

**ALTERAÇÕES MORFOLÓGICAS EM NANOCRISTAIS DE  
ÓXIDO DE TITÂNIO PURO E DOPADO COM CÉRIO OBTIDOS  
EM PROCESSO SOLVOTÉRMICO  
MORPHOLOGICAL CHANGES IN TITANIUM OXIDE NANOCRYSTALS  
PURE AND DOPED WITH CERIUM OBTAINED BY SOLVOTHERMAL  
PROCESS**



ISSN: 2447-5580

**Patrick Pires Conti<sup>1</sup>; Eupídio Scopel<sup>2</sup>; Cleocir José Dalmaschio<sup>3</sup>**

- 1 Graduando em Licenciatura em Química. UFES, 2016. Centro Universitário Norte do Espírito Santo - CEUNES. São Mateus, ES. [patrick\\_conti@hotmail.com](mailto:patrick_conti@hotmail.com)
- 2 Graduando em Licenciatura em Química. UFES, 2016. Centro Universitário Norte do Espírito Santo - CEUNES. São Mateus, ES. [eupidioscopel@hotmail.com](mailto:eupidioscopel@hotmail.com)
- 3 Doutor em Química. UFSCar, 2012. Centro Universitário Norte do Espírito Santo - CEUNES. São Mateus, ES. [cleocir@ymail.com](mailto:cleocir@ymail.com)

Recebido em: 30/06/2016 - Aprovado em: 16/08/2016 - Disponibilizado em: 30/09/2016

*RESUMO: A síntese de óxidos com tamanhos controlados, superfície funcionalizada e morfologia bem definida tem enorme potencial em diversas aplicações tecnológicas e energéticas. Dentro desta perspectiva, este trabalho aborda a utilização da rota solvotérmica para obter óxidos de titânio, na fase cristalina anatase, puro e dopado com cério. Para a dopagem foi utilizado o precursor acetilacetato de cério. O acetilacetato sintetizado foi caracterizado por técnicas espectroscópicas e por difração de raios-X (DRX) para certificação da formação do composto. Os óxidos de titânio foram caracterizados por DRX, avaliando a cristalinidade, alteração morfológica e segregação de dopante. Análises por espectroscopia no infravermelho foram empregadas para avaliação do ligante orgânico presente na superfície dos nanocristais. Assim, as caracterizações permitem concluir que foi obtido no final da síntese nanocristais de TiO<sub>2</sub> puro e dopado, com estrutura morfológicamente controlada e com superfície funcionalizada, por ligantes orgânicos oleato.*

*PALAVRAS-CHAVE: Nanotecnologia, Óxido de titânio, Dopagem.*

*ABSTRACT: Oxides synthesized with controlled size, functionalized surface and defined morphology has enormous potential in various technological and energy applications. From this perspective, this study discusses the use of solvothermal route to obtain titanium oxides, in anatase crystalline phase, pure and doped with cerium. Cerium acetylacetonate was used as a precursor for doping titanium oxide. Synthesized Acetylacetonate was characterized by spectroscopic techniques and by X-ray diffraction (XRD), to certify the obtained compound. Titanium dioxides were analyzed by XRD, characterizing crystallinity and morphological changes, and dopant segregation. Analysis by infrared spectroscopy were used to evaluate the organic ligand present on the surface of the nanocrystals. To conclude, pure and doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals were synthesis with controlled morphological structure and surface functionalized by organic ligands oleate.*

*KEYWORDS: Nanotechnology, Titanium oxide, Doping (semiconductor).*

## 1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia vem causando uma grande revolução dentro da ciência. Diversos materiais, processos e sínteses foram imensuravelmente otimizadas pelas novas descobertas, que tem mostrado um enorme impacto em ramos industriais, tecnológicos, medicinais etc (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004).

Para a criação de materiais em escala nanométrica diversas técnicas e processos de síntese que pudessem suprir a demanda existente foram desenvolvidas (DALMASCHIO et al., 2010). As técnicas e processos, de um modo geral, podem ser classificadas como líquidas, solidas, na fase vapor e uma combinação das anteriores (ERSCHING, 2009). As técnicas do tipo líquidas, baseadas em meio aquoso, tornaram-se as mais convencionais, mas apresentam como desvantagem o não controle efetivo do tamanho das nanopartículas que ao final da síntese apresentam diversos tamanhos, sem uma padronização em sua morfologia.

Uma técnica desenvolvida com intuito de suprir as deficiências encontradas nas demais é a rota solvotérmica. A rota consiste, normalmente, na utilização de um solvente orgânico, com um ponto de ebulição, frequentemente, superior ao da água e um precursor do metal desejado que seja solúvel em meio orgânico, podendo ser utilizado um alcóxido ou composto de coordenação. A rota tem se mostrado bastante efetiva no controle do tamanho e morfologia dos materiais obtidos. Essa característica não vista tão pronunciadamente nas outras técnicas é devido a ação do composto orgânico que se liga a superfície da nanoestrutura impedindo o crescimento desordenado e, na maioria das vezes, transferindo a sua solubilidade para a estrutura cristalina. A criação dessas camadas orgânicas na superfície das nanopartículas favorece a formação de soluções coloidais estáveis (NIEDERBERGER; PINNA, 2009)(DALMASCHIO; LEITE, 2012).

