

Síntese e caracterização de óxido de cério dopado com gadolínio e samário usando método verde para possível uso como eletrólito sólido de temperatura intermediária

Ana Clara Ferreira ¹, Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes ¹, Paola Cristina Cajas Daza ²,
Rodrigo Arbey Muñoz Meneses ^{1*}

¹ Faculdade de Ciências e Tecnologias em Engenharia, Universidade de Brasília, Área Especial de Indústria Projeção A, Setor Leste, Brasília, Distrito Federal, 72444240, Brasil

² Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Brasília, Distrito Federal, 70910900, Brasil

*e-mail: ramunoz@unb.br

Resumo

O presente trabalho investiga a fabricação de um eletrólito sólido à base de óxido de cério dopado com gadolínio e samário, de fórmula química $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x = 0,06, 0,08$ e $0,10$), para possível uso em células a combustível de óxido sólido (SOFCs). Essas células são promissoras para a conversão direta e eficiente de energia química em elétrica, mas sua viabilidade depende de eletrólitos com alta condutividade iônica, baixo custo e matéria prima obtida de forma ambientalmente correta. Para isso, adotou-se uma metodologia verde, utilizando farinha de beterraba como agente complexante e redutor natural no processo de obtenção do óxido de cério dopado, substituindo reagentes convencionalmente empregados (como ácido cítrico ou etileno glicol). A matéria prima obtida foi caracterizada por difração de raios X, que confirmou a formação de fase cúbica tipo fluorita em todas as amostras, por microscopia eletrônica de transmissão que revelou partículas submicrométricas com alto grau de aglomeração, entre outras técnicas. A densidade relativa dos corpos sinterizados a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ atingiu um valor de 90,59%, indicando boa sinterabilidade. As medidas de condutividade elétrica mostraram comportamento termicamente ativado, com energia de ativação de aproximadamente 0,91 eV e condutividade iônica de $1,6 \times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a composição com $x = 0,06$. Esses resultados demonstram que a metodologia verde usando a farinha de beterraba é uma alternativa viável para a produção de eletrólitos cerâmicos de alto desempenho, com potencial para reduzir impactos ambientais e custos de fabricação.

Palavras-chave: Hidrogênio, Célula combustível, Óxido de cério, Eletrólito sólido

1. INTRODUÇÃO

O aumento da temperatura global, decorrente das mudanças climáticas e do uso intensivo de energia pela população mundial, tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias energéticas sustentáveis voltadas à obtenção de novos materiais funcionais para aplicação em células a combustível de óxido sólido (SOFCs) [1–2]. As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química de um combustível em eletricidade de forma direta e contínua. No caso das SOFCs, o eletrólito é constituído por um óxido sólido condutor iônico, responsável por separar o ânodo do cátodo e permitir a migração controlada de íons O^{2-} . Os interconectores metálicos e os

materiais catódicos devem exibir elevada estabilidade térmica, boa condutividade elétrica, resistência à corrosão e à difusão elementar durante longos períodos de operação [3–4]. Entre as vantagens das SOFCs estão a elevada eficiência, a versatilidade de design e a capacidade de operar com diferentes combustíveis; entretanto, o alto custo de fabricação e a necessidade de operação em temperaturas elevadas (700–1000 °C) ainda representam limitações significativas.

Tradicionalmente, o eletrólito mais utilizado em SOFCs é a zircônia estabilizada com ítria (YSZ, do inglês *yttria-stabilized zirconia*), devido à sua elevada estabilidade química e mecânica. Contudo, a YSZ apresenta condutividade iônica relativamente baixa em temperaturas intermediárias (500–700 °C), exigindo altas temperaturas de operação que reduzem a durabilidade dos componentes e aumentam o custo do sistema. Nesse contexto, o dióxido de cério (CeO_2), conhecido como céria, surge como uma alternativa promissora ao YSZ. A céria é um óxido semicondutor de estrutura fluorita, amplamente investigado devido à sua capacidade de alternar entre os estados de oxidação $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, característica que confere ao material uma alta capacidade de armazenamento e liberação de oxigênio. Essa propriedade redox, associada à maior mobilidade iônica da céria dopada com terras-raras (como Gd^{3+} e Sm^{3+}), permite alcançar condutividades significativamente superiores às da YSZ em temperaturas mais baixas, reduzindo o consumo energético e ampliando a viabilidade das células a combustível de temperatura intermediária (IT-SOFCs) [5–10].

A dopagem da céria com íons trivalentes, como Gd^{3+} e Sm^{3+} , é uma estratégia amplamente empregada para aumentar a concentração de vacâncias de oxigênio na rede cristalina e, consequentemente, elevar a condutividade iônica. Esses dopantes substituem parcialmente o Ce^{4+} , introduzindo vacâncias compensatórias que reduzem a energia de ativação para o transporte de íons O^{2-} . Além disso, a dupla dopagem ($\text{Gd}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$) tem se mostrado particularmente eficaz por combinar os efeitos individuais de cada dopante, equilibrando a formação de vacâncias estáveis e a mobilidade iônica. Estudos indicam que a combinação desses dopantes melhora o desempenho da céria tanto em eletrólitos sólidos para SOFCs quanto em reações fotocatalíticas, ao reduzir a associação dopante–vacância, otimizando o caminho de condução iônica [1,2,4,5,6,11–14].

Materiais dopados à base de céria são obtidos por rotas sintéticas convencionais, como os métodos sol-gel, Pechini, combustão ou coprecipitação, que embora permitam excelente controle estequiométrico e morfológico, frequentemente fazem uso de solventes orgânicos, complexantes sintéticos e etapas de calcinação intensivas em energia. Esses processos, apesar de consolidados, geram resíduos químicos e emissões gasosas que contrastam com os princípios da sustentabilidade [1,2,4,5,6,11,15–18]. Nesse contexto, a síntese verde desponta como uma alternativa ambientalmente correta e economicamente viável para a obtenção de pós cerâmicos destinados a células a combustível de óxido sólido (SOFCs). Essa abordagem substitui reagentes tóxicos por biocompostos naturais, como açúcares, extratos vegetais, aminoácidos e polissacarídeos, que atuam simultaneamente como agentes redutores, complexantes e estabilizantes. Baseada nos princípios da química sustentável, a síntese verde utiliza recursos naturais ricos em compostos orgânicos redutores capazes de converter precursores metálicos em nanopartículas oxidadas estáveis. Entre suas principais vantagens destacam-se o baixo custo, a redução de resíduos tóxicos e o controle morfológico das partículas, características que a tornam particularmente atrativa para o desenvolvimento de materiais funcionais de alto desempenho e baixo impacto ambiental [14,19–21].

Dentro desse contexto, a beterraba (Beta vulgaris), especialmente na forma de farinha natural, tem se mostrado uma das fontes biológicas mais promissoras para a síntese verde de óxidos metálicos, incluindo o óxido de cério dopado com gadolínio (Gd^{3+}) e samário (Sm^{3+}). Essa espécie vegetal apresenta composição singular, rica em polissacarídeos, compostos fenólicos e betalainas, biomoléculas capazes de complexar íons metálicos (Ce^{4+} , Gd^{3+} e Sm^{3+}) por meio de grupos funcionais hidroxila ($-\text{OH}$) e carboxila ($-\text{COOH}$), formando complexos estáveis com os sais precursores [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] [22,23].

O uso da farinha de beterraba como agente de síntese apresenta vantagens em relação a outras rotas verdes relatadas na literatura, como o emprego de extratos vegetais líquidos ou açúcares purificados. Além de dispensar solventes orgânicos e etapas de extração, a farinha oferece maior estabilidade química, disponibilidade contínua de compostos redutores e maior rendimento de complexação durante o aquecimento. Essa rota biogênica, além de ser ambientalmente correta, promove uma síntese eficiente e reprodutível, reduzindo o consumo energético e eliminando reagentes tóxicos, o que a posiciona como uma alternativa inovadora e sustentável frente às rotas convencionais de obtenção de eletrólitos cerâmicos para células a combustível de óxido sólido (SOFCs) [17,22,23].

