



ESTUDO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO UTILIZANDO CATALISADORES DE CÉRIA DOPADA COM ÍNDIO

STUDY KINETIC OF DEGRADATION OF BLUE METHYLENE USING CATALYSTS OF INDIUM-DOPED CERIA

M. H. M. RODRIGUES¹, L. M. SANTOS², R. F. GONÇALVES³, M. R. C. SANTOS¹, M. F. C. GURGEL¹, M. J. GODINHO^{1,4}

¹ Universidade Federal de Goiás- Regional Catalão, Departamento de Química, Brasil

² Instituto Federal Goiano – Campus Urutaí, Departamento de Química, Brasil

³ Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Brasil

⁴ Universidade Federal de São Carlos, DEMa, Brasil

*M. J. Godinho. Departamento de Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão, Goiás, Brasil, Fone: +55 64 34415334
Endereço de E-mail godinho.mj.ufg@gmail.com

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2017-10-03

Accepted 2017-11-08

Available online 2018-02-28

palavras-chave

Cério

Índio

Dopagem

Fotocatálise

Degradação

keywords

Cerium

Indium

Doping

Photocatalysis

Degradation

RESUMO

A céria (CeO_2) tem atraído a atenção de muitos pesquisadores devido à sua variabilidade de aplicações. Entretanto, este trabalho teve como finalidade investigar a influência do dopante índio (In) na morfologia e nas propriedades fotocatalíticas da céria. A céria dopada com 10, 15 e 20% em mol de índio ($Ce_{1-x}In_xO_2$) foi obtida pelo método de coprecipitação acrescida do tratamento hidrotérmico assistido por microondas. Os materiais obtidos apresentaram diferentes morfologias com tamanhos entre 200 e 600 nm, dependendo da concentração de dopante utilizada. A morfologia também tem corroborado nas propriedades fotocatalíticas observadas na degradação do azul de metileno, em que houve um melhor resultado nas proporções de 10 e 15% em mol de índio. Por intermédio do perfil cinético observou-se que todos os materiais são regidos por uma lei de velocidade de pseudo primeira ordem.

ABSTRACT

The ceria (CeO_2) has attracted the attention of many researchers due to its variability of applications. However, this work has investigated the influence of the indium dopant (In) on the both morphology and photocatalytic properties of the ceria. The ceria doped with 10, 15 and 20 mol% of indium ($Ce_{1-x}In_xO_2$) was obtained by the co-precipitation method plus microwave assisted hydrothermal treatment. The obtained materials presented different morphologies with sizes between 200 and 600 nm, depending on the dopant concentration. The morphology also has corroborated with the photocatalytic properties observed in the degradation of methylene blue, in which has shown a better result in the proportions of 10 and 15% in mol of indium. By tracing the kinetic profile it has been observed that all materials are governed by a pseudo first order velocity law.

1. INTRODUÇÃO

O óxido de cério (CeO_2) tem atraído o interesse dos pesquisadores nos últimos tempos, devido seu grande potencial voltado para catálises, sensores de gás, pigmentos, dispositivos eletrocromáticos (ARAÚJO et al, 2012). Composto por um dos únicos elementos de terras raras que possuem dois estados de oxidação, tanto Ce^{3+} quanto Ce^{4+} , apresentam estrutura cúbica de corpo centrado do tipo fluorita de fórmula empírica AX_2 (DJURICI, 1925).

Sua estrutura é composta por íons metálicos cercados por oito ânions oxigênio que formam o vértice de um cubo, tendo uma distância considerável entre seus íons indicando possibilidades de dopagem. Quando ocorre o processo de dopagem há a formação de vacâncias de oxigênio devido a diferença de carga dos íons metálicos, variando de Ce^{4+} para Ce^{3+} . O processo de inserção de dopantes pode ser responsável pela potencialização das propriedades catalíticas (CAPDEVILA-CORTADA et. al., 2016). Alguns autores (LI, 2012; RENUKA, 2012; SUN, 2012) relatam uma maior eficiência catalítica no uso de nanofitas de céria na produção de hidrogênio e na oxidação de monóxido de carbono devido à maior exposição de sítios ativos das famílias de planos {001} e {110} apresentadas por esse formato. Outros fatores, citados na literatura, que também contribuem com a eficiência catalítica são a presença de vacâncias (SILVA, 2014; GODINHO, 2008) e a propriedade de estocagem de oxigênio da céria (BARANCHIKOV, 2010). Assim, o tipo e a quantidade de dopantes terras raras inseridos na céria mostram-se promissores para estudos de catálise (CHANG, 2014; YU, 2010).

