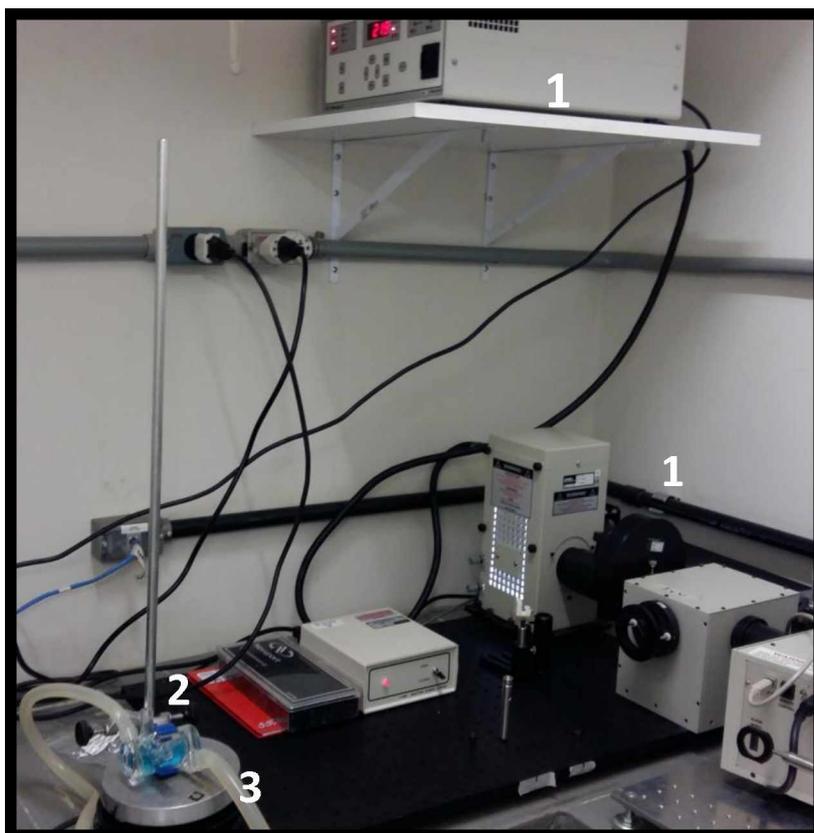
A porcentagem de descoloração foi calculada usando a equação 9:

$$\% \text{ Descoloração} = (1 - (A_f/A_i)) \times 100 \quad (9)$$

Em que A_f é a absorvância da solução em um tempo $t > 0$, e A_i é a absorvância inicial da solução.

O mesmo procedimento experimental foi realizado também na ausência do catalisador (experimento branco), para verificar a possível fotodescoloração do corante.

Figura 13. Foto do sistema fotoquímico empregado em escala de laboratório (1) Fonte de radiação com uma lâmpada de xenônio de 300 W, (2) Reator fotocatalítico, (3) Sistema de resfriamento (mangueiras com entrada de água).



Fonte: o Autor (2017).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção do trabalho são apresentados e analisados os resultados de difração de raios X (DRX) e método de refinamento Rietveld, espectroscopia Raman, espectroscopia de reflectância difusa na região do Ultravioleta-visível (UV-vis), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), análise de raios X por dispersão em energia (EDX), fotoluminescência para ZnO dopado com Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} nas quantidades de 1 e 2% em mol e as medidas de área superficial específica (BET). Ao final, serão discutidos os resultados dos ensaios de fotodescoloração do corante azul de metileno.

4.1. Difração de raios X (DRX)

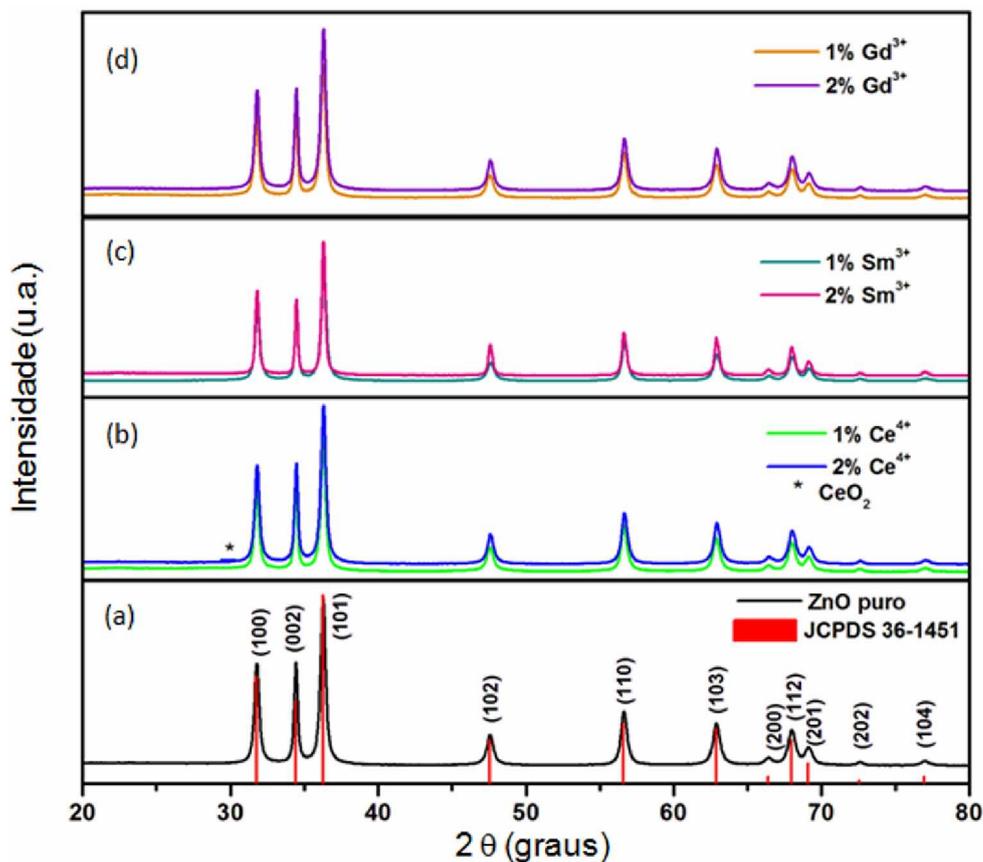
Com o objetivo de investigar a estrutura cristalina, os parâmetros de rede e o volume de cela unitária das amostras, foi utilizada como técnica de caracterização estrutural a difração de raios X.

Na Figura 14 apresenta os difratogramas de raios X para as amostras de ZnO puro e dopado com diferentes concentrações de íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} obtidas à 90 °C durante 2 minutos sob condições hidrotérmicas.

Foram observados, para todas as amostras, picos de difração definidos e estreitos característicos da estrutura do hexagonal do tipo wurtzita do ZnO, indexados de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS nº 36-1451 e grupo espacial $P6_3mc$, o que indica um bom ordenamento cristalino a longo alcance.

Para as amostras dopadas com os íons Ce^{4+} , na concentração de 2,0 mol% de Ce^{4+} , observa-se a presença de uma segunda fase com um pico de baixa intensidade em 29° , atribuída ao plano (111), o pico 100% da estrutura cristalina cúbica do óxido de cério (CeO_2) de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 34-3940 (RICCARDI *et al.*, 2009). Picos correspondentes a outras possíveis impurezas não foram observados.

Figura 14. Difratogramas de raios X para o ZnO puro (a), dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} (b), dopado com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} (c) e dopado com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} obtidos no tempo de 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: o Autor (2017).

Ao analisar a Figura 14 (b), nota-se, portanto, que a medida que aumentou-se a concentração de íons Ce^{4+} observa-se a formação da fase secundária correspondente ao óxido cério. Esse fenômeno se relaciona com o tamanho do raio iônico do íon TR inserido na rede cristalina do ZnO, o íon Ce^{4+} ($r = 1,01 \text{ \AA}$) possui um valor de raio iônico maior do que o íon a ser substituído, Zn^{2+} ($r = 0,74 \text{ \AA}$) (SHIRSATH *et al.*, 2011), levando a uma distorção da cela unitária do ZnO. Essa grande diferença de tamanho entre os íons dificulta a acomodação dos íons da rede cristalina do ZnO, o que favorece a formação da fase secundária.

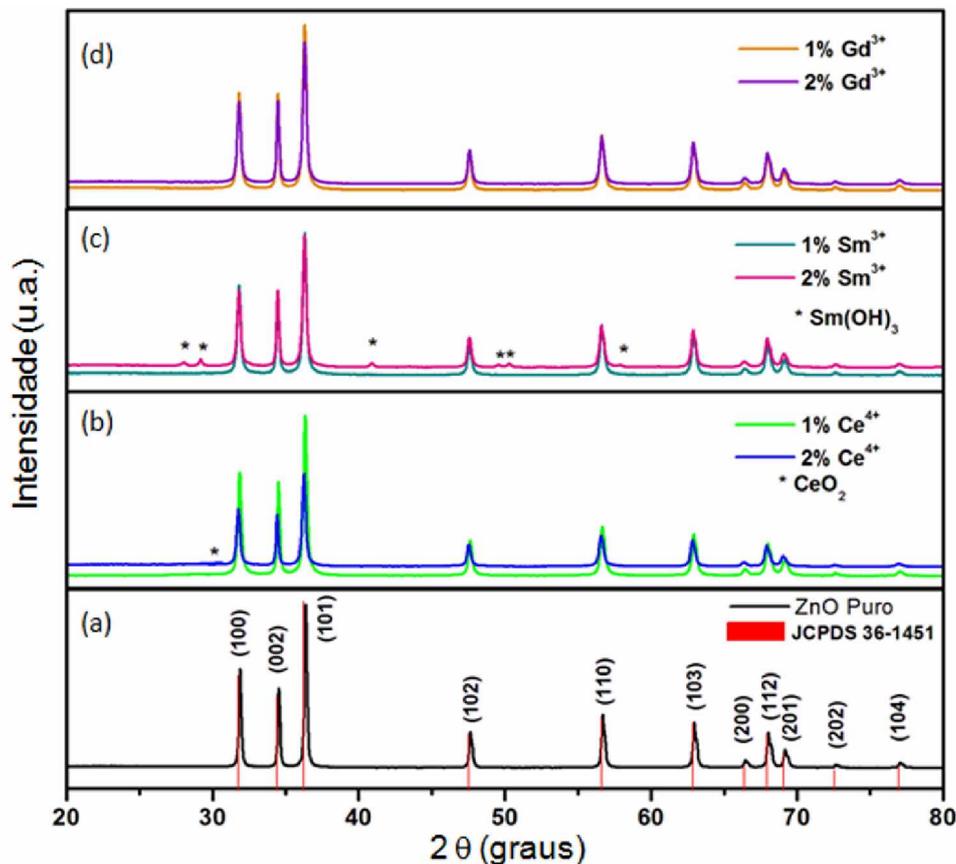
Esses resultados seguem as observações do autor F. Wang *et al.* (2010), o qual, em seu trabalho relatou que os íons lantanídeos de grande raio iônico exibem uma tendência maior à distorção da nuvem eletrônica, devido a maior polarizabilidade, favorecendo assim a formação de estruturas hexagonais. As propriedades dos

nanocristais de NaYF_4 foram controlados em tamanho, em fase e em cor de emissão (verde para azul) através do uso de íons dopantes lantanídeos.

Os difratogramas de raios X para as amostras de ZnO puro e dopado com diferentes concentrações de íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} obtidas à 90°C durante 16 minutos sob condições hidrotérmicas são apresentados na Figura 15. Os picos de difração referentes à estrutura hexagonal do tipo wurtzita do ZnO (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) (202) e (104), muito bem definidos e estreitos, todos foram indexados de acordo com a ficha cristalográfica de número JCPDS nº 36-1451.

Para as amostras dopadas com os íons Sm^{3+} , na concentração de 2,0 mol% de Sm^{3+} , observa-se a presença de uma segunda fase com picos correspondentes a estrutura hexagonal do hidróxido de samário ($\text{Sm}(\text{OH})_3$) de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS nº 83-2036 (DAN *et al.*, 2014; LIXIONG *et al.*, 2015). As amostras dopadas com os íons Ce^{4+} , na concentração de 2,0 mol% de Ce^{4+} , observa-se a presença de uma segunda fase com um pico de baixa intensidade em 29° , atribuída à estrutura cristalina cúbica do óxido de cério (CeO_2) de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 34-3940.

Figura 15. Difratogramas de raios X para o ZnO puro (a), dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} (b), dopado com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} (c) e dopado com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} obtidos no tempo de 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

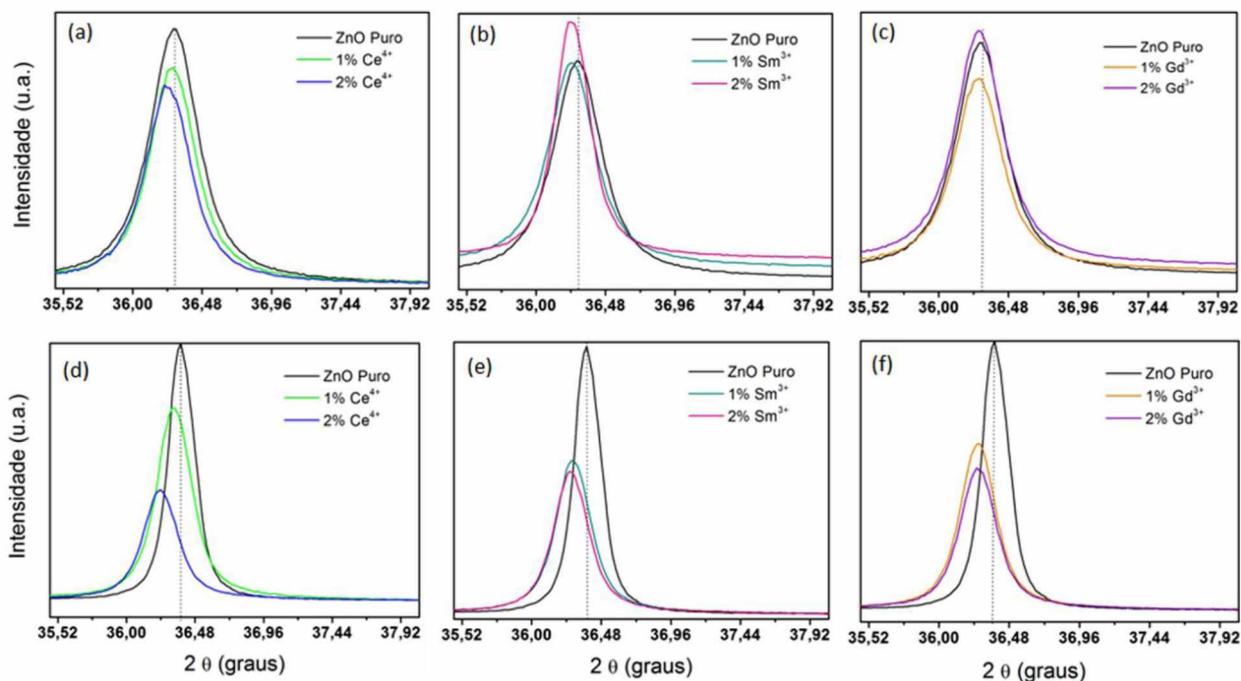


Fonte: o Autor (2017).

A Figura 16 mostra a região ampliada do pico (101) nos difratogramas de raios X, indicando o efeito da presença do íon dopante na rede cristalina do ZnO.

A tensão em um material como o ZnO, após adição dos íons terras raras pode causar dois efeitos distintos sobre o difratograma. Se a tensão corresponder a um esforço uniforme, compressivo ou distensivo, também chamado de macrotensão, as distâncias de cada cela unitária dos cristais vão respectivamente, diminuir ou aumentar ocasionando um deslocamento na posição dos picos difratados (CULLITY e WEYMOUTH 1957). No presente estudo o esforço é distensivo, ou seja, a inserção dos íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} levou a um deslocamento para menores ângulos, a menores valores de 2θ .

Figura 16. Região ampliada do pico (101) nos difratogramas de raios X para as amostras de ZnO puro e dopado com os íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} obtidos no tempo de 2 minutos (a) – (c) e (d) - (f) obtidos no tempo de 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: o Autor (2017).

O deslocamento do pico (101) nos difratogramas está relacionado com alterações causadas aos parâmetros da célula de unitária devido à inserção de dopantes na rede cristalina do ZnO. Os íons TR, Ce^{4+} ($r = 1,01 \text{ \AA}$), Sm^{3+} ($r = 0,96 \text{ \AA}$) e Gd^{3+} ($r = 0,94 \text{ \AA}$) possuem um valor de raio iônico maior que o íon a ser substituído, Zn^{2+} ($r = 0,74 \text{ \AA}$), sendo que o íon Ce^{4+} é ligeiramente maior que os demais, o que leva a um deslocamento relativamente maior para menores ângulos (Figura 16 (a) e (d)).

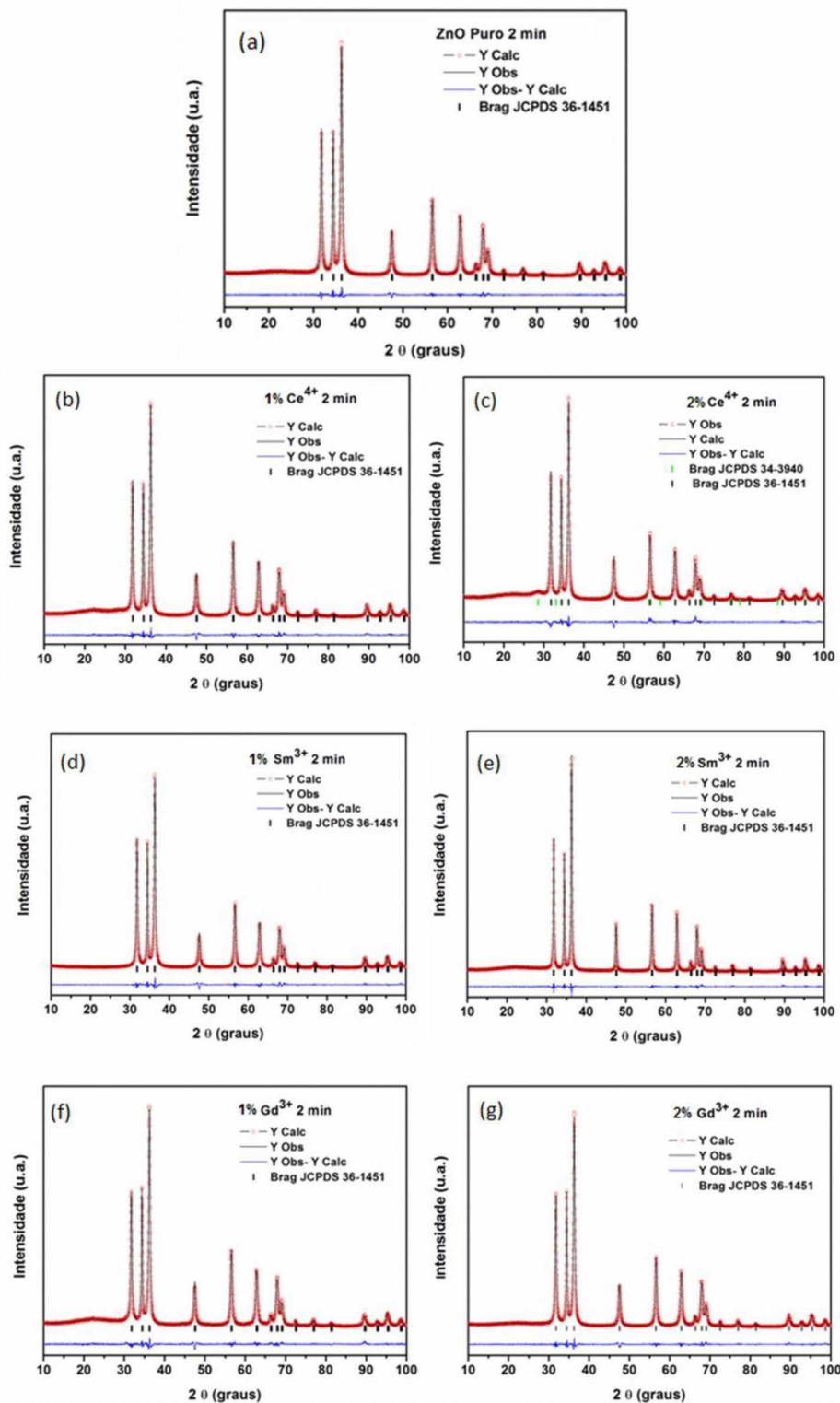
De acordo com a literatura, é observado que a dopagem com íons TR promovesse o deslocamento do pico (101) para ângulos menores, devido a uma expansão da célula unitária (ASSADI *et al.*, 2011; FAISAL *et al.*, 2013; SUWANBOON *et al.*, 2013; AGGARWAL *et al.*, 2016). Esse deslocamento observado no presente trabalho está relacionado com o tamanho do íon dopante inserido na matriz do ZnO, por serem maiores, com a dopagem levam à menores ângulos. Pode-se afirmar que em razão da dificuldade de serem acomodados na rede cristalina, os íons TR podem ocupar as posições intersticiais, considerando que os valores de constante de rede e

volume da célula tendem a um aumento com a maior concentração do dopante (WANG *et al.*, 2010; YOUSEFI *et al.*, 2011; SUWANBOON *et al.*, 2013; CHANG, LIN, CHEN, *et al.*, 2014; DOS REIS, P. M. *et al.*, 2015).

Os parâmetros de rede, bem como a quantificação das fases cristalinas presentes nos materiais foi determinado por meio do refinamento da estrutura pelo método de Rietveld (RIETVELD, 1969; SAKATA e COOPER, 1979; VON, 1997; SRDIĆ e WINTERER, 2003), no qual foi utilizado o programa General Structure Analysis System (GSAS) com a interface gráfica EXPGUI (TOBY, 2001). Neste método, a estrutura cristalina é refinada com a finalidade de que o difratograma calculado se assemelhe ao máximo ao difratograma observado experimentalmente, representando assim a melhor resolução para o refinamento cristalino e para a estrutura real. Os gráficos ilustram o perfil de difração calculado, o perfil obtido experimentalmente, a curva residual (diferença entre o perfil calculado e o perfil de difração observado) e as posições cristalográficas de cada fase presente nos materiais.

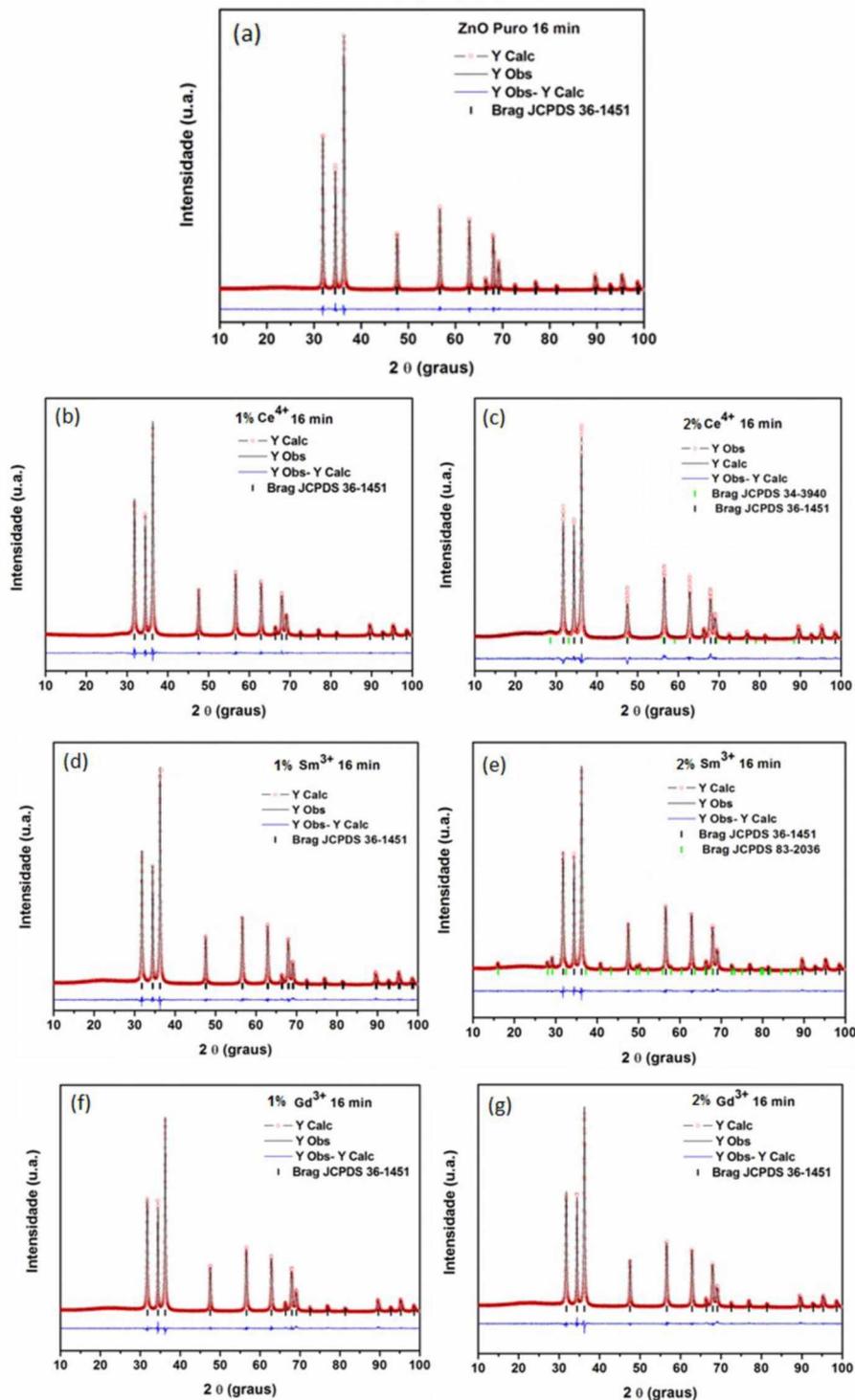
Os gráficos obtidos a partir do método de refinamento Rietveld para as amostras de ZnO puro e dopado com os íons TR nos tempos de síntese de 2 e 16 minutos seguem ilustrados nas Figuras 17 e 18. Os dados de confiabilidade obtidos para as amostras R_{wp} , R_p , R_{Bragg} e χ^2 são listados nas Tabelas 3 a 7.

Figura 17. Resultados obtidos por refinamento Rietveld para as amostras ZnO puro (a), dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} (b) – (c), dopado com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} (d) – (e) e dopado com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} (f) – (g) obtidas no tempo de 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: o Autor (2017).

Figura 18. Resultados obtidos por refinamento Rietveld para as amostras ZnO puro (a), dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} (b) – (c), dopado com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} (d) – (e) e dopado com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} (f) – (g) obtidas no tempo de 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: o Autor (2017).

Ao analisar os gráficos de refinamento de Rietveld apresentados nas Figuras 17 e 18, é possível notar uma boa correlação entre os padrões de difração observados e calculados, assim como, entre as intensidades e as posições de cada um dos picos de Bragg. Nos refinamentos, os padrões difratométricos teóricos foram extraídos da fichas padrões cristalográficas JCPDS 36-1451 (ZnO), JCPDS 34-3940 (CeO₂) e JCPDS 83-2036 (Sm(OH)₃) do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) (Bases de estruturas cristalinas - Portal Periodicos CAPES).

Os valores dos coeficientes de confiabilidade (R_{wp} , R_p , R_{Bragg} e χ^2) apresentados nas Tabelas 3 e 4 encontram-se dentro dos parâmetros aceitáveis para um bom refinamento (menores que 10%), indicando que o refinamento a partir do método de Rietveld é de boa qualidade.

Tabela 3. Coeficientes de confiabilidade obtidos para cada amostra sintetizada no tempo de 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

ZnO	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_{Bragg} (%)	χ^2
Puro	4,87	3,61	1,24	1,58
1% Ce ⁴⁺	5,22	3,97	1,32	1,73
2% Ce ⁴⁺	5,67	4,44	2,16	1,98
1% Sm ³⁺	5,81	4,21	1,33	1,98
2% Sm ³⁺	5,19	3,89	1,73	1,64
1% Gd ³⁺	5,12	3,87	1,03	1,69
2% Gd ³⁺	4,86	3,63	1,19	1,61

Fonte: o Autor (2017).

Tabela 4. Coeficientes de confiabilidade obtidos para cada amostra sintetizada no tempo de 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

ZnO	R _{wp} (%)	R _p (%)	R _{Bragg} (%)	χ^2
Puro	4,86	3,68	1,59	1,65
1% Ce ⁴⁺	5,58	4,07	1,10	2,28
2% Ce ⁴⁺	5,67	5,06	2,44	2,26
1% Sm ³⁺	4,86	3,59	1,15	1,47
2% Sm ³⁺	5,11	3,81	1,61	1,70
1% Gd ³⁺	5,24	3,97	1,56	1,83
2% Gd ³⁺	4,94	3,74	1,82	1,63

Fonte: o Autor (2017).

As Tabelas 5 e 6 mostram os valores calculados para os parâmetros de rede a partir do método de refinamento Rietveld, para as amostras de ZnO puro e dopado 1 e 2% em mol de Ce⁴⁺, de Sm³⁺ e de Gd³⁺ sintetizadas no presente trabalho em tempos de 2 e 16 minutos.

Tabela 5. Valores dos parâmetros de rede para as amostras de ZnO puro e dopado com os íons Ce⁴⁺, Sm³⁺ e Gd³⁺ obtidos no tempo de 2 minutos pelo método de Rietveld.