Neste trabalho, realizou-se a síntese do óxido de cério dopado com samário e gadolínio por meio da síntese verde, visando à sua aplicação como eletrólito sólido em células a combustível. A farinha de beterraba foi empregada como fonte orgânica, devido ao seu elevado teor de polissacarídeos, o que possibilitou a adaptação do método sol-gel. Os materiais obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), espalhamento dinâmico de luz (DLS), com o objetivo de avaliar a estrutura das partículas e a caracterização eletrônica, confirmando sua condutividade elétrica e potencial de aplicação tecnológica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese do óxido de cério

O óxido de cério dopado com gadolínio e samário, de fórmula química $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1,9}$ ($x = 0,06$ (AM6), $0,08$ (AM8) e $0,10$ (AM10)), foi obtido por uma rota sol-gel verde, adaptada da metodologia descrita por [9], com o objetivo de substituir reagentes orgânicos sintéticos convencionais (como ácido cítrico e etilenoglicol) por uma fonte natural e renovável. Nesse contexto, utilizou-se farinha de beterraba como agente complexante e redutor, devido ao seu elevado teor de açúcares redutores e ácidos orgânicos (principalmente ácido cítrico e málico naturais), que favorecem a formação do gel e a complexação homogênea dos cátions metálicos. A escolha da beterraba também se justifica por seu baixo custo e disponibilidade alinhando-se aos princípios da síntese verde. Os reagentes precursores utilizados foram nitrato de cério (III) hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Neon), nitrato de gadolínio (III) hidratado ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, Alfa Aesar), nitrato de samário (III) hexahidratado ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, Alfa Aesar), água destilada tipo II e farinha de beterraba como agente orgânico natural.

Três soluções distintas, correspondentes às composições estequiométricas ($x = 0,06$, $0,08$ e $0,10$), foram preparadas. Inicialmente, 4 g de farinha de beterraba foram adicionadas a 50 mL de água destilada e a mistura foi aquecida a 50°C sob agitação constante por 10 min. Essa proporção foi determinada experimentalmente de modo a assegurar a formação de um gel estável e homogêneo, com viscosidade adequada à incorporação dos sais metálicos, conforme ensaios preliminares. Após o resfriamento à temperatura ambiente, a mistura foi filtrada (Figura 3a) para remoção de partículas insolúveis, e em seguida foram adicionados os sais precursores em proporções adequadas à composição desejada. A solução final foi mantida sob agitação até completa homogeneização e posteriormente aquecida a 200°C , promovendo a evaporação do solvente e a formação do gel precursor.

As amostras obtidas após este procedimento foram avaliadas via Análise Termogravimétrica (TGA), técnica que permite observar a variação de massa da amostra a partir da variação de temperatura, como resultado foi fornecido a temperatura adequada para a calcinação. A partir da análise dos resultados, foi conduzido o tratamento térmico para a completa eliminação do material orgânico remanescente.

Após o tratamento térmico, foi realizada a moagem mecânica das amostras por aproximadamente uma hora, utilizando um moinho de atrição, projetado no laboratório, para a moagem foram usadas pequenas esferas de óxido de zircônio de diâmetro aproximado de 2 mm e etanol. Ao fim do processo, a mistura foi aquecida para que todo o álcool fosse evaporado e finalmente desagregada em um almofariz de ágata. Finalmente, o pó cerâmico obtido foi peneirado em uma peneira de mesh 0,046 mm.

Em seguida, foi feita a compactação do material, onde 0,25 g do pó foi adicionado em uma matriz cilíndrica de diâmetro aproximado de 10 mm, e compactada em uma prensa hidráulica de 15 toneladas, modelo Mph-15 (Ribeiro Equipamentos) do Laboratório de Análises Instrumentais na Faculdade do Gama UnB, aplicando uma pressão de compactação de aproximadamente 300 MPa. A pressão foi mantida durante 30 segundos sobre a matriz e, ao final do processo, foram obtidos os corpos de prova prontos para sinterização.

2.2. Análise termogravimétrica (TGA)

A técnica permite o acompanhamento da variação de massa ao longo do tempo em função da temperatura. Os resultados obtidos possibilitam determinar a temperatura correta que o material deve ser calcinado sem que haja crescimento desmedido das partículas. O processo foi realizado no analisador térmico simultâneo, modelo DTG-60 (Shimadzu) em uma faixa de temperatura ambiente de 25°C sob atmosfera de ar sintético (fluxo de 50 ml/min) e razão de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ até 350°C e $1^\circ\text{C}/\text{min}$ de 350 até 700°C .

2.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR possibilita identificar grupos funcionais da amostra. A análise foi feita no espectrofotômetro Nicolet iS10 da ThermoScientific equipado com detector de DTGS com acessório de refletância difusa (DRIFT), e foram analisadas na região do infravermelho entre 4000 a 400 cm^{-1} com intervalos de 4 cm^{-1} e 128 scans.

2.4. Difração de raios-X (DRX)

Esta técnica permite identificar a estrutura cristalina das amostras. A análise foi realizada no Laboratório de Engenharia Mecânica, UnB, utilizando o equipamento XRD 6000 (Shimadzu, Japão) com um ângulo de varredura na faixa de 20 a 80°, passo de 0,02° e velocidade de 1° por minuto.

2.5. Espalhamento dinâmico de Luz (DLS) e potencial zeta

O preparo das amostras seguiu o seguinte procedimento: uma pitada do óxido de cério foi adicionada a 1 mL de etanol. A solução foi então misturada em um vórtex com o objetivo de dispersar todo o pó. Para garantir a dispersão completa das nanopartículas, também foram levadas ao banho ultrassônico. Após isso, 2 microlitros da solução foram diluídas em 1000 microlitros de água destilada. As soluções foram então submetidas ao teste de DLS e potencial z, onde foi possível observar o tamanho das partículas do óxido de cério e sua condutividade elétrica. A análise foi realizada no equipamento Zetasizer, modelo MAL 1143939 (Malvern Panalytical), temperatura ambiente de 25 °C e taxa de contagem de 237,7 por minuto.

2.6. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A análise tem como objetivo verificar a morfologia e tamanho das partículas em sua superfície. O preparo das soluções foi o mesmo apresentado anteriormente para o DLS. No entanto, 5 μL (cinco microlitros) foram depositados em um grid, onde secaram por 24 horas antes de serem submetidas para análise. O processo foi realizado em um microscópio eletrônico de transmissão, modelo JEM 1011 (JEOL) do Laboratório de Microscopia e Microanálises da UnB.

2.7. Sinterização dos corpos de prova

As amostras em estudo foram sinterizadas em forno Nabertherm GmbH LHT818PN (Nabertherm, Alemanha), conforme o programa de aquecimento ilustrado na Fig.1. O ciclo térmico foi projetado para favorecer a eliminação gradual da matéria orgânica residual proveniente da síntese verde e promover a densificação controlada do material, considerando os diferentes mecanismos de sinterização.

Na primeira etapa, o aquecimento foi conduzido a uma taxa de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 1000 °C, com duração aproximada de 1 h e 5 min. Esse estágio rápido visa remover água adsorvida e compostos orgânicos voláteis, além de promover a formação inicial dos contatos entre partículas. Na segunda etapa, a taxa de aquecimento foi reduzida para 3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 1600 °C. Essa redução de taxa favorece o crescimento controlado das junções entre partículas, ou “necks” e intensifica os processos de difusão superficial e de contorno de grão, que são predominantes nessa faixa de temperatura. O patamar de 5 min a 1600 °C foi adotado para estabilizar termicamente o sistema e assegurar o início da difusão pelo volume, mecanismo responsável pela densificação efetiva.

Após essa etapa, a temperatura foi reduzida gradualmente (3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) até 1500 °C, permanecendo nessa temperatura por 2 h. Esse patamar final foi escolhido com base em estudos prévios sobre céria dopada, nos quais a temperatura de 1500 °C representou um equilíbrio entre densificação adequada (superior aos 90%) e limitação do crescimento exagerado de grãos. Por fim, o forno foi desligado e o resfriamento das amostras ocorreu de maneira natural, permitindo o alívio gradual das tensões internas e minimizando o risco de fissuras associadas à retração diferencial.

