

INFLUENCIA DA TEMPERATURA DE SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS DE CeO_2 , PARA FOTODEGRADAÇÃO DA NORFLOXACINA

Beatriz F. Paulino^{1,*}, Maurício N. Silva¹, Antony J. T. da Silva¹, Maria E. A. Vieira², Keurison F. Magalhães², Anne G. D. Santos¹, Adriana P. B. Santos¹

¹Laboratório de Catálise, ambiente e materiais, Universidade do estado de Rio Grande do Norte (UERN), Mossoró-RN, 59600-000, Brasil

²Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica, Universidade do estado de Rio Grande do Norte (UERN), Mossoró-RN, 59600-000, Brasil

*E-mail: beatrizf.paulino@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO: Nanoestruturas de CeO_2 foram sintetizadas por rota hidrotérmica alcalina template-free, utilizando KOH como base e variando-se a temperatura de síntese entre 80°C e 180°C. A proposta visa compreender o efeito da temperatura nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do material, visando aplicação na fotodegradação do Norfloxacin (Nor). O DRX indicou a formação da fase cúbica do tipo fluorita em todas as amostras, com aumento da cristalinidade em temperaturas mais elevadas. O MEV revelou a transição morfológica de nanofilamentos (80–125 °C) para nanocubos (180 °C). A refletância difusa indicou a redução do *bandgap* de 3,12 para 2,76 eV, quanto menor a temperatura de síntese utilizada. Os materiais CeNTS 80 e 180 foram aplicados na fotodegradação do Nor, apresentando eficiência de 89% e 59%, respectivamente. A maior eficiência do CeNTS 80 pode estar relacionada a sua morfologia de nanofilamentos e à maior quantidade de vacâncias. Esse estudo mostrou que a temperatura de síntese é um parâmetro chave para controlar as propriedades estruturais do CeO_2 , permitindo ajustar suas propriedades para uso eficiente na degradação de contaminantes emergentes.

Palavras-chave: Nanofilamentos, nanocubos, síntese hidrotérmica, vacâncias de oxigênio, tratamento de água.

ABSTRACT: CeO_2 nanostructures were synthesized by template-free alkaline hydrothermal route, using KOH as base and varying the synthesis temperature between 80°C and 180°C. The proposal aims to understand the effect of temperature on the structural, morphological and optical properties of the material, aiming at its application in the photodegradation of Norfloxacin (Nor). XRD indicated the formation of the cubic fluorite-type phase in all samples, with increased crystallinity at higher temperatures. SEM revealed the morphological transition from nanofilaments (80–125°C) to nanocubes (180°C). Diffuse reflectance indicated a reduction in the bandgap from 3.12 to 2.76eV, the lower the synthesis temperature used. The materials CeNTS 80 and 180 were applied in the photodegradation of Nor, presenting efficiencies of 89% and 59%, respectively. The higher efficiency of CeNTS 80 may be related to its nanofilament morphology and the higher amount of vacancies. This study showed that the synthesis temperature is a key parameter to control the structural properties of CeO_2 , allowing its properties to be tuned for efficient use in the degradation of emerging contaminants.

Keywords: Nanofilaments, nanocubes, hydrothermal synthesis, oxygen vacancies, water treatment.

Introdução

Nanomateriais têm se destacado como uma classe versátil de materiais devido às suas propriedades físicas e químicas únicas, que emergem quando pelo menos uma de suas dimensões encontra-se na faixa nanométrica/1–100 nm [1]. Essas propriedades, como alta reatividade, grande área superficial e características ajustáveis conforme o tamanho e a morfologia, diferem significativamente das observadas em materiais de escalas micro e macroscópicas, viabilizando uma ampla gama de aplicações tecnológicas e industriais [2].

Dentre esses materiais, as nanoestruturas à base de cério destacam-se por sua elevada estabilidade redox

($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$), ampla disponibilidade em comparação a outros metais de terras raras e versatilidade em aplicações catalíticas, ambientais e eletrônicas, tornando-se altamente promissoras [3]. O CeO_2 , em particular, é o composto de cério mais estável devido à sua estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita [4]. Essa configuração favorece a transferência de carga e permite a formação e migração de vacâncias de oxigênio, propriedades essenciais para seu desempenho catalítico [5].