ZnO	a = b (Å)	c (Å)	V(Å ³)
Puro	3,2508(1)	5,2094(1)	47,677(5)
1% Ce ⁴⁺	3,2511(0)	5,2110(1)	47,700(1)
2% Ce ⁴⁺	3,2511(2)	5,2111(3)	47,717(8)
1% Sm ³⁺	3,2511(3)	5,2108(6)	47,696(1)
2% Sm ³⁺	3,2516(1)	5,2095(0)	47,699(1)
1% Gd ³⁺	3,2508(1)	5,2097(0)	47,677(2)
2% Gd ³⁺	3,2509(0)	5,2097(1)	47,682(1)

Fonte: o Autor (2017).

Tabela 6. Valores dos parâmetros de rede para as amostras de ZnO puro e dopado com os íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} obtidos no tempo de 16 minutos pelo método de Rietveld.

ZnO	a = b (Å)	c (Å)	V(Å ³)
Puro	3,2501(0)	5,2071(0)	47,636(2)
1% Ce^{4+}	3,2502(1)	5,2071(1)	47,677(2)
2% Ce^{4+}	3,2514(1)	5,2084(1)	47,698(1)
1% Sm^{3+}	3,2507(0)	5,2091(1)	47,687(3)
2% Sm^{3+}	3,2515(1)	5,2081(1)	47,699(4)
1% Gd^{3+}	3,2512(1)	5,2080(1)	47,677(3)
2% Gd^{3+}	3,2513(1)	5,2087(1)	47,676(2)

Fonte: o Autor (2017).

Dos resultados obtidos pelo método de refinamento Rietveld, observa-se um discreto aumento no volume da célula unitária que deve ser atribuído à dopagem com os íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} (Tabelas 5 e 6). Esse comportamento observado está relacionado a uma preferência dos íons terras raras em ocupar sítios intersticiais, isso ocorre devido à grande diferença de raio iônico entre Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} e o Zn^{2+} , que desfavorece a ocupação substitucional (YANG, J. H. *et al.*, 2008; TAN *et al.*, 2011; SUWANBOON *et al.*, 2013; DOS REIS, P. M. *et al.*, 2015).

Os valores apresentados nas Tabelas 5 e 6 indicam que a dopagem com os íons terras raras gera distorções na rede cristalina do ZnO e aumenta a quantidade de defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio e oxigênio intersticial (PANDIYARAJAN *et al.*, 2015; KAUR *et al.*, 2016), visto que foi observado um ligeiro aumento nos valores dos parâmetros de rede e conseqüentemente, em uma discreta expansão da célula unitária quando comparados com a amostra pura. Esse efeito é coerente, pois os íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} coordenam em posições octaédricas preferencialmente na rede cristalina, ocupando os sítios intersticiais (YANG, J. *et al.*, 2008; AHMAD *et al.*, 2015; AGGARWAL *et al.*, 2016).

O deslocamento dos picos principais (1 0 0), (0 0 2) e (1 0 1) para os menores ângulos, ocasionam um discreto aumento dos parâmetros de rede, confirmando assim a adição dos íons terras raras. Resultado esse também descrito na literatura (MISHRA e RAO, 2006; YANG, J. *et al.*, 2008; SUWANBOON e AMORNPITOKSUK, 2011; YOUSEFI *et al.*, 2011; CHAWL *et al.*, 2014).

O método de refinamento Rietveld é uma ferramenta fundamental e precisa para também estimar a porcentagem de fase adicional existente nas amostras. Neste trabalho observou a presença de fase secundária nas amostras dopadas com 2% em mol de Ce^{4+} , sintetizadas em 2 e 16 minutos, referente ao CeO_2 e para a amostra dopada com 2% em mol de Sm^{3+} sintetizada a 16 minutos, referente ao $\text{Sm}(\text{OH})_3$ (Tabela 7).

Tabela 7. Fração de cada fase obtida pelo método de Rietveld para as amostras dopadas com 2% em mol de TR (TR = Ce^{4+} , Sm^{3+}).

Amostras	Fração da fase 1 (%)	Fração da fase 2 (%)
2% Ce^{4+} 2 min	93%	7%
2% Ce^{4+} 16 min	91%	9%
2% Sm^{3+} 16 min	96%	4%

Fonte: o Autor (2017).

Ao analisar as amostras dopadas com íons Ce^{4+} , em relação à concentração do dopante, nota-se que a medida que aumenta a quantidade do íon Ce^{4+} na rede tem-se a formação da segunda fase cristalina cúbica do óxido de cério, à uma pequena quantidade de 7% e 9% referente aos tempos de 2 e 16 minutos, respectivamente (Tabela 7). Esse efeito também é frequentemente observado na literatura (YOUSEFI *et al.*, 2011; REZAEI e HABIBI-YANGJEH, 2013; KANNADASAN *et al.*, 2015), que pode ser explicado pela dificuldade de acomodar o íon Ce^{4+} na matriz do ZnO , devido a grande diferença de tamanho do raio iônico do Ce^{4+} ($r = 1,01 \text{ \AA}$) e do Zn^{2+} ($r = 0,74 \text{ \AA}$).

A formação de fase secundária também é observada para a amostra dopada com Sm^{3+} , a medida que aumenta a concentração do dopante na rede cristalina do ZnO e com um aumento no tempo de síntese para 16 minutos, tem-se a formação de apenas 4% de $\text{Sm}(\text{OH})_3$ como segunda fase (Tabela 7).

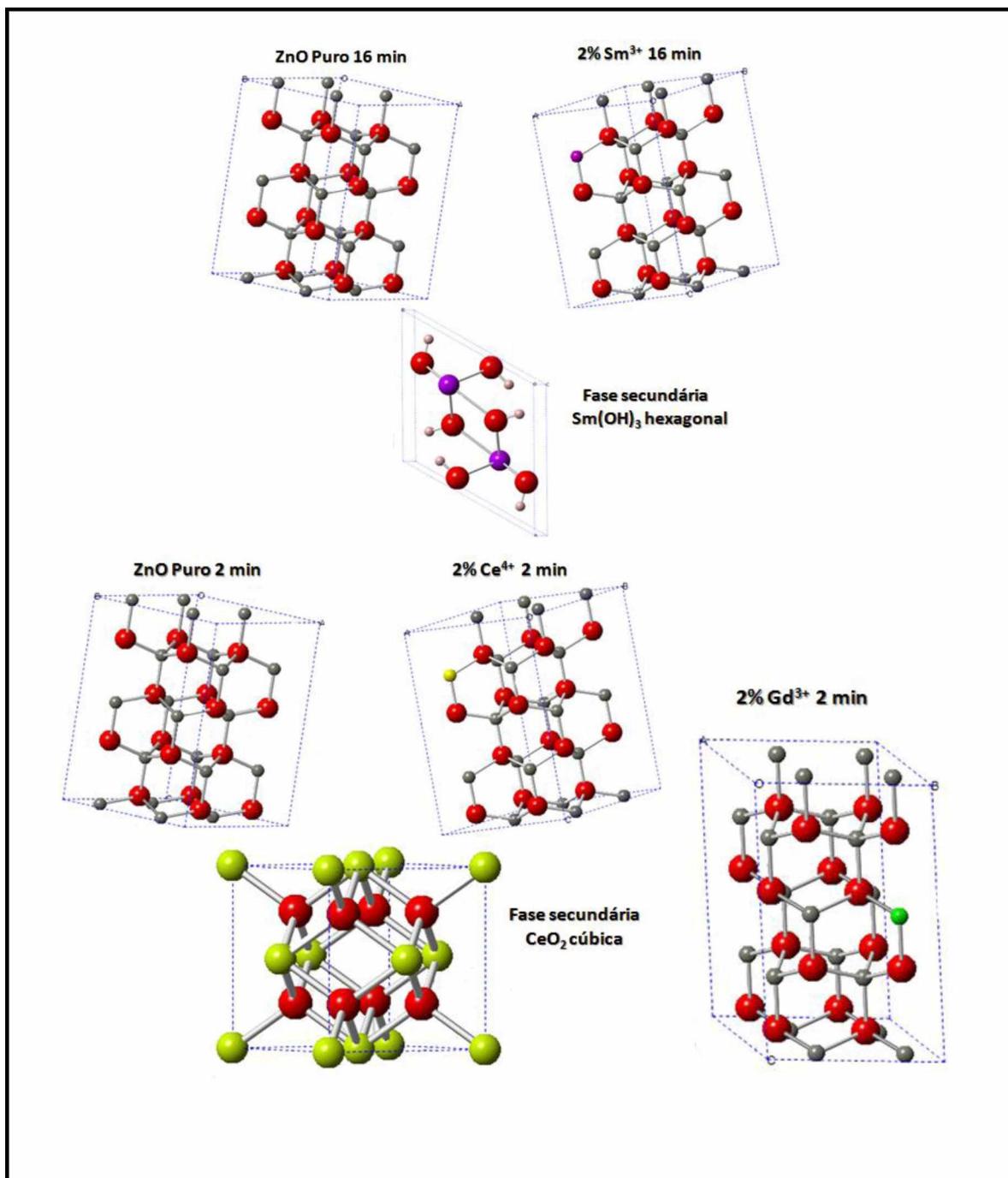
M. Runowski e S. Lis (2016) sintetizaram CeF_3 codopado com os íons Gd^{3+} e Sm^{3+} nas quantidades de 15% e 1% em mol, respectivamente, para o estudo das propriedades fotoluminescentes do material. Reportaram em seu trabalho que a matriz conseguia suportar melhor uma quantidade maior do íon Gd^{3+} na rede cristalina e,

quando aumentava a quantidade de Sm^{3+} (2% - 10% em mol) observou a formação de impurezas ou fases secundárias. Foi atribuído a isto, o fato do íon Gd^{3+} apresentar menor raio iônico que o Sm^{3+} , conseguindo portanto, uma substituição mais homogênea.

A característica do íon dopante inserido também foi avaliada pelo refinamento, constatando-se que todos os íons dopantes afetaram a estrutura da matriz. Além disso o efeito do íon é melhor observado para as amostras dopadas com 2% em mol de Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} , em que a medida que aumentou a concentração do íon dopante na matriz do ZnO observou um aumento maior no volume de cela unitária em relação a amostra pura.

A partir dos dados de refinamento Rietveld foram geradas as estruturas cristalinas das amostras, como por exemplo, a estrutura wurtzita hexagonal do óxido de zinco puro, a hexagonal da fase secundária $\text{Sm}(\text{OH})_3$ e cúbica da fase secundária CeO_2 , utilizando o programa CrystalMaker (Versão 9.2.7) para Windows, que estão representadas na Figura 19.

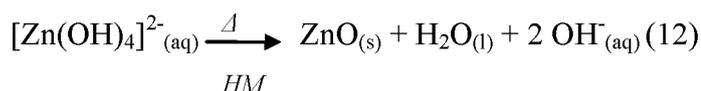
Figura 19. Representação das estruturas hexagonal do óxido de zinco puro e dopado (2% em mol de Ce^{4+} , Gd^{3+} e Sm^{3+}) e as estruturas das fases secundárias (hexagonal $\text{Sm}(\text{OH})_3$ e cúbica CeO_2) obtidas por meio do Refinamento Rietveld. As esferas vermelhas representam o átomo de oxigênio, esferas cinza o zinco, esferas rosa claro o hidrogênio, roxa o samário, verde o gadolínio e amarelo o cério.



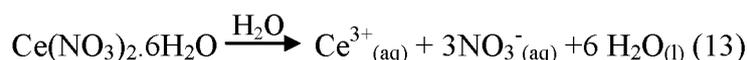
Fonte: o Autor (2017).

No processo de obtenção dos materiais são formadas inicialmente as espécies Zn^{2+} e CH_3COO^- pela dissolução de acetato de zinco em água. Na presença de meio básico, pela adição de KOH (pH 12), os íons Zn^{2+} reagem com os grupos hidroxilas formando precipitados de $Zn(OH)_2$. Os íons OH^- em excesso levam à uma dissolução do precipitado formado para obter o íon complexo $[Zn(OH)_4]^{2-}$ estável em soluções alcalinas. A partir do aquecimento em micro-ondas ocorre a desidratação do $[Zn(OH)_4]^{2-}$ iniciando o processo de formação de ZnO e crescimento dos cristais (WANG *et al.*, 2011; AKIR *et al.*, 2016).

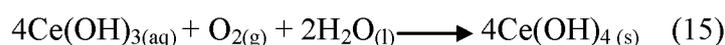
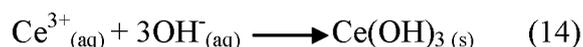
As reações que ocorrem no reator durante o tratamento hidrotérmico de micro-ondas são apresentadas nas equações (10) a (12):



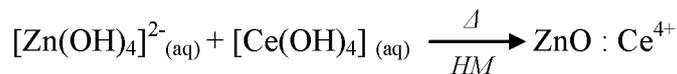
Para as amostras dopadas com Ce^{4+} as reações a partir do precursor $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ envolve as seguintes reações adicionais nas equações (13) a (15), iniciando pela dissolução do sal de cério:



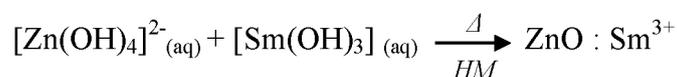
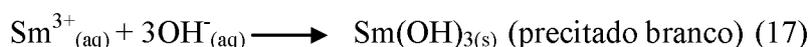
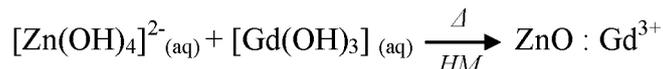
Em um meio alcalino (pH 12) tem-se a precipitação do hidróxido de cério (III), em solução ele é muito instável podendo ser oxidado na presença do ar atmosférico ao correspondente hidróxido de cério (IV), mais estável e menos solúvel em água (precipitado em tons de lilás) (ABI-AAD *et al.*, 1993; ABRÃO, 1994):



A partir do aquecimento por micro-ondas, os hidróxidos levam a formação de compostos de ZnO dopados com cério. Durante o aquecimento por micro-ondas, os hidróxidos se decompõem para formar as amostras de ZnO dopado com os íons Ce^{4+} :



Para as amostras dopadas com Gd^{3+} e Sm^{3+} o esquema de reações envolve as seguintes reações adicionais nas equações (16) e (17):



4.2. Espectroscopia Raman

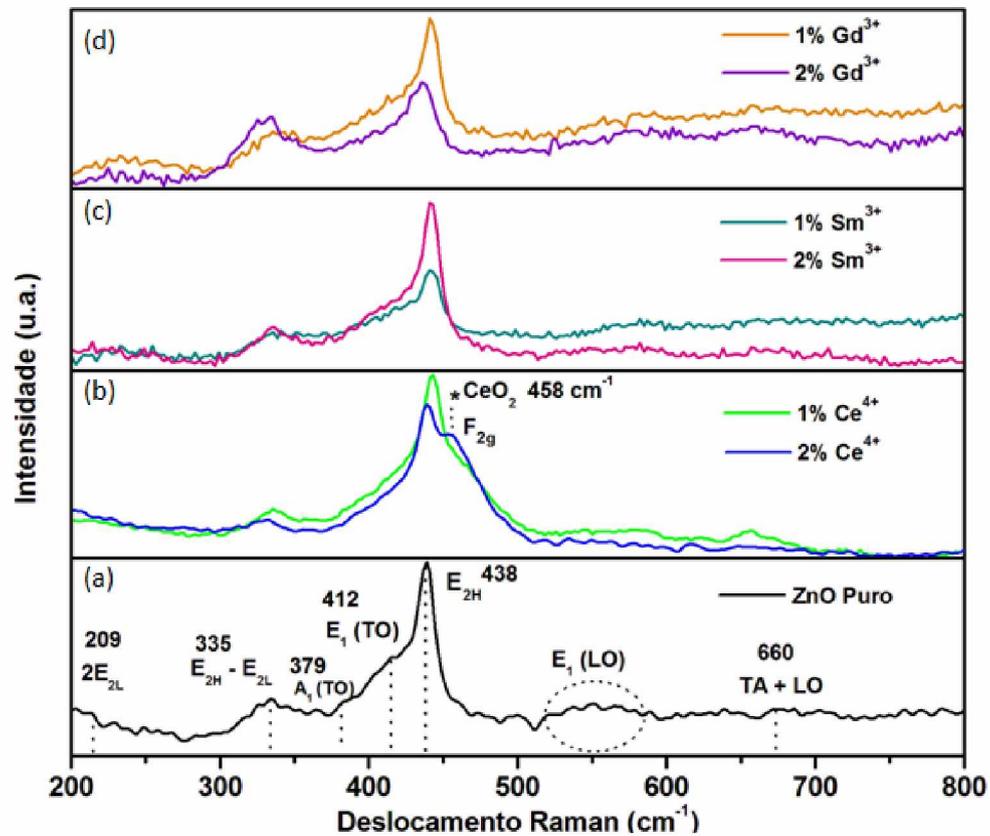
Os espectros de Raman das amostras de ZnO puro e dopado com os íons TR sintetizadas nos tempos de 2 e 16 minutos, são mostrados nas Figuras 20 e 21.

As bandas características do óxido de zinco são observadas em todas as amostras, em que são atribuídas aos modos Raman ativos do monocristal de ZnO wurtzita, o qual pertence ao grupo espacial P63mc, com duas unidades de fórmula por célula primitiva. Baseado nos dados de célula unitária (grupo espacial C_{6v}^4) e na teoria de grupo, o óxido de zinco apresenta oito conjuntos de modo Raman óticos (modos fônons) no ponto Γ da zona de Brillouin no monocristal de ZnO, sendo descrito da seguinte forma pela equação 18:

$$\Gamma = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 2 E_1 + 2 E_2 \text{ (18)}$$

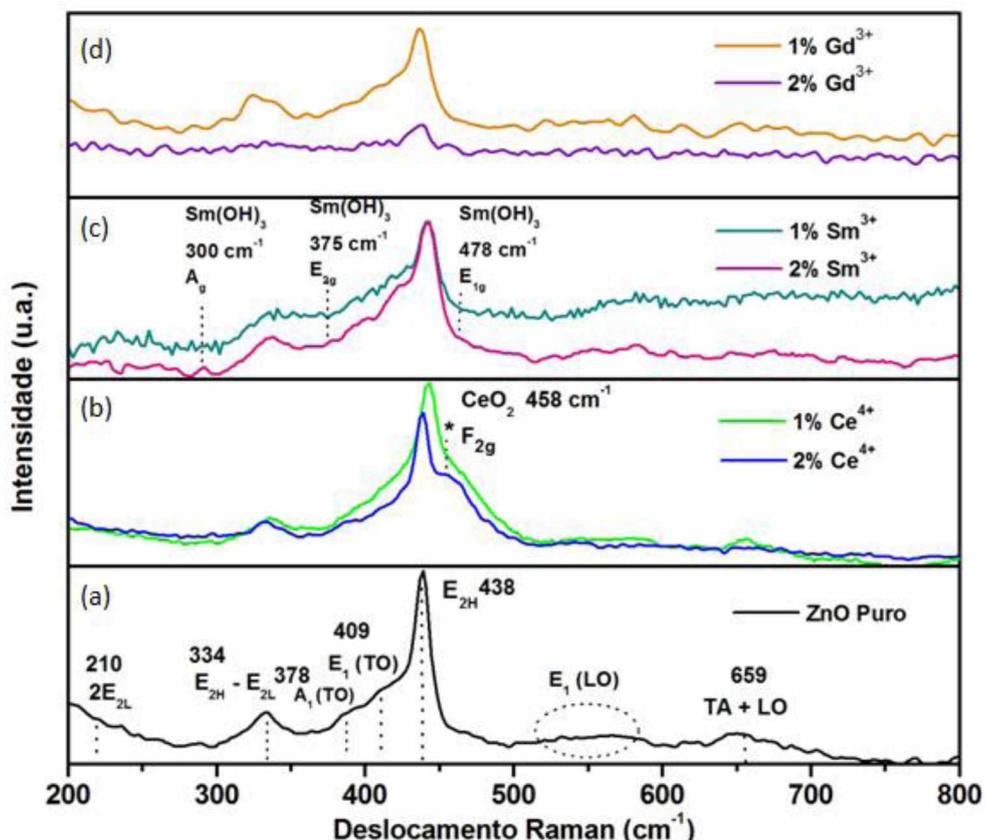
Em que os modos B_1 são silenciosos, A_1 e E_1 são modos polares, ativo tanto no Raman quanto no infravermelho, enquanto modos E_2 são apolares ativos somente no Raman e estão associados aos modos vibracionais da sub-rede de oxigênio e do zinco respectivamente (SHARMA *et al.*, 2011; OJHA *et al.*, 2014).

Figura 20. Espectros Raman das amostras de ZnO puro (a), dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} (b), dopado com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} (c) e dopado com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} sintetizadas no tempo de 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: o Autor (2017).

Figura 21. Espectros Raman das amostras de ZnO puro (a), dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} (b), dopado com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} (c) e dopado com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} sintetizadas no tempo de 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: o Autor (2017).

Para as amostras de ZnO, o modo mais intenso nos espectros Raman é o E_{2H} em 438 cm^{-1} , característico da fase wurtzita do ZnO, atribuído a vibração de zinco - oxigênio na rede cristalina. As ligeiras assimetrias observadas entre as amostras são atribuídas a desordem à curto alcance da estrutura, bem como para as interações fônon-fônon não harmônicas (ŠĆEPANOVIĆ *et al.*, 2010). Um deslocamento maior do modo E_{2H} para menores frequências é observado para as amostras dopadas com 2% em mol de Ce^{4+} , esse deslocamento é provavelmente atribuído às distorções da rede geradas a partir da substituição dos íons Zn^{2+} por Ce^{4+} , sendo que o raio iônico do Ce^{4+} é maior que o íon do Zn^{2+} (KUMAR, R. *et al.*, 2015). A banda localizada na região de $209\text{-}210\text{ cm}^{-1}$ se refere ao modo $2E_{2L}$ dos fônons de segunda ordem (DAMEN *et al.*, 1966; ŠĆEPANOVIĆ *et al.*, 2010).

As bandas de baixa frequência em torno de 334-335 cm^{-1} podem ser atribuídas ao espectro Raman de segunda ordem resultante dos fônons $E_{2H} - E_{2L}$. Os fônons polares A_1 e E_1 , em oposto aos fônons E_2 , são ambos divididos em fônons TO e LO. O modo vibracional E_1 (LO) localizado na região compreendida em torno de 580 cm^{-1} , está associado aos defeitos estruturais formados por vacâncias de oxigênio. Essa intensidade depende da cristalinidade, do método de preparação, das condições de síntese e da orientação preferencial do cristal. A banda de baixa intensidade atribuída ao grau de ordem-desordem estrutural do ZnO A_1 (TO) em torno de 378-379 cm^{-1} foi observada nas amostras puras nos dois tempos de síntese de 2 e 16 minutos. A banda em 409-412 cm^{-1} referente ao modo E_1 (TO) é observada como um “ombro” da banda em 438 cm^{-1} (E_{2H}) e com a inserção dos dopantes na rede cristalina do ZnO ela está encoberta pelo modo E_{2H} . Em torno de 660 cm^{-1} foi observada uma banda pouco intensa que se refere ao modo TA+LO intrínseco do ZnO (LIMA *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2009; ŠĆEPANOVIĆ *et al.*, 2010).

Os espectros Raman das amostras dopadas com íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} apresentaram o modo E_{2H} em 438 cm^{-1} indicando a formação da estrutura hexagonal do tipo wurtzita do ZnO, o que está consistente com os resultados de DRX. As amostras dopadas com íons Ce^{4+} na concentração de 2% em mol, nos dois tempos de síntese (2 e 16 minutos), apresentam formação de segunda fase com o aparecimento de uma banda em 458 cm^{-1} referente ao modo F_{2g} do CeO_2 cúbico (PALARD *et al.*, 2010; KUMAR, R. *et al.*, 2015). A formação de fase secundária $\text{Sm}(\text{OH})_3$ é observada para a amostra dopada com 2% em mol de Sm^{3+} no tempo de 16 minutos, pela presença dos modos vibracionais característicos da fase em torno de 300, 375 e 478 cm^{-1} , modo A_g , E_{2g} e E_{1g} respectivamente (KANG *et al.*, 2015). Os resultados obtidos a partir dos espectros Raman estão de acordo com os resultados de DRX e refinamento Rietveld, apresentados anteriormente.

Os valores de largura à meia altura expressam o grau de desordem estrutural a curto alcance. A partir desses valores, que estão apresentados na Tabela 8, é possível analisar o efeito da inserção dos íons TR na estrutura do ZnO.

Tabela 8. Valores de largura à meia altura em relação ao modo E_{2H} em 438 cm^{-1} nos espectros Raman.

Amostras	Largura à meia altura (2 min)	Largura à meia altura (16 min)
ZnO Puro	15,5	15,3
1% Ce^{4+}	34,5	34,6
2% Ce^{4+}	53,6	44,1
1% Sm^{3+}	15,3	19,4
2% Sm^{3+}	15,2	21,3
1% Gd^{3+}	18,1	17,1
2% Gd^{3+}	18,3	16,6

Fonte: o Autor (2017).

Os valores de largura à meia altura mostram que a adição de impurezas promovem perturbações na rede cristalina, sendo que as maiores modificações relativas estão apresentados para a dopagem com íons Ce^{4+} , o que indica um maior grau de desordem estrutural a curto alcance.

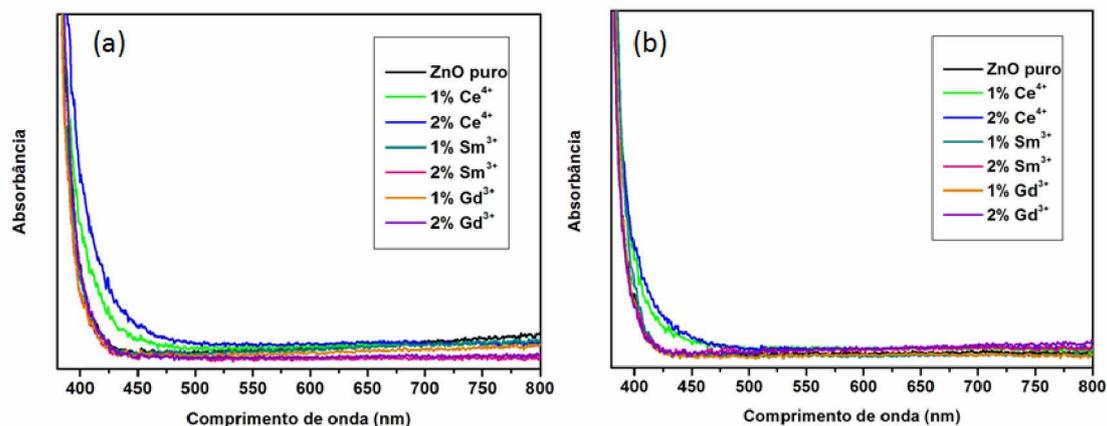
Na literatura, foi observada uma tendência similar, confirmando que a influência dos íons TR na estrutura do cristal surge da forte dependência do tamanho e da polarizabilidade do íon dopante (WANG *et al.*, 2010). A incorporação dos íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} promove uma tendência à distorção da nuvem eletrônica devido ao aumento da intensidade de polarização. O íon Ce^{4+} por apresentar um raio iônico ligeiramente maior dentre os demais íons, possui a capacidade de promover uma maior distorção da nuvem eletrônica, e conseqüentemente das ligações.

4.3. Espectroscopia no Ultravioleta-visível (UV-vis)

Os espectros no UV-visível das amostras de óxido de zinco puro e dopados com os íons terras raras, sintetizadas nos tempos de 2 e 16 minutos, estão apresentados na Figura 22. As amostras de ZnO puro e dopado com os íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} exibiram um espectro de absorção característico para o óxido de zinco na fase

wurtzita como observado na literatura (CHAUHAN *et al.*, 2011; ZHAO *et al.*, 2014; KUMAR, R. *et al.*, 2015).

Figura 22. Espectros no UV-vis das amostras de ZnO puro, dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} , dopado com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} e dopado com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} sintetizadas no tempo de (a) 2 minutos e (b) 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: o Autor (2017).

Não foi observada banda de absorção na região visível do espectro referente às transições dos íons terras-raras, especialmente para as amostras que apresentam fase secundária (CeO_2 e $\text{Sm}(\text{OH})_3$).

O íon Ce^{4+} possui a configuração eletrônica $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^6$ com os orbitais f vazios (f^0) e grande estabilidade eletrônica devido aos orbitais de valência completamente preenchidos, portanto, não apresenta nenhuma banda de absorção na região do UV-vis.

As transições eletrônicas $4f-5d$ do Ce^{3+} de acordo com a literatura, encontram-se na região do ultravioleta do espectro (KIM e YUN, 2016), portanto não se observa presença do íon Ce^{3+} . O íon Gd^{3+} com configuração $4f^7$ é muito estável, suas transições eletrônicas são difíceis de serem detectadas, comumente observadas na região do ultravioleta de vácuo (10-200 nm) (TSUBOI, 1998). As bandas de absorção referente às transições eletrônicas $f-f$ de Sm^{3+} são observadas, de acordo com a literatura, na região do infravermelho (JOHNSON e SANDOE, 1968; KIM e YUN, 2016).

