

## Síntese de óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) com alta área superficial por meio do método hidrotérmico assistido por microondas

M. J. C. de Oliveira<sup>1\*</sup>, M. R. Quirino<sup>2</sup>, L. S. Neiva<sup>1</sup>, L. Gama<sup>1</sup>, J. B. Oliveira<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande

Av. Aprígio Veloso, 882, CEP 58109-970, Campina Grande – PB

<sup>2</sup>Universidade Federal da Paraíba – UFPB – Campus-III – Bananeiras – PB

<sup>3</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal – RN

(Recebido em 21/06/2011; revisado em 28/11/2011; aceito em 06/12/2011)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar nanopartículas com alta área superficial do catalisador Céria ( $\text{CeO}_2$ ) pelo método hidrotérmico assistido por microondas. Para tal partiu-se de concentração de 5% em massa de  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  e 10 mL de  $[\text{NaOH} (5\text{M})]$  sob condições de processamento no equipamento: temperatura máxima de  $150^\circ\text{C}$  durante 60 min, com taxa de aquecimento de  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ . A amostra obtida foi caracterizada por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e método BET. Observou-se que as partículas do catalisador Céria apresentam-se espacialmente em estrutura cúbica, com tamanho de cristalito de 10 nm e área superficial de  $112 \text{ m}^2/\text{g}$ . Através da distribuição de tamanho de poros pôde-se observar que estes encontravam-se em dimensão mesoporosa variando de 3 a 30 nm. A possibilidade de obtenção de catalisadores com dimensão nanométrica e área superficial elevada, por meio do método hidrotérmico assistido por microondas, que envolve baixo consumo de energia (baixas temperaturas) e pouco tempo de síntese, torna este método muito interessante e promissor.

**Palavras-chave:** Método hidrotérmico assistido por microondas;  $\text{CeO}_2$ ; área superficial.

### Abstract:

The objective of this research is synthesize nanoparticles with high surface area of Ceria ( $\text{CeO}_2$ ) catalyst by a microwave hydrothermal method. For that it was used a 5% concentration in weight of  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  and 10 mL of  $[\text{NaOH} (5\text{M})]$  under processing conditions in the equipment: maximum temperature of 150 C for 60 min with heating rate of 15C /min. The resulting sample was characterized by XRD, SEM and BET method. It was observed that the Ceria particles are presented spatially in cubic structure, with crystallite size of 10 nm and surface area of  $112 \text{ m}^2/\text{g}$ . Through the pore size distribution it was possible to observe that these were in mesoporous size, ranging from 3 to 30 nm. The possibility of obtaining catalysts with nanometer scale and high surface area by means of microwave hydrothermal method, which involves low energy (low temperatures) and short synthesis time, makes this method very interesting and promising.

**Keywords:** Microwave hydrothermal method;  $\text{CeO}_2$ ; surface area.

### 1. Introdução

Os compostos de cério têm um enorme potencial para aplicação em diversas vertentes tecnológicas, principalmente devido a algumas de suas propriedades, tais como faixa de potencial redox, alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina, alta afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre [1].

Diversos métodos para obtenção de  $\text{CeO}_2$  tem sido utilizados atualmente. Riccardi et al. [2] listou estes processos de síntese: processo hidrotermal e solvotermal, sol-gel, microondas convencional, condensação de gás, decomposição

organo-metálica, etc. Destes, um que vem mostrando muita eficiência pelo curto tempo de formação e baixa demanda de temperatura (energia) é o processo hidrotermal de microondas.

De acordo com Benito et al. [3] a vantagem do uso do microondas é relatado como rápido e uniforme aquecimento do recipiente em comparação com tratamentos hidrotermais convencionais. Neste tipo de síntese, os tipos de precursores utilizados, tempo de exposição às microondas, potência das microondas e molaridade das soluções precursoras são parâmetros importantes e essenciais para produção de pós com alta área superficial e que apresentem homogeneidade e,

\*Email: [matheusjco3@hotmail.com](mailto:matheusjco3@hotmail.com) (M. J. C. de Oliveira)

assim, sejam eficazes como catalisadores para as devidas reações desejadas às quais estes serão submetidos.