Um dos métodos de síntese utilizado na produção de óxido de cério é o por precipitação. Neste método, a precipitação do óxido de interesse pode ser obtida através do uso de uma base, seja ela forte ou fraca. Os precursores do óxido, geralmente são sais solúveis, que de forma estequiométrica são precipitados a um determinado pH, que influencia na precipitação, sendo necessário uma escolha adequada da base (GONÇALVES, 2013). Essa etapa é considerada como nucleação, resultando a formação do composto de interesse, seguida do crescimento de grãos. As desvantagens deste método referem-se à tendência a formar aglomerados de partículas e nem sempre obter a fase de interesse isenta de posterior tratamento, devido a insuficiência energética requerida para estabilizar a fase de interesse (GODINHO, 2007). Porém, bons resultados na obtenção da céria são relatados na literatura quando a síntese por precipitação ou coprecipitação é realizada em um sistema hidrotérmico com assistido por microondas.

Esse método é considerado vantajoso, por controlar a morfologia de acordo com as variáveis: pressão, temperatura e tempo. Este método utiliza a irradiação por microondas que promovem o aquecimento do sistema através da agitação das moléculas de água fazendo com que haja uma maior desordem no sistema, provocando o crescimento das fitas em pressões diferentes da ambiente (ABDULLAH, 2015). O sistema hidrotérmico consiste em um forno microondas adaptado a um

controlador de temperatura, contendo um reator de teflon com suporte para um copo de teflon onde é adicionado a mistura reacional. Este sistema também é composto por um termopar, um manômetro, nos quais é feito o acompanhamento da pressão e temperatura de todo sistema e uma válvula de segurança (ASLAM, 2016).

Diferentes métodos de síntese podem resultar em diferentes morfologias devido à variáveis distintas de cada método, seja ele na definição da orientação de grãos por temperatura, pressão, organização dos íons no sistema, homogeneidade do tamanho de cristalito. Mas além dos métodos de síntese um fator importante na definição da morfologia é a utilização de dopantes (ISSA, 2008).

Os dopantes são responsáveis por provocar distorções na rede cristalina do material. Estas distorções são provenientes do tamanho do raio iônico, da eletronegatividade e da carga que estes íons apresentam e quando combinado com os métodos de síntese é comum notar diferentes morfologias apresentadas na literatura (MOGENSEN, 2000).

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi a obtenção de compostos de $\text{Ce}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_2$ bem como o estudo de suas propriedades fotocatalíticas frente a degradação do corante de azul de metileno.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Preparou-se soluções contendo íons de cério e índio de forma estequiométrica respeitando-se a proporção de 10, 15 e 20% em mol de índio em relação ao cério. Sob agitação constante, na solução contendo os íons foi adicionado NH_4OH (1:1) formando um precipitado, que foi submetido a posterior tratamento hidrotérmico assistido por microondas à 140°C por 16 minutos. O material tratado foi lavado atingindo $\text{pH}=7$ e seco durante 24 horas à 60°C .

As caracterizações estruturais dos materiais foram realizadas em um difratômetro de raios X, Shimadzu XRD 6100, com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com variação de ângulo de 5 a 75° utilizando uma taxa de $4^\circ/\text{min}$, realizadas à temperatura ambiente. As morfologias foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), Jeol JSM – 6610, operado a 10kV. A caracterização óptica foi realizada em um espectrofotômetro de absorvância na região ultravioleta modelo UVPC 2501 Shimadzu com esfera de refletância difusa de comprimento de onda 200-800nm.

Os testes fotocatalíticos foram realizados na presença de uma lâmpada de mercúrio de 450W durante 120 minutos com concentração de azul de metileno de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e a concentração dos catalisadores de $\text{Ce}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_2$ foi de 65 mg L^{-1} . A degradação foi acompanhada utilizando um espectrofotômetro de absorvância na região do visível em comprimento de onda de 664nm AJLAB AAJX-1000.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A formação da fase $Ce_{1-x}In_xO_2$ foi estudada em função da variação de concentração de íons de índio utilizado. Os difratogramas obtidos foram analisados através de um programa computacional DIFRACT com base de dados centrada no sistema JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) o qual permitiu a identificação dos picos obtidos através de possíveis combinações atômicas do material de interesse. Para todas as concentrações as amostras apresentaram picos de difração característicos de estrutura cúbica do tipo fluorita, evidenciada pela comparação com a ficha cristalográfica JCPDS 34-0394 e mostradas na Figura 1.