Para determinação dos valores de energia de gap (E_{gap}) dos materiais sintetizados foi utilizado o método de Kubelka-Munk (KUBELKA e MUNK, 1931) por

meio de um ajuste linear e extrapolação da parte linear da curva das medidas de espectroscopia no UV-vis no modo esfera de reflectância difusa (PATTERSON *et al.*, 1977; YANG e KRUSE, 2004). Os valores de gap calculados são apresentados na Tabela 9.

A inserção de um dopante na estrutura do semicondutor óxido de zinco não promoveu mudanças significativas nos valores de E_{gap} dos materiais, o que possivelmente é devido as baixas concentrações dos íons dopantes Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} inseridos na rede cristalina do ZnO, não influenciando assim nos valores experimentais de E_{gap} . Os valores experimentais de E_{gap} calculados foram próximos ao valor encontrado do E_{gap} teórico do ZnO (3,37 eV) (OZGUR *et al.*, 2005; JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007; HAFFAD *et al.*, 2011).

Os semicondutores possuem portadores de cargas negativas, conhecidos como elétrons livres, assim também como as cargas positivas, os buracos. Estes portadores de carga associam-se formando o éxciton. Além disso, podem apresentar defeitos e impurezas que tem a possibilidade de capturar os portadores de carga. Desta forma, a densidade destes defeitos e impurezas interfere na formação de novos níveis de energia entre as bandas de valência e condução. Os valores de E_{gap} dos materiais estão associados com a presença de defeitos estruturais, tais como os defeitos nativos vacâncias de Zn e O e também há a criação de novos estados intermediários de energia, com a adição dos dopantes, logo abaixo da banda de condução (CHAWL *et al.*, 2014; HU *et al.*, 2014; KUMAR, RAJESH *et al.*, 2015; AGGARWAL *et al.*, 2016).

Tabela 9. Valores de E_{gap} para as amostras de ZnO puro e dopado com os íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} .

Amostras	E_{gap} eV (2 min)	E_{gap} eV (16 min)
ZnO Puro	3,26	3,28
1% Ce^{4+}	3,27	3,25
2% Ce^{4+}	3,28	3,24
1% Sm^{3+}	3,26	3,26
2% Sm^{3+}	3,27	3,24
1% Gd^{3+}	3,26	3,25
2% Gd^{3+}	3,25	3,26

Fonte: o Autor (2017).

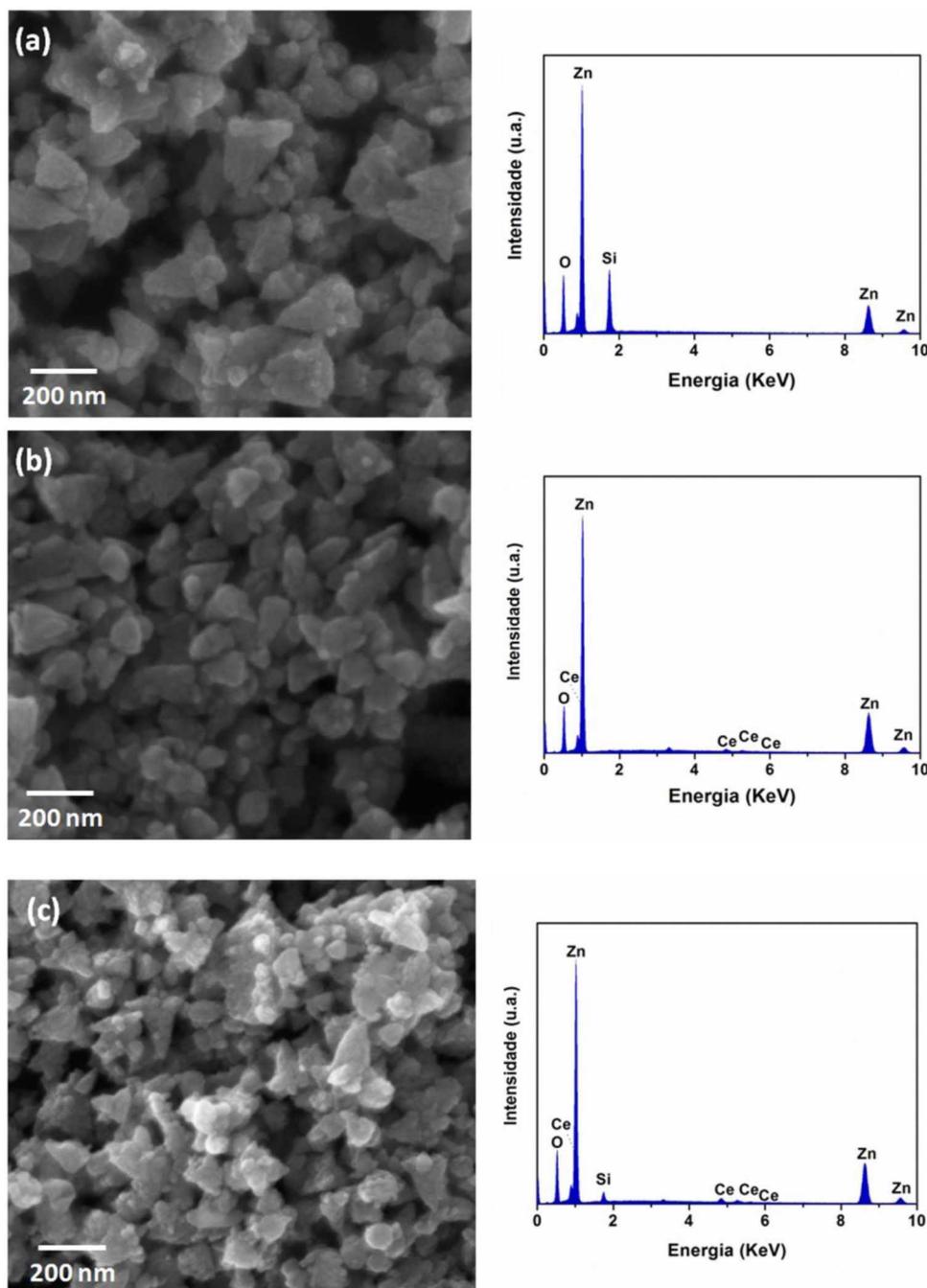
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) e análise de raios X por dispersão em energia (EDX)

As imagens, das amostras de ZnO puro e dopada com os íons TR sintetizadas nos tempos de 2 e 16 minutos, obtidas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), são mostrados nas Figuras 23, 23.1, 24 e 24.1.

Na contagem do tamanho médio das partículas foram consideradas aproximadamente 100 partículas a partir das imagens. Estão apresentados conjuntamente com as imagens os espectros EDX das amostras, representando a composição das mesmas.

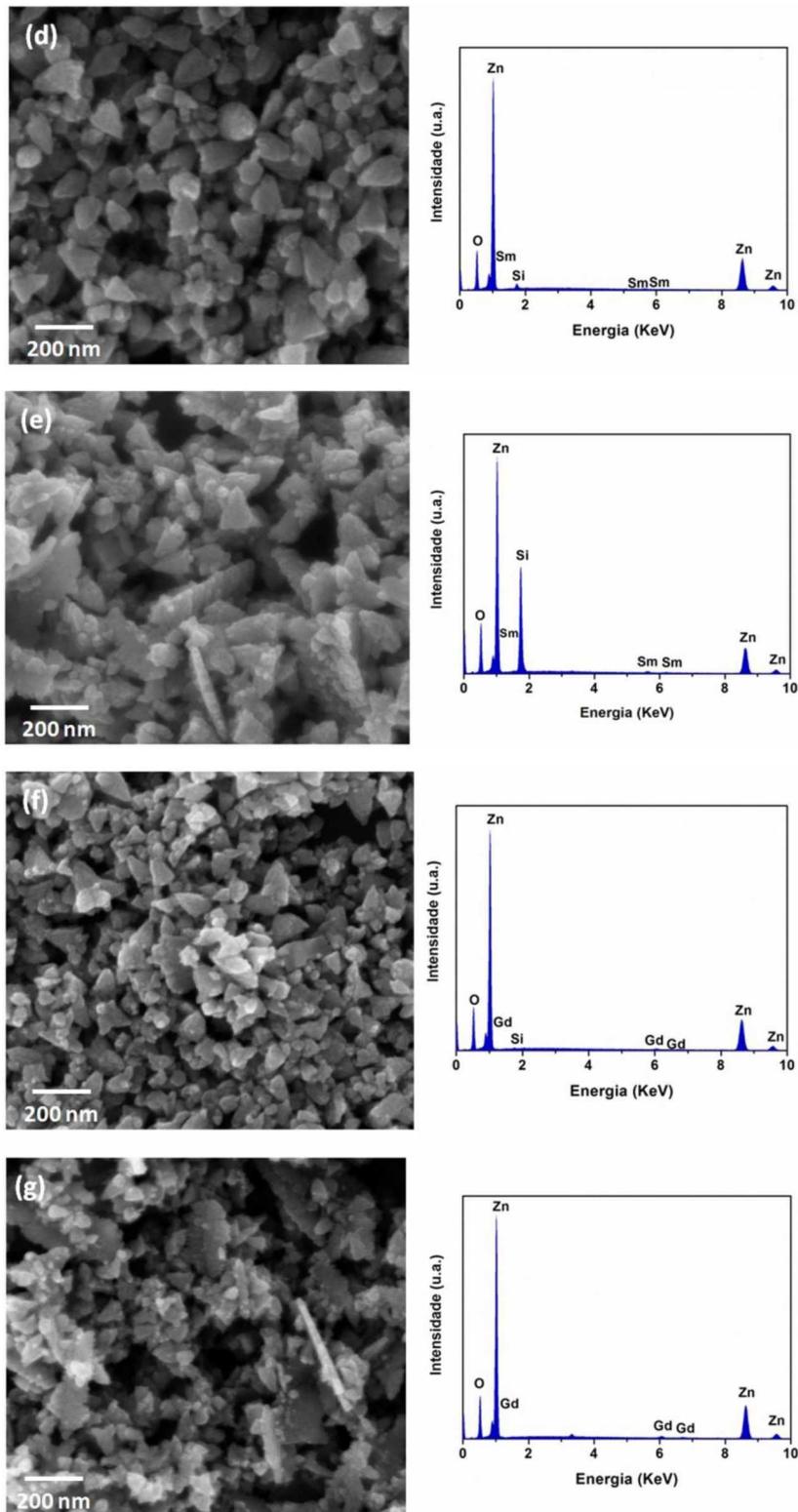
A adição dos íons terras raras Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} na estrutura do ZnO e a variação dos tempos de síntese (2 e 16 minutos) podem influenciar no crescimento e na morfologia das partículas.

Figura 23. Imagens obtidas por MEV-FEG e espectros EDX das amostras de ZnO puro (a), dopado com 1% em mol de Ce^{4+} (b) e 2% em mol de Ce^{4+} (c) sintetizadas no tempo de 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: o Autor (2017).

Figura 23.1. Imagens obtidas por MEV-FEG e espectros EDX das amostras de ZnO dopado com 1% em mol de Sm^{3+} (d), 2% em mol de Sm^{3+} (e), 1% em mol de Gd^{3+} (f) e 2% em mol de Gd^{3+} (g), sintetizadas no tempo de 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: o Autor (2017).

De acordo com as Figuras 23 e 23.1, observa-se que as partículas não apresentam uma morfologia muito regular e definida e que a incorporação dos íons terras-raras influencia na forma dos materiais. Além disso, a incorporação do dopante na estrutura e as condições de síntese empregadas influenciam no tamanho das partículas. É possível visualizar a partir dessas micrografias a forma e a aglomeração das partículas as quais se unem na formação da solução sólida.

Para a amostra de ZnO puro obtido após 2 minutos foram observadas partículas com formas regulares e aglomeradas, apresentando um tamanho médio de partículas em torno de 85 nm e pequenas partículas agregadas de tamanho em torno de 30 nm. A amostra dopada com 1% em mol de Ce^{4+} apresentou partículas com tamanho médio em torno de 75 nm, não apresentando mudanças significativas na morfologia em comparação à amostra pura. Com o aumento da concentração dos íons Ce^{4+} , observou-se uma diminuição no tamanho das partículas com tamanho médio em torno de 68 nm e formação de agregados aglomerados (Figuras 23 (a) – (c)).

Para as amostras dopadas com íons Sm^{3+} (Figuras 23.1 (d) – (e)), a adição de apenas 1% em mol de Sm^{3+} não promoveu alterações significativas sob a morfologia do ZnO, porém a adição de 2% em mol levou a formação de um agregado com morfologia lamelar e com partículas em sua superfície de tamanho em torno de 20 nm, diferente do observado nas imagens de ZnO puro e com 1% em mol de Sm^{3+} .

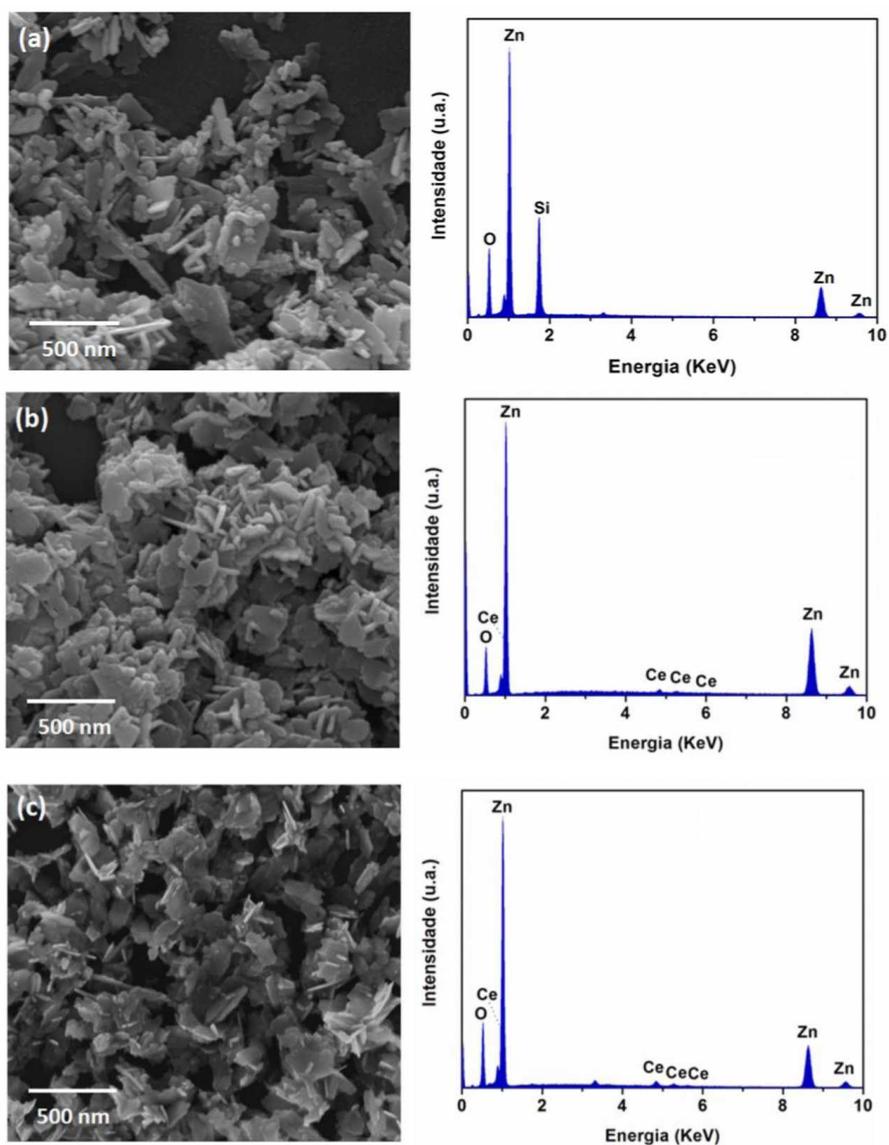
Para as amostras dopadas com íons Gd^{3+} (Figuras 23.1 (f) – (g)), na concentração de 1% em mol, tem-se a formação de partículas ligeiramente alongadas e mais homogêneas com partículas menores que 20 nm sobre a superfície e aumentando a concentração do dopante (2% em mol), houve uma maior irregularidade na morfologia das amostras, com agregados de partículas menores, formando regiões mais aglomeradas com morfologia bem alongadas.

Os espectros de EDX são mostrados também nas Figuras 23 e 23.1, indicando a composição das amostras pura e dopada com os íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} . Verificou-se a presença dos elementos dopantes terras-raras. O pico do silício (Si) observado em algumas amostras é o sinal referente ao substrato, no qual as amostras são depositadas.

As imagens de MEV para as amostras de ZnO puro e dopadas com os íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} , sintetizadas no tempo de 16 minutos são apresentadas nas Figuras 24 e 24.1.

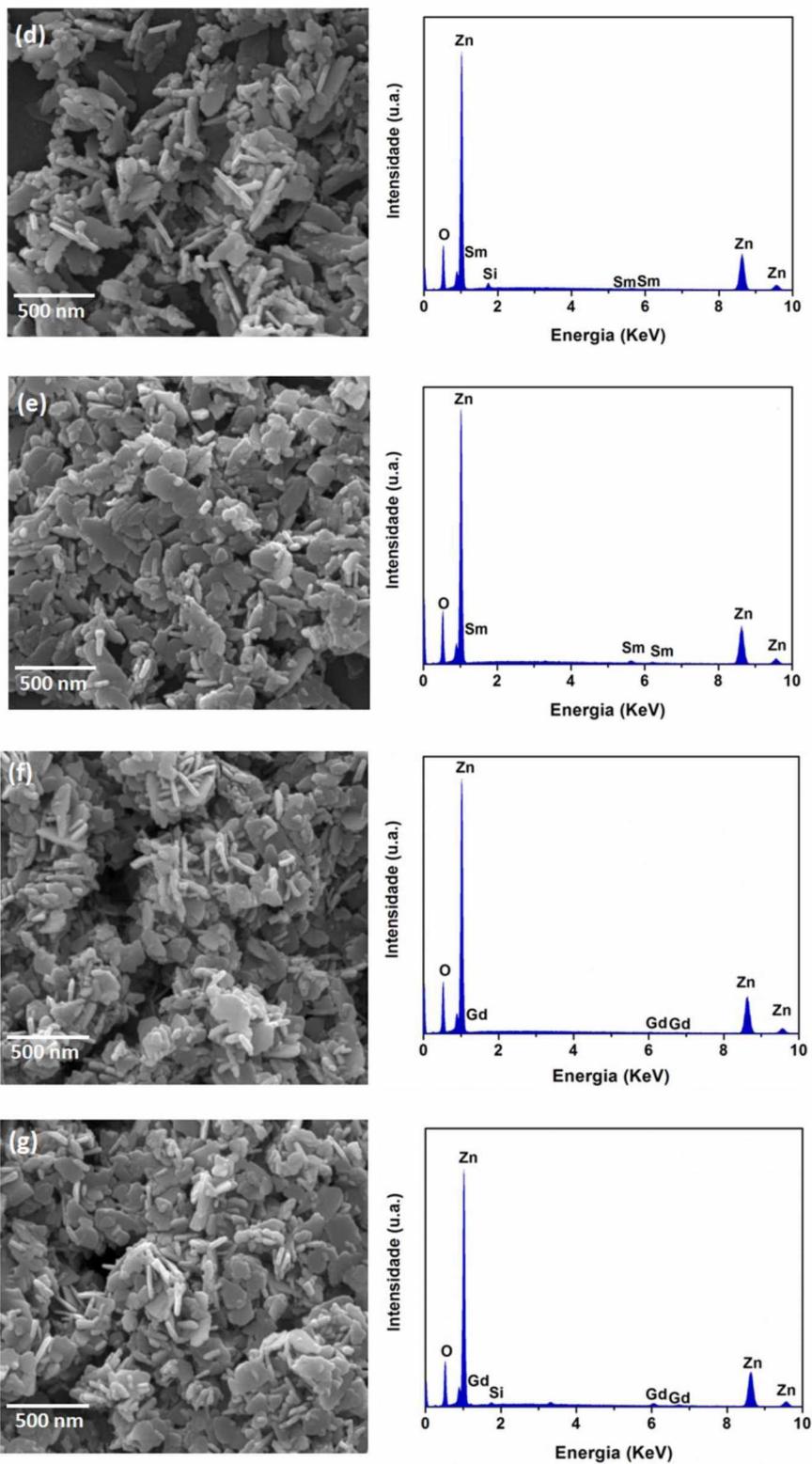
A variação no tempo de síntese hidrotérmica de micro-ondas para 16 minutos gerou mudanças significativas na morfologia das partículas quando comparado com as amostras obtidas no tempo curto de 2 minutos de síntese.

Figura 24. Imagens obtidas por MEV e espectros EDX das amostras de ZnO puro (a), dopado com 1% em mol de Ce^{4+} (b) e 2% em mol de Ce^{4+} (c) sintetizadas no tempo de 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: o Autor (2017).

Figura 24.1. Imagens obtidas por MEV e espectros EDX das amostras de ZnO dopado com 1% em mol de Sm^{3+} (d), 2% em mol de Sm^{3+} (e), 1% em mol de Gd^{3+} (f) e 2% em mol de Gd^{3+} (g), sintetizadas no tempo de 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: o Autor (2017).

De acordo com as Figuras 24 e 24.1, observa-se que as partículas apresentam uma morfologia do tipo placa ligeiramente aglomeradas. As condições de síntese empregadas colaboram significativamente para as variações na morfologia das partículas.

Para a amostra pura houve formação de placas irregulares, aglomeradas com agregados de partículas menores na ordem de 30 nm sobre a superfície e espessura média de 45 nm. A amostra dopada com 1% em mol de Ce^{4+} apresentou uma morfologia ligeiramente mais regular e homogênea, com placas de espessura média de aproximadamente de 40 nm. Com o aumento da concentração do íon dopante (2% em mol de Ce^{4+}) tem-se uma diminuição da espessura das placas, uma espessura média de 28 nm (Figuras 24 (a) – (c)). A inserção de Ce^{4+} reduz o tamanho das partículas com a formação de agregados e com aumento da concentração, formação de placas mais finas.

Para as amostras dopadas com íons Sm^{3+} (Figuras 24.1 (d) – (e)) à medida que se aumentou a concentração do íon dopante (2% em mol) houve a formação de placas um pouco mais alongadas e não uniformes, com uma espessura média de 30 nm. Nas amostras dopadas com 1% em mol de Sm^{3+} houve a formação de placas com espessura de aproximadamente 40 nm. No caso das amostras dopadas com íons Gd^{3+} (Figuras 24.1 (f) – (g)), ambas apresentaram formação de placas aglomeradas com partículas menores sobre a superfície e uma espessura média em torno de 35 nm.

Os espectros EDX mostrados nas Figuras 24 e 24.1 ilustram a composição das amostras pura e dopada com os íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} , confirmando a presença dos elementos terras raras nas amostras, com nenhum traço de impureza, ou seja formação de uma solução sólida. O pico de silício (Si) observado nos espectros é o sinal referente ao substrato.

A variação no tempo de síntese hidrotérmica de micro-ondas influenciou consideravelmente o crescimento das partículas de ZnO, enfatizando novamente que o efeito do tempo de síntese é um papel muito importante para a formação das amostras.

De acordo com a literatura, em condições de equilíbrio termodinâmico, a taxa de crescimento mais rápido de ZnO é ao longo da direção [0001] devido à sua energia superficial mais elevada. Sob condições externas, tais como, pH da solução, temperatura, tempo de síntese, dentre outros, o crescimento a longo desta direção pode ser parcialmente suprimido (DAKHLAOUI *et al.*, 2009).

A variação do tempo de síntese de 2 minutos para 16 minutos e o valor de pH 12 na síntese neste trabalho, foram considerados fatores importantes no mecanismo de

crescimento das partículas. A adição de íons OH^- em concentrações consideráveis, associado a um tempo curto de síntese leva a uma cinética de reação mais rápida. As unidades de crescimento $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ começam a ser incorporadas no ZnO ao longo do eixo-c [0001] sob diferentes sítios, devido principalmente ao meio fortemente alcalino, em que OH^- é facilmente adsorvido na superfície polar de (0001) (WANG *et al.*, 2011; AKIR *et al.*, 2016), e ao rápido tempo de síntese de 2 minutos, fazendo com que a direção de crescimento [0001] seja favorecida. Isto é observado pelas partículas das amostras obtidas em 2 minutos, com morfologias ligeiramente alongadas (Figuras 23 e 23.1).

A formação de nanoplacas ou nanofolhas de ZnO pode estar associada ao excesso de OH^- no meio reacional aliado principalmente a um prolongamento do tempo de síntese (16 min) (Figuras 24 e 24.1). Estes fatores externos possivelmente retardam o crescimento na direção [0001], favorecendo a direção $[01\bar{1}0]$ na formação e crescimento das nanoplacas. S. Akir *et al.* (2016) relataram a formação de nanofolhas de ZnO obtido por condições hidrotérmicas e, como sendo o principal mecanismo de crescimento das nanofolhas ao longo da direção preferencial $[01\bar{1}0]$.

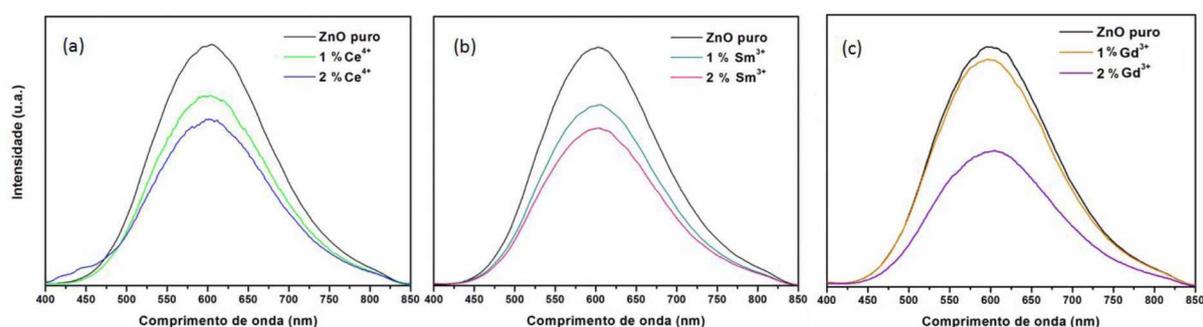
4.5. Estudo das propriedades Fotoluminescentes

Foram realizadas medidas de fotoluminescência para as amostras de ZnO puro e dopado com os íons TR sintetizadas nos tempos de 2 e 16 minutos à temperatura ambiente. As amostras apresentaram uma ampla faixa de emissão fotoluminescente com as contribuições da região visível do espectro eletromagnético. A banda larga de emissão origina-se da soma das diferentes emissões na região do visível devido da soma radiativa do par elétron-buraco nos níveis existentes na região do *gap*, no qual estão associados a defeitos estruturais na rede cristalina do ZnO.

Os picos na região do visível são atribuídos aos defeitos estruturais presentes no ZnO, tais como, vacâncias de oxigênio (V_{O}), oxigênio intersticial (O_i), zinco intersticial (Zn_i) e vacâncias de zinco (V_{Zn}), sendo fortemente dependentes das condições experimentais empregadas na obtenção dos materiais, e podendo ser muito influenciadas pela presença de impurezas extrínsecas (íons dopantes inseridos na rede cristalina). A origem e as posições destas bandas ainda são um pouco controversas, várias hipóteses têm sido reportadas na literatura para explicar estas emissões no visível

(VANHEUSDEN *et al.*, 1996; STUDENIKIN *et al.*, 1998; LIMA, R. C. *et al.*, 2007; DE MOURA *et al.*, 2010; MAHMOUD, 2010; MARINHO *et al.*, 2012; HU *et al.*, 2014; QIN *et al.*, 2014; DOS REIS, P. M. *et al.*, 2015; LIANG *et al.*, 2015; PANDEY *et al.*, 2015; THANGARAJ *et al.*, 2015). Os espectros de fotoluminescência obtidos à temperatura ambiente para as amostras de ZnO puro e dopado com os íons com Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} sintetizados no tempo de 2 minutos, são apresentados na Figura 25.