Nesse cenário, o desenvolvimento de rotas de síntese eficientes e ambientalmente sustentáveis torna-se fundamental para a obtenção de nanomateriais com propriedades controladas. Os métodos convencionais de síntese de óxidos de

cério frequentemente empregam direcionadores orgânicos ou *templates*, exigindo etapas adicionais, como a calcinação, o que aumenta os custos operacionais, o consumo energético e a geração de resíduos, resultando em impactos ambientais adversos [6]. Nesse contexto, a síntese hidrotérmica alcalina sem a utilização de *templates* apresenta-se como uma alternativa eficiente e sustentável, reduzindo custos e eliminando etapas adicionais no processamento do material [7].

Além da escolha do método, as condições de síntese influenciam diretamente nas características finais dos nanomateriais de CeO_2 . Parâmetros como o tipo de fonte alcalina utilizada e a temperatura de reação determinam sua morfologia, cristalinidade e concentração de vacâncias, impactando significativamente seu desempenho em diferentes aplicações [8]. Dentre essas condições, a escolha da fonte alcalina exerce papel crucial no controle estrutural do material, sendo o KOH um reagente de destaque em particular nesse contexto.

Assim, o hidróxido de potássio (KOH) destaca-se como fonte alcalina na síntese de nanomateriais devido à sua elevada dissociação em solução, alta solubilidade em água e maior mobilidade iônica em comparação ao NaOH e NH_4OH [9]. Essas características, juntamente com a temperatura do processo de síntese, favorecem o controle morfológico dos materiais sintetizados, possibilitando a formação de nanoestruturas com diferentes morfologias [10]. A temperatura exerce um papel importante na determinação da morfologia final dos nanomateriais, influenciando diretamente as taxas de nucleação e crescimento cristalino. Em temperaturas mais baixas, observa-se uma taxa de nucleação elevada e crescimento reduzido, resultando em partículas menores e mais uniformes. Por outro lado, temperaturas mais altas tendem a diminuir a taxa de nucleação e aumentar a taxa de crescimento, levando à formação de cristais maiores e menos uniformes. Essa relação entre temperatura, nucleação e crescimento é fundamental para o controle das propriedades estruturais dos materiais, permitindo a otimização de suas características para aplicações específicas, como na fotocatalise [12].

Nesse sentido, a aplicação do CeO_2 em processos de fotocatalise heterogênea tem se destacado na degradação de contaminantes emergentes, como a norfloxacin (NOF), um antibiótico pertencente à classe das fluoroquinolonas, frequentemente detectado em ambientes aquáticos [13]. A presença persistente desse fármaco em sistemas hídricos representa um sério risco ambiental e à saúde pública, sobretudo devido ao seu potencial tóxico e à contribuição para o desenvolvimento de resistência bacteriana [14]. O CeO_2 apresenta propriedades fotocatalíticas promissoras, atribuídas à sua estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita, à capacidade de alternância entre os estados de oxidação $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ e à formação de vacâncias de oxigênio. Tais características favorecem a separação eficiente dos pares elétron-buraco e a geração de espécies reativas, como radicais hidroxila e ânions

superóxido, capazes de promover a degradação de compostos orgânicos [15].

Nesse contexto, o uso de nanoestruturas de CeO_2 como fotocatalisador constitui uma estratégia eficiente, sustentável e de baixo custo para o tratamento de águas contaminadas por fármacos como a norfloxacin. Este estudo tem como objetivo sintetizar nanoestruturas de CeO_2 por meio da rota hidrotérmica, sem a utilização de *templates*, utilizando o KOH como única fonte alcalina, devido à sua ampla disponibilidade e menor custo em comparação a outras bases comumente empregadas. Busca-se investigar a influência da temperatura de síntese nas propriedades estruturais, térmicas, morfológicas, texturais e ópticas dos materiais obtidos, que serão caracterizados por DRX, TG, MEV e reflectância difusa UV-Vis. Por fim, os materiais serão aplicados na fotodegradação da norfloxacin, visando avaliar sua eficiência como fotocatalisadores.

