





# CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS

MARIANA ERCULANO DA FONSECA

# SÍNTESE HIDROTERMAL DE NANOPARTÍCULAS BASEADAS EM CÉRIO E NIÓBIO: CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

BELO HORIZONTE -MG

2020





# SÍNTESE HIDROTERMAL DE NANOPARTÍCULAS BASEADAS EM CÉRIO E NIÓBIO: CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

### MARIANA ERCULANO DA FONSECA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito para a obtenção do título de Mestre.

Área: Química Inorgânica

Orientadora: Dra. Raquel Vieira Mambrini

#### BELO HORIZONTE - MG

2020



## Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais BH6 - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA

ATA Nº 13

#### ATA DE Nº 13 DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e seis dias do mês de junho do ano de dois mil e vinte, às quatorze horas, por meio do portal de conferência web da RNP (https://conferenciaweb.rnp.br), instalou-se a banca examinadora de defesa pública de dissertação de mestrado da candidata Mariana Erculano da Fonseca, discente do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais no CEFET-MG. A banca examinadora foi composta pelas professores Dr. Eudes Lorençon, CEFET-MG, Dra. Angela de Mello Ferreira, CEFET-MG e Dra. Raquel Vieira Mambrini, CEFET-MG, orientadora e presidente da banca examinadora. Deu-se início a abertura dos trabalhos, por parte da professora Raquel Mambrini, que, após apresentar os membros da banca examinadora e esclarecer a tramitação da defesa, de imediato solicitou à candidata que iniciasse a apresentação da dissertação, intitulada SÍNTESE HIDROTERMAL DE NANOPARTÍCULAS BASEADAS EM CÉRIO E NIÓBIO:

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA, marcando um tempo de quarenta minutos para a apresentação. Concluída a exposição, a presidente, passou a palavra à examinadora, profa. Angela Mello, para arguir a candidata, e, em seguida, ao examinador, prof. Eudes Lorençon, para que fizesse o mesmo. Em seguida, a prof. Raquel Mambrini fez suas considerações sobre o trabalho em julgamento. Por fim, a Banca Examinadora reuniu-se, sem a presença da candidata e do público, para julgamento e expedição do resultado. A discente foi considerada APROVADA. Nada mais havendo a tratar, a presidente encerrou a sessão e lavrou a presente ata assinada por todos os membros participantes da Banca Examinadora.

Belo Horizonte, 26 de junho de 2020

Raquel Vieira Mambrini (presidente)

Eudes Lorençon

Angela de Mello Ferreira

Essa ata foi assinada através do sistema SIPAC - Sistema Integrado de Patrimônio, Administração e Contrato

## Lista de abreviações

- AM Azul de metileno
- ATR Attenuated total reflectance
- BET Brunauer-Emmett-Teller
- BJH Barrett-Joyner-Halenda
- CG Cromatógrafo gasoso
- CVD Chemical vapor deposition
- DRS UV-Vis Reflectância difusa na região do ultravioleta-visível
- DRX Difração de Raios X
- EDS Espectroscopia de energia dispersiva de elétrons
- EPR Espectroscopia de ressonância paramagnética
- ESI Electrospray ionization
- FID Flame ionization detector
- FRX Fluorescência de Raios X
- IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry
- FTIR Fourier-transform infrared spectroscopy
- LED *Light-emitting device*
- MEV Microscopia eletrônica de varredura
- NLS Nanopartículas lipídicas sólidas
- OSC oxygen storage capacity
- PVD Physical vapor deposition
- TG Análise termogravimétrica
- UV Ultravioleta
- VIS-Visível

# Lista de Figuras

Figura 1. Número de publicações até dia 22 de fevereiro de 2020 relacionadas ao termo nanoparticle nos últimos 16 anos
Figura 2. Classificação de nanomateriais considerando suas dimensões, morfologia, composição e uniformidade e estado de aglomeração
Figura 3. Imagem de MEV de um filme fino (a), nanofios (b) e de nanoesferas (c)7
Figura 4. Diferentes morfologias de nanopartículas, nanoflores (a), nanotubos (b) e triangular (c)7
Figura 5. Exemplo de processadores nanoestruturados sob um dedo e entre dois dedos10
Figura 6. Nanopartículas de sílica utilizadas como direcionador de medicamentos11
Figura 7. Como os cosméticos baseados em nanopartículas podem penetrar na pele12
Figura 8. Exemplos de algumas técnicas <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i> 15
Figura 9. Exemplo de processo de moagem utilizando um moinho de bolas16
Figura 10. Exemplo de uma deposição física à vapor por sputtering17
Figura 11. Exemplo de uma precipitação química18
Figura 12. Esquema de funcionamento do processo de deposição química à vapor19
Figura 13. Esquema das etapas do processo de síntese sol-gel20
Figura 14. Modelo de um reator hidrotermal21
Figura 15. Propriedades do cério
Figura 16. Propriedades do nióbio (a) e o mineral columbita-tantalita (b)25
Figura 17. Fotografia do material $CeO_2/350$ (a) e $CeO_2/550$ (b)40
<b>Figura 18.</b> Difratograma do intermediário, do CeO <sub>2</sub> sintetizado em diferentes temperaturas e do CeO <sub>2</sub> comercial
Figura 19. Estruturas cúbica de face centrada (a) e hexagonal (b)41
<b>Figura 20.</b> Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio (a) e correspondente distribuição do tamanho de poro (b) para os materiais CeO <sub>2</sub> 42
Figura 21. Espectro de infravermelho do intermediário (a) e comparações com os materiais de CeO <sub>2</sub> (b)
Figura 22. Espectro de EPR dos materiais tratados a 350 e 550 °C45
Figura 23. Curvas de TG (a) e DTG (b) dos materiais de cério e intermediário
Figura 24. Imagens de MEV dos materiais CeO <sub>2</sub> /350 (a), CeO <sub>2</sub> /550 (b)47
Figura 25. Imagens de MEV dos materiais CeO <sub>2</sub> /COM (a) e do Intermediário (b)47
Figura 26. Mapeamento químico obtido pela análise EDS dos materiais CeO <sub>2</sub>
Figura 27. Fotografia dos materiais CeNb/3:1 (a), CeNb/2:1 (b) e CeNb/1:1 (c)51
Figura 28. Difratograma dos materiais CeNb e do CeO <sub>2</sub> /35052
Figura 29. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio (a) e correspondente distribuição do tamanho de poro (b) para os materiais CeNb53
Figura 30. Espectro de absorção na região do infravermelho dos materiais CeNb e a comparações com o CeO <sub>2</sub> /350
Figura 31. Espectros de raman dos materiais CeNb e CeO <sub>2</sub> (a) e aproximação dos espectros (b)55

Figura 32. Espectro de EPR dos materiais CeNb e CeO <sub>2</sub> /350
Figura 33. Curvas de TG (a) e DTG (b) dos materiais CeNb
Figura 34. Imagens de MEV dos materiais CeNb/1:1 (a), CeNb/2:1 (b) e CeNb/3:1 (c)58
Figura 35. Mapeamento químico obtido pela análise EDS dos materiais CeNb
Figura 36. Análise DRS UV-Vis para os materiais CeO <sub>2</sub> /350 e CeNb60
Figura 37. Isoterma de adsorção de AM na presença dos materiais CeO <sub>2</sub> e CeNb63
Figura 38. Resultados da degradação do AM (50 ppm) em luz UV e Vis, sem adição de oxidante64
<b>Figura 39.</b> Degradação de AM (100 ppm) com adição de peróxido de hidrogênio (10 mol L <sup>-1</sup> - 600 μL) e sob as luzes UV e Vis
Figura 40.Resultado da análise ESI-MS das alíquotas finais das degradações realizadas com adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sob luz UV
Figura 41. Resultado da análise ESI-MS das alíquotas finais das degradações realizadas com adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sob luz Vis
Figura 42. Reusos dos materiais com adição de peróxido de hidrogênio sob luz UV e Vis69
<b>Figura 43.</b> Degradação de AM (100 ppm) com adição de peróxido de hidrogênio (10 mol L-1 -300 μL) na presença dos materiais
<b>Figura 44.</b> Resultado da análise ESI-MS(+) das alíquotas finais das degradações realizadas com adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e sem a irradiação das luzes UV e Vis70
<b>Figura 45.</b> Proposta de mecanismo da oxidação do AM sob a irradiação de luz UV e Vis e somente com a adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Figura 46. Reusos dos materiais com adição de peróxido de hidrogênio71
Figura 47. Teste de captura de radicas para o material CeNb/2:1 na presença e ausência de luz UV73

## Lista de Esquemas

Esquema 1. Tipos de nucleação e crescimento de partículas	14
Esquema 2. Resumo dos procedimentos realizados no trabalho	
Esquema 3. Resumo dos procedimentos de síntese doas materiais CeO <sub>2</sub>	
Esquema 4. Resumo dos procedimentos da síntese dos materiais CeNb	
Esquema 5. Resumo das caracterizações realizadas	
Esquema 6. Resumos das aplicações realizadas para os materiais	

# Lista de Tabelas e Quadros

Tabela 1. Área superficial e tamanho de poro calculados para os materiais sintetizados e co com valores	mparados
Tabela 2. Composição elementar e em forma de óxidos dos materiais CeO2	49
Tabela 3. Composição elementar teórica e experimental dos materiais CeNb	52
Tabela 4. Área superficial e tamanho de poro calculados para os materiais sintetizados	54
Tabela 5. Valores de band gap encontrados para os materiais sintetizados	60

Quadro 1. Diferentes aplicações de materiais baseados em óxido de cério	27
Quadro 2. Diferentes aplicações de materiais baseados em nióbio	27

## SÍNTESE HIDROTERMAL DE NANOPARTÍCULAS BASEADAS EM CÉRIO E NIÓBIO: CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

### FONSECA, M. E.; MAMBRINI, R. V.

Palavras chaves: óxidos, cério, nióbio, hidrotermal, catálise heterogênea

O interesse pela síntese de materiais nanoestrutrados tem aumentado consideravelmente nos últimos anos em decorrência de determinadas propriedades apresentadas por esses materiais, e que não são observadas em dimensões macroscópicas. A síntese hidrotermal é uma das alternativas de rota de síntese adotada para a obtenção de nanopartículas de diversos materiais. Com base nisso, no presente trabalho, sintetizaram-se nanopartículas baseadas de óxido de cério (IV) (CeO<sub>2</sub>) pelo método hidrotermal variando-se a temperatura de calcinação em 350 e 550 °C dando origem aos materiais nomeados como CeO<sub>2</sub>/350 e CeO<sub>2</sub>/550. Também foram sintetizados, pelo método hidrotermal, materiais baseados em cério e nióbio variando-se a razão molar de Ce/Nb em 1:1, 2:1 e 3:1 gerando os materiais nomeados CeNb/1:1, CeNb/2:1 e CeNb/3:1. Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de Raios X (DRX), espectroscopia Raman, reflectância difusa na região do ultravioleta-visível (DRS UV-Vis), espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia de ressonância paramagnética, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de Raios X, fisissorção de N<sub>2</sub> e fluorescência de Raios X que comprovaram a obtenção do CeO<sub>2</sub> e a presença do Nb nos materiais CeNb em teores próximos aos propostos, além de possibilitar a observação da morfologia, onde nota-se a formação de aglomerados de pequenas partículas para os materiais. O DRX confirmou a presença da fase de CeO<sub>2</sub> em todos os materiais e no material 1:1, com maior teor de nióbio, foi constadada também uma fase de niobato de cério (CeNbO<sub>4</sub>), não foram observadas fases de óxidos de nióbio segregados. As isotermas de fisissorção de nitrogênio mostraram que todos os materiais possuem majoritariamente mesoporos em sua superfície. Além disso, foi possível observar pelo Raman a presença de vacância de oxigênio nos materiais. A análise de DRS UV-Vis mostrou que os materiais possuem absorção na região do ultravioleta, com *band gap* de valores 2,62, 2,76, 2,65 e 2,74 eV para os materiais CeO<sub>2</sub>/350, CeNb/3:1, CeNb/2:1 e CeNb/1:1, respectivamente, indicando que possuem potencial para sua aplicação como fotocatalisadores, uma vez que eles se encontram com valores dentro da faixa de absorção do visível. Posteriormente, esses materiais foram aplicados em reações de adsorção e degradação do corante azul de metileno (AM), onde observou-se que os materiais não possuem uma grande capacidade adsortiva para

o corante, entretanto apresentaram resultados promissores de degradação atingindo 100% de descoloração da solução de AM em 60 min, além de manterem-se ativos após 5 ciclos de reuso ainda com atividade acima de 90%. Os resultados obtidos mostraram que os materiais sintetizados podem ser promissores para aplicação em outras reações de catálise.

Capítulo	1: Intro	odução	1
	1.1 Int	trodução	2
	1.2	Objetivos	4
	1.2	2.1 Objetivo Geral	4
	1.2	2.2 Objetivos específicos	4
Capítulo	2: Rev	risão bibliográfica	5
	2.1 M	ateriais nanoestruturados	5
	2.	1.1 Classificação dos nanomateriais	6
	2.	1.2 Propriedades dos nanomateriais	8
	2.	1.3 Aplicações de nanopartículas	10
	2.	1.4 Métodos de síntese de nanomateriais	13
		2.1.4.1 Técnicas top-down	15
		2.1.4.2 Técnicas bottom-up	17
	2.2 Cé	śrio	22
	2.3 Ni	óbio	24
	2.4 Ap	plicação em catálise	26
Capítulo	3: Met	odologia	28
	3.1 Sí	ntese dos materiais	29
	3.	1.1 Síntese hidrotermal do óxido de cério	29
	3.	1.2 Síntese hidrotermal da série de materiais CeNb	30
	3.2 Ca	aracterizações	31
	3.	2.1. Difração de Raios X	31
	3.2	2.2 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio	32
	3.2	2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	32
	3.	2.4 Análise térmica	32
	3.	2.5 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva	32
	3.	2.6 Fluorescência de Raios X	33
	3.2	2.7 Espectroscopia Raman	33
	3.	2.8 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica	33
	3.2	2.9 Reflectância difusa na região do UV-Vis	33
	3.3 Ap	plicações dos materiais em adsorção e catálise	34
	3.	3.1 Isoterma de adsorção de azul de metileno	34
	3.	3.2 Foto-oxidação de azul de metileno	35
		3.3.2.1 Foto-oxidação de azul de metileno com luz ultravioleta e visível	35
а	igente (	3.3.2.2 Foto-oxidação de azul de metileno na presença de peróxido de hidrogênio oxidante	como 35

# Sumário

3.3.3 Oxidação de AM com peróxido de hidrogênio	36
3.3.4 Teste de estabilidade dos materiais para reações de oxidação	36
3.3.5. Teste de captura de radicais	37
Capítulo 4: Síntese e caracterização do óxido de cério(IV)	
4.1 Síntese do óxido de cério	
4.2 Caracterizações	40
4.2.1 Difração de Raios X	40
4.2.2 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio	42
4.2.3 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho	43
4.2.4 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica	44
4.2.5 Análise Térmica	45
4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura	47
4.2.7 Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X	48
4.2.8 Fluorescência de Raios X	48
Capítulo 5: Síntese e caracterização dos materiais baseados em cério e nióbio	50
5.1 Síntese dos materiais baseados em cério e nióbio	51
5.2 Caracterizações	51
5.2.1 Fluorescência de Raios X	51
5.2.2 Difração de Raios X	52
5.2.3 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio	53
5.2.4 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho	54
5.2.5 Espectroscopia Raman	55
5.2.6 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica	56
5.2.7 Análise térmica	56
5.2.8 Microscopia eletrônica de varrredura	57
5.2.9 Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X	58
5.2.10 Reflectância difusa na região do UV-Vis	59
Capítulo 6: Aplicações em catálise	62
6.1 Aplicações com azul de metileno	63
6.1.1 Isoterma de adsorção	63
6.1.2 Oxidação	64
6.1.3 Teste de captura de radicais	72
Capítulo 7: Conclusões	74
Referências Bibliográficas	76

Capítulo 1: Introdução

#### 1.1 Introdução

O interesse pelo estudo das nanopartículas tem aumentado cada vez mais nos últimos anos. Dados do site Web of Science<sup>1</sup> mostram que nos últimos 16 anos houve um considerável aumento nas publicações relacionadas às nanopartículas, como mostrado na Figura 1, sendo que 32% destas foram publicadas nos últimos 3 anos.<sup>1</sup> Mais de 145 mil trabalhos sobre o tema foram publicados desde 1979 e destes cerca de 141 mil são referentes somente aos últimos 16 anos.<sup>1</sup>

Figura 1. Número de publicações até dia 22 de fevereiro de 2020 relacionadas ao termo nanoparticle nos últimos 16 anos





Esse aumento na quantidade de pesquisas relacionadas às nanopartículas pode estar ligado à determinadas propriedades e características que estas apresentam e que não são observadas nos sólidos do mesmo material em dimensões maiores.<sup>2</sup> Isso faz com que as nanopartículas possuam uma vasta área de aplicação como em materiais eletrônicos, no ramo da biomedicina, em cosméticos, em catálise e entre diversas outras.<sup>2</sup>

Em paralelo, os estudos relacionados às nanopartículas de óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) também têm crescido consideravelmente. O cério (Ce) é um dos metais de terras raras, possui distribuição eletrônica [Xe]  $4f^1 5d^1 6s^2$  e se apresenta com os números de oxidação +3 e +4.<sup>3</sup> O óxido de cério apresenta algumas características químicas atrativas como alta capacidade de armazenar oxigênio, grande quantidade de vacâncias de oxigênio, entre outras.<sup>4</sup> Devido à essas características ele pode ser utilizado em diferentes aplicações como em cosméticos<sup>5</sup>, como antioxidante<sup>6</sup> e, atualmente, como catalisador<sup>2,7–9</sup>.

Assim como o cério, alguns estudos têm avaliado o potencial de aplicação do nióbio (Nb) em novos materiais.<sup>10</sup> O nióbio, cujo número atômico é 41, possui distribuição eletrônica [Kr] 4d<sup>4</sup> 5s<sup>1</sup>, faz parte do grupo de metais de transição externa e tem sido aplicado na indústria siderúrgica para a fabricação de aço, juntamente com o titânio e o vanádio.<sup>11</sup> Apesar da química deste elemento não ser tão conhecida quando comparado com outros metais, trabalhos têm aplicado em catálise alguns materiais com o nióbio em suportes<sup>12</sup>, dopado<sup>13</sup> ou até mesmo como fase ativa<sup>14</sup>.

Trabalhos mostram a aplicação de materiais baseados em nanopartículas de cério em reações de adsorção como metais tóxicos<sup>15</sup> e degradação de compostos ácido pícrico<sup>8</sup>, Rodamina<sup>4</sup>, CO e NO<sub>x</sub><sup>16,17</sup>, entre outras. Também são encontrados trabalhos com aplicações para compostos contendo de nióbio em reações de redução de cromo hexavalente (Cr(VI))<sup>18</sup>, conversão de anilina<sup>12</sup>, entre outras aplicações<sup>19</sup>, além disso, sabe-se que a adição de pequenas quantidades de nióbio à catalisadores promove o aumento da atividade, seletividade e estabilidade desses.<sup>20</sup> Acredita-se que a adição do nióbio ao óxido de cério irá possíbilitar a utilização desses materiais em reações de degradação de diferentescompostos orgânicos e em diferentes meios, com resultados melhores quando comparados aos catalisadores isolados. Além disso, acredita se que a dopagem reduza a taxa de lixiaviação do metal, o que é também satisfatório. Com base nisso, nesse trabalho foram sintetizados e caracterizados catalisadores baseados em óxido de cério com a adição de diferentes quantidades de nióbio e aplicados em reações de degradação de diferentes quantidades de nióbio se degradação de diferentes quantidades de nióbio se aplicados em reações de adsorção e degradação de diferentes quantidades de nióbio se aplicados em reações de adsorção e degradação de diferentes quantidades de nióbio e aplicados em reações de adsorção e degradação de contaminantes.

#### 1.2 Objetivos

#### 1.2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo realizar a síntese e caracterização de materiais baseados em cério e nióbio e avaliar sua aplicação em reações de adsorção e degradação de moléculas orgânicas.

1.2.2 Objetivos específicos

- Realizar a síntese hidrotermal do CeO<sub>2</sub> com o tratamento térmico à 350 °C e 550 °C;
- Realizar a síntese hidrotermal de materiais contendo cério e nióbio nas proporções molares 1:1, 2:1 e 3:1 de Ce:Nb;
- Caracterizar os materiais sintetizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), difração de Raios X (DRX), fluorescência de Raios X (FRX), reflectância difusa na região do UV-Vis (DRS UV-Vis), análise termogravimétrica (TG) e isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, espectroscopia Raman e espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (EPR);
- Aplicar os materiais em reações de adsorção e degradação de Azul de Metileno (AM).