Figura 25. Espectros de emissão fotoluminescente ($\lambda_{\text{exc}} = 350,7 \text{ nm}$) para as amostras dopadas com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} (a), dopado com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} (b) e dopado com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} (c) sintetizadas no tempo de 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



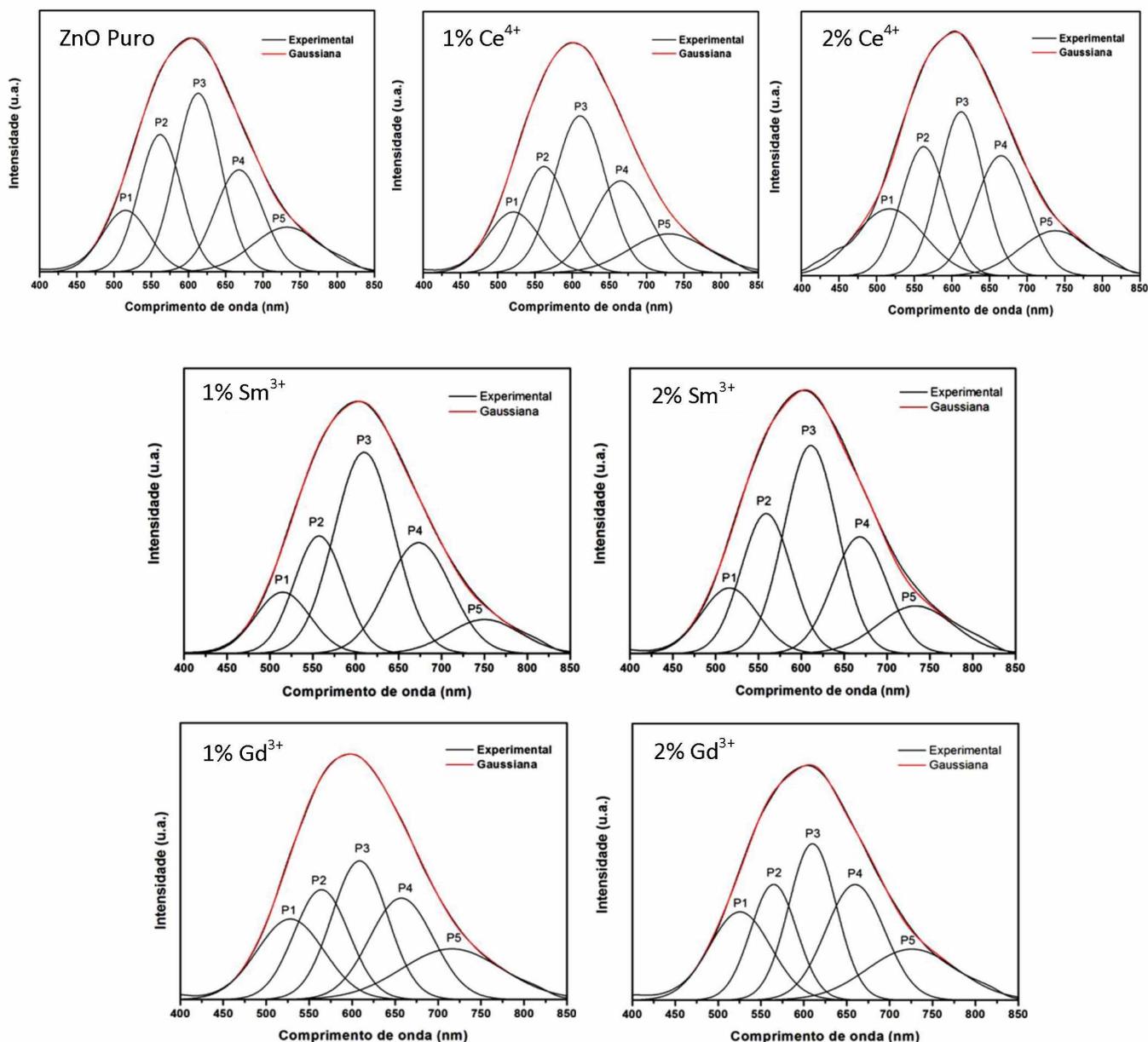
Fonte: o Autor (2017).

Todas as amostras apresentam o máximo da banda larga em torno de 613 nm que corresponde às contribuições de emissões no verde e no laranja. Emissões no verde estão associadas principalmente a vacâncias de oxigênio, zinco intersticiais e defeitos intrínsecos do ZnO; as emissões no amarelo/laranja são associadas com a presença de oxigênio nas posições intersticiais da rede (O_i) (STUDENIKIN *et al.*, 1998; AKIR *et al.*, 2016).

A intensidade de fotoluminescência diminui com a inserção dos dopantes na rede cristalina do ZnO. A dopagem é acompanhada pela formação de novos defeitos, causando uma ligeira distorção na rede e levando a uma maior desordem estrutural à médio e curto alcances, o que é observado pela diminuição na intensidade relativa de fotoluminescência com o aumento da concentração do íon dopante (PANDEY *et al.*, 2015). Na amostra dopada com 2% em mol de Ce^{4+} pôde ser observado um ombro suave na região da emissão do violeta/azul do espectro, possivelmente associado à presença de Ce ocupando posição intersticial na rede do ZnO (JUNG *et al.*, 2012; SHI

et al., 2014). A Figura 26 apresenta as curvas de decomposições para as amostras de ZnO puro e dopado com os íons com Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} sintetizados no tempo de 2 minutos.

Figura 26. Decomposição das bandas de emissão fotoluminescente para as amostras de ZnO puro, dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} , dopado com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} e dopado com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} sintetizadas no tempo de 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: o Autor (2017).

As bandas de emissão fotoluminescente foram decompostas em cinco componentes empregando uma função gaussiana para o ajuste da banda larga: são dois

componentes na região do verde (515 e 562 nm), uma componente na região do laranja (613 nm) e dois componentes na região do vermelho (665 e 736 nm).

As bandas de emissão na região do verde podem ser atribuídas à recombinação de elétrons da banda de condução (BC) com os buracos na vacância de oxigênio (V_O), associado também com a presença de vacâncias de zinco V_{Zn} , devido à incorporação dos íons TR na rede do óxido com formação de solução sólida. As bandas de emissão vermelha podem ser atribuídas à recombinação de elétrons livres e podem ser associadas com o excesso de oxigênio ocupando sítios intersticiais O_i (AKIR *et al.*, 2016; OTHMAN *et al.*, 2016).

Nas Tabelas 10-13 são apresentados os valores máximos do pico para cada componente de emissão e a sua porcentagem de área correspondente. De acordo com os resultados, observou-se que a emissão máxima para as amostras de ZnO puro e dopado com os íons TR encontram-se na região do verde/laranja.

Tabela 10. Valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para a amostras de ZnO puro obtida em 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Emissões	Centro (nm)	Área (%)
Pico P1 (verde)	515	10,6
Pico P2 (verde)	562	23,6
Pico P3 (laranja)	613	32,6
Pico P4 (vermelho)	665	19,7
Pico P5 (vermelho)	736	13,5

Fonte: o Autor (2017)

Tabela 11. Valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para as amostras de ZnO dopadas com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} obtidas em 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Emissões	Centro (nm)	1% Ce^{4+}	2% Ce^{4+}
		Área (%)	Área (%)
Pico P1 (verde)	515	13,3	17,2
Pico P2 (verde)	562	20,4	23,1
Pico P3 (laranja)	613	32,9	26
Pico P4 (vermelho)	665	21,3	22
Pico P5 (vermelho)	736	12,1	11,7

Fonte: o Autor (2017).

Tabela 12. Valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para as amostras de ZnO dopadas com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} obtidas em 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Emissões	Centro (nm)	1% Sm^{3+}	2% Sm^{3+}
		Área (%)	Área (%)
Pico P1 (verde)	515	10,8	11,7
Pico P2 (verde)	562	19	23,1
Pico P3 (laranja)	613	39,2	35
Pico P4 (vermelho)	665	23,1	20
Pico P5 (vermelho)	736	7,9	10,2

Fonte: o Autor (2017).

Tabela 13. Valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para as amostras de ZnO dopadas com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} obtidas em 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Emissões	Centro (nm)	1% Gd^{3+}	2% Gd^{3+}
		Área (%)	Área (%)
Pico P1 (verde)	515	17,6	18,3
Pico P2 (verde)	562	19,7	19
Pico P3 (laranja)	613	25,1	25,1
Pico P4 (vermelho)	665	21,1	23
Pico P5 (vermelho)	736	16,5	14,6

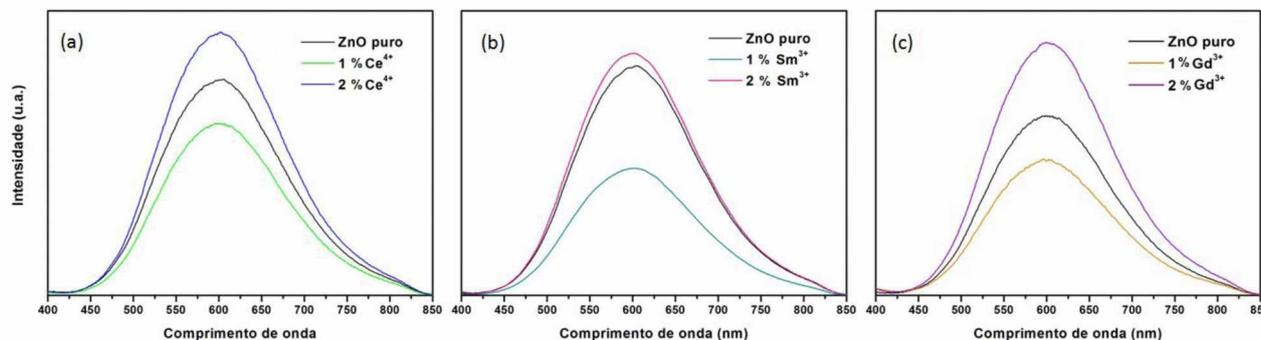
Fonte: o Autor (2017).

À medida que se aumentou a concentração de dopante na rede do ZnO (2% em mol de íons TR) observou-se que uma maior porcentagem de área está relacionada com a emissão no verde, por meio da soma das contribuições dos dois picos P1 e P2.

A maior porcentagem de área na região do verde, correlacionando com o aumento da quantidade do dopante na estrutura está associada à presença de defeitos estruturais e eletrônicos que resultam em diferentes processos de recombinação na região da energia de *band gap* do ZnO.

Os espectros de fotoluminescência obtidos à temperatura ambiente para as amostras de ZnO puro e dopado com os íons com Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} sintetizados no tempo de 16 minutos, são apresentados na Figura 27.

Figura 27. Espectros de emissão fotoluminescente ($\lambda_{exc} = 350,7 \text{ nm}$) para as amostras dopadas com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} (a), dopado com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} (b) e dopado com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} (c) sintetizadas no tempo de 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



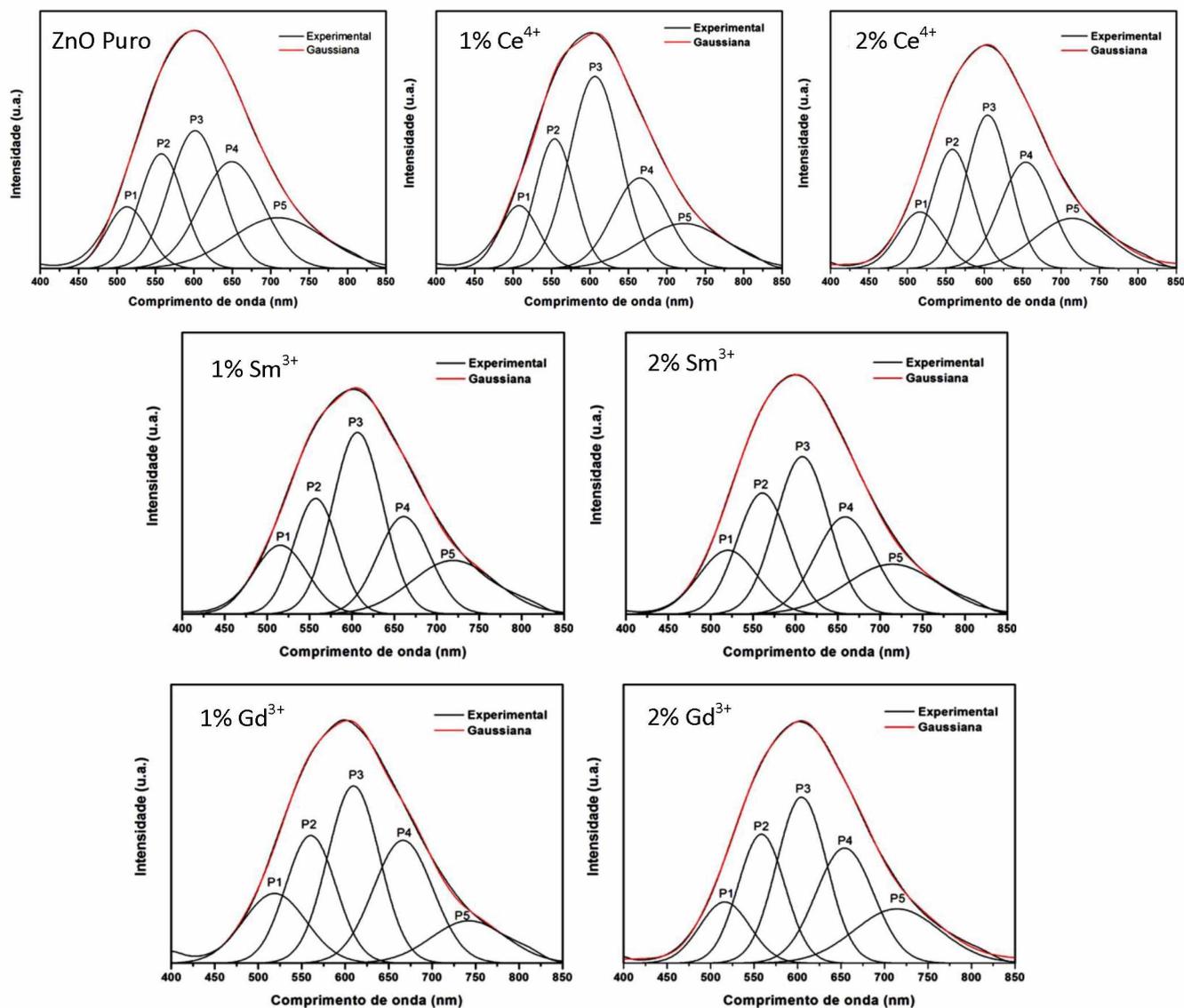
Fonte: o Autor (2017).

Todas as amostras também apresentam o máximo da banda larga em torno de 613 nm que corresponde às contribuições de emissões no verde e no laranja. A variação do tempo de síntese (2 e 16 minutos) influenciou as propriedades fotoluminescentes das amostras.

A uma concentração de 2% em mol do íon TR, a intensidade de fotoluminescência aumentou em comparação com ZnO puro, o que não foi observado para as amostras sintetizadas a 2 minutos, sugerindo que a recombinação dos elétrons e buracos aumentam. Esse aumento pode ser atribuído aos defeitos superficiais de vacâncias criados por um aumento da concentração do dopante na rede cristalina, que agem como centros de recombinação radiativa. (LIANG *et al.*, 2015; FAROOQI e SRIVASTAVA, 2016).

A Figura 28 apresenta as curvas de decomposições para as amostras de ZnO puro e dopado com os íons com Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} sintetizados no tempo de 16 minutos. A partir dos resultados foi possível atribuir o quanto cada cor contribuiu para a emissão fotoluminescente. As bandas foram decompostas em cinco componentes, sendo dois componentes na região do verde (515 e 562 nm), uma componente na região do laranja (613 nm) e dois componentes na região do vermelho (665 e 736 nm).

Figura 28. Decomposição das bandas de emissão fotoluminescente para as amostras de ZnO puro, dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} , dopado com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} e dopado com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} sintetizadas no tempo de 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: o Autor (2017).

Nas Tabelas 14-17 são apresentados os valores máximos do pico para cada componente de emissão e a sua porcentagem de área. Verificam-se que as bandas de emissão englobam a região do espectro visível, assim como as amostras sintetizadas a 2 minutos. De acordo com os resultados, observou-se que a emissão máxima para as amostras encontram-se na região do verde/laranja.

Tabela 14. Valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para a amostras de ZnO puro obtida em 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Emissões	Centro (nm)	Área (%)
Pico P1 (verde)	515	9,8
Pico P2 (verde)	562	19,2
Pico P3 (laranja)	613	27,1
Pico P4 (vermelho)	665	25,7
Pico P5 (vermelho)	736	18,2

Fonte: o Autor (2017)

Tabela 15. Valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para a amostras de ZnO dopadas com 1 e 2% em mol de Ce⁴⁺ obtidas em 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Emissões	Centro (nm)	1% Ce ⁴⁺	2% Ce ⁴⁺
		Área (%)	Área (%)
Pico P1 (verde)	515	9,5	11,3
Pico P2 (verde)	562	22,5	25
Pico P3 (laranja)	613	35	23,6
Pico P4 (vermelho)	665	19	21
Pico P5 (vermelho)	736	14	19,1

Fonte: o Autor (2017).

Tabela 16. Valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para a amostras de ZnO dopadas com 1 e 2% em mol de Sm^{3+} obtidas em 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Emissões	Centro (nm)	1% Sm^{3+}	2% Sm^{3+}
		Área (%)	Área (%)
Pico P1 (verde)	515	14	13
Pico P2 (verde)	562	18,5	22
Pico P3 (laranja)	613	33	29,2
Pico P4 (vermelho)	665	19	20
Pico P5 (vermelho)	736	15,5	15,8

Fonte: o Autor (2017).

Tabela 17. Valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para a amostras de ZnO dopadas com 1 e 2% em mol de Gd^{3+} obtidas em 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Emissões	Centro (nm)	1% Gd^{3+}	2% Gd^{3+}
		Área (%)	Área (%)
Pico P1 (verde)	515	14,4	11
Pico P2 (verde)	562	21	23
Pico P3 (laranja)	613	30,1	29
Pico P4 (vermelho)	665	24	23,2
Pico P5 (vermelho)	736	10,5	13,8

Fonte: o Autor (2017).

A dopagem podem gerar defeitos, que resultam em diferentes processos de recombinação influenciando as emissões na região do visível. À medida que se aumentou a concentração de dopante na rede do ZnO, pode-se observar uma maior porcentagem de área relacionada a emissão no verde, por meio da soma das contribuições dos dois picos P1 e P2. A maior porcentagem de área na região do verde,

correlacionando com o aumento da quantidade do dopante na estrutura está atribuída ao aumento na densidade de defeitos estruturais criados, tais como vacâncias de oxigênio e zinco intersticiais, bem como os defeitos eletrônicos. Além disso, a valência do íon Zn é +2 em ZnO, e os íons Gd e Sm estando com a valência +3 e Ce na valência 4+, alguns defeitos estruturais e eletrônicos podem existir para compensar a diferença de carga.

O ligeiro aumento da emissão nas regiões laranja/vermelho a partir da dopagem, pode ser associado diretamente com as transições de níveis de impureza induzidas pela presença dos íons terras-raras e/ou alteração de níveis de impurezas associadas aos defeitos nativos em ZnO (FAROOQI e SRIVASTAVA, 2016; FLEMBAN *et al.*, 2016; LANG *et al.*, 2016; VIJAYAPRASATH *et al.*, 2016). Nenhum novo centro de emissão foi criado pela dopagem substitucional com os íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} , confirmando a formação de solução sólida.

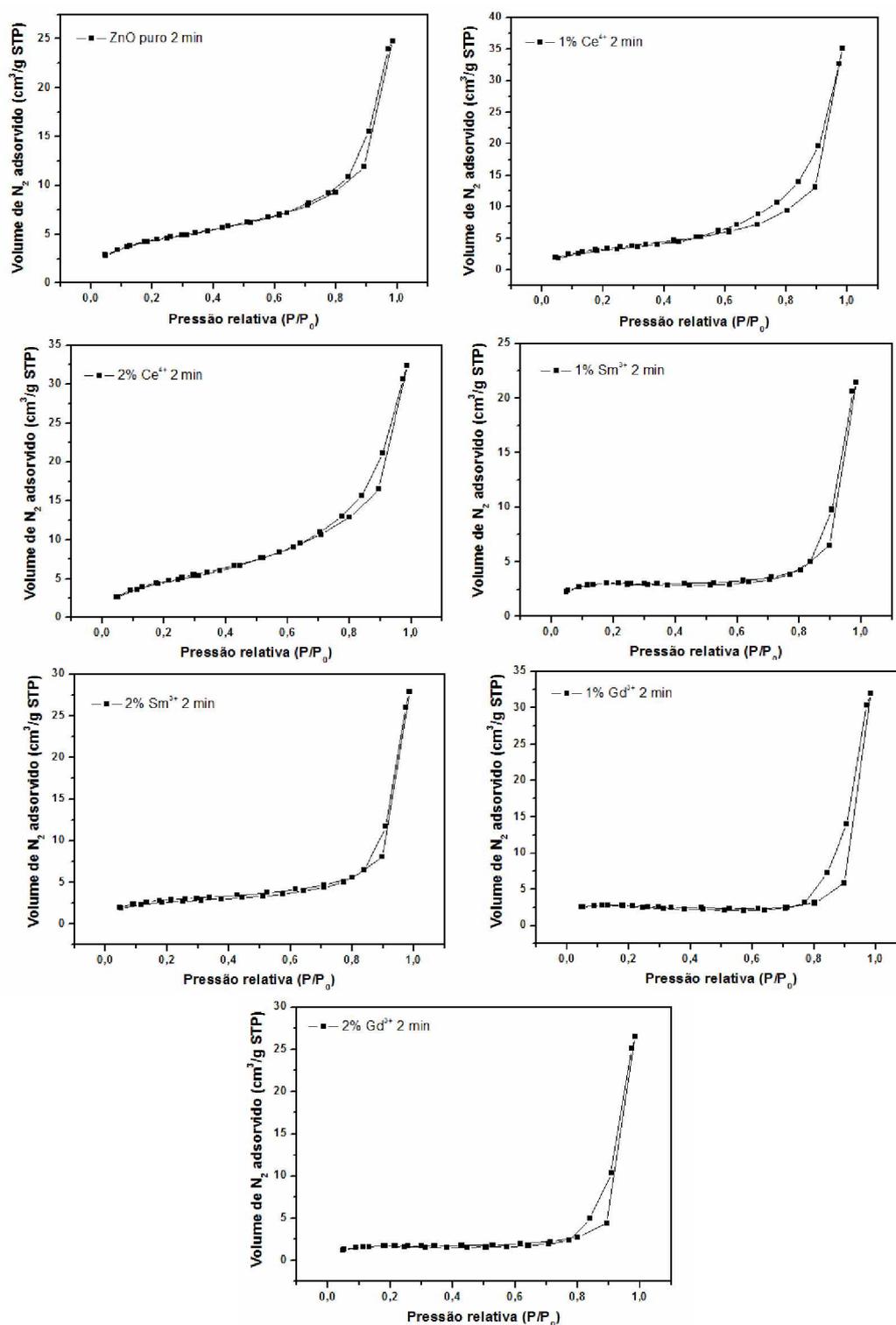
4.6. Área superficial específica

A área superficial específica, ou área da superfície total do sólido por unidade de massa, é um parâmetro importante a ser determinado, pois é na superfície do semiconductor que as reações se processam. Para um catalisador, quanto maior for a superfície disponível para os reagentes, maior será a conversão dos produtos e mais eficientemente se processarão as reações (BLIN *et al.*, 2012).

A área superficial das amostras de ZnO foi estimada utilizando isotermas de adsorção e dessorção de $\text{N}_2(\text{g})$ pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) (BRUNAUER *et al.*, 1938), como apresentado nas Figuras 29 e 30.

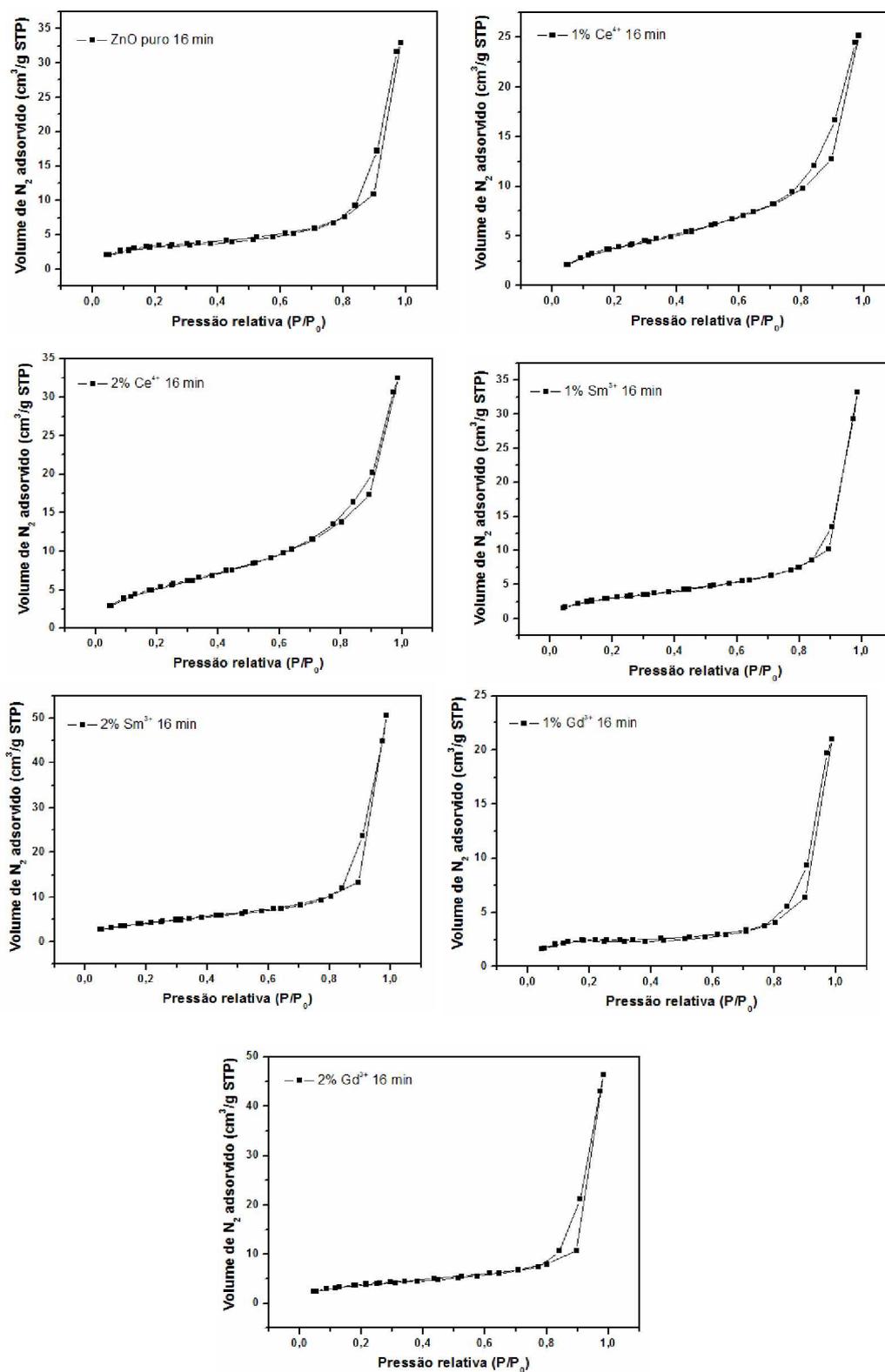
As isotermas apresentadas são do tipo IV com curva de histerese do tipo H3, característica de materiais mesoporosos, de acordo com a classificação IUPAC (KRUK e JARONIEC, 2001; YINGYING *et al.*, 2012). A porosidade das amostras foi estimada também com o auxílio das isotermas de adsorção e dessorção de acordo com a distribuição de poros segundo o método de BJH (Barret-Joyner-Halenda) (BRUNAUER *et al.*, 1938; TAN *et al.*, 2012). As isotermas são divididas em três partes, monocamada, multicamada e condensação capilar. Observa-se que, quanto menor a inclinação da multicamada, mais homogênea é a distribuição de tamanho dos poros (TEIXEIRA *et al.*, 2001; AMGARTEN, 2006; WALTON e SNURR, 2007).

Figura 29. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio pelas amostras de ZnO puro e dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} sintetizadas no tempo de 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: o Autor (2017).

Figura 30. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio pelas amostras de ZnO puro e dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} sintetizadas no tempo de 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: o Autor (2017).

Todas as amostras sintetizadas, nos dois tempos de 2 e 16 minutos, apresentaram uma boa homogeneidade na distribuição dos poros. A área superficial, o tamanho médio dos poros e volume total dos poros das amostras de ZnO puro e dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} , nos tempos de 2 e 16 minutos, são apresentados nas Tabelas 18 e 19.

Tabela 18. Área superficial específica e porosidade estimada para as amostras de ZnO puro e dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} sintetizadas no tempo de 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Amostras	Área superficial específica (m^2/g)	Volume total do poro (cm^3/g)	Diâmetro médio de poro (nm)
ZnO	15,78	0,038	9,74
1% Ce^{4+}	12,61	0,054	17,30
2% Ce^{4+}	18,04	0,050	11,32
1% Sm^{3+}	9,41	0,032	14,14
2% Sm^{3+}	9,91	0,043	17,40
1% Gd^{3+}	7,69	0,050	2,58
2% Gd^{3+}	5,30	0,041	3,10

Fonte: o Autor (2017).

Tabela 19. Área superficial específica e porosidade estimada para as amostras de ZnO puro e dopado com 1 e 2% em mol de Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} sintetizadas no tempo de 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Amostras	Área superficial específica (m^2/g)	Volume total do poro (cm^3/g)	Diâmetro médio de poro (nm)
ZnO	11,89	0,051	17,18
1% Ce^{4+}	14,76	0,039	10,52
2% Ce^{4+}	20,50	0,050	11,32
1% Sm^{3+}	11,85	0,051	17,34
2% Sm^{3+}	15,80	0,078	19,86
1% Gd^{3+}	13,94	0,072	16,60
2% Gd^{3+}	7,84	0,033	2,06

Fonte: o Autor (2017).

De acordo com as Tabelas 18 e 19, observa-se que o diâmetro médio dos poros encontra-se distribuídos em uma faixa de aproximadamente 2 – 20 nm. As diferenças encontradas no tamanho dos poros podem estar relacionadas com o tamanho da partícula, que por sua vez, é influenciado pelas condições de síntese empregadas durante a obtenção dos materiais e pela inserção de íons dopantes, que criam defeitos superficiais e assim, podem gerar um crescimento desordenado das partículas (LIANG *et al.*, 2015). O volume total dos poros das amostras também foi estimado e está em uma faixa de 0,030 – 0,080 cm^3/g , os valores encontrados são esperados para o óxido de zinco nanoestruturado (KAJBAFVALA *et al.*, 2012; AHMED *et al.*, 2014).

