



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CAMPUS RUSSAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

MARCOS DAVI DE LIMA GONÇALVES

**ESTUDOS RAMAN EM CATALISADORES NANOESTRUTURADOS: EFEITOS DE
TEMPERATURA E POTÊNCIA DO LASER**

RUSSAS

2021

MARCOS DAVI DE LIMA GONÇALVES

ESTUDOS RAMAN EM CATALISADORES NANOESTRUTURADOS: EFEITOS DE
TEMPERATURA E POTÊNCIA DO LASER

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Graduação em Engenharia Mecânica do
Campus Russas da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial à obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Neves da Silva.

RUSSAS

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Universidade Federal do Ceará

Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

G626e Gonçalves, Marcos Davi de Lima.
Estudos Raman em catalisadores nanoestruturados: Efeitos de temperatura e potência do laser /
Marcos Davi de Lima Gonçalves. – 2021.
53 f.: il. Color

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Campus de
Russas, Curso de Engenharia Mecânica, Russas, 2021.
Orientação: Prof. Dr. Antônio Neves da Silva.

1. Espectroscopia Raman. 2. Óxidos nanoestruturados. 3. Temperatura. 4. Potência do Laser.
I. Título.

CDD 620.1

MARCOS DAVI DE LIMA GONÇALVES

ESTUDOS RAMAN EM CATALISADORES NANOESTRUTURADOS: EFEITOS DE
TEMPERATURA E POTÊNCIA DO LASER

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Graduação em Engenharia Mecânica do
Campus Russas da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial à obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Mecânica.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antônio Neves da Silva (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Antônio Márcio Pereira Silva
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Edvan Cordeiro de Miranda
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dedico este trabalho a Deus e a todos os meus familiares.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela presença constante em minha vida, sempre me abençoando, protegendo e me dando todas as graças e forças para alcançar meus objetivos.

Aos meus pais Gerdo (in memoriam) e Lana, e meu padrasto Sávio, por toda dedicação, confiança e apoio que me deram. Pelos incentivos e investimentos em todas as etapas da minha vida. Pelas orientações e todos os bons momentos vivenciados em família.

Ao meu irmão Gerlan Stanley, por ser exemplo e por me apoiar e me orientar em todas as decisões difíceis da minha vida. Por todos os bons momentos desfrutados.

Aos meus familiares, avós e avôs, tios e tias, primos e primas, que sempre apoiaram e motivaram as minhas decisões.

À minha linda namorada Ana Beatriz, por todo o carinho, companheirismo, dedicação incondicional e ajuda no que a fosse solicitado durante todo o tempo que passamos juntos. Pelos conselhos e apoio nas minhas decisões.

Aos meus amigos, em especial Guilherme e João, pela amizade desde a infância e que se estende até o momento presente. Pelos momentos maravilhosos, o apoio, a torcida e a motivação que sempre me deram.

Aos meus amigos de graduação, em especial Bruno Pinheiro (Caetano), Caio César, Felipe Bessa, Matheus Alencar e Samille Krícia, que levarei durante toda minha vida. Pelos momentos de descontração e pela ajuda nos estudos, que contribuíram para que essa caminhada fosse mais tranquila.

Ao meu orientador, professor Dr. Antônio Neves da Silva, pela orientação que me foi dada, sugestões, correções e ajuda na realização dos experimentos. Pelo apoio, amizade, compreensão e motivação durante toda a elaboração do projeto.

A todos os professores da UFC Campus Russas, em especial aos professores de Engenharia Mecânica, por toda a dedicação dada dentro e fora de sala de aula.

Finalmente, à Funcap pelo apoio financeiro.

“Se você fez algo muito bom, você deve procurar fazer outra coisa maravilhosa, e não se conformar com isso por muito tempo. Apenas descubra qual será a próxima.”

(Steve Jobs)

RESUMO

Neste trabalho, a técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para investigar as propriedades vibracionais dos óxidos catalisadores nanoestruturados CeZr, CeMn e ZrMn e correlacioná-las com as características estruturais e estabilidade térmica. Os sólidos foram preparados pela técnica de nanomoldagem. Os efeitos de temperatura no CeZr foram estudados variando-se a temperatura de 22 a 650 °C. Foram avaliados os efeitos de aquecimento induzido por laser variando-se a potência incidente de 0,017 mW até 4,0 mW nos sólidos CeMn, CeZr e ZrMn. As propriedades vibracionais dos catalisadores foram investigadas e sugeriram alterações nas suas propriedades físico-químicas, variando-se a temperatura e a potência do laser. Com a variação de temperatura de 22 a 650 °C no óxido catalisador CeZr, houve modificações no tamanho das partículas e surgimento de defeitos devido a vacâncias de oxigênio. Nenhuma transição de fase foi observada. Os tamanhos de partícula dos óxidos nanoestruturados CeMn e CeZr foram influenciados pelos efeitos de aquecimento local induzidos pelo laser com conseqüente sinterização dos catalisadores. Defeitos devidos a vacâncias de oxigênio surgiram nos sólidos CeMn e CeZr, e oxidação das fases relacionadas ao MnO₂ foram observadas com a variação da potência do laser de 0,017 mW até 4,0 mW. O óxido catalisador ZrMn apresentou transformação das fases MnO₂ para a fase α -Mn₂O₃ em cerca de 1,1 mW. Os resultados trazem novas perspectivas para aplicação dos óxidos nanoestruturados em catálise e indicam que as propriedades estruturais dos sólidos CeZr, CeMn e ZrMn podem ser investigadas, a fim de monitorá-las, objetivando aplicações catalíticas na faixa de temperatura e potência do laser em que foram analisadas.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman. Óxidos nanoestruturados. Temperatura. Potência do laser.

ABSTRACT

In this work, the Raman spectroscopy technique was used to investigate the vibrational properties of the nanostructured catalyst oxides CeZr, CeMn and ZrMn and correlate them with structural characteristics and thermal stability. The solids were prepared using the nanocasting technique. The effects of temperature on CeZr were studied by varying the temperature from 22 to 650 ° C. Were evaluated the effects of laser induced heating in CeMn, CeZr and ZrMn solids by varying the incident power from 0.017 mW to 4.0 mW. The vibrational properties of the catalysts were investigated and suggested changes in their physical and chemical properties, varying the temperature and the laser power. With the variation of the temperature from 22 to 650 ° C in the CeZr catalyst oxide, there were changes in the size of the particles and the appearance of defects due to oxygen vacancies. No phase transition was observed. The particle sizes of the nanostructured oxides CeMn and CeZr were influenced by the effects of local heating induced by the laser with consequent sintering of the catalysts. Defects due to oxygen vacancies appeared in the CeMn and CeZr solids, and oxidation of the MnO₂-related phases was observed with the laser power ranging from 0.017 mW to 4.0 mW. The catalyst oxide ZrMn showed transformation from the MnO₂ phases to the α -Mn₂O₃ phase in about 1.1 mW. The results bring new perspectives for the application of nanostructured oxides in catalysis and indicate that the structural properties of CeZr, CeMn and ZrMn solids can be investigated, in order to monitor them, aiming at catalytic applications in the temperature and power range of the laser in which they were analyzed.

Keywords: Raman Spectroscopy. Nanostructured Oxides. Temperature. Laser Power.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Diagrama energético esquemático para o espalhamento da radiação eletromagnética: a) espalhamento elástico (Rayleigh) b) espalhamento inelástico (Raman Stokes) e c) espalhamento inelástico (Raman Anti-Stokes) [14]	20
Figura 2	– Espectro representativo do espalhamento Raman [11]	22
Figura 3	– Modos normais de vibração para a molécula de água: a) modo longitudinal simétrico b) modo angular e c) modo longitudinal assimétrico [17]	23
Figura 4	– Representação esquemática da técnica de nanomoldagem para obtenção de óxidos nanoestruturados, utilizando-se como direcionador duro, a sílica SBA-15 [26]	25
Figura 5	– Representação esquemática da estrutura cristalina de CeO ₂ [31]	26
Figura 6	– Representação esquemática das três formas estruturais do ZrO ₂ [36]	28
Figura 7	– Representação poliédrica da estrutura cristalina de a) α – MnO ₂ e b) β - MnO ₂ [38]	29
Figura 8	– Diagrama esquemático da configuração do espectrômetro usado nos experimentos Raman [40]	32
Figura 9	– Conjunto de análise Raman (T64000) usado nos experimentos de temperatura, com seus principais componentes: a) Detector CCD; b) Microscópio; c) Computador; d) Monitor [21]	33
Figura 10	– Espectrômetro LabRam HR (HORIBA) utilizado nos experimentos de potência do laser	33
Figura 11	– Forno resistivo utilizado nos experimentos a altas temperaturas [40]	34
Figura 12	– Espectros Raman do CeZr obtidos variando-se a temperatura de 22 °C até 650°C	36
Figura 13	– Variação da posição a) e da FWHM b) do modo T _{2g} do Ce no CeZr	37
Figura 14	– Espectros Raman do sólido CeMn variando-se a potência incidente do laser	

de 0,017 mW a 4,0 mW	39
Figura 15 – Variação das posições dos modos Raman do CeMn com a potência incidente do laser	40
Figura 16 – Variação da FWHM do modo T_{2g} (461cm^{-1}) do Ce no CeZr.....	40
Figura 17 – Espectros Raman do sólido CeZr variando-se a potência incidente do laser de 0,017 mW a 4,0 mW	42
Figura 18 – Espectros Raman do sólido CeZr com potência incidente do laser de 0,58 mW e de 4,0 mW	42
Figura 19 – Variação das posições dos modos Raman do CeZr com a potência incidente do laser	43
Figura 20 – Variação da FWHM do modo T_{2g} (461cm^{-1}) do Ce no CeZr	44
Figura 21 – Espectro Raman do sólido ZrMn com potência incidente do laser de 0,58 mW	45
Figura 22 – Espectros Raman do sólido ZrMn variando-se a potência incidente do laser de 0,017 mW a 1,1 mW	46
Figura 23 – Espectro Raman do sólido ZrMn na potência incidente do laser de 1,1 mW	46
Figura 24 – Espectros Raman do sólido ZrMn variando-se a potência incidente do laser de 2,1 mW a 4,0 mW	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de temperatura, de deslocamento Raman do modo T_{2g} do CeO_2 e de tamanho do cristalito para o CeZr.....	38
Tabela 2 – Valores de potência do laser, de deslocamento Raman do modo T_{2g} do CeO_2 e de tamanho do cristalito para o CeZr	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ce	Óxido de Cério
Zr	Óxido de Zircônio
Mn	Óxido de Manganês
CeZr	Óxido binário de Cério-Zircônio
CeMn	Óxido binário de Cério-Manganês
ZrMn	Óxido binário de Zircônio-Manganês
SBA-15	Sílica Mesoporosa
CCD	<i>Coupled Charge Device</i>
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> – Largura à meia altura
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X
UFC	Universidade Federal do Ceará

LISTA DE SÍMBOLOS

ν_0	Frequência da luz incidente
ν_1	Frequência da luz espalhada
ΔE_m	Variação na energia
h	Constante de Planck
c	Velocidade da luz
ω	Número de onda normalizado
Ar	Argônio
λ	Comprimento de onda
Γ	Largura de linha à meia altura
D_{cal}	Diâmetro de partícula

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	Espectroscopia Raman	18
<i>2.1.1</i>	<i>Fundamentos</i>	18
<i>2.1.2</i>	<i>Breve histórico</i>	18
<i>2.1.3</i>	<i>Breve descrição qualitativa do fenômeno de espalhamento Raman</i>	19
<i>2.1.4</i>	<i>Modos vibracionais</i>	23
2.2	Óxidos catalisadores nanoestruturados	24
<i>2.2.1</i>	<i>Óxido de Cério – CeO₂</i>	25
<i>2.2.2</i>	<i>Dióxido de Zircônio – ZrO₂</i>	27
<i>2.2.3</i>	<i>Dióxido de Manganês – MnO₂</i>	28
<i>2.2.4</i>	<i>Óxidos binários CeZr, CeMn e ZrMn</i>	29
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
3.1	Síntese dos óxidos nanomoldados	31
3.2	Experimentos de Espectroscopia Raman	31
<i>3.2.1</i>	<i>Espectroscopia Raman em função da temperatura</i>	34
<i>3.2.2</i>	<i>Espectroscopia Raman em função da potência do laser</i>	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1	Efeitos de elevadas temperaturas no óxido CeZr	36
4.2	Efeitos da potência incidente do laser no óxido CeMn	39
4.3	Efeitos da potência incidente do laser no óxido CeZr	41
4.4	Efeitos da potência incidente do laser no óxido ZrMn	45
5	CONCLUSÃO	48
6	PERSPECTIVAS	49
	REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO

A espectroscopia Raman é uma técnica fundamentada no efeito do espalhamento inelástico da luz (interação entre a radiação eletromagnética e a matéria), com fornecimento de informações químicas e estruturais sobre diversos materiais [1,2]. Variações na temperatura e na potência incidente do laser são executadas a fim de se estudar a estabilidade da estrutura cristalina de sólidos, relevante no entendimento das ligações que formam um cristal. A espectroscopia Raman, por ser uma ferramenta muito sensível às variações nas ligações químicas, é uma das técnicas mais adequadas para examinar os diversos tipos de transformações estruturais que os materiais sofrem, para identificar ligações químicas e materiais [3,4].

Investigações recentes mostraram que o uso da espectroscopia Raman no estudo de óxidos metálicos nanoestruturados é bastante eficiente e que a morfologia desses óxidos influencia no seu comportamento em altas temperaturas e em diferentes valores de potência do laser [2-4]. Uma grande atenção tem sido dada para avaliar a influência da variação de temperatura, de pressão e de potência incidente do laser nas propriedades físico-químicas dos óxidos catalíticos nanoestruturados. A razão deste interesse é devido a utilização destes óxidos em catálise heterogênea, em aplicações biomédicas, em sensores para gases, em eletroquímica, em armazenamento de energia e em produção de produtos de valor agregado, como os combustíveis para motores diesel e resinas químicas [1,2]. O óxido CeMn se destaca como catalisador nas reações de oxidação de fenol, piridina, ácido acrílico e amoníaco [5]. Os óxidos CeZr e ZrMn se destacam na atuação em conversores catalíticos, pois possuem grande capacidade de adsorção reversível para o NO_x e de armazenamento de oxigênio, assim como uma alta atividade de oxidação do monóxido de carbono e metano [6-9].

