

Síntese e caracterização de Nanotubos de CeO₂ de paredes nanoporosas aplicados na fotodegradação da norfloxacin

Maurício N. Silva^{1*}, Beatriz F. Paulino¹, Antony J. T. da Silva¹, Alessandra R. Oliveira², Keurison F. Magalhães², Anne Gabriella D. Santos¹, Adriana P. B. Santos¹

¹ Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), Mossoró-RN, 59610-210, Brasil.

² Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), Mossoró-RN, 59610-210, Brasil.

*E-mail: mauricionunes765@gmail.com

RESUMO - Nanotubos de óxido de cério (CeO₂) com paredes porosas foram sintetizados via rota hidrotérmica alcalina, seguido de um tratamento alcalino estático à temperatura ambiente para promover poros nas paredes externas. Nanotubos de CeO₂ convencionais também foram obtidos para comparações das propriedades estruturais, térmicas, morfológicas, ópticas e a performance na fotodegradação da norfloxacin. As amostras foram caracterizadas por DRX, TG, MEV, MET e refletância difusa UV-Vis. Os resultados indicaram a formação de nanotubos hidratados de CeO₂ com estrutura cúbica tipo fluorita, em que o material poroso apresentou menor cristalinidade. As morfologias foram confirmadas por microscopia, em que a formação de nanoporos na parede do tubo foi identificada. Os baixos valores de band gap podem ser atribuídos à morfologia e à presença de vacâncias de oxigênio. Ambos foram aplicados na fotodegradação da norfloxacin, antibiótico comum em ambientes aquáticos. A amostra porosa (CeO₂-NW-NT) apresentou maior eficiência fotocatalítica (67,37%) comparado ao CeNTs (62,52%). Os resultados indicam que os nanotubos porosos são promissores para a remoção de poluentes emergentes por fotocatalise.

Palavras-chave: Síntese hidrotérmica, fotocatalise, cério, contaminantes emergentes, antibiótico.

ABSTRACT - Cerium oxide (CeO₂) nanotubes with porous walls were synthesized via an alkaline hydrothermal route, followed by a static alkaline treatment at room temperature to promote pores in the outer walls. Conventional CeO₂ nanotubes were also obtained for comparisons of the structural, thermal, morphological and optical properties and the photodegradation performance of norfloxacin. The samples were characterized by XRD, TG, SEM, TEM and UV-Vis diffuse reflectance. The results indicated the formation of hydrated CeO₂ nanotubes with a fluorite-like cubic structure, in which the porous material presented lower crystallinity. The morphologies were confirmed by microscopy, in which the formation of nanopores in the tube wall was identified. The low band gap values can be attributed to the morphology and the presence of oxygen vacancies. Both were applied to the photodegradation of norfloxacin, a common antibiotic in aquatic environments. The porous sample (CeO₂-NW-NT) showed higher photocatalytic efficiency (67.37%) compared to CeNTs (62.52%). The results indicate that porous nanotubes are promising for removing emerging pollutants via photocatalysis.

Keywords: Hydrothermal synthesis, photocatalysis, cerium, emerging contaminants, antibiotic.

Introdução

Atualmente, a investigação de contaminantes emergentes no meio ambiente tem despertado crescente interesse na comunidade científica, devido à ampla variedade desses compostos presentes em corpos hídricos, incluindo medicamentos, agrotóxicos e substâncias industriais (1). Entre esses poluentes, destacam-se os antibióticos, como a norfloxacin, cujo fármaco é

frequentemente detectado em águas residuais e potável (2). O descarte inadequado promove a seleção da resistência bacteriana, tornando-se um foco essencial para o desenvolvimento de tecnologias que promovam a sua remoção de forma eficiente (3).

Nesse contexto, existem processos oxidativos avançados, como a fotocatalise heterogênea, um processo de degradação de poluentes que ocorre a partir da fotoativação de um semicondutor, irradiado com luz visível ou ultravioleta que possui fótons com energia superior ou igual a sua banda proibida, permitindo a promoção de um

elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando pares elétron/lacuna (e^-/h^+) na banda de valência (4).