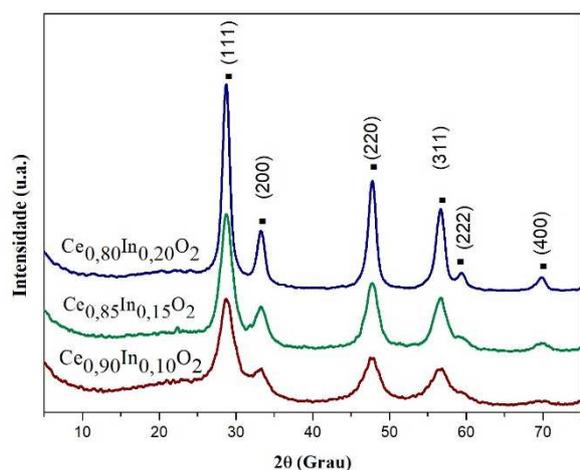


Figura 1- Difratogramas de raios X da $Ce_{1-x}In_xO_2$ em função da concentração de dopante.

Após comparar os resultados obtidos com as diferentes concentrações de íons índio utilizadas, observou-se que com o aumento da sua concentração promove-se uma diminuição nos valores de largura a meia altura dos padrões de difração de raios X. Este fato está relacionado a um aumento na cristalinidade do material. Além disso, através das análises dos picos de difração da Figura 1, foi calculado o tamanho médio de cristalito utilizando a fórmula de Debye-Scherrer, com base no pico (111), o qual apresentou um maior pronunciamento em relação aos demais, evidenciando um aumento de tamanho médio de cristalito à medida que a concentração de dopante aumenta como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Tamanho Médio de Cristalito das amostras sintetizadas

Material	Tamanho médio de cristalito (nm)
$Ce_{0,90}In_{0,10}O_2$	4,25
$Ce_{0,85}In_{0,15}O_2$	4,80
$Ce_{0,80}In_{0,20}O_2$	7,88

As morfologias dos compostos $Ce_{1-x}In_xO_2$ (com $x = 0,10; 0,15$ e $0,20$) foram investigadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). De acordo com a Figura 2 (a-d), observa-se que os materiais com concentrações de 10 e 15% em mol de índio em sua composição consistem em clusters cristalinos com formas irregulares, tendendo a formação de nanofitas da ordem de 300-600 nm. Por outro lado, para o material com concentração de 20% em mol de índio, é observada

a formação de partículas mais aglomeradas e irregulares sem apresentar a tendência a formar nanofitas, como ocorre para outras composições com menor concentração do dopante índio (Figura 2(e-f)). A literatura (GODINHO, 2010) mostra que nanofitas de céria dopada com gadolínio apresentaram excelentes respostas catalíticas, as quais foram atribuídas em grande parte a sua morfologia.

A presença dos elementos cério, índio e oxigênio foi comprovada através da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) mostrada na Figura 2g.

Quando comparadas as micrografias com os tamanhos médios de cristalitos obtidos, é possível concluir que a formação dos aglomerados é relativa e intrínseca ao método de síntese utilizado, pois há uma tendência de aglomeração quando formamos partículas nanométricas. A formação dos aglomerados está vinculada as forças de interações fracas de Van der Waals.

Com os resultados de espectroscopia na região do ultravioleta (Figura 3 (a-c)) foi possível calcular os valores de gap para os óxidos de cério dopados com índio ($Ce_{1-x}In_xO_2$), utilizando o método de Wood-Tauc (WOOD, 1972). Os valores encontrados foram 2,89, 2,90 e 3,01 eV, respectivamente. A Figura 3 (a-c) revela que houve um pequeno aumento no valor do gap à medida que a concentração do dopante foi aumentada. Este comportamento provavelmente está relacionado com a presença de níveis intermediários de energia entre a banda de valência e a banda de condução e também aos níveis eletrônicos de energia. Ou seja, o aumento da concentração de dopante na rede cristalina da céria, pode provocar mudanças nos níveis de energia do sistema e conseqüentemente resultar em uma variação nos valores de gap, como observado. Neste caso, ocorre a formação de defeitos pela inserção do dopante em diferentes concentrações na rede cristalina e isso é um dos fatores que podem influenciar nas propriedades da céria, tais como a resposta fotocatalítica, devido a recombinação dos pares de elétron-buraco gerados durante a exposição dos catalisadores a irradiação. Além do efeito da dopagem, acreditamos que os valores de gap observados, também estão relacionados a fatores como a morfologia e o tamanho das partículas.