Metodologia

Síntese padrão do nanoestruturas de CeO_2

Os nanomateriais de CeO_2 foram obtidos a partir da síntese hidrotérmica alcalina, sem *templates*, de acordo com a metodologia de SANTOS 2022. Como precursor da fonte de metal foi utilizado o $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e a solução de KOH concentrada (10 M). A fonte de Cério foi dispersa em 40 mL da solução alcalina de KOH. Esta solução foi previamente sonicada por 20 minutos e após inserir o Cério, a mistura foi agitada magneticamente por 25 minutos e sonicada novamente por mais 10 minutos. Em seguida, a solução foi transferida para uma autoclave de teflon, revestida de aço inoxidável e levado a estufa a uma temperatura de 125 °C por 72 h.

A fim de avaliar a influência da temperatura nos processos de síntese, foram realizadas também sínteses hidrotérmicas em diferentes temperaturas de 80, 100, 150 e 180 °C. No total, foram obtidos cinco materiais distintos, denominados CeNTs-T, em que T representa a temperatura utilizada em cada síntese.

Caracterizações

Os materiais obtidos foram caracterizados pela técnica de difração de Raios X (DRX), com varredura de 10 a 90° 2 θ , com um passo de 0,02° s⁻¹. Os materiais também foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG) realizadas na termobalança Star 449 F3 Jupiter marca Netzsch no intervalo de temperatura de 10 a 900°C, com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, com vazão de 70 mL.min⁻¹ de N₂. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada utilizando o microscópio da TESCAN, modelo MIRA 3 LMU. As amostras foram colocadas sobre uma fita adesiva de carbono montada no porta amostra e metalizadas com uma fina camada de Au e obtidas em uma magnificação da faixa de 27.6 a 308 kx. As propriedades ópticas foram avaliadas por reflectância difusa UV-Vis, na região de 200 a 800 nm, no

espectrofotometro UV-Viscary 50 varian. A energia de band gap óptica (E_{bg}) foi estimada pelo método Kubelka-Munk, assumindo transição óptica indireta de acordo com a equação:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Eq. (1)}$$

onde F(R) é a reflectância transformada e R é reflectância (%).

Teste fotocatalítico

Os ensaios de fotólise e fotocatalise foram realizados utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio de 80W, instalada em uma célula reacional encamisada, equipada com sistema de agitação magnética para garantir a homogeneidade da suspensão durante todo o processo. A concentração do catalisador usada foi de 500 ppm, a temperatura do sistema (24° C) foi mantida constante por meio de um dispositivo de recirculação de água, assegurando a estabilidade térmica durante os experimentos.

Ao longo dos ensaios, foram coletadas alíquotas de 5 mL em intervalos regulares. As amostras coletadas foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis, na faixa de 200 a 800 nm, visando acompanhar a evolução da degradação do antibiótico. O fármaco estava na concentração de 20 ppm e as absorbâncias foram medidas em 271 nm para avaliar a sua degradação.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os resultados de DRX dos materiais sintetizados em temperaturas diferentes. Os padrões de difração correspondentes aos índices de Miller (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (3 3 1), (4 2 0), (3 3 1) e (4 2 2) indicam que todos os materiais consistem em óxido de cério, que cristalizaram em uma estrutura cúbica do tipo fluorita, com grupo espacial Fm-3m, de acordo com o arquivo JCPDS nº 43-1002. Observa-se que, à medida que a temperatura de síntese aumenta, o pico principal de difração torna-se mais intenso, o que sugere um aprimoramento na cristalinidade do material. Esse aumento na intensidade dos picos pode estar relacionado ao crescimento e à maior ordenação das regiões cristalinas com o aumento da temperatura[13]. Isso ocorre porque o aumento da energia térmica durante a síntese favorece a mobilidade iônica e a reorganização das unidades estruturais, promovendo uma estrutura mais ordenada e, conseqüentemente, um material com maior grau de cristalinidade [26].