Um material que vem sendo bastante reportado por sua utilização em escala nanométrica, como, por exemplo, constituinte de sensores (ARSHAK et al., 2005; WAHI et al., 2006), células solares (AGNALDO et al., 2006; FRAGA, 2011), processos fotocatalíticos (BIDEAU et al., 1995) entre outras aplicações, é o óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). O óxido em dimensões micrométricas, é utilizado desde o início do século XX pela indústria como substituinte de óxidos metálicos tóxicos, que eram empregados na produção de tintas brancas. É mencionada utilizações como pigmento em diversos setores como têxtil, alimentício, cosmético e outros (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004).

O óxido de titânio é o composto mais comum do titânio, e tem atraído bastante atenção nos últimos anos devido as suas interessantes propriedades ópticas, elétricas, eletroquímicas e de catálise (ALVES, 2009). O óxido é comumente encontrado nas conhecidas fases cristalinas: anatase com sistema cristalino tetragonal, broquita com ortorrômbica e rutilo também tetragonal (DIEBOLD, 2003). A anatase e rutilo tem sido mais estudadas e, conseqüentemente, mais aplicações se encontraram para as duas fases. Nas fases anatase e rutilo, o titânio encontra-se basicamente rodeados de 6 átomos de oxigênio em uma configuração octaédrica ligeiramente distorcida (LIU et al., 2014).

A estrutura cristalina de um material pode ser modificada quando se tem o interesse de otimizar as suas características, optando para isso por um processo de dopagem. A dopagem consiste da inserção de um “contaminante” na rede cristalina do óxido, tendo basicamente o intuito de diminuir a barreira proibida de energia entre a banda de condução e a banda de valência do material (banda gap). Esses contaminantes, conhecidos também como impurezas, inserem elétrons em excesso ou buracos em excesso, criando semicondutores extrínsecos que podem se dividir em tipo-n ou tipo-p (CALLISTER, 2007).

Os semicondutores do tipo-n, consistem da adição de um elemento ou composto que possui mais elétrons de valência que o material inicial. Com a adição de elétrons extras, o nível de Fermi da banda de valência do material dopado será deslocado para dentro da lacuna “gap”, facilitando assim a transição dos elétrons. Já o tipo-p, consiste na adição de um material que irá introduzir uma banda acceptora de elétrons dentro da lacuna “gap”, a banda acceptora é comumente conhecida como “buraco”. Nesse tipo de material os buracos estão presentes numa concentração muito maior que elétrons, sendo os responsáveis pela condução elétrica (ATKINS et al., 2010).

A obtenção de material dopado e formação de soluções sólidas podem ser alcançadas com mais facilidade quando os seguintes critérios são levados em conta. O tamanho atômico dos átomos envolvidos deve ter uma diferença menor do que cerca de 15%. Caso contrário, os átomos adicionados criarão distorções na rede, formando novas fases. A eletronegatividade dos elementos envolvidos deve ser parecida, caso haja a mistura de um elemento bastante eletropositivo e um bastante eletronegativo a probabilidade que ocorra um composto intermediário é considerável. A valências dos átomos também irá influenciar no processo. Um requisito final é que as estruturas cristalinas para os compostos envolvidos seja bastante parecida (CALLISTER, 2007).

O objetivo do trabalho realizado foi a síntese do composto de coordenação,  $Ce(acac)_3$ , bem como, a síntese do óxido de titânio,  $TiO_2$ , puro e dopado, juntamente com a caracterização dos materiais obtidos.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Síntese do acetilacetato de cério (III)

Para obtenção do precursor de cério a ser utilizado na dopagem do óxido de titânio, foi sintetizado o composto de coordenação  $Ce(Acac)_3$ . A rota para a síntese se

baseia em equilíbrio ácido-base, onde será utilizado uma espécie complexante acetilacetona e um sal de cério solúvel em meio aquoso.

O processo começa com a preparação de 200 mL de solução 0,6 mol/L de NaOH, após isso há a adição gradativa de 37 mL de acetilacetona ( $Hacac$ ) à solução alcalina, com agitação constante. No momento que a acetilacetona é adicionada a um meio alcalino há o deslocamento de seu íon hidrogênio, transformando a espécie no ânion acetilacetato. E como o íon  $Na^+$  encontra-se no meio reacional, no mesmo momento, forma-se o  $Na(acac)$ .

Após isso, foi preparado uma solução de 100 mL de  $Ce(NO_3)_3$  0,1 mol/L. Este foi adicionado gota-a-gota à solução anterior formando o  $Ce(acac)_3$ . Por uma reação de complexação o ânion acetilacetato interage com os cátions de cério formando assim o complexo desejado. Logo após, o meio reacional foi posto em um banho com água fria a fim de auxiliar na precipitação do composto de coordenação, visto que o mesmo possui baixa solubilidade em meio aquoso.

Em sequência, o material sintetizado foi filtrado em bomba de vácuo utilizando água gelada para lavá-lo e purificá-lo. Após a filtração, o composto foi levado a um dessecador para que secasse completamente e estivesse apto para ser utilizado.

