



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e Comércio Exterior
Instituto Nacional de Propriedade Industrial

(21) PI 1106875-2 A2



* B R P I 1 1 0 6 8 7 5 A 2 *

(22) Data de Depósito: 29/12/2011

(43) Data da Publicação: 08/10/2013

(RPI 2231)

(51) Int.Cl.:

C01F 17/00

C30B 7/10

B82Y 30/00

B82Y 40/00

(54) Título: PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOBASTÕES DE ÓXIDO DE CÉRIO E ÓXIDO DE CÉRIO DOPADO COM GADOLÍNIO DE ALTA ÁREA SUPERFICIAL

(73) Titular(es): Petroleo Brasileiro S.A. - PETROBRAS, Universidade Federal de São Carlos

(72) Inventor(es): Cleocir Jose Dalmaschio, Edson Roberto Leite

(57) Resumo: PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOBASTÕES DE ÓXIDO DE CÉRIO E ÓXIDO DE CÉRIO DOPADO GADOLÍNIO DE ALTA ÁREA SUPERFICIAL. A presente invenção refere-se a um processo de síntese de nanobastões de óxido de cério e óxido de cério dopado com gadolínio de alta área superficial que compreende as etapas de : a) precipitação de uma solução de sal solúvel de íon cério e gadolínio com hidróxido; b) tratamento hidrotérmico em forno microondas; c) centrifugação e lavagem de suspensão resultante; e d) secagem do produto final.

PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOBASTÕES DE ÓXIDO DE CÉRIO E ÓXIDO DE CÉRIO DOPADO COM GADOLÍNIO DE ALTA ÁREA SUPERFICIAL

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se a um processo de síntese de nanobastões de óxido de cério e óxido de cério dopado com gadolínio de alta área superficial. Mais especificamente, a presente invenção provê um processo de síntese de nanobastões de óxido de cério e óxido de cério dopado com gadolínio de alta área superficial através da utilização de
10 radiação de microondas.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

O cério, elemento químico de número atômico 58, é um dos 15 elementos classificados como lantanídeos (La ao Lu), que juntamente com Sc e Y formam a família das Terras Raras. Cério é o mais abundante das
15 Terras Raras. Sua abundância na crosta terrestre é da ordem de 60 ppm, o que o torna o 26º elemento em frequência de ocorrência, sendo quase tão abundante quanto cobre e níquel. Apesar de o cério ser o lantanídeo de maior ocorrência, é encontrado em muitos minerais somente em níveis traço, sendo a bastinasita e monasita os principais minerais usados como
20 fonte de cério e suprem a maior parte da demanda mundial deste elemento. Estes dois minerais, dependendo da localidade do minério, possuem cerca de 65% - 70% de bastinasita e 49% - 74% de monasita, terras céricas (La-Gd), sendo que, considerando-se a porcentagem de lantanídeos na bastinasita e monasita como 100%, a quantidade de CeO₂
25 corresponde a aproximadamente 49% e 47%, respectivamente.

O elemento cério, que tem a configuração eletrônica [Xe]4f¹5d¹s², é muito eletropositivo e suas interações são predominantemente iônicas devido ao baixo potencial de ionização (3,49 kJ mol⁻¹) para a remoção dos três primeiros elétrons. Assim como outros lantanídeos, o estado de
30 oxidação mais estável deste elemento é o (+III). O cério trivalente tem

propriedades semelhantes a outros íons lantanídeos com mesmo estado de oxidação, com exceção da sua fácil oxidação para Ce^{4+} e instabilidade em ar e água. Seus sais, em geral, sendo mais estáveis que os de Ce^{4+} , são pouco hidrolisáveis e muito utilizados como precursores para vários compostos de cério. Diferentemente dos demais elementos dessa classe, o estado de oxidação (+IV) também é estável, principalmente em virtude da configuração eletrônica semelhante à de um gás nobre ($[Xe]4f^0$). Este elemento é o único lantanídeo, no estado tetravalente, estável em solução aquosa, porém a influência da carga maior e tamanho iônico menor faz com que os sais do íon Ce^{4+} sejam hidrolisados em soluções aquosas com mais facilidade que o íon Ce^{3+} e, em consequência disso, estas soluções são fortemente ácidas. No estado tetravalente, o cério é um agente oxidante forte e pode ser reduzido, por exemplo, por ácidos orgânicos, sais ferrosos, peróxido de hidrogênio e outros compostos inorgânicos e orgânicos, uma vez que o potencial padrão de redução (E^0) para o par $Ce(IV)/Ce(III)$ é de aproximadamente 1,6 V, com algumas variações dependendo do ânion e do meio. Em virtude dessas propriedades de óxido-redução, o cério é muito conhecido e utilizado em uma série de reações de síntese orgânica e de métodos analíticos.