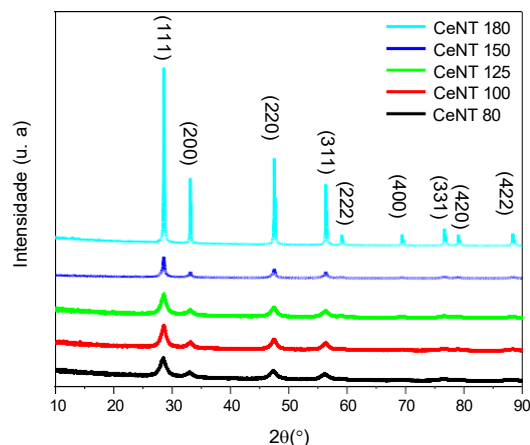


Figura 1. Difratoograma de raios-x dos materiais obtidos em diferentes temperaturas.

As curvas termogravimétricas (Figura 2) mostram que a temperatura de síntese influencia diretamente a estabilidade térmica e o teor de hidratação das amostras de CeO₂. As amostras sintetizadas a 80, 100 e 125 °C apresentam maiores perdas de massa ao longo do aquecimento, associadas à liberação de água fisissorvida (até 120 °C), desidratação da superfície e do interior do material (até cerca de 500 °C). Esses resultados indicam estruturas menos densas e maior retenção de umidade, refletindo em menor estabilidade térmica. Em contraste, as amostras obtidas a 150 e 180 °C apresentaram menor perda de massa total, indicando não apenas menor teor de água adsorvida, mas também maior estabilidade térmica, devido à consolidação de uma estrutura mais compacta e cristalina. Nessas amostras, observa-se ainda um leve ganho de massa acima de 500 °C, atribuído à oxidação de Ce³⁺ para Ce⁴⁺, um indicativo da organização da rede cristalina. Esses resultados corroboram a literatura, que aponta que o aumento da temperatura de síntese favorece a redução da hidratação superficial e a formação de materiais com maior estabilidade térmica e estrutural [15,27].

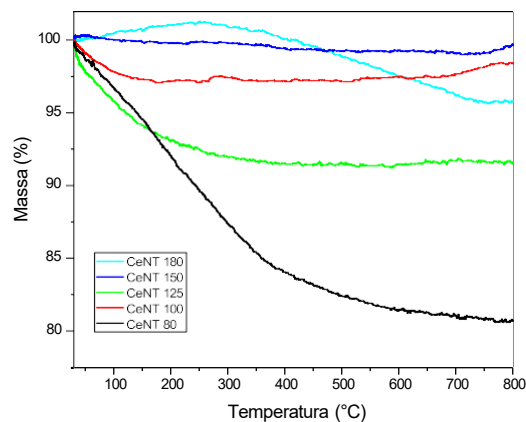


Figura 2. Curvas termogravimétricas das amostras obtidas em diferentes temperaturas de síntese.

Já a Figura 3 mostra as imagens de MEV de todos os materiais sintetizados em meio alcalino. Nas amostras de 80, 100 e 125 °C observa-se a formação predominante de nanofilamentos alongados e entrelaçados. Essa morfologia está relacionada às condições de baixa temperatura que favorecem um crescimento anisotrópico das partículas[6]. A faixa de tamanho médio do diâmetros externos (De) para as amostras CeNTs-80, CeNTs-100 e CeNTs-125 foram de xx-xx nm, xx-xx nm e xx-xx nm, respectivamente. Na amostra de 150° C é possível identificar uma transição morfológica, com a presença tanto de nanofilamentos quanto de nanoestruturas cúbicas, essa interface indica que a elevação da temperatura favorece a formação de partículas com outras morfologias mais estáveis [23]. Os nanofilamentos apresentaram uma faixa de tamanho médio dos De de 0,091-0,41 nm e os nanocubos de 5,1-8,3 nm. Por fim, a amostra de 180° C apresenta um alto rendimento morfológico para nanocubos bem definidos com tamanhos não uniformes. Os nanocubos apresentaram duas faixas de distribuição de tamanho, sendo elas de 4,3-7,2 nm e 3,8-4,0 nm. Os tamanhos médios A alta temperatura promove maior mobilidades dos íons reacionais que acelera a taxa de crescimento e favorece a formação das partículas com facetas cristalinas típicas dos nanocubos de CeO₂ [23]. Esses resultados mostram que a temperatura de síntese exerce influencia direta no tipo de morfologia formada pelas nanoestruturas de CeO₂, da qual é um parametro fundamental para o controle do crescimento cristalino.