Para esse fim, fotocatalisadores nanoestruturados têm atraído grande interesse na comunidade científica principalmente por suas propriedades morfológicas e ópticas (5). Em função dessas características, os nanotubos de óxido de cério (CeNTs) destacam-se por suas características estruturais e funcionais, como alta área específica, alta relação comprimento/largura e a presença de vacâncias de oxigênio, tornando adequado para aplicação em catálise, sensores e remoção de poluentes ambientais por adsorção e fotocatalise (6).

Existem diferentes métodos de síntese que podem ser empregados para se obter os nanotubos de cérios, sendo a síntese hidrotérmica uma das mais utilizadas para a obtenção desses materiais (6).

A síntese hidrotérmica alcalina, realizada sem a utilização de templates, é um método bastante eficaz para a produção de nanoestruturas de óxidos de cério. Diferentes das abordagens convencionais, este método elimina a necessidade de usar direcionadores orgânicos, eliminando assim etapas adicionais para sua remoção, diminuindo também a geração de resíduos e o custo do processo, pois não requer o uso de agentes orgânicos (7).

Em virtude da baixa área específica desses nanomateriais, nova etapa subsequente de síntese pode ser utilizada, como o tratamento alcalino estático, para melhorar essas propriedades (6).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar nanotubos com paredes porosas, por meio de uma rota hidrotérmica alcalina, sem a utilização de templates e empregando uma nova etapa subsequente de síntese, adotando o NaOH como agente mineralizante. caracterizados por DRX, TG, MEV, MET, adsorção e dessorção de N_2 e UV-Vis. Para fins comparativos, também foram sintetizados nanotubos de cério convencionais, a fim de investigar a comparação entre os materiais. Ambas as amostras foram aplicadas na fotodegradação da norfloxacin, com o objetivo de avaliar sua eficiência como fotocatalisadores.

Experimental

Síntese de nanotubos CeO_2 e de nanotubos de CeO_2 com paredes porosas

Os nanotubos de CeO_2 de paredes porosas foram sintetizados através de um método de síntese hidrotérmica alcalina, sem a utilização de templates conforme descrito por (8). Inicialmente, uma solução alcalina de NaOH 11 M foi preparada utilizando hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich), a solução foi submetida a um banho ultrassônico por 15 minutos. Em seguida, foi adicionado a fonte de cério ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) como precursor metálico

sob agitação magnética constante por 30 minutos. A mistura foi então novamente sonificada por mais 15 min, para minimizar a presença de O_2 . Após todo esse processo, a mistura resultante foi transferida para um autoclave de teflon revestido por aço inoxidável e submetido a tratamento hidrotérmico em estufa a $125^\circ C$ por 72 horas. Após esse tratamento térmico, parte do material foi lavado até atingir pH neutro e seco na estufa. Esse material foi denominado de CeNTs. Enquanto a outra parte foi submetida a uma etapa adicional de síntese. Nesta segunda etapa, o precipitado foi adicionado em uma solução de NaOH 11 M e transferido novamente para o autoclave de Teflon revestido de aço inoxidável. O sistema foi completamente fechado e mantido em repouso estático por 30 dias à temperatura ambiente. Concluindo essa nova etapa subsequente de síntese, o material foi lavado até atingir o pH neutro e depois seco em estufa por 12 h a $125^\circ C$. Esse material foi denominado de CeO_2 -NW-NT. Os dois tipos de materiais obtidos não foram submetidos à etapa de calcinação.