Dentre os compostos de Ce^{4+} , o dióxido de cério (CeO_2 , também chamado de céria) é o mais estável em virtude de sua estrutura cúbica tipo fluorita (grupo espacial $Fm\bar{3}m$).

O CeO_2 pode ser obtido, a partir de sais precursores, por calcinação em ar ou atmosfera que contenha oxigênio; o óxido de cério não estequiométrico, CeO_{2-x} (x sendo acima de 0,3), também pode ser obtido e nesse caso, utilizam-se dopantes, tais como óxidos de outras terras raras, como por exemplo, Y ou La. A introdução desses elementos na rede cristalina do dióxido de cério faz com que ocorra uma compensação de cargas, gerando vacâncias de oxigênio, sendo que a mobilidade do oxigênio depende do tipo de dopante empregado.

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.

Uma das principais aplicações de compostos à base de cério é em processos metalúrgicos, onde estes compostos são adicionados ao aço para eliminar impurezas, principalmente oxigênio e enxofre, devido à sua alta afinidade para formar ligações com esses elementos, contribuindo, assim, para melhorar significativamente a qualidade do aço, aumentando, por exemplo, a resistência e ductibilidade. Com essa mesma finalidade, esses compostos também podem ser adicionados a outras ligas metálicas, tais como ligas à base de cobalto ou níquel, que são utilizadas, por ex., em turbinas de motores de aviões. O cério, na forma de sais, cloretos e nitratos, também é utilizado para evitar corrosão de utensílios de alumínio (e suas ligas), substituindo os íons cromatos, que são ambientalmente nocivos.

Uma outra aplicação relevante do cério é em células a combustíveis. Estas células têm grande importância na atualidade, principalmente na busca de alternativas para a geração de energia elétrica de forma limpa e eficiente.

As propriedades catalíticas dos compostos de cério têm sido exploradas em uma ampla gama de aplicações. Uma destas aplicações é o uso de compostos à base de cério em sistemas para depuração de emissões gasosas automotivas (comumente conhecidos como "catalisadores"). Um dos maiores problemas ambientais nas grandes cidades é a poluição do ar, sendo que a queima de combustíveis fósseis durante as atividades de transporte é uma das principais causas desta poluição.

Os catalisadores mais empregados atualmente para essa finalidade

são os conhecidos como catalisadores tipo três vias (CTV). Este tipo de catalisador é constituído por vários componentes, dentre os quais se destacam metais nobres (exemplo: Pt, Pd e Rh) que atuam como sítios ativos durante as reações de redução; alumina que devido a sua alta área superficial atua como um excelente suporte; óxidos metálicos (ex.: óxido de cério, de lantânio, de níquel, de zircônio e de bário) que têm papel de promotores ou estabilizadores. Duas das principais funções dos catalisadores CTV são oxidar hidrocarbonetos e CO a CO₂ e reduzir os NO_x a N₂. Nestes processos, o CeO₂ atua como armazenador de oxigênio e como estabilizador térmico/estrutural, conforme Equações 1 a 3:

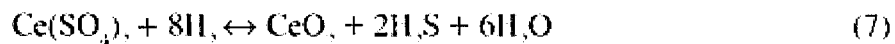


Essas reações acontecem simultaneamente, sendo necessário manter a relação entre os poluentes e o oxigênio próxima ao ponto estequiométrico. Assim, o CeO₂ tem a função de fornecer oxigênio de sua própria rede cristalina quando a mistura está com falta de oxigênio; por outro lado, quando há excesso de oxigênio esta superfície é reoxidada (Equações 4 e 5). Além dessa função reguladora de oxigênio, a presença de CeO₂ também evita que os catalisadores CTV percam a eficiência em altas temperaturas, pois ela inibe/desloca as transições de fase de outros materiais como, por ex., do suporte de alumina.