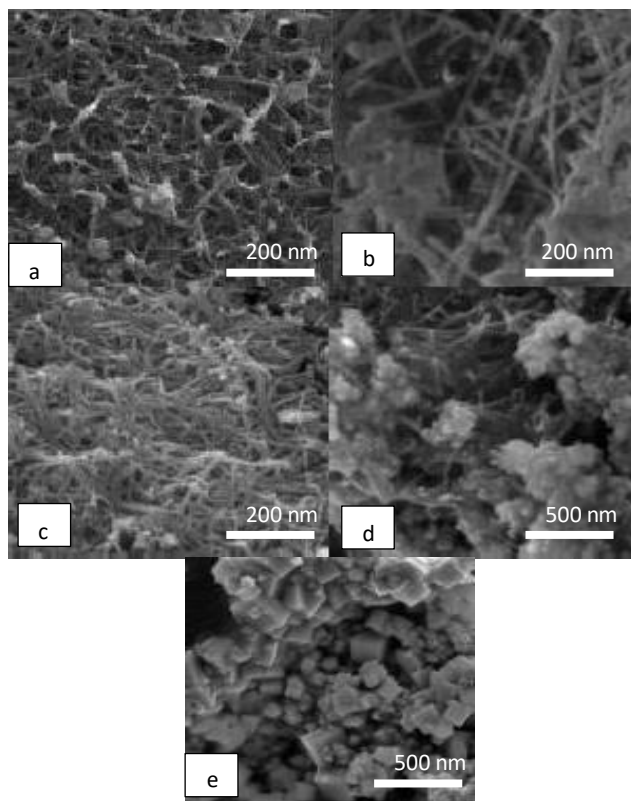


Figura 3. Imagens de MEV das amostras com ampliações de 200 a 500nm a) CeNTs 80; b) CeNTs 100; c) CeNTs 125; d) CeNTs 150; e) CeNTs 180.

A Figura 4 apresenta o gráfico de Tauc utilizado para estimativa da energia de gap óptico (Eg). Os valores de Eg determinados para as amostras sintetizadas a 80, 100, 125, 150 e 180 °C foram de 2,76 eV, 2,77 eV, 2,81 eV, 2,97 eV e 3,12 eV, respectivamente. Observa-se um aumento progressivo da energia de band gap com o aumento da temperatura de síntese. Esse fato pode estar associado a múltiplos fatores estruturais e eletrônicos, como o aumento da cristalinidade, o crescimento do tamanho médio dos cristais, além da presença de vacâncias de oxigênio (VO) que contribui para o surgimento de níveis de energia intermediários dentro da banda proibida, facilitando as transições eletrônicas e resultando em menor energia de gap [24].

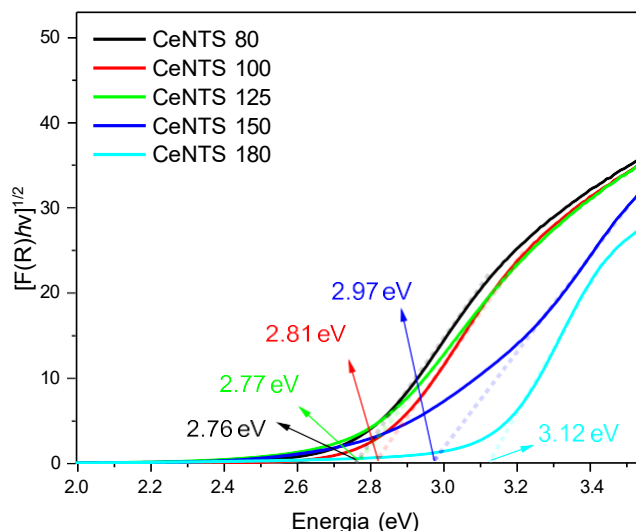


Figura 4. Gráfico de $[F(R)hv]^{1/2}$ versus gap de Energia (E_g) dos materiais obtidos em diferentes temperaturas.