Capítulo 2: Revisão bibliográfica

#### 2.1 Materiais nanoestruturados

Os materiais nanoestruturados são caracterizados por possuirem ao menos uma de suas dimensões na ordem nanométrica (10<sup>-9</sup> m), como exemplo as nanopartículas, nanotubos, nanofios, entre outros.<sup>21</sup> Esses materiais têm sido foco de um grande número de estudos recentes devido à determinadas características que estes apresentam como maior área superficial, além de propriedades ópticas, eletrônicas e químicas diferentes de quando estão em dimensões superiores à nanoescala.<sup>22,23</sup>

Para a síntese de materiais nanoestruturados as condições devem ser bastante controladas e específicas. Diversos estudos têm trabalhado em diferentes condições de síntese para possibilitar o crescimento dos nanomateriais com determinadas morfologias como nanobastões, nanotubos, nanoesferas, entre outras.<sup>4,24,25</sup> Entretanto, apesar da existência de grande número de pesquisas o desenvolvimento de rotas ainda pode ser algo desafiador.<sup>24</sup>

Dentre os materiais nanoestruturados, as nanopartículas estão presentes em nosso meio há milhares de anos, originadas de diversos processos naturais como atividades vulcânicas, poeiras provenientes de erosões, entre outros.<sup>26,27</sup> Elas também estão presentes na fumaça proveniente de diversas atividades industriais, incêndios florestais, combustões veiculares, além de também serem geradas pelo descamar da pele e cabelos humanos.<sup>26,27</sup> Ou seja, as nanopartículas já fazem parte do nosso cotidiano naturalmente. Entretanto, as nanopartículas encontradas naturalmente no meio ambiente possuem poucas semelhanças comparadas às nanopartículas sintetizadas, e isso ocorre porque as nanopartículas sintetizadas são produzidas sob condições controladas, diferentemente da formação natural.

As nanopartículas apresentam uma faixa de tamanho inferior à 100 nm, se assemelhando à moléculas biológicas e assim se tornando uma alternativa interessante para o estudo de diversos processos biológicos, além de ser de grande interesse para o desenvolvimento de novos dispositivos tecnológicos.<sup>22</sup> Os materiais nanoestruturados podem se apresentar de diversas formas como pós secos, suspensões, nanogrãos, podendo ser metálicos, óxidos, semicondutores ou polímeros.<sup>23</sup>

O que torna as nanopartículas compostos de grande interesse são as características que são desenvolvidas por estas devido à sua escala nanométrica. Segundo Lu (2012)<sup>23</sup>, as nanopartículas geralmente possuem tamanho menor do que as suas dimensões críticas fazendo com que estas apresentem novas características físicas e químicas, como capacidade catalítica ou efeitos quânticos.

#### 2.1.1 Classificação dos nanomateriais

Os materiais nanoestruturados podem ser classificados de diferentes maneiras como por sua dimensão, morfologia, composição ou por sua uniformidade e aglomeração (Figura 2).<sup>27</sup>

Figura 2. Classificação de nanomateriais considerando suas dimensões, morfologia, composição e uniformidade e estado de aglomeração



Fonte: Adaptado de Buzea, Pacheco e Robbie (2007)<sup>27</sup>

Quanto à sua dimensão, os nanomateriais podem classificados em: unidimensional (1D), bidimensional (2D) e tridimensional (3D).<sup>27,28</sup> Os materiais nanoestruturados de sistemas unidimensionais apresentam a escala nanométrica em apenas uma direção, são tipicamente filmes (Figura 3a) ou revestimentos de superfícies que podem ser utilizados em eletrônicos, na química ou na engenharia.<sup>27,28</sup> Já os sistemas 2D são aqueles que apresentam escala nanométrica em duas dimensões e podem se apresentar como forma de nanotubos ou nanofios (Figura 3b), um exemplo destes é o nanotubo de carbono que também pode se apresentar na forma 3D.<sup>27,28</sup> Por fim, os materiais 3D, segundo Buzea *et al.* (2007)<sup>27</sup>, são aqueles que apresentam escala nanométrica em todas as três dimensões, e são formados pela deposição de filmes finos gerando porosidade em escala atômica, colóides e nanopartículas livres de várias morfologias (Figura 3c).



Figura 3. Imagem de MEV de um filme fino (a), nanofios (b) e de nanoesferas (c)

Fonte: Longo *et al.* (1999)<sup>29</sup>, Petry *et al.* (2019)<sup>30</sup> e IPT (2012)<sup>31</sup>

Quanto à sua morfologia, eles podem ser classificados de acordo com as diversas formas que podem apresentar.<sup>27</sup> Trabalhos mostram nanomateriais de diferentes formas como nanoesferas (Figura 3c), nanoflores (Figura 4a), nanotubos (Figura 4b), nanobastões, na forma triangular (Figura 4c), hexagonal entre outras.<sup>4,9,25,32,33</sup>

Figura 4. Diferentes morfologias de nanopartículas, nanoflores (a), nanotubos (b) e triangular (c)



Fonte: Govidan *et al.* (2018)<sup>9</sup>, Haque *et al.* (2019)<sup>33</sup> e Yang *et al.* (2016)<sup>32</sup>

Os nanomateriais também podem ser classificados de acordo com sua composição, uma vez que estas podem ser compostas de um só constituinte ou de uma mistura destes que pode ser chamada de compósito.<sup>27</sup> Khavar *et al.* (2019)<sup>34</sup> sintetizaram um compósito do tipo estrutura core-shell de Ag<sub>2</sub>S-ZnO@rGO, onde o Ag<sub>2</sub>S-ZnO apresentava-se encapsulado (representado por @ na fórmula) em uma estrutura de óxido de grafeno. Já como exemplo de materiais nanoetruturados de única composição, Bastakoti, Munkaila e a Guragain (2019)<sup>35</sup> sintetizaram nanoesferas ocas de fosfato de níquel (NiP) utilizando um agente direcionador.

Por fim, sua classificação pela uniformidade e aglomeração leva em consideração suas características químicas e eletrostáticas, que faz com que esses materiais se apresentem em forma de aerossóis dispersos, suspenções ou aglomerados, além de possuir distribuição isométrica (ou homogênea) ou não homogênea.<sup>27</sup>

#### 2.1.2 Propriedades dos nanomateriais

Quando os materiais possuem dimensões superiores à escala nanométrica, suas propriedades são independentes do seu tamanho, sendo apenas dependentes de sua composição, entretanto, quando estes se apresentam em condições nanométricas suas propriedades começam a ser modificadas.<sup>36</sup> Assim, as dimensões dos namateriais conferem a estes características únicas e diferentes das apresentadas por seu sólido em tamanhos superiores à nanoescala.<sup>22,23</sup> As novas características adquiridas por esses materiais podem englobar mudanças em seu comportamento superficial, além de também apresentarem propriedades ópticas, eletrônicas e químicas diferentes de quando estão em estado mássico.<sup>22,23</sup>

Como mostrado por Burda *et al.* (2005)<sup>36</sup>, quando os materiais atingem a escala nanométrica, sua estrutura eletrônica é alterada fazendo com que suas propriedades tornem-se dependentes do tamanho. Sendo assim, ao tornar-se pequena o suficiente, uma nanopartícula pode ser vista como um átomo artificial, que possui estados eletrônicos discretos semelhantes aos átomos naturais.<sup>22</sup> De acordo com Altavilla e Ciliberto (2011)<sup>22</sup>, a estrutura eletrônica é modificada pelas bandas contínuas para níveis eletrônicos discretos ou quantizados e com isso as propriedades térmicas, ópticas e elétricas tornam-se dependentes de seu tamanho e formas.

Essa característica eletrônica apresentada pelos nanomateriais faz com que as propriedades ópticas destes também mudem. Como mostrado por Burda *et al.* (2005)<sup>36</sup>, após a excitação pela luz, ocorrem transições ópticas não ressonantes, ressonantes ou entre as bandas. As transições ópticas não ressonantes correspondem à energia de transição abaixo do *band gap*. Já as ressonantes correspondem à energia de transição igual ao *band gap*. E a transição entre as bandas que corresponde às energias acima do *band gap* do semicondutor. Como nos materiais nanoestruturados os níveis são quantizados, as transições entre esses níveis também tornam-se quantizadas.<sup>36</sup> Assim, as nanopartículas semicondutoras necessitam de mais energia para serem excitadas e, consequentemente, mais energia é liberada quando estes retornam ao seu estado de repouso.<sup>23</sup> A espectroscopia de absorção óptica é a técnica mais comumente utilizada para observar essa diferença de absorção.<sup>36,37</sup>

Uma das características geralmente apresentadas pelos nanomateriais é a maior área superficial quando comparada com a área superficial de materiais não-nanométricos, além de apresentar também uma atividade superficial mais alta.<sup>23</sup> A sua elevada área superficial permite que as partículas reajam com outras substâncias, uma vez que as nanoestruturas cristalinas possuem mais átomos em sua superfície ligados menos fortemente quando comparados àqueles no interior do material.<sup>38</sup> Quanto menor a partícula, maior é sua área superficial, o que também

pode significar que proporcionalmente há mais átomos em sua superfície do que em seu interior.<sup>38</sup> Assim, devido ao aumento da disponibilidade de espécies ativas em sua superfície, as nanopartículas são de grande interesse para aplicação como agentes antibacterianos, sensores e catalisadores.<sup>23</sup> Outra característica apresentada pelos nanomateriais é a forte tendência a formar aglomerações.<sup>23</sup>

As propriedades magnéticas nas nanopartículas também podem diferir das macropartículas. Lu, Salabas e Schüth (2007)<sup>39</sup> relatam em seu trabalho que as duas questões que dominam as propriedades magnéticas das nanopartículas são: os efeitos de tamanho finito e os efeitos de superfície. Em partículas grandes existe uma estrutura de múltiplos domínio, onde as regiões de magnetização uniforme são separadas por paredes de domínio.<sup>39</sup> A formação dessas paredes é impulsionada pela energia magnetostática e pela energia da parede de domínio, e quando o tamanho da partícula reduz, haverá um volume crítico no qual criar uma parede de domínio único.<sup>39</sup> Uma partícula com domínio único pode ser uniformemente magnetizada e a magnetização será invertida pela rotação do spin, já que não há paredes de domínio para se mover, e isso faz com que as nanopartículas apresentem uma coercividade muito mais alta.<sup>39</sup> Já relacionado aos efeitos de superfície, temos que à medida em que se reduz o tamanho das partículas, uma grande porcentagem dos átomos presentes em uma nanopartícula são átomos de superfície e devido à essa grande proporção de átomos superficiais, os spins de superfície contribuem de maneira importante para a magnetização.<sup>39</sup>

As propriedades químicas dos nanomateriais são ligadas à grande área superficial apresentada pelas nanoestruturas e à maior disponibilidade de átomos em sua superfície, que faz com que os materiais apresentem uma alta atividade química.<sup>23</sup> Esses átomos presentes na superfície podem apresentar uma variação em seu comportamento químico quando comparado ao seu comportamento no mesmo sólido em tamanho maiores.<sup>40</sup> Cao *et al.* (2010)<sup>41</sup> disseram que, em nanoescala, o cério apresenta um aumento em sua atividade química principalmente em razão da formação de vacâncias e do aumento da relação entre a superfície e volume. Em seu trabalho, foram sintetizadas nanoesferas ocas de cério, que foram aplicadas em reações de adsorção de metais tóxicos apresentando bons resultados, além de serem produzidos catalisadores com nanopartículas de ouro suportadas nas nanoesferas de cério, que apresentaram capacidade de remover traços de CO (monóxido de carbono)no ar em temperatura ambiente.<sup>41</sup>

#### 2.1.3 Aplicações de nanopartículas

Tendo em vista suas diversas características, as nanopartículas são utilizadas em uma grande variedade de áreas como química<sup>34</sup>, automotiva<sup>42</sup>, farmacêutica<sup>43</sup>, de processamento de alimentos<sup>44</sup>, semicondutores<sup>45</sup>, etc. As nanopartículas são aplicadas em catálise<sup>34,46</sup>, desenvolvimento de medicamentos<sup>43</sup>, antibactericidas<sup>47</sup>, cosméticos<sup>48</sup>, sensores ópticos<sup>49</sup>, equipamentos eletrônicos<sup>45,50</sup> entre diversas outras. Elas podem ser usadas dispersadas em um líquido, modeladas, processadas nos componentes ou aplicadas sem modificações.<sup>23</sup>

No ramo dos componentes eletrônicos, o desenvolvimento de nanoprocessadores (Figura 5) são de grande interesse para a indústria, visto que quando há uma redução significativa no tamanho dos elementos do circuito, pois a velocidade de transmissão destes pode ser maior.<sup>27</sup> Também são de grande interesse para o desenvolvimento de displays, como mostrado por Buzea, Pacheco e Robbie (2007)<sup>27</sup>, uma vez que o uso de materiais nanocristalinos podem melhorar a resolução destes produtos, além de poder reduzir significativamente o custo dos mesmos. Os displays de tela plana construídos com os nanomateriais podem apresentar mais brilho e melhor contraste quando comparado aos displays convencionais.<sup>27,51</sup> A tecnologia LED (*light-emitting device*) tem sido muito explorada atualmente na busca de alternativas de emissores de luz de baixo custo, e os LEDs baseados em nanopartículas têm sido explorados devido à possibilidade de apresentar maior robustez, estabilidade a longo prazo e eficiência quando comparado aos LEDs convencionais e diodos laser.<sup>22,51,52</sup> Além dessas aplicações da nanopartículas existem diversas outras como em baterias de alta densidade, sensores de alta sensibilidade e armazenamentos de dados.<sup>27,53–55</sup>



Figura 5. Exemplo de processadores nanoestruturados sob um dedo e entre dois dedos

Fonte: Aglafer (2019)<sup>56</sup> e Automação industrial (2014)<sup>57</sup>

Pesquisas mostram que as nanopartículas também possuem aplicações biomédicas. Como mostram Ellis-Behnke *et al.* (2006)<sup>58</sup>, nanofibras *Scaffolds* podem ser usadas para regenerar células do sistema nervoso central e possivelmente outros órgãos. Outros trabalhos estudam a aplicação das nanopartículas como agentes antimicrobianos, como mostrado no trabalho de Jahan, Erci e Isildak (2019)<sup>59</sup>, onde nanopartículas de prata foram sintetizadas e sua atividade antibacteriana foi testada, apresentando bons resultados para bactéria gram-positivas e negativas, além de mostrarem-se não tóxicas em ensaios utilizando células de ratos. As nanopartículas também são importantes para o desenvolvimento de novos tratamentos médicos, um exemplo disso é sua aplicação como direcionadores de medicamentos (Figura 6). Jafari, Soleimani e Salehi (2018)<sup>43</sup> desenvolveram um direcionador de medicamentos baseados em nanopartículas, com o objetivo de ser aplicado em tratamentos de câncer de mama. Segundo os autores, o nanocompósito magnético sintetizado é capaz de direcionar, com o auxílio de um ímã externo, simultaneamente dois diferentes medicamentos quimioterápicos às regiões com as células cancerígenas, além de apresentar baixa ou nenhuma toxicidade às células não cancerígenas.<sup>43</sup>



Figura 6. Nanopartículas de sílica utilizadas como direcionador de medicamentos

Fonte: LabNetwork (2016)<sup>60</sup>

Outra área em que as nanopartículas são utilizadas é a de cosméticos, onde estas entram como uma alternativa de melhoria nas formulações, na absorção dos componentes ativos, na penetração da pele (Figura 7), entre outros.<sup>48</sup> Os nanossistemas possuem a capacidade de encapsular ingredientes de formulações e outras substâncias e, por esse motivo, são vastamente utilizados em cosméticos como desodorantes, protetores solares, produtos para tratamento dentário e produtos para cabelo.<sup>48</sup> Um exemplo é o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e óxido de zinco (ZnO) que se tornam transparentes à luz visível quando estão em nanoescala, e são capazes de absorver e refletir a luz ultravioleta, sendo muito usados em protetores solares e outros produtos com função de proteção solar.<sup>27</sup> Em seu trabalho, Malarkodi *et al.* (2014)<sup>61</sup> sintetizou

nanopartículas de sulfeto de zinco (ZnS) e sulfeto de cádmio (CdS) e avaliou sua atividade contra patógenos orais, apresentando bons resultados de inibição para os fungos e bactérias avaliadas. A empresa de cosméticos AVON<sup>®</sup> registrou em 2010 uma formulação contendo nanopartículas de TiO<sub>2</sub> que altera a reflexão e a difusão da luz, se tornando uma ferramenta para esconder rugas e manchas na pele.<sup>48,62</sup> As nanopartículas também são utilizadas em produtos para uso capilar, como apresentado por Glówka *et al.* (2014)<sup>63</sup>, que desenvolveu uma formulação semissólida contendo nanopartículas poliméricas, com o objetivo de melhorar o direcionamento dos ativos para os folículos capilares, e apresentando bons resultados nos testes em coro capilar humano ex vivo.



Figura 7.Como os cosméticos baseados em nanopartículas podem penetrar na pele



A nanotecnologia pode ser aplicada também no setor de alimentos como por exemplo na síntese de nanopartículas lipídicas sólidas (NLS), nanocápsulas e no desenvolvimento de nanocompósitos para a embalagem dos alimentos.<sup>44</sup> Segundo Assis *et al.* (2012)<sup>44</sup> as nanopartículas lipídicas sólidas têm como objetivo encapsular, proteger e distribuir componentes lipofílicos funcionais, como lipídios bioativos, onde os ativos são finamente dispersos em sua matriz para serem transportados. As NLS vieram como alternativa para os fabricantes de alimentos direcionados para a saúde e bem-estar, visto que a inclusão de agentes bioativos lipofílicos em matrizes de alimentos era um de seus principais problemas.<sup>44</sup> Já a nanoencapsulação é feita com o objetivo de proteger as combinações de bioativos contra degradação, além de melhorar sua estabilidade e solubilidade.<sup>44</sup> O desenvolvimento de nanocompósitos para o armazenamento de alimentos, pode ser uma outra alternativa ecológica para a substituição das embalagens não sustentáveis, uma vez que as embalagens biodegradáveis possuem sua aplicação limitada decorrente de algumas de suas características.<sup>44</sup> As embalagens feitas de nanocompósitos podem ser feitas, por exemplo, de nanofibras de celulose que, além de ser de baixo custo, são ambientalmente amigáveis.<sup>44</sup> Em seu trabalho, Yang *et al.* (2019)<sup>18</sup> realizou a síntese de um "nanocarregador" para moléculas bioativas de alimentos funcionalizando a ferritina, possibilitando assim o encapsulamento da rutina (Vitamina P), além de melhorar sua estabilidade. Shakeri, Razavi e Shakeri (2019)<sup>65</sup> estudaram o encapsulamento de dois agentes antioxidantes e antimicrobianos em nanopartículas lipídicas sólidas de cera de abelha para melhorar sua atividade biológica, obtendo resultados que mostraram a eficiência desse nanossistema.