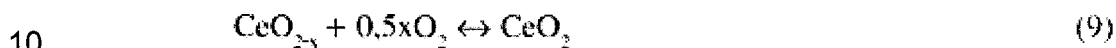


Uma outra aplicação catalítica do cério com relação a emissões gasosas é nas unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC), onde compostos à base de cério têm sido utilizados para a remoção de SO_x. O cério promove a oxidação do SO₂ a SO₃, sendo que seus sítios básicos permitem a adsorção de SO₂/SO₃ com formação de sulfatos, tornando

muito mais fácil a dessorção redutiva de sulfatos a sulfeto de hidrogênio (H₂S) sob condições redutivas. Um possível esquema para estas reações é apresentado nas Equações 6 e 7.



5 O CeO₂ pode contribuir em todas as etapas citadas, pois seu potencial padrão de redução facilita a oxidação de SO₂ para SO₃ sob as condições de regeneração do catalisador de FCC. Como produto desta reação com SO₂ tem-se o óxido de cério subestequiométrico, o qual é reoxidado pelo oxigênio (Equações 8 e 9).



Catalisadores à base de cério também são utilizados em técnicas de oxidação úmida catalítica (OUC) no tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) provenientes de uma gama de processos industriais.

Os COV são considerados poluentes tóxicos com potencial
15 mutagênico, carcinogênico e teratogênico. Diferentes tecnologias têm sido desenvolvidas para a destruição de COV, sendo a oxidação úmida catalítica uma das mais versáteis e eficientes, pois consegue remover quantitativamente uma ampla variedade de COV.

No processo de destruição dos COV, o principal papel do CeO₂ é
20 fornecer, transportar e ativar o oxigênio durante o processo de oxidação. Para essa finalidade, geralmente emprega-se CeO₂ dopado com metais de transição, pois busca-se aumentar a estabilidade térmica e a área superficial desse material, visando aumentar a transferência eletrônica durante os processos redox e a taxa de difusão do oxigênio.

25 De maneira geral, compostos de cério são empregados preferencialmente em sistemas heterogêneos. Assim, o desenvolvimento de materiais com melhores propriedades superficiais, tais como maior área

superficial, porosidade e morfologia da partícula, contribui para ampliar as possibilidades do emprego do cério em sistemas em escala industrial.

FUNDAMENTOS DA TÉCNICA

Óxido de cério é amplamente utilizado na área de catálise em diversos processos, seja desde a indústria de refino e tratamento de combustíveis até exaustores automotivos para conversão de CO em CO₂.

A busca na literatura indicou alguns documentos sobre o assunto, conforme descritos a seguir:

O documento PI 0801228-8 refere-se a um processo de produção de pigmentos nanométricos à base de titânia (TiO₂) a partir de uma solução contendo cátions titânio, como formadores de estrutura, e cátions dos elementos ferro ou cromo ou manganês ou cobalto ou níquel ou cobre ou zinco ou vanádio ou combinações destes cátions, como dopantes cromóforos, podendo ou não fazer uso do surfactante brometo de cetil trimetil amônia (BCTA) como aditivo auxiliar modelador de morfologia, compreendendo sete etapas fundamentais, sendo a 1ª etapa: preparação da solução contendo os cátions titânio e os cátions cromóforos complexados com ácido cítrico; a 2ª etapa: dissolução do surfactante BCTA na solução contendo os cátions titânio e os cátions cromóforos complexados com ácido cítrico; a 3ª etapa: co-precipitação dos cátions formadores de estrutura com hidróxido de amônia ou hidróxido de potássio com ou sem a presença do surfactante; a 4ª etapa: nucleação e crescimento das nanopartículas de titânia dopadas com cátions cromóforos no ambiente hidrotermal assistido por microondas; a 5ª etapa: eliminação do excesso de resíduos, tais como, hidróxido de amônia, hidróxido de potássio ou surfactante, por lavagem e centrifugação das nanopartículas de titânia dopada com cátions cromóforos; a 6ª etapa: secagem das nanopartículas nanométricas de titânia em uma estufa, a 7ª etapa: tratamento térmico das nanopartículas de titânia em um forno para controlar ou variar o grau de cristalização da estrutura da matriz

hospedeira. Este processo permite obter materiais particulados nanométricos com propriedades físicas e químicas adequadas para as aplicações como pigmentos em materiais cerâmicos, vidros, blendas poliméricas, polímeros, "masterbatch" ou formulações cosméticas.