Após estar bem seco, o material foi caracterizado através do ponto de fusão e de técnicas espectroscópicas como espectroscopia no infravermelho e Raman, além de caracterização estrutural com a difração de raios-X e análise termogravimétrica. A pureza do material também foi analisada com a utilização do ponto de fusão. As técnicas foram empregadas como forma de se certificar que o material sintetizado fosse realmente o acetilacetato de cério,  $Ce(Acac)_3$ .

A determinação do ponto de fusão foi realizada em equipamento SpLabor Q340S. Para caracterizações por espectroscopia no infravermelho foi empregado

aparelho Agilent Technologies modelo Cary 630 FTIR. Nas análises de DRX foi empregado um aparelho Rigaku modelo Miniflex 600 equipado com tubo de emissão de cobre operando com tensão de 40 kV e corrente de 15 mA.

## 2.2 Síntese de nanocristais de óxido de titânio puro e dopado com cério

Para síntese do óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) puro e dopado foi adotada a rota solvotérmica. A rota consiste na utilização de um precursor do íon metálico solúvel em solvente orgânico, submetido a um tempo de tratamento, em um reator, com temperatura constante. Para a síntese do óxido puro, foi utilizado como precursor do íon metálico, butóxido de titânio, e como solvente orgânico, o ácido oleico. Foi adicionado 10 mL de uma solução 1,00 mol/L do butóxido juntamente com 30 mL do ácido oleico, de forma que a solução final possuísse concentração de 0,25 mol/L. Foram realizadas 2 sínteses do óxido à 250 °C, com modificação apenas do tempo de tratamento térmico para cada uma, sendo de 4 h e 64 h.

Para dopar o óxido de titânio foi utilizado o precursor Ce(acac)<sub>3</sub>, sintetizado em etapa prévia, e também solúvel em solventes orgânicos. Preparou-se soluções de 0,5%, 5% e 10% de acetilacetato de cério, em relação a concentração utilizada na síntese do óxido puro, com tratamento térmico de 150 °C por 10 min. Após isso, retirou-se uma fração das soluções de oleato de cério e adicionou-se o volume correspondente à quantidade de butóxido de titânio que deve ser acrescentada, para manter a concentração do mesmo em 0,25 mol/L de íons metálicos (Ce<sup>3+</sup> e Ti<sup>4+</sup>), no volume de 40 mL. Assim, o sistema foi submetido a um tratamento térmico de 250 °C por 4 h.

As temperaturas utilizadas são suficientes para decomposição térmica do precursor, convertendo-o assim em óxido. Como a síntese é realizada em meio orgânico, a superfície do óxido formado terá como recobrimento uma camada de moléculas do solvente

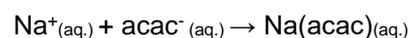
que serão essenciais para impedir o crescimento desordenado das nanopartículas, possibilitando assim a estabilização coloidal dos nanocristais.

Os materiais obtidos foram caracterizados utilizando técnicas de difração de raios-X que possibilitaram a identificação da fase cristalina predominante no óxido formado. Para a análise das moléculas orgânicas ligadas à superfície dos nanocristais, foi empregada a espectroscopia no infravermelho. Já para a quantificação do material orgânico foi utilizada a gravimetria.

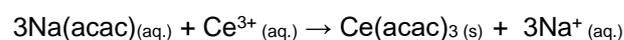
## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 Síntese do Acetilacetato de cério e sua caracterização

As reações para as sínteses do complexo foram baseadas em equilíbrio ácido-base. Quando a acetilacetona foi adicionada à solução de NaOH, houve a sua desprotonação formando o grupo acetilacetato (acac<sup>-</sup>) que complexaram os cátions Na<sup>+</sup>, conforme mostrado na reação:



Nessa primeira etapa, houve a formação de um material intermediário do processo, o acetilacetato de sódio, Na(acac). Após isso, foi adicionado solução de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e, no mesmo momento, foi possível ver a formação de um sólido amarelo claro na solução. O sólido que estava sendo formado pode ser representado pela reação:



Na reação acima, é possível perceber a formação do complexo desejado pela precipitação do sólido. Onde 3

grupos de acetilacetonato coordenam o  $Ce^{3+}$  em um composto de massa molar igual a 437,44 g/mol, a Figura 1 representa a fórmula estrutural do composto.

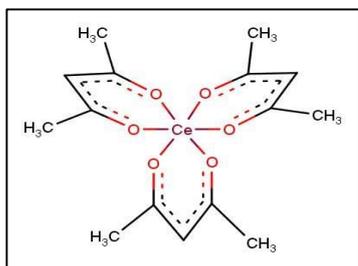


Figura 1: Fórmula estrutural do acetilacetonato de cério.

Após 24 h de secagem, o material apresentou a coloração amarela, conforme representada pela Figura 2 (a). Com o passar de 8 meses, o sintetizado foi aparentando coloração marrom claro, representado na Figura 2 (b).

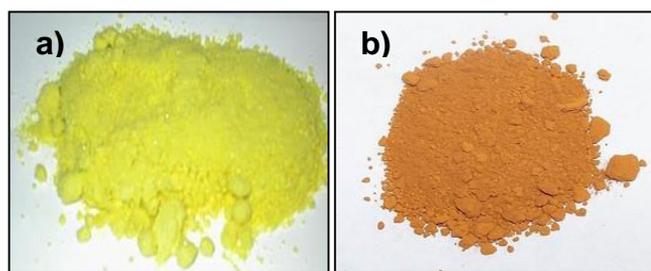


Figura 2: Fotografias do compostos acetilacetonato de cério sintetizado. (a)  $Ce(acac)_3$  após 24h de síntese  
(b)  $Ce(acac)_3$  após 8 meses.