O avanço da nanociência e nanotecnologia possibilitou o desenvolvimento de novos catalisadores a partir do conhecimento das suas propriedades químicas em escala nanométrica, além da possibilidade de controle de sua síntese, que levou à racionalização de custo e ao controle do design das nanopartículas.<sup>22</sup> Devido à sua alta atividade química, os nanomateriais podem ser aplicados, por exemplo, para reagir com gases poluentes como CO e NO (monóxido de nitrogênio) em conversores de automóveis e geradores de energia.<sup>27</sup> Crake et al. (2019)<sup>66</sup> realizaram a síntese de um nanocompósito orgânico/inorgânico e o aplicou para a redução de CO<sub>2</sub>. Para a síntese do nanocompósito foram usados como precursores o TiO<sub>2</sub> (dióxido de titânio) e nitreto de carbono ( $C_3N_4$ ), e este foi aplicado em reações de adsorção e redução fotocatalítica de CO<sub>2</sub>, apresentando uma adsorção de até 0,521 mmol g<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> e constatando que todos os catalisadores sintetizados promoveram a redução de CO<sub>2</sub> à CO, não sendo detectado nenhum outro produto na fase gasosa.<sup>66</sup> Estudos também avaliam a atividade catalítica das nanopartículas para degradação de corantes. Singh e Lo (2017)<sup>4</sup> avaliaram a atividade fotocatalítica das nanoesferas de CeO2 (óxido de cério) sintetizadas em reação com o corante rodamina-B, apresentando completa remoção do corante em até 25 min de reação com a incidência de luz UV. Já Govindan et al. (2018)<sup>9</sup> avaliaram a atividade catalítica das nanoflores de cério dopado com dissulfeto de estanho (SnS<sub>2</sub>) em reação com o corante alaranjado de metila sob a irradiação de luz solar, obtendo resultados de até 100% de descoloração em 45 min. Outros trabalhos também mostram a síntese nanopartículas mesoporosas para aplicação na adsorção de metais tóxicos, como mostrado no trabalho de Chen *et al.* (2014)<sup>15</sup> em que foram sintetizadas nanopartículas mistas de cério e ferro e aplicadas para adsorção de arsênio(V) e crômio(VI), apresentando absorção máxima de 106,2 e 75,36 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

#### 2.1.4 Métodos de síntese de nanomateriais

Diferentemente dos processos de síntese convencionais, a síntese de nanopartículas requer um planejamento cuidadoso da estrutura atômica, do tamanho e entre outros fatores.<sup>23</sup> Atualmente, além da síntese de nanopartículas em formas individuais, existem também

pesquisas que utilizam a síntese destas em algum suporte ou substrato.<sup>11</sup>

A síntese das nanopartículas possui dois importantes passos: a nucleação e o crescimento das partículas.<sup>23</sup> As sínteses em fase líquida são predominantes pois, dessa forma, o processo de nucleação pode ser melhor controlado.<sup>23</sup> O processo de nucleação pode ser: homogêneo, que é quando ocorre a formação de pequenos núcleos no sistema possibilitando o crescimento das partículas, ou heterogêneo, que é quando os núcleos são formados sobre uma superfície, como suportes.<sup>23,36</sup> Após a formação do núcleo, inicia-se o crescimento das partículas, e em um determinado momento da reação a nucleação para de ocorrer, mantendo apenas o crescimento até atingir o seu ponto de equilíbrio.<sup>36</sup> O crescimento das partículas pode ocorrer de três diferentes formas: crescimento homogêneo, amadurecimento de Ostwald e por agregação.<sup>23</sup> No crescimento homogêneo das nanopartículas o aumento do tamanho das partículas se dá por adição molecular e isso ocorre em três etapas: inicialmente ocorre a difusão das espécies em crescimento na solução para a superfície do núcleo, em seguida estas são adsorvidas pelo núcleo e por fim são incorporadas ao mesmo.<sup>23</sup> Já no amadurecimento de Ostwald, partículas menores já precipitadas solubilizam-se novamente no sistema e, em seguida, se depositam na superfície de partículas maiores.<sup>23</sup> Entretanto, geralmente, esse processo é indesejável e deve ser evitado realizando-se ajustes das condições termodinâmicas para inibir esse processo.<sup>23</sup> O processo de agregação ocorre devido à grande área e alta energia superficial, fazendo com as partículas menores cresçam na superfície de grandes aglomerados, proporcionando um crescimento mais rápido, porém mais difícil de ser controlado quando comparado com o crescimento homogêneo.<sup>23</sup> Os tipos de nucleação e as formas de crescimento de partículas são resumidos no Esquema 1



Esquema 1. Tipos de nucleação e crescimento de partículas

Fonte: Autor (2019)

Existe uma grande variedade de técnicas para obtenção de nanopartículas, e os métodos utilizados podem ser físicos ou químicos.<sup>22,67</sup> As técnicas adotadas podem ser classificadas em

*top-down* e *bottom-up*, onde uma utiliza abordagens destrutivas e na outra as nanopartículas são obtidas a partir de substâncias mais simples.<sup>38,40,68</sup> Nas técnicas *top-down*, sólidos maiores são reduzidos por determinadas técnicas a fim de produzir partículas em escala nanométrica.<sup>38</sup> Entretanto, geralmente esse processo requer o uso intensivo de energia, gera resíduos e requer o uso extravagante de recursos, mas, ao mesmo tempo, o material obtido pode ser de valia devido à melhora de suas propriedades.<sup>38</sup> Os métodos *top-down* incluem a moagem mecânica<sup>69</sup>, *physical vapor deposition* (PVD)<sup>70</sup>, ablação a laser<sup>71</sup> e a eletro-explosão<sup>72,68</sup> Já os métodos *bottom-up* têm como princípio o "crescimento" das nanopartículas e também pode ser chamado de método de construção, onde as nanopartículas são construídas átomo por átomo ou molécula por molécula.<sup>38,68</sup> Com base nisto, os métodos *bottom-up* incluem o processo de *chemical vapor deposition* (CVD), precipitação química, rotas sol-gel, entre outras.<sup>68</sup> Alguns exemplos de técnicas são apresentados na Figura 8.







#### 2.1.4.1 Técnicas top-down

Existem diferentes tipos de técnicas *top-down*, dentre essas, as mais comuns são a moagem mecânica e a deposição física à vapor.

#### Moagem mecânica

A técnica da moagem é um dos processos mais antigos para a obtenção de nanopartículas.<sup>23</sup> Neste processo os materiais de partida, que podem ser pós ou os compostos elementares, têm seu tamanho reduzido através forças mecânicas como impacto e cisalhamento, podendo atingir a escala nanométrica (Figura 9).<sup>23</sup> Entretanto, a moagem não é muito utilizada para a obtenção de nanopartículas devido ao grande gasto energético para se reduzir o tamanho das partículas para valores inferiores à 100 nm.<sup>73</sup> Neste tipo de técnica, deve-se considerar diversos fatores como a natureza do material a ser moído, o tipo de moedor utilizado e se a

moagem é realizada a seco ou a úmido.<sup>73</sup> Existem uma grande variedade de moedores disponíveis no mercado como moinhos de bola, moinhos de martelo, britadores de mandíbula, trituradores de rolos, entre outros.<sup>73</sup> Em seu trabalho, Retamoso *et al.* (2019)<sup>74</sup> avaliaram o efeito do tamanho de partícula de materiais de rutilo, cujo tamanho foi reduzido por moagem utilizando a variação de diferentes parâmetros. Foram utilizados três materiais diferentes, o primeiro era a amostra bruta recebida por uma empresa, as duas outras amostras passaram pelo processo de moagem, onde foram realizadas moagens a úmido em um moinho de bolas. As amostras foram caracterizadas e os cálculos da equação de Scherrer mostraram que diferentes condições no processo de moagem resultaram em tamanhos de cristalitos bem distintos, obtendo-se o menor tamanho de cristalito para a amostra tratada com maior quantidade de rotações por minuto. Percebeu-se também mudanças na distribuição de tamanho de partículas, onde as amostras moídas apresentaram uma distribução menos simétrica porém com tamanho de partículas inferiores à amostra inicial.



Figura 9. Exemplo de processo de moagem utilizando um moinho de bolas

Fonte: Brunatto (2017)<sup>73</sup>

#### Deposição física à vapor (Physical vapor deposition – PVD)

O processo de deposição física à vapor consiste na deposição de partículas em um determinado substrato a partir da condensação de vapores.<sup>36</sup> Este processo é realizado em três passos: inicialmente o material a ser depositado é pulverizado ou evaporado, em seguida as partículas geradas são transportadas para o substrato e, por fim, são formadas as partículas ou filme na superfície do substrato.<sup>36</sup> Em geral os diferentes métodos de deposição física têm os mesmos três passos, o que muda geralmente são os métodos utilizados para evaporar e depositar os materiais.<sup>75</sup> A fonte das nanopartículas pode ser evaporada de diferente formas como incidência de feixe de elétrons, laser pulsante, *sputtering* (Figura 10), plasma de arco catódico,

entre outros.<sup>36</sup> Os dois métodos mais comuns de deposição em fase vapor são a evaporação térmica e o *sputtering*.<sup>75</sup> Na evaporação térmica o material é evaporado por aquecimento utilizando métodos apropriados à vácuo e em seguida as partículas são depositadas na superfície do suporte, enquanto na técnica de *sputtering* são utilizados íons gasosos (geralmente utilizado o Argônio - Ar<sup>+</sup>) para bombardear um alvo gerando as nanopartículas que também se depositam sob o suporte.<sup>75</sup> Em um trabalho recente, Lee *et al.* (2018)<sup>76</sup> usaram o método de deposição física à vapor por *sputtering* para o crescimento de filmes finos e nanopartículas de ouro em glicerina, em vidro e em silicone. Neste trabalho foi usado uma folha de ouro de duas polegadas de diâmetro como alvo e o gás argônio para gerar as nanopartículas. Foi observado uma variação no tamanho das nanopartículas depositadas em razão da variação da corrente aplicada, além de ser constatado com sucesso a deposição dos filmes tanto no vidro quanto no silicone.



Figura 10. Exemplo de uma deposição física à vapor por sputtering

# 2.1.4.2 Técnicas bottom-up

#### Precipitação química

A precipitação química (Figura 11) é uma das primeiras técnicas utilizadas para a obtenção de nanopartículas.<sup>23</sup> Esse tipo de método é simples e barato de ser aplicado, onde, inicialmente, prepara-se uma solução com sais metálicos como alcóxidos, nitratos, cloretos ou sulfatos e em seguida adiciona-se um determinado reagente para promover a precipitação do sólido.<sup>23</sup> Um pré-requisito para a síntese de nanopartículas utilizando este método é que o produto possua solubilidade em água muito baixa, assim é um método de síntese muito indicada para a obtenção de óxidos.<sup>23</sup> Na precipitação química é essencial que haja o controle dos fatores que determinam o processo de precipitação, como pH, concentração de reagente, temperatura, entre outros.<sup>36</sup>



Figura 11. Exemplo de uma precipitação química

Fonte: Silva (2011)<sup>78</sup>

Em seu trabalho Arshad *et al.*  $(2019)^{47}$  obtiveram nanopartículas de sílica dopada com ferro utilizando o método de precipitação química. Foram utilizados como precursores o tetraetilortosilicato (TEOS) e hematita ( $\alpha$ –Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), para promover a precipitação das nanopartículas foi utilizada uma solução de amônia, e o sistema foi mantido em agitação durante 3 horas a 70 °C. Após o tempo de reação, o precipitado foi centrifugado e lavado durante a noite a 70 °C. As caracterizações mostraram que os materiais obtidos possuíam o tamanho de partículas entre 5,89 nm - 19,89 nm. Além disso foi avaliada a sua atividade antimicrobiana para diferentes fungos e bactérias, onde as nanopartículas sintetizadas apresentaram uma grande atividade. Também foi avaliado o seu potencial fotocatalítico para a degradação do corante rodamina-B sob irradiação de luz solar, e após 150 min de reação até 75% da solução foi degradada.

#### Deposição química à vapor (Chemical vapor deposition – CVD)

Na síntese por deposição química à vapor (Figura 12) a formação das nanopartículas ocorre em temperaturas elevadas em um forno tubular.<sup>36</sup> Os precursores são transportados para dentro do forno por um gás inerte (geralmente argônio ou nitrogênio), dentro do forno encontrase um suporte onde as partículas se depositam ao serem expostas às elevadas temperaturas.<sup>23</sup> Este processo consiste em três diferentes passos: inicialmente os precursores são transportados para superfície de crescimento (que se encontra dentro do forno tubular), em seguida ocorrem as reações químicas na superfície de crescimento e, por fim, os subprodutos em fase gasosa são removidos do sistema.<sup>36</sup> Esse método de síntese é um dos mais populares para a produção de nanotubos de carbono, onde são utilizados hidrocarbonetos em fase vapor e como suporte, geralmente são utilizados metais.<sup>79</sup> Quando comparado à outras técnicas utilizadas para síntese de nanotubos de carbonos o processo CVD supera os demais pelo rendimento e pureza dos produtos obtidos, também possibilita um melhor controle das condições reacionais, além de permitir o uso de diversos substratos e possibilitar o crescimento das nanopartículas de diversas formas.<sup>79</sup>





#### Fonte: Ximendes, Lucas e Fortes (2010)<sup>80</sup>

Yao *et al.*  $(2019)^{81}$  propuseram a síntese de nanotubos de carbono em tecido de fibra de carbono utilizando um composto bimetálico de ferro e cobalto como catalisador em baixas temperaturas. Como fonte de carbono foi utilizado o gás acetileno, uma mistura de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> foi utilizada como gás de arraste e a síntese foi feita a uma temperatura de 500 °C. As caracterizações mostraram que a deposição dos nanotubos de carbono sobre o tecido de fibra de carbono foi um sucesso e além disso testes mostraram que essa deposição aumentaram a resistência da fibra à tração.

#### Método sol-gel

O método sol-gel é uma técnica que possibilita o controle potencial sobre as propriedades texturais e superficiais dos produtos.<sup>82</sup> Nesse método geralmente são utilizados sais dos metais, sendo utilizados principalmente os alcóxidos devido à sua susceptibilidade à sofrer hidrólise.<sup>36,83</sup> Inicialmente é formada uma dispersão coloidal de um sólido em um líquido, chamado de sol, e depois de um determinado tempo as partículas sólidas contidas nesse fluido formam pontes entre si gerando uma resistência mecânica e fazendo com que seja formado um gel.<sup>83</sup> O processo sol-gel ocorre em três etapas (Figura 13): no início há a hidrólise dos precursores, formando o hidróxido do metal, em seguida ocorre a condensação que faz com que

seja formado um gel e por fim faz-se a secagem deste.<sup>82</sup> Este método de síntese despertou o interesse devido à algumas características do processo como a possibilidade da manipulação do material em escala fina, devido também a pureza e homogeneidade dos materiais obtidos, além da possibilidade do trabalho em temperaturas menores.<sup>83</sup> Entretanto também são enumeradas algumas desvantagens deste processo como a contração do gel durante a secagem, o longo tempo reacional e a toxicidade dos materiais de partida.<sup>83</sup> Quando o processo de remoção do solvente, ou secagem, do gel ocorre em condições normais de temperatura e pressão este se converte à um xerogel, já quando esse processo é realizado em sob pressão e temperaturas críticas o gel é convertido à um aerogel.<sup>84</sup>





Fonte: Adaptado de Rao, Mukherjee e Reddy (2017)<sup>82</sup>

Huang *et al.*  $(2019)^{85}$  estudaram o comportamento do enriquecimento magnético de nanopartículas de ferritas monodispersas sintetizadas pelo método sol-gel modificado. Como reagente foram utilizados os sais de nitratos dos metais, tetraetilortosilicato (TEOS) e ácido cítrico. Os nitratos foram dissolvidos em etanol, assim como o ácido cítrico, e pH foi ajustado para 7 com uma solução de amônia. O gel formado foi seco a 80 °C e por fim calcinado em diferentes temperaturas. Foi calculado o tamanho de cristalito dos materiais sintetizados e observaram-se cristalitos de tamanhos entre 14 e 130 nm, sendo observado que o aumento da temperatura de calcinação resultava em um tamanho de partícula maior, além disso os materiais obtidos também apresentaram uma ampla faixa de permeabilidade magnética de 7,2 a 169  $\mu$ emu/Oe.

#### Síntese hidrotermal e solvotermal

No método solvotermal somente solventes não-aquosos são utilizados como meio reacional, já quando há a adição de água ao meio reacional, dá-se o nome de hidrotermal.<sup>82</sup> Em ambos os métodos os reagentes são colocados em um reator (Figura 14) que funciona como uma autoclave que proporciona a temperatura e pressão elevada do processo.<sup>82</sup> Segundo Burda *et al.* (2005)<sup>36</sup>, em temperaturas elevadas, a água desempenha um importante papel na transformação dos precursores, uma vez que a pressão de vapor é muito maior. Geralmente são utilizados recipientes de Teflon<sup>®</sup> para comportar a solução com os precursores, isso faz com que seja possível realizar sínteses em diversos meios sem danificá-lo.<sup>82</sup> A síntese hidrotermal e solvotermal podem ter seus parâmetros ajustados como temperatura, tempo reacional, pH ou concentração dos reagentes.<sup>36,82</sup> A modificação desses parâmetros pode fornecer nanopartículas com diferentes distribuição de tamanhos e formas.<sup>36,82</sup> Entretanto, não é possível determinar o momento exato do início do crescimento das partículas, uma vez que o sistema é fechado.

Figura 14. Modelo de um reator hidrotermal



Fonte:  $Aliexpress^{(R)}(2019)^{86}$ 

O método hidrotermal tem sido muito utilizado nas pesquisas atuais<sup>87–90</sup>, como o exemplo o trabalho de Singh e Lo  $(2017)^4$ , que sintetizaram com sucesso nanoesferas de óxido de cério pelo método hidrotermal e avaliaram como a variação de parâmetros de síntese afeta o produto. A síntese foi feita em diferentes tempos de reação no reator hidrotermal, sendo 3, 6 e 12 horas. Com as caracterizações, foi possível perceber uma que houve variação na área superficial de 42,1, 53,4 e 68,2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. Além de notar-se variações no tamanho e volume de poro, chegando até a dobrar se comparado o valor do menor tempo reacional com o maior. Também foi constatada uma maior eficiência fotocatalítica do material sintetizado com 12 horas de reação, que degradou 100% do corante Rodamina-B em 25 min, enquanto os demais materiais degradaram em 35 e 40 min.

Portanto, o método hidrotermal é uma alternativa promissora para síntese de nanomateriais de alta qualidade, além de ser um método que possui como principal solvente a água. <sup>36,87</sup> Por envolver altas pressões, esse método possibilita a solubilização de quase todas as substâncias inorgânicas em água devido a exposição à altas temperaturas e pressões.<sup>36</sup> Além de possuir tempos e temperaturas reacionais mais curtos quando comparado à outros métodos.<sup>22,36</sup> Com base nessas vantagens e características do método optou-se pela síntese hidrotermal para a obtenção dos materiais sintetizados no presente trabalho.

#### 2.2 Cério

O cério (**Figura 15**Figura 15), número atômico 58, é um elemento que faz parte dos 15 elementos classificados como lantanídeos e que, juntamente com escândio (Sc) e ítrio (Y), formam a família de 17 elementos conhecidos metais de terras raras.<sup>16</sup> Dentre os elementos da família de terras raras, o cério é o mais abundante, sendo encontrado aproximadamente 60 ppm deste na crosta terrestre.<sup>16</sup> Os elementos da família de terras raras são caracterizados por sua distribuição eletrônica 4f<sup>n</sup>, onde o n pode variar de 0 a 14.<sup>3</sup> Desta forma, os metais de terras raras têm o preenchimento de seus orbitais 4f sem que os orbitais mais externos (6s ou 5d) tenham sua configuração alterada, fazendo com que, mesmo que incompleto, o orbital 4f fique blindado pelos orbitais mais externos.<sup>3</sup> O cério, cuja distribuição é [Xe]4f<sup>1</sup> 5d<sup>1</sup> 6s<sup>2</sup>, se apresenta em dois estados de oxidação: Ce<sup>3+</sup>, como um exemplo o Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ce<sup>4+</sup>, como por exemplo o CeO<sub>2</sub>.<sup>3</sup>





Fonte: Quimlab (2019)<sup>91</sup>

Nos últimos anos a utilização de compostos de cério em catálise, células de combustível e compostos químicos tem aumentado consideravelmente devido às diversas propriedades físico- químicas e potenciais aplicações em diversas áreas que estes exibem em decorrência dos níveis específicos de energia 4f do elemento Ce.<sup>92,93</sup> Dentre os compostos de cério(IV), o óxido de cério(IV) (ou dióxido de cério) é o mais estável em vista de sua estrutura cúbica de face centrada apresentada, que faz com que o CeO<sub>2</sub> seja mais estável que o óxido de cério(III), seu sesquióxido (óxidos com três moléculas de oxigênio e duas moléculas do metal, ou seja,  $Ce_2O_3$ ) que apresenta uma estrutura hexagonal.<sup>3,16</sup> O óxido de cério(IV) possui a capacidade de armazenar oxigênio, e essa característica está ligada à facilidade que este tem em mudar seu estado de oxidação entre  $Ce^{4+}$  e  $Ce^{3+}$ , assim, mesmo após a perda de grandes quantidades de oxigênio, o  $CeO_2$  mantém sua estrutura.<sup>3</sup>

As vacâncias de oxigênio são defeitos geralmente formados na superfície do óxido de cério, resultante da redução não-estequiométrica da quantidade de oxigênio presente em sua estrutura.<sup>3,94</sup> A formação desses defeitos faz com que haja a redução de alguns íons  $Ce^{4+}$  para  $Ce^{3+}$  de modo que a eletroneutralidade da estrutura seja mantida, e o aumento na razão de  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  na superfície do material pode proporcionar o aumento da sua atividade catalítica.<sup>3,94</sup>

A síntese de compostos de cério nanoestruturados tem chamado muita atenção nos últimos anos já que seu desempenho pode ser melhor do que seu sólido em tamanhos maiores.<sup>95</sup> Estudos mostram que as nanopartículas de óxido de cério possuem propriedades químicas e físicas notáveis, como maior capacidade de armazenamento de oxigênio, grande quantidade de vacância de oxigênio, alta resistência mecânica, maior área superficial, entre outros.<sup>4</sup> Em vista dessas propriedades o óxido de cério tem sido muito aplicado em diversas áreas como absorvente de radiação UV em cosméticos<sup>5</sup> ou em vidros de janelas<sup>96</sup>, como catalisadores para produção e purificação de hidrogênio e remoção de CO<sup>97,98</sup>, pode ser aplicado biomedicina<sup>6</sup>, entre outros.<sup>2</sup>

Rajeshkumar e Naik (2019)<sup>6</sup> listaram as diferentes aplicações biomédicas do óxido de cério como sua aplicaçõo como agente antioxidante, antibacteriano, citotóxica, entre outras. Estudos mostram que as nanopartículas de CeO<sub>2</sub> possuem atividade antibacteriana contra *Pseudomonas aeruginosa* em dois métodos diferentes de difusão em ágar e diluição em caldo, como mostrado por Ravishankar *et al.* (2015)<sup>99</sup>. A capacidade de inibição do crescimento bacteriano do óxido de cério também foi avaliada contra a *Escherichia coli*, onde as nanopartículas de CeO<sub>2</sub> foram imobilizadas em fibra de celulose e colocadas em contato com as bactérias durante 3, 6 e 9 horas sob irradiação de luz visível.<sup>100</sup> Agarwal *et al.* (2018) <sup>100</sup> constataram que após 9 horas de irradiação de luz visível até 94% do crescimento da *E. coli* foi inibido, comprovando a capacidade antibacteriana do óxido de cério. Outros trabalhos avaliaram o potencial antibacteriano do óxido de cério dopado com outros metais, Khadar *et al.* (2019)<sup>101</sup> sintetizaram nanopartículas de CeO<sub>2</sub> dopadas com cobalto e avaliaram seu potencial antibacteriano contra *Escherichia coli, Staphylococcus aureus, Bacillus Cereus* e
*Salmonella Typhi.* Os resultados mostraram que os materiais sintetizados com cobalto apresentaram uma zona de inibição maior comparado ao material de cério puro, e constataram que a zona de inibição aumentava à medida que se aumentou o teor de cobalto nos materiais. Os materiais apresentaram bons resultados de inibição contra todas as bactérias estudadas.

