

SÍNTESE DAS ESTRUTURAS ÓXIDO DE CÉRIO (CeO₂) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE SÍNTESE

Otto M. A. Cordeiro¹(IC), Ana Letícia P. Figueiredo¹(IC), Adelio J. M. G. Santos¹(IC), Daniel C. Amaral¹ (PG), Hugo M.S. Nascimento¹ (PG) Francisco M. Filho (PQ)¹

¹ Universidade Federal de Itajubá..

Palavras-chave: Método hidrotermal, micro-ondas, nanopartículas, tecnologia.

Introdução

Desde sua descoberta pelos cientistas Jakob Berzelius e Wilhelm Hisinger, na Suécia e Martin Heinrich Klaproth na Alemanha em 1803 (CARVALHO, 2020), o óxido de cério (CeO₂) tem sido objeto de intensa pesquisa na comunidade científica devido à sua estabilidade como um dos óxidos formados por esse elemento e suas notáveis propriedades. Entre essas propriedades, destacam-se sua faixa de potencial redox, alta mobilidade de oxigênio em sua estrutura cristalina, afinidade com compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre, e diversas aplicações em várias áreas, incluindo catálise, células combustíveis, indústria e medicina (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007).

O cério (Ce) é um metal de transição interna pertencente ao grupo dos lantanídeos, localizado no bloco f da tabela periódica. O cério é um dos elementos do grupo das terras raras e é relativamente abundante, com número atômico $Z = 58$ e configuração eletrônica [Xe]4f¹5d¹6s². Devido à sua eletropositividade, o cério possui dois estados de oxidação predominantes: Ce⁺³ e Ce⁺⁴. O estado Ce⁺³, trivalente, compartilha semelhanças com outros lantanídeos no mesmo estado de oxidação, mas é facilmente oxidado a Ce⁺⁴ e é instável em contato com ar e água. O estado Ce⁺⁴, tetravalente, é considerado eletronicamente estável devido à sua configuração eletrônica semelhante à de um gás nobre ([Xe]4f⁰) (CARVALHO, 2020).

A síntese do óxido de cério pode ser realizada por diversos métodos, sendo o mais atualizado o método de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (HAM). Este método se destaca por aquecer uniformemente a amostra, acelerar os processos de difusão, melhorar as propriedades mecânicas do sólido e reduzir o consumo de energia elétrica. Além disso, permite obter nanomateriais com alta pureza e cristalinidade, com controle preciso de homogeneidade, tamanho de partícula, composição química e morfologia das fases (CARVALHO, 2020).

Este estudo se concentra em três variações do tempo de síntese por meio do método HAM: 16 minutos, 24 minutos e 32 minutos, destacando a importância desse

parâmetro no processo.

As propriedades de cada uma das amostras obtidas serão avaliadas via processos de caracterização e ensaios (a serem definidas) durante as próximas etapas do estudo, para serem avaliados os efeitos específicos do tempo de síntese nas estruturas físicas do CeO₂.

Metodologia

Para a síntese do CeO₂ puro, foram medidos os reagentes necessários em uma balança analítica, visando a preparação de 8,0 g do material. Com esse objetivo, 30g do precursor: nitrato de cério III (Ce(NO₃)₃.6H₂O), a 434,218 g.mol⁻¹, foi dissolvido em água destilada e aquecido a 60°C com agitação constante até sua completa dissolução.

Na preparação da solução foram realizados cálculos estequiométricos padrão, com o precursor tendo sido obtido comercialmente.

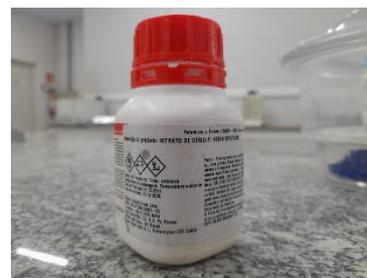


Imagem 1: Precursor.

O PH da solução foi ajustado para um valor próximo a 10 adicionando uma solução aquosa de KOH (2 mol/l) a velocidade lenta e constante. Após a homogeneização, as soluções resultantes foram divididas em três doses de 300 ml cada (volume arbitrado, pois é o volume máximo que o equipamento comporta) e transferidas para um reator de Teflon de 350 ml, transparente à radiação de micro-ondas, e então submetidas a sinterização hidrotérmica assistida por micro-ondas (2,15 GHz, 800 W) em três cenários temporais distintos: 16 minutos, 24 minutos e 32 minutos,

a 100°C, com uma taxa de aquecimento constante de 10°C/min.