A quantidade de água que estava presente no material foi suficiente para a modificação da cor, visto que a água atuava como um ligante do metal. A coloração amarela observada após a síntese era resultado da transição eletrônica que a água causava, como ela é um ligante de campo fraco e com baixo valor  $10 Dq$  o desdobramento de energia que ela causava era pequeno, logo o salto quântico era facilitado. Comparativamente, a transição eletrônica do complexo apenas com ligantes acetilacetonato seria menos favorecido do que o complexo com a água, visto que o grupo acetilacetonato é um ligante de campo mais forte que a água, possui valor de  $10 Dq$  maior, logo a energia

emitida quando os elétrons excitados voltam para orbitais de menores energias seria maior, implicando em um comprimento de onda que no espectro visível é representado pela cor marrom-clara (ATKINS et al., 2010).

A primeira caracterização que o material sofreu foi a verificação do seu ponto de fusão. O teste consistiu na utilização de um capilar de vidro que teve uma de suas extremidades preenchida com o material e, em seguida, teve as extremidades vedadas com fita teflon, com intuito de impedir a entrada de oxigênio. O capilar foi inserido dentro de um equipamento, capaz de promover aquecimento e monitorar a temperatura.

A temperatura de fusão consiste no equilíbrio entre a fase sólida com a fase líquida, ou seja, quando aparecem as primeiras gotas dentro do capilar. O valor encontrado foi de 132 °C que está entre o valor de 130 °C - 132 °C como prevista na literatura (BRAUER, 1965). Visto que presença de impurezas na constituição do material modifica sua temperatura de fusão, o valor medido indica que o material se encontra puro.

Após isso, o material foi caracterizado com a difração de raios-X (DRX). A Figura 3, representa o difratograma do material seco após 8 meses comparado ao produto comercializado pela empresa Sigma-Aldrich™.

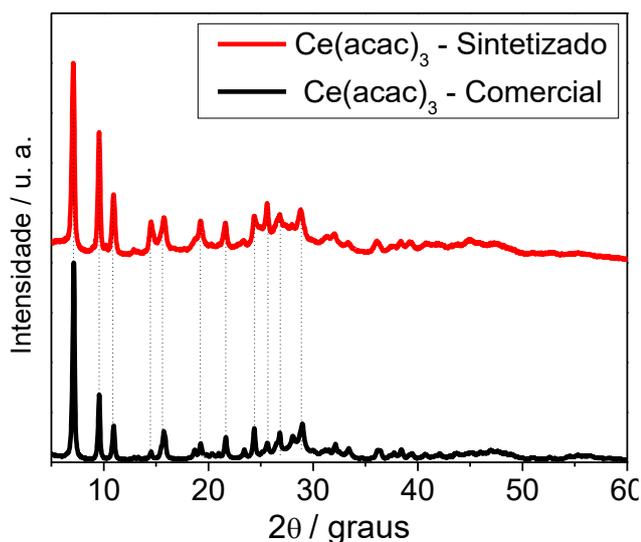


Figura 3: Difração de Raios-x do material  $\text{Ce}(\text{acac})_3$  comercial e sintetizado.

É possível inferir analisando o difratograma que o composto sintetizado apresenta uma estrutura cristalina idêntica ao produto comercial. Os picos característicos encontram-se nas mesmas posições, sendo constatadas apenas leves modificações nas suas intensidades. A alteração nas intensidades está associada ao processo de cristalização, sendo que a técnica ocorre de duas formas distintas em escala comercial e em escala laboratorial. A espectroscopia no infravermelho também foi utilizada para caracterizar o material, o resultado se encontra na Figura 4.

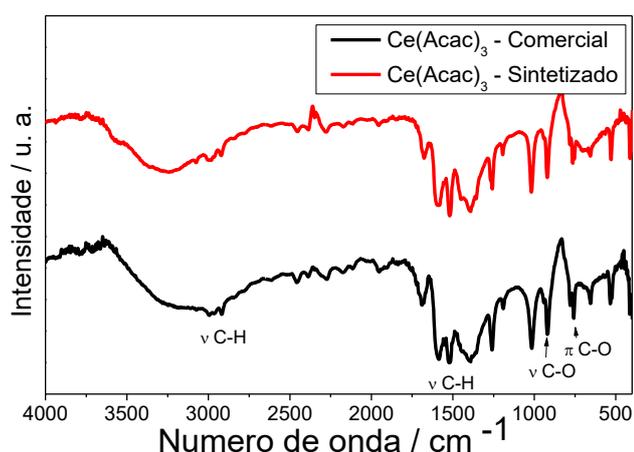


Figura 4: Espectroscopia na região do infravermelho do material  $\text{Ce}(\text{acac})_3$  comercial e sintetizado.