Outros trabalhos também avaliaram a eficiência do óxido de cério para a remoção de metais tóxicos em efluentes. Marwani et al. (2018)<sup>102</sup> avaliaram a seletividade do óxido de cério com o óxido de cádmio para a remoção de íons de ítrio de uma solução contendo determinados metais tóxicos. Para isso o material sintetizado (CeO2CdO) foi colocado em contato com uma solução contendo Co(II), Cu(II), Cr(III), Cr(VI), Pb(II), W(VI), Y(III) e Zn(II) e foi analisada a variação da concentração dos metais, e os resultados mostraram que o material possui uma alta seletividade para os íons ítrio, removendo até 84,67 mg g<sup>-1</sup> de íons ítrio em pH=6. Já Chen et al. (2014)<sup>15</sup> avaliaram a capacidade de um material mesoporoso baseado em um óxido misto de cério e ferro em remover As(V) e Cr(VI) de soluções aquosas. O material sintetizado apresentou uma capacidade adsortiva de 106,2 e 75,36 mg g<sup>-1</sup> para As(V) e Cr(VI), respectivamente, no estudo cinético, o modelo de pseudo segunda ordem apresentou os melhores resultados para ambos metais, e com base nisso acredita-se que o principal mecanismo de adsorção desses íons seja a quimissorção. Também foram analisadas a possibilidade de dessorção dos metais e a estabilidade do material sintetizado, os resultados mostraram que metais foram efetivamente dessorvidos com uma solução de hidróxido de sódio e que o material se mantém estável, com apenas uma pequena redução em sua capacidade adsortiva, por até 5 ciclos.

## 2.3 Nióbio

O nióbio (Figura 16a), número atômico 41, possui distribuição eletrônica [Kr]4d<sup>4</sup> 5s<sup>1</sup> e faz parte do grupo 5 da tabela periódica, na série dos metais de transição externa.<sup>103</sup> O nióbio possui afinidade geoquímica com o tântalo (Ta) e por esse motivo é encontrado em rochas e minerais associado à este.<sup>5</sup> São encontrados mais de 90 tipos de minerais contendo nióbio e tântalo na natureza, como exemplo a columbita-tantalita (Figura 16b) que possui um teor máximo de 76% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em sua composição.<sup>11</sup> Atualmente as três maiores reservas de nióbio se encontram no Brasil, sendo uma em Araxá-MG, e as outras duas em Catalão e Ouvidor-GO.<sup>11</sup>



Figura 16. Propriedades do nióbio (a) e o mineral columbita-tantalita (b)

Fonte: Quimlab (2019)<sup>104</sup> e Allbiz (2019)<sup>105</sup>

A adição de outros metais ao aço tem sido muita aplicada na siderurgia para aumentar a resistência mecânica do aço sem que outras características sejam perdidas, e para isso geralmente são utilizados nióbio, titânio (Ti) e vanádio (V).<sup>11</sup> O nióbio possui a vantagem de ser mais resistente quando comparado ao titânio e ao vanádio, e quando usado em conjunto com outros metais confere ao produto uma maior qualidade.<sup>11</sup> Ele também é utilizado na fabricação de aços inoxidáveis, na fabricação de ferro fundido, em ligas com titânio para implantes cirúrgicos, entre outras diversas aplicações.<sup>11</sup> Além dessas aplicações, o óxido de nióbio também pode ser aplicado em catálise.<sup>103</sup>

Segundo estudos, foi observado que, no contexto da catálise heterogênea, a utilização de sistemas contendo nióbio como suporte, dopante ou como fase ativa têm desempenhado um papel importante em reações catalíticas devido às suas propriedades como alta acidez, forte interação metal-suporte e seu potencial redox.<sup>14</sup> Em seu trabalho Idrees *et al.* (2019)<sup>106</sup> sintetizaram o óxido de nióbio com g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e aplicaram em reações de produção de H<sub>2</sub> sob irradiação de luz Xenon para simular a luz solar. Os resultados obtidos mostraram uma produção de 110 mmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> e observou-se que o acréscimo da concentração de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> gerou um decréscimo na produção de gás hidrogênio. Já Prado e Oliveira (2017)<sup>14</sup> sintetizaram óxido de nióbio e aplicaram em reações de degradação do corante azul de metileno sob a irradiação de luz UV. Os resultados encontrados mostraram que o pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) possui potencial oxidativo para aplicação em fotocatálise, uma vez que houve a degradação de 68% da solução de AM após 5 horas sob irradiação de luz UV e uma degradação de aproximadamente 100% após 120 minutos de reação com adição de peróxido de hidrogênio. Neste trabalho o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> também foi sintetizado com ácido oxálico e peróxido de hidrogênio, dando origem a outros dois materiais que foram submetidos aos mesmo testes. O material tratado

com o ácido oxálico apresentou resultados de remoção de 86% após 5 h de irradiação de luz UV e cerca de 90% de remoção após 30 min de reação com peróxido. Já o material sintetizado com a adição de peróxido apresentou remoção de 82% após 5 h sob luz UV e 80% após 30 min de reação de degradação com  $H_2O_2$ . Morais *et al.* (2018)<sup>107</sup> também avaliaram a degradação do corante azul de metileno pelo óxido de nióbio. A reação de degradação do corante foi feita sob a irradiação de luz fonte de radiação UVA e UVC e os resultados mostraram 100% de degradação do corante em até 120 min de reação. Esses resultados mostram que a aplicação do nióbio na síntese de catalisadores pode melhorar a eficiência dos mesmos.

#### 2.4 Aplicação em catálise

Estudos avaliam a aplicação de nanopartículas de óxido de cério em reações de catálise. Hu *et al.* (2019)<sup>7</sup> utilizaram um material baseado em um compósito de óxido de cério e óxido de manganês em uma reação de combustão de clorobenzeno. Os testes foram realizados em um micro reator de fluxo contínuo acoplado à um cromatógrafo gasoso (CG) com um detector de ionização de chama (flame ionization detector - FID) para a análise quantitativa do clorobenzeno. Os resultados obtidos mostram que os materiais apresentam um potencial de conversão de clorobenzeno de até 90% a 396 °C. Negi et al. (2018)<sup>8</sup> aplicaram o CeO<sub>2</sub> nanoestruturado em reações de degradação de ácido pícrico em soluções aquosas sob a irradiação de luz UV. Os resultados obtidos mostraram que os materiais sintetizados promoveram a completa decomposição do ácido pícrico após 150 minutos de reação, mostrando que o óxido de cério possui potencial para aplicação como fotocatalisador. Outros estudos também aplicaram o óxido de cério em reações de degradação de corantes como metilorange e azul de metileno. Govindan *et al.*  $(2018)^9$  que avaliaram o potencial catalítico de materiais baseados em óxido de cério dopado com dissulfeto de estanho(IV)  $(SnS_2)$  para a degradação do corante metilorange sob a irratiação de luz solar, e os resultados obtidos mostraram que 100% metilorange foi degradado 45 minutos do após de reação. Já Ramasamy, Mohana e Suresh  $(2018)^{108}$  avaliaram o potencial de degradação das nanopartículas de óxido de cério dopadas com níquel em reações com o corante azul de metileno sob a irradiação de luz solar, e os resultados obtidos mostraram 80% de degradação do corante após 50 min de reação. Os resultados encontrados nos trabalhos indicam que a aplicação do óxido de cério em catálise pode ser uma alternativa promissora.

Já o nióbio tem sido uma alternativa devido à sua grande disponibilidade no Brasil, já que as maiores reservas do mundo se encontram aqui.<sup>10</sup> Além disso, estudos mostram que a adição de pequenas quantidades deste à catalisadores promovem um aumento na seletividade,

atividade e estabilidade desses materiais.<sup>10</sup> Estudos mostram a aplicação aplicação de materiais baseados em óxido de nióbio, como os trabalhos já citados de Moraes *et. al.*  $(2018)^{107}$  e do Prado e Oliveira  $(2017)^{14}$  que avaliaram a eficiência desses óxido na degradação do corante azul de metileno. Outros trabalhos utilizaram o nióbio como agente dopante como Lim *et al.*  $(2014)^{109}$ , Gupta, Pandey, e Singh  $(2017)^{13}$  e Rahman *et al.*  $(2016)^{110}$ . Baseado nesses estudos acredita-se que a adição do nióbio em catalisadores de óxido de cério podem representar uma importante alternativa para o aumento da atividade catalítica e eficiência desses materiais. Os Quadros 1 e 2 mostram trabalhos na literatura que utilizaram cério e nióbio, de forma pura, dopada, suportada ou como suporte, em reações para remoção de diferentes contaminantes.

Material	Aplicação	Ano/Referência	
CeO <sub>2</sub>	Adsorção de As(V), Cr(VI) e Pb(II)	(2010) <sup>41</sup>	
Óxido misto de Ce e Fe	Adsorção de As(V) e Cr(VI)	(2014) <sup>15</sup>	
Au/CeO <sub>2</sub>	Oxidação de CO	(2010) <sup>41</sup>	
Au suportado em CuO <sub>x</sub> /CeO <sub>2</sub>	Oxidação de CO	(2014)98	
CeO <sub>2</sub>	Foto-oxidação(UV) de Rodamina-B	(2017) <sup>4</sup>	
CeO <sub>2</sub>	Foto-oxidação(UV) de Rodamina-B(2019) <sup>111</sup>		

Quadro 1. Diferentes aplicações de materiais baseados em óxido de cério

Quadro 2. Diferentes aplicações de materiais baseados em nióbio

Material	Aplicação	Ano/Referência	
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Foto-oxidação(UV) de Azul de Metileno	(2018) <sup>107</sup>	
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Foto-oxidação(UV + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) de Azul de Metileno	(2017) <sup>14</sup>	
Nb-TiO <sub>2</sub>	Foto-oxidação(Vis) Azul de Metileno	(2017) <sup>13</sup>	
Nb-TiO <sub>2</sub>	Foto-oxidação(Vis) de 4-clorofenol	(2014) <sup>109</sup>	
Nb2O5 suportado em óxidos mistos	Foto-oxidação(UV e Vis) de Anilina	(2019) <sup>12</sup>	

Capítulo 3: Metodologia

No presente trabalho foram sintetizados materiais de cério e nióbio pelo processo hidrotermal. Esses materiais foram caracterizados e aplicados em adsorção e em reações de catálise como mostra o Esquema 2.



Esquema 2. Resumo dos procedimentos realizados no trabalho



## 3.1 Síntese dos materiais

## 3.1.1 Síntese hidrotermal do óxido de cério

Realizou-se a síntese do óxido de cério de acordo com a metodologia utilizada por Singh e Lo  $(2017)^4$ . Mediram-se 2,40 g de nitrato de cério(IV) amoniacal  $((NH_4)_2Ce(NO_3)_6)$  e transferiram-se para um béquer contendo 20,0 mL de água destilada. Manteve-se em agitação constante até formar uma solução amarelada e translúcida. Em seguida adicionaram-se à solução aproximadamente 0,20 g de borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>), a fim de promover a redução do Ce<sup>4+</sup> à Ce<sup>3+</sup>, até o desaparecimento da coloração amarelada. Manteve-se em agitação até o desaparecimento das bolhas.

Em seguida adicionaram-se 10,0 mL de glicerina ( $C_3H_8O_3$ ), que foi usado como agente direcionador<sup>4</sup>, uma vez que a síntese adotada não utiliza *templates*, 10,0 mL de etanol ( $C_2H_5OH$ ) e aproximadamente 1,20 g de ureia ( $CH_4N_2O$ ), e manteve-se em agitação durante 30 minutos resultando em uma solução homogênea. A solução obtida foi transferida para um recipiente de Teflon<sup>®</sup> de volume 50,0 mL que foi colocado em um reator hidrotermal. O reator permaneceu na estufa durante 14 horas a 150 °C.

Após o resfriamento do reator, percebeu-se a formação de um sólido branco, nomeado intermediário, que foi lavado três vezes com água destilada e, em seguida, seco. O sólido branco

foi calcinado nas temperaturas de 350 °C e 550 °C durante 3 horas, resultando em um sólido amarelo palha em ambas temperaturas. O tratamento térmico foi feito em duas temperaturas diferentes a fim de observar a influência da temperatura nos materiais finais. Os materiais sintetizados foram nomeados de acordo com a temperatura que foram calcinados sendo CeO<sub>2</sub>/350 e CeO<sub>2</sub>/550. As etapas realizadas durante a síntese podem ser observadas no Esquema 3.







## 3.1.2 Síntese hidrotermal da série de materiais CeNb

A síntese da série de materiais, nomeada CeNb, foi feita com algumas adaptações da síntese do CeO<sub>2</sub>. Inicialmente solubilizaram-se 2,00 g de nitrato de cério(IV) amoniacal em 20,0 mL de água destilada e manteve-se em agitação até que fosse formada uma solução transparente e amarelada. Em seguida adicionaram-se aproximadamente 0,20 g de borohidreto de sódio até que solução perdesse a coloração amarelada. A solução foi mantida em agitação durante 30 minutos.

Em um outro béquer solubilizou-se, em 10,0 mL de metanol (CH<sub>3</sub>OH), o pentacloreto de nióbio (NbCl<sub>5</sub>) de forma que a fração molar Ce:Nb fosse 1:1, 2:1 e 3:1. Essa solução foi lentamente adicionada à solução de cério sob agitação. Em seguida, adicionaram-se 10,0 mL de glicerina e 1,20 g de ureia e manteve-se a solução sob intensa agitação durante 30 minutos. Por fim transferiu-se a solução para um recipiente de Teflon<sup>®</sup> de volume 50,0 mL que foi colocado em um reator hidrotermal. O reator permaneceu na estufa durante 14 horas a 150 °C.

Após o reator resfriar percebeu-se a formação de um sólido que foi lavado três vezes e após seco foi calcinado a 450 °C durante 3 horas. Os materiais sintetizados foram nomeados de acordo com a proporção molar de cério e nióbio resultando nos materiais CeNb/1:1, CeNb/2:1 e CeNb/3:1. As etapas realizadas durante a síntese podem ser observadas no Esquema 4.



Esquema 4. Resumo dos procedimentos da síntese dos materiais CeNb

Fonte: Autor (2019)

## 3.2 Caracterizações

Os materiais sintetizados foram caracterizados por diversas técnicas como mostrado no Esquema 5, cada uma das técnicas estão descritas abaixo.



Esquema 5. Resumo das caracterizações realizadas



### 3.2.1. Difração de Raios X

Os padrões de difração de Raios X (DRX) foram obtidos em um aparelho Shimadzu, modelo XRD-7000 X-Ray diffractometer, automático com tubo de Raios X de Cu, utilizando o método de pó. As análises foram obtidas em corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. Foram feitas varreduras nos ângulos 5°  $< 2\theta < 80^\circ$  e com velocidade de 4° min<sup>-1</sup>, onde o silício foi usado como padrão externo. As análises foram realizadas no Laboratório da Engenharia Civil no CEFET-MG. Considerando o pico de maior intensidade dos difratogramas dos materiais, calculou-se o tamanho de cristalito através da equação de Scherrer<sup>112</sup> (Equação 1).

T=0,9 $\lambda$ /βcos $\Theta$  Equação 1

Onde:

 $\lambda$  = comprimento de onda da lâmpada utilizada

 $\beta$  = largura a meia altura do pico de maior intensidade

 $\Theta$  = ângulo do pico de maior intensidade

3.2.2 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio

A análise de adsorção e dessorção de nitrogênio foram realizadas em um equipamento Autosorb da Quantachrome Coporation a 77 K e temperatura de desgaseificação de 150 °C durante 12 h. A área superficial dos materiais foi determinada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), já a distribuição de tamanho de poro foi determinada pelo método BJH (Barrett–Joyner–Halenda). As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise do Departamento de Química da UFMG.

3.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) foram realizadas no equipamento SHIMADZU modelo IRPrestige-21, com varredura de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, utilizando o método ATR. As análises foram realizadas no Laboratório de caracterizações de Materiais do Departamento de Química do CEFET-MG.

3.2.4 Análise térmica

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas no equipamento DTG60H Shimadzu, sob as seguintes condições: massa da amostra entre 3 e 15 mg, fluxo de ar sintético de 50 mL min<sup>-1</sup>, submetidos ao aquecimento até 900 °C com razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterizações de Materiais do Departamento de Química do CEFET-MG.

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS) foi realizada com o intuito de observar a morfologia do material. A análise foi feita no equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX-500 superscan, com as amostras dispersas em fita de carbono e em seguidas metalizadas. As análises foram realizadas no Laboratório da Engenharia de Materiais no CEFET-MG.

### 3.2.6 Fluorescência de Raios X

As análises de fluorescência de Raios X foram realizadas em um equipamento Shimadzu EDX-720 Ray Ny, sob vácuo, com modo de aquisição quantitativo e colimador 10 mm. A análise foi realizada no Laboratório da Engenharia de Materiais no CEFET-MG.

## 3.2.7 Espectroscopia Raman

Para as medidas Raman foi utilizado um espectrômetro Raman Senterra da Bruker, equipado com um detector CCD. O espectrômetro possui um microscópio óptico com lente de 50 µm (OLYMPUS BX51) acoplado para focalizar o feixe do laser na amostra e para coletar a luz retro-espalhada. Para excitar a amostra utilizou-se o laser no comprimento de onda de 532 nm e 2 mW de potência. Para a análise das amostras foram escolhidos 6 pontos aleatórios para cada uma e realizada as leituras com 10 repetições de 10 segundos.Os espectros Raman foram obtidos no laboratório do Grupo de Tecnologias Ambientais - GRUTAM, do Departamento de Química, UFMG.

### 3.2.8 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foram obtidos em temperatura ambiente em um espectrômetro Magnettech – Alemanha, modelo Miniscope MS400. Os parâmetros utilizados foram: potência de micro-ondas de 10 mW, campo magnético central de 337 mT, largura de *scan* 60 mT, 100 kHz de modulação, amplitude de modulação de 0,2 mT, tempo de leitura de 60s e 3 *scans*. A frequência de micro-ondas foi determinada por um contador digital de micro-ondas (Magnettech - Alemanha) e o campo magnético foi calibrado por uma amostra padrão de ZnO: Mn (g = 2,0024).

3.2.9 Reflectância difusa na região do UV-Vis

Os espectros de DRS UV-Vis foram obtidos em um espectrômetro Shimadzu UV 2550, operado na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm. As análises foram realizadas no laboratório do Grupo de Tecnologias Ambientais - GRUTAM, do Departamento de Química, UFMG.

Os cálculos de *band gap* foram realizados a partir da aplicação da função de Kubelka-Munk e do modelo de Tauc, baseado na Equação 2.<sup>113</sup>

$$(\alpha h \nu) = K.(h \nu - E_{bg})^r$$
 Equação 2

Onde:

K = coeficiente de absorção da amostra h = constante de Planck v = frequência  $E_{bg}$  = energia da banda proibida r = ½ ou 2  $\alpha$  = F(R) = Função de Kubelka-Munk

A partir da manipulação da Equação 2, obtêm-se a Equação 3:

$$(\alpha h\nu)^{1/r} = K' \cdot h\nu - K' \cdot E_{bg}$$
 Equação 3

Os valores de r podem variar em 2 para semicondutores indiretos e  $\frac{1}{2}$  pra semicondutores diretos. Assim, a partir do gráfico de  $(\alpha hv)^{1/r}$  versus hv, obtiveram-se os valores de *band gap* através da extrapolação da curva obtida no gráfico.

# 3.3 Aplicações dos materiais em adsorção e catálise

Os materiais sintetizados foram aplicados em adsorção e em reações de degradação do corante azul de metileno (AM), como mostrado no Esquema 6.



Esquema 6. Resumos das aplicações realizadas para os materiais

Fonte: Autor (2019)

3.3.1 Isoterma de adsorção de azul de metileno

Colocaram-se 30 mg de cada material em contato com 10,0 mL de solução de azul de metileno nas concentrações de 30, 50, 100, 250 e 500 ppm em agitação constante durante 24 h. Para a determinação da concentração da solução em equilíbrio fez-se uma curva de calibração (Anexo A) com soluções de azul de metileno nas mesmas concentrações utilizadas na adsorção. A determinação da concentração das soluções foi feita pela leitura da absorbância destas,

obtidas em um equipamento UV-VIS Varian e analisando-se no comprimento de onda de aproximadamente  $\lambda = 613$  nm.

Para a obtenção das isotermas de adsorção, calculou-se a quantidade de azul de metileno adsorvida por massa de material,  $Q_e$  (mg g<sup>-1</sup>), uma vez atingido o equilíbrio após 24 h (Equação 4).

$$Q_e = (C_0 - C_e) V/m$$
 Equação 4

Onde:

 $Q_e$ = quantidade máxima adsorvida (mg g<sup>-1</sup>)

 $C_0 = concentração inicial$ 

 $C_e = concentração em equilíbrio$ 

V = volume de solução de AM (0,01 L)

m = massa de material utilizado (0,03 g)

3.3.2 Foto-oxidação de azul de metileno

Para a degradação da molécula de azul de metileno utilizou-se a metodologia adaptada de Martins *et al.* (2017)<sup>114</sup>. A degradação foi feita em diferentes condições na faixa do visível e ultravioleta, adotando-se o mesmo procedimento em ambas.