Alguns trabalhos têm sido realizados para examinar os efeitos de alta temperatura e pressão e como esses fatores podem afetar o desempenho catalítico dos óxidos [2,3]. Diversas condições de reações podem ser simuladas alterando os parâmetros, tais como a temperatura, a pressão e a potência incidente do laser e com os resultados conquistados pode-se monitorar a utilização dos óxidos em aplicações catalíticas. Ainda existem poucos trabalhos na literatura sobre a utilização da técnica de espectroscopia Raman em óxidos nanoestruturados e as investigações prévias não revelaram os efeitos de potência do laser e consequente estabilidade térmica nos óxidos binários catalíticos CeO₂ - ZrO₂ (CeZr), ZrO₂ - MnO₂ (ZrMn) e CeO₂ - MnO₂ (CeMn). Portanto, a influência da temperatura e da potência incidente do laser sobre as propriedades físico-químicas destes catalisadores são de interesse

significativo. Estudos mostraram que a fase ativa catalítica dos catalisadores pode deteriorar-se dependendo da temperatura e da potência incidente do laser na reação [2,4]. Logo, um dos desafios durante o teste catalítico utilizando óxidos nanoestruturados é limitar a formação de novas fases. Para garantir isso, é essencial conhecer as condições ideais de temperatura e de potência do laser para trabalhar nos sistemas catalíticos, visando controlar a estabilidade dos catalisadores contra a desativação. Para essa análise, as variações de temperatura e potência do laser aplicadas foram escolhidas com base nas condições mais extremas possíveis de se obter com os equipamentos disponíveis.

Este estudo tem o objetivo de caracterizar os óxidos binários nanoestruturados CeZr, ZrMn e CeMn e examinar os efeitos da variação da temperatura de 22 a 650 °C na estrutura do sólido CeZr e da variação da potência incidente do laser de 0,017 a 4,0 mW nas propriedades vibracionais dos sólidos CeZr, ZrMn e CeMn, através da técnica de espectroscopia Raman.

Este trabalho está dividido em 6 capítulos. No segundo capítulo apresenta-se a fundamentação teórica a respeito da espectroscopia Raman e das propriedades físico-químicas dos óxidos nanomoldados. No terceiro capítulo, está descrito o procedimento experimental com a exposição dos processos de síntese dos sólidos e a apresentação da estrutura física dos aparelhos usados nos experimentos de espectroscopia Raman para estudo de temperatura e de potência do laser. No quarto capítulo, apresentam-se os principais resultados obtidos e a discussão dos resultados. No quinto capítulo, destacam-se as conclusões do trabalho, e no sexto capítulo, as perspectivas para trabalhos futuros.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A espectroscopia Raman é uma das principais ferramentas utilizadas no estudo das propriedades vibracionais de sólidos. Neste capítulo discutiremos a técnica de Espectroscopia Raman, a qual foi utilizada para determinar as propriedades vibracionais dos óxidos catalisadores nanoestruturados.

2.1 Espectroscopia Raman

2.1.1 Fundamentos

A espectroscopia Raman é uma das mais importantes ferramentas analíticas disponíveis na atualidade. A partir do uso desta técnica, é possível obter informações químicas e estruturais de compostos orgânicos e/ou inorgânicos, permitindo a identificação de substâncias desconhecidas. Possui aplicações em diversas áreas como ciência forense, farmacêutica, mineralogia, semicondutores, polímeros, corrosão e outras [10].

As investigações por meio da espectroscopia Raman são fundamentadas na interação da radiação eletromagnética com a matéria. Essa interação é avaliada por meio da detecção da luz espalhada inelasticamente pela matéria proveniente de uma fonte de luz monocromática incidindo sobre ela. Uma fração da radiação incidente que é espalhada possui mudanças na sua frequência, e essa alteração está relacionada com transições vibracionais e rotacionais das moléculas da matéria analisada [11].

Uma das maiores vantagens desta técnica é que muitas amostras, em praticamente qualquer estado físico, podem ser avaliadas. Além disso, trata-se de um ensaio seguro, direto e não destrutivo.

2.1.2 Breve histórico

Em 1923, Smekal previu o conhecido efeito Raman, fenômeno de espalhamento da luz (mudança na direção do feixe da radiação incidente causada pela interação com a matéria), mas apenas no ano de 1928 este efeito foi observado, interpretado e demonstrado de forma correta pelos físicos Chandrasekhara Venkata Raman e seu discípulo Kariamanikkam Srinivasa Krishnan na Índia. Os equipamentos utilizados por Raman eram rudimentares e os materiais que poderiam ser estudados eram limitados. Chapas fotográficas foram usadas como

detectores, um telescópio como coletor e a fonte de excitação utilizada foi a luz do Sol.

Raman verificou que os números de onda da luz visível de uma pequena porção da radiação espalhada por certo material distinguem-se daqueles do feixe incidente e que essa mudança na frequência depende das propriedades químicas das moléculas que causaram o espalhamento. Sua descoberta foi publicada em um famoso artigo na revista *Nature* em 1928 e concedeu a Raman o prêmio Nobel de Física em 1930 [12].

A ausência de uma fonte de excitação aprimorada atrapalhava o desenvolvimento das investigações. Assim, um avanço importante para o desenvolvimento da espectroscopia Raman foi o surgimento do laser na década de 1960. O físico brasileiro Sérgio Porto foi um dos pioneiros na utilização de laser como fonte de luz na espectroscopia Raman, obtendo espectros de amostras sólidas com alta qualidade e resolução [13].

2.1.3 Breve descrição qualitativa do fenômeno de espalhamento Raman

As investigações por meio da espectroscopia Raman são embasadas no espalhamento da luz incidente em uma amostra, cujas características moleculares se deseja estudar, por meio de uma fonte de luz monocromática intensa, geralmente na região visível do espectro eletromagnético e com frequência ν_0 . A radiação espalhada pela amostra é observada no espectrômetro. Apenas uma porção pequena da luz espalhada apresenta frequência diferente do feixe incidente devido a sua interação com o material. A maior fração da luz espalhada apresenta a mesma frequência do feixe incidente.

Quando a radiação permanece com a mesma frequência ν_0 da luz incidente, o efeito é conhecido como espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico) e não fornece nenhuma informação a respeito da composição do material em análise. No caso em que a luz espalhada possui frequência diferente da radiação incidente $\nu_I = \nu_0 \pm \nu_\nu$, o efeito é conhecido como espalhamento Raman (espalhamento inelástico), e informações da composição molecular da amostra são fornecidas. O acréscimo ou decréscimo na frequência são independentes da luz incidida e característicos do estado físico e da natureza química do material em análise.

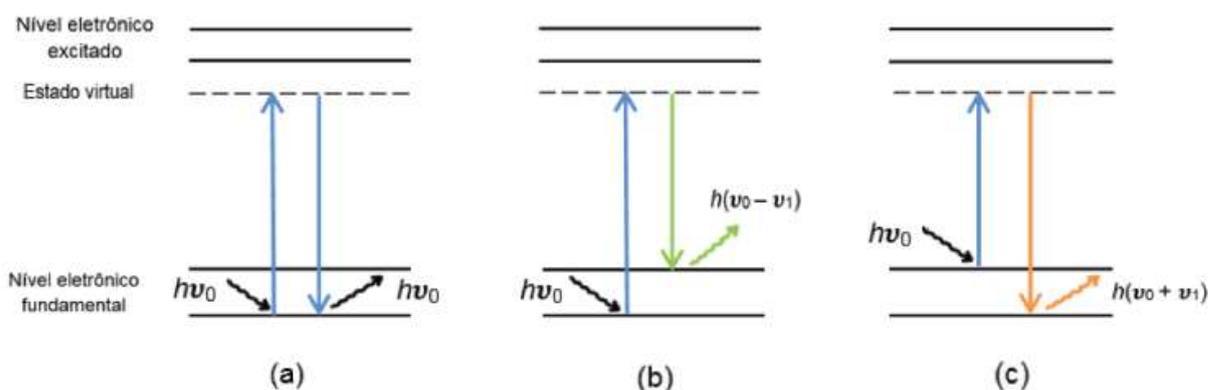
As alterações nas frequências mencionadas no efeito Raman são equivalentes às alterações de energia vibracional ou rotacional das moléculas (ΔE_m), visto que:

$$\Delta E_m = h\nu_0 - h\nu_I \quad (2.1)$$

Onde h e ν são, respectivamente, a constante de Planck e a frequência da luz. Moléculas e redes cristalinas são formadas pelas interações químicas de íons e átomos. Os movimentos vibracionais e rotacionais destas estruturas se realizam em números de ondas bem definidos e, portanto, estão associados a um determinado valor de energia molecular. Este número de onda específico é dependente das massas das partículas envolvidas na interação e do tipo de interação entre elas [11].

Quando os fótons de uma luz monocromática, com energia $h\nu_0$, colidem com uma amostra cristalina em investigação, a maior parte passa diretamente pela amostra, enquanto uma menor porção de luz é espalhada (cerca de 10^{-3} da radiação incidente). Este efeito pode ser explicado por meio do seguinte processo: o fóton incidente interage com a molécula, no estado eletrônico fundamental, que absorve a energia do fóton e é excitada passageiramente a um nível de energia vibracional muito alto, instável (estado virtual). Dessa forma, a molécula perde energia instantaneamente e retorna para um nível eletrônico estável, emitindo um fóton espalhado, cuja energia dependerá das transições vibracionais permitidas à molécula (Figura 1).

Figura 1 – Diagrama energético esquemático para o espalhamento da radiação eletromagnética: a) espalhamento elástico (Rayleigh) b) espalhamento inelástico (Raman Stokes) e c) espalhamento inelástico (Raman Anti-Stokes) [14].



Três situações distintas são possíveis neste processo, como apresentado na Figura 1. Na primeira situação, se o fóton emitido após a interação com a molécula, possua a mesma energia do fóton incidente, classifica-se a colisão como elástica, e o fóton e a molécula permanecem com suas energias iniciais (a molécula retorna à sua vibração inicial e o fóton é emitido com a mesma frequência ν_0 de incidência). Este espalhamento é denominado Rayleigh e está representado na Figura 1a.

Caso o fóton emitido, após a interação com a molécula, possua energia

diferente do fóton incidente, classifica-se a colisão como inelástica, e há transferência de energia entre o fóton e a molécula. A segunda e a terceira situação são exemplos de choques inelásticos.

No segundo caso, o fóton emitido possui frequência menor que o fóton incidente, devido à transferência de energia do fóton para a molécula. Logo, a molécula após excitar-se para um nível mais energético (virtual), retorna para um estado de maior energia (estável) que o nível fundamental. O fóton é emitido com frequência $\nu_0 - \nu_v$ e este espalhamento é denominado Raman Stokes (Figura 1b).

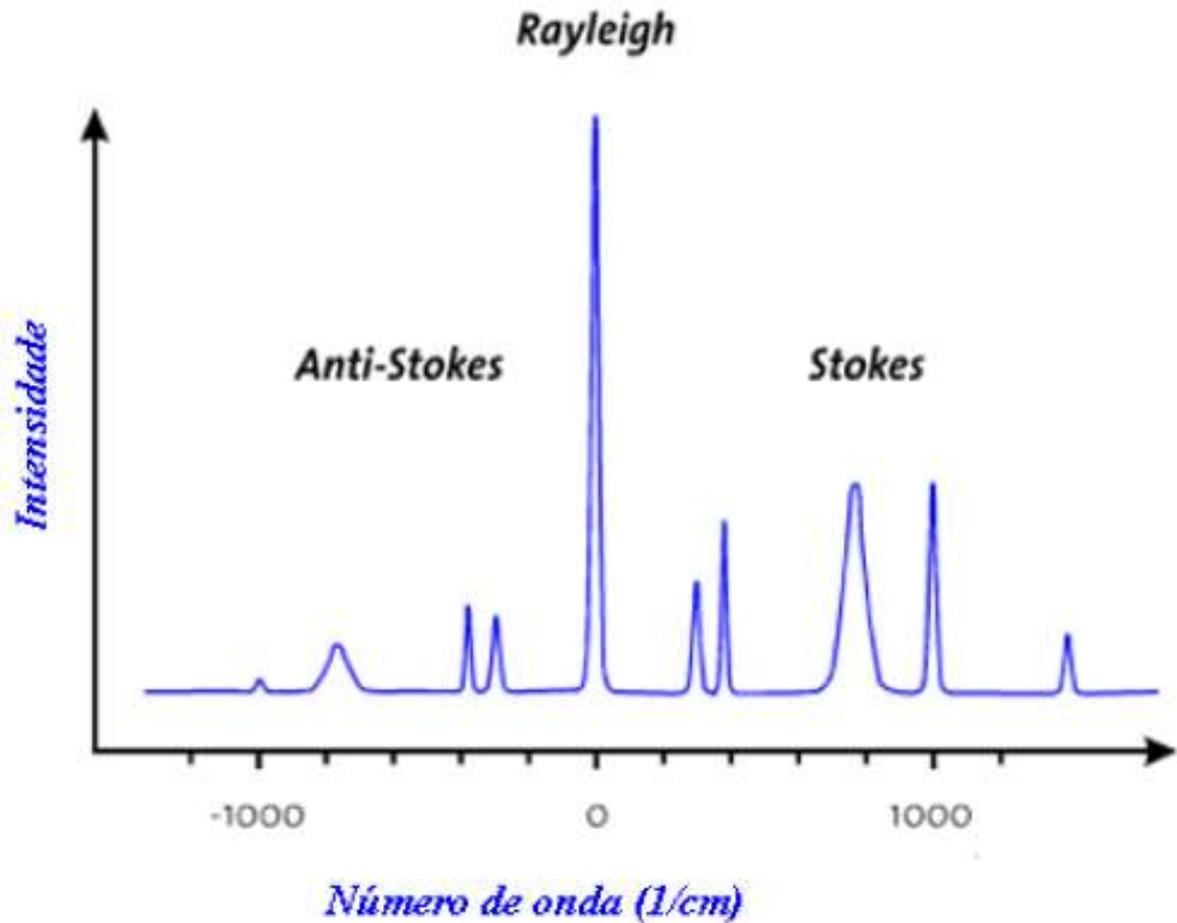
No terceiro caso, o fóton emitido possui frequência maior que o fóton incidente, pois a transferência de energia se dá da molécula para o fóton. Portanto, a molécula estava em um estado energético maior que o nível fundamental antes da interação e passa ao nível fundamental após ela. O fóton é emitido com frequência $\nu_0 + \nu_v$, e este espalhamento é denominado Raman anti-Stokes (Figura 1c).