É possível perceber que as ligações características do composto de coordenação comercial são repetidas no

material sintetizado. Como o  $\text{Ce}(\text{acac})_3$  ou qualquer outra molécula, apresentam um comportamento de absorção único no infravermelho, as ligações indicadas se repetiram exatamente nos mesmos comprimentos de onda, evidenciando informações estruturais muito bem definidas no complexo sintetizado. Já a ligação do metal com o oxigênio ( $\text{Ce-O}$ ) observada em torno de  $400\text{ cm}^{-1}$ , estava no limite do equipamento utilizado. Para certificar a ligação  $\text{Ce-O}$  utilizou a espectroscopia Raman, que permite atingir menores números de onda. Os espectros de espalhamento Raman obtidos estão apresentados na Figura 5.

Observando o espectro, é possível concluir que o espalhamento inelástico da luz apresentado pelo material comercial é bastante parecido com o composto de coordenação sintetizado. É perceptível que o número de onda de  $400\text{ cm}^{-1}$ , onde o metal está coordenado pelos átomos de oxigênio, se repete claramente nos dois espectros. Dessa forma, é possível afirmar que os movimentos vibracionais dos dois compostos demonstram uma similaridade, evidenciando que as ligações características foram alcançadas. Com intuito de analisar o comportamento térmico do material sintetizado utilizou-se a análise termogravimétrica, representada na Figura 6.

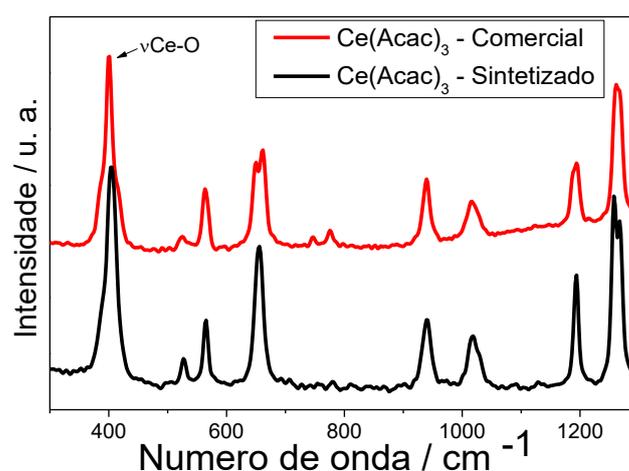


Figura 5: Espectroscopia Raman do material  $\text{Ce}(\text{acac})_3$  comercial e sintetizado.

É possível perceber um padrão no gráfico apresentado pelos complexos frente a um processo térmico. Até os 100 °C, há perdas de moléculas de água que estavam presentes no material, após isso a cadeia carbônica começa a se desintegrar do composto, sobrando nas altas temperaturas apenas o óxido de cério. A ligeira diferença entre as curvas de perda de massa está associada a maior quantidade de água no material sintetizado (comparada ao comercial), pois o seu processo de desidratação é lento, e a análise foi realizada cerca de 1 mês após a síntese.

A rota de síntese desenvolvida se mostrou efetiva, pois é percebido pelas técnicas de caracterização que o produto sintetizado aparentou-se, com características bastante similares ao comercial. Dessa forma, o material encontrava-se pronto para possíveis aplicações como, por exemplo, dopagem de óxidos metálicos.

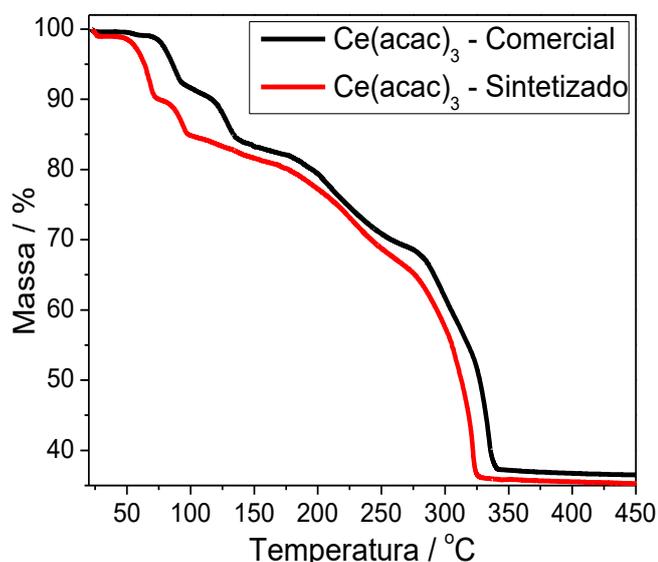
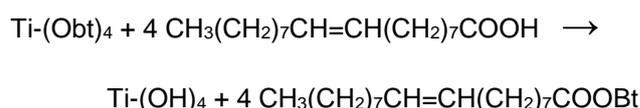


Figura 6: Análise termogravimétrica do material Ce(acac)<sub>3</sub> comercial e sintetizado.

