

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE CÉRIO PURO E DOPADO COM ZINCO PELO METODO HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICROONDAS

Adélio J. M. G. dos Santos (IC)¹, Ana L.P. Figueredo¹ (IC), Otto M. A. Cordeiro¹ (IC), Maria C. M. I. de Carvalho¹ (IC), Aislan L. Valerio¹(PG), Daniel C. Amaral¹ (PG), Hugo M. S. Nascimento¹(PG), Giselle M. Silva¹ (PG), Francisco M. Filho (PQ)¹

¹Universidade Federal de Itajubá-Campus Itabira

Palavras-chave: Óxido de Zinco. Óxido de cério. Nanopartículas.

Introdução

A síntese de nanopartículas de óxido de cério (CeO_2) dopado com zinco (Zn) foi realizada utilizando o método hidrotermal assistido por micro-ondas, visando melhorar as propriedades ópticas e catalíticas do material. A dopagem foi feita com concentrações de 0%, 4%, 8% e 12% de Zn, com o objetivo de investigar como o aumento da dopagem afeta as características estruturais e funcionais do CeO_2 . As nanopartículas sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia UV-Vis e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que a dopagem com Zn causou uma redução significativa na banda proibida, de 3,2 eV no CeO_2 puro para 2,6 eV nas amostras com 12% de Zn, indicando uma melhor absorção de luz visível. Além disso, a análise termogravimétrica (TG/DTA) revelou alta estabilidade térmica nas amostras dopadas. Esses resultados destacam o potencial das nanopartículas de CeO_2 dopadas com Zn para aplicações em fotocatalise e sensores, além de demonstrar a eficácia do método hidrotermal assistido por micro-ondas na produção de nanomateriais avançados.

Metodologia

A síntese das nanopartículas de óxido de cério dopado com zinco foi realizada utilizando o método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM). Primeiramente, foi preparado um precursor contendo nitrato de cério hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em água deionizada sob constante agitação. Em seguida, foram adicionadas diferentes concentrações de nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à solução, variando as concentrações de zinco em 0%, 4%, 8% e 12% mol.

O pH da solução foi ajustado para 10, utilizando hidróxido de potássio (KOH), enquanto a solução permanecia sob agitação constante. Após completa homogeneização, as soluções foram transferidas para um reator de politetrafluoroetileno (PTFE), que foi selado e colocado em um forno de micro-ondas a 2,45 GHz e 800

W. O processo de síntese ocorreu a uma temperatura de 100°C, com uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto, por um período de 8 minutos.

Após a síntese, o reator foi resfriado naturalmente até a temperatura ambiente. As suspensões resultantes foram centrifugadas a 2000 rpm por 45 minutos, e os precipitados foram lavados repetidamente com água deionizada para remover impurezas. Finalmente, os precipitados foram secos em estufa a 100°C por 48 horas, resultando na obtenção das nanopartículas de CeO_2 dopado com zinco.

Resultados e discussão

A análise termogravimétrica foi realizada para investigar a estabilidade térmica das amostras. A Figura 4 mostra as curvas de TG das amostras de CeO_2 puro e dopado com diferentes concentrações de zinco. As amostras dopadas com 4%, 8% e 12% de Zn mostraram uma leve perda de massa, indicando a presença de vacâncias de oxigênio, o que pode contribuir para uma maior reatividade catalítica. No entanto, todas as amostras apresentaram alta estabilidade térmica, com uma perda de massa inferior a 5% até temperaturas de 600°C⁽¹⁾.

Figura 1: Curvas de TG das amostras de CeO_2 puro e dopado com Zn.