2.8. Determinação da densidade dos corpos de prova sinterizados

O cálculo da densidade das amostras foi feito com base no princípio de Arquimedes [10]. Primeiro foi determinada a massa seca de cada corpo de prova após os mesmos passarem vinte e quatro horas no dessecador. Em seguida, eles ficaram submersos por vinte e quatro horas em água destilada e após esse tempo, foi medida sua massa úmida. Com o auxílio de um acessório da balança, cada amostra foi submersa e então foi medida a massa aparente. Ao final foi possível calcular a densidade a partir da Equação 1 [10]. As medições foram realizadas na temperatura ambiente (22 °C).

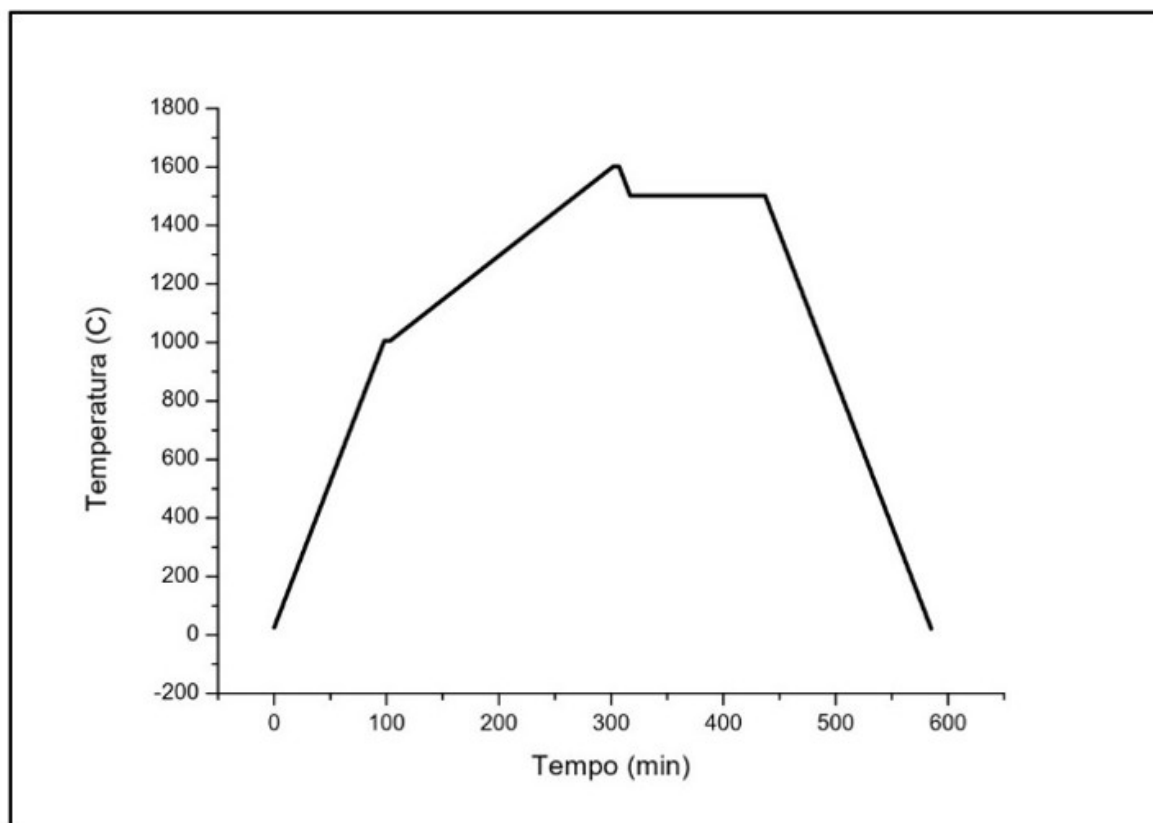


Figura 1. Curva de sinterização utilizada neste trabalho

$$\rho = \left(\frac{M_s}{M_u - M_i} \right) \times \rho_{H_2O} \quad (1)$$

onde: ρ é a densidade do corpo de prova; M_s é a massa seca; M_u é a massa úmida; M_i é a massa imersa e ρ_{H_2O} é a densidade da água.

2.9. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise foi realizada utilizando o microscópio eletrônico de varredura, modelo JSM 7001F (JEOL), do Laboratório de Microscopia e Microanálises da UnB. Os corpos de prova foram metalizados antes de serem submetidos a análise.

2.10. Caracterização elétrica

A caracterização elétrica exploratória do corpo de prova mais denso foi realizada com o objetivo de avaliar o comportamento elétrico da amostra em função da temperatura. Para isso utilizou-se um multímetro digital Tektronix e uma fonte de alimentação ajustável, que permitiram o aquecimento controlado da amostra em função da tensão aplicada, conforme metodologia descrita por [24]. A Fig.2 apresenta o esquema da montagem experimental.

As medições foram realizadas na faixa de 170 a 400 °C, intervalo definido em função das limitações instrumentais do sistema de aquecimento utilizado. Os dados obtidos foram organizados e tratados no software Origin, calculando-se a condutividade total (σ) e a resistividade (ρ) a partir das dimensões dos corpos de prova. A energia de ativação (E_a) foi estimada utilizando a equação de Arrhenius, equação 2:

$$\log \sigma = \log \sigma_0 + \left[\left(-\frac{E_a}{k} \right) \right] \times \log e \times \frac{1}{T} \quad (2)$$

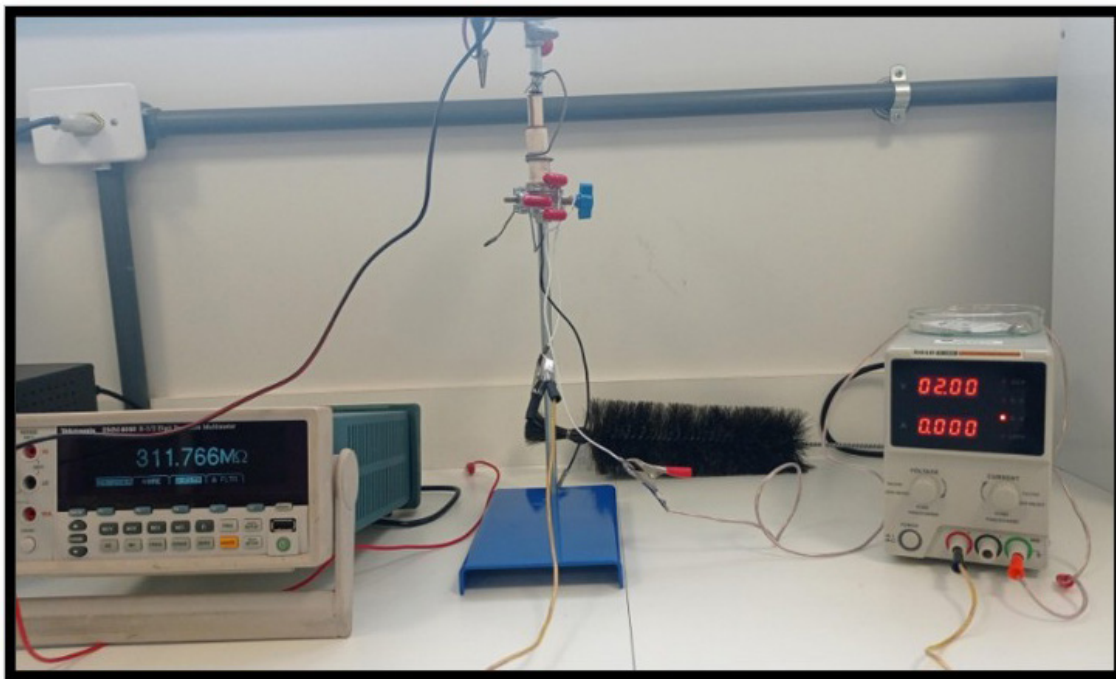


Figura 2. Montagem experimental para caracterização elétrica

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Síntese da solução

Durante o processo de síntese, observou-se experimentalmente que, na etapa de evaporação do solvente, a solução precursora apresentou comportamento auto combustivo espontâneo, Fig.3b, característico de sistemas ricos em matéria orgânica e nitratos metálicos. Esse fenômeno ocorre, provavelmente, devido à reação exotérmica entre os grupos redutores presentes nas biomoléculas da farinha de beterraba (como açúcares e compostos fenólicos) e os íons nitrato provenientes dos sais metálicos, que atuam como agentes oxidantes. A combustão rápida libera gases leves como CO_2 , H_2O , N_2 e energia térmica suficiente para promover a nucleação e cristalização in situ das partículas de óxido de cério dopado, resultando em um pó fino, homogêneo e de coloração clara, conforme ilustrado na Fig.3c.