### 3.2 Síntese de óxido de titânio puro e sua caracterização

No processo de síntese do óxido de titânio utilizou-se um alcóxido do metal e um ácido orgânico como reagentes. Houve a elevação da temperatura do meio reacional, capaz de tornar a reação mais rápida e

transformar a maioria dos reagentes em produtos. O alcóxido do metal utilizado foi o butóxido de titânio (Ti-(Obt)<sub>4</sub>), composto no qual o metal apresenta-se ligado por 4 grupos carbônicos, e o ácido orgânico escolhido foi o ácido oleico. As reações seguintes representam as etapas de formação do óxido:



O mecanismo responsável pela reação é a formação e eliminação de um éster. O processo ocorre quando o grupo oleato se liga ao Ti, sem deslocar o grupo butóxido, formando um complexo (DALMASCHIO, 2012). Durante o aquecimento ocorre a formação de um éster, em uma reação de esterificação, e hidróxido de titânio. Com o processo contínuo de aquecimento o hidróxido será convertido em óxido de titânio, TiO<sub>2</sub>. Como a síntese é realizada em meio orgânico, a superfície do óxido formado terá como recobrimento uma camada de moléculas do solvente que serão essenciais para impedir o crescimento desordenado das nanopartículas e criarão estabilidade energética na superfície das nanopartículas, possibilitando assim a estabilização coloidal dos nanocristais.

A síntese foi realizada nos tempos de 4h e 64h seguindo o mesmo procedimento. Uma amostra da solução final de cada síntese realizada foi retirada e seca em estufa durante 24h. A primeira caracterização que cada amostra sofreu foi a difração de raios-X, o resultado encontra-se representado na Figura 7.

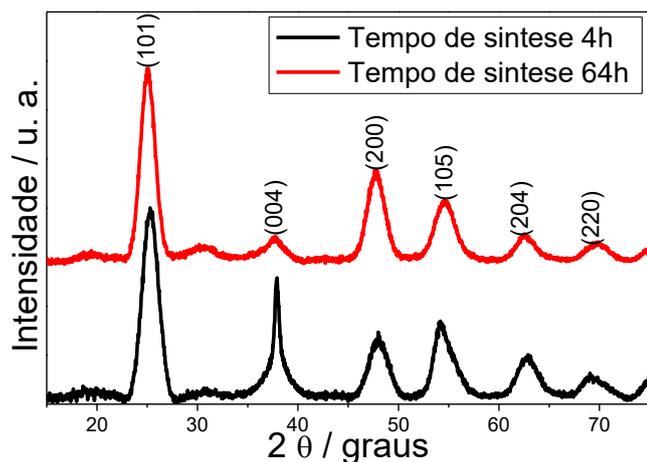


Figura 7: Difratograma das amostras de  $\text{TiO}_2$  puro sintetizada com diferentes tempos de reação.

Observando a Figura 7 é possível perceber que houve uma modificação significativa na intensidade do conjunto de planos (004) com o aumento do tempo de síntese. A literatura aponta, que essa modificação no conjunto de planos seria justificada pela redução na dimensão dos cristais, diminuindo, conseqüentemente, os planos cristalinos para interações construtivas, implicando em ocorrências cada vez menos frequentes e com diminuição da intensidade do sinal de difração. (DALMASCHIO; LEITE, 2012)

Como o plano cristalográfico (004) é o que sofre maior modificação, é possível estimar o tamanho médio das nanopartículas utilizando a sua largura meia altura, estimada através do ajuste da função matemática PseudoVoigt e aplicado na Equação de Scherrer. As nanopartículas com 4 h de síntese apresentaram 12,1 nm e as de 64 h apresentaram 2,75 nm.

A Figura 8 demonstra a utilização da espectroscopia no infravermelho empregada para caracterizar as nanopartículas.

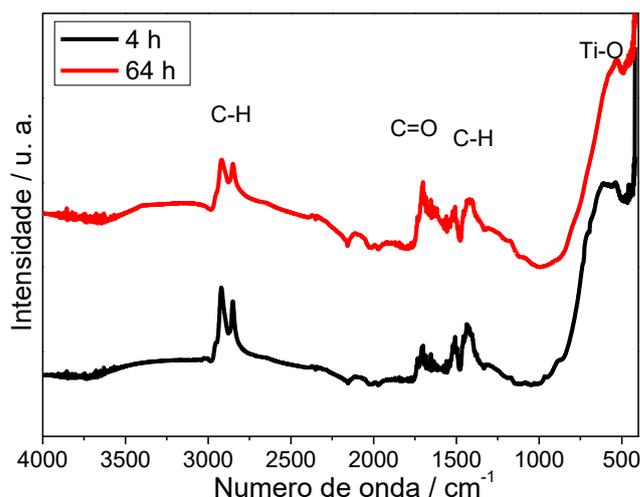


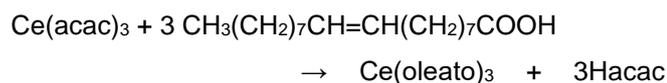
Figura 8: Espectroscopia no infravermelho das amostras de  $\text{TiO}_2$  sintetizado em diferentes tempos de reação.

Pelo espectro é possível perceber que ligações (C-H, C=O) estão presentes no material analisado. Isso corroboraria com a ideia da presença de uma camada orgânica na superfície das nanopartículas, já que a síntese adotada utiliza um solvente orgânico que possui também papel de surfactante. Logo, é esperado que essas ligações aparecessem no espectro provando o sucesso da síntese realizada. Em comprimentos menores de onda, é possível perceber a presença do metal ligado ao oxigênio (Ti-O), deixando claro que houve a formação do óxido esperado.