Todos os materiais possuem frequências de vibrações (ν_v) bem determinadas que são características de suas propriedades químicas. O espectro Raman apresenta este efeito identificando a energia de vibração das moléculas (medida em termos do número de onda normalizado ω) em função da intensidade óptica espalhada. O número de onda normalizado é inversamente proporcional ao comprimento de onda, mas proporcional ao número de onda e a frequência, sendo expresso em cm^{-1} :

$$\omega = \nu/c = 1/\lambda [\text{cm}^{-1}] \quad (2.2)$$

Onde c é a velocidade da luz. O espectro Raman exposto na Figura 2 é composto por séries de bandas secundárias atribuídas às bandas Raman anti-Stokes e Stokes, localizadas em torno da banda Rayleigh.

Figura 2 – Espectro representativo do espalhamento Raman [11].



Os deslocamentos dos números de onda Raman são independentes dos números de onda da radiação incidente. No espectro, esta grandeza está situada na abscissa, e a origem do eixo é definida pelo centro da banda Rayleigh. Além disso, neste trabalho, sempre que mencionado número de onda, está sendo referido ao número de onda normalizado ω .

Segundo a função distribuição de Boltzman, a relação entre a quantidade de moléculas no estado vibracional $\nu = 0$ e a quantidade de moléculas no estado $\nu = 1$ para uma determinada vibração é expressa por:

$$\frac{n_1}{n_0} = e^{-\left(\frac{h\nu_m}{KT}\right)} \quad (2.3)$$

Onde K é a constante de Boltzman e T a temperatura. Em temperaturas medianas, a maioria das moléculas situa-se no estado vibracional fundamental. Logo, a possibilidade de que transferências de energias do tipo Raman Stokes ocorra são bem maiores que do tipo Raman anti-Stokes. Como a maioria das moléculas encontram-se no nível fundamental, a intensidade do espalhamento Stokes é cerca de 100 vezes maior que a do espalhamento anti-

Stokes [15]. Essa diferença de intensidades entre os dois efeitos favorece o trabalho com o espalhamento Raman Stokes. Logo, o resultado localiza-se na parte positiva do eixo.

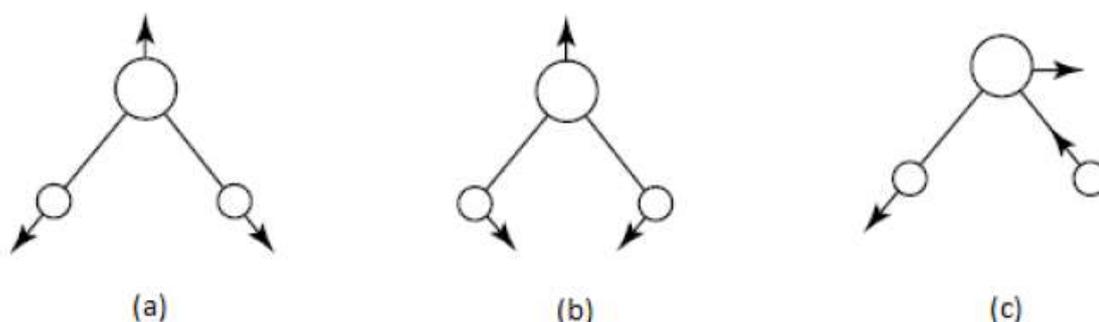
2.1.4 Modos vibracionais

Os modos normais de vibração das moléculas são movimentos dos átomos em volta de sua posição de equilíbrio, deixando fixo o centro de massa da molécula. Caso o centro de massa se desloque, o modo de vibração será acústico e o movimento é translacional. Há três movimentos de translação possíveis, um em cada direção do espaço tridimensional. Da mesma forma, há também três movimentos de rotação. Portanto, a quantidade de modos normais que uma certa molécula não linear, com X átomos, pode possuir é $3X - 6$ (considerando todos os graus de liberdade da molécula e excluindo os três movimentos de translação e os três de rotação). Uma molécula com 2 átomos possui $3X - 5$ modos normais, pois não existe rotação em torno do eixo intermolecular. Para o caso de um cristal, dado que não há rotação, a quantidade de modos é dada por $3XY - 3$, onde Y é o número de moléculas por célula unitária do sólido [16].

Ao analisar o espectro Raman, em algumas situações não será possível visualizar todos os modos vibracionais calculados, pois algumas bandas possuem energias iguais e ocupam a mesma posição no espectro. Estas bandas são denominadas degeneradas.

Os três modos normais de vibração possíveis para a molécula de água estão exemplificados na Figura 3.

Figura 3 – Modos normais de vibração para a molécula de água: a) modo longitudinal simétrico b) modo angular e c) modo longitudinal assimétrico [17].



2.2 Óxidos catalisadores nanoestruturados

Materiais nanoestruturados têm atraído atenção das indústrias de diversas áreas em virtude de suas propriedades, que são diferentes daquelas dos materiais em forma de *bulk*. Óxidos nanoestruturados possuem aplicações em catálise heterogênea, eletroquímica, sensores para gases, adsorção, armazenamento de energia e aplicações biomédicas [18,19]. Muitas técnicas para obtenção desses óxidos estão sendo estudadas, com o objetivo de aprimorá-las e facilitar a implementação para a produção em larga escala pelas indústrias [20]. Diante disso, o método de preparação por meio da rota de *nanocasting* ou nanomoldagem tem se apresentado mais vantajoso que técnicas tradicionais (impregnação, coprecipitação, sol-gel, dentre outros), no que diz respeito à obtenção de sólidos com altas propriedades texturais [21].

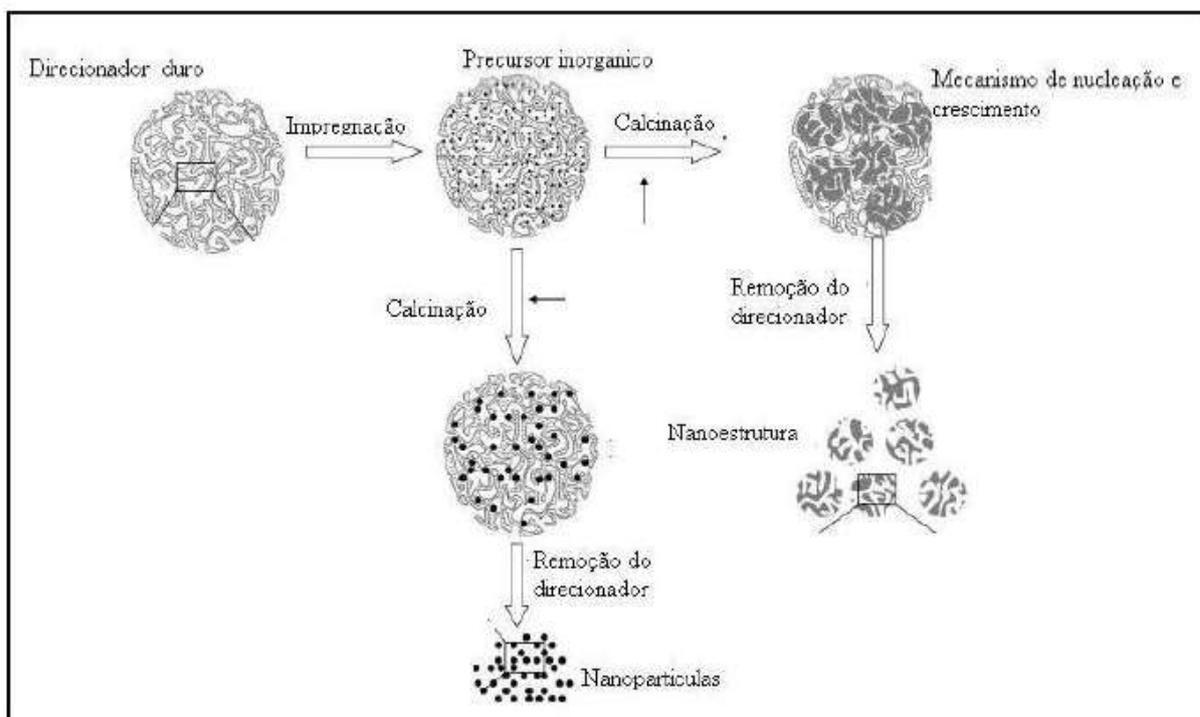
O método de nanomoldagem para a produção de compostos inorgânicos consiste em produzir esses materiais nos “nanoespaços” proporcionados pela estrutura de um sólido poroso (nomeado *hard template* ou direcionador duro). Depois do uso desses agentes direcionadores, a síntese do material é realizada por meio da extração do direcionador duro por via básica ou ácida, seguida da etapa de calcinação. O material sintetizado (produto inorgânico) possui propriedades texturais e morfológicas semelhantes às daquelas do sólido poroso que lhe deu origem [22,23].

A sílica mesoporosa SBA-15 como molde (direcionador duro) tem se apresentado eficiente para produzir monóxidos, óxidos binários e ternários com as propriedades texturais e morfológicas esperadas [11,23-25]. Durante o aquecimento (calcinação) dos precursores inorgânicos na sua temperatura de fusão, eles penetram nos mesoporos da sílica através de ação capilar e se decompõem em elevadas temperaturas para formar o óxido nanomoldado [18,19]. Um esquema do processo de nanomoldagem para sintetizar nanoestruturas ou nanopartículas é exposto na Figura 4.

O processo de nanomoldagem pode ser resumido nas seguintes etapas: 1) Os precursores metálicos dos óxidos (dissolvidos em solução aquosa) são impregnados na sílica mesoporosa; 2) Ocorre a calcinação dos precursores para a produção dos óxidos nanoestruturados; 3) Remove-se o direcionador duro por via ácida ou básica [26].

Os óxidos binários deste trabalho foram sintetizados de acordo com o método de nanomoldagem. Estudos prévios mostraram que a sílica mesoporosa SBA-15 apresentou um desempenho melhor na sintetização de óxidos nanoestruturados, quando comparada a outros tipos de moldes [27]. Portanto, utilizou-se a sílica SBA-15 como direcionador duro neste trabalho.

Figura 4 – Representação esquemática da técnica de nanomoldagem para obtenção de óxidos nanoestruturados, utilizando-se como direcionador duro, a sílica SBA-15 [26].



O estudo de óxidos catalisadores nanoestruturados através da espectroscopia Raman é muito eficiente, dado que a simetria na estrutura do cristal está diretamente relacionada com os modos Raman ativos presentes nos espectros. Logo, o efeito Raman provê informações estruturais dos óxidos examinados.

As investigações espectroscópicas de óxidos binários nanoestruturados, em distintas condições de temperatura e potência incidente do laser, justificam-se por existirem poucas pesquisas na literatura sobre o uso desta técnica em óxidos binários catalisadores.

Nas próximas subseções serão abordadas as propriedades físico-químicas dos monóxidos nanoestruturados CeO_2 , ZrO_2 e MnO_2 , pois compõem os óxidos binários CeZr ($\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$), ZrMn ($\text{ZrO}_2 - \text{MnO}_2$) e CeMn ($\text{CeO}_2 - \text{MnO}_2$), bem como algumas informações relevantes dos óxidos binários CeZr, CeMn e ZrMn, que serão o foco das investigações deste trabalho.

2.2.1 Óxido de Cério – CeO_2

O óxido de Cério ou Céria é um óxido de metal terra rara. É um pó amarelo pálido/branco formado pela calcinação de hidróxido de cério ou oxalato de cério. O cério também pode existir na forma Ce_2O_3 (óxido de cério III), mas a fase CeO_2 (óxido de cério IV)

é a que possui maior estabilidade sob condições atmosféricas e à temperatura ambiente.

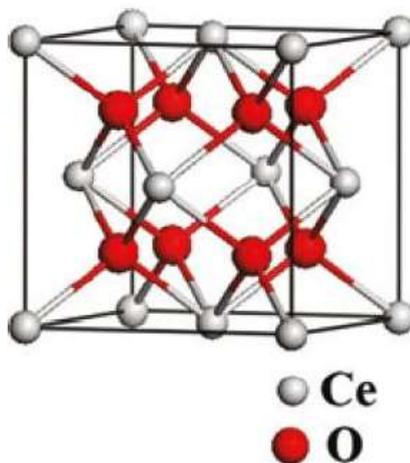
Apesar de ser transparente para a luz visível, absorve muita radiação ultravioleta e, por conseguinte, é um possível substituto do dióxido de titânio e do óxido de zinco na composição de filtros solares.

O CeO_2 vem sendo utilizado em conversores catalíticos em aplicações automotivas. Seu uso, junto com outros catalisadores, permite a redução de emissões de NO_x , bem como a conversão do ofensivo monóxido de carbono (CO) para o dióxido de carbono (CO_2). Além disso, o óxido de cério é relevante nessas aplicações porque a sua utilização é mais econômica que a de outros óxidos, assim como promove uma grande redução na quantidade de platina necessária para a completa oxidação do NO_x [11].

Ao ser reduzida de Cério IV (Ce^{+4}) para Cério III (Ce^{+3}), uma grande quantidade de vacâncias de oxigênio pode ser formada no sólido. Alguns defeitos intrínsecos podem surgir devido à agitação térmica ou à exposição a atmosferas redutoras. Por outro lado, defeitos extrínsecos podem ser gerados por impurezas ou adição de dopantes na rede cristalina do sólido. A maior quantidade de defeitos é formada quando a céria é exposta a atmosferas redutoras. Sob as condições de redução, o CeO_2 tem tendência de perder átomos de oxigênio para o ambiente, gerando vacâncias de oxigênio e promovendo a mudança do estado Ce^{+4} para Ce^{+3} , para que se mantenha a neutralidade elétrica da rede [28].