Figura 3. Processo de evaporação do solvente no processo de síntese verde: (a) evaporação, (b) combustão espontânea e (c) pó fino e homogêneo obtido após a combustão da solução

3.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Fig.4 apresenta os espectros de infravermelho (FTIR) obtidos para as três amostras em estudo. Em todas elas, observa-se um conjunto de bandas largas na região de 4500 a 2500 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de estiramento O–H provenientes de moléculas de água adsorvidas e de grupos hidroxila superficiais remanescentes da síntese verde. A presença dessas bandas sugere que, mesmo após o processo de síntese, há ligação de espécies hidroxiladas e grupos orgânicos residuais à superfície das partículas, possivelmente originadas dos compostos presentes na farinha de beterraba.

Bandas menos intensas, situadas nas faixas de 1600–1400 cm^{-1} e 1100–1000 cm^{-1} , podem estar associadas às vibrações de grupos C=O e C–O–C, respectivamente, indicando a preservação parcial de ligações orgânicas provenientes dos complexantes naturais usados na síntese. A persistência dessas absorções é comum em rotas biogênicas, nas quais a decomposição térmica das biomoléculas não é completa, contribuindo para a estabilização das nanopartículas e controle do crescimento cristalino. As bandas mais entre 1500 e 400 cm^{-1} são características das ligações Ce–O, típicas da estrutura fluorita do CeO_2 , confirmando a formação da fase desejada em todas as composições analisadas [25].

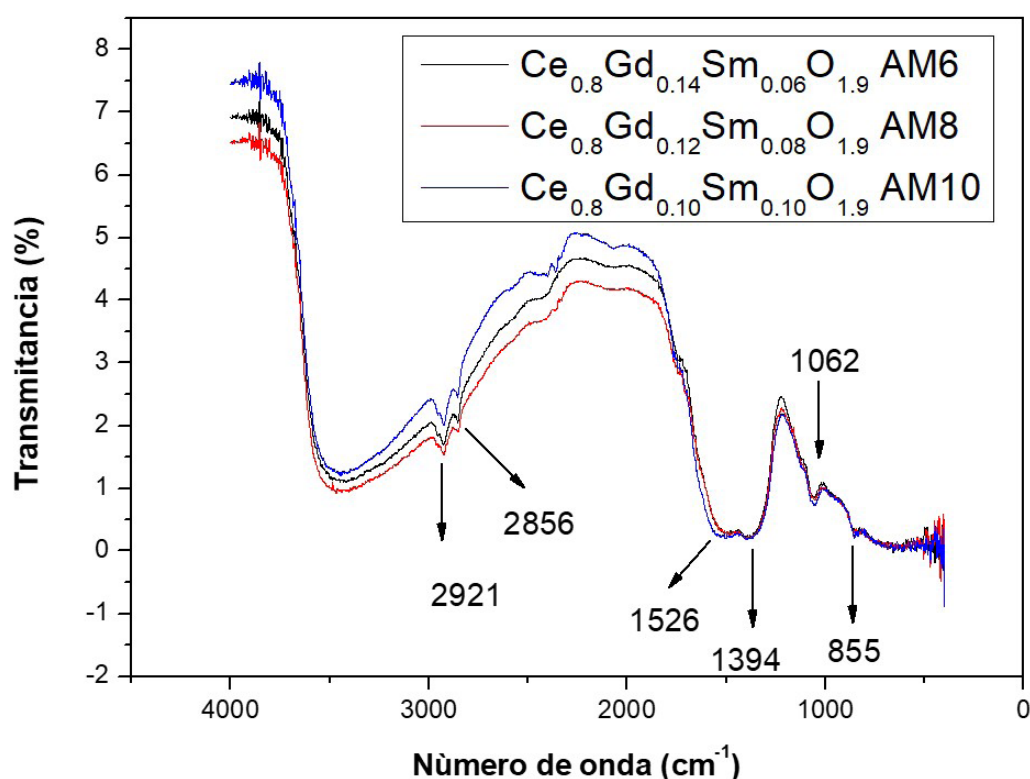


Figura 4. FTIR das amostras estudadas

3.3. Análise termogravimétrica (ATG)

A Fig.5 apresenta as curvas de ATG e ATD das amostras após o processo de síntese verde. Nota-se uma leve perda de massa em todas as amostras durante toda a análise até a temperatura de ensaio (700 $^{\circ}\text{C}$).

Para a amostra de AM6 houve uma perda de massa total de aproximadamente 12,3%. Já para a amostra de AM8 e AM10 as perdas de massa foram de aproximadamente 8% e 7% respectivamente. Nas três amostras, até 250 $^{\circ}\text{C}$ pode ter ocorrido a perda de massa devido a eliminação de água residual, já a perda até 500 $^{\circ}\text{C}$ pode ter sido ocasionada pela eliminação do material orgânico juntamente com os nitratos e álcool. Observando a curva DTA é possível verificar nas figuras a e c a presença de eventos exotérmicos. Comparando com o trabalho de [30] até a temperatura de 300 $^{\circ}\text{C}$ é possível associar com eliminação de material orgânico remanescente. É evidente que acima de 500 $^{\circ}\text{C}$ não ocorre mais perda de massa considerável, sendo esta temperatura definida para a calcinação.

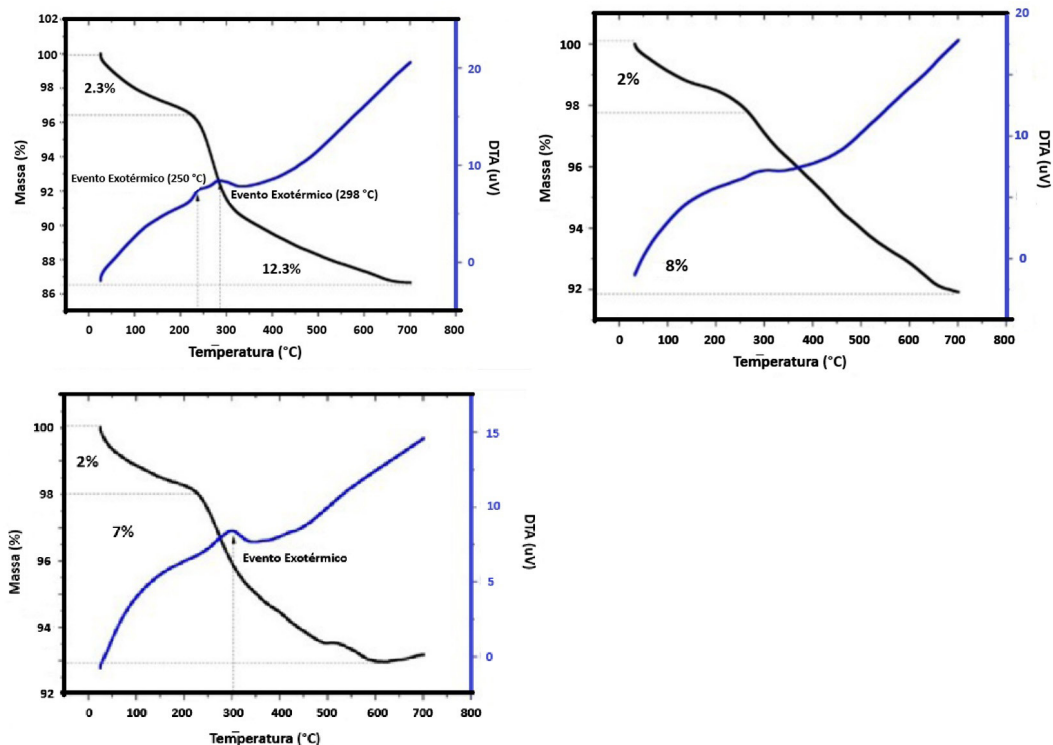


Figura 5. Análise térmica DTA e DTG para as amostras em estudo: (a) $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,14}\text{Sm}_{0,06}\text{O}_{1,9}$, (b) $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,12}\text{Sm}_{0,08}\text{O}_{1,9}$ e (c) $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,10}\text{Sm}_{0,10}\text{O}_{1,9}$

3.4. Difração de raios-X (XRD)

Foi utilizado o software Crystallographica Search-Match para acessar os bancos de dados com o objetivo de comparar os resultados obtidos. As referências mais próximas dos resultados foi o JCPDS/ICDD 4-593. A Fig.6 apresentam os respectivos difratogramas. De acordo com a referência foi identificada nas três amostras a fase cristalina do óxido de cério puro, indicando que os elementos gadolínio e samário entraram na estrutura fazendo solução sólida substitucional [26].