Para determinar a quantidade de orgânico na superfície dos óxidos formados foi realizado gravimetria em forno mufla. Após os óxidos serem pulverizados e submetidos a 600 °C por 120 minutos, foi possível quantificar a massa perdida. O óxido de 4h apresentou perda de massa de 39,5%, enquanto a amostra de 64h apresentou 38,7% de perda mássica, logo é possível perceber que em torno de 39% da massa dos óxidos é constituída por material orgânico. Indicando novamente o sucesso da síntese de obtenção de óxidos metálicos com superfícies funcionalizadas.

### 3.3 Síntese de óxido de titânio dopado com cério e sua caracterização

No primeiro passo para a síntese do óxido dopado foi necessário tratar o acetilacetato de cério com ácido oleico em um processo térmico, nessa etapa houve a perda da cadeia carbônica, que se encontrava ligada ao metal, de acordo com a seguinte reação.



Primeiramente, ocorre uma troca dos ligantes do  $\text{Ce}(\text{acac})_3$  pelo grupo oleato, provindo do ácido oleico, formando o oleato de cério. O oleato com o tratamento térmico é convertido a  $\text{CeOH}$ , que será a espécie incluída na estrutura cristalina do óxido de titânio. Para a dopagem do  $\text{TiO}_2$  foi escolhido 3 concentrações diferentes de dopante. Os óxidos dopados foram investigados primeiramente com a difração de raio-X e o resultado encontra-se na Figura 9.

Observando os picos indexados é possível perceber que o cério foi incluído na rede cristalina do óxido de titânio, na amostra de 0,5%. Para as concentrações de 5% e 10% foi observado que houve segregação da fase  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . A partir dos difratogramas, uma forte evidência da inserção do cério na rede cristalina da matriz  $\text{TiO}_2$  é a alteração de intensidade no pico (004) quando comparado as amostras dopadas com o óxido de cério puro.

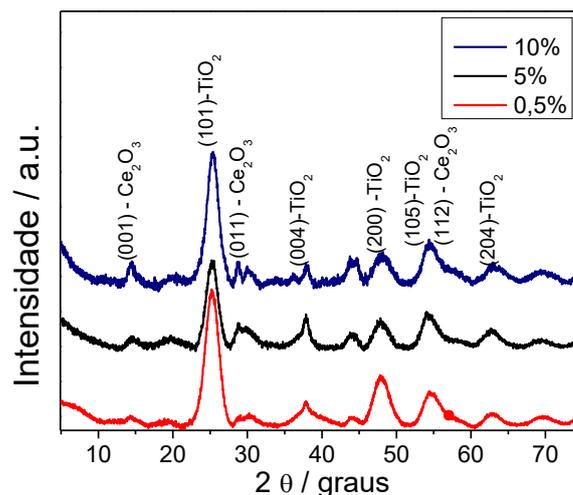


Figura 9: Difratograma das amostras de  $\text{TiO}_2$  dopado com cério em diferentes concentrações.

Para que a dopagem e formação de soluções sólidas, “dopagem em alta concentração”, seja alcançada, quatro critérios devem ser saciados. O primeiro requisito é o tamanho atômico, o valor dos raios iônicos do  $\text{Ce}^{4+}$  de 0,970Å e  $\text{Ti}^{4+}$  de 1,034Å a diferença entre os raios é de 6,5%, sendo que a diferença estimada ideal é de menor que 15%. O segundo critério é possuir eletronegatividades parecidas, do cério é 1,12 e titânio é 1,5. O terceiro requisito está associado a estruturas cristalinas similares, a do  $\text{CeO}_2$  é cúbico (FCC) tipo fluorita enquanto o  $\text{TiO}_2$  anatase apresenta estrutura tetragonal. Como quarto requisito, os metais devem possuir valências iguais, no caso do cério o estado de oxidação pode transitar entre 3+ e 4+ com certa facilidade, pois o potencial de redução é pequeno. Assim, no meio reacional o estado de oxidação que resultar na menor energia favorecerá a inserção do dopante até determinado limite. Assim, os critérios de estrutura cristalina e estado de oxidação não são plenamente satisfeitos, como consequência, por não atender a todos os critérios, adição de cério em elevadas concentrações pode levar a segregação de fase, como observada nos difratogramas das amostras com 5 e 10% de cério.

Empregou-se a espectroscopia do infravermelho para caracterizar os óxidos dopados, conforme a Figura 10 apresenta.

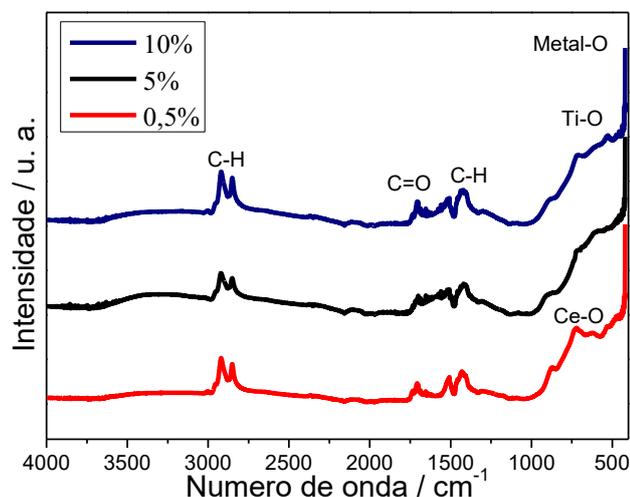


Figura 10: Espectroscopia no infravermelho das amostras de  $\text{TiO}_2$  dopado em diferentes concentrações.