O tempo de síntese hidrotérmica de micro-ondas, 2 e 16 minutos, causou mudanças nos valores de área superficial específica, bem como na morfologia das amostras de ZnO puro e dopado com os íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} , evidenciando ser um fator importante nas propriedades das amostras.

As amostras de ZnO puro e dopado com os íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} , sintetizadas no tempo de 2 minutos apresentaram uma morfologia muito irregular e com regiões aglomeradas (Figuras 23 e 23.1). De acordo com Z. Xing *et. al* (2011), as

nanoestruturas de ZnO com menores valores de área superficial específica serão menos estáveis contra a agregação das partículas. Nesse contexto, foi observado para a amostra dopada com 2% em mol de Gd^{3+} obtida a 2 minutos uma morfologia mais irregular e aglomerada, com agregados de partículas menores e com formas alongadas (Figura 23.1 (g)), apresentando assim um menor valor de área superficial ($5,30 \text{ m}^2/\text{g}$).

As amostras sintetizadas no tempo de 16 minutos apresentaram uma morfologia homogênea do tipo placas com espessuras entre 28-45 nm. As amostras dopadas com 1% e 2% em mol de TR obtidas no tempo de 16 minutos apresentaram um maior valor de área superficial quando comparadas com as mesmas sintetizadas no tempo de 2 minutos. As morfologias do tipo placa ou folhas possivelmente tendem a exibir valores maiores de área superficial devido a sua forma mais aberta, e os poros de menor tamanho observados, são intrínsecos dentro das nanoplacas de ZnO (poros de poros), enquanto que os poros de maior tamanho são principalmente devido aos interstícios entre as nanoplacas (QIU *et al.*, 2010; LIANG *et al.*, 2015). Nanoestruturas de ZnO puro e dopado com os íons terras raras na forma de placas podem apresentar aplicações em fotocatalise heterogênea. Um estudo a respeito da atividade fotocatalítica será apresentado a seguir.

Na literatura, encontram-se estudos correlacionando área superficial e morfologia, em que são encontradas diferenças nos valores de área superficial específica com as diferentes morfologias de ZnO.

A. Kajbafvala *et. al* (2012) sintetizaram ZnO por irradiação de micro-ondas com diferentes morfologias do tipo nanoesferas e nanoflores aglomeradas, em que, as nanoesferas apresentaram maior valor de área superficial que as nanoflores com 98 e $22,9 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente.

F. Ahmed *et. al* (2014) obtiveram ZnO com diferentes morfologias, tais como nanobastões, nanoflores, nanoprimas e nanopirâmides. Essas diferenças resultaram em diferentes valores de área superficial, 28,2, 19,4, 9,6 e $6,1 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Além disso, estudaram o efeito da morfologia nas propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas do ZnO.

A. N. Okte (2014) sintetizaram ZnO puro e dopado com 1% em mol de Ln (Ln = La, Eu, Gd, Dy e Ho). Com a inserção dos íons dopantes, as morfologias mudaram em relação à amostra pura, passando de nanoesferas para nanoplacas aglomeradas. Este efeito foi observado na área superficial, em que as amostras dopadas apresentaram

maior valor de área superficial que a amostra de ZnO puro (ZnO 7,6 m²/g; 1% La 35 m²/g; 1% Eu 32 m²/g; 1% Gd 35 m²/g, 1% Dy 37 m²/g e 1% Ho 32 m²/g).

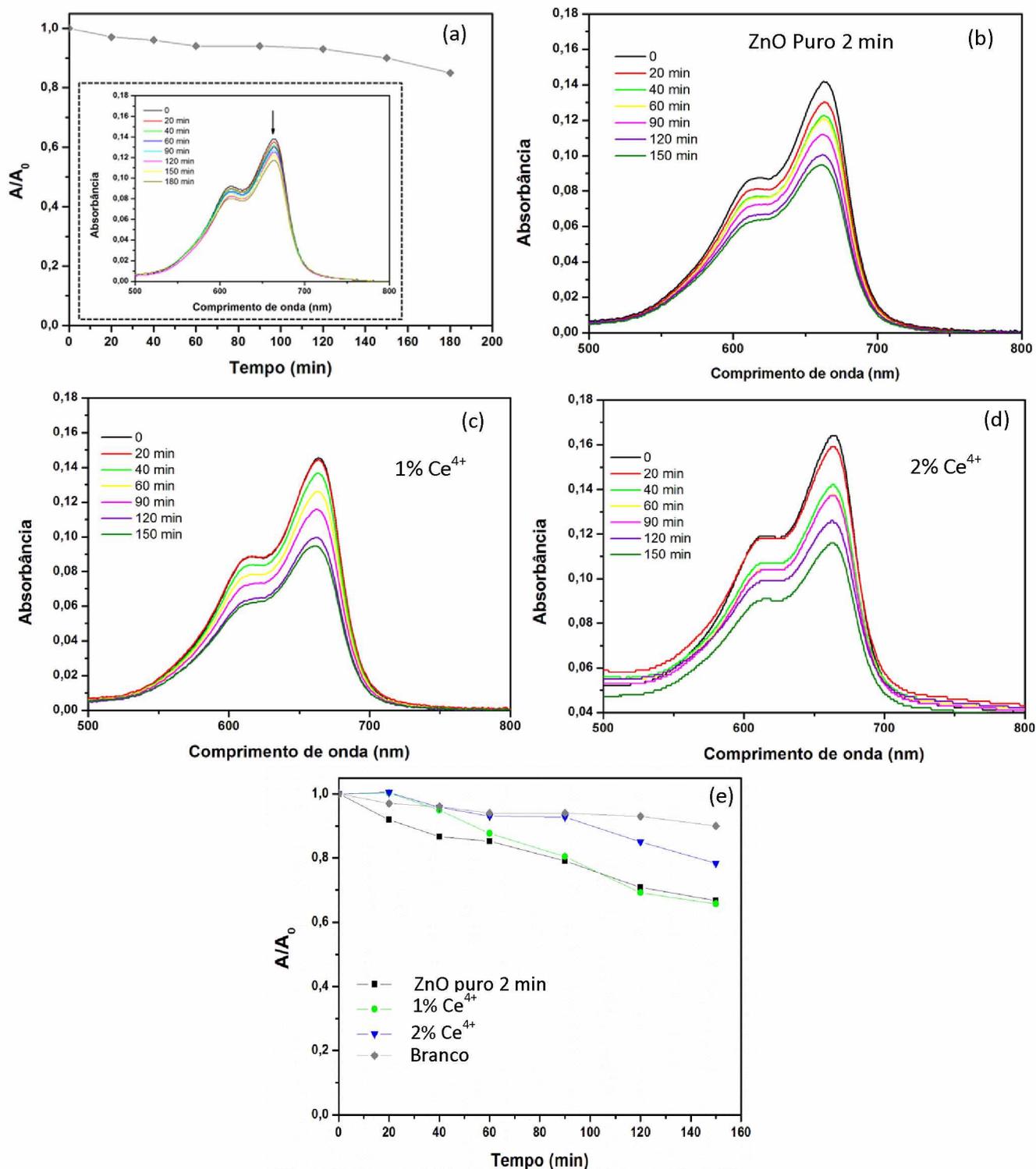
4.7. Estudo da atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica das amostras de ZnO puro e dopado com os íons Ce⁴⁺, Sm³⁺ e Gd³⁺ sintetizadas nos tempos de 2 e 16 minutos foram avaliadas frente a degradação da solução aquosa do corante azul de metileno sob radiação UV-Vis.

A variação de absorbância na presença e na ausência das amostras preparadas a 2 minutos está apresentada nas Figuras 31-33. Podem ser observadas duas bandas de absorção característica do corante na região visível em 615 e 663 nm, sendo que a absorção máxima é em 663 nm. Por se tratar de um composto orgânico aromático, essas bandas de absorção podem ser atribuídas a transições do tipo $\pi - \pi^*$ para a banda de maior intensidade em 663 nm e para a banda de menor intensidade em 615 nm a transições $n - \pi^*$ (ROHATGI-MUKHERJEE, 1978; MELLO, 2006; PAVIA *et al.*, 2008). Observa-se um decréscimo gradual em função do tempo de irradiação UV-Vis. Esse decréscimo da absorbância é provavelmente devido à destruição do grupo cromóforo do corante, o que confirma a fotodescoloração do azul de metileno (FARBOD e JAFARPOOR, 2014; SONG *et al.*, 2014).

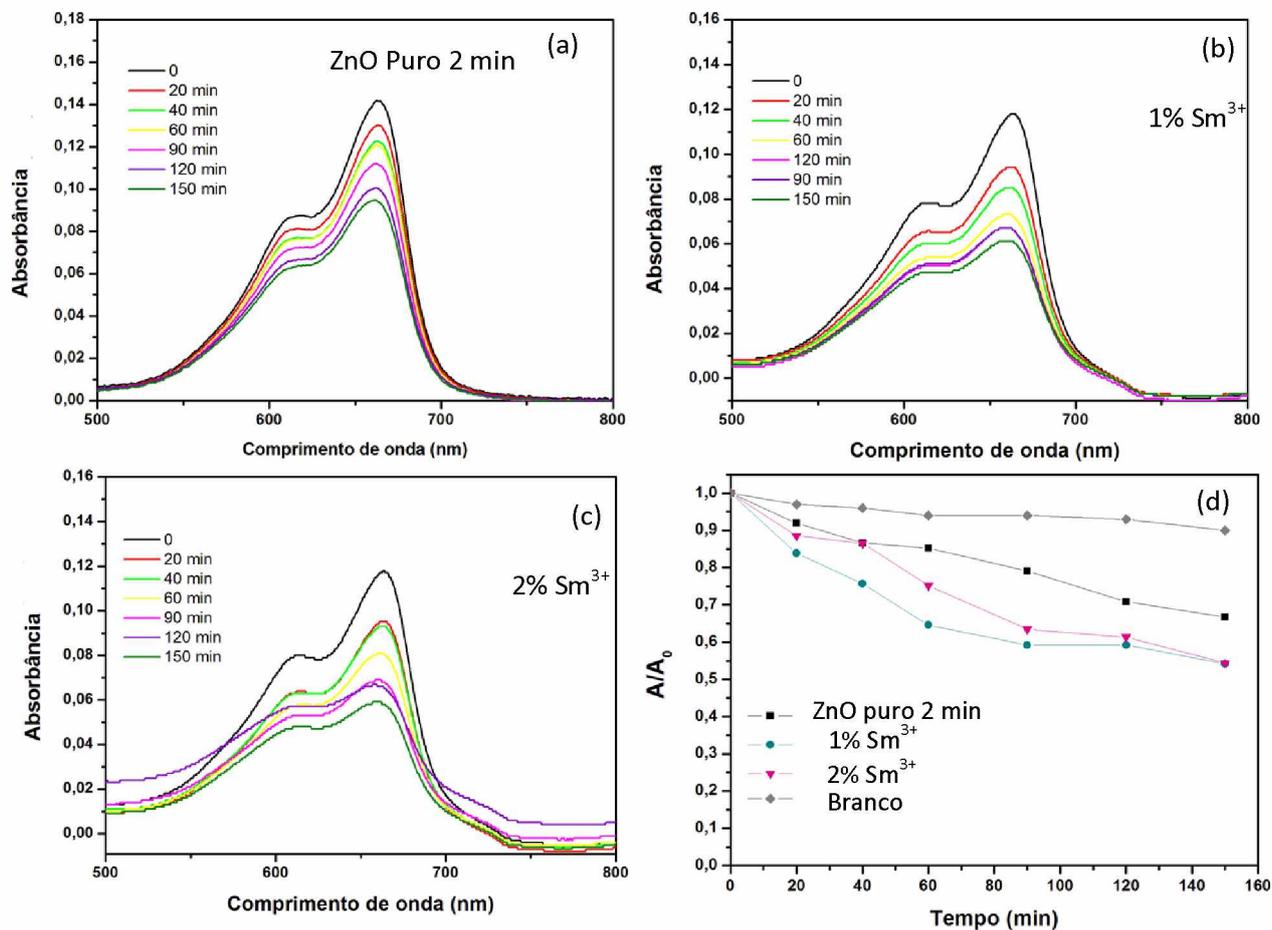
Como apresentado na Figura 31 (a), há um pequeno decréscimo na absorbância do azul de metileno no experimento com a ausência do catalisador (branco) após 180 minutos de irradiação, indicando que a fotodescoloração da solução de azul de metileno resultou em uma pequena degradação de 12%.

Figura 31. Fotodegradação do azul de metileno na ausência do catalisador (a). Tempo total de 180 min. Espectro de absorvância no UV-vis do azul de metileno na presença de ZnO puro (b), (c) 1% em mol de Ce^{4+} e (d) 2% em mol de Ce^{4+} . (e) Curso temporal de degradação fotocatalítica de azul de metileno. Para as amostras obtidas no tempo de 2 minutos.



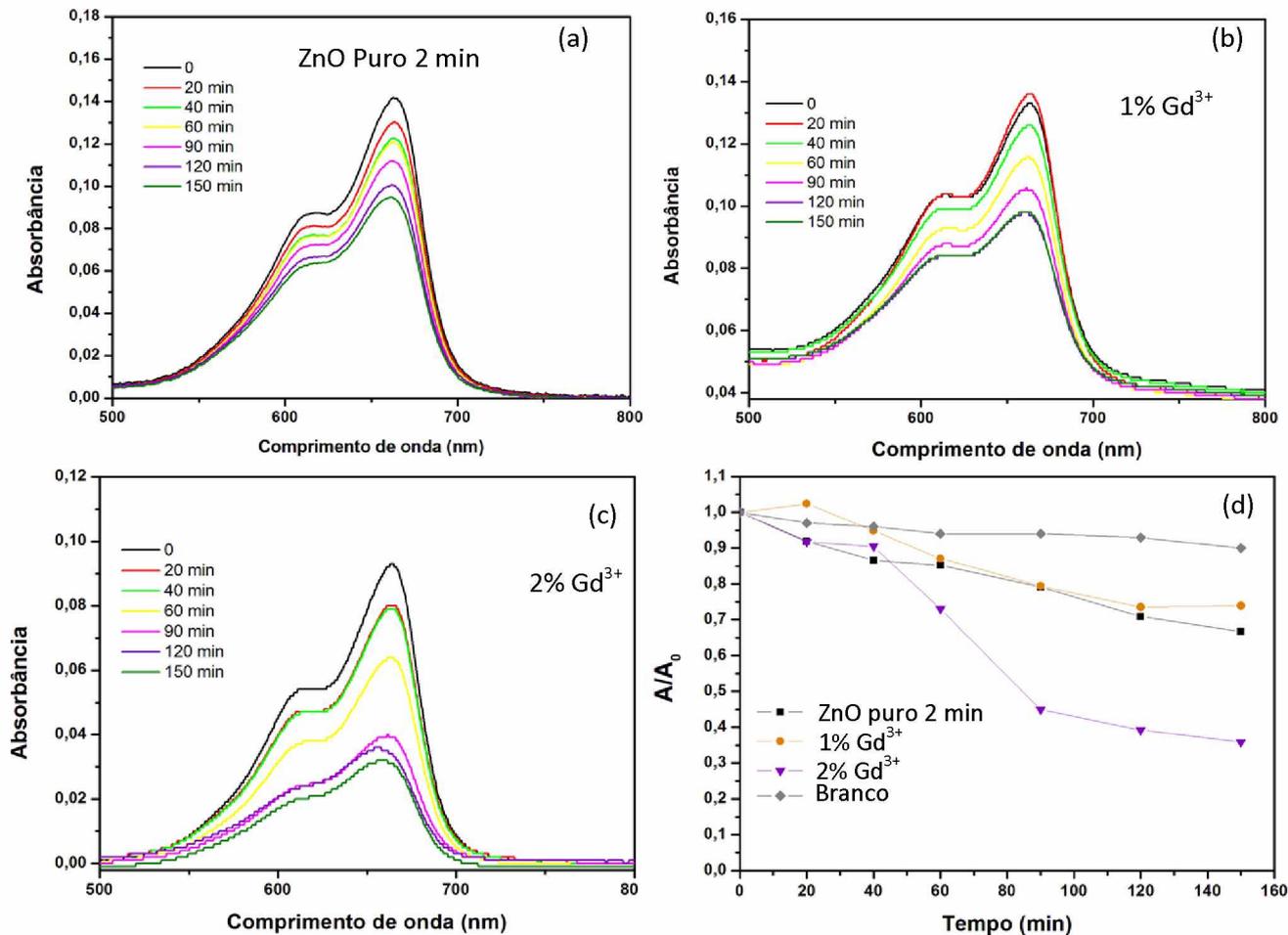
Fonte: o Autor (2017).

Figura 32. Espectros de absorvância no UV-vis do azul de metileno na presença de ZnO puro (a), (b) 1% em mol de Sm^{3+} e (c) 2% em mol de Sm^{3+} . Curso temporal de degradação fotocatalítica de azul de metileno (d). Para as amostras obtidas no tempo de 2 minutos.



Fonte: o Autor (2017).

Figura 33. Espectros de absorvância no UV-vis do azul de metileno na presença de ZnO puro (a), (b) 1% em mol de Gd^{3+} e (c) 2% em mol de Gd^{3+} . Curso temporal de degradação fotocatalítica de azul de metileno (d). Para as amostras obtidas no tempo de 2 minutos.



Fonte: o Autor (2017).

A eficiência fotocatalítica variou com a concentração dos íons dopantes na rede cristalina do ZnO. As eficiências fotodescoloração são apresentadas na Tabela 20.

A amostra que apresentou maior atividade fotocatalítica foi a amostra dopada com 2 mol% de Gd^{3+} (65% de fotodescoloração), mesmo apresentando um menor valor de área superficial ($5,30 \text{ m}^2/\text{g}$) que a amostra de ZnO puro ($15,78 \text{ m}^2/\text{g}$).

Tabela 20. Eficiência de fotodescoloração para as diferentes amostras obtidas no tempo de 2 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Amostras	(%) Fotodescoloração
ZnO Puro	33
1% Ce ⁴⁺	34
2% Ce ⁴⁺	22
1% Sm ³⁺	45
2% Sm ³⁺	46
1% Gd ³⁺	26
2% Gd ³⁺	65

Fonte: o Autor (2017).

É conhecido que a eficiência do processo fotocatalítico é determinada pela separação dos pares de elétrons-buracos na superfície do catalisador e a separação desses portadores de carga foto gerados pode ser devido à estrutura cristalina do óxido, assim como, os defeitos estruturais e a presença dos íons dopantes incorporados na rede (HERRMANN, 2005b; CHANG e WACLAWIK, 2012; AHMED *et al.*, 2014; KHATAEE *et al.*, 2015). Entre esses fatores, os defeitos de superfície devem ser considerados na maioria dos casos, exceto para monocristais perfeitos.

A partir do aumento da quantidade de íons Gd³⁺ incorporados na rede do ZnO, há mais íons Gd³⁺ disponíveis para capturar os elétrons na superfície da banda de condução do ZnO, impedindo assim, a recombinação do par elétron-buraco e aumentando a separação de cargas e conseqüentemente, tem-se uma maior a eficiência fotocatalítica quando comparada com a amostra de ZnO puro. Os íons Gd³⁺ podem ser encontrados preferencialmente nos interstícios da rede cristalina há então, uma modificação na densidade de cargas superficiais, melhorando a atividade fotocatalítica. Este comportamento também foi observado para as amostras dopadas com íons Sm³⁺, porém de forma menos significativa. O aumento na quantidade dos íons faz com eles atuem como aprisionadores de elétrons, conseqüentemente, há um maior número de elétrons e buracos nos sítios ativos da superfície do ZnO, melhorando a eficiência da

fotocatálise e resultando numa maior atividade (OPREA *et al.*, 2012; KHATAEE *et al.*, 2015; THANGARAJ *et al.*, 2015).

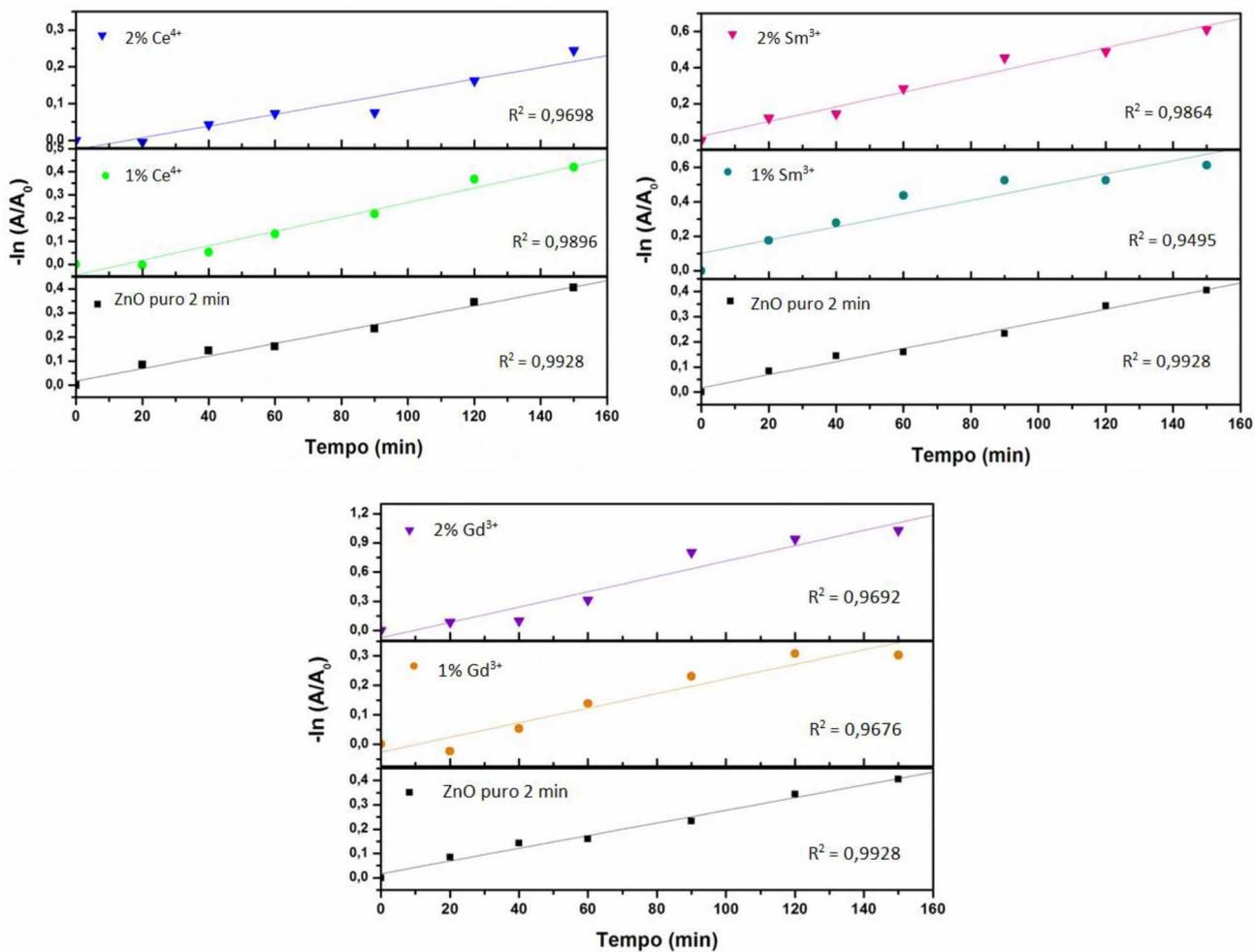
A amostra dopada com 1% em mol de Ce^{4+} apresentou maior eficiência fotocatalítica quando comparada com a amostra dopada com 2% em mol. Esse aumento na concentração levou a um excesso dos íons Ce^{4+} na superfície do ZnO, que levaram a uma redução da quantidade de O_2 adsorvido e conseqüentemente, diminui a fotoatividade do catalisador (LIANG *et al.*, 2015). As amostras dopadas com Ce^{4+} apresentaram uma menor eficiência fotocatalítica em comparação as demais, mesmo apresentando valores maiores de área superficial (Tabela 18). Estes íons, portanto, não atuaram significativamente como aprisionadores de elétrons na superfície do ZnO, especialmente a amostra com 2% de Ce^{4+} que apresentou uma fase secundária (7% de CeO_2) que pode ser interferente na fotodegradação.

A fotodescoloração do azul de metileno sob irradiação UV-vis obedece ao modelo de Langmuir-Hinschelwood bem estabelecido na literatura (CHAKRABARTI e DUTTA, 2004; YANG *et al.*, 2010; OLIVEIRA, D. F. M. *et al.*, 2012), de acordo com a equação (19):

$$\ln(A/A_0) = -kt \quad (19)$$

Em que, A é a absorbância da solução em um tempo $t > 0$, e A_0 é a absorbância inicial da solução e k é constante aparente de velocidade (min^{-1}). As relações lineares entre $\ln(A/A_0)$ e o tempo de irradiação são mostrados na Figura 34 e as constantes aparentes k calculadas são apresentadas na Tabela 21.

Figura 34. A descoloração de AM mediada pelos catalisadores ZnO puro, 1% em mol e 2% em mol de Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} preparados pelo método hidrotérmico de micro-ondas durante 2 minutos, ajustados de acordo com uma cinética de pseudo-primeira ordem.



Fonte: o Autor (2017).

Tabela 21. Constante aparente de velocidade k calculada para os diferentes catalisadores preparados pelo método hidrotérmico de micro-ondas durante 2 minutos.

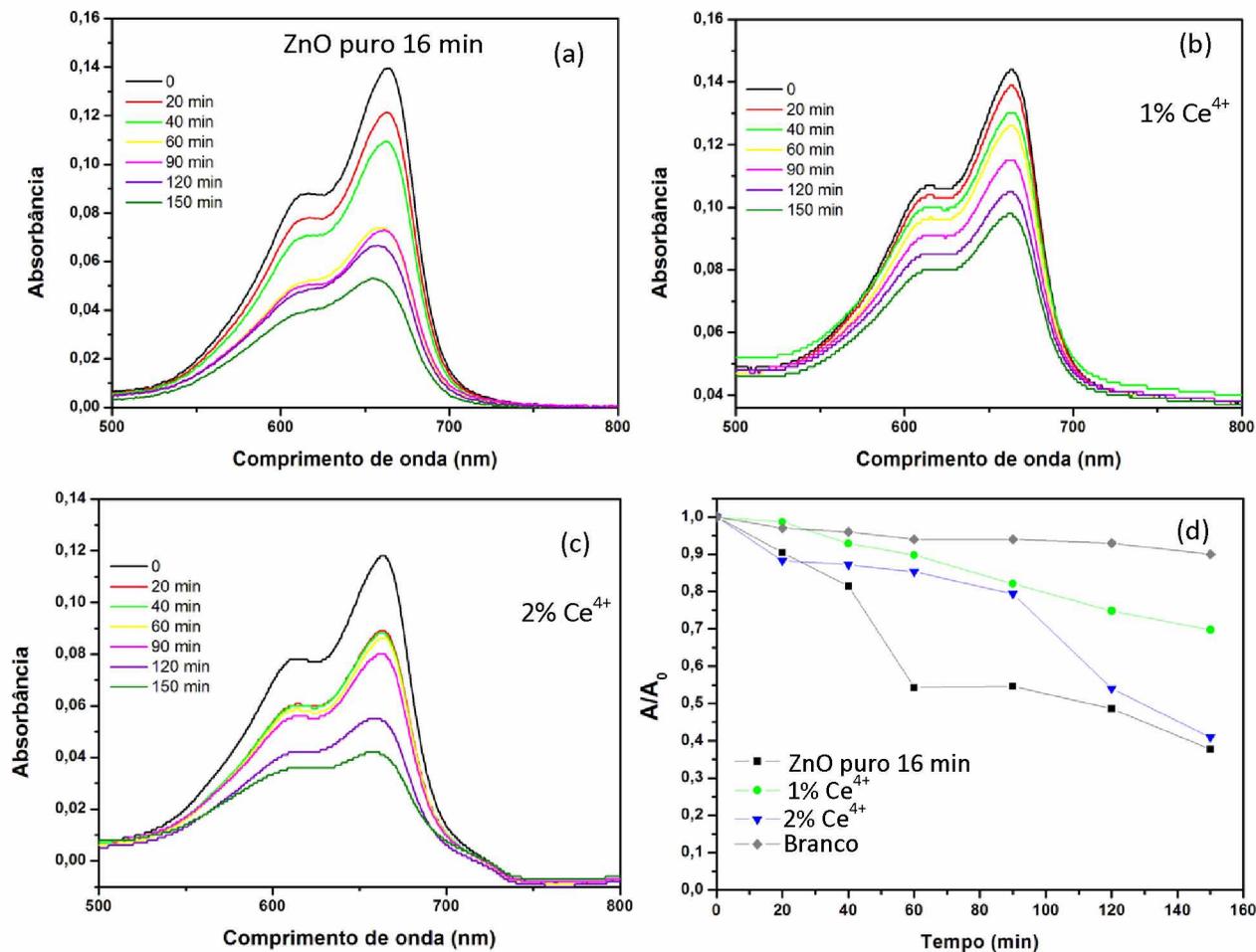
Amostras	k (min^{-1})
ZnO Puro	0,0027
1% Ce^{4+}	0,0028
2% Ce^{4+}	0,0016
1% Sm^{3+}	0,0038
2% Sm^{3+}	0,0041
1% Gd^{3+}	0,0025
2% Gd^{3+}	0,0079

Fonte: o Autor (2017).

Os resultados confirmam a melhor atividade fotocatalítica da amostra dopada com 2% em mol de Gd^{3+} com valor de constante de velocidade de $0,0079 \text{ min}^{-1}$, quase três vezes maior quando comparado à amostra pura.