## 3.3.2.1 Foto-oxidação de azul de metileno com luz ultravioleta e visível

Para os testes realizados dentro dos reatores de luz ultravioleta (UV) e visível (Vis) a quantidade de reagentes utilizados durante a reação foram dobradas para reduzir o efeito de evaporação.

Colocaram-se 60,0 mg dos materiais em contato com 20,0 mL de solução de azul de metileno (AM) 50 ppm e deixou-se em contato com a solução durante 24 h, ao abrigo de luz, para eliminar o efeito de adsorção. Após a eliminação do efeito de adsorção a reação foi transferida para as caixas de luz ultravioleta (lâmpada de Hg de alta pressão 250 W nos comprimentos de onda de UVA e UVB) para as reações sob irradiação de luz UV, e visível (Vis) (lâmpada de vapor de Na 250 W) para as reações de sob irradiação de luz Vis. Realizou-se a cinética de oxidação nos tempos de 0, 30, 60, 90, 120 e 180 min e as alíquotas foram lidas em um colorímetro fotoelétrico digital – Instrutherm modelo C-200, a degradação foi observada pela redução da absorbância lida com um filtro de comprimento de onda  $\lambda = 660$  nm.

3.3.2.2 Foto-oxidação de azul de metileno na presença de peróxido de hidrogênio como agente oxidante

Colocaram-se 60,0 mg dos materiais em contato com 20,0 mL de solução de azul de metileno 100 ppm e deixou-se em contato com a solução durante 24 h, ao abrigo de luz, para eliminar o efeito de adsorção. Após a eliminação do efeito de adsorção adicionaram-se 600  $\mu$ L de peróxido de hidrogênio – 10 mol L<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e transferiu-se uma reação para a caixa de luz UV (lâmpada de Hg de alta pressão 250 W nos comprimentos de onda de UVA e UVB) e outra para caixa de luz VIS (lâmpada de vapor de Na 250 W). A cinética de oxidação foi feita com a retirada de alíquotas nos tempos de 0, 30, 60, 90, 120 e 180 min, as alíquotas foram lidas em um colorímetro fotoelétrico digital – Instrutherm modelo C-200, a degradação foi observada pela redução da absorbância lida com um filtro de comprimento de onda  $\lambda$  = 660 nm. Ao fim das reações enviaram-se alíquotas para análise de ionização por eletrospray no modo positivo acoplado em um detector de massas (ESI(+)-MS) em um equipamento da Thermo Scientific modelo Ion-Trap LCQ Fleet.

## 3.3.3 Oxidação de AM com peróxido de hidrogênio

Para a degradação da molécula de azul de metileno com a adição de peróxido de hidrogênio, utilizou-se a metodologia adaptada de Martins *et al.*  $(2017)^{72}$ . Colocaram-se 30,0 mg dos materiais em contato com 10,0 mL de solução de azul de metileno 100 ppm e deixou-se em contato com a solução durante 24 h, ao abrigo de luz, para eliminar o efeito de adsorção. Após a eliminação do efeito de adsorção adicionaram-se 300 µL de peróxido de hidrogênio - 10 mol L<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e a reação foi realizada em ausência de luz UV ou VIS. A cinética de oxidação foi feita com a retirada de alíquotas nos tempos de 0, 30, 60, 90, 120 e 180 min, as alíquotas foram lidas em um colorímetro fotoelétrico digital – Instrutherm modelo C-200, a degradação foi observada pela redução da absorbância lida com um filtro de comprimento de onda  $\lambda = 660$  nm. Ao fim das reações enviaram-se alíquotas para análise de ionização por eletrospray no modo positivo acoplado em um detector de massas (ESI(+)- MS) em um equipamento da Thermo Scientific modelo Ion-Trap LCQ Fleet. Para a obtenção dos espectro de massas injetou-se a fase aquo-metanólica diretamente na fonte de ionização por meio de uma microsseringa de 500  $\mu$ L em um fluxo de 10  $\mu$ L mim<sup>-1</sup>. condições tipicas empregadas no espctrofotometro de masssas: tensão capilar para o modo positivo 25 V, e do cone de 4kV, com tempertura do capilar de 275 °C, fluxo de gás secante (N<sub>2</sub>) de 10 m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

3.3.4 Teste de estabilidade dos materiais para reações de oxidação

Realizaram-se testes de reuso para determinar a estabilidade dos materiais durante o processo de oxidação. Para isso, substituiu-se a solução já oxidada por uma nova solução de

AM e repetiram-se as condições do primeiro uso sem que fosse feito algum tratamento nos materiais. Os reusos foram feitos para as condições com a adição de peróxido, onde realizaramse 4 reusos, com solução de AM de 100 ppm, de 120 min sob luz visível, UV e somente com  $H_2O_2$  para os materiais CeNb. As alíquotas foram lidas em um colorímetro fotoelétrico digital – Instrutherm modelo C-200, a degradação foi observada pela redução da absorbância lida com um filtro de comprimento de onda  $\lambda = 660$  nm.

3.3.5. Teste de captura de radicais

O teste de captura de radicais é realizado com o objetivo de identificar as espécies oxidativas geradas durante a reação de degradação. Para isso são adicionados determinados reagentes que agem como sequestradores de espécies radicalares, fazendo com que ocorra a inibição da reação<sup>115,116</sup>.

Os testes de captura de radicais foram realizados para as reações com azul de metileno com adição de  $H_2O_2$  na presença e ausência de luz UV, para o material CeNb/2:1. Para isso, repetiram-se as mesmas condições dos testes de oxidação e foto-oxidação com peróxido com a adição de sequestradores de radicais.

Para os testes na sob irradiação de luz UV, adicionaram-se 60 mg de material, 20 mL de solução de AM 100 ppm, 600  $\mu$ L de peróxido e foram feitas 5 reações utilizados como sequestradores de radicais foram utilizados: 10 mmol de metanol, 10 mmol de etanol, 10 mmol de dimetilsulfóxido (DMSO) e 2 mmol de *p*-benzoquinona. Após a adição dos reagentes o sistema foi colocado sob irradiação de luz UV e mediu-se a absorbância da solução no comprimento de onda 660 nm, após 120 min de reação. As alíquotas foram lidas em um colorímetro fotoelétrico digital – Instrutherm modelo C-200, a degradação foi observada pela redução da absorbância lida com um filtro de comprimento de onda  $\lambda = 660$  nm.

Para os testes sem irradiação de luz UV, adicionaram-se 30 mg de material, 10 mL de solução de AM 100 ppm, 300  $\mu$ L de peróxido e foram feitas 5 reações utilizados como sequestradores de radicais foram utilizados: 5 mmol de metanol, 5 mmol de etanol, 5 mmol de dimetilsulfóxido (DMSO) e 1 mmol de *p*-benzoquinona. Após a adição dos reagentes o sistema foi colocado sob irradiação de luz UV e mediu-se a absorbância da solução no comprimento de onda 660 nm, após 120 min de reação. As alíquotas foram lidas em um colorímetro fotoelétrico digital – Instrutherm modelo C-200, a degradação foi observada pela redução da absorbância lida com um filtro de comprimento de onda  $\lambda = 660$  nm.

Capítulo 4: Síntese e caracterização do óxido de cério(IV)

## 4.1 Síntese do óxido de cério

Encontram-se na literatura diversas rotas de síntese das nanopartículas de óxido de cério, como os procedimentos de Yuan *et al.* (2008)<sup>117</sup> e Tamizhdurai *et al.* (2017)<sup>118</sup> onde são propostas sínteses pelo método hidrotermal e assistido por micro-ondas, além de apresentar propostas de sínteses ecológicas.

No presente trabalho as nanopartículas de CeO<sub>2</sub> foram sintetizadas utilizando-se como precursor o nitrato de cério(IV) amoniacal e seguindo a metodologia proposta por Singh e Lo  $(2017)^4$  de forma adaptada. Segundo Zhang *et al.*  $(2011)^{119}$  as nanopartículas de óxido de cério são obtidas a partir da oxidação do Ce<sup>3+</sup> à Ce<sup>4+</sup>, e por esse motivo adicionou-se o borohidreto de sódio para promover a redução do precursor que contém Ce<sup>4+</sup>. O borohidreto de sódio é usado como agente redutor em diversos trabalhos por ser uma fonte de hidreto.<sup>120–122</sup> Ao adicionar-se a o borohidreto observou-se o desaparecimento da coloração amarelada, além do aparecimento de bolhas, indicando a redução do Ce<sup>4+</sup> à Ce<sup>3+</sup> e a formação de gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) conforme mostrado na Equação 5.

$$2H^{-}(aq) + 2Ce^{4+}(aq) \rightarrow 2Ce^{3+}(aq) + H_2(g)$$
 Equação 5

Algumas rotas de síntese das nanopartículas de óxido de cério utilizam surfactantes ou *hard templates* para favorecer formação em uma determinada morfológia e organização das partículas.<sup>15,117</sup> O método escolhido é livre de *templates* e surfactantes, segundo Singh e Lo (2017)<sup>4</sup>, utiliza-se o glicerol para agir como um agente de proteção ou agente nucleador que auxilia na formação e organização do núcleo do intermediário, favorecendo o crescimento de forma organizada.

Para a obtenção das nanopatículas de  $\text{CeO}_2$  é necessário realizar a síntese em meio alcalino<sup>119</sup>, por esse motivo adicionou-se a ureia ao sistema. A ureia adicionada é hidrolisada durante a síntese hidrotermal formando amônia (NH<sub>3</sub>(aq)) e gás carbônico (CO<sub>2</sub>).<sup>4</sup> Após as 14 h de reação hidrotermal, percebeu-se ao abrir o frasco de Teflon<sup>®</sup>, um forte cheiro de amônia o que é justificado pela hidrólise da ureia. Mediu-se também o pH da síntese antes de ser transferida para o frasco teflon e após o tempo de síntese e observou-se que o pH variou de 3, antes do processo, para 10, ao fim do processo.

Observou-se também a formação de um precipitado branco (intermediário), muito fino que foi lavado 3 vezes com água, seco e calcinado. Esse precipitado é identificado na literatura como hidróxido carbonato de cério (CeCO<sub>3</sub>OH)<sup>4</sup> e confirmado pelo DRX. O intermediário foi

calcinado em duas diferentes temperaturas propostas na literatura, 350 °C<sup>4</sup> e 550 °C<sup>92</sup> e observou-se como a temperatura de calcinação influenciou na formação do CeO<sub>2</sub>. Ao fim da calcinação a cor do sólido obtido mudou de branco para amarelo palha. As sínteses apresentaram rendimentos de aproximadamente 92% para o material CeO<sub>2</sub>/350 (Figura 17a) e aproximadamente 94% para o material CeO<sub>2</sub>/550 (Figura 17b) e os cálculos podem ser observados no Anexo B.





## 4.2 Caracterizações

4.2.1 Difração de Raios X

O intermediário e os óxidos de cério sintetizados a 350 °C e 550 °C foram caracterizados por difração de Raios X e comparados com o difratograma do CeO<sub>2</sub> comercial (CeO<sub>2</sub>/COM - MERK<sup>®</sup>), como mostrado na Figura 18.

Figura 18. Difratograma do intermediário, do CeO<sub>2</sub> sintetizado em diferentes temperaturas e do CeO<sub>2</sub> comercial



Nos difratogramas do óxido de cério comercial, CeO<sub>2</sub>/350 e CeO<sub>2</sub>/550 foi possível identificar, com o auxílio do *software* XPowder<sup>®</sup>, os picos em 28°, 33°, 47°, 56°, 59°, 69°, 77° e 79° referentes aos planos (111), (200), (220), (311), (222), (100), (331) e (420) respectivamente de CeO<sub>2</sub>, JCPDS 34-0394, de grupo espacial Fm3m e estrutura cúbica de face centrada (Figura 19a), corroborando com dados encontrados na literatura<sup>2,123</sup> e comprovando que a síntese do óxido de cério foi eficiente. Enquanto no difratograma do intermediário foi possível evidenciar picos em 18°, 25° 30°, 36°, 43°, 44°, 47°, 50°, 54° e 57° referentes aos planos (002), (110), (112), (004), (300), (114), (302), (220), (222) e (304), respectivamente, identificados como hidroxicarbonato de cério, JCPDS é 32-0189, de o grupo espacial P- 62c e a estrutura hexagonal (Figura 19b), dados que também são encontrados na literatura<sup>92,123</sup> confirmando assim a obtenção do hidroxicarbonato de cério.

Os padrões de difração possibilitaram a identificação das fases presentes, e além disso nota-se, observando-se a largura dos picos<sup>124</sup>, que o óxido de cério calcinado a 550 °C apresenta maior cristalinidade quando comparado ao calcinado à 350 °C e o CeO<sub>2</sub>/COM apresenta maior cristalinidade que os dois sintetizados.

Figura 19. Estruturas cúbica de face centrada (a) e hexagonal (b)



Fonte: Fancio (1999) 125

Utilizando-se a equação de Scherrer (Eq 1, Capítulo 3), calculou-se o tamanho do cristalito para os materiais CeO<sub>2</sub>/350, CeO<sub>2</sub>/550, CeO<sub>2</sub>/COM e intermediário, considerando o pico de maior intensidade, sendo o pico em 28° referente ao plano (111) para os óxidos de cério e o pico em 30° referente ao plano (112) para o intermediário. Com base nos cálculos realizados os cristalitos possuem tamanhos variados de aproximadamente 7,53, 10,20, 46,57 e 38,35 nm para o CeO<sub>2</sub>/350, CeO<sub>2</sub>/550, CeO<sub>2</sub>/COM e intermediário, respectivamente. Os cálculos podem ser observados no Anexo C.

Os dois óxidos de cério e o intermediário sintetizados possuem tamanho de cristalito

inferiores ao óxido de cério comercial. Observa-se também que apóso tratamento térmico a 350 e 550 °C o tamanho de cristalito reduz e que a variação na temperatura do tratamento gerou sólidos de diferentes tamanhos de partícula. O material tratado à 350 °C apresenta menor tamanho de cristalito que o material tratado à 550 °C e por esse motivo espera- se que o material CeO<sub>2</sub>/350 apresente uma maior área superficial, uma vez que quanto menor o tamanho do cristalito, maior espera-se ser sua área superficial.

Os valores de tamanho de partícula calculados para os materiais sintetizados são bem próximos de valores encontrados na literatura em diferentes rotas de síntese. A síntese adotada neste trabalho foi adaptada da síntese de Singh e Lo  $(2017)^4$ , que encontrou valores de 5,2 nm para as partículas de CeO<sub>2</sub>. Cao *et al.*  $(2010)^{41}$  também utilizaram um método livre de *templates* porém assistido por microondas e calculou valores de 14 nm para suas partículas. Já Zahir *et al.*  $(2017)^{123}$  utilizaram em sua rota o etilenoglicol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) e encontrou tamanhos de cristalitos de 11,9 nm. Yuan *et al*  $(2008)^{117}$  utilizou o método com surfactante para a síntese do óxido de cério e obteve tamanhos de cristalitos que variam entre 6,4 e 11,4 nm. Com base nisso, percebe-se que a síntese livre de *templates*, utilizada nesse trabalho, possibilitou a formação de partículas de tamanhos semelhante aos obtidos outros métodos.

### 4.2.2 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio

As curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio e a distribuição de diâmetro de poros são observadas na Figura 20, a área superficial (calculada pelo método BET) e o diâmetro de poros são mostrados na Tabela 1.



Figura 20. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio (a) e correspondente distribuição do tamanho de poro (b) para os materiais CeO<sub>2</sub>

Observa-se que as curvas da isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> (Figura 20a)

apresentam um comportamento típico de isotermas do tipo IV, que de acordo com a IUPAC<sup>126</sup> são comuns de materiais mesoporosos, e possuem histerese do tipo H3.<sup>127,128</sup> O ponto indicado como B no gráfico é referente ao momento em que há a saturação da monocamada.<sup>127,128</sup> Na Figura 20b é possível observar pela distribuição do tamanho de poro dos materiais (calculada pelo método BJH), que ambos materiais possuem majoritatiamente dois diferentes diâmetros de poros, sendo predominantes 25 nm no CeO<sub>2</sub>/350 e 1,9 nm no CeO<sub>2</sub>/550. Como a IUPAC<sup>129</sup> classifica sólidos com tamanho de poro entre 2 e 50 nm como mesoporosos, pode-se concluir que os materiais sintetizados são mesoporos. A área superficial, calculada pelo método BET, do CeO<sub>2</sub> tratado a 350 °C foi de 67 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e do material tratado a 550 °C foi de 51 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Como previsto pelo resultado da equação de Scherrer, o material CeO2/350 possui maior área superficial quando comparado ao material CeO<sub>2</sub>/550. Os valores obtidos foram bem próximos dos encontrados por Singh e Lo (2017)<sup>4</sup>, cuja rota de síntese foi adaptada para este trabalho, e que foi encontrado 69,2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> de área superficial. Comparando resultados obtidos com a área superficial do óxido de cério comercial encontrado na literatura e os valor encontrado por Sigh e Lo  $(2017)^4$ , percebe-se que os materiais sintetizados apresentam uma área superior como pode ser observado na Tabela 1.

	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Diâmetro de poro (nm) <sup>b</sup>
CeO <sub>2</sub> /350	67	25
CeO <sub>2</sub> /550	51	1,9
$\operatorname{CeO}_2(\mathbf{12 h})^4$	68,2	24,6
<b>CeO<sub>2</sub> comercial<sup>3</sup></b>	5,9	-

 Tabela 1. Área superficial e tamanho de poro calculados para os materiais sintetizados e comparados com valores

<sup>a</sup> BET - Brunauer-Emmett-Teller, <sup>b</sup> BJH - Barrett–Joyner–Halenda

4.2.3 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

A análise de espectroscopia de absorção na região de infravermelho foi realizada em modo ATR e o espectro obtido para os materiais pode ser observado na Figura 21.



**Figura 21.** Espectro de infravermelho do intermediário (a) e comparações com os materiais de  $CeO_2$  (b)

Observam-se, no espectro do intermediário (Figura 21a), bandas próximas ao número de onda 3422 e 1630 cm<sup>-1</sup> que são associadas às vibrações de estiramento O-H ( $\upsilon_{(OH)}$ ) e deformação angular O-H ( $\delta_{(OH)}$ ) dos grupos hidroxila, respectivamente, mostrando a presença de água adsorvida ou dos grupos hidroxila do hidroxicarbonato.<sup>2,32,123</sup> As bandas entre 1500-1400 cm<sup>-1</sup> indicam a presença de carbonatos, sendo as bandas atribuídas aos estiramentos assimétricos ( $\upsilon_{ass}$ ) e simétricos ( $\upsilon$ ) da ligação O-C-O.<sup>32,123</sup> Por fim, as bandas em, aproximadamente, 1060, 790 e 700 cm<sup>-1</sup> são atribuídas  $\upsilon(O-Ce-O)$ ,  $\delta(CO3^{2-})$  e  $\upsilon_{ass}(CO_2)$ .<sup>2,32,111,123</sup> Através do espectro com a comparação dos materiais (Figura 21b), nota-se que a banda em 3422 cm<sup>-1</sup> é menor no material de CeO<sub>2</sub>/350 e inexistente no óxido de cério comercial. Percebe-se também que as bandas entre 1500-1400 cm<sup>-1</sup> reduzem consideravelmente sua intensidade após o tratamento térmico, indicando a decomposição do CeCO<sub>3</sub>OH e a sua conversão à óxido de cério(IV)<sup>123</sup>, restando apenas uma pequena quatidade residual, enquanto o CeO<sub>2</sub>/COM não apresenta essas bandas. Na literatura, as bandas referentes às outras vibrações do cério encontram-se em baixa frequência, abaixo de 600 cm<sup>-1</sup> e não foi possível sua observação no espectro.<sup>2,32,123</sup>

## 4.2.4 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

Uma das propriedades mais importantes do  $CeO_2$  é sua capacidade de armazenar oxigênio (*oxygen storage capacity* - OSC) que está fortemente relacionada à sua facilidade em mudar seu estado de oxidação, além de fornecer oxigênio de sua própria rede para reações de oxidação. Mesmo após a perda de grandes quantidades de oxigênio de sua estrutura, com subsequente formação de vacâncias de oxigênio, o óxido de cério mantém sua estrutura de fluorita, sendo reoxidado sob atmosfera oxidante. Para que haja a formação de vacâncias o Ce<sup>4+</sup>

reduz a  $Ce^{3+}$  para que a estrutura se mantenha eletricamente neutra. A fim de avaliar se o  $CeO_2$  sintetizado havia formação de vacância, a análise EPR para os materiais de  $CeO_2$  foi feita e o resultado obtido pode ser observado na Figura 22.



Figura 22. Espectro de EPR dos materiais tratados a 350 e 550 °C

Na análise EPR foram detectados sinais referentes à presença de  $Ce^{3+}$  em ambas as amostras. A presença de  $Ce^{3+}$  indica da existência de vacâncias de oxigênio na superficie do materiais, uma vez que, como já relatado na literatura, quando há a formação de vacâncias de oxigênio no  $CeO_2$  há a tendência a formar mais  $Ce^{3+}$  para que a estrutura se mantenha eletricamente neutra.<sup>3</sup> Foram detectados também sinais identificados como a presença de manganês(II)<sup>130–132</sup> na amostra que acredita-se ser proveniente de traços de alguma impureza adquirada durante o processo, já que a técnica EPR é sensível e espécies paramagnéticas podem ser detectadas mesmo em baixas concentrações.