5 Em outras palavras, o documento acima referido revela um processo de obtenção de pós à base de óxido de titânio usando diferentes dopantes como cromóforos, sem controle de morfologia. Diferentemente, o presente pedido refere-se a um processo de obtenção de pós a base de óxido de cério dopado com gadolínio com controle de morfologia em nanobastões,
10 onde não há preocupação com o controle da cor.

O documento PI 0801233-4 refere-se a um processo de produção de pigmentos nanométricos à base de alumina e óxido de cobalto, incluindo a composição referente ao espinélio CoAl_2O_4 , a partir de soluções contendo cátions cobalto e alumínio, como formadores de estrutura, e o surfactante
15 brometo de cetil trimetil amônia (BCTA) como modelador da morfologia, compreendendo cinco etapas fundamentais, sendo a 1ª etapa: dissolução dos sais fontes de cátions cobalto e alumínio em água destilada ou deionizada; a 2ª etapa: referente a dissolução do surfactante BCTA em água destilada ou deionizada; 3ª etapa: co-precipitação dos cátions
20 formadores de estrutura com amônia ou hidróxido de sódio na concentração de 6 mol por litro na presença do surfactante; a 4ª etapa: síntese hidrotermal assistida por microondas da solução; a 5ª etapa: eliminação do excesso de surfactante e lavagem dos precipitados por centrifugação; a 6ª etapa: secagem dos pós nanométricos em estufa; cujo
25 processo permite obter partículas nanométricas em um tempo reduzido para aplicação como pigmentos em materiais cerâmicos, vidros, blendas poliméricas, polímeros, masterbatch ou formulações cosméticas.

Em outras palavras, o documento acima referido revela um processo de obtenção de pós à base de óxido de alumínio e cobalto com morfologia
30 aproximadamente esférica. Diferentemente, o presente pedido refere-se a

um processo de obtenção de pós a base de óxido de cério dopado com gadolínio com controle de morfologia em nanobastões. A única semelhança é o uso de um forno de microondas, porém o documento acima não tem a preocupação de controle da morfologia e obtenção de

5 materiais anisotrópicos.

O documento PI 0815393-0 refere-se a um aparato hidrotermal, assistido por radiação microondas, para a síntese de óxidos metálicos nanoestruturados. O dito aparato é constituído por, no mínimo, um recipiente (1) para a reação, transparente à radiação microondas e

10 hermeticamente fechado por uma tampa metálica (3). O recipiente é inserido na cavidade de um forno elétrico de microondas doméstico (11) através de uma furação na parte superior de sua carcaça. O controle da temperatura da reação é feito por um conjunto de termopar (6), multiplicador de tensão (13) e controlador de temperatura (14), os quais

15 determinam a quantidade de radiação emitida pela magnetron (12) das microondas. Um manômetro (10) permite a leitura e controle da pressão atingida dentro do recipiente de reação e uma válvula de segurança que possibilita o esvaziamento do sistema, se a pressão alcançar valores muito elevados em relação ao experimento programado.

20 O processo da presente invenção difere dos demais processos do estado da técnica tendo em vista que:

a) Síntese: o processo da presente invenção visa obter material com controle morfológico a baixa temperatura de tratamento em forno de microondas, sem precisar de posterior processo de

25 calcinação.

b) Controle de morfologia: a obtenção de nanobastões pelo processo da presente invenção não envolve o uso de surfactantes ou outros compostos orgânicos ou inorgânicos que sirvam como molde (“template”). O material obtido é 100%

30 cristalino na forma de CeO_2 .

c) Temperatura de tratamento: o processo da presente invenção usa processamento em temperaturas entre 40°C e 90°C.

d) Tempo de processamento: no processo da presente invenção o tempo de síntese é de 30 minutos.

5 **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

A presente invenção tem como principal objetivo fornecer um processo de síntese de nanobastões de óxido de cério e óxido de cério dopado com gadolínio de alta área superficial através da utilização de radiação microondas.

10 **BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS**

A Figura 1 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura para o óxido de cério dopado com gadolínio obtido a partir de precipitação com hidróxido de amônio.