Imagem 2: Forno Micro-ondas com reator de Teflon.

Após a síntese, os reatores foram resfriados à temperatura ambiente, e a suspensão resultante foi submetida a quatro ciclos de lavagens com água destilada em uma centrífuga a 2000 rpm. O tempo de cada etapa de lavagem variou, começando com 35 minutos e aumentando em 10 minutos nas etapas subsequentes. Por fim, os precipitados foram coletados e secos a 100°C por 72 horas em uma estufa.

Em seguida foi realizada a moagem do material coletado da estufa em pedra tipo ágata polida. O material resultante foi coletado e sua massa aferida em balança analítica novamente, sendo coletadas e devidamente distribuídas em recipientes do tipo Eppendorf, devidamente rotulados, separados pelo tempo de síntese no micro-ondas: 16 min, 24 min e 32 min.

Resultados e discussão

Até o momento, os estudos foram dirigidos à revisão bibliográfica sobre as características físico-químicas do CeO_2 de acordo com a literatura estabelecida, à aprendizagem sobre as metodologias de síntese por micro-ondas, à aprendizagem dos cálculos estequiométricos para as reações de síntese e formação das nanopartículas e, por fim, à prática e os modos de operação do maquinário necessários para a sinterização do composto na prática.

Na parte prática dos trabalhos foram realizados todos os procedimentos descritos na Metodologia, com a síntese das estruturas óxido de cério (CeO_2) em função do tempo de síntese, estabelecidos em três patamares diferentes: 16 min, 24 min e 32 min a 100°C com rampa de crescimento da temperatura em 10°C/min.

Conseguiu-se um rendimento bastante

satisfatório das reações, sendo possível armazenar 2,688 g do material obtido na síntese de 16 min; 2,769 g da síntese de 24 min e 1,849 g da síntese de 32 min, totalizando 7,306 g, que em comparação com os 8 g estipulados como objetivo de massa total para o produto da síntese, representam um rendimento de aproximadamente 90%.



Imagem 3: Produto da Síntese Armazenado em Eppendorfs.

Para uma melhor compreensão dos resultados obtidos até o momento se fazem necessárias as caracterizações morfológicas e estruturais dos materiais sinterizados.

Conclusões

A síntese do óxido de cério pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas se mostra viável e eficiente, com baixo consumo de tempo para grande quantidade de produto em função dos reagentes.

Ficou demonstrada a capacidade de controlar o processo em diferentes tempos de síntese e verificou-se que é de extrema importância o cuidado com o equipamento para que não hajam vazamentos de radiação micro-ondas.

O óxido de cério é um composto de alta relevância devido às suas diversas aplicações, que abrangem desde a detecção de gases tóxicos passando pela nanotecnologia, até o uso em semicondutores em diversas áreas, como mineração computação, armazenamento de energia e até mesmo na biomedicina ((MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007).

No entanto, é importante ressaltar que a obtenção de resultados validados dependerá da realização das etapas de caracterização morfológicas e estruturais, as quais estão programadas para os próximos semestres da pesquisa.

Agradecimentos

Agradecemos ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAv), à Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), à Fundação de Apoio ao Ensino, Pesquisa e Extensão de Itajubá (FAPEPE), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de

Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo amplo e coeso apoio fornecido durante o referido projeto de Iniciação Científica. Suas contribuições, em todos os níveis, foram fundamentais para o sucesso desta pesquisa.

Referências

CARVALHO, J. C. L. - **Produção de CeO₂ Modificado com Cobalto Obtido pelo Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas**. 2020. 98 p. Dissertação (Mestrado - Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia, Itabira - MG, 2020.

MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: Propriedades Catalíticas, Aplicações Tecnológicas e Ambientais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, Out. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000800035>. Acesso em: 17 ago 2023

PROCÓPIO, A. M. S. **Síntese E Caracterização De Filmes Finos De Óxido De Cério Suportados Em Filtro Cerâmico De Óxido De Titânio Poroso Para Aplicação Catalítica Em Sistemas Redox De Gases**. 2022. 135 p. Tese (Doutorado em Materiais para Engenharia) - Universidade Federal de Itajubá, Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia, Itabira, 2022