Segundo Riccardi et al. [2] e Benito et al. [3], o método hidrotérmico via energia por microondas é descrito como um método de obtenção rápida e com produção uniforme do material obtido em comparação com tratamentos hidrotermais convencionais. A cristalização hidrotérmica é um interessante processo que prepara diretamente óxidos ultrafinos com reduzida contaminação e baixo tempo de síntese. Esse método de síntese consiste em aumentar a cinética de cristalização em uma a duas ordens de magnitude comparada com o método hidrotérmico convencional. A alta frequência de radiação eletromagnética interage com os dipolos permanentes do líquido ( $\text{H}_2\text{O}$ ), o qual propicia um rápido aquecimento resultante da rotação molecular.

Devido ao fato de o método hidrotérmico para obtenção de pós utilizando microondas utilizar baixas temperaturas e pouquíssimo tempo de exposição do material às microondas, esse método tem a capacidade de produzir pós com altas áreas superficiais. A dissolução e a taxa de reação elevam-se devido ao aumento do número de colisões e do decréscimo da energia livre de Gibbs [4].

O objetivo deste trabalho é sintetizar nanopartículas de óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) por meio do método hidrotérmico utilizando energia de microondas (HMO) e submeter o material obtido a análises de caracterização.

## 2. Materiais e Métodos

Para a síntese do  $\text{CeO}_2$ , inicialmente, foi utilizado como reagente o nitrato de cério [ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] diluído em água destilada, em uma concentração de 5% em massa. Em seguida, essa solução foi diluída com mais água destilada para apresentar a concentração de óxido de cério em um percentual de 2,5% em massa. A solução contida em um becker de 150 mL foi submetida a agitação magnética durante 10 minutos. Em seguida, foi adicionado 10 mL de hidróxido de sódio [ $\text{NaOH}$  (5M)] à solução, de modo que o pH da mesma atingisse o valor básico de 14. Após a basificação da solução, a mesma foi transferida para um recipiente de teflon autoclavado e, então, inserida em um equipamento de hidrotérmico de microondas (2.45 GHz, potência máxima de 800 Watts).

As condições de processamento dessa solução foram às seguintes: temperatura máxima de 150°C durante 60 min, com uma taxa de aquecimento de 15°C/min, atingindo uma pressão máxima de 3,0 bar. Ao final desse processamento, o produto obtido foi resfriado de forma espontânea, gradativamente, até atingir a temperatura ambiente.

Após a obtenção do óxido de cério, na forma de pó, foram realizadas várias lavagens com água destilada com o objetivo de se reduzir a condição básica desse produto, ou seja, neutralizá-lo. O produto final foi submetido a um processo de secagem em estufa a 120°C por 24 horas, apresentando-se na forma de um pó de coloração amarelada, característica do  $\text{CeO}_2$ , segundo a literatura. Por fim, o pó obtido foi submetido a um processo de desaglomeração em

um almofariz e, em seguida, a uma etapa de peneiramento em malha 325 mesh, ou seja, 44µm.

A amostra de  $\text{CeO}_2$  obtida foi submetida a uma análise de caracterização estrutural por meio da técnica de Difração de Raios X (DRX), para isso foi utilizado um equipamento SHIMADZU (XRD 6000) com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) variação de ângulo de 5° a 85° com 0,02°/min.

O método de Rietveld, por meio do software MAUD version 2.058, foi utilizado para refinar a amostra de óxido de cério obtida através do método hidrotérmico assistido por microondas. O objetivo deste refinamento é identificar, separar e quantificar os picos de difração sobrepostos, para desta forma, tornar possível uma análise detalhada das fases formadas na estrutura do material catalítico sintetizado neste trabalho, determinar os tamanhos de cristalitos que compõem estas fases e os valores dos seus respectivos parâmetros de rede.