15 A Figura 2 mostra difratogramas de raios-X para o óxido de cério dopado com gadolínio obtido a partir de precipitação com hidróxido de amônio.

A Figura 3 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura para o óxido de cério dopado com gadolínio obtido a partir de precipitação com hidróxido de sódio.

20 A Figura 4 mostra difratogramas de raios-X para o óxido de cério dopado com gadolínio obtido a partir de precipitação com hidróxido de sódio.

A Figura 5a mostra um gráfico que demonstra a caracterização do óxido de cério dopado com gadolínio através de difratograma de raios x: 25 onde MO representa o material analisado como obtido, e MT representa o material após tratamento térmico a 120°C.

A Figura 5b mostra um gráfico que demonstra a caracterização do óxido de cério dopado com gadolínio através de análise termogravimétrica do material como obtido.

30 A Figura 6 mostra um comparativo de tratamento hidrotérmico em

aquecimento em forno de microondas e aquecimento convencional.

A Figura 7 mostra um gráfico que demonstra as isotermas de adsorção/dessorção de N₂.

5 A Figura 8 mostra o tempo de tratamento hidrotérmico em forno de microondas a 130°C do material precipitado com hidróxido de amônio e com adição subsequente de 4×10^{-3} mol de hidróxido.

A Figura 9 mostra a imagem de FEG-SEM (Field Emission Gun Scanning Electron Microscope) dos nanobastões de óxido de cério dopado com gadolínio (CGO). No detalhe encontra-se a imagem de HRTEM (High-resolution transmission electron microscopy) para um dos bastonetes.

DESCRIBÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção provê um processo de síntese de nanobastões de óxido de cério e óxido de cério dopado com gadolínio de alta área superficial que compreende as seguintes etapas:

15 a) Precipitação de uma solução de sal solúvel de íon cério e gadolínio com hidróxido:

A adição do hidróxido se divide em duas etapas. Inicialmente, uma solução na concentração que pode variar de 1 a 2 molares de hidróxido é adicionada a uma solução 0,1 molar de sal solúvel de íon cério e gadolínio para que ocorra a precipitação. O hidróxido é selecionado do grupo consistindo de hidróxido de amônio, hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. O sal solúvel de íon cério e gadolínio é nitrato de cério e nitrato de gadolínio. O percentual dos íons na solução é de 80% - 100% de Ce e 0% - 20% de Gd. A proporção volumétrica percentual, em relação à suspensão final, da solução de hidróxido para a solução de sal solúvel de íon cério e gadolínio é de 12,00% a 18,00% (de hidróxido) para 66,66% (sal de cério). A seguir, na segunda etapa da adição de hidróxido, utilizando uma solução na concentração que pode variar de 1 a 2 molares de hidróxido, a adição é realizada em um percentual volumétrico que pode variar entre 1,66% e 13,33%. Por fim, completa-se o volume com água em

um percentual que pode variar entre 3,33% a 15% formando assim uma suspensão.

b) Tratamento hidrotérmico em forno de microondas:

5 A suspensão obtida da etapa anterior é tratada hidrotermicamente em forno de microondas em uma faixa de temperatura que pode variar de 40°C a 140°C, por um período de tempo que pode variar de 30 minutos a 2 horas.

c) Centrifugação e lavagem da suspensão resultante:

A suspensão resultante é centrifugada e lavada com água.

10 d) Secagem do produto final:

O produto obtido é seco na temperatura de 40°C a 120°C por um período de tempo que variou de 30 minutos a 24 horas.

EXEMPLOS

15 As seguintes preparações e exemplos são fornecidos para ilustrar as modalidades específicas desta invenção. Estas modalidades específicas, entretanto, não são pretendidas limitar o escopo desta invenção em nenhuma maneira a menos que especificamente indicado.

EXEMPLO 1:

20 Nanobastões de óxido de cério dopado com gadolínio foram preparados utilizando uma solução com concentração 0,1 molar de cátions, sendo 20% Gd e 80% Ce. Foi preparada uma solução de nitrato de gadolínio, utilizando 0,363 g de Gd_2O_3 e 2,5 ml de ácido nítrico concentrado (65%), a suspensão resultante foi deixada sob agitação e aquecimento a 90°C por 5 minutos. Uma segunda solução de 3,5107 g de
25 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e 50 mL de água mili-Q, foi preparada sob agitação a uma velocidade de 120 rpm, por 5 minutos. As soluções preparadas foram misturadas com o acréscimo de 10 mL de água mili-Q. A seguir adicionou-se lentamente, gota a gota, 25 ml de solução concentrada de NH_4OH , atingindo um pH maior que 10, formando uma suspensão. Então se
30 completou o volume da suspensão para 100 mL com adição de água.