Para avaliar a performance fotocatalítica, a solução do corante azul de metileno foi exposta a irradiação UV-Vis, na presença de uma quantidade apropriada do catalisador ($Ce_{1-x}In_xO_2$), para vários intervalos de tempo. A absorbância da solução de corante, após a exposição, foi obtida usando um espectrofotômetro UV-Vis. A taxa de degradação para a decomposição do azul de metileno foi estimada avaliando-se o comportamento das absorbâncias obtidas para cada amostra.

Os resultados apresentados na Figura 4, demonstram que as amostras de ($Ce_{1-x}In_xO_2$) são eficientes catalisadores para a fotodegradação do corante azul de metileno. Entretanto, foi possível observar que para a composição $Ce_{0,80}In_{0,20}O_2$, temos uma menor eficiência fotocatalítica (31% de degradação do corante, após 120 minutos de exposição a irradiação UV-Vis) em comparação com as amostras de composição $Ce_{0,85}In_{0,15}O_2$ e $Ce_{0,90}In_{0,10}O_2$, respectivamente. Estas últimas alcançaram em torno de 52% de degradação, após 120 minutos de exposição a irradiação UV-Vis e apresentaram resultados de morfologia e valores de gap mais próximos, diferentemente da amostra com composição $Ce_{0,80}In_{0,20}O_2$.