Os difratogramas XRD foram analisados para estimar o parâmetro de rede a partir da posição angular do pico (111). O valor de referência para CeO_2 puro ($a \approx 5,413 \text{ \AA}$) foi obtido do padrão JCPDS/ICDD. As amostras apresentam variação leve no parâmetro de rede: AM6 = $5,4577 \text{ \AA}$ (+0,83%), AM8 = $5,4389 \text{ \AA}$ (+0,48%) e M10 = $5,4090 \text{ \AA}$ (-0,07%) em relação à referência. Os valores encontrados a partir desta análise estão condensados na Tab.1.

Tabela 1. Parâmetro de rede das amostras em estudo comparado com a referência

Amostra	2θ (°)	d (Å)	a (Å)	Δa vs ref (%)
Referência (CeO_2)	28.540	3.125056	5.412755	0.00
$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,14}\text{Sm}_{0,06}\text{O}_{1,9}$	28.300	3.151010	5.457710	+0.83
$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,12}\text{Sm}_{0,08}\text{O}_{1,9}$	28.400	3.140142	5.438885	+0.48
$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,10}\text{Sm}_{0,10}\text{O}_{1,9}$	28.560	3.122913	5.409044	-0.07

A expansão observada em AM6 e AM8 é compatível com a introdução de dopantes aliovalentes (Gd^{3+} e Sm^{3+}) e/ou aumento na concentração de vacâncias de oxigênio, que podem causar relaxamento local e ligeira expansão da rede; por outro lado, a amostra M10 apresenta parâmetro quase idêntico ao de CeO_2 puro, o que sugere que, embora Sm^{3+} seja ligeiramente maior que Gd^{3+} , o incremento de Sm (AM6 $\rightarrow$ AM10) está refletindo uma redução do parâmetro de rede. Isso poderia indicar que a variação do parâmetro de rede em céria dopada e codopada é um produto de múltiplos efeitos concorrentes, não apenas o tamanho iônico dos dopantes, provavelmente incluindo a formação e associação de vacâncias de oxigênio e o nível de redução $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$, principalmente [27,28].

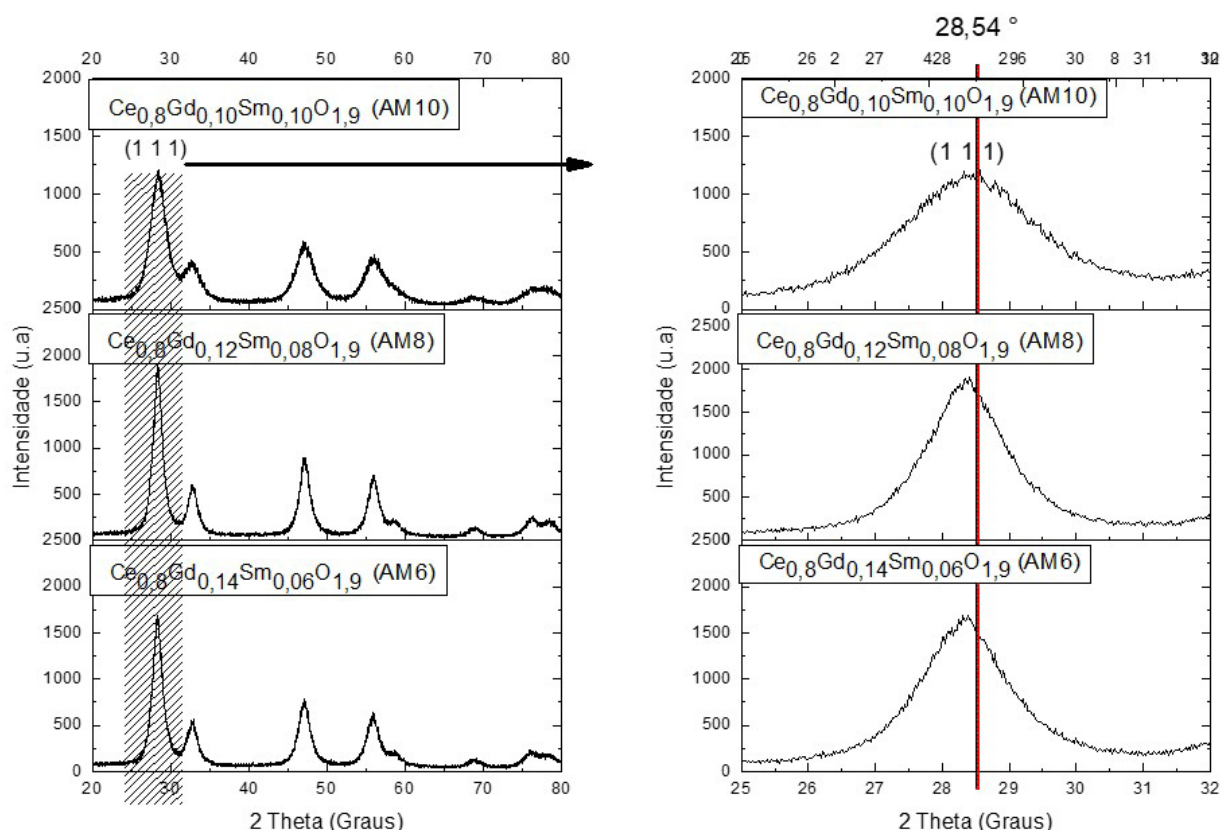


Figura 6. Difratoograma de raios X comparativo entre as amostras em estudo

3.5. Espalhamento dinâmico de luz (DLS), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV)

Os resultados obtidos por DLS, apresentados na Fig.7, indicam que as partículas sintetizadas apresentam elevado grau de aglomeração. As amostras AM6, AM8 e AM10 exibiram distribuições modais centradas em aproximadamente 176 nm, 202 nm e entre 471–601 nm, respectivamente, sugerindo o crescimento progressivo dos aglomerados com o aumento da fração de Sm^{3+} na composição. Essa tendência pode estar associada à modificação das interações superficiais entre partículas durante o processo de síntese, uma vez que diferenças na acidez e na carga superficial dos dopantes influenciam a estabilidade coloidal do sistema. As análises MEV e MET, mostradas na Fig.8, corroboram os resultados de DLS, revelando morfologias irregulares e a presença de aglomerados fortes de partículas primárias com tamanhos de aglomerados superiores aos 500 nm. Essa concordância entre as duas técnicas confirma que o material apresenta aglomeração secundária significativa, possivelmente decorrente da elevada energia superficial das nanopartículas e de interações residuais após a calcinação.

3.6. Densidade aparente dos corpos de prova sinterizados

A análise conjunta dos resultados de DLS, MEV/MET permitiu entender os resultados da densidade aparente encontrada nos diferentes corpos de prova considerando que o grau de aglomeração reduz a mobilidade das partículas durante a etapa de compactação, dificultando a eliminação de poros e comprometendo a densificação total do material durante a sinterização. O melhor desempenho durante a sinterização foi da amostra AM6 com 90,59% da densidade teórica, que pode estar relacionado à sua menor média de tamanho de aglomerados conforme indicado pelo DLS, o que favorece um empacotamento inicial mais homogêneo e uma difusão mais eficiente dos íons durante a sinterização. Por outro lado, as amostras AM8 e AM10, com aglomerados maiores, apresentaram microestruturas menos densas, compatíveis com os resultados observados 82,7% e 83,2%, respectivamente.