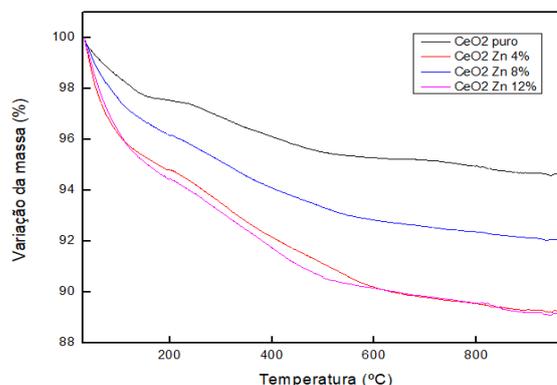
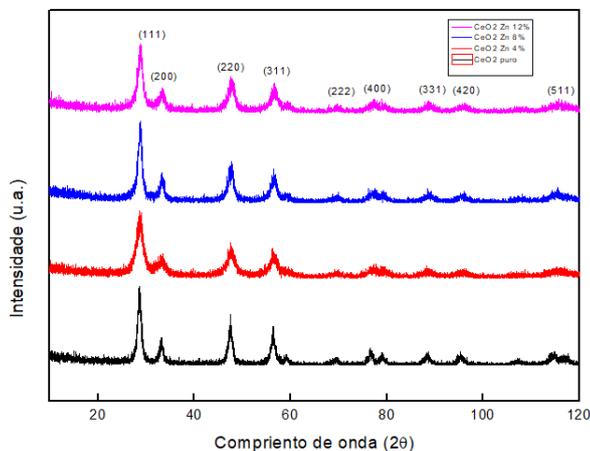
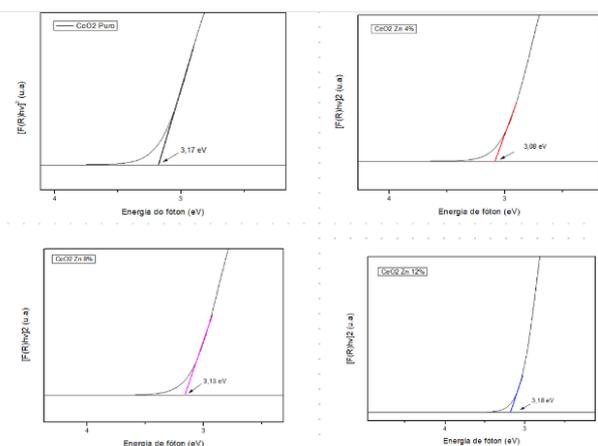


Figura 2. Difratomogramas de Raios-X do CeO₂ puro e dopado com diferentes concentrações de Zn.



A espectroscopia UV-Vis foi utilizada para determinar o bandgap das amostras. Conforme apresentado na Figura 2, a introdução de zinco nas amostras resultou em uma redução progressiva do bandgap. O CeO₂ puro apresentou um bandgap de aproximadamente 3,17 eV. Com a adição de 4% de zinco, o valor foi reduzido para 3,08 eV; com 8% de Zn, aumentou um pouco para 3,12 eV; e com 12%, atingiu 3,18 eV. Esse aumento no bandgap indica uma melhora na absorção de luz visível, o que é promissor para aplicações em fotocatalise⁽²⁾.

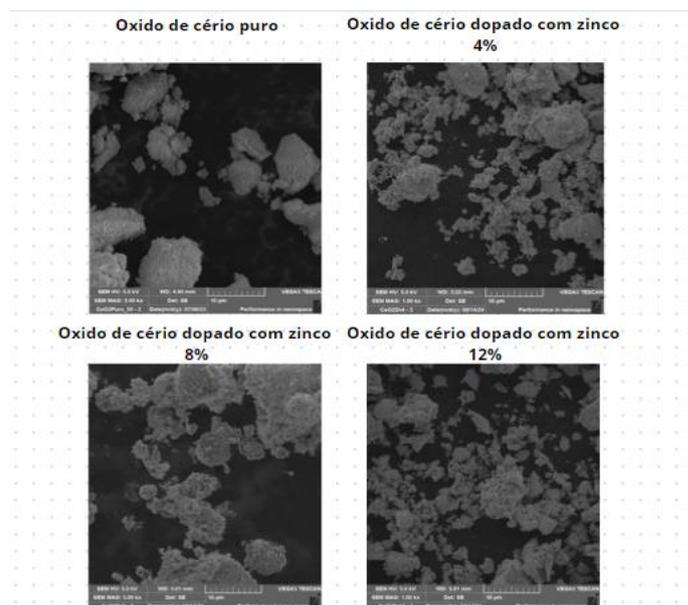
Figura 3. Curvas de absorção UV-Vis mostrando a redução do bandgap com a dopagem de zinco.



As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 3) revelaram que as nanopartículas de CeO₂ dopado com zinco apresentaram uma morfologia homogênea, com tamanhos de partículas variando entre 30-40 nm. Observou-se um alto grau de aglomeração,

provavelmente devido às forças de Van der Waals e interações eletrostáticas entre as partículas. As imagens também confirmaram que a dopagem com zinco não causou grandes alterações na morfologia das partículas, mas sim influenciou suas propriedades ópticas e estruturais⁽³⁾.