Para avaliar a atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores, foi selecionado os materiais CeNTS 80 e CeNTS 180 e realizada a fotodegradação do antibiótico Norfloxacin (NOR) e as curvas de decaimento relativo da concentração do fármaco em função do tempo de irradiação são apresentadas na Figura 5. Na ausência de catalisadores, observou-se um decaimento gradativo do fármaco, apresentando uma redução da concentração de 30% ao final da fotólise. Esse comportamento é esperado devido à natureza fotossensível do Norfloxacin; ao ser irradiado, as moléculas entram em estado de excitação e reagem com o oxigênio dissolvido, formando radicais superóxidos[25].

Na presença do fotocatalisador CeNTS 80 e CeNTS 180 a concentração de Norfloxacin reduziu significativamente. Com 0 min, CeNTS 80 apresentou eficiência de fotocatalítica (η) de 33% e o CeNTS 180 37%, mostrando que apenas no início da reação alcançou uma taxa de degradação maior que ao final da fotólise. Destacando que mesmo o NOR sendo um composto fotossensível, a presença de fotocatalisadores deve favorecer sua remediação. No final da fotocatalise, os materiais CeNTS 80 e 180 apresentaram eficiências de 89% e 59%, respectivamente. A maior eficiência utilizando o fotocatalisador CeNTS 80 está associado a morfologia de nanofilamentos, promovendo uma maior área

superficial quando comparada com a morfologia nanocúbica do CeNTS 180. Esse aumento da área favorece uma maior contato do fármaco com os sítios ativos do catalisador. Além disso, esse material constituído de nanofilamentos promoveu um menor bandgap (2,76 eV) quando comparado a nanocúbica (3,12 eV) devido as vacâncias de oxigênio, que por sua vez necessitam de uma menor energia para ativação do fotocatalisador e reduz a taxa de recombinação das espécies reativas, o que impactou na fotodegradação do Norfloxacin[26].

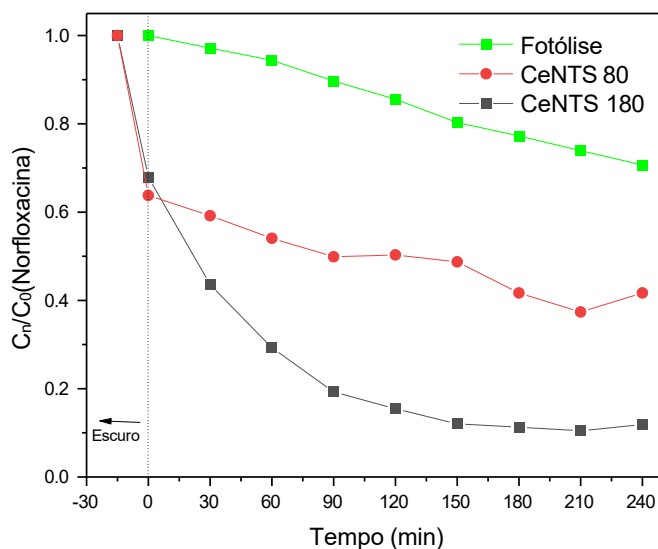


Figura 5. Remoção fotocatalítica do NOR em função do tempo para as amostras CeNTS 80 e 180.