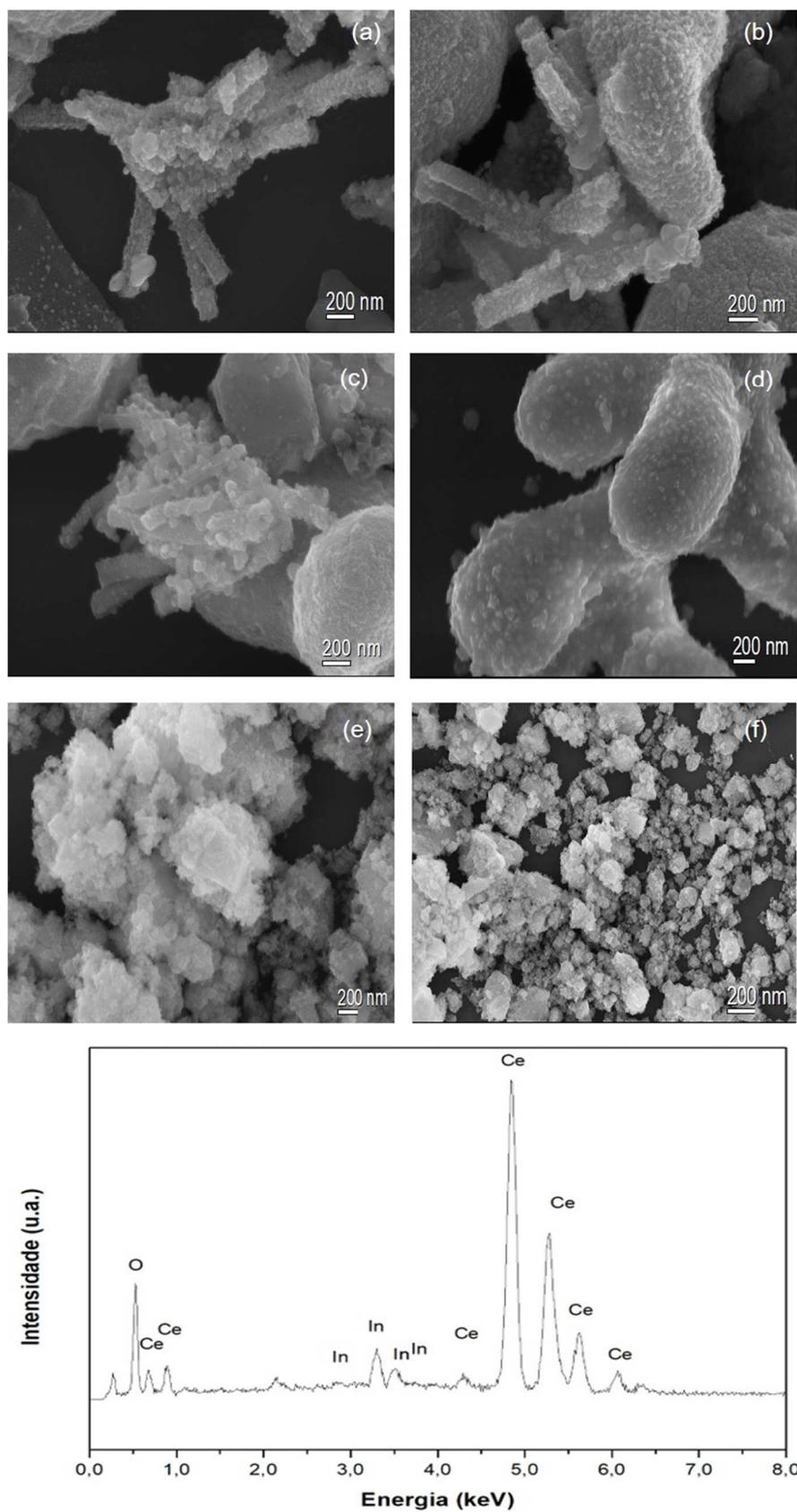


Figura 2 - Imagens de MEV de $Ce_{1-x}In_xO_2$: 10% em mol de In (a-b); 15% em mol de In (c-d); 20% em mol de In (e-f); espectro de EDS (g).