Caracterizações

Os materiais sintetizados foram caracterizados por meio de difração de raios x (DRX) utilizando um difratômetro Mini Flex da RIGAKU. As medidas foram realizadas em 2θ de 10 a 90° , passo de 0.02 graus/s e tempo de 1s. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi obtida em um equipamento da TESCAN MIRA 3. As amostras foram colocadas sobre uma fita adesiva de carbono montada no porta amostra e metalizadas com uma fina camada de Au. A Microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi obtida em um microscópio JEOL 2010, modelo JEM-2100 CM-200, operando a 200 kV. A análise termogravimétrica (TG) foi realizada em equipamento da Shimadzu, modelo TGA-50. Aproximadamente 3 mg do material foram aquecidos de 25 a $800^\circ C$, com uma razão de aquecimento de $10^\circ C/min$ e fluxo de 60 mL/min de N_2 . As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K foram obtidas através do equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020 equipado com uma bomba turbo molecular. As amostras passaram por degaseificação a $200^\circ C$ por 10 horas a vácuo por 2 h. As propriedades ópticas do material foram avaliadas por espectroscopia de reflectância difusa, na região de 200 a 800 nm, em um equipamento Varian Cary 50 Conc UV-Visible Spectrophotometer, para determinar a banda de absorção e estimar a energia de gap óptico dos materiais. A energia de band gap óptica (E_{bg}) foi estimada pelo método Kubelka-Munk, assumindo transição óptica indireta de acordo com a equação:

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

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

Aplicação na fotodegradação da norfloxacin

A atividade fotocatalítica dos materiais CeNTs e CeO₂-NT-NW foram realizadas em uma célula com capacidade de 100 mL encamisada com circulação de água para refrigeração do sistema. 40 mg dos sólidos, foram dispersos em 100 mL de solução aquosa de norfloxacin com concentração de 20 ppm. O sistema foi irradiado com uma lâmpada de mercúrio com alta pressão de 80 W, por até 240 min sob agitação mecânica constante com controle de temperatura. As absorvâncias foram medidas em 271 nm para avaliar a degradação da Norfloxacin. A eficiência fotocatalítica (η) foi calculada de acordo com a Equação 2:

$$\eta (\%) = (1 - C_n / C_0) \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde C_0 é a concentração inicial do corante e C_n é a concentração do corante durante a irradiação em um determinado tempo "n".

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os resultados de DRX dos materiais sintetizados. Os padrões de difração correspondentes aos índices de Miller (1 1 1), (3 0 0), (2 2 0), (3 3 1), (2 2 2), (4 0 0), (3 3 1) e (4 2 2) são comuns em todas as amostras e correspondem a estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita do óxido de cério, conforme a ficha JCPDS n° 43-1002 (6,8).

A comparação entre os difratogramas revelam variações nas intensidades dos picos indicando diferenças no grau de cristalinidade. A amostra CeNTs, exibe os picos mais intensos e bem definidos, indicando alta cristalinidade e melhor organização estrutural. A amostra CeO₂-NW-NT mostra os picos mais alargados e de menor intensidade, sugerindo baixa cristalinidade e possível presença de regiões amorfas. Esses resultados demonstram que a recristalização por longos períodos, a temperatura ambiente, favorece significativamente a formação de estru

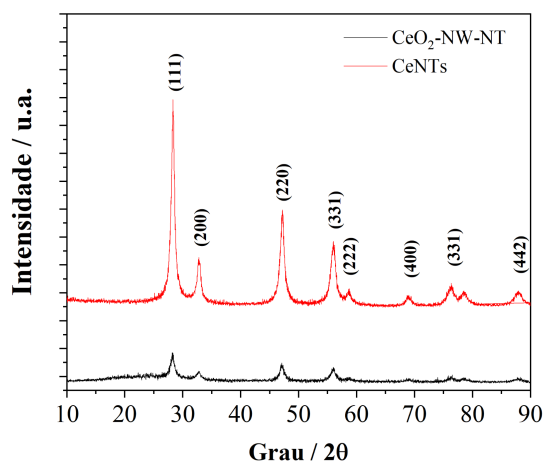


Figura 1. Difratogramas de raios x dos CeNTs e CeO₂-NW-NT.

As imagens de MEV dos materiais sintetizados, com magnificações de 93 e 283 kx, são apresentadas na Figura 2. As micrografias indicam que os materiais são formados por um alto rendimento de nanofilamentos, o que pode ser um indicativo que houve a formação de nanotubos através das sínteses realizadas. É possível observar também que na imagem do CeO₂-NW-NT (b), percebe-se uma quantidade de nanoporos nas paredes externas do material. Além disso, nas análises realizadas, observou-se que a faixa de tamanhos médios dos diâmetros externos da amostra CeNTs (a) é de aproximadamente 49 nm, enquanto a amostra CeO₂-NW-NT (b) é de cerca de 56 nm, indicando que o tratamento térmico alcalino adicional promove nanoestruturas com demais largos (5,6).