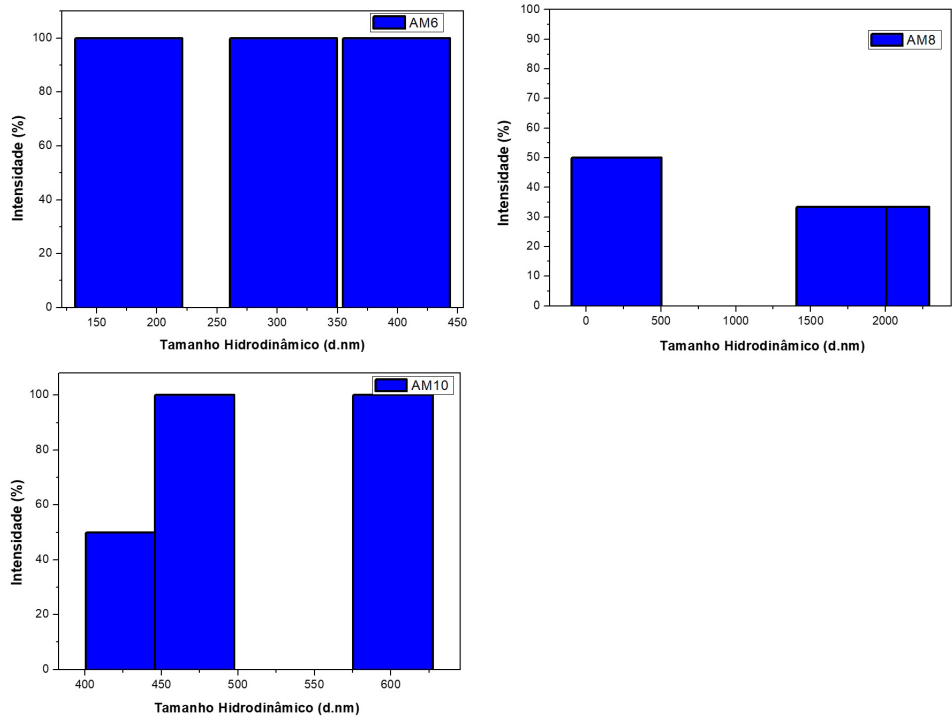


Figura 7. Resultados DLS para as amostras AM6 , AM8 e AM10

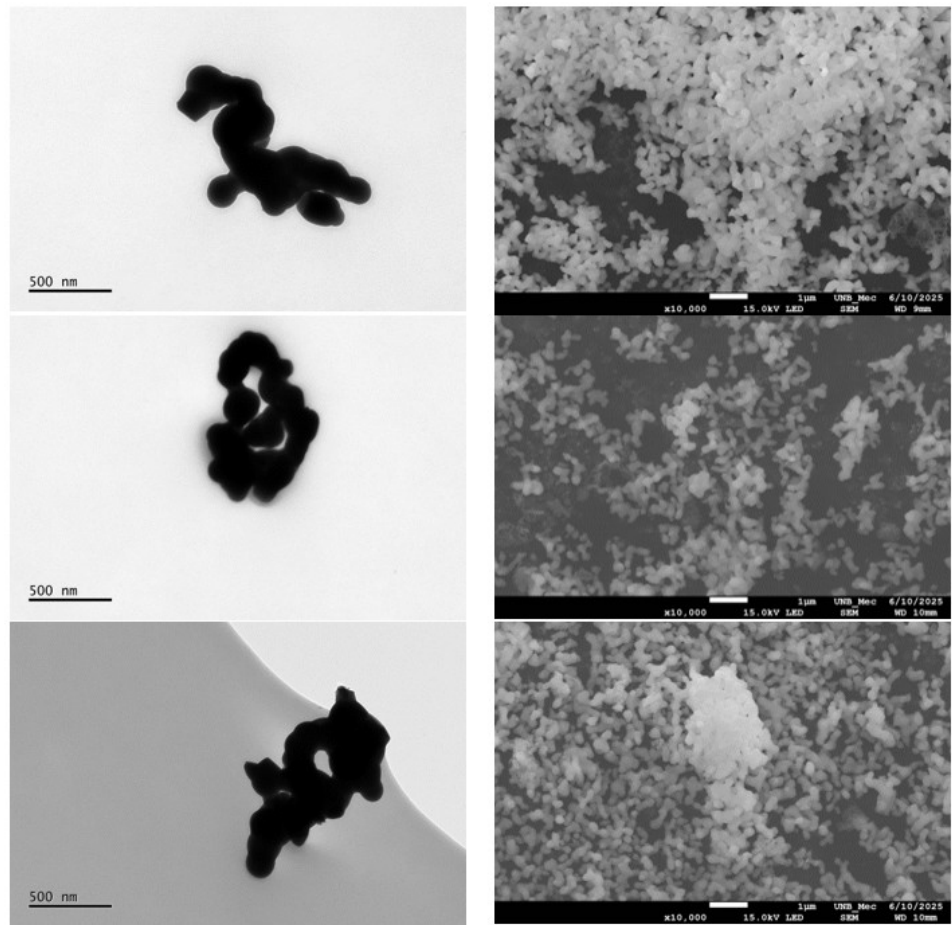


Figura 8. imagens MEV e MET das amostras: AM6, AM8 e AM10

Em aplicações como eletrólitos sólidos para células a combustível de óxido sólido (SOFCs), a densidade do material é um parâmetro crítico, pois a presença de poros atua como uma fase isolante que interrompe os caminhos de condução iônica e aumenta a resistividade efetiva do eletrólito. Poros interconectados reduzem a área efetiva de transporte de oxigênio e podem até facilitar o fluxo de gases através do eletrólito, comprometendo a eficiência eletroquímica do dispositivo. Assim, os resultados obtidos indicam que a amostra AM6 apresenta as condições microestruturais mais adequadas para uso como eletrólito sólido, razão pela qual foi selecionada para a caracterização elétrica.

3.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra AM6

A Fig.9 apresenta a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra AM6 sinterizada, revelando uma microestrutura densa, composta majoritariamente por grãos equiaxiais bem definidos, com tamanhos médios entre 2 e 5 μm . Observa-se, entretanto, a presença de regiões diferenciadas localizadas preferencialmente nos contornos de grão, sugerindo a formação de uma fase secundária ou segregação local de dopantes. Essa característica é comum em sistemas de céria dopada com terras-raras (Gd^{3+} e Sm^{3+}), nos quais a diferença de solubilidade e a mobilidade dos cátions durante a sinterização podem promover segregação parcial dos dopantes para os contornos, originando precipitados ricos em gadolínio e/ou samário. A morfologia observada sugere, portanto, que parte dos dopantes pode não estar homogeneamente incorporada à rede fluorita da CeO_2 , o que está de acordo com estudos prévios [32,33] que relatam a presença de fases intergranulares ricas em dopante quando a sinterização ocorre em temperaturas elevadas ($\geq 1500^\circ\text{C}$).