A morfologia dos aglomerados de partículas da amostra sintetizada foi observada por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para isso, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL30.

As propriedades estruturais da amostra, tais como: área superficial, diâmetro médio de poro e volume de poro foram determinadas pela técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio. Esta análise foi efetuada utilizando um porosímetro Quantachrome, modelo NOVA 3200e. As condições desta análise foram às seguintes: 300°C por 6 horas. Para a coleta dos resultados desta análise foram utilizados os métodos BET e BJH [5].

## 3. Resultados e Discussão

Os difratogramas dos dados de DRX coletados para a amostra de  $\text{CeO}_2$  sintetizada neste trabalho estão ilustrado nas Figuras 1 e 2. Comparando estes difratogramas com outros resultados de análises estruturais relacionadas ao  $\text{CeO}_2$ , publicadas na literatura, constata-se que a amostra sintetizada neste trabalho, de fato, corresponde a uma estrutura atômica composta unicamente pela fase  $\text{CeO}_2$ , sem ter ocorrido a formação de fases secundárias sobre a estrutura obtida [6-9].

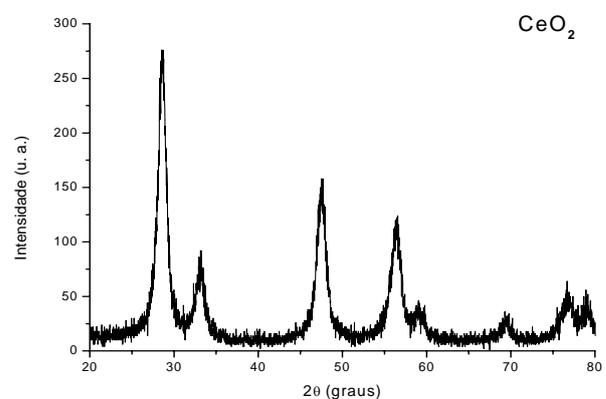


Figura 1. Difratograma dos dados de DRX da amostra de  $\text{CeO}_2$  sintetizada pelo método hidrotérmico assistido por microondas

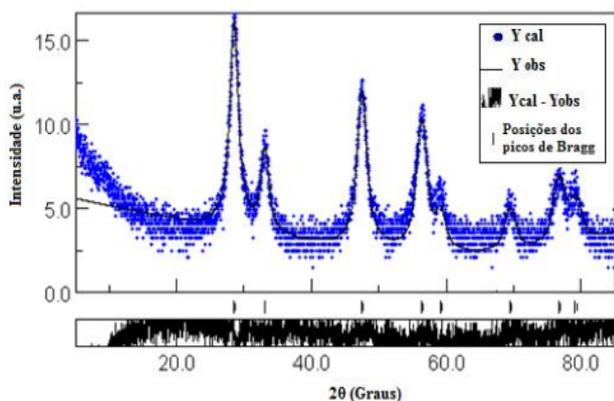


Figura 2. Difratoograma dos dados coletados antes e após o refinamento feito pelo método de Rietveld. O gráfico em cor azul é referente aos dados após o refinamento.

A linha azul, na Figura 2, representa a curva calculada pelo método de Rietveld ao passo que a linha preta representa a curva observada no difratograma da amostra. A curva em preto localizada após o gráfico é calculada pela diferença entre a curva calculada e a curva observada.

Por meio do refinamento dos dados de difração de Raios X, realizado pelo método de Rietveld, foi possível encontrar o tamanho médio do cristalito igual a 10,03 nm da amostra de  $\text{CeO}_2$  sintetizada neste trabalho.

Este valor encontrado para o tamanho médio dos cristalitos mostra a dimensão nanométrica da estrutura deste material.