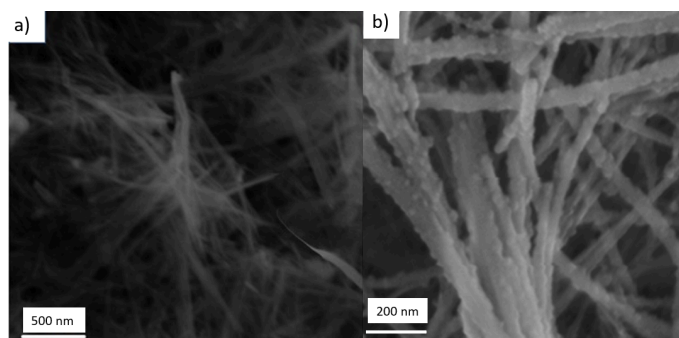


Figura 2. Imagens de MEV dos a) CeNTs e b) CeO₂-NW-NT.

A imagem de MET dos CeNTs é apresentada na Figura 3 e confirma que a estrutura é nanotubular, devido a presença de um “oco”, na parte interna do material, sendo possível observar um diâmetro interno e as paredes do tubo em escala nanométrica (8).

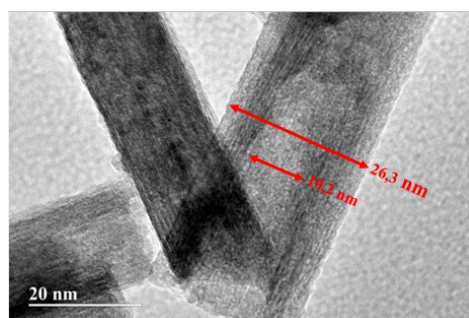


Figura 3. Imagem de MET dos CeNTs.

A Figura 4 apresenta os resultados das curvas termogravimétricas dos materiais obtidos em que: A amostra CeNTs, apresentou comportamento típico de um material mais estável. O Evento I, que ocorreu até aproximadamente 120 °C, evidencia uma pequena perda de

massa atribuída à eliminação da água fisicamente adsorvida. No Evento II, que ocorreu entre 120 °C e 400 °C, a perda de massa foi moderada e está associada à remoção de hidroxilas da superfície externa. O Evento III, de 400 °C a 600 °C, apresenta uma leve desidratação relacionada a saída de água ligada quimicamente do interior das paredes nanotubulares. Por fim, no Evento IV, entre 750 °C e 850 °C, observa-se um leve ganho de massa, atribuído à oxidação de Ce^{3+} para Ce^{4+} , que pode estar relacionada a presença de vacâncias de oxigênio e evidencia o comportamento redox do material (8).

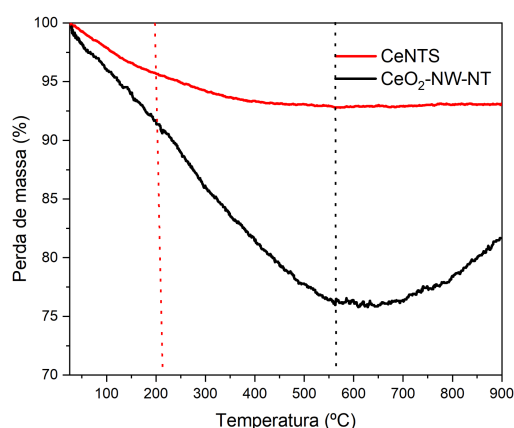


Figura 4. Curvas de TG dos CeNTs e $\text{CeO}_2\text{-NW-NT}$.