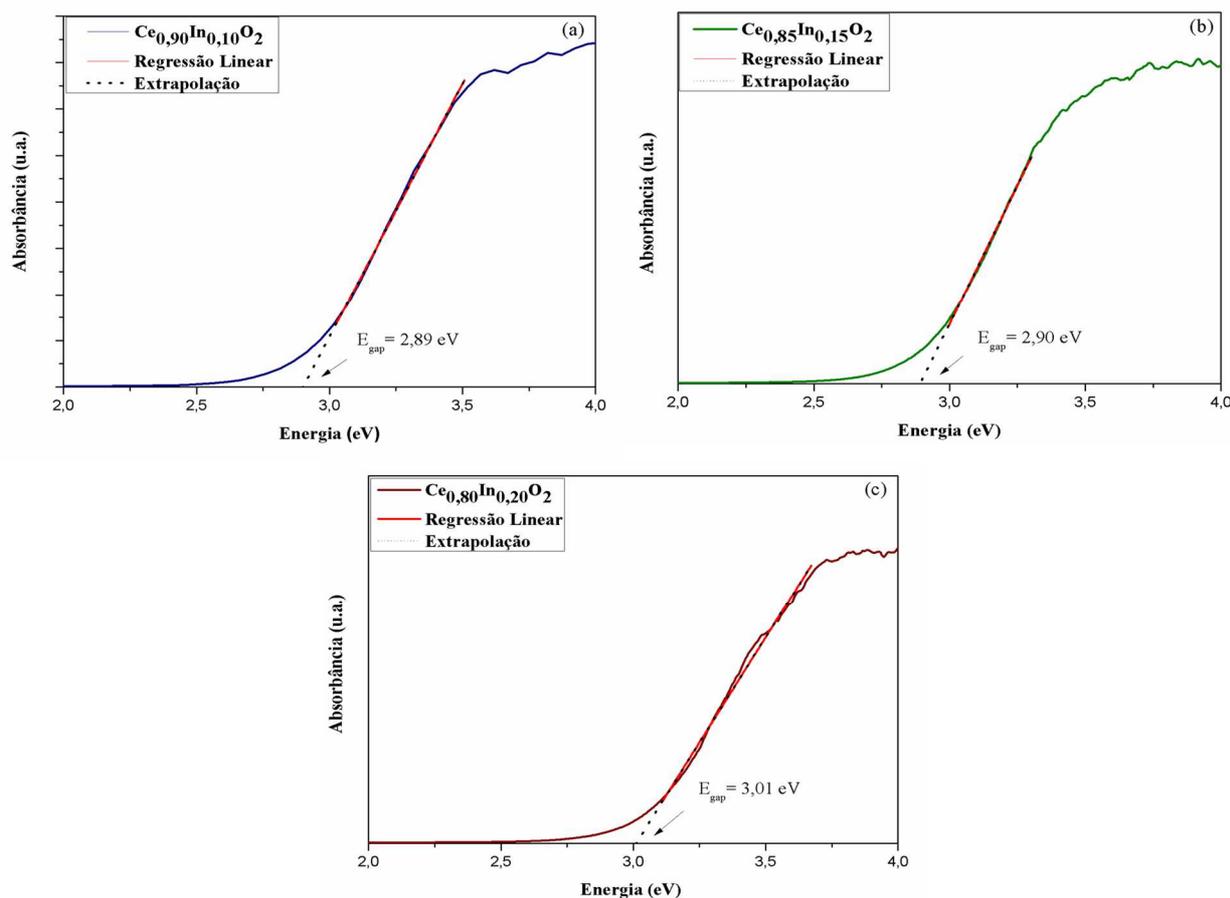


Figura 3(a-c) - Reflectância para os compostos $Ce_{1-x}In_xO_2$ com 10, 15 e 20% em mol de dopante.

De acordo com a literatura (GONÇALVES, 2015), o principal fator responsável pela baixa eficiência fotocatalítica de alguns cristais catalisadores pode ser a alta taxa de recombinação entre os elétrons foto gerados e os buracos na superfície do cristal. Isto sugere que as mudanças observadas no tamanho de partículas, morfologia e o maior valor do gap para a amostra de $Ce_{0,80}In_{0,20}O_2$ (Tabela 1, Fig. 3c), pode estar contribuindo para este fator e conseqüentemente, deixar de favorecer a eficiência fotocatalítica frente a degradação do azul de metileno para a composição com 20% em mol de índio. Portanto, os materiais que tenderam a formação de fitas (Figura 2 (a-d)) apresentaram melhores resultados de fotodegradação. Ademais, a presença de faces nas nanofitas, aumenta a área de planos mais ativos, fazendo com que o processo de formação de radicais hidroxila na superfície das amostras seja facilitado, o que também favorece a fotocatalise (GODINHO, 2010).

O estudo da cinética de degradação baseada nas concentrações de corante (C_n/C_0) em função do tempo e as constantes de velocidade de degradação (k) são mostrados na figura 5.

Com o objetivo de entender quantitativamente a cinética de reação para a degradação do corante azul de metileno a partir dos catalisadores estudados, nós aplicamos o modelo de pseudo-primeira ordem como expresso pela equação 1:

$$-\ln\left(\frac{C_n}{C_0}\right) = kt \quad (1)$$

A partir desta equação, obtemos a constante de velocidade (k) para cada um dos catalisadores. C_0 é a concentração inicial do corante (0 minutos de exposição a irradiação UV-Vis), C_n é a concentração da solução aquosa do

corante em diferentes tempos de exposição a luz UV-Vis, t é o tempo e k é constante de velocidade de degradação. De acordo com a equação 1, quando $-\ln(C_n/C_0)$ é plotado em função de t (tempo), obtemos uma linha reta, cuja inclinação é k (em min^{-1}). A Fig. 5 mostra que o valor da constante de velocidade de degradação do corante para o catalisador de composição $Ce_{0,80}In_{0,20}O_2$ é $k = 3,76 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Nota-se que este valor é menor em relação as demais constantes obtidas, mostrando que o corante nestas condições, para esta composição de catalisador, degrada menos comparado a outras composições. Por outro lado, o valor da constante de velocidade de degradação encontrado para os catalisadores $Ce_{0,85}In_{0,15}O_2$ e $Ce_{0,90}In_{0,10}O_2$, é $k = 5,67 \times 10^{-3}$ e $k = 5,45 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente (Tabela 2), demonstram uma maior eficiência em relação a composição $Ce_{0,80}In_{0,20}O_2$.

O modelo cinético proposto que melhor se ajustou (pseudo-primeira ordem) demonstrou elevada aplicabilidade, apresentando coeficiente de regressão linear (R^2) próximos de 1 (Tabela 2) em todos os experimentos, denotando um bom ajuste aos dados experimentais.

Com base nestes resultados, concluímos que uma percentagem considerável de corante foi fotodegradada com a utilização destes catalisadores, após 120 minutos sob iluminação UV-Vis, principalmente quando utilizamos as composições com 10 e 15% em mol de índio.