As ligações características (C-H e C=O) mostram que existe uma camada de orgânico na superfície dos nanocristais formados, bastante parecido com o encontrado para o óxido sem a dopagem. No número de onda entre 500 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  as ligações metal-oxigênio permitem inferir sobre a dopagem da fase anatase. No espectro o pico na posição 730  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada a vibração Ce-O (SURESH; PONNUSWAMY; MARIAPPAN, 2013). A intensidade deste pico pode ser diretamente associada ao processo de dopagem, visto que para amostras com maior teor de Ce, em que ocorre segregação de fases, observa-se uma redução de intensidade deste pico.

#### 4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados encontrados para o precursor do cério ( $\text{Ce}(\text{acac})_3$ ) foi possível concluir que o composto de coordenação se encontrou apto para ser utilizado como precursor de cério na síntese solvotérmica.

Diversas características do material são similares ao produto comercial. Dessa forma, é possível afirmar que a síntese proposta para a preparação do acetilacetato de cério foi efetiva, logo ele pode ser utilizado como precursor no processo de dopagem.

O  $\text{TiO}_2$  obtido no processo de síntese, apresentou fase anatase e o maior tempo de tratamento térmico, implicou em partículas menores. A escolha da rota de síntese teve bastante êxito, pois foi possível obter nanopartículas com tamanhos controlados, morfologia definida e superfície funcionalizada. Com as soluções coloidais dos nanocristais sintetizados, é possível utilizá-los em uma gama de aplicações como, por exemplo, deposição de filmes finos para utilização em sensores de gases. Para os óxidos dopados, foi possível perceber que concentrações maiores de 5% de cério resultam em óxidos mistos. Já com a amostra de 0,5 % o resultado encontrado indica que houve dopagem do  $\text{TiO}_2$ .

#### AGRADECIMENTO

A UFES pela estrutura física e CNPq pelo auxílio financeiro.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGNALDO, J. S. et al. Células solares de  $\text{TiO}_2$  sensibilizado por corante. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 28, n. 1, p. 77–84, 2006.
- ALVES, D. C. B. *Nanotubos de Titanatos Aplicados como Sensores de Gás*. p 57, 2009. Dissertação (Mestrado) - Programa de pós-graduação em física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- ARSHAK, A. et al. Investigation of  $\text{TiO}_2$  thick film capacitors for use as strain gauge sensors. *Sensors and Actuators, A: Physical*, v. 122, n. 2, p. 242–249, 2005.

- ATKINS, P. W. et al. Shriver & Atkins' *inorganic chemistry*. 5ª Edição ed. [s.l.: s.n.].
- BIDEAU, M. et al. On the "immobilization" of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, v. 91, n. 2, p. 137–144, 1995.
- BRAUER, G. Handbook of Preparative Inorganic Chemistry. *Academic Press (New York, N.Y.)*, v. 144, n. 3619, p. 703, 1965.
- CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução*. Brasil: LTC, 2012.
- CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 32, n. 1–2, p. 33–177, 2004.
- DALMASCHIO, C. J. et al. Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> single crystal nanobelts grown by carbothermal reduction process. *Journal of Crystal Growth*, v. 312, n. 20, p. 2881–2886, 2010.
- DALMASCHIO, C. J. *Estudo do crescimento e automontagem de nanocristais coloidais*. p. 87, 2012. Tese (Doutorado) - Programa de pós-graduação em química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- DALMASCHIO, C. J.; LEITE, E. R. Detachment induced by rayleigh-instability in metal oxide nanorods: Insights from TiO<sub>2</sub>. *Crystal Growth and Design*, v. 12, n. 7, p. 3668–3674, 2012.
- DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, v. 48, n. 5–8, p. 53–229, 2003.
- ERSCHING, K. *Produção de nanomateriais semicondutores e caracterização de suas propriedades estruturais, térmicas e ópticas*. p. 67, 2009.
- FRAGA, T. M. Produção de nanotubos de TiO<sub>2</sub> visando sua aplicação em células solares. *ECS Transactions*, v. 39, n. 1, p. 131–136, 2011.
- LEITE, E. R.; RIBEIRO, C. *Basic Principles: Crystallization and Growth of Colloidal Nanocrystals*. *Crystallization and Growth of Colloidal Nanocrystals*, p. 7–17, 2012.
- LIU, G. et al. Titanium dioxide crystals with tailored facets. *Chemical Reviews*, v. 114, n. 19, p. 9559–9612, 2014.
- MARKOV, I. V. *Crystal growth for beginners: fundamentals of nucleation, crystal growth and epitaxy*. *World Scientific*, 2003.
- NIEDERBERGER, M.; PINNA, N. Metal oxide nanoparticles in organic solvents: synthesis, formation, assembly and application. *Springer Science & Business Media*, 2009.
- SURESH, R.; PONNUSWAMY, V.; MARIAPPAN, R. Effect of annealing temperature on the microstructural, optical and electrical properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles by chemical precipitation method. *Applied Surface Science*, v. 273, p. 457–464, 2013.
- WAHI, R. K. et al. Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals with ultrahigh surface area. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 302, n. 2, p. 530–536, 2006.