Essa suspensão foi tratada em hidrotermal utilizando aquecimento em forno de microondas (Anton Paar - Synthos 3000) por 30 minutos na temperatura de 40°C com rampa de aquecimento de 5 minutos. Após o tratamento hidrotermal o material obtido foi lavado e centrifugado até completa eliminação do nitrato residual. O produto foi então seco a temperatura de 40°C por 24 horas e então caracterizado.

RESULTADOS

O princípio básico que diferencia esse processo dos demais existentes, é a utilização de radiação microondas, que influencia o crescimento preferencial das nanoestruturas. Ao reduzir a temperatura de síntese reduz-se também a energia térmica e a velocidade cinética das nanopartículas do óxido/hidróxido obtido na suspensão, logo após a adição do hidróxido de amônia. Essa menor energia cinética permite que o campo eletromagnético da radiação microondas induza a organização das nanopartículas e forme os bastonetes. Como a temperatura é relativamente baixa a superfície dos nanobastões se mantém irregular o que confere a característica de alta área superficial ao material.

1- Óxido de cério dopado com gadolínio.

Estudo comparativo da precipitação de uma solução 0,1 molar de cátions (0,08 molar de nitrato de cério + 0,02 molar de nitrato de gadolínio) com a utilização de 2 diferentes hidróxidos.

a) Resultados da utilização de hidróxido de amônio (NH_4OH) como agente precipitante e tratamento hidrotérmico em microondas por 30 minutos a 130°C:

A análise de microscopia eletrônica de varredura indica a formação de um material com uma alteração de morfologia em função da concentração de hidróxido de amônio, como pode ser observado na Figura 1, para as diferentes condições de obtenção do óxido.

A Figura 1 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura para o óxido de cério dopado com gadolínio obtido a partir de precipitação

com hidróxido de amônio.

A amostra a) retrata um precipitado sem nenhum tratamento hidrotérmico. As demais amostras são tratadas hidrotermicamente em forno de microondas com as seguintes adições de hidróxido de amônio: b) 5 1×10^{-3} mol; c) 2×10^{-3} mol; d) 3×10^{-3} mol; e) 4×10^{-3} mol; f) 5×10^{-3} mol; g) 6×10^{-3} mol; h) 7×10^{-3} mol; i) 8×10^{-3} mol.

A análise de difração de raios-X, mostrada na Figura 2, indica a formação de hidróxido como fase adicional para as amostras que apresentaram a formação de nanobastões.

10 A Figura 2 mostra difratogramas de raios-X para o óxido de cério dopado com gadolínio obtido a partir de precipitação com hidróxido de amônio.

A amostra a) retrata um precipitado sem nenhum tratamento hidrotérmico. As demais amostras são tratadas hidrotermicamente em 15 forno de microondas com as seguintes adições de hidróxido de amônio: b) 1×10^{-3} mol; c) 2×10^{-3} mol; d) 3×10^{-3} mol; e) 4×10^{-3} mol; f) 5×10^{-3} mol; g) 6×10^{-3} mol; h) 7×10^{-3} mol; i) 8×10^{-3} mol.

b) Resultados da utilização de hidróxido de sódio (NaOH) como agente precipitante e tratamento hidrotérmico em forno de microondas por 20 30 minutos a 130°C :

As análises de microscopia eletrônica de varredura indicaram a formação dos primeiros nanobastões já no processo de precipitação. Ao ser submetido a tratamento hidrotérmico uma maior quantidade de bastões foi observada no material como pode ser visualizado na Figura 3. A Figura 25 3 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura para o óxido de cério dopado com gadolínio obtido a partir de precipitação com hidróxido de sódio.