O tamanho das partículas desse material podem ser comparadas com as obtidas por meio de outras rotas de síntese de  $\text{CeO}_2$ , como as obtidas por Hwang et al. [10], que utilizando o método de combustão obtiveram pós de  $\text{CeO}_2$  com tamanho de 25 nm. Fu et al. [11] ao usarem o método de combustão induzida por microondas encontraram tamanhos de partículas variando de 20 a 50 nm. Em seu trabalho, Srivastava [12] mostrou que os tamanhos de partícula de 5,6 nm e 7,2 nm foram obtidos por meio de rota hidrotérmica quando calcinadas a 450 °C e 650 °C, respectivamente, partindo de um tempo e temperatura de síntese de 24h e 220 °C (parâmetros bem superiores ao do presente trabalho). Huang et al. [13] obtiveram variações de 5 a 10 nm ao controlar as formas das partículas em sínteses em 140 °C por 12h, e Hadi et al. [14] obtiveram 5,2 nm de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  partindo do método de microemulsões de água em óleo fazendo uso de temperaturas variadas de síntese e tempo de reação de 24h.

Além disso, pôde-se observar que as partículas do catalisador  $\text{CeO}_2$  obtido neste trabalho se apresentam espacialmente em estrutura cúbica ( $a = b = c = 5,4094 \text{ \AA}$ ) e com grupo espacial do tipo fluorita ( $Fm\bar{3}m$ ). Este valor está de perfeito acordo com valores obtidos na literatura  $a = 5,411 \text{ \AA}$  (PCPDF34-0394).

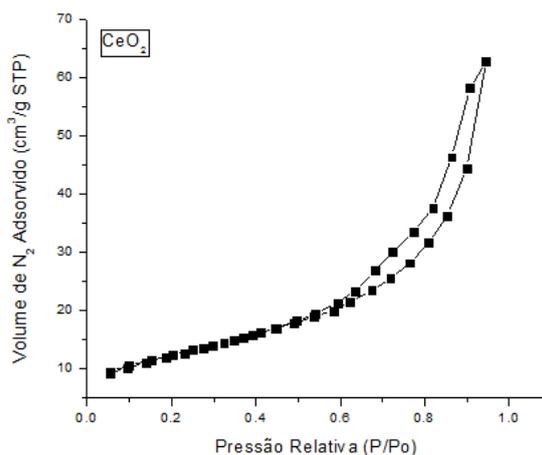


Figura 3. Curva de adsorção e dessorção do gás Nitrogênio da amostra de  $\text{CeO}_2$

A Figura 3 mostra a isoterma de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  da amostra de  $\text{CeO}_2$ . De acordo com a literatura, esta isoterma pode ser classificada como tipo IV, com loop de histerese tipo H3, estas características definem materiais porosos de natureza mesoporosa [12].

Com os dados obtidos pela análise de BET pôde-se determinar o valor da área superficial,  $S_{\text{BET}} = 111,9 \text{ m}^2/\text{g}$ . Este valor pode ser comparado com outros obtidos por outras rotas de síntese. Srivastava [12] obteve para suas amostras de  $\text{CeO}_2$   $S_{\text{BET}} = 120 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $S_{\text{BET}} = 78 \text{ m}^2/\text{g}$ . Hadi et al. [14] obtiveram  $S_{\text{BET}} = 127 \text{ m}^2$ . Huang et al. [13], por sua vez, obteve nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  com  $S_{\text{BET}} = 102,11 \text{ m}^2/\text{g}$ . Outros pesquisadores como Hwang et al. [10] e Fu et al. [11], obtiveram  $\text{CeO}_2$  com áreas superficiais de  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $43 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente.