Do ponto de vista cristalográfico, o óxido de cério é um cristal com estrutura do tipo fluorita cúbica, conforme apresentado na figura 5 e pertence ao grupo espacial O_h^5 ($Fm\bar{3}m$). O modo vibracional Raman ativo do CeO_2 situa-se em cerca de 465 cm^{-1} e é correspondente ao modo vibracional de estiramento simétrico T_{2g} relacionado às ligações O – Ce – O, pertencente a sólidos com estrutura do tipo fluorita [29,30].

Figura 5 – Representação esquemática da estrutura cristalina de CeO_2 [31].



2.2.2 Dióxido de Zircônio – ZrO_2

O óxido de Zircônio ou Zircônia tem sido investigado profundamente como catalisador e suporte catalítico, por conta da sua estabilidade térmica e comportamento anfótero [32]. Comumente é encontrado na forma de um pó branco, denominado zinco branco. Ao ser aquecido, passa de branco para amarelo e retorna para branco ao ser resfriado, devido ao seu comportamento termocrômico.

O ZrO_2 cristaliza-se nas formas cúbica, monoclinica e tetragonal. À temperatura ambiente, a Zircônia pura pode manifestar-se na estrutura cristalina monoclinica. Em elevadas temperaturas, o óxido de zircônio na forma tetragonal transita para a fase fluorita cúbica, enquanto em baixas temperaturas, transita para a fase monoclinica [33,34].

Em seu estado “estabilizado”, a utilidade do ZrO_2 é muito alta, por aumentar a vida útil e a confiabilidade dos produtos adquiridos com este sólido. A fluorita cúbica tem uma condutividade térmica baixíssima, o que favorece a sua utilização como revestimento de barreiras térmicas em motores mecânicos.

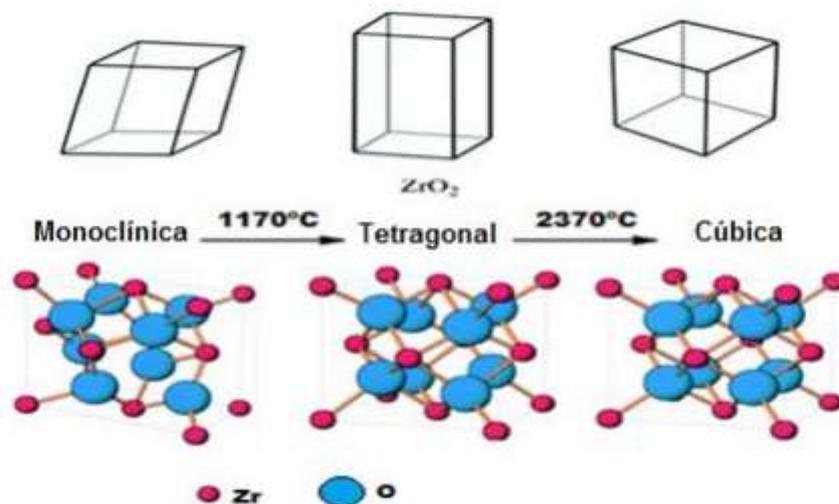
Uma aplicação recente do óxido de zircônio é referente aos sólidos superácidos, que é um possível catalisador para as reações de dimerização de olefinas leves como também na alquilação [32].

Os modos vibracionais Raman ativos esperados para a estrutura tetragonal do ZrO_2 , segundo Porto e colaboradores, são dados por [35]:

$$\Gamma_{\text{Raman}} = A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g \quad (2.4)$$

O modo do tipo A_{1g} está correlacionado ao movimento vibracional dos átomos de oxigênio ao longo da direção z somente. Os modos B_{1g} também estão relacionados às vibrações na direção z , no entanto envolvem os átomos de oxigênio e zircônio. Os modos E_g são atribuídos aos deslocamentos dos átomos de zircônio e oxigênio no plano xy [33,34]. A Figura 6 apresenta as três possíveis estruturas cristalinas da zircônia.

Figura 6 – Representação esquemática das três formas estruturais do ZrO_2 [36].



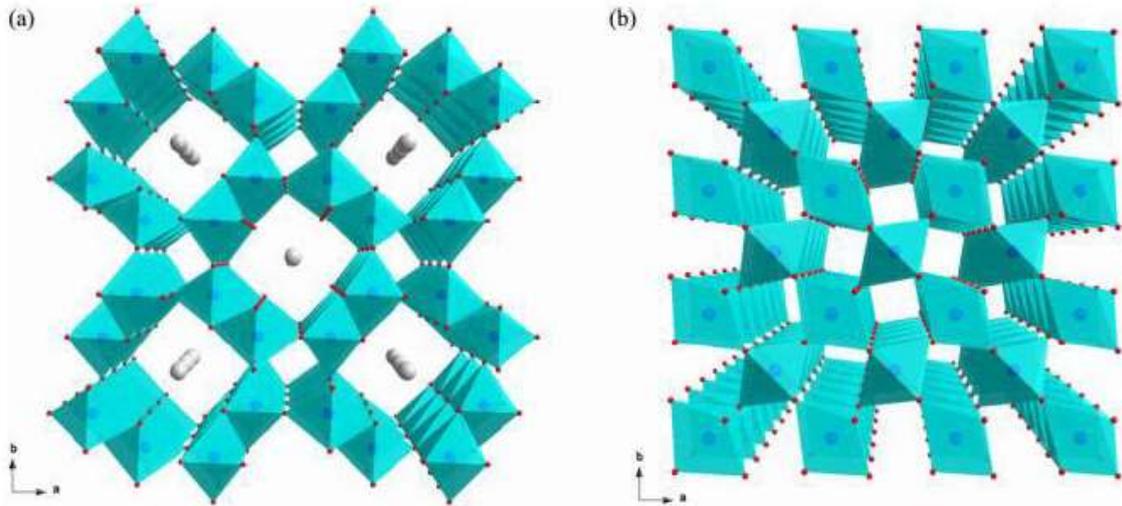
2.2.3 Dióxido de Manganês – MnO_2

O MnO_2 é popular entre os materiais de importância tecnológica para aplicações catalíticas e eletroquímicas. O dióxido de manganês tem uma grande flexibilidade estrutural e apresenta-se em diversos tipos de estruturas cristalinas, tais como α –, β –, γ –, δ –, e ε – MnO_2 . Por esta razão, este óxido é denominado MnO_x , tendo como alteração estrutural primordial o compartilhamento de borda no octaedro MnO_6 , em variados sistemas de conectividade [37]. Pode haver uma caracterização mais confiável e completa desse sólido, com distinção das diferentes propriedades estruturais existentes no material, através da espectroscopia Raman [38].

Uma especificidade geral do MnO_2 é sua baixa atividade Raman [39], que por conseguinte, induz o uso de alta potência de incidência do laser e longos tempos de acumulação na coleta dos espectros dessa amostra, para obter uma boa relação sinal-ruído. Entretanto, o sólido pode ser degradado sob estas condições, por indução térmica, visto que o MnO_2 é instável sob irradiação do laser [38,39].

Sólidos do tipo α – MnO_2 possuem estrutura do tipo túnel *hollandite* com diversos cátions estabilizadores, tais como os íons Ba^{+2} , Na^+ , Pb^{+2} , K^+ , Li^+ , H_3O^+ e NH_4^+ localizados nos túneis amplos, enquanto os túneis estreitos encontram-se desabitados [37,38] (Figura 7a). De outro modo, β – MnO_2 é um composto tipo rutilo com túneis desocupados (Figura 7b). As diferenças estruturais evidenciadas nos materiais α – MnO_2 e β – MnO_2 resultarão em distintas propriedades vibracionais da rede [38].

Figura 7 – Representação poliédrica da estrutura cristalina de a) α – MnO_2 e b) β – MnO_2 [38].



Sólidos da fase α – MnO_2 cristalizam-se em uma estrutura tetragonal de corpo centrado, grupo espacial D_{4h}^{17} ($I4/m$). Segundo Porto e colaboradores, os modos $6A_g + 6B_g + 3E_g$ são Raman ativos [35]. A fase β – MnO_2 possui estrutura tetragonal, grupo espacial D_{4h}^{14} ($P42/mnm$). Esta estrutura do tipo rutilo admite os seguintes modos óticos:

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2B_{1u} + 3E_u \quad (2.5)$$

Dos modos apresentados, apenas A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} e E_g são Raman ativos [38].

2.2.4 Óxidos binários CeMn , CeZr e ZrMn

Óxidos binários como $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ foram preparados como catalisadores para a diminuição das emissões de contaminantes, em fase gasosa e líquida, tendo como exemplo a oxidação de fenol, ácido acrílico, piridina e amoníaco [5]. Comprovou-se que os óxidos binários $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ tem atividade catalítica maior que os monóxidos CeO_2 e MnO_x por causa da formação de uma solução sólida entre os óxidos de cério e o manganês [5]. A inclusão de íons de manganês na estrutura do CeO_2 aumentou a capacidade de armazenamento de oxigênio da céria, assim como a mobilidade de oxigênio superficial nos óxidos binários.

O sólido $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ é amplamente usado como componente dos modernos conversores catalíticos de três vias [6]. Como relatado anteriormente, o componente a base de céria do conversor catalítico tem várias funções, incluindo a de reduzir a quantidade de metais

nobres necessários no sistema, assim como a de armazenar e de liberar oxigênio [7]. Além disso, a adição de zircônio em conversores modernos, formando a céria-zircônia, melhora o desempenho do catalisador, aumentando a resistência do material à sinterização e sua capacidade de acomodar as vacâncias de oxigênio na sua estrutura [6].

O óxido misto $\text{ZrO}_2\text{-MnO}_x$ é um catalisador ativo para combustão, oxidação e aplicações de armazenamento de oxigênio [8,9]. O óxido binário ZrMn se destaca por ter uma alta atividade de oxidação do monóxido de carbono e metano, além de grande capacidade de adsorção reversível para o NO_x , o que o torna um candidato promissor, assim como o $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, para atuar em conversores catalíticos, promovendo uma redução na emissão de NO_x e CO resultantes da queima de combustíveis [8,9].

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos os procedimentos utilizados para síntese dos óxidos $\text{CeO}_2 - \text{MnO}_2$ (CeMn), $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ (CeZr) e $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}_2$ (ZrMn), bem como os equipamentos usados no processo de medidas dos experimentos Raman, variando-se a temperatura e potência do laser.

3.1 Síntese dos óxidos nanomoldados

A técnica utilizada para a síntese dos materiais em estudo (CeMn, CeZr e ZrMn) foi a rota de nanocasting ou nanomoldagem.

Para a síntese do óxido binário CeMn uma mistura equimolar de cério e manganês, ácido acético e óxido de propileno foram adicionados à sílica sob agitação magnética. Em seguida, a mistura foi sujeitada a vapor de metanol por 16 horas para depois ser filtrada e coletada. Para obter o óxido de CeMn suportado pelo molde, a mistura foi lavada e calcinada sob fluxo de ar durante 2 horas a 500°C . Para a remoção do molde, utilizou-se uma solução de hidróxido de sódio. A etapa final do processo de sintetização foi a calcinação do sólido a 600°C sob fluxo de ar. Procedimentos similares foram realizados para a preparação da amostra de CeZr e ZrMn, utilizando $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ como precursores metálicos para o CeZr e $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ para o ZrMn, respectivamente [21].

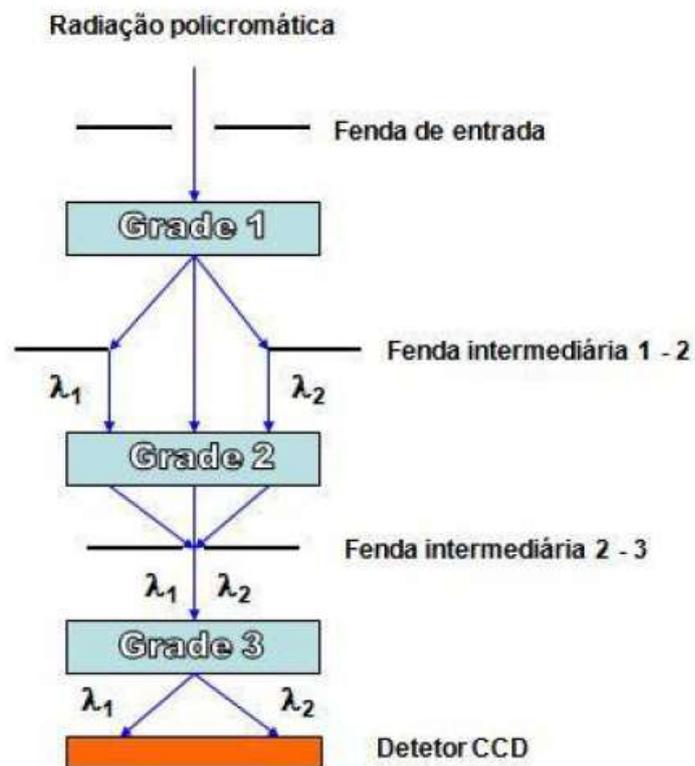
3.2 Experimentos de Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram coletados no Laboratório de Espectroscopia Vibracional do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC). O equipamento utilizado nos experimentos de temperatura foi um espectrômetro triplo modelo T64000 da *Jobin-Yvon*, com resolução espectral de 2 cm^{-1} , acoplado com um sistema de detecção tipo CCD (*coupled charge device*), o qual é resfriado à nitrogênio líquido. Nos experimentos de potência do laser foi usado o espectrômetro LabRam HR (HORIBA).

Os elementos fundamentais de um aparelho para a observação de um espectro Raman são apresentados no diagrama da Figura 8. O conjunto consiste em uma fonte de radiação monocromática, um dispositivo adequado para manter a amostra, um espectrômetro para dispersão da radiação espalhada e um mecanismo de detecção da luz.

No estudo de temperatura, um laser de argônio (Ar) de 514,5 nm foi usado como fonte excitante na superfície da amostra, enquanto, nos estudos de potência do laser, foi empregado um laser vermelho de 633 nm. Um microscópio modelo BX40 da Olympus equipado com uma lente objetiva de distância focal 20,5 mm e abertura numérica de 0,9 foi utilizado para focalizar o feixe de laser na amostra.