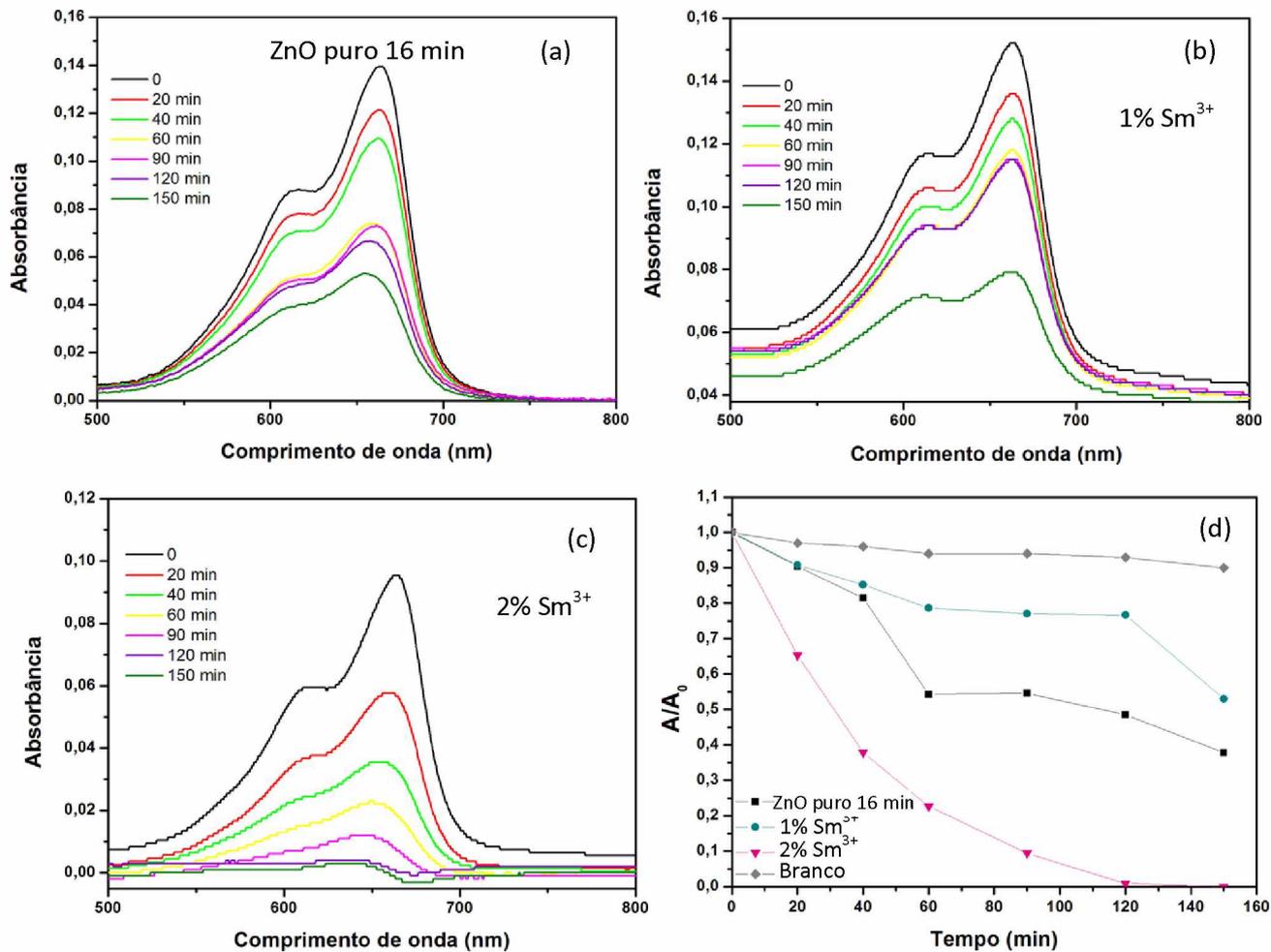
A variação de absorbância na presença das amostras de ZnO puro e dopado com os íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} sintetizadas no tempo de síntese hidrotérmica de 16 minutos seguem nas Figuras 35 - 37.

Figura 35. Espectro de absorbância no UV-vis do azul de metileno na presença de ZnO puro (a), (b) 1% em mol de Ce^{4+} e (c) 2% em mol de Ce^{4+} . Curso temporal de degradação fotocatalítica de azul de metileno (d). Para as amostras obtidas no tempo de 16 minutos.



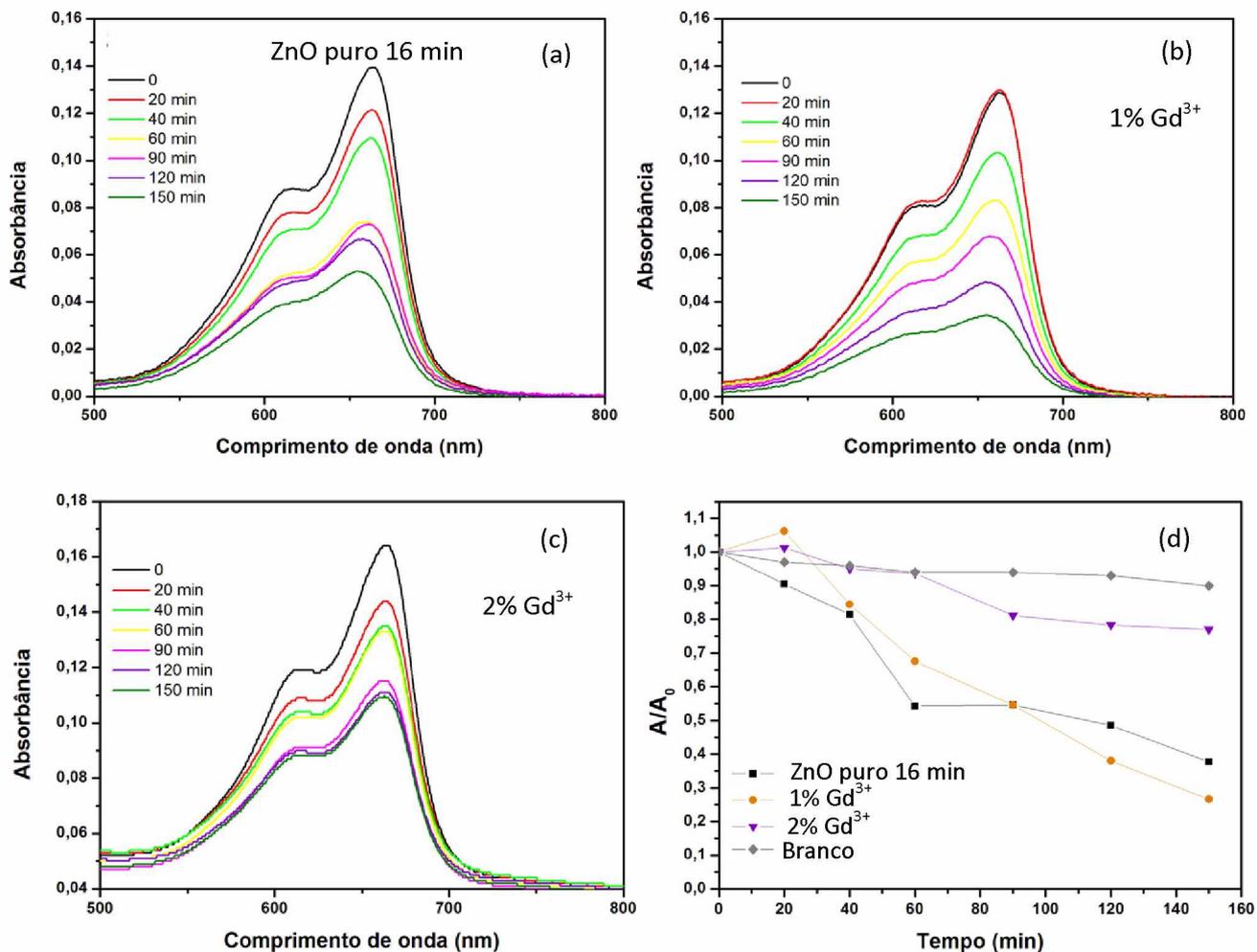
Fonte: o Autor (2017).

Figura 36. Espectro de absorbância no UV-vis do azul de metileno na presença de ZnO puro (a), (b) 1% em mol de Sm^{3+} e (c) 2% em mol de Sm^{3+} . Curso temporal de degradação fotocatalítica de azul de metileno (d). Para as amostras obtidas no tempo de 16 minutos.



Fonte: o Autor (2017).

Figura 37. Espectro de absorbância no UV-vis do azul de metileno na presença de ZnO puro (a), (b) 1% em mol de Gd^{3+} e (c) 2% em mol de Gd^{3+} . Curso temporal de degradação fotocatalítica de azul de metileno (d). Para as amostras obtidas no tempo de 16 minutos.



Fonte: o Autor (2016).

A eficiência fotocatalítica da descoloração do corante variou com os íons dopantes inseridos na rede cristalina do ZnO e também com a variação do tempo de síntese hidrotérmica de micro-ondas. As eficiências de fotodescoloração são apresentadas na Tabela 22.

Tabela 22. Eficiência de fotodescoloração para as diferentes amostras obtidas no tempo de 16 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Amostras	(%) Fotodescoloração
ZnO Puro	63
1% Ce ⁴⁺	31
2% Ce ⁴⁺	59
1% Sm ³⁺	48
2% Sm ³⁺	100
1% Gd ³⁺	73
2% Gd ³⁺	23

Fonte: o Autor (2017).

A variação no tempo de síntese hidrotérmica de micro-ondas das nanoestruturas de ZnO puro e dopadas com os íons TR, gerou uma mudança na atividade fotocatalítica. Em geral, as amostras sintetizadas no tempo de 16 minutos apresentaram maior eficiência de descoloração do corante.

As morfologias destas nanoestruturas são do tipo placas com nanopartículas sobre sua superfície (Figuras 24 e 24.1), o que está influenciando também nas propriedades fotocatalíticas das amostras. O melhor desempenho das amostras na forma de placas pode ser explicado conjuntamente a um maior valor de área superficial em relação às amostras obtidas em apenas 2 minutos (Tabelas 18 e 19), já que essas apresentam uma morfologia irregular e aglomerada, com partículas variando de forma triangular e circular (Figuras 23 e 23.1). A relação do aspecto de nanoplacas ou nanofolhas pode aumentar a separação dos portadores de carga fotogerados. Assim, os centros de recombinação tendem a diminuir com um número menor de junções interparticulares, e a alta deslocalização de elétrons em maior proporção nas nanoplacas leva a maior eficiência. Os átomos da superfície são mais reativos que os átomos presentes no volume das nanoestruturas, estes possuem sítios com ligação pendentes fazendo com que as nanopartículas sejam mais ativas e forneçam estados eletrônicos adicionais, tendo, conseqüentemente, maior reatividade (RÓZ *et al.*, 2015). Com o aumento da área superficial, proporcionalmente tem-se um aumento da reatividade e da

atividade fotocatalítica. A boa atividade fotocatalítica de ZnO com morfologia do tipo placas ou folhas frente a degradação de corantes orgânicos também foi relatado na literatura.

M. Rezaei e A. Habibi-Yangjeh (2013) sintetizaram ZnO na forma de placas aglomeradas dopado com 5 - 10% em mol de Ce^{4+} e observaram uma melhora na atividade fotocatalítica à medida que as placas tornaram-se mais regulares, obtendo 70% de fotodescoloração do azul de metileno em 100 minutos de experimento para a amostra dopada com 10% em mol de Ce^{4+} .

A. Khataee *et. al* (2015) descreveram a formação de ZnO na forma de placas dopado com 5% em mol de Gd^{3+} por irradiação ultrassônica, as amostras apresentaram uma boa atividade fotocatalítica com 90% de fotodescoloração do corante *acid orange 7* em 90 minutos de experimento.

S. Akir *et. al* (2016) sintetizaram ZnO com diferentes morfologias, tais como, nanoesferas, nanobastões e nanofolhas, sendo que, as amostras na forma de folhas apresentaram melhor atividade fotocatalítica frente as demais. As nanofolhas apresentaram 70% de fotodescoloração da rodamina B em 120 minutos de experimento.

Para a amostra de ZnO puro, a melhora na atividade fotocatalítica pode ser explicada pela densidade de defeitos estruturais e eletrônicos presentes na amostra, principalmente os defeitos do tipo vacâncias de oxigênio e oxigênio intersticial. As vacâncias de oxigênio e oxigênio intersticial são capazes de melhorar a eficiência da separação de cargas, diminuindo a taxa de recombinação do par-elétron buraco. Estudos ainda revelam que os sítios de vacância de oxigênios suprimem de forma mais satisfatória a recombinação excitônica (ZHENG *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2012).

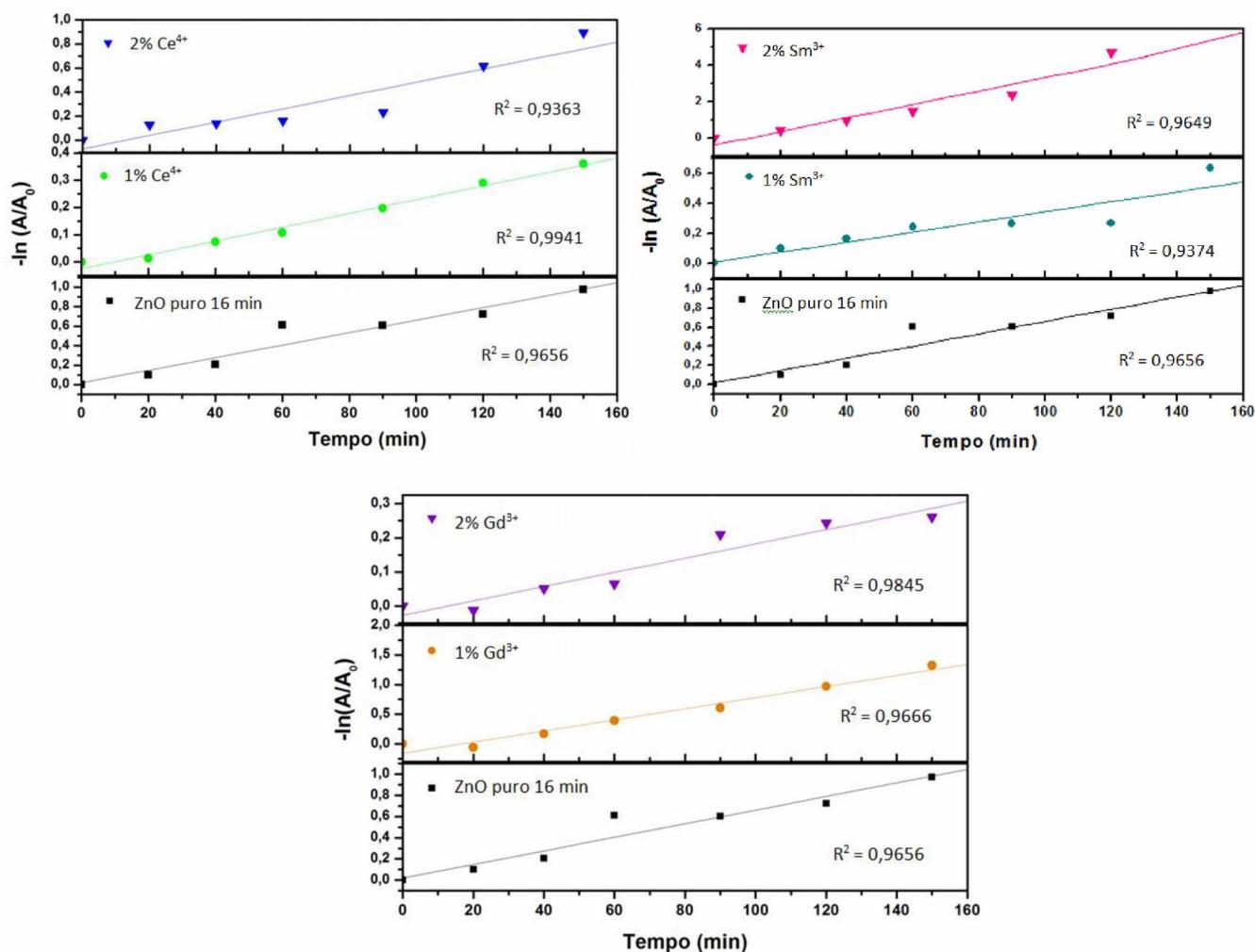
Quando aumenta a concentração de íons Sm^{3+} de 1% para 2% em mol, há uma quantidade maior de íons Sm^{3+} disponíveis para capturar os elétrons na superfície da banda de condução do ZnO, evitando assim, a rápida recombinação do par elétron-buraco. A presença da fase secundária $Sm(OH)_3$ na amostra dopada com 2% em mol de Sm^{3+} pode ter influenciado a excelente eficiência de fotodescoloração da amostra, como relatado na literatura. Y. Lixiong *et. al* (2015) descreveram a formação de compósitos $Sm(OH)_3$ -ZnO e em comparação com as amostras de ZnO e $Sm(OH)_3$ puras e observaram que os compósitos exibiram uma melhor atividade fotocatalítica, devido à formação dessas heterojunções eficientes.

Na dopagem com íons Gd^{3+} , na concentração de 1% em mol apresentou maior eficiência fotocatalítica quando comparada com a concentração de 2% em mol (73% de

descoloração). Nessa concentração, os íons Gd^{3+} capturam melhor os elétrons, suprimindo a recombinação do par elétron-buraco, aumentando a eficiência fotocatalítica. A dopagem com íons Ce^{4+} não melhorou significativamente a atividade fotocatalítica das amostras quando comparado ao ZnO puro; a separação de cargas não ocorreu de forma muito eficiente.

As relações lineares entre $\ln(A/A_0)$ e o tempo de irradiação são mostrados na Figura 38 e as constantes aparentes k calculadas são apresentadas na Tabela 23.

Figura 38. A descoloração de AM mediada pelos catalisadores ZnO puro, 1% em mol e 2% em mol de Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} preparados pelo método hidrotérmico de micro-ondas durante 16 min, ajustados de acordo com uma cinética de pseudo-primeira ordem.



Fonte: o Autor (2017).

Tabela 23. Constante aparente de velocidade k calculada para os diferentes catalisadores preparados pelo método hidrotérmico de micro-ondas durante 16 minutos.

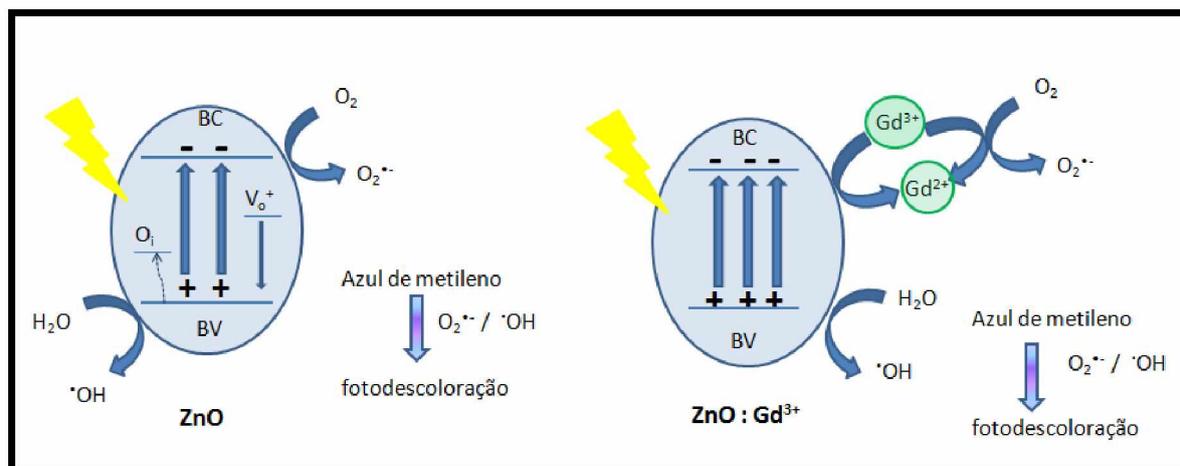
Amostras	k (min^{-1})
ZnO Puro	0,0065
1% Ce^{4+}	0,0024
2% Ce^{4+}	0,0059
1% Sm^{3+}	0,0034
2% Sm^{3+}	0,036
1% Gd^{3+}	0,0093
2% Gd^{3+}	0,0021

Fonte: o Autor (2017).

Os resultados confirmaram a melhora da atividade fotocatalítica com a dopagem de 1% em mol de Gd^{3+} e 2% em mol de Sm^{3+} quando comparados à amostra pura.

O possível mecanismo descritivo da fotodescoloração do azul de metileno na presença do catalisador ZnO puro e dopado com Gd^{3+} , por exemplo, é apresentado na Figura 39. Para a amostra pura, as vacâncias de oxigênio irão atuar na captura dos elétrons, retardando a recombinação do par elétron-buraco. Já as amostras dopadas, por exemplo, o íon Gd^{3+} é capaz de aprisionar os elétrons de forma mais eficiente, gerando espécies Gd^{2+} instáveis que reagem com O_2 gerando o radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Por outro lado, os buracos fotoinduzidos reagem com a H_2O adsorvida na superfície do ZnO gerando os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Ambas as espécies radicalares são responsáveis pela degradação dos contaminantes orgânicos (KHATAEE *et al.*, 2015; LIANG *et al.*, 2015; AKIR *et al.*, 2016).

Figura 39. Esquema proposto para a fotodegradação de azul de metileno utilizando ZnO puro e dopado com Gd^{3+} sob irradiação UV-Vis.



Fonte: o Autor (2017).

Vale a pena notar a eficácia do método hidrotérmico de micro-ondas utilizado neste trabalho em produzir nanoestruturas de ZnO puro e dopado com os íons: Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} em condições mais brandas de temperatura e em tempos de reação mais curtos, quando comparado com outros métodos encontrados na literatura, tais como o hidrotérmico convencional, método de decomposição térmica e sínteses por combustão (OPREA *et al.*, 2012; FAISAL *et al.*, 2013; CHANG, LIN e HSU, 2014; ÖKTE, 2014; AHMAD *et al.*, 2015; LIANG *et al.*, 2015; THANGARAJ *et al.*, 2015). Portanto, acredita-se que a presença de defeitos estruturais de superfície nos produtos finais influencia nas propriedades fotoluminescentes (resulta em emissões visíveis) e nas promissoras propriedades fotocatalíticas na fotodegradação do corante azul de metileno.

5. CONCLUSÕES

As nanoestruturas de ZnO puro e dopado com os íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} foram obtidas com sucesso pelo método hidrotérmico de micro-ondas sob baixa temperatura de síntese e em curto período de reação. O método hidrotérmico de micro-ondas é simples e fácil de ser operado, permite uma nucleação homogênea das partículas, sendo também ambientalmente correto para preparar rapidamente nanoestruturas de ZnO puro e dopado com os íons TR com forma e tamanho controláveis.

Os resultados de DRX e refinamento Rietveld indicaram alta cristalinidade e periodicidade a longo alcance das amostras obtidas. Pelo método de refinamento Rietveld foi possível determinar os parâmetros de rede das nanoestruturas e os coeficientes de confiabilidade, exibindo resultados confiáveis e com credibilidade para um bom refinamento. Com a inserção dos íons terras raras na rede cristalina do ZnO foi observado um aumento nos parâmetros de rede e uma expansão da cela unitária.

Por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo MEV-FEG verificou-se o papel fundamental do tempo de síntese na formação das nanoestruturas de ZnO puro e dopado com os íons TR. As amostras sintetizadas em 2 minutos apresentaram partículas com formas arredondadas a triangulares e com a mudança no tempo de síntese para 16 minutos, observou uma morfologia na forma de placas ligeiramente aglomeradas com espessura em torno de 35 nm. Os espectros EDX confirmaram a composição das amostras, verificando a presença dos elementos dopantes Ce, Sm e Gd.

As medidas de reflectância difusa possibilitou estimar a energia de *band gap* dos materiais, e não houve diferenças significativas nesses valores com a inserção dos íons dopantes na rede do ZnO.

Pela análise dos espectros Raman, as amostras de ZnO puro e dopados com íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} apresentaram o modo E_2^{high} em 438 cm^{-1} característico da estrutura hexagonal do tipo wurtzita do ZnO. As amostras dopadas com 2% em mol de Ce^{4+} apresentou a formação da segunda fase CeO_2 . A formação de fase secundária $\text{Sm}(\text{OH})_3$ foi observada para a amostra dopada com 2% em mol de Sm^{3+} no tempo de 16 minutos, consistente com os resultados de DRX. Os valores de largura à meia altura mostram que a dopagem origina perturbações na rede cristalina e os maiores valores são apresentados para a dopagem com íons Ce^{4+} , o que indica um maior grau de desordem estrutural a curto alcance.

Todas as amostras apresentaram promissoras propriedades fotoluminescentes com banda larga na região visível do espectro e emissão máxima na região verde-laranja do espectro visível. A variação no tempo de síntese (2 e 16 minutos) influenciou as propriedades fotoluminescentes dos materiais. Para as amostras obtidas em 16 minutos, na dopagem com 2% em mol de TR apresentaram uma melhor organização estrutural a curto-médio alcance, o que não foi observado para as amostras sintetizadas a 2 minutos.

A variação no tempo de síntese hidrotérmica de micro-ondas das nanoestruras de ZnO puro e dopado com os íons TR, gerou mudanças na atividade fotocatalítica. Em geral, as amostras sintetizadas no tempo de 16 minutos apresentaram uma maior eficiência de descoloração do azul de metileno. O melhor desempenho das amostras na forma de placas pôde ser explicado, conjuntamente a um maior valor de área superficial em relação às amostras obtidas em 2 minutos, visto que essas amostras apresentam uma morfologia irregular e aglomerada.

As amostras que apresentaram melhor atividade fotocatalítica frente à degradação do corante azul de metileno foram as seguintes amostras: 1% em mol de Gd^{3+} 16 min, 2% em mol de Gd^{3+} 2 min e 2% em mol de Sm^{3+} 16 min, com 73%, 65% e 100% de fotodescoloração, respectivamente.

Em vista dos argumentos apresentados, constata-se a eficiência do método hidrotérmico de micro-ondas na obtenção dos nanomateriais, com propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas promissoras sob condições mais amenas de temperatura e tempo de reação, quando comparado principalmente com método hidrotérmico convencional.

Portanto, este trabalho mostra que a inserção dos íons cério, samário e gadolínio na estrutura cristalina do óxido de zinco, juntamente com a variação do tempo de síntese hidrotérmica, promovem modificações nas propriedades estruturais, eletrônicas, morfológicas, fotoluminescentes e fotocatalíticas do ZnO.

6. PERSPECTIVAS

Para as amostras de ZnO puro e dopado com os íons Ce^{4+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas, pretende-se:

- Realizar novas sínteses para obtenção das amostras de ZnO co-dopado com Sm^{3+} e Gd^{3+} ; Fe^{3+} e Gd^{3+} ; Eu^{3+} e Gd^{3+} para os estudos das propriedades ópticas e fotocatalíticas.
- Sintetizar ZnO dopado com não-metais, como carbono (C), nitrogênio (N) e enxofre (S), de modo a otimizar a aplicação em fotocatalise solar e UV-vis.
- Simular os materiais dopados com a presença de defeitos estruturais intrínsecos do ZnO e o dopante no interstício para avaliar a influência deles nas propriedades ópticas e magnéticas do óxido.
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais frente à degradação de outros corantes orgânicos.

7. REFERÊNCIAS

ABI-AAD, E.; BECHARA, R.; GRIMBLOT, J.; ABOUKAIS, A. Preparation and characterization of ceria under an oxidizing atmosphere. Thermal analysis, XPS, and EPR study. **Chemistry of Materials**, v. 5, p. 793-797, 1993.

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. 1ª Ed. Rio de Janeiro: CETEM - Centro de Tecnologia Mineral - CNPq, 1994. 212p.

ACHOURI, F.; CORBEL, S.; BALAN, L.; MOZET, K.; GIROT, E.; MEDJAHDI, G.; BEN SAID, M.; GHRABI, A.; SCHNEIDER, R. Porous Mn-doped ZnO nanoparticles for enhanced solar and visible light photocatalysis. **Materials & Design**, v. 101, p. 309-316, 2016.

AGGARWAL, N.; KAUR, K.; VASISHTH, A.; VERMA, N. K. Structural, optical and magnetic properties of Gadolinium-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, p. 1-6, 2016.

AHMAD, M.; AHMED, E.; HONG, Z. L.; KHALID, N. R.; AHMED, W.; ELHISSI, A. Graphene-Ag/ZnO nanocomposites as high performance photocatalysts under visible light irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 577, p. 717-727, 2013.

AHMAD, M.; AHMED, E.; ZAFAR, F.; KHALID, N. R.; NIAZ, N. A.; HAFEEZ, A.; IKRAM, M.; KHAN, M. A.; HONG, Z. L. Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanopowders synthesized by combustion method. **Journal of Rare Earths**, v. 33, p. 255-262, 2015.

AHMED, F.; ARSHI, N.; ANWAR, M. S.; DANISH, R.; KOO, B. H. Morphological evolution of ZnO nanostructures and their aspect ratio-induced enhancement in photocatalytic properties. **RSC Advances**, v. 4, p. 29249-29263, 2014.

AKHOON, S. A.; RUBAB, S.; SHAH, M. A. A benign hydrothermal synthesis of nanopencils-like zinc oxide nanoflowers. **International Nano Letters**, v. 5, p. 9-13, 2015.