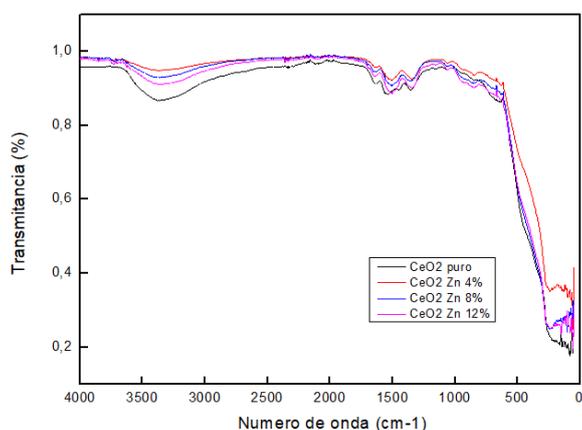
Figura 4. Imagens de MEV mostrando a morfologia das nanopartículas de CeO₂ dopado com Zn.



A espectroscopia de absorção no infravermelho foi utilizada como técnica complementar para identificar alterações nas unidades estruturais do CeO₂ e detectar a presença de possíveis fases adicionais ou contaminantes adsorvidas. Os espectros revelaram bandas de absorção relacionadas ao cluster [CeO₈], com picos em 1500 cm⁻¹ e 1300 cm⁻¹, correspondentes às vibrações de estiramento assimétrico das ligações metal-oxigênio. Outros modos de flexão simétricos foram detectados a aproximadamente 510 cm⁻¹, enquanto bandas abaixo de 400 cm⁻¹ indicaram a presença de ligações metal-oxigênio⁽¹⁾⁽⁴⁾.

À medida que o teor de Zn aumentava (4%, 8%, e 12%), notaram-se deslocamentos e alterações na intensidade dos picos, sugerindo distorções na estrutura do CeO₂. Essas mudanças são atribuídas à diferença no tamanho dos íons Zn²⁺ e Ce⁴⁺, que causam distorções na rede cristalina, criando vacâncias de oxigênio. Essas vacâncias são fundamentais para melhorar as propriedades catalíticas e ópticas do material, refletindo diretamente nas alterações observadas nos espectros de infravermelho⁽⁵⁾.

Figura 5. Espectros FT-IV(ATR) dos pós de $Ce_{1-x}ZnO_2$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 4\%$; (c) $x = 8\%$; (d) $x = 12\%$;



Conclusões

A dopagem de óxido de cério (CeO_2) com zinco resultou em poucas modificações nas propriedades do material. A dopagem reduziu o bandgap, aumentando a absorção de luz visível, e gerou vacâncias de oxigênio que potencializam suas aplicações em fotocatalise e sensores. Além disso, o método se mostrou eficaz, garantindo alta pureza e controle da morfologia das nanopartículas. Esses resultados destacam o potencial das nanopartículas dopadas para o desenvolvimento de materiais avançados e sustentáveis.

Agradecimentos

Gostaria de expressar minha profunda gratidão ao CNPQ, CAPES, LIMAV, FAPEMIG e à UNIFEI por seu apoio seu apoio fundamental em minha pesquisa, suas contribuições foram de grande importância para meu crescimento e desenvolvimento, permitindo-me alcançar meus objetivos e realizar pesquisas significativas, muito obrigado pelo seu valioso suporte contínuo.

Referências

1-HUANG, He et al. Effects of Mn-doped ceria oxygen-storage material on oxidation activity of diesel soot. *RSC advances*, v. 7, n. 12, p. 7406-7412, 2017.

2-Sahu D, Panda NR. (2020) Síntese de nanopartículas de óxido de zinco dopadas com cério pelo método de precipitação aquosa e estudo das propriedades estruturais e ópticas. *Indian Journal of Science and Technology*. 13(14): 1480-1485.

3-GOHARSHADI, Elaheh K.; SAMIEE, Sara; NANCARROW, Paul. Fabrication of cerium oxide nanoparticles: Characterization and optical properties. *Journal of colloid and interface science*, v. 356, n. 2, p. 473-480, 2011.

4-ENDRES, Stefan Christian; CIACCHI, Lucio Colombi; MÄDLER, Lutz. A review of contact force models between nanoparticles in agglomerates, aggregates, and films. *Journal of Aerosol Science*, v. 153, p. 105719, 2021.

5- ÖZER, Nilgün. Optical properties and electrochromic characterization of sol-gel deposited ceria films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 68, n. 3-4, p. 391-400, 2001.