Figura 8 – Diagrama esquemático da configuração do espectrômetro usado nos experimentos Raman [40].



A luz do laser se propaga pelo sistema desde a saída do aparelho, passando pela amostra e sendo, por fim, analisada pelo espectrômetro. Depois da luz ser espalhada pelo material, ela atravessa a fenda do espectrômetro, sendo, em seguida, dispersada por uma grade G1. A fenda de entrada do segundo monocromador seleciona a radiação com comprimentos de onda entre λ_1 e λ_2 . A seguir, a luz alcança uma segunda grade G2, que recombina a luz espalhada sobre uma terceira fenda, produzindo uma radiação policromática. Por fim, o feixe é dispersado por uma última grade G3 e é direcionado ao detector.

Um computador que está conectado ao espectrômetro arquiva os sinais coletados. A partir dele e com o auxílio de alguns softwares, é possível acessar os espectros gerados. Os espectros são ajustados por soma de picos, segundo o qual uma função lorentziana é utilizada para obter informações das posições, intensidades, números de onda e largura de linha dos

modos Raman observados. A calibração do sistema foi feita usando uma amostra padrão de silício, que possui uma banda bem determinada em aproximadamente 521 cm^{-1} . Os espectrômetros utilizados estão mostrados nas Figuras 9 e 10.

Figura 9 – Conjunto de análise Raman (T64000) usado nos experimentos de temperatura, com seus principais componentes: a) Detector CCD, b) Microscópio, c) Computador e d) Monitor [21].

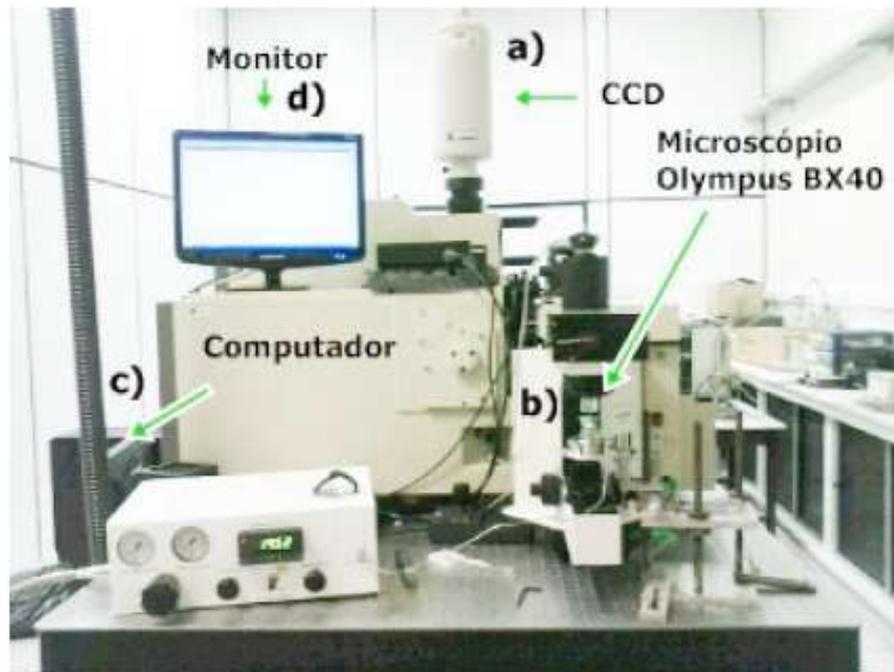


Figura 10 – Espectrômetro LabRam HR (HORIBA) utilizado nos experimentos de potência do laser.



3.2.1 Espectroscopia Raman em função da temperatura

Para os experimentos de espalhamento Raman em altas temperaturas foi usado um forno resistivo (Figura 11). O forno é refrigerado com água e a temperatura pode ser controlada por meio de um controlador HW4200 da Coel Controles Elétricos Ltda e um termopar do tipo S (Platina/Ródio-Platina). Os experimentos no óxido $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ (CeZr) foram realizados elevando-se a temperatura de 22 °C até 650 °C, e, por fim, resfriando a amostra até 23 °C. A potência incidente do laser foi de 1 mW e foram feitas 16 acumulações de 120 segundos na aquisição dos espectros.

Figura 11 – Forno resistivo utilizado nos experimentos a altas temperaturas [40].



3.2.2 Espectroscopia Raman em função da potência do laser

Para os experimentos de espalhamento Raman em função da variação de potência incidente do laser, foi utilizado o próprio laser de excitação das amostras acoplado ao espectrômetro LabRam HR (Horiba). Os experimentos nos óxidos $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ (CeZr), $\text{CeO}_2 - \text{MnO}_2$ (CeMn) e $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}_2$ (ZrMn) foram realizados variando-se a potência de incidência do laser de 0,017 até 4,0 mW, por meio da troca de filtros, que controlavam a quantidade de fótons que incidiam nas amostras. O feixe de luz permaneceu fixo na mesma posição da superfície da amostra durante o experimento. Para aquisição dos espectros Raman foram realizadas 10 acumulações de 180 segundos.

Nos estudos de potência do laser e temperatura, o cálculo do tamanho do cristal foi estimado para as amostras de Ce por medidas Raman usando a seguinte equação [41]:

$$\Gamma (\text{cm}^{-1}) = 5,48 + 98,4 / D_{\text{cal}}(\text{Raman}) \quad (3.1)$$

Onde Γ é a largura de linha dos modos Raman e D_{cal} o tamanho do cristal obtido do espectro Raman.

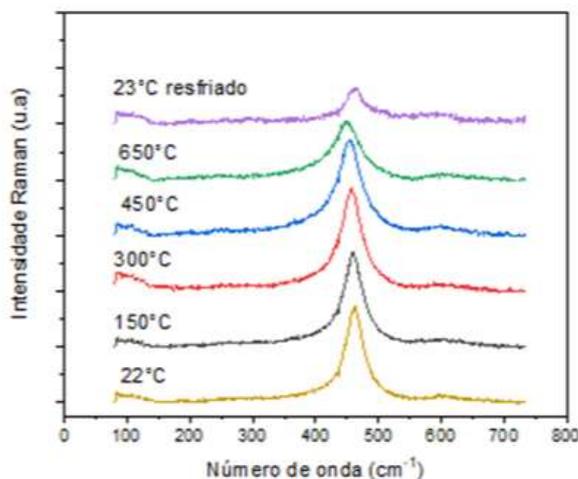
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades vibracionais dos catalisadores CeZr, CeMn e ZrMn foram investigadas por espectroscopia Raman sob condições de altas temperaturas e variando-se a potência do laser.

4.1 Efeitos de elevadas temperaturas no óxido catalisador CeZr

Os espectros Raman do sólido CeZr na faixa de temperatura entre 22 e 650 °C (região espectral de 100-700 cm^{-1}) estão mostrados na Figura 12. Observou-se os modos localizados em 300, 461 e 600 cm^{-1} , no espectro medido a temperatura de 22°C. O pico mais forte em 461 cm^{-1} é atribuído ao modo Raman ativo (T_{2g}) da fase cúbica de CeO_2 , correspondendo à vibração de respiração simétrica de átomos de oxigênio ao redor dos íons do metal Ce [42,43]. Além disso, os modos fracos em torno de 300 e 600 cm^{-1} são atribuídos a vacâncias de oxigênio na rede do CeO_2 [44,45]. A existência de um modo Raman ativo, característico da estrutura de fluorita cúbica no *bulk* de CeO_2 , em torno de 464 cm^{-1} , relacionado ao modo T_{2g} , já foi largamente divulgada na literatura [41,46]. Observou-se nos óxidos nanoestruturados um desvio dos modos para menores números de ondas em comparação ao *bulk* de CeO_2 e isto ocorre devido a efeitos de confinamento nos óxidos nanoestruturados, como observado em outros estudos envolvendo estes materiais [22,47].

Figura 12 – Espectros Raman do CeZr obtidos variando-se a temperatura de 22°C até 650°C.

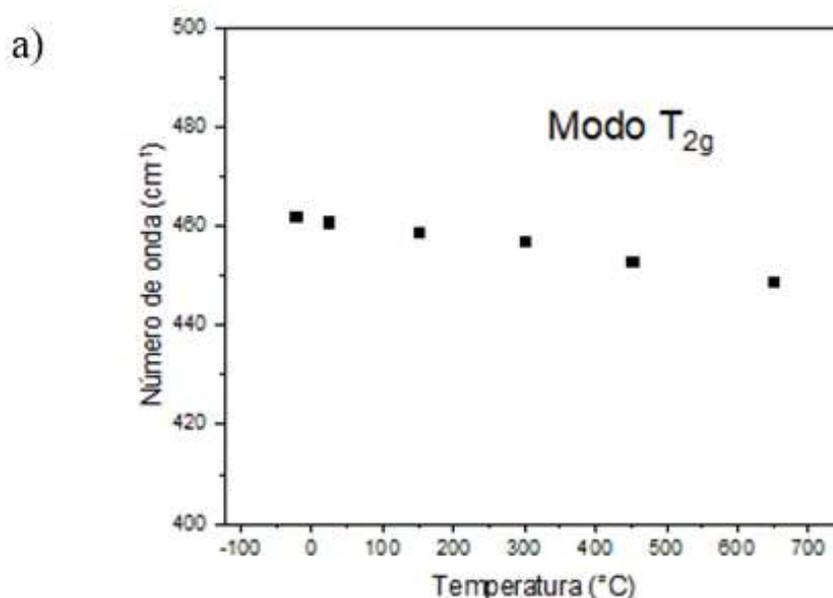


Segundo a literatura, seis modos Raman ativos ($A_{1g} + 3E_g + 2B_{1g}$) são esperados para a zircônia tetragonal $t\text{-ZrO}_2$ (grupo espacial $P42/nmc$), enquanto para a estrutura cúbica

de fluorita da céria (grupo espacial $Fm3m$) apenas o modo T_{2g} é Raman ativo. No entanto, nenhuma linha Raman devido ao ZrO_2 foi observada no presente estudo, assim como em outros estudos, e isto deve-se à maior quantidade de CeO_2 em comparação ao ZrO_2 , presente no CeZr [42].

A posição do modo T_{2g} se desloca de 461 para 449 cm^{-1} (Figura 13a) e a FWHM (*Full Width at Half maximum* – largura máxima à meia altura) aumenta de 35 para 51 cm^{-1} , elevando-se a temperatura até 650°C (Figura 13b). Sugere-se que o deslocamento para menores números de onda e o alargamento da FWHM são ocasionados pelo fenômeno de tamanho induzido pela temperatura, que pode acarretar na diminuição do tamanho do cristalito de CeZr [48,49]. O tamanho do cristal de CeZr diminuiu de 3 para 2 nm, variando-se a temperatura de 22 a 650°C (Tabela 1). Os efeitos de anarmonicidade também podem colaborar para o aumento da largura à meia altura (FWHM) e o deslocamento para menores números de onda [3]. Estes efeitos de anarmonicidade representam o desvio das oscilações do modo harmônico e estão relacionados à desordem destas oscilações devido a interação entre os modos de vibração presentes na estrutura do material, quando varia-se a temperatura de 22 a 650 °C [3].

Figura 13 – Variação da posição a) e da FWHM b) do modo T_{2g} do Ce no CeZr.



b)

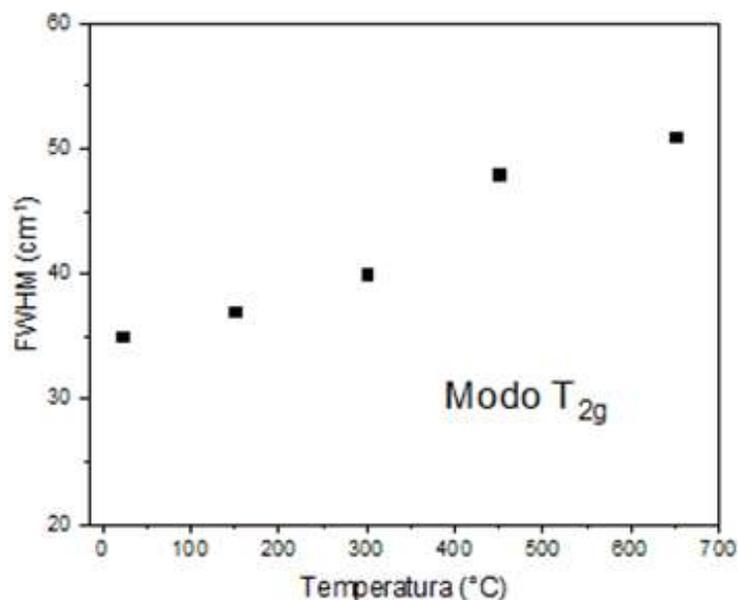


Tabela 1 – Valores de temperatura, de deslocamento Raman do modo T_{2g} do CeO_2 e de tamanho do cristalito para o CeZr.

Temperatura (°C)	Modo Raman T_{2g} (cm ⁻¹)	D_{calc} Raman (nm)
22	461	3,3
150	459	3
300	457	2,8
450	453	2,3
650	449	2,1

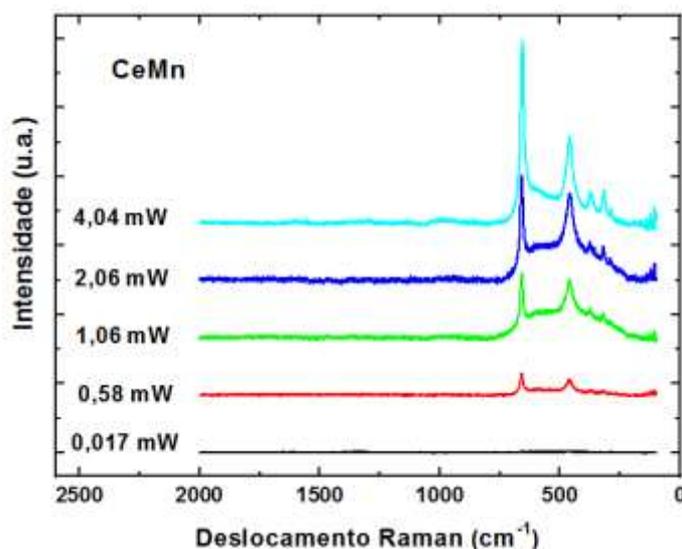
Baixando-se a temperatura do sólido para 23°C, o espectro Raman de CeZr tende a voltar para as características iniciais. Tal fato evidencia a estabilidade do óxido binário CeZr sob condições de elevadas temperaturas

Nenhuma transição de fase foi observada na estrutura do CeZr, apenas alterações no tamanho das partículas, quando submetidos a altas temperaturas, enfatizando a estabilidade deste sólido nessas condições. Ao se comparar o óxido binário CeZr com o monóxido CeO_2 , podemos concluir que o primeiro apresenta uma menor quantidade de defeitos em sua estrutura, quando se investiga as suas propriedades vibracionais em condições de elevadas temperaturas [2].