A curva TG da amostra $\text{CeO}_2\text{-NW-NT}$, apresenta maior perda de massa total ao longo de todo o aquecimento, indicando que esse material é mais hidratado. São observados os mesmos eventos térmicos, discutidos para o CeNTs, em que são observadas perdas de massas mais acentuadas, indicando grande quantidade de grupos hidroxila na superfície externa e interna. O Evento IV também apresenta leve ganho de massa, resultado da oxidação de Ce^{3+} , embora menos evidente do que na amostra CeNTs.

O esquema ilustrativo da formação dos nanotubos de paredes lisas e nanoporosas, são apresentados na Figura 5.

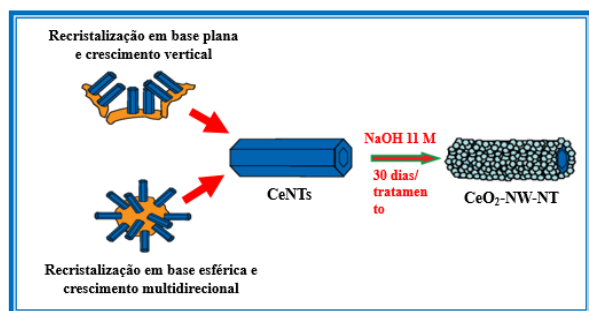


Figura 5. Esquema ilustrativo para a formação dos CeNTs e do $\text{CeO}_2\text{-NW-NT}$.

Através do esquema é possível observar que o mecanismo de formação dos nanotubos pode acontecer através do crescimento anisotrópico de CeO_2 sobre dois tipos base, plana ou esférica, as quais acontece a recristalização dos tubos. Em seguida, os nanotubos que inicialmente tinham paredes lisas após os 30 dias de tratamento alcalino estático passam a apresentar nanoporos que se distribuem nas paredes externas do tubo, o que promove um material com paredes rugosas. Essa rota foi primeiramente obtida por (6).

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos nanomateriais são apresentadas na Figura 6. Todas as isotermas são do tipo III com histerese do tipo H3, conforme a classificação da IUPAC (9). Esse tipo de histerese é característico associado ao enchimento e esvaziamento dos mesoporos por condensação capilar nas partículas (10). A baixas pressões ($p/p^0 \leq 0,01$), não se observa quantidades significativas de adsorção do gás, indicando que os materiais não apresentam microporosidade. Uma adsorção de N_2 lenta e gradual, atribuída a formação de uma monocamada e multicamadas é observada na faixa $0,01 \leq p/p^0 \leq 0,1$. Na faixa de adsorção relativa a presença de mesoporosidade (0,8-1,0) observa-se um ciclo de histerese e um aumento acentuado do gás adsorvido, indicando a presença de mesoporos e áreas de superfície externa (8,11). Quanto à área específica dos materiais, o CeNTs apresentou um volume de N_2 adsorvido de $182,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ enquanto o $\text{CeO}_2\text{-NW-NT}$ apresentou um valor superior de $193,7 \text{ m}^3/\text{g}$, indicando que o tratamento alcalino adicional, feito em condições estáticas a temperatura ambiente promoveu um material com área específica maior, como esperado.

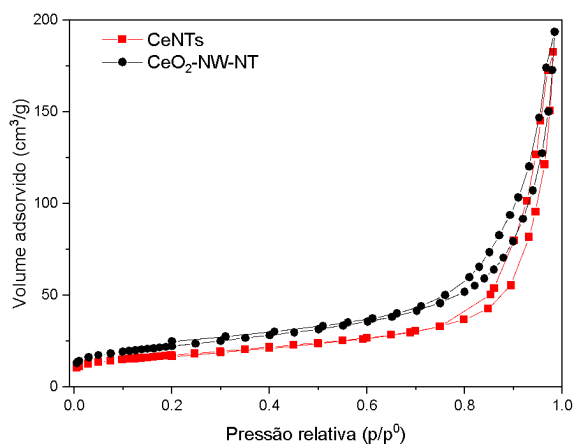


Figura 6. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K dos CeNTs e $\text{CeO}_2\text{-NW-NT}$.