## 4.2.5 Análise Térmica

As curvas TGs, obtidas em ar, para o intermediário e para os materiais CeO<sub>2</sub> e a DTG estão indicadas na Figura 23.



Figura 23. Curvas de TG (a) e DTG (b) dos materiais de cério e intermediário

A curva TG do intermediário possui uma perda de massa de 21,3% entre 250 e 320 °C, que não é observada nos materiais CeO<sub>2</sub>. Observaram-se perdas, em aproximadamente 100 °C, de 5,2%, 4% e 1,5% para os materiais CeO<sub>2</sub>/350, CeO<sub>2</sub>/550 e CeO<sub>2</sub>/COM, respectivamente. Não foi possível observar um evento de perda de massa referente à porção residual de hidroxicarbonato de cério presente no CeO<sub>2</sub> observada no IV, o que pressupõe que essa quantidade é irrisória. A porcentagem de perda de massa observada para o intermediário é semelhante ao valor encontrado por Gao *et al.* (2014)<sup>92</sup> em seu trabalho.

A perda de massa no intermediário, indicada pela curva DTG (Figura 23b) em 280 °C, é referente à conversão do CeCO<sub>3</sub>OH à CeO<sub>2</sub> como evidenciado na Equação 6.<sup>92</sup> Com isso, pode-se inferir que a temperatura de calcinação à 350 °C é suficiente para realizar a conversão para CeO<sub>2</sub>.

$$4\text{CeCO}_3\text{OH}(s) + O_2(g) \rightarrow 4 \text{CeO}_2(s) + 2H_2O(l) + 4\text{CO}_2(g)$$
 Equação 6

Considerando a reação de conversão do hidroxicarbonato ao óxido de cério, calculouse uma perda de massa teórica de 20,7%, valor bem próximo do valor encontrado na TG que foi de 21,3%. A perda observada até 250 °C pode ser referente à água adsorvida na superfície dos materiais. Os óxidos de cério calcinados à 350 e 550 °C apresentam um evento de perda de massa próximo à 100 °C que pode ser referente à água adsorvida na superfície do sólido, já o CeO<sub>2</sub>/COM não apresenta esse evento. A perda de massa do material tratado à 350 °C é maior que o de 550 °C e isso pode ter ocorrido devido à maior quantidade de água adsorvida na superfície do material CeO<sub>2</sub>/350, uma vez qua área superficial é maior que do material tratado a 550 °C.

## 4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura

Através das imagens de MEV mostradas na Figura 24 foi possível observar que os materiais CeO<sub>2</sub> tratados a 350 °C (Figura 24a) e 550 °C (Figura 24b) apresentam aglomerações de partículas de tamanhos variados. Cálculos dos tamanhos dos aglomerados indicam tamanhos de cristalitos inferiores à 10  $\mu$ m. O CeO<sub>2</sub>/COM (Figura 25a) apresenta superfície característica de óxidos e com partículas de tamanho superiores a 10  $\mu$ m, ou seja, os óxidos de cério sintetizados apresentam menor tamanho de partícula quando comparados ao CeO<sub>2</sub> comercial. Assim como os óxidos de cério sintetizados, as imagens do intermediário (Figura 25b) apresentam aglomerações de partículas de variados tamanhos.





Figura 25. Imagens de MEV dos materiais CeO<sub>2</sub>/COM (a) e do Intermediário (b)



### 4.2.7 Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X

Em conjunto com as análises de MEV realizou-se o mapeamento químico para cério e oxigênio e a análise pontual pelo EDS (Figura 26). Observando-se os mapas elementares é possível perceber a distribuição do cério e do oxigênio na superfície dos materiais. A análise pontual confirma a presença de cério, oxigênio e carbono, presente na fita de preparo de amostra para a análise do MEV.





4.2.8 Fluorescência de Raios X

Realizou-se a análise FRX para determinar a composição elementar de cada um dos materiais sintetizados (Tabela 2). O material tratado à 550 °C possui teor relativo de cério de 99,36%, um pouco maior que o material tratado à 350 °C, 97,73%, o que nesse caso indica que o material CeO<sub>2</sub>/550 possui maior pureza do que o CeO<sub>2</sub>/350. Percebe-se também que os materiais sintetizados apresentam uma baixa quantidade de contaminantes, como já mostrado no EPR, tanto para a análise elementar quanto para a análise da composição em óxido.

	Ce (%)	Outros (%)	<b>CeO</b> <sub>2</sub> (%)	Outros óxidos (%)
CeO <sub>2</sub> /350	97,73	2,27	97,21	2,79
CeO <sub>2</sub> /550	99,36	0,64	99,01	0,99
CeO <sub>2</sub> /COM	98,83	1,13	98,38	1,62

Tabela 2. Composição elementar e em forma de óxidos dos materiais CeO<sub>2</sub>

Com base nos resultados encontrados foi possível confirmar a obtenção do óxido de cério pela síntese hidrotermal. Optou-se por aplicar em reações de degradação apenas o material  $CeO_2/350$ , visto que sua área superficial é maior e também porque o diâmetro de poro majoritário do  $CeO_2/550$  é na faixa do microporo, o que pode ser prejudicial para a entrada de moléculas maiores, podendo atrapalhar a interação com o substrato.

Capítulo 5: Síntese e caracterização dos materiais baseados em cério e nióbio

### 5.1 Síntese dos materiais baseados em cério e nióbio

Para a síntese dos materiais de cério e nióbio repetiu-se a rota de Singh e Lo (2017)<sup>4</sup> realizada para a síntese de óxido de cério, entretanto fez-se necessário algumas modificações na síntese devido às propriedades do precursor de nióbio. Como o pentacloreto de nióbio apresenta baixo limite de solubilidade em água<sup>133</sup>, solubilizou-se o mesmo em metanol como mostrado na literatura, enquanto o nitrato de cério amoniacal foi solubilizado e reduzido em água<sup>134</sup>. Posteriormente misturaram-se as soluções em vigorosa agitação, adicionaram-se o glicerol e a ureia e transferiu-se para um frasco de Teflon<sup>®</sup>. A razão molar de cério e nióbio foi de 1:1, 2:1 e 3:1 de Ce:Nb, resultando nos materiais nomeados segundo a razão molar Ce:Nb CeNb/1:1, CeNb/2:1 e CeNb/3:1.<sup>134</sup>

Após as 14 h de reação no reator hidrotermal, percebeu-se novamente o forte cheiro de amônia e a formação de um precipitado. Observou-se a formação de um precipitadi que foi lavado três vezes, seco e calcinado à 450 °C<sup>135</sup>, após a calcinação observou-se que a coloração do sólido variou de acordo com o teor de nióbio. O material 3:1 (Figura 27a) apresentava uma coloração amarelada, parecida com o CeO<sub>2</sub>, já o material 2:1 (Figura 27b) apresentava uma coloração amarela mais escura e um pouco esverdeada, enquanto o material 1:1 (Figura 27c) apresentava uma coloração verde escura.





## 5.2 Caracterizações

# 5.2.1 Fluorescência de Raios X

A análise FRX possibilitou a determinação da composição elementar de cada um dos materiais sintetizados como mostrado na Tabela 3.

	Ce (%)	Nb (%)	Outros (%)	Desvio do valor teórico (%)	
				Ce	Nb
CeNb/1:1	44,3 experiental	55,7 experiental	-	~11%	~11%
	50,0 teórica	50,0 teórica			
CeNb/2:1	65,3 experiental	34,7experiental	-	~1%	~2%
	66,0 teórica	34,0 teórica			
CeNb/3:1	75,4 experiental	23,2 experiental	1,4	0,5%	~7%
	75,0 teórica	25,0 teórica			

Tabela 3. Composição elementar teórica e experimental dos materiais CeNb

Os teores dos materiais CeNb encontram-se com valores bem próximos aos valores propostos de 50% de Ce e Nb no material 1:1, aproximadamente 66% de Ce e 34 % de Nb no material 2:1 e, por fim 75% de Ce e 25% de Nb no material 3:1. O material 1:1 possui um teor de nióbio superior ao teor esperado, apresentando um erro de aproximadamente 11% do valor esperado, tanto para o cério quanto para o nióbio. Já o material 2:1 apresenta erros de 1 e 2% para o teor de Ce e Nb, respectivamente. Por fim, o material 3:1 apresentou um erro de 0,5% para o teor de cério e de aproximadamente 7% para o teor de Nb.

### 5.2.2 Difração de Raios X

Os materiais CeNb foram caracterizados por difração de Raios X e comparados com o difratograma do CeO<sub>2</sub>/350, como pode-se observar na Figura 28.





Os materiais 1:1, 2:1 e 3:1 apresentam picos em 28°, 33°, 47°, 56°, referentes à fase de CeO<sub>2</sub> (JCPDS 34-0394), identificados com o auxílio do *software* XPowder<sup>®</sup>. No material 1:1, com maior teor de nióbio, além dos picos de óxido de cério(IV), é possível observar outros picos em 29°, 32°, 35°, 47°, 54° e 58° referentes a niobato de cério (CeNbO<sub>4</sub>) identificada com o auxílio do *software* Search Match<sup>®</sup> (JCPDS 33-332).<sup>133,136,137</sup> Nos materiais 2:1 e 3:1 não foram encontradas fases segregadas de óxido de nióbio indicando uma possível dopagem de nióbio na rede do óxido de cério.<sup>133</sup>

Observando-se os padrões de difração dos materiais percebe-se que a medida que o teor de nióbio nos materiais aumenta, o grau de cristalinidade diminui. Acredita-se que isso ocorra devido ao surgimento do niobato de cério, que pode ser confirmado no material com maior teor de nióbio, e também pela possibilidade de formação do nióbio na forma amorfa nos materiais. Notou-se também que houve o alargamento e deslocamento dos picos presentes, o que também pode indicar que parte do nióbio adicionado foi dopado na estrutura do CeO<sub>2</sub>.

5.2.3 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio

As curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio e a distribuição de diâmetro de poros são observadas na Figura 29.





Observando-se as curvas da isoterma de adsorção e dessorção de  $N_2$  dos materiais CeNb (Figura 29a) percebe-se que todas apresentam um comportamento típico de isotermas do tipo IV, como definido pela IUPAC<sup>126</sup>, comuns em materiais mesoporos.<sup>127,128</sup> É possível também identificar o momento em que a adsorção do gás passa a ser por multicamadas, mostrado como ponto B na Figura 29a. Observa-se que quantidade de  $N_2$  adsorvido diminui à medida que o teor

de nióbio nos materiais aumenta, assim como o ocorrido com área superficial, eu que os materiais apresentam áreas de 7, 24 e 52 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para os materiais CeNb/1:1, CeNb/2:1 e CeNb/3:1. A redução da área superficial observada pode ser justificada pela possível obstrução de poros causada pela inserção dos crescentes teores de nióbio. Como observado no DRX do material 1:1, observa-se também a formação de uma fase segregada de niobato de cério, que pode ocasionar a redução na área superficial. Na Figura 29b é possível perceber que os materiais apresentam uma grande distribuição de tamanhos de poro, sendo majoritários os poros de diâmetro 50, 12,3 e 8,8 nm para os materiais CeNb/1:1, CeNb/2:1 e CeNb/3:1, respectivamente, ou seja, quanto maior o teor de nióbio, maior o diâmentro de poro majoritário. Os valores da área superficial e o diâmetro de poro são mostrados na Tabela 4.

	Área superficial (m² g <sup>-1</sup> )ª	Diâmetro de poro (nm) <sup>b</sup>
CeNb/1:1	7	50
CeNb/2:1	24	12,3
CeNb/3:1	52	8,8
CeO <sub>2</sub> /350	67	25

Tabela 4. Área superficial e tamanho de poro calculados para os materiais sintetizados

<sup>a</sup> BET - Brunauer-Emmett-Teller, <sup>b</sup> BJH - Barrett–Joyner–Halenda

5.2.4 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

A análise de espectroscopia de absorção na região de infravermelho foi realizada em modo ATR e o espectro obtido para os materiais pode ser observado na Figura 30.

Figura 30. Espectro de absorção na região do infravermelho dos materiais CeNb e a comparações com o CeO<sub>2</sub>/350



O espectro de absorção na região do infravermelho do CeO<sub>2</sub>/350 apresentou bandas em 3360 e 1640 cm<sup>-1</sup> sendo referentes às vibrações de estiramento O-H ( $\upsilon$ (OH)) e deformação angular O-H ( $\delta$ (OH)), indicadas como 1 e 2 no espectro, que podem indicar a presença de grupos hidroxila e de água na amostra.<sup>2,32,123</sup> Percebe-se que a intensidade destas bandas reduz com o aumento do teor de nióbio nos materiais. E nota-se também a existência de bandas entre 1550 e 1300 cm<sup>-1</sup> (3 e 4) que acredita-se serem referentes aos estiramentos assimétricos ( $\upsilon$ ass) e simétricos ( $\upsilon$ ) da ligação O-C-O, provenintes de porções residuais do intermediário.<sup>32,123</sup> Observa-se que essas bandas também reduzem à medida que se aumenta o teor de nióbio. De acordo com a literatura as vibrações características do Nb-O e do Nb-O-Ce aparecem em número de onda menor que 800 cm<sup>-1</sup> e não foram detectadas.<sup>138,139</sup>

# 5.2.5 Espectroscopia Raman

A análise de espectroscopia Raman foi realizada para os materiais CeNb e para o CeO<sub>2</sub> e os resultados podem ser observados na Figura 31.



Figura 31. Espectros de raman dos materiais CeNb e CeO<sub>2</sub> (a) e aproximação dos espectros (b)

Observando-se o espectro nota-se uma banda em aproximadamente 460 cm<sup>-1</sup> referente ao sinal identificado na literatura como sendo característico do CeO<sub>2</sub>, que é referente à vibração Ce-O. <sup>3,140</sup> Nota-se que à medida que o teor de nióbio aumenta e de cério reduz nos materiais, a intensidade desta banda também diminui. No material 1:1, além da redução da intensidade relativa, nota-se o aparecimento de bandas em 118, 196, 216, 320, 630, 805 e 893 cm<sup>-1</sup> que não são presentes nos demais materiais e acredita-se ser referentes ao CeNbO<sub>4</sub>, corroborando com o observado no DRX. Pela aproximação dos espectros (Figura 31b) é possível observar bandas em aproximadamente 250 e 600 cm<sup>-1</sup> relatadas na literatura como bandas tipícas de materiais que possuem vacâncias de oxigênio em sua estrutura.<sup>3,141,142</sup> Observou-se a presença dessas bandas nos materiais CeO<sub>2</sub>/350 e no CeNb/3:1, enquanto no material 2:1 foi observada apenas uma banda em 250 cm<sup>-1</sup> e no 1:1 não foi possível observar essas bandas, ou seja, à medida que o teor de nióbio nos materiais aumenta, a intensidade dessas bandas reduz.

5.2.6 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

A análise de EPR foi realizada para os materiais CeNb e o resultado comparado com o material CeO<sub>2</sub>/350. Os resultados podem ser observados na Figura 32.



Figura 32. Espectro de EPR dos materiais CeNb e CeO<sub>2</sub>/350

Observando-se os espectros do EPR é possível perceber que o sinal referente à presença de  $Ce^{3+}$  reduz sua intensidade à medida em que o teor de nióbio aumenta nos materiais. Notase que o material 1:1 não apresenta o sinal referente ao  $Ce^{3+}$  e apresenta seis sinais identificados como sendo de  $Mn^{2+130-132}$ . A redução do sinal de  $Ce^{3+}$  nas amostras pode ser justificado pela menor quantidade de vacâncias de oxigênio nos materiais, corroborando com o que foi observado no Raman. Acredita-se que o sinal de  $Mn^{2+}$  observado no espectro do material 1:1 seja referente, novamente, à contaminação adquirida possivelmente durante a reação no hidrotermal. Como neste material não há outros sinais, o sinal do manganês(II) ficou mais evidente.

### 5.2.7 Análise térmica

As curvas termogravimétricas, obtidas em ar, dos materiais CeNb (Figura 33a)

apresentam pequenas perdas de massa. O material CeNb/3:1 apresenta uma perda de massa de aproximadamente 3,3%, já o material CeNb/2:1 apresenta perda e massa de aproximadamente 2,5%, enquanto o material CeNb/1:1 apresenta perda de massa inferior a 1% até 200 °C, possivelmente relacionada à perda de água adsorvida nos materiais. Percebe-se que a porcentagem de perda de massa reduz à medida que se aumenta o teor de nióbio na composição dos materiais. Como já mostrado anteriormente, o CeO<sub>2</sub> apresenta perda de massa de até 5%, a redução na perda de massa para os materiais CeNb pode indicar que a adição do nióbio nos materiais reduz a capacidade destes de adsorver umidade ambiente.





Observou-se também um pequeno ganho de massa para todos os materiais, para o material 1:1 houve ganho de massa que chega a 1,5%, esse ganho foi descrito na literatura por Skinner e Kang (2003)<sup>143</sup> como sendo referente à oxidação do CeNbO<sub>4</sub> (Equação 7), identificado previamente pelo DRX. Já para os materiais 2:1 e 3:1 notam-se que o ganho de massa observado é menor, cerca de 1% para cada, e pode ser atribuído à entrada de oxigênio nas vacâncias existentes.

$$2\text{CeNbO}_4(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow 2\text{CeO}_2(s) + \text{Nb}_2O_5(s) \qquad \text{Equação 7}$$

#### 5.2.8 Microscopia eletrônica de varrredura

Observando-se as imagens de MEV dos materiais CeNb (Figura 34) percebe-se que estes apresentam aglomerações de partículas de variados tamanhos assim como percebido nos materiais CeO<sub>2. O</sub> material 3:1 apresenta uma morfologia semelhante a aglomerados de fibras diferentemente dos demais materiais.



Figura 34. Imagens de MEV dos materiais CeNb/1:1 (a), CeNb/2:1 (b) e CeNb/3:1 (c)

5.2.9 Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X

Em conjunto com as análises de MEV realizou-se o mapeamento químico para cério, nióbio e oxigênio e a análise pontual pelo EDS e os resultados são mostrados na Figura 35.

Através das imagens obtidas pelo mapeamento EDS foi possível confirmar a presença do nióbio nos materiais sintetizados, assim como sua distribuição na superfície dos materiais. Observa-se que o material 1:1 apresenta, aparentemente, uma maior quantidade de nióbio disperso em sua superfície quando comparado ao cério. Já os materiais 2:1 e 3:1 apresentam uma quantidade de nióbio menor que o cério, o que era esperado visto que o teor de nióbio utilizado na síntese era menor do que o de cério. O gráfico elementar obtido confirma a presença dos elementos Nb, O e Ce.



Figura 35. Mapeamento químico obtido pela análise EDS dos materiais CeNb.

5.2.10 Reflectância difusa na região do UV-Vis

A análise DRS UV-Vis foi realizada para os materiais  $CeO_2/350$  e CeNb e os resultados podem ser observados na Figura 36.


Figura 36. Análise DRS UV-Vis para os materiais CeO<sub>2</sub>/350 e CeNb

Observou-se pelo gráfico que os materiais apresentam absorção na faixa de 200 – 400 nm, ou seja, na faixa do UV. Nota-se também que à medida que o teor de Nb nos materiais aumenta, há uma redução na absorção nessa faixa. Acredita-se que isso ocorra devido à redução do teor de cério. Apesar da redução na absorção não ser desejada, espera-se que ainda assim a adição do nióbio potencialize a atividade desses materiais.

Os materiais sintetizados se comportam como semicondutores do tipo indireto, e por esse motivo, para o cálculo da energia do *band gap*, na Equação 8, considerou-se o valor do coeficiente r = 2, correspondente à semicondutores indiretos<sup>113</sup>.

### $(F(R).h\upsilon)^{1/r}$ Equação 8

Os valores de *band gap* foram obtidos pela extrapolação do gráfico para (F(R).hu)<sup>1/2</sup> = 0 e os encontrados são mostrados na Tabela 5. Nota-se que o óxido de cério sintetizado apresentou um valor de 2,62 eV abaixo de alguns valores relatados na literatura como 3,0 eV<sup>4</sup> e 3,7 eV<sup>8</sup>. Para os materiais contendo nióbio, encontram-se na literatura valores de *band gap* acima de 3 eV <sup>14,144</sup>, entretantou notou-se que a adição de Nb nos materiais não fez com que o valor de *band gap* tivesse um acréscimo considerável, o que também é favorável para aplicação em catálise, uma vez que assim faz-se necessária menor quantidade de energia para excitar os elétrons para a banda de condução.

Material	Band gap (eV)
CeO <sub>2</sub>	2,62
CeNb/3:1	2,76
CeNb/2:1	2,65
CeNb/1:1	2,74

Tabela 5. Valores de band gap encontrados para os materiais sintetizados

As caracterizações realizadas confirmaram a presença do nióbio em todos os materiais. Também foi possível confirmar que os materiais sintetizados apresentam absorção na região do ultravioleta, mostrando assim potencial para a sua aplicação em reações de foto-catalise. Assim, baseado nos resultados encontrados com as caracterizações estes materiais foram aplicados em reações de catálise e fotocatálise do corante azul de metileno para avaliação da capacidade catalítica. Capítulo 6: Aplicações em catálise

### 6.1 Aplicações com azul de metileno

Inicialmente realizaram-se testes preliminares de adsorção e oxidação do corante azul de metileno para definição das melhores condições de aplicação dos materiais. Para isso, realizaram-se testes como isoterma de adsorção e foto-oxidação na faixa do visível e do ultravioleta.