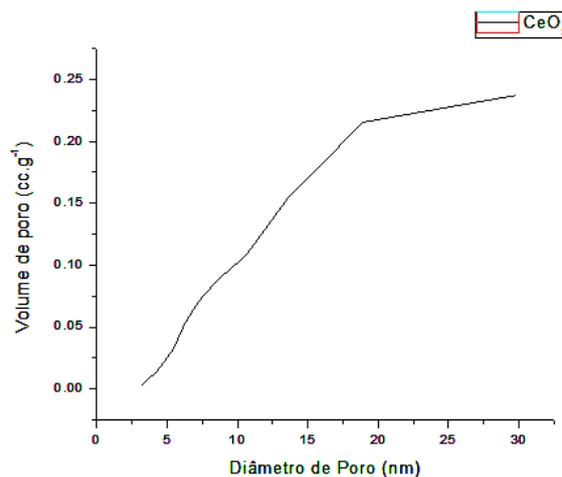


Figura 4. Distribuição de tamanho de poros do catalisador  $\text{CeO}_2$

A representação gráfica da distribuição de tamanho de poros, apresentada na Figura 4, tem a função de auxiliar no processo de análise textural do material, evidenciando a verdadeira porosidade do material, mostrando que na realidade, segundo a IUPAC, a amostra de  $\text{CeO}_2$  obtida apresenta-se com estrutura de dimensão completamente mesoporosa, com diâmetros de poros que variam em uma faixa de valores pertinentes à mesoporosidade entre (2 e 50 nm), atingindo o valor máximo de 30 nm [15].

Nas Figuras 5 e 6, a seguir, estão apresentadas as micrografias referentes aos resultados da caracterização morfológica realizada por microscopia eletrônica de varredura na amostra de  $\text{CeO}_2$  sintetizada neste trabalho. As micrografias apresentadas nas Figuras 5 e 6 mostram a morfologia dos aglomerados de partículas da amostra do óxido metálico  $\text{CeO}_2$  com as seguintes ampliações: 50.000X e 70.000X, respectivamente.

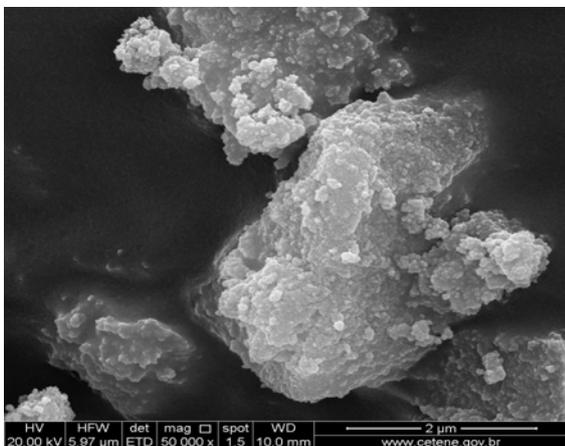


Figura 5. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação de 50.000X para a amostra de  $\text{CeO}_2$  sintetizada pelo método hidrotérmico assistido por microondas

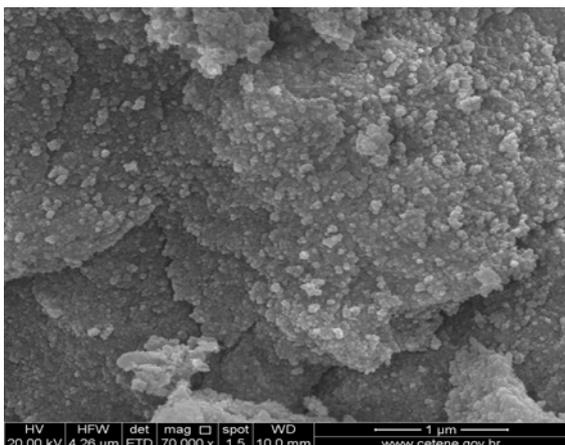


Figura 6. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação de 70.000X para a amostra de  $\text{CeO}_2$  sintetizada pelo método hidrotérmico assistido por microondas

Por meio destas micrografias foi possível observar que as nanopartículas do óxido metálico  $\text{CeO}_2$  obtido apresentam uma forte tendência a um estado de aglomeração entre si, formando uma estrutura perceptivelmente porosa. Nesta análise morfológica, foi possível ainda observar a formação de aglomerados de partículas relativamente grandes, constituídos por pequenas partículas fracamente ligadas por forças de Van de Waals, ou seja, agregados de partículas de fácil desaglomeração.