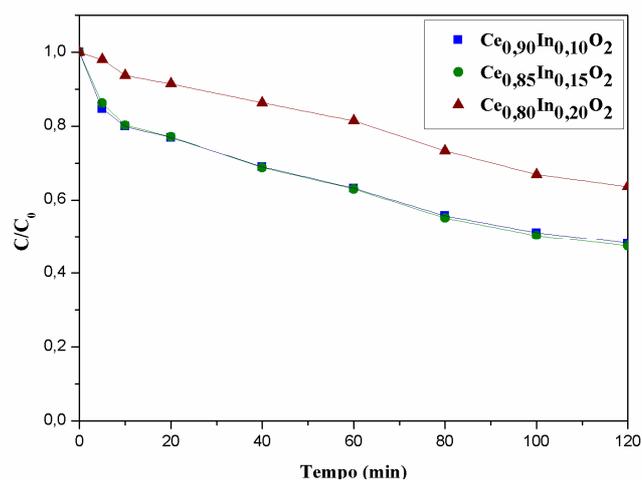


Figura 4 - Degradação do Azul de Metileno para os compostos de $Ce_{1-x}In_xO_2$.

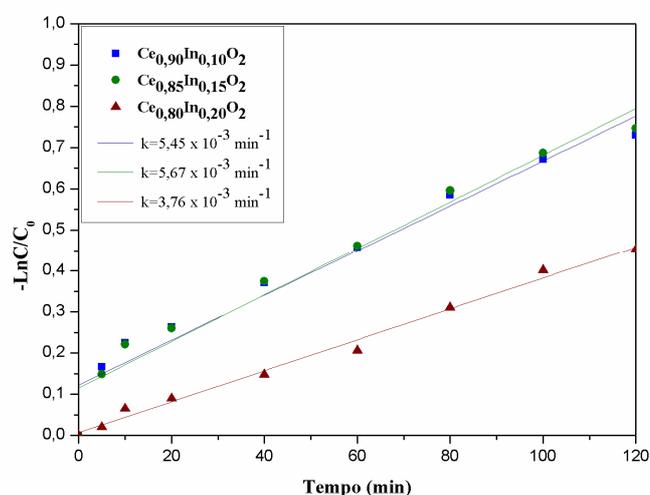


Figura 5 - Perfil cinético de pseudo primeira ordem para os compostos de $Ce_{1-x}In_xO_2$.

Tabela 2 – Parâmetros obtidos no estudo cinético de fotodegradação do corante azul de metileno utilizando catalisadores de $Ce_{1-x}In_xO_2$

Material	Constante de Velocidade (k) (min^{-1})	Coefficiente de Regressão Linear (R^2)
$Ce_{0,90}In_{0,10}O_2$	$5,45 \times 10^{-3}$	0,99
$Ce_{0,85}In_{0,15}O_2$	$5,67 \times 10^{-3}$	0,95
$Ce_{0,80}In_{0,20}O_2$	$3,76 \times 10^{-3}$	0,94