A amostra a) retrata um precipitado sem nenhum tratamento hidrotérmico. As demais amostras são tratadas hidrotermicamente em 30 forno de microondas com as seguintes adições de hidróxido de sódio: b)

1x10⁻³ mol; c) 2x10⁻³ mol; d) 3x10⁻³ mol; e) 4x10⁻³ mol; f) 5x10⁻³ mol; g) 6x10⁻³ mol; h) 7x10⁻³ mol; i) 8 x10⁻³ mol.

A análise de difração de raios-X das amostras de óxido de cério dopado com gadolínio, mostrada na Figura 4, indicam a formação da fase hidróxido de cério após o tratamento hidrotérmico, a qual não está presente no material após a precipitação.

A Figura 4 mostra difratogramas de raios-X para o óxido de cério dopado com gadolínio obtido a partir de precipitação com hidróxido de sódio.

A amostra a) retrata um precipitado sem nenhum tratamento hidrotérmico. As demais amostras são tratadas hidrotermicamente em forno de microondas com as seguintes adições de hidróxido de sódio: b) 1x10⁻³ mol; c) 2x10⁻³ mol; d) 3x10⁻³ mol; e) 4x10⁻³ mol; f) 5x10⁻³ mol; g) 6x10⁻³ mol; h) 7x10⁻³ mol; i) 8 x10⁻³ mol.

2- Eliminação do hidróxido presente nos nanobastões.

O material obtido é caracterizado através de difração de raios X, sendo observada a presença de duas fases cristalinas para o material sintetizado (MO), uma fase associada ao óxido de cério cúbico e outra ao hidróxido de cério, como pode ser observado na Figura 5a para o difratograma MO. Para eliminar a presença da fase hidróxido o material é submetido a uma análise térmica, permitindo determinar a temperatura de tratamento que leva a eliminação da fase hidróxido. Através da análise térmica, apresentada na Figura 5b, é possível inferir a ocorrência da máxima perda de massa na temperatura de 106°C. Tal perda de massa está associada à conversão do hidróxido de cério ao óxido de cério. Após determinada a temperatura de transição do hidróxido para óxido a amostra é submetida a uma secagem a 120°C por 2 horas e então caracterizada novamente por XRD. O difratograma do material tratado termicamente (MT) a 120°C, apresentado na Figura 5a, indica a presença de uma única fase, óxido de cério cúbico.

3- Comparativo de hidrotérmico convencional e hidrotérmico por microondas para óxido de cério dopado com gadolínio utilizando hidróxido de amônio.

Para avaliar o efeito do tratamento em forno de microondas comparado a tratamento em hidrotérmico convencional, o material é tratado em processo convencional em diferentes tempos na temperatura de 70°C, o que não resulta num elevado percentual de nanobastões para o processo convencional como pode ser averiguado nas imagens de microscopia apresentadas na Figura 6.

A Figura 6 mostra um comparativo de tratamento hidrotérmico em aquecimento por microondas e aquecimento convencional. a) 30 minutos em hidrotérmico convencional; b) 2 horas em hidrotérmico convencional; c) 24 horas em hidrotérmico convencional; d) 30 minutos em hidrotérmico em forno de microondas.

Medidas de área superficial do material tratado hidrotérmicamente em forno de microondas ou através de processo convencional são feitas e estão descritas na Tabela 1. O valor de área superficial para o material precipitado e lavado é de 146 m²/g.

<u>TABELA 1</u>		
Medidas de área superficial do material tratado em processos de aquecimento convencional e através de forno de microondas		
Temperatura de tratamento	Tratamento convencional / (m ² /g)	Tratamento por microondas / (m ² /g)
40°C	112	123
70°C	119	74
100°C	96	73
130°C	75	56

Através de análise de adsorção de N₂ e utilizando o método padrão BET determinou-se o valor de área superficial de 123 m²/g para o material após o tratamento térmico. A histerese observada na curva de

adsorção/dessorção apresentada na Figura 7 permite inferir que o material obtido através de tratamento em forno de microondas na temperatura de processamento de 40°C apresenta baixa porosidade sendo assim a elevada área superficial esta associada quase que exclusivamente a superfície exposta nas nanoestruturas.

4- Efeito do tempo de tratamento hidrotérmico em forno de microondas sobre a formação de nanobastões.