Conclusões

Nesse estudo foi obtido dois tipos de nanoestruturas de CeO_2 através das sínteses hidrotérmicas em diferentes temperaturas. Em que nanofilamentos foram obtidos em temperaturas mais baixas, 80 – 125 °C, em 150 °C foi obtida morfologia intermediária e em 180 °C obteve os nanocubos. Foi visto que o aumento da temperatura favorece a cristalinidade, a diminuição da hidratação e aumento da energia de band gap, no qual esses parâmetros estão associados ao crescimento cristalino e a presença de vacâncias de oxigênio. Os resultados da fotodegradação do Norfloxacin mostraram uma remoção do antibiótico de 30% para a fotólise. Na presença dos fotocatalisadores, o CeNTS 180 apresentou 59% e o material obtido com menor temperatura, CeNTS 80 foi mais eficiente (89%) na fotodegradação do fármaco Norfloxacin, o que pode ser atribuído às suas propriedades como elevada área superficial e menor bandgap promovidos pela morfologia

de nanofilamentos. Esses resultados demonstram que a variação da temperatura de síntese é um parâmetro fundamental para o controle da morfologia e das propriedades ópticas do CeO₂, possibilitando a obtenção de materiais com características ajustáveis para aplicações como a fotocatalise de poluentes orgânicos em meio aquoso.

Agradecimentos

A CAPES, ao CNPQ, a Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, ao Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas (LAMOP) e ao Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica (LEQA) da UERN.

Referências

1. Z. L. Wang, *Science* 2001, 291, 1947–1949.
2. P. C. Ray; H. Yu; P. P. Fu, *Journal of Environmental Science and Health, Part C* 2009, 27, 1–35.
3. A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press, London, 2002.
4. H.-Y. Chen et al., *Journal of Materials Chemistry A* 2013, 1, 10913–10923.
5. Y. Li et al., *Nano Research* 2015, 8, 3796–3810.
6. J. Zhang et al., *Chemical Society Reviews* 2014, 43, 3762–3801.
7. N. López et al., *Journal of Materials Research and Technology* 2020, 9, 8146–8154.
8. F. Zhang et al., *Materials Science in Semiconductor Processing* 2016, 42, 107–114.
9. M. Guo et al., *Ceramics International* 2014, 40, 10991–10998.
10. J. Zhang et al., *Chemical Society Reviews* 2014, 43, 3762–3801.
11. K. Zhou; Y. Li, *Angewandte Chemie International Edition* 2012, 51, 602–613.
12. A. Trovarelli; J. Llorca, *ACS Catalysis* 2017, 7, 4716–4735.
13. Y. Zhang et al., *Environmental Science and Pollution Research* 2021, 28, 69301–69313.
14. B. Hillary; P. Sudarsanam; M. A. Hassan; S. K. Bhargava, *Langmuir* 2017, 33, 1743–1750.
15. D.-W. Huang et al., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2017, 346, 1–10.
16. N. P. Ferraz et al., *Rare Metals* 2019, 38, 888–896.
17. X. Niu; M. Li; B. Wu; H. Li, *Materials Science: Materials in Electronic* 2016, 27, 10198–10206.
18. Y. Liu et al., *Crystal Growth & Design* 2020, 20, 3077–3085.
19. X. Zhang; P. Yang; D. Wang; J. Xu; C. Li; S. Gai; J. Lin, *Crystal Growth & Design* 2012, 12, 306–312.
20. H. Luo; Q. Zhang; W. Li; W. Xu; Y. Zou, *Catalysts* 2023, 13, 275.
21. Q. Dai; S. Bai; H. Li; W. Liu; X. Wang; G. Lu, *CrystEngComm* 2014, 16, 9817–9827.
22. X. Qin; Y. Niu, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2016, 27, 6025–6032.
23. Z. Shu; Y. Zhang; J. Ouyang; H. Yang, *Applied Surface Science* 2017, 420, 833–838.
24. C. Rivera-Vera; D. Muñoz-Lira; M. Aranda et al., *Environmental Science and Pollution Research* 2023, 30, 41014–41027.
25. A. C. B. Queiróz; A. P. B. Santos; T. S. Queiroz et al., *Water, Air, and Soil Pollution* 2023, 234, 415.
26. A. P. Batista, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.