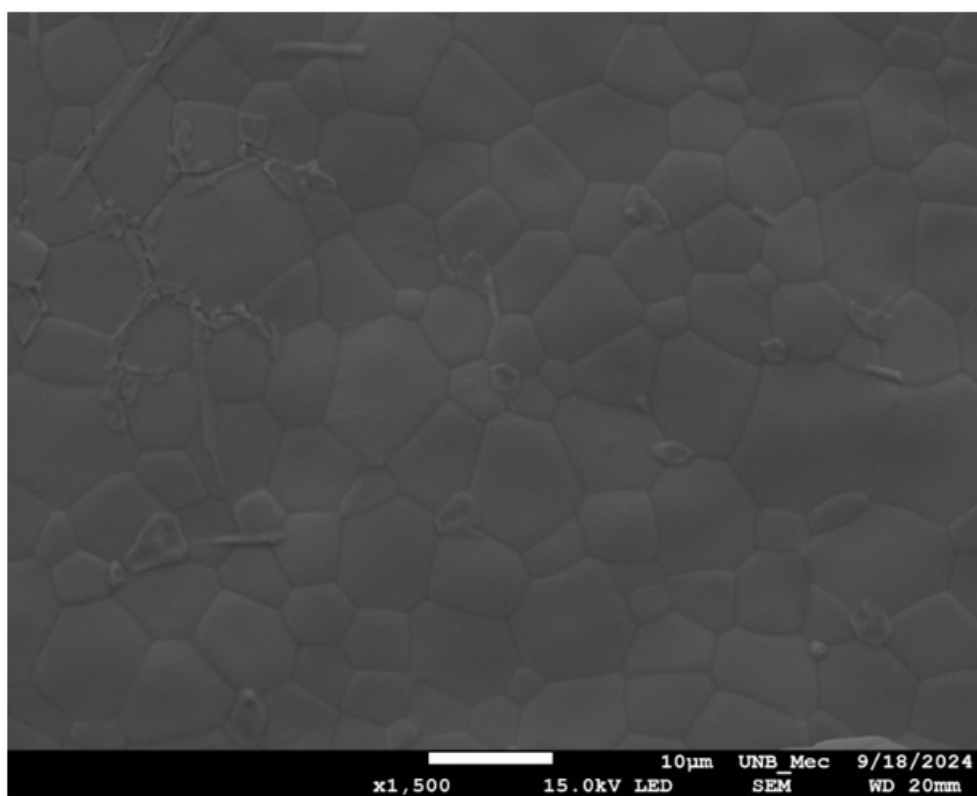


Figura 9. imagem da superfície da amostra AM6

3.8. Caracterização elétrica

A Fig.10 apresenta o comportamento da condutividade elétrica em função da temperatura do eletrólito sólido à base de óxido de cério dopado com gadolínio e codopado com samário (AM6) sintetizado neste trabalho por rota sol-gel verde, na faixa de 170 a 400 $^\circ\text{C}$. Observa-se que a condutividade aumenta acentuadamente com o aumento da temperatura, característica típica de condutores iônicos, cujo mecanismo de transporte está associado à migração de vacâncias de oxigênio. Esse comportamento

térmico é descrito pelo modelo de Arrhenius, conforme evidenciado na Fig.10, onde o logaritmo da condutividade varia linearmente com o inverso da temperatura ($1000/T$), apresentando um coeficiente de regressão de 99,1%. A energia de ativação (E_a) determinada foi de aproximadamente 0,91 eV, valor compatível com os relatados para eletrólitos de óxido de cério dopado com terras-raras.

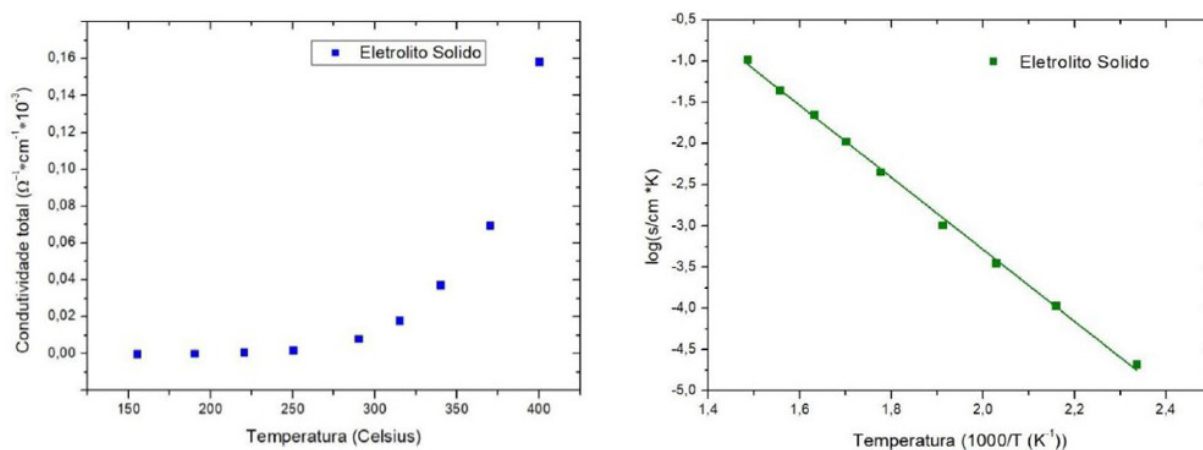


Figura 10. Condutividade elétrica do eletrólito sólido; Gráfico de Arrhenius

Comparando-se os resultados obtidos com dados da literatura, observa-se que a condutividade elétrica do material obtido neste estudo foi de $0,16 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 400°C , o que está dentro da faixa típica de materiais condutores a base de óxido de cério dopado com gadolínio e samário ($\text{Ce}_{0.8}(\text{Gd},\text{Sm})_{0.2}\text{O}_{1.9}$), que apresenta condutividades da ordem de 10^{-3} a $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ entre 300 e 500°C [27,29]. Pode-se destacar ainda que esses valores de condutividade são superiores aos reportados para a zircônia estabilizada com ítria (YSZ), que é o material amplamente usado para esta aplicação, na mesma faixa de temperatura [30,31]. Tal diferença pode ser atribuída à menor energia de migração de vacâncias e à maior concentração de vacâncias de oxigênio na céria dopada, devido à substituição de Ce^{4+} por íons trivalentes de Gd^{3+} e Sm^{3+} . Assim, mesmo sendo caracterizada em temperaturas moderadas ($170\text{--}400^\circ\text{C}$), a amostra AM6 apresentou comportamento condutivo promissor, evidenciando a efetividade da síntese verde empregada em produzir eletrólitos com propriedades comparáveis às de materiais obtidos por rotas convencionais.

4. CONCLUSÕES

O estudo realizado a partir da síntese do óxido de cério pelo método da síntese verde utilizando farinha de beterraba como agente complexante e redutor, além de ter apresentado resultados satisfatórios, constitui uma rota eficaz, sustentável, tecnicamente viável e de baixo custo para a produção de óxido de cério dopado com gadolínio e samário, destinado ao uso como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido (SOFCs). A análise por DRX mostrou que todas as composições avaliadas (AM6, AM8 e AM10) apresentaram fase fluorita pura e formação de pós cerâmicos compatível com CeO_2 dopado, indicando incorporação efetiva dos dopantes à rede cristalina. O parâmetro de rede mostrou variações leves, com expansão para AM6 ($a = 5,4577 \text{ \AA}$) e AM8 ($a = 5,4389 \text{ \AA}$), e leve contração para AM10 ($a = 5,4090 \text{ \AA}$), sugerindo o efeito combinado de dopagem e formação de vacâncias de oxigênio.

A análise térmica revelou que a decomposição de resíduos orgânicos e de nitratos ocorre predominantemente até 500°C , permitindo definir essa temperatura como adequada para a calcinação. As perdas de massa foram de 12,3% (AM6), 8% (AM8) e 7% (AM10), refletindo diferenças na interação entre a matriz orgânica da farinha de beterraba e os sais precursores. As análises por FTIR evidenciaram bandas características de grupos O–H, C=O e C–O–C, bem como bandas atribuídas às vibrações Ce–O, confirmando a formação da fase desejada.

Os resultados de DLS indicaram elevado grau de aglomeração, com tamanhos médios de aglomerados de aproximadamente 176 nm (AM6), 202 nm (AM8) e 471–601 nm (AM10). As micrografias de MEV e MET corroboraram esses achados, mostrando aglomerados submicrométricos e morfologia irregular. Esses aspectos morfológicos influenciaram diretamente o comportamento de sinterização: a composição AM6 apresentou a maior densidade relativa, atingindo 90,59% da densidade teórica, enquanto AM8 e AM10 apresentaram valores de 82,69% e 83,15%, respectivamente.