A Figura 7 apresenta o gráfico de refletância difusa utilizado para estimativa da energia de gap óptico (E_g). Os valores de E_g determinados para as amostras sintetizadas foram de 2,86 eV para o CeNTS e 2,84 eV para o CeO_2 -NW-NT. É importante notar que a diferença de 0,02 eV está dentro da margem de erro experimental da técnica ($\sim \pm 0,05$ eV), não sendo estatisticamente significativa. Essa leve redução da energia pode estar associada a defeitos estruturais e eletrônicos, bem como a presença de vacâncias de oxigênio (VO) no material poroso, o que contribui para o aparecimento de níveis de energia intermediários na banda proibida, promovendo transições eletrônicas e uma diminuição da energia de gap (12).

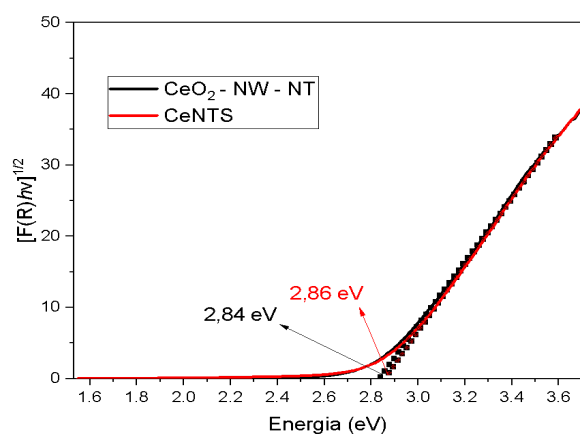


Figura 7. Gap de Energia (E_g) dos materiais CeNTs e CeO_2 -NW-NT.

Os materiais CeNTs e CeO_2 -NW-NT tiveram sua atividade fotocatalítica avaliada na fotodegradação do antibiótico Norfloxacin (NOR) e as curvas de decaimento relativo da concentração do fármaco em função do tempo de adsorção e irradiação são apresentadas na Figura 8.

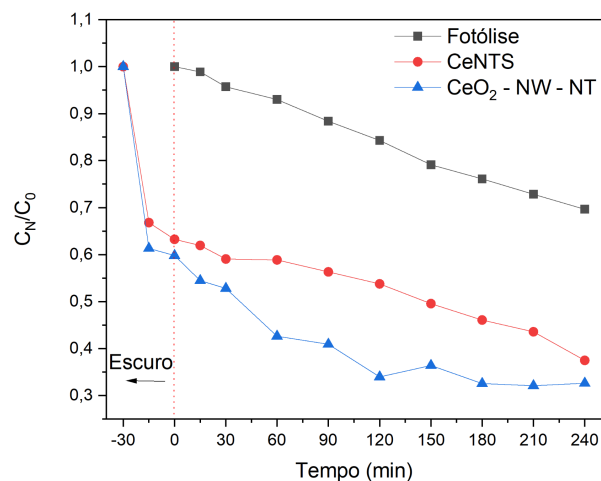


Figura 8. Curva de decaimento relativo da concentração do Norfloxacin no decorrer do tempo na presença dos fotocatalisadores CeNTS e CeO_2 -NW-NT.

Na fotólise, é evidenciado um decaimento gradativo do fármaco, no qual ao fim da reação apresenta uma redução da concentração de 30%. Na presença da radiação UV, o fármaco Norfloxacin teve sua concentração reduzida devido sua característica fotossensível no qual suas moléculas entram em estado de excitação devido a radiação e reagem com o oxigênio dissolvido, formando radicais superóxidos (13) Rivera-vera et al. 2023). Os resultados mostraram uma redução significativamente em 15 min de adsorção em escuro, sendo 33,20% 38,67%, respectivamente. Essa capacidade de adsorção pode estar associada à maior área superficial deste material devido às paredes porosas, destacando o material com paredes porosas que apresentou uma capacidade superior. Esses dados mostram que apenas o início da irradiação promoveu uma taxa de degradação maior que ao final da fotólise do NOR, evidenciando o bom desempenho de adsorção dos materiais.