AKIR, S.; BARRAS, A.; COFFINIER, Y.; BOUOUDINA, M.; BOUKHERROUB, R.; OMRANI, A. D. Eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles with different morphologies and their visible light photocatalytic performance for the degradation of Rhodamine B. **Ceramics International**, v. 42, p. 10259-10265, 2016.

ALVI, N. H.; WILLANDER, M.; NUR, O. The effect of the post-growth annealing on the electroluminescence properties of n-ZnO nanorods/p-GaN light emitting diodes. **Superlattices and Microstructures**, v. 47, p. 754-761, 2010.

AMGARTEN, D. R. **Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso**. 2006. 80 (Dissertação de mestrado). Instituto de Química, Universidade estadual de campinas - UNICAMP, Campinas, SP.

ANICETE-SANTOS, M.; ORHAN, E.; DE MAURERA, M. A. M. A.; SIMÕES, L. G. P.; SOUZA, A. G.; PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; ANDRÉS, J.; BELTRÁN, A.; LONGO, E. Contribution of structural order-disorder to the green photoluminescence of PbWO₄. **Physical Review B**, v. 75, p. 165105, 2007.

ASSADI, M. H. N.; ZHANG, Y.; ZHENG, R.-K.; RINGER, S. P.; LI, S. Structural and electronic properties of Eu- and Pd-doped ZnO. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, 2011.

BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F.; SABADINI, E. Aquecimento em forno de microondas / desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. **Química Nova**, v. 24, p. 901-904, 2001.

BARUAH, S.; DUTTA, J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 10, 2009.

Bases de estruturas cristalinas - Portal Periodicos CAPES.
<http://bdec.dotlib.com.br/cliente/login> , acessado no período de 2014-2016.

BERGER, D. **Efeito da pressão na obtenção e nas propriedades óticas e sensoras de filmes finos à base de SnO₂ com a adição de ZnO**. 2013. 105p (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade estadual paulista “Julio de Mesquita Filho” - UNESP, Araraquara - SP.

BESSEKHOUD, Y.; ROBERT, D.; WEBER, J. V. Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunctions. **Catalysis Today**, v. 101, p. 315-321, 2005.

BISH, D. L.; HOWARD, S. A. Quantitative phase analysis using the Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 21, p. 86-91, 1988.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Berlin; New York: Springer-Verlag, 1994.

BLIN, J.-L.; STÉBÉ, M.-J.; ROQUES-CARMES, T. Use of ordered mesoporous titania with semi-crystalline framework as photocatalyst. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 407, p. 177-185, 2012.

BOUJNAH, M.; BOUMDYAN, M.; NAJI, S.; BENYOUSSEF, A.; EL KENZ, A.; LOULIDI, M. High efficiency of transmittance and electrical conductivity of V doped ZnO used in solar cells applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 671, p. 560-565, 2016.

BRILLAS, E. A review on the degradation of organic pollutants in waters by UV photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 393-417, 2014.

BRITO, H. F.; HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; RODRIGUES, L. C. V. Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work. **Optical Materials Express**, v. 2, p. 371-381, 2012.

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

BURUNGALE, V. V.; SATALE, V. V.; MORE, A. J.; SHARMA, K. K. K.; KAMBLE, A. S.; KIM, J. H.; PATIL, P. S. Studies on effect of temperature on synthesis of hierarchical TiO₂ nanostructures by surfactant free single step hydrothermal route and its photoelectrochemical characterizations. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 470, p. 108-116, 2016.

CANHAM, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. **Applied Physics Letters**, v. 57, p. 1046-1048, 1990.

CAO, S.; ZENG, W.; LONG, H.; ZHANG, H. Hydrothermal synthesis of novel flower-needle NiO architectures: Structure, growth and gas response. **Materials Letters**, v. 159, p. 385-388, 2015.

CASALI, G. P.; MAZZO, T.; LONGO, E.; MUCCILLO, R. Síntese e propriedades fotoluminescentes do óxido de cério dopado com magnésio. **Cerâmica**, v. 60, p. 371-378, 2014.

CAVALCANTE, L. S.; GURGEL, M. F. C.; SIMÕES, A. Z.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S. Intense visible photoluminescence in Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O₃ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 90, p. 011901, 2007.

CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; LI, M. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A. beta-ZnMoO₄ microcrystals synthesized by the surfactant-assisted hydrothermal method: Growth process and photoluminescence properties. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 396, p. 346-351, 2012.

CAVALCANTE, L. S.; SIMÕES, A. Z.; ESPINOSA, J. W. M.; SANTOS, L. P. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S. Study of structural evolution and photoluminescent properties at room temperature of Ca(Zr,Ti)O₃ powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 464, p. 340-346, 2008.

CHAKRABARTI, S.; DUTTA, B. K. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, p. 269-278, 2004.

CHANG, C.-J.; LIN, C.-Y.; CHEN, J.-K.; HSU, M.-H. Ce-doped ZnO nanorods based low operation temperature NO₂ gas sensors. **Ceramics International**, v. 40, p. 10867-10875, 2014.

CHANG, C.-J.; LIN, C.-Y.; HSU, M.-H. Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanorods under UV and visible light. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 1954-1963, 2014.

CHANG, J.; WACLAWIK, E. R. Facet-controlled self-assembly of ZnO nanocrystals by non-hydrolytic aminolysis and their photodegradation activities. **CrystEngComm**, v. 14, p. 4041-4048, 2012.

CHANG, Y.-C. Temperature-dependence cathodoluminescence of ultra-sharp ZnO nanopagoda arrays. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 617, p. 16-20, 2014.

CHAUHAN, M.; KUMAR, R.; UMAR, A.; CHAUHAN, S.; KUMAR, G.; FAISAL, M.; HWANG, S.; AL-HAJRY, A. Utilization of ZnO nanocones for the photocatalytic degradation of acridine orange. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 11, p. 4061-4066, 2011.

CHAWL, S.; SAROHA, M.; KOTNALA, R. K. White light emitting magnetic ZnO:Sm nanoparticles prepared by inclusive Co-precipitation synthesis. **Electronic Materials Letters**, v. 10, p. 73-80, 2014.

CHEN, S.; HAO, X.; LIANG, X.; ZHANG, Q.; ZHANG, C.; ZHOU, G.; SHEN, S.; JIA, G.; ZHANG, J. Inorganic Nanomaterials as Carriers for Drug Delivery. **Journal of Biomedical Nanotechnology**, v. 12, p. 1-27, 2016.

CHEN, Y.-C.; LO, S.-L. Effects of operational conditions of microwave-assisted synthesis on morphology and photocatalytic capability of zinc oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, p. 411-418, 2011.

CHENG, H. M.; CHIU, W. H.; LEE, C. H.; TSAI, S. Y.; HSIEH, W. F. Formation of Branched ZnO Nanowires from Solvothermal Method and Dye-Sensitized Solar Cells Applications. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 16359-16364, 2008.

CULLITY, B. D.; WEYMOUTH, J. W. Elements of X-ray Diffraction. **American Journal of Physics**, v. 25, p. 394-395, 1957.

DA SILVA, L. F.; AVANSI, W.; MOREIRA, M. L.; MESQUITA, A.; MAIA, L. J. Q.; ANDRES, J.; LONGO, E.; MASTELARO, V. R. Relationship between Crystal Shape, Photoluminescence, and Local Structure in SrTiO₃ Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1-6, 2012.

DA SILVA, L. F.; CATTO, A. C.; AVANSI JR, W.; CAVALCANTE, L. S.; MASTELARO, V. R.; ANDRÉS, J.; AGUIR, K.; LONGO, E. Acetone gas sensor based on α -Ag₂WO₄ nanorods obtained via a microwave-assisted hydrothermal route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 683, p. 186-190, 2016.

DAKHLAOU, A.; JENDOUBI, M.; SMIRI, L. S.; KANAIEV, A.; JOUINI, N. Synthesis, characterization and optical properties of ZnO nanoparticles with controlled size and morphology. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, p. 3989-3996, 2009.

DAMEN, T. C.; PORTO, S. P. S.; TELL, B. Raman Effect in Zinc Oxide. **Physical Review**, v. 142, p. 570-574, 1966.

DAN, W.; JIANFENG, H.; LIXIONG, Y.; HAIBO, O.; JIAYIN, L.; JIANPENG, W. Facile synthesis and enhanced photocatalytic activity of Sm(OH)₃ nanorods. **RSC Advances**, v. 4, p. 44491-44494, 2014.

DE MOURA, A. P.; LIMA, R. C.; MOREIRA, M. L.; VOLANTI, D. P.; ESPINOSA, J. W. M.; ORLANDI, M. O.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. ZnO architectures synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties. **Solid State Ionics**, v. 181, p. 775-780, 2010.

DE MOURA, A. P.; LIMA, R. C.; PARIS, E. C.; LI, M. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Formation of beta-nickel hydroxide plate-like structures under mild conditions and their optical properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p. 2818-2823, 2011.

DING, K.; WANG, D.; YANG, P.; CHENG, X. Synthesis of anatase titanium dioxide nanocaps via hydrofluoric acid etching towards enhanced photocatalysis. **Materials Research Bulletin**, v. 74, p. 311-318, 2016.

DOS REIS, P. M.; DE OLIVEIRA, A. S.; PECORARO, E.; RIBEIRO, S. J. L.; GOES, M. S.; NASCIMENTO, C. S.; GONCALVES, R. R.; DOS SANTOS, D. P.; SCHIAVON, M. A.; FERRARI, J. L. Photoluminescent and structural properties of ZnO containing Eu^{3+} using PEG as precursor. **Journal of Luminescence**, v. 167, p. 197-203, 2015.

DOS SANTOS, M. L.; LIMA, R. C.; RICCARDI, C. S.; TRANQUILIN, R. L.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method. **Materials Letters**, v. 62, p. 4509-4511, 2008.

DREXLER, K. E. **Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation**. California, USA: Jhon Wiley & Sons, Inc, 1992. 547.

DROUILLY, C.; KRAFFT, J. M.; AVERSENG, F.; CASALE, S.; BAZER-BACHI, D.; CHIZALLET, C.; LECOCQ, V.; VEZIN, H.; LAURON-PERNOT, H.; COSTENTIN, G. ZnO Oxygen Vacancies Formation and Filling Followed by in Situ Photoluminescence and in Situ EPR. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 21297-21307, 2012.

ELISEEVA, S. V.; BUENZLI, J.-C. G. Rare earths: jewels for functional materials of the future. **New Journal of Chemistry**, v. 35, p. 1165-1176, 2011.

FAISAL, M.; ISMAIL, A. A.; IBRAHIM, A. A.; BOUZID, H.; AL-SAYARI, S. A. Highly efficient photocatalyst based on Ce doped ZnO nanorods: Controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 225-233, 2013.

FANG, D.; LI, C.; WANG, N.; LI, P.; YAO, P. Structural and optical properties of Mg-doped ZnO thin films prepared by a modified Pechini method. **Crystal Research and Technology**, v. 48, p. 265-272, 2013.

FARBOD, M.; JAFARPOOR, E. Hydrothermal synthesis of different colors and morphologies of ZnO nanostructures and comparison of their photocatalytic properties. **Ceramics International**, v. 40, p. 6605-6610, 2014.

FAROOQI, M. M. H.; SRIVASTAVA, R. K. Enhanced UV-vis photoconductivity and photoluminescence by doping of samarium in ZnO nanostructures synthesized by solid state reaction method. **Optik**, v. 127, p. 3991-3998, 2016.

FLEMBAN, T. H.; SEQUEIRA, M. C.; ZHANG, Z.; VENKATESH, S.; ALVES, E.; LORENZ, K.; ROQAN, I. S. Identifying the influence of the intrinsic defects in Gd-doped ZnO thin-films. **Journal of Applied Physics**, v. 119, 2016.

FTERICH, M.; BEN NASR, F.; LEFI, R.; TOUMI, M.; GUERMAZI, S. Effect of concentration of hexamethylenetetramine in structure, microstructure and optical properties of CuO nanoparticles synthesized by hydrothermal route. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 43, p. 114-122, 2016.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.

GÁLICO, D. A. **Síntese e caracterização de complexos de naproxeno com lantanídeos (III) e ítrio (III) no estado sólido com exceção do promécio**. 2014. 94p (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Ciências - Campus Bauru, Universidade estadual paulista “Julio de Mesquita Filho” - UNESP, Bauru - SP.

GARCIA, N. Theory of scanning tunneling microscopy and spectroscopy - resolution, image and field states, and thin oxide layers. **Ibm Journal of Research and Development**, v. 30, p. 533-542, 1986.

GIRALDI, T. R.; SANTOS, G. V. F.; DE MENDONCA, V. R.; RIBEIRO, C.; WEBER, I. T. Effect of synthesis parameters on the structural characteristics and photocatalytic activity of ZnO. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, p. 505-511, 2012.

HAFFAD, S.; CICERO, G.; SAMAH, M. Structural and electronic properties of ZnO nanowires: a theoretical study. **Energy Procedia**, v. 10, p. 128-137, 2011.

HEMALATHA, P.; KARTHICK, S. N.; HEMALATHA, K. V.; YI, M.; KIM, H. J.; ALAGAR, M. La-doped ZnO nanoflower as photocatalyst for methylene blue dye degradation under UV irradiation. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 27, p. 2367-2378, 2016.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, p. 115-129, 1999.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. **Topics in Catalysis**, v. 34, p. 49-65, 2005a.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). **Topics in Catalysis**, v. 34, p. 49-65, 2005b.

HERRMANN, J. M.; DUCHAMP, C.; KARKMAZ, M.; HOAI, B. T.; LACHHEB, H.; PUZENAT, E.; GUILLARD, C. Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 624-629, 2007.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W. Y.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69-96, 1995.

HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; CELANTE, G.; BORGES, W. G. P.; DRAGUNSKI, D. C.; CAETANO, J. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, p. 705-710, 2015.

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

HU, D.; LIU, X.; DENG, S.; LIU, Y.; FENG, Z.; HAN, B.; WANG, Y.; WANG, Y. Structural and optical properties of Mn-doped ZnO nanocrystalline thin films with the different dopant concentrations. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 61, p. 14-22, 2014.

HUANG, J. F.; XIA, C. K.; CAO, L. Y.; ZENG, X. R. Facile microwave hydrothermal synthesis of zinc oxide one-dimensional nanostructure with three-dimensional morphology. **Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials**, v. 150, p. 187-193, 2008.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

ISHIZUMI, A.; FUJITA, S.; YANAGI, H. Influence of atmosphere on photoluminescence properties of Eu-doped ZnO nanocrystals. **Optical Materials**, v. 33, p. 1116-1119, 2011.

JANITABAR-DARZI, S. Structural and Photocatalytic Activity of Mesoporous N-Doped TiO₂ with Band-to-Band Visible Light Absorption Ability. **Particulate Science and Technology**, v. 32, p. 506-511, 2014.

JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Native point defects in ZnO. **Physical Review B**, v. 76, p. 165202, 2007.

JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on Progress in Physics**, v. 72, p. 1-29, 2009.

JANSEN, E.; SCHAFFER, W.; WILL, G. R values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, p. 492-496, 1994.

JIANG, J. Y.; LI, Y. F.; TAN, S. W.; HUANG, Z. Y. Synthesis of zinc oxide nanotetrapods by a novel fast microemulsion-based hydrothermal method. **Materials Letters**, v. 64, p. 2191-2193, 2010.

JIAO, M.; NGUYEN VIET, C.; NGUYEN VAN, D.; NGUYEN DUC, H.; NGUYEN VAN, H.; HJORT, K.; HUGO, N. On-chip hydrothermal growth of ZnO nanorods at low temperature for highly selective NO₂ gas sensor. **Materials Letters**, v. 169, p. 231-235, 2016.

JOHNSON, K.; SANDOE, J. Solvent LiCl-KCl in the nephelauxetic series for trivalent rare earths. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 46, p. 3457-3462, 1968.

JUNG, Y.-I.; NOH, B.-Y.; LEE, Y.-S.; BAEK, S.-H.; KIM, J. H.; PARK, I.-K. Visible emission from Ce-doped ZnO nanorods grown by hydrothermal method without a post thermal annealing process. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, p. 43-43, 2012.

KAJBAFVALA, A.; GHORBANI, H.; PARAVAR, A.; SAMBERG, J. P.; KAJBAFVALA, E.; SADRNEZHAAD, S. K. Effects of morphology on photocatalytic performance of Zinc oxide nanostructures synthesized by rapid microwave irradiation methods. **Superlattices and Microstructures**, v. 51, p. 512-522, 2012.

KANG, J.-G.; MIN, B.-K.; SOHN, Y. Synthesis and characterization of Sm(OH)₃ and Sm₂O₃ nanoroll sticks. **Journal of Materials Science**, v. 50, p. 1958-1964, 2015.

KANNADASAN, N.; SHANMUGAM, N.; CHOLAN, S.; SATHISHKUMAR, K.; POONGUZHALI, R.; VIRUTHAGIRI, G. Synergistic effect of bimetal ions (Ce, Pb) incorporation on optical, structural, and sensory activity of ZnO nanocrystals. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, p. 757-768, 2015.

KAUR, P.; KUMAR, S.; CHEN, C. L.; HSU, Y.-Y.; CHAN, T.-S.; DONG, C.-L.; SRIVASTAVA, C.; SINGH, A.; RAO, S. M. Investigations on structural, magnetic and electronic structure of Gd-doped ZnO nanostructures synthesized using sol-gel technique. **Applied Physics A**, v. 122, p. 1-8, 2016.

KHATAEE, A.; SOLTANI, R. D. C.; KARIMI, A.; JOO, S. W. Sonocatalytic degradation of a textile dye over Gd-doped ZnO nanoparticles synthesized through sonochemical process. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 23, p. 219-230, 2015.

KIM, B. Y.; YUN, J.-I. Optical absorption and fluorescence properties of trivalent lanthanide chlorides in high temperature molten LiCl-KCl eutectic. **Journal of Luminescence**, v. 178, p. 331-339, 2016.

KIOMARSIPOUR, N.; RAZAVI, R. S. Characterization and optical property of ZnO nano-, submicro- and microrods synthesized by hydrothermal method on a large-scale. **Superlattices and Microstructures**, v. 52, p. 704-710, 2012.

KODAIRA, C. A. **Síntese e Espectroscopia de Sistema envolvendo Tungstato e íons Terras Raras**. 2003. 177p (Tese de Doutorado). Instituto de Química, Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, SP.

KOMARNENI, S.; KATSUKI, H. Nanophase materials by a novel microwave-hydrothermal process. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, p. 1537-1543, 2002.

KOMARNENI, S.; KATSUKI, H. Microwave-hydrothermal synthesis of barium titanate under stirring condition. **Ceramics International**, v. 36, p. 1165-1169, 2010.

KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Materials Research Bulletin**, v. 27, p. 1393-1405, 1992.

KORZHIK, M. V.; PAVLENKO, V. B.; TIMOSCHENKO, T. N.; KATCHANOV, V. A.; SINGOVSKII, A. V.; ANNENKOV, A. N.; LIGUN, V. A.; SOLSKII, I. M.; PEIGNEUX, J. P. Spectroscopy and Origin of Radiation Centers and Scintillation in PbWO_4 Single Crystals. **physica status solidi (a)**, v. 154, p. 779-788, 1996.

KRUK, M.; JARONIEC, M. Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic-Inorganic Nanocomposite Materials. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 3169-3183, 2001.

KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. **Zeitschrift fuer technische Physik**, v. 12, p. 8, 1931.

KUMAR, R.; KUMAR, G.; AKHTAR, M. S.; UMAR, A. Sonophotocatalytic degradation of methyl orange using ZnO nano-aggregates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 629, p. 167-172, 2015.

KUMAR, R.; UMAR, A.; KUMAR, G.; AKHTAR, M. S.; WANG, Y.; KIM, S. H. Ce-doped ZnO nanoparticles for efficient photocatalytic degradation of direct red-23 dye. **Ceramics International**, v. 41, p. 7773-7782, 2015.

KUMAR, R. D.; KARUPPUCHAMY, S. Microwave mediated synthesis of nanostructured Co-WO₃ and CoWO₄ for supercapacitor applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 674, p. 384-391, 2016.

KUMAR, S.; SINGH, V.; TANWAR, A. Structural, morphological, optical and photocatalytic properties of Ag-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 27, p. 2166-2173, 2016.

KUMAR, S. G.; DEVI, L. G. Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, p. 13211-13241, 2011.

KUMAR, S. G.; RAO, K. S. R. K. Tungsten-based nanomaterials (WO₃ & Bi₂WO₆): Modifications related to charge carrier transfer mechanisms and photocatalytic applications. **Applied Surface Science**, v. 355, p. 939-958, 2015.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. D.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

LACHHEB, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 39, p. 75-90, 2002.

LANG, J. H.; WANG, J. Y.; ZHANG, Q.; LI, X. Y.; HAN, Q.; WEI, M. B.; SUI, Y. R.; WANG, D. D.; YANG, J. H. Chemical precipitation synthesis and significant enhancement in photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanoparticles. **Ceramics International**, v. 42, p. 14175-14181, 2016.

LARSON, A. C.; DREELE, R. B. V. **General Structure Analysis System (GSAS)**. p.86-748. 2000

LASTUSAARI, M.; LAAMANEN, T.; MALKAMÄKI, M.; ESKOLA, K. O.; KOTLOV, A.; CARLSON, S.; WELTER, E.; BRITO, H. F.; BETTINELLI, M.; JUNGNER, H.; HÖLSÄ, J. The Bologna Stone: history's first persistent luminescent material. **European Journal of Mineralogy**, v. 24, p. 885-890, 2012.

LEBEDEV, V. A.; GAVRILOV, A. I.; SHAPOREV, A. S.; IVANOV, V. K.; CHURAGULOV, B. R.; TRET'YAKOV, Y. D. Hydrothermal and hydrothermal-microwave syntheses of oriented nanorods of zinc oxide on an ITO substrate. **Doklady Chemistry**, v. 444, p. 117-119, 2012.

LEE, J. H.; YANG, Y. S. Effect of hydrolysis conditions on morphology and phase content in the crystalline TiO₂ nanoparticles synthesized from aqueous TiCl₄ solution by precipitation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, p. 237-242, 2005.

LEE, K. M.; LAI, C. W.; NGAI, K. S.; JUAN, J. C. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 88, p. 428-448, 2016.

LEI, W.; ZHANG, T.; GU, L.; LIU, P.; RODRIGUEZ, J. A.; LIU, G.; LIU, M. Surface-Structure Sensitivity of CeO₂ Nanocrystals in Photocatalysis and Enhancing the Reactivity with Nanogold. **Acs Catalysis**, v. 5, p. 4385-4393, 2015.

LEITNER, J.; KAMRADEK, M.; SEDMIDUBSKY, D. Thermodynamic properties of rock-salt ZnO. **Thermochimica Acta**, v. 572, p. 1-5, 2013.

LEONELLI, R.; BREBNER, J. L. Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate. **Physical Review B**, v. 33, p. 8649-8656, 1986.

LI, D.; HUANG, J.-F.; CAO, L.-Y.; LI, J.-Y.; OUYANG, H.-B.; YAO, C.-Y. Microwave hydrothermal synthesis of Sr²⁺ doped ZnO crystallites with enhanced photocatalytic properties. **Ceramics International**, v. 40, p. 2647-2653, 2014.

LI, X.; LIU, P.; MAO, Y.; XING, M.; ZHANG, J. Preparation of homogeneous nitrogen-doped mesoporous TiO₂ spheres with enhanced visible-light photocatalysis. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 164, p. 352-359, 2015.

LI, X.; ZHOU, X.; LIU, Y.; SUN, P.; SHIMANOE, K.; YAMAZOE, N.; LU, G. Microwave hydrothermal synthesis and gas sensing application of porous ZnO core-shell microstructures. **RSC Advances**, v. 4, p. 32538-32543, 2014.

LIANG, Y.; GUO, N.; LI, L.; LI, R.; JI, G.; GAN, S. Preparation of porous 3D Ce-doped ZnO microflowers with enhanced photocatalytic performance. **Rsc Advances**, v. 5, p. 59887-59894, 2015.

LIBERATTI, V. R.; AFONSO, R.; LUCILHA, A. C.; DA SILVA, P. R. C.; DALL, L. H. Fotocatálise do azul de metileno na presença de óxido de bismuto sob irradiação de luz UV e solar. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 35, p. 55-62, 2014.

LIENHARD, J. H. **A Heat Transfer Textbook**. 4^a Ed. Dover Publications, 2013. 768p.

LIM, K.; HAMID, M. A. A.; SHAMSUDIN, R.; AL-HARDAN, N. H.; MANSOR, I.; CHIU, W. Temperature-Driven Structural and Morphological Evolution of Zinc Oxide Nano-Coalesced Microstructures and Its Defect-Related Photoluminescence Properties. **Materials**, v. 9, 2016.

LIMA, R. C.; MACARIO, L. R.; ESPINOSA, J. W. M.; LONGO, V. M.; ERLO, R.; MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; DOS SANTOS, M. L.; MOURA, A. P.; PIZANI, P. S.; ANDRES, J.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Toward an understanding of intermediate- and short-range defects in ZnO single crystals. A combined experimental and theoretical study. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, p. 8970-8978, 2008.

LIMA, R. C.; PARIS, E. C.; LEITE, E. R.; ESPINOSA, J. W. M.; SOUZA, A. G.; LONGO, E. Structural order-disorder transformations monitored by X-ray diffraction and photoluminescence. **Journal of Chemical Education**, v. 84, p. 814-817, 2007.

LIMA, S. A. M.; CREMONA, M.; DAVOLOS, M. R.; LEGNANI, C.; QUIRINO, W. G. Electroluminescence of zinc oxide thin-films prepared via polymeric precursor and via sol-gel methods. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 165-169, 2007.

LIU, J.; HOSSEINPOUR, P. M.; LUO, S.; HEIMAN, D.; MENON, L.; ARENA, D. A.; LEWIS, L. H. TiO₂ nanotube arrays for photocatalysis: Effects of crystallinity, local order, and electronic structure. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 33, 2015.

LIU, M.; PIAO, L.; ZHAO, L.; JU, S.; YAN, Z.; HE, T.; ZHOU, C.; WANG, W. Anatase TiO₂ single crystals with exposed {001} and {110} facets: facile synthesis and enhanced photocatalysis. **Chemical Communications**, v. 46, p. 1664-1666, 2010.

LIU, Z. F.; SHAN, F. K.; SOHN, J. Y.; KIM, S. C.; KIM, G. Y.; LI, Y. X. Photoluminescence of ZnO:Ga Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition Technique. **Journal of Electroceramics**, v. 13, p. 183-187, 2004.

LIXIONG, Y.; FEIFEI, W.; JIANZHONG, M.; JIANFENG, H.; XINGANG, K.; DAN, W.; WEI, H. High photocatalytic activity of Sm(OH)₃-ZnO composites synthesized by a facile hydrothermal method. **Materials Letters**, v. 152, p. 109-112, 2015.

LOPES, J. E. M.; OLIVEIRA, M. M.; COSTA, M. D. G. S.; DE FIGUEREDO, G. P.; VASCONCELOS, J. S.; RANGEL, J. H. G. Chemical synthesis and characterization of Nb-ZrO₂. **Ceramics International**, v. 42, p. 861-873, 2016.

LOPES, W. S.; AZEVEDO, M. G. C. D. O.; LEITE, V. D.; SOUSA, J. T.; BURITI, J. S. Degradation of 17 α -ethinylestradiol in water by heterogeneous photocatalysis. **Revista Ambiente & Água**, v. 10, p. 728-736, 2015.

LUCENA, P. R. D.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. D. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, v. 50, p. 138-144, 2004.

LUCILHA, A. C.; TAKASHIMA, K. Efeitos de agentes oxidantes e oxigênio dissolvido na descoloração do azo corante acid orange 7 por fotólise e fotocatalise. **Química Nova**, v. 32, p. 1399-1404, 2009.

LUO, Y.; WANG, K.; QIAN, Q.; ZHENG, W.; XUE, H.; HUANG, B.; XIAO, L.; CHEN, Q. Fabrication and photocatalytic properties of Gd-doped ZnO nanoparticle-assembled nanorods. **Materials Letters**, v. 149, p. 70-73, 2015.

MACHADO, A. E. H.; FRANCA, M. D.; VELANI, V.; MAGNINO, G. A.; VELANI, H. M. M.; FREITAS, F. S.; MULLER, P. S.; SATTLER, 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, p. 1-12, 2008.

MACHADO, T. C. **Degradação fotocatalítica de rosuvastatina em solução aquosa empregando ZnO em suspensão. Cinética, subprodutos e toxicidade.** 2011. 96p (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS.

MAHMOUD, W. E. Synthesis and optical properties of Ce-doped ZnO hexagonal nanoplatelets. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, p. 3075-3079, 2010.

MARINHO, J. Z.; MONTES, R. H. O.; DE MOURA, A. P.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; MUNOZ, R. A. A.; LIMA, R. C. Rapid preparation of α -FeOOH and α -Fe₂O₃ nanostructures by microwave heating and their application in electrochemical sensors. **Materials Research Bulletin**, v. 49, p. 572-576, 2014.

MARINHO, J. Z.; ROMEIRO, F. C.; LEMOS, S. C. S.; MOTTA, F. V.; RICCARDI, C. S.; LI, M. S.; LONGO, E.; LIMA, R. C. Urea-Based Synthesis of Zinc Oxide Nanostructures at Low Temperature. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1-7, 2012.

