

# Síntese de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> usando líquido iônico como molde

Mirella Lucchesi (PG)<sup>\*</sup>, Fernanda F. Camilo (PQ), Tereza S. Martins (PQ)<sup>\*</sup> mirella.lucchesi@gmail.com

Laboratório de Materiais Híbridos (LMH) – Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas - UNIFESP

Palavras Chave: materiais nanoestruturados, líquido iônico, lantanídeos

## Introdução

Recentemente várias pesquisas estão focadas na busca por novas rotas de síntese que sejam mais econômicas e adequadas ambientalmente, para obtenção de óxidos metálicos nanoestruturados com propriedades diferenciadas, quando comparados aos maciços<sup>1</sup>.

Líquidos iônicos (LI) são solventes ambientalmente compatíveis, com baixa volatilidade e excelente estabilidade térmica e química, muito empregados em sínteses orgânicas<sup>2</sup>. Além disso, por serem considerados um solvente auto-organizado vêm sendo utilizados como moldes na preparação de compostos inorgânicos. Vale citar que estudos recentes mostram que a variação da concentração de LI em meio aquoso produzem óxidos metálicos com diferentes morfologias<sup>1,3</sup>.

Levando-se em conta tais aspectos, este trabalho tem como objetivo a preparação de óxido de cério nanoestruturado (CeO<sub>2</sub>), usando LI como molde em diferentes concentrações molares em meio aquoso. A motivação para a preparação de óxidos de cério deve-se às suas potenciais aplicações em catalise, células combustíveis, sensores de gás, células solares e como bloqueador de raios ultravioleta.<sup>4,5</sup>

## Resultados e Discussão

O LI usado nesse trabalho, tetrafluoroborato de 1-dodecil-1-metilimidazólio (DMIBF<sub>4</sub>), foi preparado pela quaternização de 1-metilimidazol com 1-bromododecano, seguida por uma reação de troca iônica com ácido tetrafluorobórico. O LI foi obtido com bom rendimento (80 %) e sua composição química foi comprovada espectroscopicamente (RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C).

Os óxidos de cério foram preparados pela adição do precursor metálico (nitrato de cério) e base (NH<sub>4</sub>OH) ao LI sob agitação magnética e aquecimento por 2 h, seguido por tratamento hidrotérmico em autoclave a 100°C, secagem e calcinação a 550 °C, em atmosfera de ar. Os materiais preparados foram designadas CeO<sub>2</sub>(x) (x corresponde a quantidade molar de LI) e caracterizados por difração de raios X (XRD), para a identificação da fase cristalina e determinação de tamanho de cristalito (D) pela forma Scherrer; espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) para obtenção dos parâmetros estruturais (raio de giro, invariante e inomogeneidade); e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Pelos dados de SAXS, verifica-se que a medida que aumenta a proporção molar do LI, diminui a porosidade dos materiais e aumenta o tamanho médio das partículas. Esses dados corroboram com os dados de XRD (Fig.1), onde se observa um aumento de D do CeO<sub>2</sub> com o aumento do teor de LI. Todavia, as amostras com teor de LI superior a 0,32 mol

apresentam uma mistura de CeO<sub>2</sub> (estrutura cúbica tipo fluorita, Fm3m) e CeF<sub>3</sub> (hexagonal, P63/mcm). Pelas imagens de TEM (Fig. 2) também se observa aumento do tamanho e aglomeração das partículas com o aumento do teor de LI (30 a 50 nm para a CeO<sub>2</sub>(0,32) e entre 150 e 200 nm para CeO<sub>2</sub>(3,2). As imagens também revelam que as partículas são esféricas, de acordo com as simulações feitas a partir das curvas de SAXS usando o programa GNOM<sup>6</sup> para um sistema monodisperso de partículas esféricas.

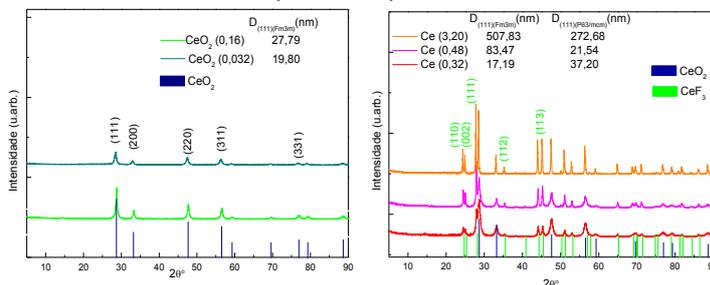


Figura 1. XRD das amostras de cério

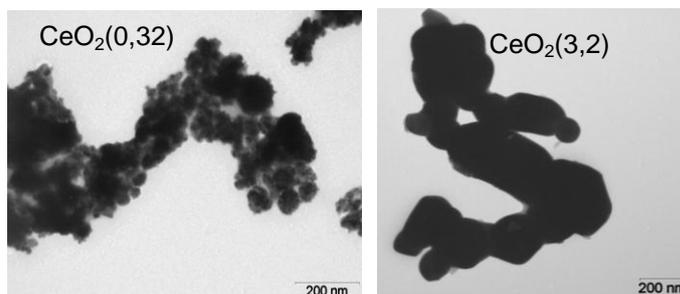


Figura 2. Imagens de TEM de CeO<sub>2</sub>(0,32) e CeO<sub>2</sub>(3,2)

## Conclusões

As rotas sintéticas empregadas mostraram-se eficientes para a síntese do óxido de cério em escala nanométrica. Um aumento na quantidade de LI resulta no aumento do tamanho das partículas de CeO<sub>2</sub> e uma nova fase cristalina para o cério. Isso se deve a maior quantidade de fluoreto, proveniente do LI, que reage com o óxido de cério formado, formando CeF<sub>3</sub>.

## Agradecimentos

Ao Laboratório de Biologia Celular (Instituto Butantã), LCr/IF/USP e GPQAV/IQ/USP.

- (1) Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. a *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025-102.
- (2) Welton, T. *Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 2459-2477.
- (3) Ma, Z.; Yu, J.; Dai, S. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 261-85.
- (4) Si, R.; Zhang, Y.-wen; Li, S.-jie; Lin, B.-xiang; Yan, C.-hua *J. Photochem. Photobiol.* **2004**, *108*, 12481-12488.
- (5) Vidal, H.; Kašpar, J.; Pijolat, M.; Colon, G.; Bernal, S.; Cordon, A.; Perrichon, V. *Appl. Catal., B* **2000**, *27*, 49-63.
- (6) Semenyuk, V.; Svergun, D. I. *J. Appl. Cryst.*, **1991**, *24*, 537-540.