4.2 Efeitos da potência incidente do laser no óxido CeMn

Os espectros Raman do sólido CeMn na faixa de potência do laser entre 0,017 e 4,0 mW (região espectral de 100-2000 cm^{-1}) estão mostrados na Figura 14. No espectro do CeMn em pressão ambiente e à potência de 0,58 mW, observou-se o modo Raman em cerca de 461 cm^{-1} , que corresponde ao modo de respiração simétrica de átomos de oxigênio em torno do átomo de cério (O-Ce-O), relacionado com a fase fluorita cúbica do CeO_2 [46,50-53]. O modo Raman intenso observado em 660 cm^{-1} e o modo de baixa intensidade em 320 cm^{-1} são atribuídos às vibrações fora do plano no MnO_x [4,54].

Figura 14 – Espectros Raman do sólido CeMn variando-se a potência incidente do laser de 0,017 mW a 4,0 mW.

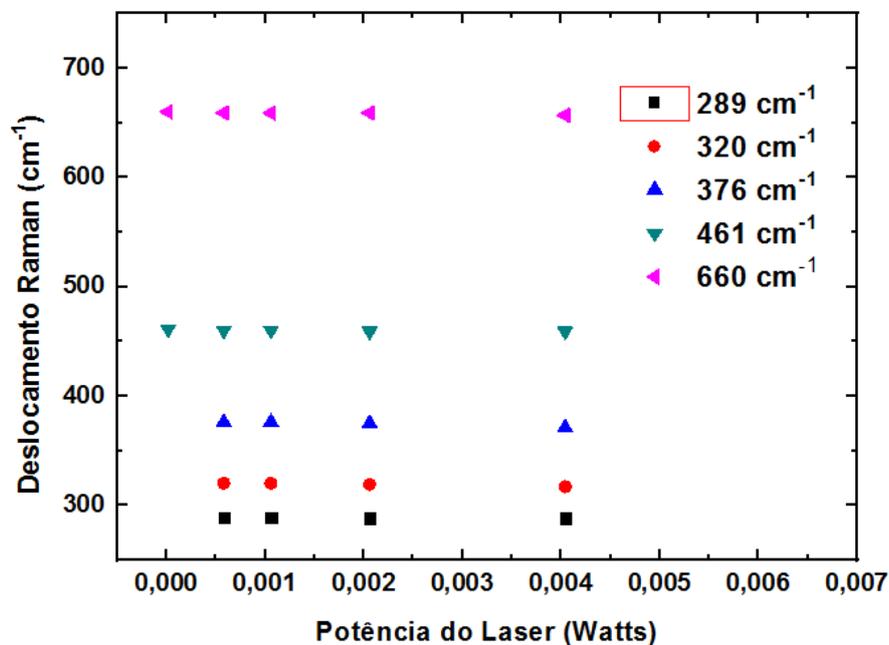


Os modos em cerca de 289 e 375 cm^{-1} aparecem quando a potência é elevada de 0,017 mW até 0,58 mW. Estes modos estão relacionados a vacâncias de oxigênio na rede do CeMn. A razão de intensidade entre os modos em 289 e 460 cm^{-1} , (I_{289} / I_{460}) = 0,1, e entre os modos em 375 e 460 cm^{-1} , (I_{375} / I_{460}) = 0,26 confirma uma relativa concentração de vacâncias de oxigênio [3,51,52]. No espectro a 4,0 mW, a banda situada em 980 cm^{-1} é atribuída às vibrações nas ligações O – H.

A intensidade de todos os modos aumentou com a elevação da potência incidente do laser de 0,017 até 4,0 mW. O crescimento de intensidade observado é devido ao aumento na população dos estados excitados, resultante da maior quantidade de fótons atingindo a amostra [4]. A razão de intensidades dos dois modos mais intensos (I_{660} / I_{461}) varia de 1,36 para 2,2 com aumento da potência de 0,58 até 4,0 mW, e isso sugere que a oxidação das fases relacionadas ao MnO_2 induzida por efeitos térmicos pode estar ocorrendo [38]. A oxidação

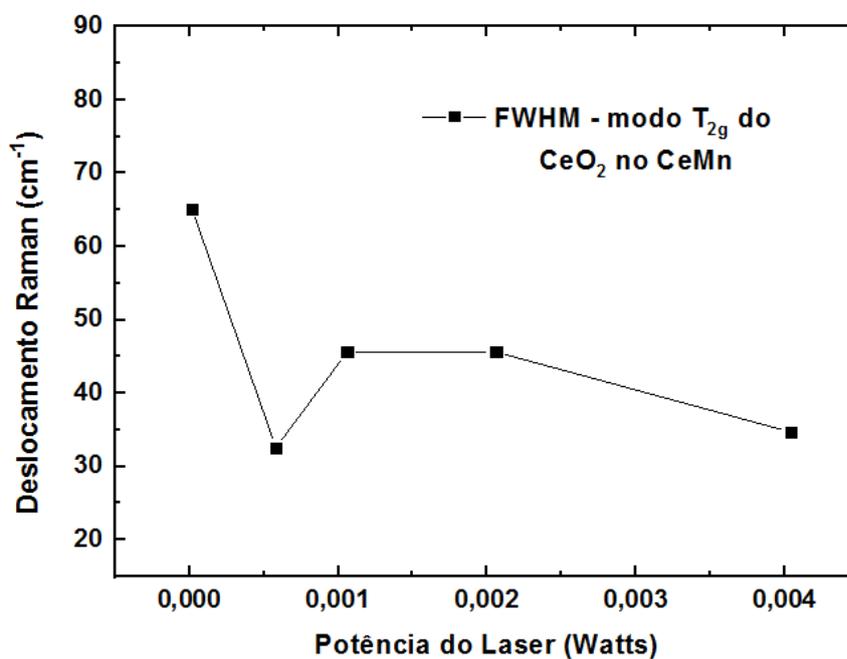
altera a ligação Mn-O e consequentemente altera a razão das intensidades dos modos.

Figura 15 – Variação das posições dos modos Raman do CeMn com a potência incidente do laser.



Os modos em 461 e 660 cm⁻¹ se deslocaram para menores de número de onda com o aumento da potência de 0,017 a 4,0 mW (Figura 15). Esse deslocamento ocorre devido aos efeitos de temperatura causados pelo aquecimento local do laser. A elevação da temperatura promove um aumento nos parâmetros da célula unitária, deslocando os modos para menores número de onda [55].

Figura 16 – Variação da FWHM do modo T_{2g} (461 cm⁻¹) do Ce no CeMn.



A FWHM (*Full Width at Half maximum* – largura máxima à meia altura) das bandas em 461 e 660 cm^{-1} diminuiu ao aumentar-se a potência até 4,0 mW. A FWHM do modo T_{2g} diminuiu 31 cm^{-1} com a elevação da potência do laser de 0,017 a 4,0 mW (Figura 16). Sugere-se que esses comportamentos são devidos ao crescimento de grão e aumento da rugosidade da superfície induzidos pela temperatura, ou seja, devido a sinterização [4].

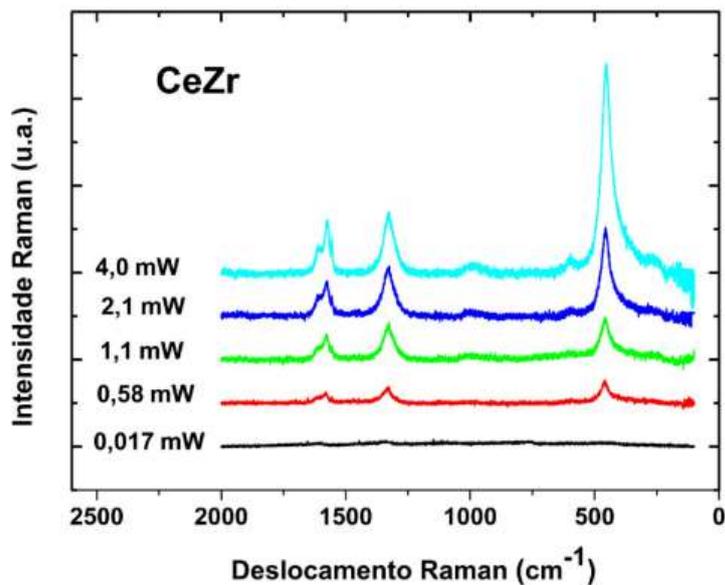
Portanto, ocorreram mudanças estruturais com formação de vacâncias de oxigênio e oxidação no óxido binário CeMn, quando se investigam suas propriedades vibracionais variando-se a potência do laser.

4.3 Efeitos da potência incidente do laser no óxido CeZr

Os espectros Raman do sólido CeZr na faixa de potência do laser entre 0,017 e 4,0 mW (região espectral de 100-2000 cm^{-1}) estão mostrados na Figura 17. No espectro de CeZr em pressão ambiente e à potência de 0,58 mW, visualiza-se o modo Raman em aproximadamente 461 cm^{-1} , que caracteriza sólidos com estrutura fluorita cúbica e é atribuído à banda de estiramento simétrico T_{2g} [42,43]. Além disso, sugere-se que as vibrações localizadas em 1334 cm^{-1} e 1583 cm^{-1} estão relacionadas às bandas D e G, respectivamente, ambas associadas à deposição de carbono estruturado na amostra. A banda G está relacionada à vibração C-C do material de carbono e a banda D é atribuída à vibração induzida por desordem da ligação C-C [56,57]. Propõe-se, também, que o modo em aproximadamente 1617 cm^{-1} corresponde à banda D* [58]. A presença de carbono residual na amostra pode ocorrer devido à agregação de impurezas pela exposição da amostra ao meio ambiente durante o processo de caracterização ou durante a síntese do sólido [59].

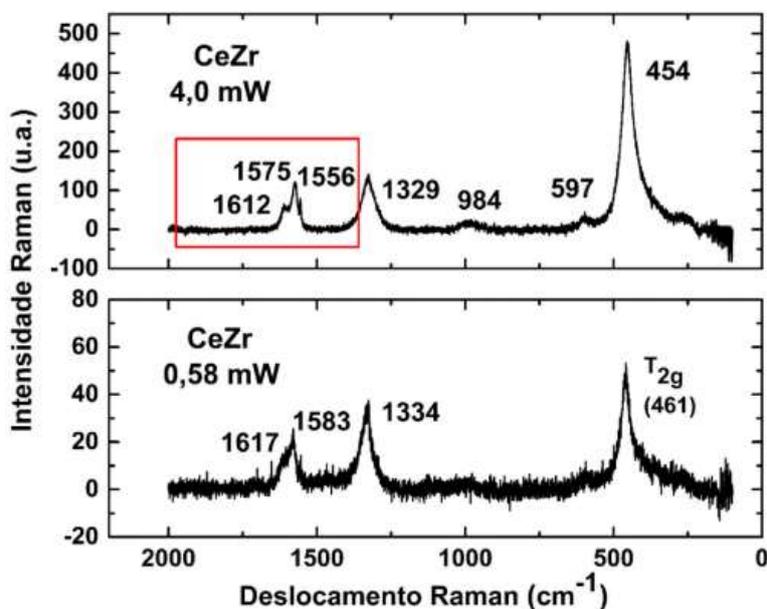
De acordo com a literatura, os modos $A_{1g} + 3E_g + 2B_{1g}$ são Raman ativos e esperados para a zircônia tetragonal t-ZrO₂ (grupo espacial $P42/nmc$). No entanto, assim como em outros estudos, nesta investigação não foi observado nenhum modo Raman devido ao ZrO₂, e isto deve-se à maior quantidade de CeO₂ em comparação ao ZrO₂, presente no CeZr [42].

Figura 17 – Espectros Raman do sólido CeZr variando-se a potência incidente do laser de 0,017 mW a 4,0 mW.



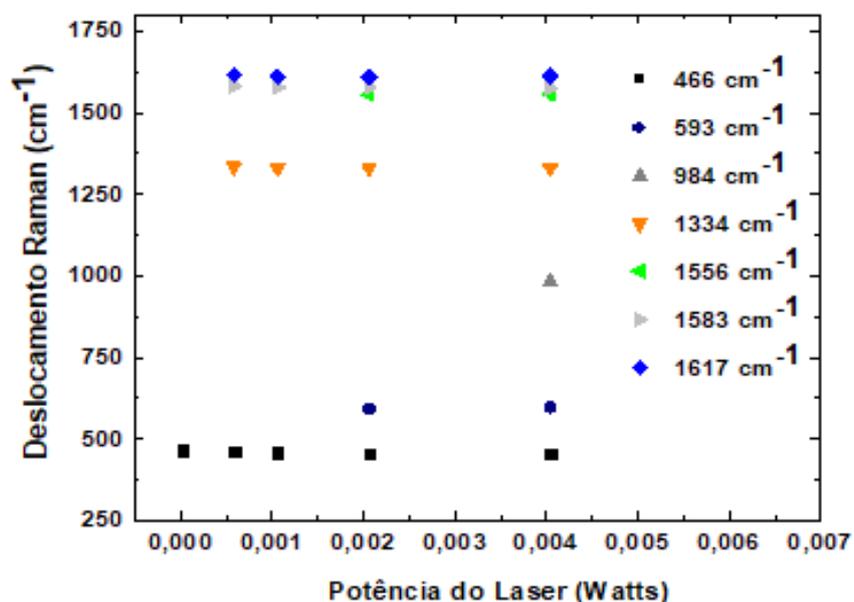
Elevando-se a potência do laser de 0,58 até 4,0 mW, um ombro na banda G fica mais visível, em cerca de 1556 cm⁻¹, associado a presença de carbono em nanotubos (Figura 18). Além disso, modos em cerca de 984 cm⁻¹ e 593 cm⁻¹ atribuídos às vibrações das ligações O-H e a vacâncias de oxigênio na estrutura de CeO₂, respectivamente, se tornam mais visíveis [2,45]. O aumento na potência do laser acarreta no aumento da temperatura do sólido e, conseqüentemente, a migração de oxigênio subsuperficial a partir de íons Ce⁺³ – O – Ce⁺⁴ pode ser induzida, ocasionando o aparecimento destes modos [4]. A razão de intensidades das bandas 593 cm⁻¹ e 461 cm⁻¹, $(I_{593} / I_{461}) = 0,1$, mostra uma relativa concentração de vacâncias de oxigênio [2].