Ao fim da reação fotocatalítica, os materiais CeNTS e CeO_2 -NW-NT apresentaram eficiências de 62,52% e 67,37%, respectivamente. A performance de remoção do fármaco observada na presença dos fotocatalisadores pode ser atribuída ao tipo da morfologia nanotubular dos materiais, que permite o maior acesso aos sítios ativos nas diferentes superfícies de contato, paredes internas e externas do tubo e suas extremidades. A maior eficiência utilizando o fotocatalisador CeO_2 -NW-NT pode estar associada à presença de nanoporosidade em suas paredes, maior área superficial e possivelmente maior quantidade de vacâncias de oxigênio. Assim, a energia para ativação do fotocatalisador é menor, o que reduz a taxa de recombinação das espécies reativas e impacta diretamente na fotodegradação do Norfloxacin (14).

Conclusões

Foi possível comprovar a formação de nanotubos de CeO_2 por meio da análise de MET e a formação de nanotubos com nanoporos na parede externa através das imagens de MEV, indicando a eficiência dos processos de síntese utilizados. Foi verificado que as nanoestruturas são hidratadas e constituídas de óxido de cério que cristalizados em uma estrutura cúbica tipo fluorita. Os materiais apresentaram baixos valores de band gap, o que pode estar relacionado ao tipo de morfologia e a presença de vacâncias de oxigênio. Quando comparado com material CeNTS, o CeO_2 -NW-NT foi ainda mais eficiente na fotodegradação do fármaco Norfloxacin, visto suas características como maior área específica. Esses dados sugerem que a síntese de nanotubos de CeO_2 com paredes nanoporosas podem ser eficientes para aplicações como a adsorventes e fotocatalisadores para o tratamento de poluentes emergentes.

Agradecimentos

Ao CNPq, UERN, LACAM-UERN, LEQA-UERN, LabMic-UFG e CSAMA-UERN como laboratório multiusuário.

Referências

1. T. M. Nehme; J. V. B. Calvelli in *Contaminantes Emergentes: Uma Visão Ecotoxicológica Sobre o Impacto dos Fármacos no Meio Ambiente e na Saúde Pública*, J. V. B. Calvelli et al., Eds.; Atena Editora: Ponta Grossa, PR, 2023; Vol. 1, Cap. 2, 11–21.
2. J. Georgin; et al., *Adv. Colloid Interface Sci.* **2024**, 324, 103096.
3. K. Kümmerer, *Chemosphere* **2009**, 75, 417–434.
4. N. N. Brito; V. B. M. Silva, *REEC* **2012**, 3.
5. A. P. B. dos Santos, *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2018.
6. X. Wu; S. Kawi, *Cryst. Growth Des.* **2010**, 10, 1833–1841.
7. V. D. Araújo; W. Avansi; H. B. de Carvalho; M. L. Moreira; E. Longo; C. Ribeiro; M. I. B. Bernardi, *CrystEngComm* **2012**, 14, 1150–1154.
8. A. P. B. dos Santos; T. C. M. Dantas; J. A. P. Costa; L. D. Souza; J. M. Soares; V. P. S. Caldeira; A. S. Araujo; A. G. D. Santos, *Surf. Interf.* **2020**, 21, 100746.
9. Thommes, Matthias, Kaneko, Katsumi, Neimark, Alexander V., et al. *Pure Appl. Chem.*, **2015**, 87 (9-10), 2015, 1051-1069.
10. Hernández-Arteaga, J. G. R., et al. *Ceram. Int.*, **2022**, 48, 17802-17815
11. Abbaslou R. M.; Vosoughi V.; Dalai A. K. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, 419, 817–825.
12. Z. Shu; Y. Zhang; J. Ouyang; H. Yang, *Appl. Surf. Sci.* **2017**, 420, 833–838.
13. C. Rivera-Vera; D. Muñoz-Lira; M. Aranda; et al., *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2023**, 30, 41014–41027.
14. A. C. B. Queiróz; A. P. B. Santos; T. S. Queiroz; et al., *Environ. Monit. Assess.* **2023**, 234, 415.