MARINHO, J. Z.; SILVA, R. A. B.; BARBOSA, T. G. G.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A.; LIMA, R. C. Graphite-Composite Electrodes Bulk-Modified with (BiO)₂CO₃ and Bi₂O₃ Plates-Like Nanostructures for Trace Metal Determination by Anodic Stripping Voltammetry. **Electroanalysis**, v. 25, p. 765-770, 2013.

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

MARY, J. A.; VIJAYA, J. J.; KENNEDY, L. J.; BOUOUDINA, M. Microwave-assisted synthesis, characterization and antibacterial properties of Ce-Cu dual doped ZnO nanostructures. **Optik**, v. 127, p. 2360-2365, 2016.

MELLO, P. H. D. **Estudo teórico sobre corantes catiônicos e possíveis modelos que expliquem a interação com a argila do tipo montmorilonita.** 2006. 118p (Doutorado em Físico-Química). Instituto de Química, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, SP.

MENDES, P. G.; MOREIRA, M. L.; TEBCHERANI, S. M.; ORLANDI, M. O.; ANDRES, J.; LI, M. S.; DIAZ-MORA, N.; VARELA, J. A.; LONGO, E. SnO₂ nanocrystals synthesized by microwave-assisted hydrothermal method: towards a relationship between structural and optical properties. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, p. 750-757, 2012.

MERESHCHENKO, A. S.; OLSHIN, P. K.; MYASNIKOVA, O. S.; PANOV, M. S.; KOCHEMIROVSKY, V. A.; SKRIPKIN, M. Y.; MOROZ, P. N.; ZAMKOV, M.; TARNOVSKY, A. N. Ultrafast Photochemistry of Copper(II) Monochlorocomplexes in Methanol and Acetonitrile by Broadband Deep-UV-to-Near-IR Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 120, p. 1833-1844, 2016.

MHLONGO, G. H.; SHINGANGE, K.; TSHABALALA, Z. P.; DHONGE, B. P.; MAHMOUD, F. A.; MWAKIKUNGA, B. W.; MOTAUNG, D. E. Room temperature ferromagnetism and gas sensing in ZnO nanostructures: Influence of intrinsic defects and Mn, Co, Cu doping. **Applied Surface Science**, v. 390, p. 804-815, 2016.

MICHA, D. N.; PENELLO, G. M.; KAWABATA, R. M. S.; CAMAROTTI, T. "Vendo o invisível": experimentos de visualização do infravermelho feitos com materiais simples e de baixo custo. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 33, p. 01-06, 2011.

MISHRA, B. G.; RAO, G. R. Promoting effect of ceria on the physicochemical and catalytic properties of CeO₂-ZnO composite oxide catalysts. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 243, p. 204-213, 2006.

MORKOÇ, H.; OZGUR, U. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2009. 469.

MOUSSA, H.; GIROT, E.; MOZET, K.; ALEM, H.; MEDJANDI, G.; SCHNEIDER, R. ZnO rods/reduced graphene oxide composites prepared via a solvothermal reaction for efficient sunlight-driven photocatalysis. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 185, p. 11-21, 2016.

MURMU, P. P.; MENDELSBERG, R. J.; KENNEDY, J.; CARDER, D. A.; RUCK, B. J.; MARKWITZ, A.; REEVES, R. J.; MALAR, P.; OSIPOWICZ, T. Structural and photoluminescence properties of Gd implanted ZnO single crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 110, 2011.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, v. 13, p. 169-189, 2012.

NGUYEN DUC, D.; CAO THAI, S.; PHAM VU, L.; NGUYEN HUU, C.; PHAM THE, K.; PHAM THANH, H.; NGO NGOC, H. Magnetic properties of sol-gel synthesized C-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 668, p. 87-90, 2016.

NISKANEN, M.; KUISMA, M.; CRAMARIUC, O.; GOLOVANOV, V.; HUKKA, T. I.; TKACHENKO, N.; RANTALA, T. T. Porphyrin adsorbed on the (1010) surface of the wurtzite structure of ZnO - conformation induced effects on the electron transfer characteristics. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 17408-17418, 2013.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

NUNES, J. M. A.; ESPINOSA, J. W. M.; GURGEL, M. F. C.; PIZANI, P. S.; LEAL, S. H.; SANTOS, M. R. M. C.; LONGO, E. Photoluminescent properties of lead zirconate powders obtained by the polymeric precursor method. **Ceramics International**, v. 38, p. 4593-4599, 2012.

OJHA, A. K.; SRIVASTAVA, M.; KUMAR, S.; HASSANEIN, R.; SINGH, J.; SINGH, M. K.; MATERNY, A. Influence of crystal size on the electron-phonon coupling in ZnO nanocrystals investigated by Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 72, p. 90-96, 2014.

ÖKTE, A. N. Characterization and photocatalytic activity of Ln (La, Eu, Gd, Dy and Ho) loaded ZnO nanocatalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 475, p. 27-39, 2014.

OLIVEIRA, D. F. M.; BATISTA, P. S.; MULLER JR, P. S.; VELANI, V.; FRANÇA, M. D.; DE SOUZA, D. R.; MACHADO, A. E. H. Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. **Dyes and Pigments**, v. 92, p. 563-572, 2012.

OLIVEIRA, L. H. **Influência dos íons Cu^{2+} nas propriedades ópticas dos pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ preparados por métodos químicos**. 2012. 102p (Doutorado em Química Inorgânica). Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

OLIVEIRA, L. H.; DE MOURA, A. P.; MAZZO, T. M.; RAMÍREZ, M. A.; CAVALCANTE, L. S.; ANTONIO, S. G.; AVANSI, W.; MASTELARO, V. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Structural refinement and photoluminescence properties of irregular cube-like $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ microcrystals synthesized by the microwave-hydrothermal method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, p. 130-139, 2012.

OPREA, O.; VASILE, O. R.; VOICU, G.; CRACIUN, L.; ANDRONESCU, E. Photoluminescence, magnetic properties and photocatalytic activity of Gd^{3+} doped ZnO nanoparticles. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 7, p. 1757-1766, 2012.

OSMAN, M. A.; EL-SAID, W. A.; OTHMAN, A. A.; ABD-ELRAHIM, A. G. Influence of thermally induced structural and morphological changes, and UV irradiation on photoluminescence and optical absorption behavior of CdS nanoparticles. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 49, 2016.

OTHMAN, A. A.; ALI, M. A.; IBRAHIM, E. M. M.; OSMAN, M. A. Influence of Cu doping on structural, morphological, photoluminescence, and electrical properties of ZnO nanostructures synthesized by ice-bath assisted sonochemical method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 683, p. 399-411, 2016.

OZGUR, U.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOC, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, 2005.

PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S. Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 582-590, 2011.

PAL, U.; SANDOVAL, A.; MADRID, S. I. U.; CORRO, G.; SHARMA, V.; MOHANTY, P. Mixed titanium, silicon, and aluminum oxide nanostructures as novel adsorbent for removal of rhodamine 6G and methylene blue as cationic dyes from aqueous solution. **Chemosphere**, v. 163, p. 142-152, 2016.

PALARD, M.; BALENCIE, J.; MAGUER, A.; HOICHEPIED, J.-F. Effect of hydrothermal ripening on the photoluminescence properties of pure and doped cerium oxide nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, p. 79-88, 2010.

PALFI, T.; WOJNAROVITS, L.; TAKACS, E. Mechanism of azo dye degradation in Advanced Oxidation Processes: Degradation of Sulfanilic Acid Azochromotrop and its parent compounds in aqueous solution by ionizing radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 80, p. 462-470, 2011.

PAN, H. Principles on design and fabrication of nanomaterials as photocatalysts for water-splitting. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 584-601, 2016.

PAN, J.; LI, J.; YAN, Z.; ZHOU, B.; WU, H.; XIONG, X. SnO₂@CdS nanowire-quantum dots heterostructures: tailoring optical properties of SnO₂ for enhanced photodetection and photocatalysis. **Nanoscale**, v. 5, p. 3022-3029, 2013.

PAN, L.; MUHAMMAD, T.; MA, L.; HUANG, Z.-F.; WANG, S.; WANG, L.; ZOU, J.-J.; ZHANG, X. MOF-derived C-doped ZnO prepared via a two-step calcination for efficient photocatalysis. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 189, p. 181-191, 2016.

PANDEY, P.; KURCHANIA, R.; HAQUE, F. Z. Structural, diffused reflectance and photoluminescence study of cerium doped ZnO nanoparticles synthesized through simple sol–gel method. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 126, p. 3310-3315, 2015.

PANDIYARAJAN, T.; MANGALARAJA, R. V.; KARTHIKEYAN, B.; SATHISHKUMAR, P.; MANSILLA, H. D.; CONTRERAS, D.; RUIZ, J. UV-A light-induced photodegradation of Acid Blue 113 in the presence of Sm-doped ZnO nanostructures. **Applied Physics A**, v. 119, p. 487-495, 2015.

PAPOULIS, D.; KOMARNENI, S.; PANAGIOTARAS, D.; STATHATOS, E.; TOLI, D.; CHRISTOFORIDIS, K. C.; FERNANDEZ-GARCIA, M.; LI, H.; YIN, S.; SATO, T.; KATSUKI, H. Halloysite-TiO₂ nanocomposites: Synthesis, characterization and photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 132, p. 416-422, 2013.

PATTERSON, E. M.; SHELDEN, C. E.; STOCKTON, B. H. Kubelka-Munk Optical-Properties of a barium-sulfate white reflectante standard. **Applied Optics**, v. 16, p. 729-732, 1977.

PAUFLER, P. R. A. Young (ed.). The Rietveld Method. International Union of Crystallography. Oxford University Press 1993. 298 p. ISBN 0–19–855577–6. **Crystal Research and Technology**, v. 30, p. 494-494, 1995.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRLZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introduction to Spectroscopy**. 4^a ed. Brooks/Cole, 2008.

PHURUANGRAT, A.; KUNTALUE, B.; THONGTEM, S.; THONGTEM, T. Synthesis of cubic CuFe₂O₄ nanoparticles by microwave-hydrothermal method and their magnetic properties. **Materials Letters**, v. 167, p. 65-68, 2016.

PINATTI, I. M.; MAZZO, T. M.; GONCALVES, R. F.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; ROSA, I. L. V. CaTiO₃ and Ca_{1-3x}Sm_xTiO₃: Photoluminescence and morphology as a

result of Hydrothermal Microwave Methodology. **Ceramics International**, v. 42, p. 1352-1360, 2016.

PISANI JÚNIOR, R.; TONUCCI, L. R. D. S.; INNOCENTINI, M. D. D. M. Inativação de pseudomonas aeruginosa em resíduos de serviços de saúde por microondas. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 13, p. 284-290, 2008.

QIN, N.; XIANG, Q.; ZHAO, H.; ZHANG, J.; XU, J. Evolution of ZnO microstructures from hexagonal disk to prismoid, prism and pyramid and their crystal facet-dependent gas sensing properties. **CrystEngComm**, v. 16, p. 7062-7073, 2014.

QIU, Y.; CHEN, W.; YANG, S. Facile hydrothermal preparation of hierarchically assembled, porous single-crystalline ZnO nanoplates and their application in dye-sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 1001-1006, 2010.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 70-80, 2010.

RAI, P.; KWAK, W.-K.; YU, Y.-T. Solvothermal Synthesis of ZnO Nanostructures and Their Morphology-Dependent Gas-Sensing Properties. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, p. 3026-3032, 2013.

RAVELLI, D.; FAGNONI, M.; DONDI, D.; ALBINI, A. Significance of TiO₂ Photocatalysis for Green Chemistry. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 14, p. 40-46, 2011.

REZAEI, M.; HABIBI-YANGJEH, A. Microwave-assisted preparation of Ce-doped ZnO nanostructures as an efficient photocatalyst. **Materials Letters**, v. 110, p. 53-56, 2013.

RICCARDI, C. S.; LIMA, R. C.; DOS SANTOS, M. L.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Preparation of CeO₂ by a simple microwave-hydrothermal method. **Solid State Ionics**, v. 180, p. 288-291, 2009.

RIDHA, N. J.; UMAR, A. A.; ALOSFUR, F.; JUMALI, M. H. H.; SALLEH, M. M. Microwave Assisted Hydrothermal Method for Porous Zinc Oxide Nanostructured-Films. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 13, p. 2667-2674, 2013.

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

ROHATGI-MUKHERJEE, K. K. **Fundamentals of Photochemistry**. Wiley, 1978. 363p.

ROMEIRO, F. C.; MARINHO, J. Z.; SILVA, A. C. A.; CANO, N. F.; DANTAS, N. O.; LIMA, R. C. Photoluminescence and Magnetism in Mn²⁺-Doped ZnO Nanostructures Grown Rapidly by the Microwave Hydrothermal Method. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 26222-26227, 2013.

RÓZ, A. L. D.; LEITE, F. D. L.; FERREIRA, M.; JÚNIOR, O. N. D. O. **Nanoestruturas: princípios e aplicações**. 1^a edição. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015. 320p.

RUNOWSKI, M.; LIS, S. Synthesis of lanthanide doped CeF₃:Gd³⁺, Sm³⁺ nanoparticles, exhibiting altered luminescence after hydrothermal post-treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 661, p. 182-189, 2016.

SAKATA, M.; COOPER, M. J. An analysis of the Rietveld refinement method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 12, p. 554-563, 1979.

SAMADI, M.; ZIRAK, M.; NASERI, A.; KHORASHADIZADE, E.; MOSHFEGH, A. Z. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. **Thin Solid Films**, v. 605, p. 2-19, 2016.

SANCHEZ, C.; DORIA, J.; PAUCAR, C.; HERNANDEZ, M.; MOSQUERA, A.; RODRIGUEZ, J. E.; GOMEZ, A.; BACA, E.; MORAN, O. Nanocrystalline ZnO films prepared via polymeric precursor method (Pechini). **Physica B-Condensed Matter**, v. 405, p. 3679-3684, 2010.

SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25, p. 660-667, 2002.

SARMIENTO, G. P.; ZELCER, A.; ESPINOSA, M. S.; BABAY, P. A.; MIRENDA, M. Photochemistry of imidazolium cations. Water addition to methylimidazolium ring induced by UV radiation in aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 314, p. 155-163, 2016.

SASTRI, V. S.; BÜNZLI, J.-C.; RAO, V. R.; RAYUDU, G. V. S.; PERUMAREDDI, J. R. Introduction. In: (Ed.). **Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes**. Amsterdam: Elsevier, 2003. p.1-72.

ŠĆEPANOVIĆ, M.; GRUJIĆ-BROJČIN, M.; VOJISAVLJEVIĆ, K.; BERNIK, S.; SREČKOVIĆ, T. Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, p. 914-921, 2010.

SCOTTI, R.; LIMA, E. C.; BENVENUTTI, E. V.; PIATNICKI, C. M. S.; DIAS, S. L. P.; GUSHIKEM, Y.; KUBOTA, L. T. Azul de metileno imobilizado na celulose/TiO₂ e SiO₂/TiO₂: propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. **Química Nova**, v. 29, p. 208-212, 2006.

SERRA, O. A.; CICILLINI, S. A.; ISHIKI, R. R. A new procedure to obtain Eu³⁺ doped oxide and oxosalt phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 303–304, p. 316-319, 2000.

SERRA, O. A.; LIMA, J. F.; DE SOUSA FILHO, P. C. A Luz e as Terras Raras. **Revista Virtual de Química**, v. 7, p. 242-266, 2015.

SHACKELFORD, J. F. **Ciências dos Materiais**. 6ª Ed. São Paulo, Brasil: Pearson Prentice Hall, 2008. p. 575.

SHARMA, D.; SHARMA, S.; KAITH, B. S.; RAJPUT, J.; KAUR, M. Synthesis of ZnO nanoparticles using surfactant free in-air and microwave method. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 9661-9672, 2011.

SHI, Q.; WANG, C.; LI, S.; WANG, Q.; ZHANG, B.; WANG, W.; ZHANG, J.; ZHU, H. Enhancing blue luminescence from Ce-doped ZnO nanophosphor by Li doping. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, p. 1-7, 2014.

SHINGANGE, K.; TSHABALALA, Z. P.; DHONGE, B. P.; NTWAEABORWA, O. M.; MOTAUNG, D. E.; MHLONGO, G. H. OD to 3D ZnO nanostructures and their luminescence, magnetic and sensing properties: Influence of pH and annealing. **Materials Research Bulletin**, v. 85, p. 52-63, 2017.

SHIRSATH, S. E.; JADHAV, S. S.; TOKSHA, B. G.; PATANGE, S. M.; JADHAV, K. M. Influence of Ce⁴⁺ ions on the structural and magnetic properties of NiFe₂O₄. **Journal of Applied Physics**, v. 110, p. 013914, 2011.

SHOJAEE, N.; EBADZADEH, T.; AGHAEI, A. Effect of concentration and heating conditions on microwave-assisted hydrothermal synthesis of ZnO nanorods. **Materials Characterization**, v. 61, p. 1418-1423, 2010.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 4ª Ed. Porto Alegre - RS: Bookman, 2008. 847p.

SONG, L.; JIANG, Q.; DU, P.; YANG, Y.; XIONG, J. A facile synthesis of novel ZnO structures and their applications in photocatalysis. **Materials Letters**, v. 123, p. 214-216, 2014.

SOUSA, R. B.; NASCIMENTO, V. A.; MATOS, J. M. E.; LIMA, C. L.; SANTOS, C. M.; SANTOS, M. R. M. C. Síntese, caracterização e propriedade fotoluminescente de tungstato de bário puro e dopado com hólmio. **Cerâmica**, v. 61, p. 224-235, 2015.

SOUZA, A. E.; SANTOS, G. T. A.; SILVA, R. A.; MOREIRA, M. L.; VOLANTI, D. P.; PARIS, E. C.; TEIXEIRA, S. R.; LONGO, E. Morphological and Structural changes of $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ Powders Obtained by the Microwave-Assisted Hydrothermal Method. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 9, p. 186-192, 2012.

SRDIĆ, V. V.; WINTERER, M. Aluminum-Doped Zirconia Nanopowders: Chemical Vapor Synthesis and Structural Analysis by Rietveld Refinement of X-ray Diffraction Data. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 2668-2674, 2003.

SRIKANTH, C. K.; JEEVANANDAM, P. Effect of anion on the homogeneous precipitation of precursors and their thermal decomposition to zinc oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 486, p. 677-684, 2009.

STUDENIKIN, S. A.; GOLEGO, N.; COCIVERA, M. Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis. **Journal of Applied Physics**, v. 84, p. 2287-2294, 1998.

SU, Y. L.; ZHANG, Q. Y.; PU, C. Y.; TANG, X.; ZHAO, J. J. First-principles study on the lattice dynamics of the layered ZnO in comparison with the wurtzite structure. **Solid State Communications**, v. 223, p. 19-23, 2015.

SUWANBOON, S.; AMORNPITOKSUK, P. Preparation and characterization of nanocrystalline La-doped ZnO powders through a mechanical milling and their optical properties. **Ceramics International**, v. 37, p. 3515-3521, 2011.

SUWANBOON, S.; AMORNPITOKSUK, P.; SUKOLRAT, A.; MUENSIT, N. Optical and photocatalytic properties of La-doped ZnO nanoparticles prepared via precipitation and mechanical milling method. **Ceramics International**, v. 39, p. 2811-2819, 2013.

TAN, S. T.; TAN, C. H.; CHONG, W. Y.; YAP, C. C.; UMAR, A. A.; GINTING, R. T.; LEE, H. B.; LIM, K. S.; YAHAYA, M.; SALLEH, M. M. Microwave-assisted hydrolysis preparation of highly crystalline ZnO nanorod array for room temperature photoluminescence-based CO gas sensor. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 227, p. 304-312, 2016.

TAN, Y.; FANG, Z.; CHEN, W.; HE, P. Structural, optical and magnetic properties of Eu-doped ZnO films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 6321-6324, 2011.

TAN, Y. H.; DAVIS, J. A.; FUJIKAWA, K.; GANESH, N. V.; DEMCHENKO, A. V.; STINE, K. J. Surface area and pore size characteristics of nanoporous gold subjected to thermal, mechanical, or surface modification studied using gas adsorption isotherms, cyclic voltammetry, thermogravimetric analysis, and scanning electron microscopy. **Journal of materials chemistry**, v. 22, p. 6733-6745, 2012.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, p. 808-818, 2001.

THANGARAJ, P.; VISWANATHAN, M. R.; BALASUBRAMANIAN, K.; PANNEERSELVAM, S.; MANSILLA, H. D.; GRACIA-PINILLA, M. A.; CONTRERAS, D.; RUIZ, J. Morphology controlled synthesis of Sm doped ZnO nanostructures for photodegradation studies of Acid Blue 113 under UV-A light. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, p. 8784-8792, 2015.

THANKACHAN, R. M.; JOY, N.; ABRAHAM, J.; KALARIKKAL, N.; THOMAS, S.; OLUWAFEMI, O. S. Enhanced photocatalytic performance of ZnO nanostructures produced via a quick microwave assisted route for the degradation of rhodamine in aqueous solution. **Materials Research Bulletin**, v. 85, p. 131-139, 2017.

TOBY, B. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210-213, 2001.

TROVARELLI, A. **Catalysis by ceria and related materials**. World Scientific, 2002.

TSAI, M. K.; HUANG, C. C.; LEE, Y. C.; YANG, C. S.; YU, H. C.; LEE, J. W.; HU, S. Y.; CHEN, C. H. A study on morphology control and optical properties of ZnO nanorods synthesized by microwave heating. **Journal of Luminescence**, v. 132, p. 226-230, 2012.

TSUBOI, T. Absorption spectra due to the $4f^7 \rightarrow 4f^7$ transitions of Gd^{3+} ions in $GdAl_3(BO_3)_4$ crystals. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 10, p. 9155-9159, 1998.

VANHEUSDEN, K.; SEAGER, C. H.; WARREN, W. L.; TALLANT, D. R.; VOIGT, J. A. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. **Applied Physics Letters**, v. 68, p. 403-405, 1996.

VIJAYAPRASATH, G.; MURUGAN, R.; HAYAKAWA, Y.; RAVI, G. Optical and magnetic studies on Gd doped ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation method. **Journal of Luminescence**, v. 178, p. 375-383, 2016.

VOLANTI, D. P.; CAVALCANTE, L. S.; KEYSON, D.; LIMA, R. C.; DE MOURA, A. P.; MOREIRA, M. L.; GODINHO, M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Materiais Nanoestruturados obtidos por síntese hidrotermal assistida por microondas. **Metalurgia e Materiais**, v. 63, p. 353-357, 2007.

VON, R. Quantitative texture analysis by Rietveld refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, p. 517-525, 1997.

WALTON, K. S.; SNURR, R. Q. Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal–Organic Frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p. 8552-8556, 2007.

WANG, C.; HUANG, Z. Controlled synthesis α - Fe_2O_3 nanostructures for efficient photocatalysis. **Materials Letters**, v. 164, p. 194-197, 2016.

WANG, C.; ZHANG, X.; LIU, Y. Promotion of multi-electron transfer for enhanced photocatalysis: A review focused on oxygen reduction reaction. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 28-45, 2015.

WANG, F.; CAO, L.; PAN, A.; LIU, R.; WANG, X.; ZHU, X.; WANG, S.; ZOU, B. Synthesis of tower-like ZnO structures and visible photoluminescence origins of varied-shaped ZnO nanostructures. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 7655-7660, 2007.

WANG, F.; HAN, Y.; LIM, C. S.; LU, Y.; WANG, J.; XU, J.; CHEN, H.; ZHANG, C.; HONG, M.; LIU, X. Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping. **Nature**, v. 463, p. 1061-1065, 2010.

WANG, H.; XIE, J.; YAN, K.; DUAN, M. Growth Mechanism of Different Morphologies of ZnO Crystals Prepared by Hydrothermal Method. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 27, p. 153-158, 2011.

WANG, J.; WANG, Z.; HUANG, B.; MA, Y.; LIU, Y.; QIN, X.; ZHANG, X.; DAI, Y. Oxygen Vacancy Induced Band-Gap Narrowing and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, p. 4024-4030, 2012.

WIEDMER, D.; SAGSTUEN, E.; WELCH, K.; HAUGEN, H. J.; TIAINEN, H. Oxidative power of aqueous non-irradiated TiO₂-H₂O₂ suspensions: Methylene blue degradation and the role of reactive oxygen species. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 198, p. 9-15, 2016.

WU, X.; ZHANG, B.; HU, Z. Microwave hydrothermal synthesis of boehmite hollow microspheres. **Materials Letters**, v. 73, p. 169-171, 2012.

XIANG, Q.; YU, J.; JARONIEC, M. Synergetic Effect of MoS₂ and Graphene as Cocatalysts for Enhanced Photocatalytic H₂ Production Activity of TiO₂ Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 6575-6578, 2012.

XING, Z.; GENG, B.; LI, X.; JIANG, H.; FENG, C.; GE, T. Self-assembly fabrication of 3D porous quasi-flower-like ZnO nanostrip clusters for photodegradation of an organic dye with high performance. **CrystEngComm**, v. 13, p. 2137-2142, 2011.

YANG, H.; LI, G.; AN, T.; GAO, Y.; FU, J. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: A case of sulfa drugs. **Catalysis Today**, v. 153, p. 200-207, 2010.

YANG, J.; GAO, M.; YANG, L.; ZHANG, Y.; LANG, J.; WANG, D.; WANG, Y.; LIU, H.; FAN, H. Low-temperature growth and optical properties of Ce-doped ZnO nanorods. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 2646-2650, 2008.

YANG, J. H.; GAO, M.; YANG, L. L.; ZHANG, Y. J.; LANG, J. H.; WANG, D. D.; WANG, Y. X.; LIU, H. L.; FAN, H. G. Low-temperature growth and optical properties of Ce-doped ZnO nanorods. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 2646-2650, 2008.

YANG, J. L.; AN, S. J.; PARK, W. I.; YI, G. C.; CHOI, W. Photocatalysis using ZnO thin films and nanoneedles grown by metal-organic chemical vapor deposition. **Advanced Materials**, v. 16, p. 1661-1664, 2004.

YANG, L.; KRUSE, B. Revised Kubelka–Munk theory. I. Theory and application. **Journal of the Optical Society of America A**, v. 21, p. 1933-1941, 2004.

YANG, P.; LU, C.; HUA, N.; DU, Y. Titanium dioxide nanoparticles co-doped with Fe³⁺ and Eu³⁺ ions for photocatalysis. **Materials Letters**, v. 57, p. 794-801, 2002.

YAYAPAO, O.; THONGTEM, S.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, T. Sonochemical synthesis, photocatalysis and photonic properties of 3% Ce-doped ZnO nanoneedles. **Ceramics International**, v. 39, p. S563-S568, 2013.

YIN, M.; WANG, F.; FAN, H.; XU, L.; LIU, S. Heterojunction CuO@ZnO microcubes for superior p-type gas sensor application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 672, p. 374-379, 2016.

YINGYING, L.; LESHU, Y.; HEYONG, H.; YUYING, F.; DONGZHEN, C.; XIN, X. Application of the soluble salt-assisted route to scalable synthesis of ZnO nanopowder with repeated photocatalytic activity. **Nanotechnology**, v. 23, p. 065402, 2012.

YOUSEFI, M.; AMIRI, M.; AZIMIRAD, R.; MOSHFEGH, A. Z. Enhanced photoelectrochemical activity of Ce doped ZnO nanocomposite thin films under visible light. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 661, p. 106-112, 2011.

YU, W. L.; ZHANG, J. F.; PENG, T. Y. New insight into the enhanced photocatalytic activity of N-, C- and S-doped ZnO photocatalysts. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 181, p. 220-227, 2016.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, p. 1469-1479, 2007.

ZHANG, L.; HUANG, H. Structural transformation of ZnO nanostructures. **Applied Physics Letters**, v. 90, 2007.

ZHANG, R.; YIN, P.-G.; WANG, N.; GUO, L. Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods. **Solid State Sciences**, v. 11, p. 865-869, 2009.

ZHAO, X.; LI, M.; LOU, X. Sol-gel assisted hydrothermal synthesis of ZnO microstructures: Morphology control and photocatalytic activity. **Advanced Powder Technology**, v. 25, p. 372-378, 2014.

ZHENG, Y.; CHEN, C.; ZHAN, Y.; LIN, X.; ZHENG, Q.; WEI, K.; ZHU, J.; ZHU, Y. Luminescence and Photocatalytic Activity of ZnO Nanocrystals: Correlation between Structure and Property. **Inorganic Chemistry**, v. 46, p. 6675-6682, 2007.

ZHOU, C.; GENG, Y.; CHEN, Q.; XU, J.; HUANG, N.; GAN, Y.; ZHOU, L. A novel PbS/TiO₂ composite counter electrode for CdS quantum dot-sensitized ZnO nanorods solar cells. **Materials Letters**, v. 172, p. 171-174, 2016.

ZHOU, L.; WANG, W. Z.; XU, H. L.; SUN, S. M.; SHANG, M. Bi₂O₃ Hierarchical Nanostructures: Controllable Synthesis, Growth Mechanism, and their Application in Photocatalysis. **Chemistry-a European Journal**, v. 15, p. 1776-1782, 2009.

ZHU, K.; ZHANG, Y.; QIU, H.; MENG, Y.; GAO, Y.; MENG, X.; GAO, Z.; CHEN, G.; WEI, Y. Hierarchical Fe₃O₄ microsphere/reduced graphene oxide composites as a capable anode for lithium-ion batteries with remarkable cycling performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 675, p. 399-406, 2016.