Figura 18 – Espectros Raman do sólido CeZr com potência incidente do laser de 0,58 mW e de 4,0 mW.

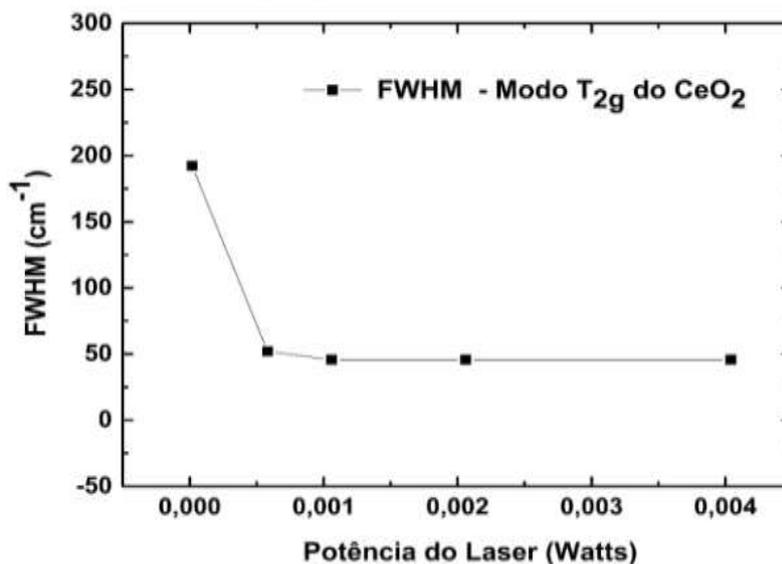


Além do surgimento dos modos mencionados acima, aumentando-se a potência do laser de 0,017 até 4,0 mW, variações na intensidade, na posição e na FWHM (*Full Width at Half maximum* – largura máxima à meia altura) dos modos também foram observadas. A intensidade dos modos cresceu com o aumento da potência incidente do laser. Essa elevação de intensidade observada nas bandas não é devido aos efeitos de temperatura, mas devido a uma maior interação entre a radiação incidente e as moléculas do sólido [4]. Nota-se que a intensidade do modo T_{2g} tem um crescimento bem maior em comparação aos demais modos devido a maior quantidade de CeO_2 em comparação aos demais componentes presentes no CeZr [42]. Aumentando-se a potência incidente do laser de 0,58 a 4,0 mW todos os modos se deslocaram para menores números de onda (*redshift*), como mostrado na Figura 19. Este deslocamento ocorre devido aos efeitos de temperatura causados pelo aquecimento local do laser [2,3]. O aumento de temperatura modifica os parâmetros da célula unitária do material, promovendo o deslocamento dos modos para menores números de onda [55].

Figura 19 – Variação das posições dos modos Raman do CeZr com a potência incidente do laser.



A FWHM (*Full Width at Half maximum* – largura máxima à meia altura) do modo principal (T_{2g}) diminuiu 7 cm^{-1} ao elevar-se a potência do laser de 0,58 até 4,0 mW (Figura 20). O estreitamento é devido ao efeito de sinterização, ou seja, ao aumento da rugosidade da superfície e crescimento de grão induzidos pela temperatura, em concordância com os estudos anteriores [4]. Os tamanhos de grão do CeZr com o aumento da potência incidente do laser são mostrados na Tabela 2.

Figura 20 – Variação da FWHM do modo T_{2g} (461 cm^{-1}) do Ce no CeZr.Tabela 2 – Valores de potência do laser, de deslocamento Raman do modo T_{2g} do CeO_2 e de tamanho do cristalito para o CeZr.

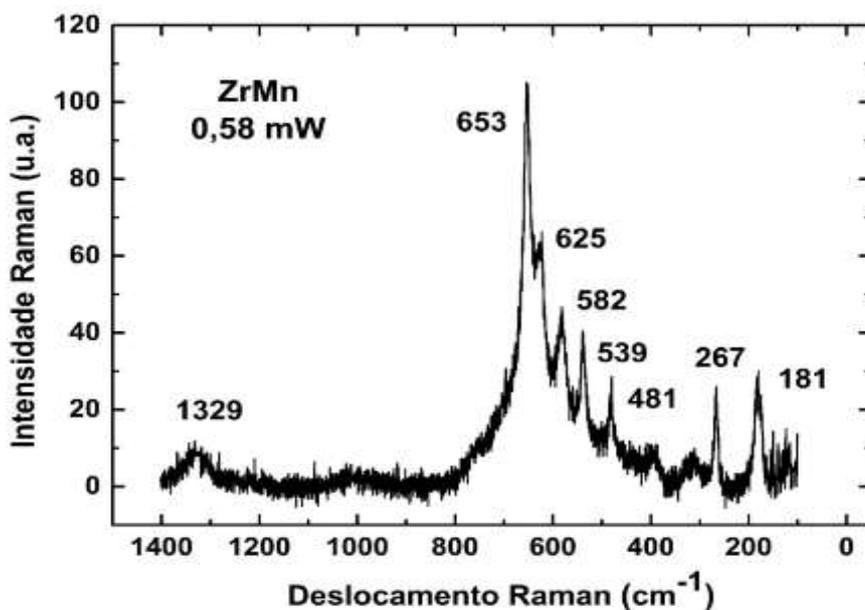
Potência do Laser (mW)	Modo Raman T_{2g} (Cm^{-1})	D_{calc} Raman (nm)
0,017	466	0,5
0,58	461	2,1
1,1	459	2,4
2,1	456	2,4
4,0	454	2,4

Os resultados sugerem que ocorreram mudanças estruturais no CeZr com formação de vacâncias de oxigênio e alterações no tamanho das partículas, variando-se a potência incidente do laser de 0,017 a 4,0 mW. Nenhuma transição de fase foi observada neste estudo, indicando a estabilidade deste sólido nas condições em análise.

4.4 Efeitos da potência incidente do laser no óxido ZrMn

O espectro Raman do sólido ZrMn com potência incidente do laser de 0,58 mW (região espectral de 100-1400 cm^{-1}) está mostrado na Figura 21. Os modos Raman observados em cerca de 181 (E_g), 267 (E_g), 539 (E_g) e 653 (A_{1g}) cm^{-1} estão relacionados a fase tetragonal do ZrO_2 enquanto as bandas em 481 e 625 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de alongamento das ligações Mn-O-Mn da fase $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$. O modo em aproximadamente 582 cm^{-1} é atribuído às vibrações Mn-O-Mn das fases MnO_2 [2,4]. Além disso, o modo Raman em 1329 cm^{-1} é o mesmo relatado no estudo de potência do laser na amostra de CeZr e é correspondente às vibrações induzidas por desordem da ligação C-C [56,57].

Figura 21 – Espectro Raman do sólido ZrMn com potência incidente do laser de 0,58 mW.

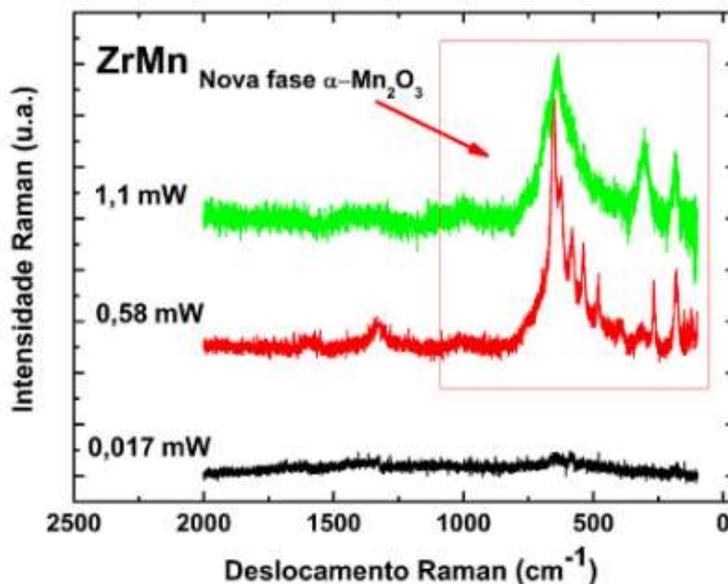


Comparando-se os modos observados neste trabalho com os relatados na literatura para o ZrO_2 e MnO_2 , é possível observar que as bandas relacionadas ao ZrO_2 foram deslocadas para menores números de onda [60]. Essa mudança é devido à forte interação entre o zircônio e o manganês confinados na nanoestrutura do ZrMn [61].

Aumentando-se a potência incidente do laser de 0,58 até 1,1 mW, grandes alterações no espectro do sólido são observadas. Há o desaparecimento de modos e o surgimento de outros, tornando o espectro à 1,1 mW completamente diferente do anterior, como mostrado na Figura 22. O espectro observado à 1,1 mW é semelhante ao espectro da fase $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ do sólido MnO_x [62-64]. Como relatado em estudos anteriores, a fase MnO_2 é muito instável sob irradiação a laser e é facilmente alterada para outra forma estrutural [65]. O

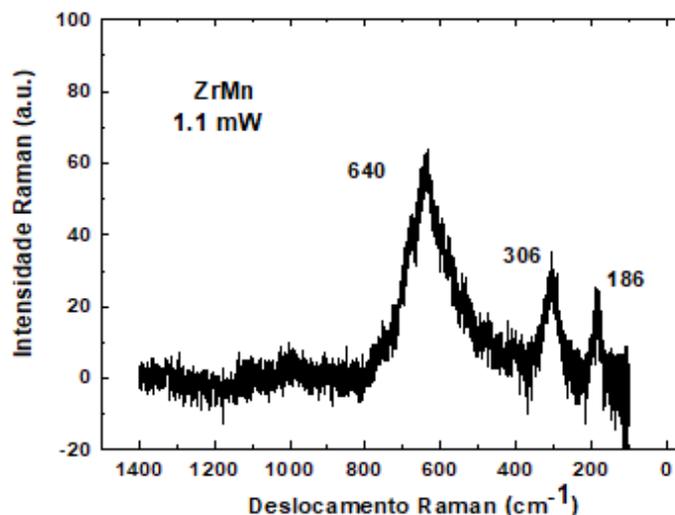
raio iônico do Zr^{4+} é maior que o do Mn^{4+} ou Mn^{3+} facilitando que o MnO_x exista na superfície do ZrO_2 mas não incorpore a rede [61]. Logo, sugere-se que ocorreu transformação das fases do MnO_x , presentes na superfície do ZrO_2 , para a fase $\alpha-Mn_2O_3$ que permanece até 2,1 mW.

Figura 22 – Espectros Raman do sólido ZrMn variando-se a potência incidente do laser de 0,017 mW a 1,1 mW.



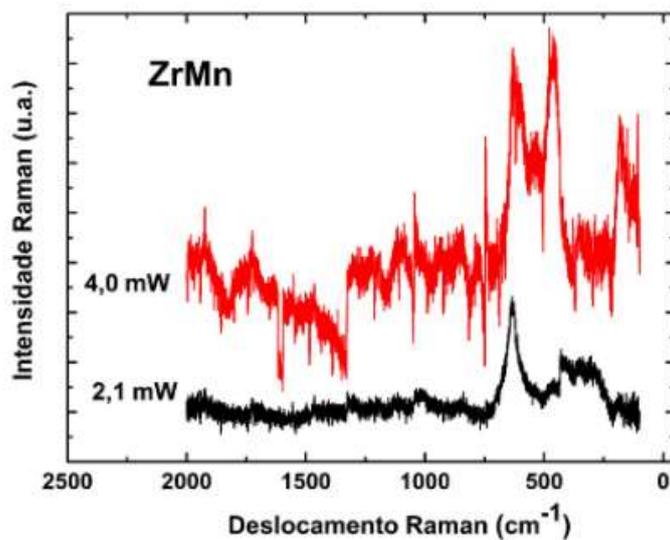
As bandas presentes à 1,1 mW estão evidenciadas na Figura 23. O modo em cerca de 186 cm⁻¹ está correlacionado a uma variedade de bandas fracas para $\alpha-Mn_2O_3$ [2,66]. Além disso, os modos em aproximadamente 306 e 640 cm⁻¹ correspondem às vibrações de flexão fora do plano do Mn_2O_3 e ao alongamento simétrico dos grupos Mn_2O_3 , respectivamente [39,54,67,68]. O assinalamento dos modos presentes em 1.1 mW sugere que o espectro corresponde ao da fase $\alpha-Mn_2O_3$.

Figura 23 – Espectro Raman do sólido ZrMn na potência incidente do laser de 1,1 mW.



Ao elevar-se a potência incidente de 2,1 até 4,0 mW, não é mais possível obter informações pelos espectros Raman do sólido (Figura 24), e a amostra sofre os fenômenos de sinterização e amorfização, que causam a desordem da estrutura cristalina do material.

Figura 24 – Espectros Raman do sólido ZrMn variando-se a potência incidente do laser de 2,1 mW a 4,0 mW.



Os resultados mostraram que ocorreu transformação das fases de MnO₂ para a α -Mn₂O₃ em aproximadamente 1,1 mW no ZrMn. Logo, o óxido catalisador CeZr em investigação é instável nas condições de potência do laser acima de 1,1 mW para aplicações catalíticas.