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método de síntese utilizado e o processamento hidrotérmico assistido por microondas é eficiente para a formação da céria dopada com índio. A aplicação destes materiais em fotocatalise, visando a degradação de corantes azul de metileno foi satisfatória, sendo possível concluir que a quantidade de dopante influencia de forma significativa na estrutura, morfologia do material e na performance com relação à degradação do corante azul de metileno.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem o suporte financeiro dados pelas agências de fomento CAPES/PROCAD: 182441, CNPq: 554580/2010-1 e CNPq: 485518/2013-9.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH H.; KHAN M. R.; PUDUKUDY M.; YAAKOB Z.; ISMAIL N. A. CeO₂-TiO₂ as a visible light active catalyst for the photoreduction of CO₂ to metanol J. Rare Earths, v. 33, p. 1155, 2015.
- ARAÚJO, V. D.; AVANSI, W.; CARVALHO, H. B.; MOREIRA, M. L.; LONGO, E.; RIBEIRO, C.; BERNARDI, M. I. B.. CeO₂ nanoparticles synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method: evolution from nanospheres to nanorods. CrystEngComm, v.14, p.1150-1154, 2012.
- ASLAM M.; QAMAR M. T.; SOOMRO M. T.; IQBAL M. I.; SALAH N.; ALMEELBI T.; GONDAL M. A. The effect of sunlight induced surface defects on the photocatalytic activity of nanosized CeO₂ for the degradation of phenol and its derivatives Appl. Catal., B: Environ., v. 180, p. 391, 2016.
- BARANCHIKOV A. E.; POLEZHAEVA O. S.; IVANOV V. K.; TRETYAKOV Y. D. Lattice expansion and oxygen non-stoichiometry of nanocrystalline ceria CrystEngComm., v. 12, p. 3531, 2010.
- CAPDEVILA-CORTADA M.; VILÉ G.; TESCHNER D.; PÉREZ-RAMÍREZ J.; LÓPEZ N.; Reactivity descriptors for ceria in catalysis, Applied Catalysis B: Environmental, v. 197, p. 299-312, 2016.
- CHANG C. J.; LINC. Y.; HSU M. H. Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanorods under UV and visible light J. Taiwan Inst. Chem. Eng., v. 45, p. 1954-1963, 2014.
- DARROUDI M.; SARANI M.; OSKUEE R. K.; ZAK A. K.; HOSSEINI H. A.; GHOLAMI L. Green synthesis and evaluation of metabolic activity of starch mediated nanoceria Ceram. Int., v. 40, p. 2041. 2014.
- DJURICIC B.; PICKERING S. Nanostructured Cerium Oxide: Preparation and Properties of Weakly-agglomerated Powders. Journal of European Ceramic Society, v. 19, p. 1925, 1999.
- GODINHO M. J.; GONCALVES, R. F.; LEITE E. R.; RAUBACH C. W.; CARREÑO N. L.V.; PROBST L. F. D.; LONGO E.; FAJARDO H. V. Gadolinium-doped cerium oxide nanorods: novel active catalysts for ethanol reforming. Journal of Materials Science, v. 45, p. 593-598, 2010.
- GODINHO M.J.; GONCALVES R. F.; SANTOS L. P. S.; VARELA, J.A.; LONGO E.; LEITE E. R. Room temperature co-precipitation of nanocrystalline CeO₂ and Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9-δ} powder. Materials Letters (General ed.), v. 61, p. 1904-1907, 2007.
- GODINHO M.J.; RIBEIRO C.; LONGO E.; LEITE E. R. Influence of Microwave Heating on the Growth of Gadolinium-Doped Cerium Oxide Nanorods. Crystal Growth & Design, v. 8, p. 384-386, 2008.
- GONÇALVES R. F.; CASTRO D. A.; SANTOS M. R. C.; FIGUEIREDO A. T. ; BARRADO C. M.; LEITE E. R.; GODINHO M.J. Estudo do crescimento de nanofitas de céria dopada com gadolínio por sistema de aquecimento por

- microondas. Cerâmica (São Paulo. Impresso), v. 59, p. 426-430, 2013.
- GONÇALVES R. F.; CAVALCANTE L. S.; NOGUEIRA I. C.; LONGO E.; GODINHO M. J.; SCZANCOSKI J. C.; MASTELARO V. R.; PINATTI I. M.; ROSA I. L. V.; MARQUES A. P. A.. Rietveld refinement, cluster modelling, growth mechanism and photoluminescence properties of $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ microcrystals. *CrystEngComm*, v. 17, p. 1654-1666, 2015.
- ISSA M.; PETITC.; BRILLARD A.; BRILHAC J. F. Oxidation of carbon by CeO_2 : Effect of the contact between carbon and catalyst particles. *Fuel*, v. 87, p. 740, 2008.
- LI L.; HU S. G.; LU J. Q.; LUO M. F. Review of oxygen vacancies in CeO_2 -doped solid solutions as characterized by Raman spectroscopy. *Acta Phys. Chim. Sin.*, v. 5, p. 1012, 2012.
- MOGENSEN M.; SAMMES N. M.; TOMPSETT A. G. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics*, v. 129, p. 63, 2000.
- RENUKA N. K. Structural characteristics of quantum-size ceria nano particles synthesized via simple ammonia precipitation. *J. Alloys Compd.*, v. 513, p. 230, 2012.
- SILVA A. G. M.; RODRIGUES T. S.; DIAS A.; FAJARDO H. V.; GONÇALVES R. F.; GODINHO M. J.; ROBLES-DUTENHEFNER P. A. $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1.9-\delta}$ nanoparticles obtained by microwave-assisted hydrothermal processing: an efficient application for catalytic oxidation of α -bisabolol. *Catalysis Science & Technology*, v. 4, p. 814-821, 2014.
- SUN C. W.; LI H.; CHEN L. Q. Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. *Energy Environ. Sci.*, v.5, p. 8475, 2012.
- WOOD D. L.; TAUC J.. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. *Phys. Rev. B-Solid State*, v. 5, n. 8, p. 3144-3152, 1972.
- YU T.; LIM B.; XIA Y. N. Aqueous-phase synthesis of single-crystal ceria nanosheets. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 49, p. 4484, 2010.