Para avaliar o tempo necessário de tratamento em forno de microondas necessário para formação dos bastonetes, 4 tempos de reação são utilizados, como indicado na legenda da Figura 8. Como pode se observar nas imagens de microscopias de varredura é necessário tempo de tratamento superior a 10 minutos para que a formação dos bastões se inicie. Num período de 30 minutos de tratamento uma quantidade de bastões já é notavelmente observada nas micrografias.

15 A Figura 8 mostra o tempo de tratamento hidrotérmico em forno de microondas a 130°C do material precipitado com hidróxido de amônio e com adição subsequente de 4×10^{-3} mol de hidróxido. a) 1 minuto; b) 3 minutos; c) 10 minutos; d) 30 minutos.

5- Caracterização morfológica dos nanobastões.

20 Para caracterização morfológica foram realizadas análises de microscopia eletrônica conforme apresentadas na Figura 9. Como pode ser observado, na imagem de microscopia eletrônica de varredura, uma elevada quantidade de estruturas tipo bastonetes são encontradas nas amostras. Para uma caracterização mais precisa análise de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) foi utilizada, e encontra-se ilustrada no detalhe da Figura 9. A análise de HRTEM permite observar a estrutura de um bastão formado por diversos domínios cristalinos o que possibilita a exposição preferencial de um plano cristalino. A superfície irregular do bastão conduz a um material de elevada área

30 superficial.

REIVINDICAÇÕES

- 1- PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOBASTÕES DE ÓXIDO DE CÉRIO E ÓXIDO DE CÉRIO DOPADO COM GADOLÍNIO DE ALTA ÁREA SUPERFICIAL, caracterizado por compreender as seguintes etapas:
- 5 a) precipitação de uma solução de sal solúvel de íon cério e gadolínio com hidróxido;
- b) tratamento hidrotérmico em forno de microondas;
- c) centrifugação e lavagem da suspensão resultante; e
- d) secagem do produto final.
- 10 2- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o hidróxido é selecionado do grupo consistindo de hidróxido de amônio, hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio.
- 3- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o sal solúvel de íon cério e gadolínio é nitrato de cério e nitrato
- 15 de gadolínio.
- 4- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1 ou 3, caracterizado pelo fato de que o percentual dos íons cério e gadolínio na solução é de 80% - 100% de Ce e 0% - 20% de Gd.
- 5- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato
- 20 de que a etapa de precipitação ocorre através da adição de solução de do hidróxido em duas etapas.
- 6- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que na primeira etapa de adição de hidróxido, uma solução na concentração que pode variar de 1 a 2 molares de hidróxido é
- 25 adicionada a uma solução 0,1 molar de sal solúvel de íon cério e gadolínio.
- 7- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a proporção volumétrica percentual, em relação à suspensão final, da solução de hidróxido para a solução de sal solúvel de íon cério
- 30 e gadolínio é de 12,00% a 18,00% (de hidróxido) para 48% a 72% (de

sal de cério).

- 8- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que na segunda etapa de adição de solução de hidróxido, uma solução 1 a 2 molares de hidróxido é adicionada a solução, em uma proporção volumétrica entre 1,66% e 13,33%, em relação à suspensão final; então, completa-se o volume com água na proporção de 3,33% a 15%.
- 9- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na etapa de tratamento hidrotérmico, a suspensão final obtida da etapa a) é tratada hidrotermicamente em forno de microondas.
- 10- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o tratamento hidrotérmico em forno de microondas é realizado em uma faixa de temperatura de 40°C a 140°C, por um período de 30 minutos a 120 minutos.
- 11- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na etapa de centrifugação e lavagem, a suspensão resultante da etapa b) é centrifugada e lavada com água.
- 12- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na etapa de secagem, o produto obtido na etapa c) é seco a uma temperatura de 40°C - 120°C por 0,5 hora a 24 horas.

RESUMO

**PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOBASTÕES DE ÓXIDO DE CÉRIO E
ÓXIDO DE CÉRIO DOPADO COM GADOLÍNIO DE ALTA ÁREA
SUPERFICIAL**

5 A presente invenção refere-se a um processo de síntese de
nanobastões de óxido de cério e óxido de cério dopado com gadolínio de
alta área superficial que compreende as etapas de: a) precipitação de uma
solução de sal solúvel de íon cério e gadolínio com hidróxido; b)
tratamento hidrotérmico em forno de microondas; c) centrifugação e
10 lavagem da suspensão resultante; e d) secagem do produto final.