A caracterização elétrica da amostra AM6 evidenciou comportamento de condutor iônico típico, com aumento exponencial da condutividade elétrica com a temperatura. A energia de ativação calculada foi de 0,91 eV, e a condutividade iônica atingiu $1,6 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 400 °C, valor compatível com o desempenho reportado para eletrólitos cerâmicos baseados em $\text{Ce}_{0,8}(\text{Gd},\text{Sm})_{0,2}\text{O}_{1,9}$ na mesma faixa de temperatura. Esses resultados consolidam o potencial da composição AM6 para aplicação em SOFCs de temperatura intermediária, considerando sua microestrutura mais densa, menor grau de aglomeração e melhor desempenho elétrico.

Dessa forma, pode-se inferir que a rota empregada neste trabalho é uma alternativa promissora às técnicas tradicionais de síntese, oferecendo vantagens ambientais e econômicas, prevalecendo o desempenho estrutural e elétrico do material, como é esperado. Para trabalhos futuros, recomenda-se o aprimoramento do processo de moagem e sinterização, visando reduzir a aglomeração inicial das partículas e aumentar a densidade das amostras.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Apoio e Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF) projeto 00193.00001799/2022-19 pelo apoio financeiro para desenvolvimento dessa pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] Yu J, Yang B C, Shin J W, Lee S, Oh S, Choi J, Jeong J, Noh W, Na J, 2019. High growth-rate atomic layer deposition process of cerium oxide thin film for solid oxide fuel cell. *Ceramics International* 45, 3811–3815 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.050>
Aqui estão suas referências convertidas para o formato solicitado:
- [2] Kang J, Wen C, Wang B, Feng W, Gao S, Niu B, 2021. Structure and performance of Pr, Sm, Y co-doped cerium-based electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Materials Letters* 305, 130855 <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130855>
- [3] Lara D M, Richter M F, 2023. Hidrogênio verde: a fonte de energia do futuro. *Novos Cadernos NAEA* 26, 1
- [4] O'Hayre R, Cha S, Colella W, Prinz F B, 2016. *Fuel cell fundamentals*. <https://doi.org/10.1002/9781119191766>
- [5] Grolig J G, Froitzheim J, Svensson J, 2015. Effect of cerium on the electrical properties of a cobalt conversion coating for solid oxide fuel cell interconnects – A study using impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 184, 301–307 <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.111>
- [6] Xiaokaiti P, Yu T, Yoshida A, Guan G, Abudula A, 2019. Evaluation of cerium doped perovskites $(\text{Ce}_{0,1}\text{Sr}_{0,9})\text{xCo}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ as cathode materials for solid oxide fuel cells. *Catalysis Today* 332, 94–100 <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.08.017>
- [7] Cajas P D, 2017. Síntese e análise microestrutural de eletrólitos sólidos baseados em céria com composição $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1,9}$ ($x=0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) para aplicações em células a combustível. Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas, Universidade de Brasília, Brasília, DF.
- [8] Mori T, Ou D R, Zou J, Drennan J, 2012. Present status and future prospect of design of Pt–cerium oxide electrodes for fuel cell applications. *Progress in Natural Science: Materials International* 22, 561–571
- [9] Rodrigues F do A, 2019. Síntese, caracterização e desempenho eletroquímico de uma célula a combustível unitária obtida via método dos precursores poliméricos. Monografia, Universidade de Brasília, Brasília, DF.
- [10] Mazali O I. Determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes. https://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meptec_densidade_arquimedes.pdf
- [11] Vinitha P, Arularasu M V, Vignesh R, 2025. A review on green synthesis and applications of CeO_2 nanomaterials. An eco-friendly approach. *Chemistry of Inorganic Materials* 5, 100084 <https://doi.org/10.1016/j.cinorg.2024.100084>
- [12] Charbgo F, Ahmad M B, Darroudi M, 2017. Cerium oxide nanoparticles: green synthesis and biological applications. *International Journal of Nanomedicine* 12, 1401–1413 <https://doi.org/10.2147/IJN.S124855>
- [13] Calvache-Muñoz J, Prado F A, Rodríguez-Páez J E, 2017. Cerium oxide nanoparticles: synthesis, characterization and tentative mechanism of particle formation. *Colloids and Surfaces A* 529, 146–159 <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.059>
- [14] Ahmed H E, Iqbal Y, Aziz M H, Atif M, Batool Z, Hanif A, Yaqub N, Farooq W A, Ahmad S, Fatehmulla A, Ahmad H, 2021. Green synthesis of CeO_2 nanoparticles from the *Abelmoschus esculentus* extract: evaluation of antioxidant, anticancer, antibacterial, and wound-healing activities. *Molecules* 26, 4659 <https://doi.org/10.3390/molecules26154659>
- [15] Raveendran P, Fu J, Wallen S L, 2003. Complete “green” synthesis and stabilization of metal nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* 125, 13940–13941
- [16] Gurtu A, Bakshi M S, 2018. Ag nanometallic surfaces for self-assembled ordered morphologies of zein. *ACS Omega* 3, 10851–10857

-
- [17] Chhikara N, Kaur R, Jaglan S, Sharma P, Gata Y, Panghal A, 2018. Bioactive compounds and pharmacological and food applications of *Syzygium cumini* – a review. *Food & Function* 9, 6096–6115
- [18] Panghal A, Kaur R, Janghu S, Sharma P, Sharma P, Chhikara N, 2019. Nutritional, phytochemical, functional and sensorial attributes of *Syzygium cumini* L. pulp incorporated pasta. *Food Chemistry* 289, 723–728
- [19] Khan Z, Obaid A Y, 2016. Seedless, copper-induced synthesis of stable Ag/Cu bimetallic nanoparticles and their optical properties. *RSC Advances* 6, 29116–121926
- [20] Castillo-Saenz J, Salomón-Carlos J, Beltrán-Partida E, Valdez-Salas B, 2025. Eco-friendly synthesis of cerium oxide nanoparticles from *Lycium cooperi*. *Reactions* 6, 14 <https://doi.org/10.3390/reactions6010014>
- [21] Tumkur P P, Gunasekaran N K, Lamani B R, Nazario Bayon N, Prabhakaran K, Hall J C, Ramesh G T, 2021. Cerium oxide nanoparticles: synthesis and characterization for biosafe applications. *Nanomanufacturing* 1, 176–189 <https://doi.org/10.3390/nanomanufacturing1030013>
- [22] Kosa S A, Zaheer Z, 2019. Betanin assisted synthesis of betanin@silver nanoparticles and their enhanced adsorption and biological activities. *Food Chemistry* 298, 125014 <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125014>
- [23] Stintzing F C, Herbach K M, Mosshamer M R, Carle R, Yi W, Sellappan S, Felker P, 2005. Color, betalain pattern, and antioxidant properties of cactus pear (*Opuntia* spp.) clones. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, 442–451
- [24] Santos P H de M A, 2023. Fabricação de uma célula a combustível unitária do tipo SOFC com implementos de fácil aquisição. TCC, Universidade de Brasília
- [25] Grünbacher M, Schlicker L, Bekheet M F, Gurlo A, Klötzer B, Penner S, 2018. H₂ reduction of Gd- and Sm-doped ceria compared to pure CeO₂ at high temperatures. *Physical Chemistry Chemical Physics* 20, 22099–22113 <https://doi.org/10.1039/C8CP04350G>
- [26] Zhang J, Wang H, Wang X, Song Y, Jiang Z, 2010. Synthesis and characterization of CeO₂ nanoparticles by a precipitation method using different precipitants. *Journal of Rare Earths* 28, 240–245
- [27] Artini C, Conceição M, 2019. Structural features of Sm- and Gd-doped ceria solid solutions. *Materials* 7, 94
- [28] Vanpoucke D E P, Bultinck P, Cottenier S, Van Speybroeck V, Van Driessche I, 2013. Aliovalent doping of CeO₂: DFT-study of oxidation state and vacancy effects. *arXiv:1311.3560*
- [29] Kilner J A, Burke A, Skinner S J, 2014. *Functional materials for sustainable energy technologies*. Cambridge University Press
- [30] Tuller H L, Nowick A S, 1980. Small polaron electron transport in reduced CeO₂ single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 41, 721–734
- [31] Lee D, Zhang J, Chung J S, 2020. Ionic conductivity and microstructural evolution of YSZ electrolytes for IT-SOFCs. *Journal of the European Ceramic Society* 40, 2171–2180