### 6.1.1 Isoterma de adsorção

Os testes de adsorção de AM foram realizados nas concentrações de 30, 50, 100, 250 e 500 ppm e os materiais ficaram em contato com a solução durante 24 horas em agitação constante. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 37.

Figura 37. Isoterma de adsorção de AM na presença dos materiais CeO<sub>2</sub> e CeNb



Os materiais CeO<sub>2</sub>, 1:1, 2:1 e 3:1 adsorvem um total de 3, 6, 15 e 11 mg de azul de metileno por grama de material, indicando que os materiais sintetizados possuem um baixo potencial adsortivo para a molécula de AM e rapidamente atingem seu ponto de saturação. Apesar disso, nota-se que a presença do nióbio nos materiais melhorou a capacidade adsortiva dos mesmos, e isso pode ser observado pela adsorção do material 1:1 que, apesar de sua baixa área superficial, apresenta maior adsorção quando comparado com o óxido de cério puro. Percebe-se que o material 2:1 apresenta a maior quantidade de AM adsorvido. Acredita-se que, apesar de possuir maior área superfical, o material 3:1 apresenta uma adsorção inferior ao 2:1, devido ao seu tamanho de poro menor, o que pode dificultar a adsorção.

Vieira *et al.* (2018)<sup>145</sup>, avaliaram a capacidade adsortiva de nanoestruturas mistas de óxidos de cério e titânio para o corante azul de metileno onde a maior capacidade encontrada foi de 34,46 mg g<sup>-1</sup>. Castro *et al* (2009)<sup>146</sup>, também avaliaram a capacidade adsortiva de um compósito contendo carvão e óxido de ferro e obtiveram resultados de máximo de adsorção

 $40 \text{ mg g}^{-1}$  do corante azul de metileno. Por outro lado, outros trabalhos encontraram valores altos para a capacidade adsortiva de óxidos, como Drashya e Lal (2018)<sup>147</sup>, que encontraram valores de 114,45 mg g<sup>-1</sup> de adsorção para o corante AM.

Com base nesses resultados, para os testes de oxidação do azul de metileno apenas eliminou-se o efeito de adsorção deixando-se a solução em contato com o material durante 24 horas antes da reação.

### 6.1.2 Oxidação

Testes de degradação da molécula de azul de metileno em diferentes condições foram realizados a fim de avaliar em qual delas os materiais apresentariam melhores resultados e com base nisso determinar em quais condições os materiais seriam aplicados em testes posteriores.

Os testes de degradação de AM foram realizados na presença de luz visível e ultravioleta e, com e sem adição do agente oxidade H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Além disso também realizou-se o teste com adição do agente oxidante na ausência de ambas as luzes.

Os testes fotocatalíticos foram feitos considerando-se o comportamento dos materiais já que, como mostrado por Elahi *et al.*  $(2019)^{111}$ , as nanopartículas possuem uma energia de*band gap* relativamente grande, e por esse motivo utiliza-se a irradiação de luz UV para que seja promovida a sua atividade fotocatalítica a partir da excitação dos elétrons da banda de valência. Além disso, como mostrado por Idrees *et al*  $(2019)^{106}$  o óxido de nióbio possui a capacidade de formar compósitos que deslocam a sua absorção para a região do visível, o que já foi estudado anteriormente.<sup>148</sup> Por esses motivos realizaram-se as análises com a irradiação de luz UV e Vis.

Realizaram-se, inicialmente, os testes sob a irradiação somente das luzes UV e Vis e os resultados podem ser observados na Figura 38.





65

Observou-se pelos resultados obtidos que o melhor material, tanto sob irradiação de luz UV quanto Vis, foi o CeNb/2:1 apresentando cerca de 55% e 33% de degradação em luz UV e Vis, respectivamente. Já o material 3:1 apresentou 21% e 7% de degradação da solução de AM sob a irradiação de luz UV e Vis, respectivamente. Enquanto o material 1:1 apresentou 7% e 11% de degradação sob a irradiação de luz UV e Vis, respectivamente. O material CeO<sub>2</sub>/350 não apresentou atividade sob luz UV ou Vis para a degradação do AM, que não era esperado, visto que esse materiais apresentou absorção na faixa do UV (Figura 36). No entanto essa atividade pode ser influenciada pelo meio e pelo tipo de molécula, podendo apresentar resultados diferentes em outras condições. Observa-se que o material mais eficiente em ambas condições é o CeNb/2:1, apresentando os maiores percentuais de remoção. Nota-se também que a adição do nióbio à síntese dos materiais potencializa a capacidade foto-oxidativa destes já que os materiais CeNb apresentaram resultados de degradação maiores que o CeO<sub>2</sub>/350. No entanto, nota-se que o excesso de nióbio nos materias não foi tão favorável para oxidação, visto que o material 1:1 obteve o pior resultado dentre os materiais CeNb. Isso pode ser decorrente da formação do niobato de cério, confirmada no DRX, que pode ter menor atividade, fazendo com que a atividade do material caia.

Em seguida realizaram-se os testes com a adição de peróxido de hidrogênio. Trabalhos relatam que materiais contendo nióbio apresentam atividade em reações de oxidação de azul de metileno na presença de peróxido de hidrogênio.<sup>14,149,150</sup> Além disso, acredita-se que a presença de peróxido possa aumentar a capacidade oxidativa devido a possibilidade da formação de maior quantidade de radicais hidroxil. Os resultados obtidos na degradação com adição de peróxido são mostrados na Figura 39.

Figura 39. Degradação de AM (100 ppm) com adição de peróxido de hidrogênio (10 mol  $L^{-1}$  - 600  $\mu$ L) e sob as



Os materiais CeNb degradam até 100% da solução de AM, sendo que o material 2:1 atinge esse valor após 60 min em luz UV e Vis, já o material 3:1 atinge praticamente 100% de degradação após 180 min sob luz UV e 97% sob irradiação de luz visível e, por fim, o material 1:1 degrada 100% da solução sob luz UV e Vis após 180 min. Observa-se que o material CeO<sub>2</sub> apresenta o seu melhor resultado em luz UV degradando 56% da solução e cerca de 23% em luz visível.

Foi possível observar que houve um considerável aumento na atividade com a adição do peróxido de hidrogênio à reação. Trabalhos na literatura relatam que a adição de nióbio em materiais promoveu um considerável aumento na degradação do AM na presença de peróxido.<sup>14,149</sup> Em seu trabalho, Wolsky e Ziolek (2018)<sup>149</sup> avaliaram a eficiência de catalisadores na degradação do azul de metileno na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Foram sintetizados e testados materiais com e sem nióbio e, pelos resultados encontrados pelos autores, percebe-se que os materiais contendo nióbio apresentaram atividade superior quando comparada com os materiais contendo nióbio em reações de degradação de AM com a adição de peróxido de hidrogênio e obtiveram resultados de degração de até 100% da solução de azul de metileno (50 mg L<sup>-1</sup>). Assim, o aumento da atividade observada pode ser justificada pela presença do Nb nos materiais, que na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode promover uma reação tipo-fenton.

Após a reação de degradação do AM com adição de peróxido análises de espectroscopia de massas por ionização por eletrospray no modo positivo (ESI(+)-MS) foram realizadas e os resultados obtidos para as reações sob irradiação de luz UV e luz Vis são mostrados na Figura 40 e na Figura 41, respectivamente.

Figura 40. Resultado da análise ESI-MS das alíquotas finais das degradações realizadas com adição de H2O2 sob



luz UV

Percebe-se pelo espectro de massas que o sinal m/z 284, referente à molécula de AM, desaparece para os materiais 1:1 e 2:1, enquanto observa-se a redução de sua intensidade relativa para o material 3:1. Já para o material CeO<sub>2</sub> o sinal referente ao AM continua sendo o sinal mais intenso, porém, também é possível observar outros sinais de diferentes m/z. Foram detectados sinais de razão m/z 74, 86, 102, 118, 203, 274, 302, 318, 346 e 362que indicam uma série de desmetilações, hidroxilações ou quebras da molécula de AM. O sinal de m/z 274, detectado para todos os materiais, é referente à uma desmetilação e à quebra de aromaticidade dos anéis sofrida pela molécula de AM<sup>151,152</sup>. O sinal de m/z 302 é referente à uma hidroxilação do anel sofrida pela molécula de AM<sup>146,153</sup>. Os picos de m/z 318 e 362 são intermediários referentes à seguidas hidroxilações e desmetilações sofridas pela molécula do AM<sup>151,152</sup>. Por fim, o sinais m/z 102 é referente à abertura do ciclo presente na molécula de AM.<sup>151</sup> Os sinais 74, 86, 118, 203 e 346 estão sendo estudados. Os resultados mostrados pelo ESI comprovam a atividade catalítica dos materiais para o AM sob a irradiação de luz UV onde foram detectados picos de m/z já descritos na literatura como indícios de degradação do AM.<sup>149,151,154</sup>

A proposta do mecanismo de oxidação do AM sob irradiação de UV e adição de peróxido de hidrogênio é mostrada na Figura 45.

O espectro obtido para as alíquotas retiradas da reação de degradação com peróxido de hidrogênio sob a irradiação de luz Vis é mostrado na Figura 41.

Figura 41. Resultado da análise ESI-MS das alíquotas finais das degradações realizadas com adição de





Os espectros de ESI-MS(+) mostram que os sinais obtidos se assemelham aos detectados nos espectros obtidos para degradação UV. Foram detectados os mesmos sinais m/z 74, 102<sup>151</sup>, 118, 203, 274<sup>151,152</sup>, 302<sup>146,153</sup>, 318<sup>151,152</sup>, 346, 362<sup>151</sup> e 368, porém percebe-se que na degradação em luz Vis o sinal referente à molécula AM (m/z 284) não desaparece completamente da solução, indicando que a molécula não foi completamente degradada como na foto-oxidação feita em luz UV. Percebe-se que o sinal mais intenso para o material CeO<sub>2</sub> é o m/z 102, o que não era esperado visto que houve apenas 2% de remoção, isso pode ter ocorrido devido à traços de material que pode ter restado na solução da alíquota, e assim a oxidação continou até o momento da análise. A molécula cujo sinal m/z 368 também está sendo estudada. Os sinais obtidos sinalizam que também houve a degradação da molécula de AM sob irradiação de luz Vis com um mecanismo semelhante ao observado com a luz UV.

A proposta do mecanismo de oxidação do AM sob irradiação de Vis é igual ao proposto para a degradação sob irradiação de luz UV e pode ser observado na Figura 45.

Como as reações com peróxido apresentaram os melhores resultados, realizaram-se os testes de reuso apenas para essa condição. Os resultados obtidos para os reusos (Figura 42) foram obtidos após 120 minutos de reação na luz UV e Vis para os materiais CeNb.



Figura 42. Reusos dos materiais com adição de peróxido de hidrogênio sob luz UV e Vis

Observou-se pelos resultados obtidos que todos os materiais CeNb mantém sua atividade acima de 95% de degradação após 5 ciclos sob irradiação de luz UV. Já sob luz Vis nota-se que o material 2:1 mantém sua atividade acima de 95% após 5 ciclos, enquanto a atividade do material CeNb/1:1 apresenta uma queda de aproximadamente 90% para 55% após o 3° ciclo. Por fim, o material 3:1 apresenta uma quedra de atividade de aproximadamente 90% para 75% após o quarto ciclo sob irradiação de luz Vis. As reduções de atividades observadas sob luz Vis podem ser decorrente da não regeneração de algumas fases ativas durante a reação, pela inativação dos sítios, pela lixiviação dos metais durante as reações ou também devido a perdas de massa durante o processo.

Para avaliar qual a contribuição do peróxido de hidrogênio para degradação do corante, realizaram-se também testes de degradação do AM sem a irradiação das luzes UV e Vis, e os resultados obtidos são mostrados na Figura 43.



**Figura 43.** Degradação de AM (100 ppm) com adição de peróxido de hidrogênio (10 mol L-1 -300 μL) na presença dos materiais

Observou-se que, apesar da velocidade de degradação ser mais lenta, os materiais degradam até 99% da solução de AM. O material 2:1 novamente apresentou a cinética mais rápida descolorindo até 99% da solução. Já os materiais 1:1 e 3:1 descolorem 97% da solução em 180 minutos. Enquanto o CeO<sub>2</sub>/350 degrada 21% da solução após 180 minutos.

Ao fim da reação foram enviadas alíquotas para análise por ESI(+)-MS e os resultados são mostrados na Figura 44.

Figura 44. Resultado da análise ESI-MS(+) das alíquotas finais das degradações realizadas com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e sem a irradiação das luzes UV e Vis



Observando-se o espectro obtido para as reações com todos os materiais, sem a irradiação das luzes UV e Vis, percebe-se que foram detectados variados sinais de m/z 74,  $102^{151}$ , 194, 203,  $274^{151,152}$ , 284,  $302^{146,153}$ ,  $318^{151,152}$ , 346 e  $362^{151}$ . Novamente, foi possível observar o desaparecimento completo do pico de m/z 284 para todos os materiais CeNb, o que comprova que a adição de nióbio potencializa a capacidade oxidativa desses materiais. No espectro de massas do CeO<sub>2</sub> ainda é possível observar o sinal do AM, mas também se nota o surgimento de outros sinais de m/z menores indicando que também há a degradação da molécula.

A proposta do mecanismo de oxidação do AM somente com a adição de peróxido de hidrogênio é semelhante à proposta de mecanismo para a reação sob irradiação das luzes UV e Vis e pode ser observado na Figura 45.

Figura 45. Proposta de mecanismo da oxidação do AM sob a irradiação de luz UV e Vis e somente com a



Os testes de reuso, assim como os testes sob irradição de luz UV e VIS, foram feitos com um tempo de 120 minutos de reação para todos os materiais (Figura 46).





Os resultados obtidos nos testes de reuso mostram que o material 2:1 mantém sua atividade acima de 90% de degradação até o 5° ciclo, enquanto os materiais 3:1 e 1:1 mantém aproximadamente 80% e 65% de remoção até o 5° ciclo, respectivamente. É possível perceber que o material que apresentou maior estabilidade após os 5 ciclos reacionais foi o CeNb/2:1, que apresentou uma queda de atividade inferior a 6%. Já o material 1:1 apresenta uma considerável queda em sua atividade após os 5 ciclos, que pode ser justificada pela possível perda de material durante o processo ou pela inativação dos sítios ativos do mesmo. O material

3:1 apresenta uma queda de aproximadamente 10% que também pode ser justificada pelo mesmo motivo. O material  $CeO_2/350$  não apresentou atividade nos testes de reuso sem a irradiação das luzes UV e Vis.

Por fim, percebe-se que a adição do nióbio nos materiais potencializou sua atividade além de conferir aos materiais maior estabilidade durante os testes de reuso. Os testes mostraram que a razão ótima de Ce/Nb é a 2:1, uma vez que este foi o material com maior capacidade adsortiva nos testes de isoterma e os melhores resultados para a oxidação do corante azul de metileno.

Os materiais apresentaram atividade na ausência das luzes UV e Vis, apenas com a adição de peróxido, isso ocorre devido a interação do  $H_2O_2$  com nióbio que faz com que haja a formação de grupos peroxos que possui potencial oxidativo.<sup>155</sup> Com isso, apesar da adição do nióbio aos materiais ter reduzido consideravelmente sua área superfícial, nota-se que o potencial catalítico aumentou consideralvemente.

### 6.1.3 Teste de captura de radicais

O teste de captura de radicais é realizado para possibilitar o estudo dos mecanismos de degradação durante a reação. Para isso são utilizados diferentes reagentes que agem como sequestrantes de radicais e de vacâncias de oxigênio. Foram usados o metanol, etanol, *p*-benzoquinona e dimetilsulfóxido (DMSO) como capturadores de radicais.

A literatura relata o uso de álcoois alifáticos como metanol, etanol, isopropanol, entre outros, como agentes sequestradores do radical hidroxil (•OH) devido sua reatividade com esse tipo de radical.<sup>115,116,156–159</sup> Também é relatado o uso do DMSO como agente capturador do •OH.<sup>160,161</sup> Já a benzoquinona é utilizada como agente sequestrador do radical hidroperoxil e o superóxido ( $HO_2 \bullet /O_2 \bullet^-$ ) que também podem estar presentes no mecanismos de degradação.<sup>115,157,162,163</sup>

Foram usados metanol, etanol, DMSO e benzoquinona para avaliar se a reação de oxidação do AM na presença dos materiais ocorre pelo mecanismo radicalar. Os testes foram feitos sob a irradiação de luz UV e na ausência de luz, apenas para o material 2:1, que apresentou os melhores resultados de degradação. Os resultados encontrados podem ser observados na Figura 47.



Figura 47. Teste de captura de radicas para o material CeNb/2:1 na presença e ausência de luz UV

Observando-se os resultados obtidos, nota-se que todos os sistemas propostos apresentaram uma porcentagem de degradação acima de 90% para todos os agentes sequestradores, ou seja, não houve inibição considerável para nenhum dos agentes capturadores utilizados, e em nenhuma das duas condições propostas. Esse resultado indica que o mecanismo de degradação envolvido nas reações têm apenas uma pequena contribuição de radicais como •OH e HO<sub>2</sub>•/O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>, podendo ocorrer majoritariamente por outra via como pela formação de vacâncias ou formação de outras espécies oxidativas não investigadas nesse teste.

Capítulo 7: Conclusões

Neste trabalho realizou-se a síntese hidrotermal do óxido de cério variando-se a temperatura do tratamento térmico em 350 e 550 °C, também foram sintetizados materiais baseados em cério e nióbio onde variou-se a razão molar de Ce/Nb em 1:1, 2:1 e 3:1. Esses materiais foram caracterizados e aplicados em reações de oxidação de azul de metileno.

Os teores de 1:1, 2:1 e 3:1 de Ce/Nb propostos na síntese foram confirmados por FRX apresentando valores bem próximos aos propostos. Também foi observado que o óxido de cério sintetizado apresenta até 98% de pureza.

Através do DRX foi possível confirmar a fase de óxido de cério dos materiais CeO<sub>2</sub>, com a equação de Scherrer foi possível calcular o tamanho de cristalito dos materiais sintetizados e comparar com o óxido comercial, observando-se que os materiais sintetizados possuem tamanhos de cristalitos bem menores que o comercial, além de apresentarem valores próximos aos encontrados na literatura. Também foi possível identificar a presença da fase de niobato de cério para o material de maior teor de Nb (CeNb/1:1). Não foi possível identificar essa fase para os materiais 2:1 e 3:1 acredita-se devido ao maior teor de cério, entretando não foram observados picos referentes à fases segregadas de óxido de nióbio nesses materiais, o que dá indícios que estes estão dopados à estrutura ou se encontram na forma amorfa nos materiais.

O EPR identificou apresença de  $Ce^{3+}$  nas amostras de  $CeO_2$  e a literatura relata que a presença de  $Ce^{3+}$  no  $CeO_2$  é indicativo da presença de vacâncias de oxigênio em sua estrutura, além disso bandas características de materiais contendo vacâncias foram observadas no Raman.

A adição de Nb aos materiais promoveu uma considerável redução na área superficial dos materiais, além de promover um aumento do diamentro de poro. Entretanto, considerando os resultados da degradação do AM percebe-se que, apesar da redução da área superficial, houve um considerável aumento no potencial catálitico após a adição do nióbio, com remoção de até 100%. Além disso, também percebe-se que os materiais sintetizados possuem alta estabilidade, mantendo-se ativos por até 5 ciclos de reação.A análise das alíquotas finais das reações de degradação mostrou o desaparecimento do pico referente ao AM além do surgimento de outros picos identificados na literatura como espécies oxidadas da molécula de AM, o que confirma a oxidação do corante.