5 CONCLUSÃO

Os óxidos catalisadores $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ (CeZr), $\text{CeO}_2 - \text{MnO}_2$ (CeMn) e $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}_2$ (ZrMn), possuindo elevada área superficial, foram preparados pela rota de nanomoldagem. Os experimentos de Espectroscopia Raman, sob diversos valores de temperaturas (de 22 °C até 650 °C) foram executados no óxido binário CeZr e variando-se os valores de potência do laser (de 0,017 mW a 4,0 mW) nos sólidos CeMn, CeZr e ZrMn.

O catalisador CeZr não experimentou nenhuma transição de fase ao ser submetido a variação de temperatura de 22 a 650 °C, evidenciando a estabilidade deste sólido nas condições analisadas. Diminuição no tamanho de partícula e criações de defeitos devidos a vacâncias de oxigênio na estrutura também foram observados.

O óxido catalisador CeMn não apresentou transição de fase variando-se a potência do laser de 0,017 até 4,0 mW. No entanto, o laser induziu aquecimento local e consequentes efeitos de sinterização, oxidação das fases relacionadas ao MnO_2 e criação de vacâncias de oxigênio.

Variando-se a potência do laser de 0,017 a 4,0 mW, nenhuma transição de fase ocorreu para o sólido CeZr, mas efeitos de sinterização e surgimento de vacâncias de oxigênio foram observados.

O sólido ZrMn apresentou transformações das fases do MnO_x , que se situavam na superfície do ZrO_2 , para a fase $\alpha - \text{Mn}_2\text{O}_3$, na potência incidente do laser de 1,1 mW. Além disso, o sólido apresentou efeitos de sinterização e amorfização. Portanto, este óxido apresentou-se o mais instável nas condições de potência do laser analisadas em comparação com o CeZr e ZrMn.

O CeZr apresentou boa estabilidade estrutural tanto nos estudos de temperatura quanto de potência do laser. Dentre os sólidos investigados, o CeZr foi o que apresentou menos alterações estruturais variando-se a potência do laser. Por outro lado, o sólido ZrMn apresentou alterações significativas, destacando sua instabilidade aos efeitos térmicos do laser.

Esses resultados dão origem a novas informações e perspectivas sobre o comportamento dos óxidos CeMn, CeZr e ZrMn nas condições de potência do laser estudadas, e do óxido CeZr sob condições de elevadas temperaturas, para aplicações catalíticas e utilizações tecnológicas.

6 PERSPECTIVAS

Propõe-se continuar o trabalho, complementando a caracterização dos óxidos por meio de outras técnicas, tais como Espectroscopia na região do Infravermelho e Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).

Investigar as propriedades dos óxidos apresentados neste estudo, através da técnica de espectroscopia Raman sob condições de elevadas pressões.

Investigar as propriedades vibracionais do óxido ZrMn por Espectroscopia Raman variando-se a temperatura.

REFERÊNCIAS

- [1] Payri, R.; Salvador, F. J.; Gimeno, J.; Bracho, G. *Fuel* 90 (2011) 1172–1180.
- [2] Silva, A. N.; Pinto, R. C. F.; Freire, P. T. C.; Júnior, J. A. L.; Oliveira, A. C.; Filho, J. M. *Spectrochim. acta, Part A. Mol. biomol. spectrosc.* 138 (2015) 763–773.
- [3] Silva, A. N.; Neto, A.B.S.; Oliveira, A. C.; Junior, M. C.; Júnior, J. A. L.; Freire, P. T. C.; Filho, J. M.; Oliveira, A. C.; Lang, R. *Spectrochim. Acta A* 198 (2018) 160–167.
- [4] Oliveira, A.C.; Silva, A.N.; Junior, J.A.L.; Freire, P.T.C.; Oliveira, A.C.; Filho, J.M.; *Journal of Physical and Chemistry of Solids.* 102 (2017) 90–98.
- [5] Tang, X.; Li, Y.; Huang, X.; Xu, Y.; Zhu, H.; Wang, J.; Shen, W. *Appl. Catal. B: Environmental* 62 (2006) 265–273.
- [6] Di Monte, Roberta.; Kašpar, Jan (2005). *Catalysis Today.* 100 (1–2): 27–35.
- [7] Trovarelli, Alessandro (1996). *CatalysisReviews.* 38 (4): 439- 520.
- [8] Zaki, M. I.; Hasan, M. A.; Pasupulety, L.; Fouad, N. E.; Knozinger, H. *New J. Chem.*, 23 (1999) 1197-1202.
- [9] Matsukuma, I.; Kikuyama, S.; Kikuchi, R.; Sasaki, K.; Eguchi, K. *Applied Catalysis B: Environ.*, 37 (2002) 107–115.
- [10] Filho, J. M. *Tese de doutorado.* Instituto de Física – Universidade Estadual de Campinas, 1984.
- [11] Lima, C. L. *Tese de doutorado.* Departamento de Física – Universidade Federal do Ceará, 2011.
- [12] Krishnan, C. V. Raman and K. S. A New Type of Secondary Radiation. *Nature.* (1928), Vol. 121, pp. 501-502.
- [13] Santana, W. A. L. *Dissertação de Mestrado,* Instituto de Física – Universidade Federal da Bahia, 2006.
- [14] Santos, A. R.; Menezes, D. B.; Ellena, J.; Andrade, M. B. *Quim. Nova* 42(5) (2019) 489–496.
- [15] Turrell, G.; Corset, J. *Raman Microscopy: Developments and Applications.* s.l.: Academic Press, JUN-1996. ISBN 10: 0-12-189690-0.
- [16] Figueiredo, R. C. *Tese de Doutorado.* Departamento de Física – Universidade Federal do Ceará, 2013.
- [17] LONG, D. A. The Raman effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by. [S.l.]: John Wiley & Sons Ltd, 2002.

- [18] Wang, Y.; Wang, Yanquin; Ren, J.; Mi, Y.; Zhang, F.; Li, C.; Liu, X.; Guo, Y.; Guo, Yanglong; Lu, G. *J. Solid State Chem.*, 183, 277-284, 2010.
- [19] Valdés-Solís, T.; Fuertes, A. B.; *Mater. Res. Bull.*, 41, 2187-2197, 2006.
- [20] Deshpande, A.S; Niederberger, M.; *Microp. Mesop. Mater.* 101, 413, 2007.
- [21] Silva, A. N. *Tese de doutorado*. Departamento de Física – Universidade Federal do Ceará, 2015.
- [22] Abecassis-Wolfovich, M; Landau, M.V; Brenner, A.; Herskowitz, M. *J. Catal.*, 247, 201-213, 2007.
- [23] Cao, J.; Mao, Q.; Shi, L.; Qian, Y. *J. Mat. Chem.*, 21, 16210, 2011.
- [24] Navarro, R. M.; Álvarez-Galván, M. C.; Sánchez, M. C.; Rosa, F.; Fierro, J. L. G. *Appl. Catal. B* 55, 229, 2007.
- [25] Guo, Q.; Zhao, Y.; Wang, Z.; Skrabalak, S. E.; Lin, Z.; Xia, Y. *J. Phys. Chem. C*, 112, 20135, 2008.
- [26] Vasconcelos, S. J. S.; Lima, C. L.; Filho, J. M.; Oliveira, A. C.; Barros, E. B.; de Sousa, F. F.; Rocha, M. G. C.; Bargiela, P.; Oliveira, A. C. *Chem Eng J* 168, 656-664, 2011.
- [27] Batista, A. H. M.; Ramos, F. S. O.; Braga, T. P.; Lima, C. L.; de Sousa, F. F.; Barros, E. B. D.; Filho, J. M.; Oliveira, A. S.; Sousa, J. R.; Valentini, A.; Oliveira, A. C. *Applied Catalysis A*. (2010), Vol. 382, pp. 148-157.
- [28] Ferreira, R. *Dissertação de Mestrado*. Programa de pós-graduação em Engenharia. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2011.
- [29] Keramidas, V. G.; White, W. B.; *The J. Chem. Phys.*, 59, 3, 1561.
- [30] Mehrotra, S.; Sharma, P.; Rajagopalan, M.; Bandyopadhyay, A. K.; *Solid State Comm.*, 140, 313-317, 2006.
- [31] B. Liu, M. Yao, B. Liu, Z. Li, R. Liu, Q. Li, D. Li, B. Zou, T. Cui, and G.Zou. *The J. of Phys. Chem. C*. 2011, 115, 4546-4551.
- [32] Monteiro, A. P. M. *Dissertação de Mestrado*. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2005.
- [33] Bouvier, P.; Lucazeau, G. *J. Phys. Chem. of Solids*, 61, 569-578, 2000.
- [34] Bouvier, P.; Djurado, E.; Ritter, C.; Dianoux, A. J.; Lucazeau, G. *Int. J. Inorg. Mater.*, 3, 647-654, 2001.
- [35] Porto, S. P. S.; Bauman, R. P.; Rousseau, D. L. *J. Ram. Spectrosc.*, 10, 1981.
- [36] Rossomano, N. A. *Trabalho de conclusão de curso*. Departamento acadêmico de

engenharia de materiais – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.

[37] Post, J. E.; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 96 (1999) 3447.

[38] Gao, T.; Fjellvag, H.; Norby, P. *Anal. Chim. Acta.* 648 (2009) 235-239.

[39] Bernard, M. C.; Goff, A. H.; Thi, B. V.; Torresi, S. C. de, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 3065.

[40] Gonçalves, R. O. *Tese de doutorado.* Departamento de Física – Universidade Federal do Ceará, 2012.

[41] Saitzek, S.; Blach, J.-F.; Villain, S.; Gavarrri, J.-R. *Phys. Stat. Solidi (a)* 205 (2008) 1534–1539.

[42] Yashima, M.; Arashi, H.; Kakihana, M.; Yoshimura, M. *J Am Ceram Soc*, 1994, 77(4): 1067–1071.

[43] Zhang, F.; Chen, C. H.; Hanson, J. C.; Robinson, R. D.; Herman, I. P.; Chan, S. W. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(3): 1028–1036.

[44] McBride, J. R.; Hass, K. C.; Poindexter, B. D.; Weber, W. H. *J. Appl. Phys.* 76 (1994), p. 2435.

[45] Reddy, B. M.; Khan, A.; Yamada, Y.; Kobayashi, T.; Loidant, S.; Volta, J. C. *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003), p. 11475.

[46] Mazali, I. O.; Viana, B. C.; Alves, O. L.; Filho, J. M.; Filho, A. G. S. *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 622–627.

[47] Sousa, H. S. A.; Barros, F. A. A.; Vasconcelos, S. J. S.; Filho, J. M.; Lima, C. L.; Oliveira, A. C.; Ayala, A. P.; Junior, M. C.; Oliveira, A. C. *Appl. Catal. A: Gen.* 406 (2011) 63–72.

[48] Escribano, V. S.; Martínez, C. H.; Baz, A. C.; Amores, J. M. G.; López, E. F. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 83 (2011) 236–241.

[49] Choi, H. C.; Jung, Y. M.; Kim, S. B. *Vib. Spectrosc.* 37 (2005) 33–38.

[50] Spanier, J. E.; Robinson, R. D.; Zhang, F.; Chan, S.-W.; Herman, I. P. *Phys. Rev.B.* 2001, 64, 245407.

[51] Jehng, J.-M. *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 5816–5822.

[52] Shyu, J. Z.; Weber, W.H.; Gandhi, H.S.; *J. Phys. Chem.*, 92, 4964-4970, 1988.

[53] Pushkarev, V.; Kovalchuk, V. I.; d'Itri, J. L. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5341.

[54] Buciuman, F.; Patcas, F.; Craciun, R.; Zahn, D.R.T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999), 185–190.

[55] Fazio, B.; Spadaro, L.; Trunfio, G.; Negro, J.; Arena, F. *J.Raman Spectrosc.* 2011, 42,

1583-1588.

[56] Pinheiro, A. L.; Pinheiro, A. N.; Valentini, A.; Filho, J. M.; Sousa, F. F.; Sousa, J. R.; Rocha, M.G.C.; Bargiela, P.; Oliveira, A. C. *Catal Commun*, 11 (2009), pp. 11-14.

[57] Damyanova, S.; Pawelec, B.; Arishtirova, K.; Martinez Huerta, M. V.; Fierro, J. L. G. *Appl Catal B Environ*, 89 (2009), pp. 149-159.

[58] Saito, R.; Grüneis, A.; Samsonidze, G. G.; Brar, V. W.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Jorio, A.; Cançado, L. G.; Fantini, C.; Pimenta, M. A.; Souza Filho, A. G. *New J. Phys.*, 5 (2003), p. 157.

[59] Tuinstra, F.; Koenig, J.L. *The Journal of Chemical Physics*, v.53, p.1126- 1130, 1970.

[60] Boullosa-Eiras, S.; Vanhaecke, E.; Zhao, T.; Chen, D.; Holmen, A. *Catal. Today* 166 (2011) 10–17.

[61] Lima, C. L.; Vasconcelos, S. J. S.; Filho, J. M.; Neto, B. C.; Rocha, M. G. C.; Bargiela, P. Oliveira; A. C. *Appl. Catal. A: General* 399 (2011) 50-62.

[62] Han, Y.-F.; Chen, F.; Zhong, Z.-Y.; Ramesh, K.; Widjaja, E.; Chen, L.-W. *Catal. Commun.*, 7 (2006), pp. 739-744.

[63] Han, Y.-F.; Chen, F.; Zhong, Z.-Y.; Ramesh, K.; Chen, L.-W.; Widjaja, E. *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006), pp. 24450-24456.

[64] Xu, J.; Deng, Y.-Q.; Luo, Y.; Mao, W.; Yang, X.-J.; Han, Y.-F. *J. Catal.*, 300 (2013), pp. 225-234.

[65] Widjaja, E.; Sampanthar, J. T. *Anal. Chim. Acta* 585 (2007) 241–245.

[66] Luo, Y.; Deng, Y.-Q.; Mao, W.; Yang, X.-J.; Zhu, K.; Xu, J.; Han, Y.-F. *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 20975–20981.

[67] Chua, Y. T.; Stair, P. C.; Wachs, I. E. *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001), p. 8600.

[68] Chalmers, J. M.; Griffiths, P. R (Eds.). *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley, UK (2002).