#### 4. Conclusões

O método hidrotérmico assistido por microondas é um método de síntese eficiente na preparação de catalisadores nanométricos constituídos por  $\text{CeO}_2$ , com alta área superficial. A possibilidade de obtenção de catalisadores com dimensão nanométrica, por meio do método de síntese supracitado, que envolve baixo consumo de energia (baixas temperaturas) e pouco tempo de síntese, torna este método muito interessante e promissor. Isto é ratificado ao analisar o material  $\text{CeO}_2$  obtido neste trabalho em apenas 1 h de síntese a  $150^\circ\text{C}$  com tamanho de partícula de 10 nm e área superficial de  $112\text{ m}^2/\text{g}$ .

#### Agradecimentos

Ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), pela estrutura física (LAPECA).

#### Referências

- [1] Martins, T. S., Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais, *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 8, 2001-2006, 2007.
- [2] Riccardi, C. S., Lima, R. C., Dos Santos, M. L., Bueno, P. R., Varela, J. A., Longo, E., Preparation of  $\text{CeO}_2$  by a simple microwave-hydrothermal method, *Solid State Ionics*, v.180, p. 288-291, 2009.
- [3] Benito, P., Herrero, M., Labajos, F. M., Rives, V., Effect of post-synthesis microwave-hydrothermal treatment on the properties of layered Double hydroxides and related materials, v. 48, p. 218-227, 2010.
- [4] Han, J. K., Song, H. Y., Saito, F., Lee, B. T., Synthesis of high purity nano-sized powder by microwave-hydrothermal method, *Materials Chemistry and Physics*, v.99, p. 235-239, 2006.
- [5] Gregg, S. J., Sing, W. K. S., Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, 1982.
- [6] Corradi, A. B., Bondiol, F., Ferrari, A. M., Manfredini, T., Synthesis and characterization of nanosized ceria powders by microwave-hydrothermal method, *Materials Research Bulletin*, v. 41, p. 38-44, 2006.
- [7] Tao, Y., Gong, F. H., Wang, H., Wu, H. P., Tao, G.L., Microwave-assisted preparation of cerium dioxide nanocubes, *Materials Chemistry and Physics*, v. 112, p. 973-976, 2008.
- [8] Zhang, Y., Kang, Z., Dong, J., Abernathy, H., Liu, M., Self-assembly of cerium compound nanopetals via a

- hydrothermal process: Synthesis, formation mechanism and properties, *Journal of Solid State Chemistry*, v.179, p. 1733-1738, 2006.
- [9] Neiva, L. S., Leal, E., Costa, A. C. F. M., Mascarenhas, A. J. S., Andrade, H. M. C., Gama, L., Evaluation of the Cu doping effects in CeO<sub>2</sub> catalytic supports obtained by combustion reaction, *Materials Science Forum*, v. 660-661, p. 899-903, 2010.
- [10] Hwang, C. C., Huang, T. H., Tsai, J. S., Lin, C. S., Peng, C. H., Combustion synthesis of nanocrystalline ceria (CeO<sub>2</sub>) powders by a dry route, *Materials Science and Engineering B* 132 p. 229–238, 2006.
- [11] Fu, Y. P., Lina, C. H., Hsu, C. S., Preparation of ultrafine CeO<sub>2</sub> powders by microwave-induced combustion and precipitation, *Journal of Alloys and Compounds* 391 p.110–114, 2005.
- [12] Srivastava, R., Eco-friendly and morphologically-controlled synthesis of porous CeO<sub>2</sub> microstructure and its application in water purification, *Journal of Colloid and Interface Science* 348 p. 600–607, 2010.
- [13] Huang, Y., Cai, Y., Qiao, D., Liu, H. Morphology-controllable synthesis and characterization of CeO<sub>2</sub> nanocrystals, *Particuology* 9 p. 170–173, 2011.
- [14] Hadi, A., Yaacob, I. I., Novel synthesis of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> by mechanochemical and water-in-oil microemulsion methods, *Materials Letters* 61 p. 93–96, 2007.
- [15] Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T., *Pure and Applied Chemistry, IUPAC Recommendations*, 57, 4, 603, 1985.