### **Referências Bibliográficas**

- (1) ISI Web of science www.webofknowledge.com/ (accessed maio 28, 2019).
- (2) Calvache-muñoz, J.; Prado, F. A.; Rodríguez-páez, J. E. Cerium oxide nanoparticles : Synthesis, characterization and tentative mechanism of particle formation. *Colloids Surfaces A* 2017, 529 (March), 146–159. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.059.
- (3) Ferreira, D. C. Síntese e caracterização de nanopartículas de CeO<sub>2-x</sub> e avaliação de sua atividade catalítica, Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.
- (4) Singh, S.; Lo, S. L. Single-phase cerium oxide nanospheres: An efficient photocatalyst for the abatement of rhodamine B dye. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**. https://doi.org/10.1007/s11356-017-0902-5.
- (5) Parwaiz, S.; Khan, M. M.; Pradhan, D. CeO<sub>2</sub> -based nanocomposites: An advanced alternative to TiO2 and ZnO in sunscreens. *Mater. Express* **2019**, *9* (3), 185–202. https://doi.org/10.1166/mex.2019.1495.
- (6) Rajeshkumar, S.; Naik, P. Synthesis and biomedical applications of Cerium oxide nanoparticles – A Review. *Biotechnol. Reports* 2018, 17 (October 2017), 1–5. https://doi.org/10.1016/j.btre.2017.11.008.
- (7) Hu, W.; He, F.; Chen, X.; Liu, S. Hydrothermal synthesis of leaf-like CeO<sub>2</sub> nanosheets and its MnO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> composites for catalytic combustion of chlorobenzene. *J. Nanoparticle Res.* **2019**, *21* (1), 6. https://doi.org/10.1007/s11051-018-4441-x.
- (8) Negi, K.; Kumar, M.; Singh, G.; Chauhan, S.; Chauhan, M. S. Nanostructured CeO<sub>2</sub> for selective-sensing and smart photocatalytic applications. *Ceram. Int.* 2018, 44 (13), 15281–15289. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.172.
- (9) Govindan, V.; Imran, H.; Dharuman, V.; Sankaranarayanan, K. Microwave assisted synthesis of Ce-doped SnS<sub>2</sub> nano-flowers with enhanced vitamin-B sensing and photocatalytic activity. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2018**, *29* (20), 17670–17680. https://doi.org/10.1007/s10854-018-9872-8.
- (10) Lopes, O. F.; Mendonça, V. R. de; Silva, F. B. F.; Paris, E. C.; Ribeiro, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatálise heterogênea. *Quim. Nova* **2015**, *38*, 106–117. https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140280.
- (11) Departamento Nacional de Produção Mineral. Nióbio. In *Economia mineral do Brasil*; 2009; p 731.
- (12) De Carvalho, G. S. G.; Chagas, L. H.; Fonseca, C. G.; De Castro, P. P.; Sant'Ana, A. C.; Leitão, A. A.; Amarante, G. W. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supported on mixed oxides catalyzed oxidative and photochemical conversion of anilines to azoxybenzenes. *New J. Chem.* 2019. https://doi.org/10.1039/c9nj00625g.
- (13) Gupta, K.; Pandey, A.; Singh, R. P. Photochemical quenching of aqueous methylene blue by N, Nb co-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials under visible light: a confirmatory UV/LC-MS study. *Mater. Res. Express* **2017**, *4* (12), 125504. https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa9cf7.
- (14) do Prado, N. T.; Oliveira, L. C. A. Nanostructured niobium oxide synthetized by a new route using hydrothermal treatment: High efficiency in oxidation reactions. *Appl. Catal. B Environ.* 2017, 205, 481–488. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.067.

- (15) Chen, B.; Zhu, Z.; Hong, J.; Wen, Z.; Ma, J.; Qiu, Y.; Chen, J. Nanocasted synthesis of ordered mesoporous cerium iron mixed oxide and its excellent performances for As(V) and Cr(VI) removal from aqueous solutions. *Dalt. Trans.* 2014. https://doi.org/10.1039/c4dt01101e.
- (16) Martins, T. S.; Hewer, T. L. R.; Freire, R. S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. *Quim. Nova* 2007, 30 (8), 2001–2006. https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000800035.
- (17) Selvan, V. A. M.; Anand, R. B.; Udayakumar, M. Effects of cerium oxide nanoparticle addition in diesel and diesel-biodiesel-ethanol blends on the performance and emission characteristics of a CI engine. *Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2009.
- (18) Yang, R.; Zuo, P.; Zhang, M.; Meng, D.; Wang, B.; Zhen, T. Transglutaminase induced oligochitosan glycosylation of ferritin as a novel nanocarrier for food bioactive molecules. *Food Hydrocoll.* 2019, 94, 500–509. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.03.049.
- (19) Nowak, I.; Ziolek, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* 1999. https://doi.org/10.1021/cr9800208.
- (20) Tanabe, K. Application of niobium oxides as catalysts. *Catal. Today* **1990**, 8 (1), 1–11. https://doi.org/10.1016/0920-5861(90)87003-L.
- (21) Maciel, A. P.; Longo, E.; Leite, E. R. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. *Quim. Nova* 2003, 26 (6), 855–862. https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000600014.
- (22) Altavilla, C.; Ciliberto, E. *Inorganic nanoparticles: synthesis, applications, and perspectives.*; Altavilla, C., Ciliberto, E., Orgs.; CRC Press: New York, 2011.
- (23) Lu, K. Nanoparticulate Materials: Synthesis, Characterization, and Processing; John Wiley & Sons: New Jersey, 2012. https://doi.org/10.1002/9781118408995.
- (24) Zhao, Y. X.; Nie, Z. W.; Shi, M. M.; Zeng, C. H.; Li, Y.; Wang, L.; Zhong, S. L. Ceriumbased porous coordination polymers with hierarchical superstructures: Fabrication, formation mechanism and their thermal conversion to hierarchical CeO<sub>2</sub>. *Inorg. Chem. Front.* 2015. https://doi.org/10.1039/c5qi00016e.
- (25) Meng, F.; Zhang, C.; Fan, Z.; Gong, J.; Li, A.; Ding, Z.; Tang, H.; Zhang, M.; Wu, G. Hydrothermal synthesis of hexagonal CeO<sub>2</sub> nanosheets and their room temperature ferromagnetism. *J. Alloys Compd.* **2015**. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.186.
- (26) Pipal, A. S.; Taneja, A.; Jaiswar, G. Risk assessment and toxic effects of exposure to nanoparticles associated with natural and anthropogenic sources. In *Chemistry: The Key to our Sustainable Future*; 2014. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7389-9\_6.
- (27) Buzea, C.; Pacheco, I. I.; Robbie, K. Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. *Biointerphases* **2007**, *2* (4), MR17-71. https://doi.org/10.1116/1.2815690.
- (28) Konwar, R.; Ahmed, A. B. Nanoparticle: an Overview of Preparation, Characterization and Application. *Int. Res. J. Pharm.* **2016**, *4* (4), 47–57. https://doi.org/10.7897/2230-8407.04408.
- (29) Longo, E.; Leite, E. R.; Varela, J. A.; Cilense, M.; Varela, J. A.; Cilense, M. Obtenção e caracterização de filmes finos ferroelétricos: Grupo LIEC UFSCar. *Cerâmica* **1999**, *45*

(294), 09–12. https://doi.org/10.1590/S0366-69131999000400003.

- (30) Petry, J. M.; Bariccatti, R. A.; Dragunski, D. C.; Medeiros, A. R.; Martins, L. M. Nanofios obtidos por eletrofiação para complexação de Ferro II. In 59° congresso brasileiro de química; 2019.
- (31) (IPT), I. de pesquisas tecnológicas. Nanotecnologia na medicina http://www.ipt.br/noticias\_interna.php?id\_noticia=572 (accessed fev 11, 2020).
- (32) Yang, X.; Gong, J.; Li, H.; Meng, F.; Fan, Z. Controlled hydrothermal synthesis of triangular CeO<sub>2</sub> nanosheets and their formation mechanism and optical properties. J. Alloys Compd. 2016, 689, 606–616. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.030.
- (33) Haque, A.; Sachan, R.; Narayan, J. Synthesis of diamond nanostructures from carbon nanotube and formation of diamond-CNT hybrid structures. *Carbon N. Y.* 2019, 150, 388–395. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.027.
- (34) Cheshme Khavar, A. H.; Moussavi, G.; Mahjoub, A. R.; Luque, R.; Rodríguez-Padrón, D.; Sattari, M. Enhanced visible light photocatalytic degradation of acetaminophen with Ag<sub>2</sub>S-ZnO@rGO core-shell microsphere as a novel catalyst: Catalyst preparation and characterization and mechanistic catalytic experiments. *Sep. Purif. Technol.* 2019, 229 (May), 115803. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115803.
- (35) Bastakoti, B. P.; Munkaila, S.; Guragain, S. Micelles template for the synthesis of hollow nickel phosphate nanospheres. *Mater. Lett.* **2019**, *251*, 34–36. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.05.034.
- (36) Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem. Rev.* **2005**. https://doi.org/10.1021/cr030063a.
- (37) Yu, W. W.; Qu, L.; Guo, W.; Peng, X. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chem. Mater.* 2003. https://doi.org/10.1021/cm034081k.
- (38) Hett, A. Nanotechnology: Small Matter, Many Unknowns. Swiss Reinsur. Co. 2004, 56.
- (39) Lu, A. H.; Salabas, E. L.; Schüth, F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, *46* (8), 1222–1244. https://doi.org/10.1002/anie.200602866.
- (40) Christian, P.; Baalousha, M.; Hofmann, T. Nanoparticles: Structure, Properties, Preparation and Behaviour in Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media. *Ecotoxicology* 2008, N° July 2014. https://doi.org/10.1007/s10646-008-0213-1.
- (41) Cao, C.-Y.; Cui, Z.-M.; Chen, C.-Q.; Song, W.-G.; Cai, W. Ceria Hollow Nanospheres Produced by a Template-Free Microwave-Assisted Hydrothermal Method for Heavy Metal Ion Removal and Catalysis. J. Phys. Chem. C 2010, 114 (21), 9865–9870. https://doi.org/10.1021/jp101553x.
- (42) Marcu, A.; Toth, G.; Srivastava, R.; Strasser, P. Preparation, characterization and degradation mechanisms of PtCu alloy nanoparticles for automotive fuel cells. *J. Power Sources* 2012, 208, 288–295. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.065.
- (43) Jafari, S.; Soleimani, M.; Salehi, R. Nanotechnology-based combinational drug delivery systems for breast cancer treatment. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* **2018**, *0* (0), 1–11. https://doi.org/10.1080/00914037.2018.1517348.

- (44) Assis, L. M. de; Zavareze, E. da R.; Prentice-Hernández, C.; Souza-Soares, L. A. de. Revisão: características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos. *Brazilian J. Food Technol.* 2012. https://doi.org/10.1590/s1981-67232012005000004.
- (45) Feng, H.; Tang, L.; Zeng, G.; Zhou, Y.; Deng, Y.; Ren, X.; Song, B.; Liang, C.; Wei, M.; Yu, J. Core-shell nanomaterials: Applications in energy storage and conversion. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2019**, 267, 26–46. https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.03.001.
- (46) Veisi, H.; Moradi, S. B.; Saljooqi, A.; Safarimehr, P. Silver nanoparticle-decorated on tannic acid-modified magnetite nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TA/Ag) for highly active catalytic reduction of 4-nitrophenol, Rhodamine B and Methylene blue. *Mater. Sci. Eng. C* 2019, *100*, 445–452. https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.03.036.
- (47) Arshad, M.; Abbas, M.; Ehtisham-ul-Haque, S.; Farrukh, M. A.; Ali, A.; Rizvi, H.; Soomro, G. A.; Ghaffar, A.; Yameen, M.; Iqbal, M. Synthesis and characterization of SiO<sub>2</sub> doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles: Photocatalytic and antimicrobial activity evaluation. *J. Mol. Struct.* **2019**, *1180*, 244–250. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.11.104.
- (48) Santos, A. C.; Morais, F.; Simões, A.; Pereira, I.; Sequeira, J. A. D.; Pereira-Silva, M.; Veiga, F.; Ribeiro, A. Nanotechnology for the development of new cosmetic formulations. *Expert Opin. Drug Deliv.* 2019. https://doi.org/10.1080/17425247.2019.1585426.
- (49) Pandey, S.; Goswami, G. K.; Nanda, K. K. Green synthesis of biopolymer–silver nanoparticle nanocomposite: An optical sensor for ammonia detection. *Int. J. Biol. Macromol.* 2012, 51 (4), 583–589. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.06.033.
- (50) Huang, D.; Liao, F.; Molesa, S.; Redinger, D.; Subramanian, V. Plastic-compatible low resistance printable gold nanoparticle conductors for flexible electronics. *J. Electrochem. Soc.* 2003. https://doi.org/10.1149/1.1582466.
- (51) Chen, W.; Grouquist, D.; Roark, J. Voltage Tunable Electroluminescence of CdTe Nanoparticle Light-Emitting Diodes. J. Nanosci. Nanotechnol. 2002. https://doi.org/10.1166/jnn.2002.067.
- (52) Park, J. H.; Lim, Y. T.; Park, O. O.; Kim, J. K.; Yu, J.-W.; Kim, Y. C. Polymer/Gold Nanoparticle Nanocomposite Light-Emitting Diodes: Enhancement of Electroluminescence Stability and Quantum Efficiency of Blue-Light-Emitting Polymers. *Chem. Mater.* 2004, *16* (4), 688–692. https://doi.org/10.1021/cm0304142.
- (53) Marom, O.; Nakhoul, F.; Tisch, U.; Shiban, A.; Abassi, Z.; Haick, H. Gold nanoparticle sensors for detecting chronic kidney disease and disease progression. *Nanomedicine* 2012, 7 (5), 639–650. https://doi.org/10.2217/nnm.11.135.
- (54) Lee, Y. K.; Kopelman, R. Optical nanoparticle sensors for quantitative intracellular imaging. *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology* **2009**, *1* (1), 98–110. https://doi.org/10.1002/wnan.2.
- (55) Wang, J.; Wu, H.; Gao, D.; Miao, S.; Wang, G.; Bao, X. High-density iron nanoparticles encapsulated within nitrogen-doped carbon nanoshell as efficient oxygen electrocatalyst for zinc-air battery. *Nano Energy* 2015. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.02.025.
- (56) Aglafer https://aglafer.wordpress.com/bimestres-3/tareas/nuevos-materiales-y-sus-usos/ (accessed jun 12, 2019).
- (57) Santos, G. Automação industrial https://www.automacaoindustrial.info/europa-investepara-se-tornar-um-dos-maiores-centros-de-nanotecnologia-mundo/ (accessed jun 12,

2019).

- (58) Ellis-Behnke, R. G.; Liang, Y.-X.; You, S.-W.; Tay, D. K. C.; Zhang, S.; So, K.-F.; Schneider, G. E. Nano neuro knitting: Peptide nanofiber scaffold for brain repair and axon regeneration with functional return of vision. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2006, *103* (13), 5054–5059. https://doi.org/10.1073/pnas.0600559103.
- (59) Jahan, I.; Erci, F.; Isildak, I. Microwave-Assisted Green Synthesis of Non-Cytotoxic Silver Nanoparticles Using the Aqueous Extract of Rosa santana (rose) Petals and Their Antimicrobial Activity. *Anal. Lett.* **2019**, *52* (12), 1860–1873. https://doi.org/10.1080/00032719.2019.1572179.
- (60) LabNetwork https://www.labnetwork.com.br/noticias/nanoparticulas-de-silica-levammedicamento-direto-a-celulas-tumorais/ (accessed fev 12, 2020).
- (61) Malarkodi, C.; Rajeshkumar, S.; Paulkumar, K.; Vanaja, M.; Gnanajobitha, G.; Annadurai, G. Biosynthesis and Antimicrobial Activity of Semiconductor Nanoparticles against Oral Pathogens. *Bioinorg. Chem. Appl.* 2014, 2014, 1–10. https://doi.org/10.1155/2014/347167.
- (62) Dingley, A. G.; Fair, M. J.; Glynn, J. R.; Sandstrom, G. A. Optical Blurring Pigment Composition Suitable for Use in Cosmetics. US 2010/0266647 A1, 2010.
- (63) Główka, E.; Wosicka-Frąckowiak, H.; Hyla, K.; Stefanowska, J.; Jastrzębska, K.; Klapiszewski, Ł.; Jesionowski, T.; Cal, K. Polymeric nanoparticles-embedded organogel for roxithromycin delivery to hair follicles. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2014. https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2014.06.019.
- (64) TNS https://tnsolution.com.br/2015/11/04/nanotecnologia-na-industria-de-cosmeticos/ (accessed jun 17, 2019).
- (65) Shakeri, M.; Razavi, S. H.; Shakeri, S. Carvacrol and astaxanthin co-entrapment in beeswax solid lipid nanoparticles as an efficient nano-system with dual antioxidant and anti-biofilm activities. *Lwt* 2019, *107* (December 2018), 280–290. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.03.031.
- (66) Crake, A.; Christoforidis, K. C.; Godin, R.; Moss, B.; Kafizas, A.; Zafeiratos, S.; Durrant, J. R.; Petit, C. Titanium dioxide/carbon nitride nanosheet nanocomposites for gas phase CO<sub>2</sub> photoreduction under UV-visible irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* 2019, 242 (August 2018), 369–378. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.023.
- (67) Li, L.; Fan, M.; Brown, R. C.; Van Leeuwen, J.; Wang, J.; Wang, W.; Song, Y.; Zhang, P. Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2006, *36* (5), 405–431. https://doi.org/10.1080/10643380600620387.
- (68) Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arab. J. Chem.* **2017**. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011.
- (69) Carreño, N. L. V.; Garcia, I. T. S.; Santos, L. P. S.; Fabbro, M. T.; Keyson, D.; Leite, E. R.; Longo, E.; Fajardo, H. V.; Probst, L. F. D. Nanocompósitos cerâmicos a partir do processo de moagem mecânica de alta energia. *Quim. Nova* 2008, *31* (5), 962–968. https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000500004.
- (70) Kong, Y. C.; Yu, D. P.; Zhang, B.; Fang, W.; Feng, S. Q. Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach. *Appl. Phys. Lett.* 2001, 78 (4), 407–409. https://doi.org/10.1063/1.1342050.

- (71) Mafuné, F.; Kohno, J.; Takeda, Y.; Kondow, T.; Sawabe, H. Formation of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution of Surfactant. J. Phys. Chem. B 2001, 105 (22), 5114–5120. https://doi.org/10.1021/jp0037091.
- (72) Goswami, N.; Sen, P. Photoluminescent properties of ZnS nanoparticles prepared by electro-explosion of Zn wires. *J. Nanoparticle Res.* **2007**, *9* (3), 513–517. https://doi.org/10.1007/s11051-006-9137-y.
- (73) Brunatto, M. L. Eficiência da moagem de pó cerâmico em moinho agitador de esferas, Universidade de Caxias do Sul, 2017.
- (74) Retamoso, C.; Escalona, N.; González, M.; Barrientos, L.; Allende-González, P.; Stancovich, S.; Serpell, R.; Fierro, J. L. G.; Lopez, M. Effect of particle size on the photocatalytic activity of modified rutile sand (TiO<sub>2</sub>) for the discoloration of methylene blue in water. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2019**, *378* (March), 136–141. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.04.021.
- (75) MERK. Physical Vapor Deposition (PVD): Deposition process, technique & PVD materials https://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-scienceproducts.html?TablePage=108832720 (accessed jul 15, 2019).
- (76) Lee, S. H.; Jung, H. K.; Kim, T. C.; Kim, C. H.; Shin, C. H.; Yoon, T. S.; Hong, A. R.; Jang, H. S.; Kim, D. H. Facile method for the synthesis of gold nanoparticles using an ion coater. *Appl. Surf. Sci.* 2018, 434, 1001–1006. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.008.
- (77) Li, E. Sputter Deposition https://www.linkedin.com/pulse/sputter-deposition-ellen-li/ (accessed jul 15, 2019).
- (78) Silva, L. Volumetria de precipitação https://docplayer.com.br/71364702-Qui-070quimica-analitica-iv-analise-quantitativa-volumetria-de-precipitacao.html (accessed jul 17, 2019).
- (79) Kumar, M.; Ando, Y. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. J. Nanosci. Nanotechnol. 2010, 10 (6), 3739– 3758. https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2939.
- (80) Ximendes, C.; Lucas, C.; Fortes, E. Nanotubos de carbono https://slideplayer.com.br/slide/1469983/ (accessed jul 17, 2019).
- (81) Yao, Z.; Wang, C.; Wang, Y.; Lu, R.; Su, S.; Qin, J.; Wei, H.; Wang, Q. Tensile properties of CNTs-grown carbon fiber fabrics prepared using Fe–Co bimetallic catalysts at low temperature. *J. Mater. Sci.* 2019, 54 (18), 11841–11847. https://doi.org/10.1007/s10853-019-03741-z.
- (82) Rao, B. G.; Mukherjee, D.; Reddy, B. M. Novel approaches for preparation of nanoparticles; Elsevier Inc., 2017. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46142-9/00001-3.
- (83) Moura, E. de S. Preparo, caracterização e perfil de liberação in vitro de microesferas de sílica processadas por spray drying, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.
- (84) Morais, E. A. de. Incorporação de Er em SnO<sub>2</sub> obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos, Universidade de São Paulo, 2002.
- (85) Huang, Z.; Gao, P.; Zheng, H.; Liu, X.; Wen, J.; Rebrov, E. V. Magnetic enrichment behavior of monodispersed MFe2O4 nanoferrites (M=Mg, Ca, Ni, Co, and Cu). *Ceram.*

Int. 2019, 45 (13), 15980–15989. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.107.

- (86) Aliexpress. Reator hidrotermal https://pt.aliexpress.com/item/32782787210.html (accessed jul 22, 2019).
- (87) Devi, H. S.; Sofi, A. H.; Singh, T. D.; Shah, M. A. Facile Hydrothermal Synthesis of Cu and Al Oxide Nanoparticles for Photodegradation of Chlorpyrifos. J. Nanosci. Nanotechnol. 2019. https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16844.
- (88) Wang, J.; Liang, H.; Zhang, C.; Jin, B.; Men, Y. Bi<sub>2</sub>WO<sub>6-x</sub> nanosheets with tunable Bi quantum dots and oxygen vacancies for photocatalytic selective oxidation of alcohols. *Appl. Catal. B Environ.* 2019, 256, 117874. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117874.
- (89) Gao, M.; Wang, W.; Yang, H.; Ye, B.-C. Hydrothermal synthesis of hierarchical hollow hydroxyapatite microspheres with excellent fluoride adsorption property. *Microporous Mesoporous Mater.* 2019. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109620.
- (90) Chen, L.; Xu, Y.; Chen, B. In situ photochemical fabrication of CdS/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites with high performance for hydrogen evolution under visible light. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, 256, 117848. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117848.
- (91) Quimlab. Cério Ce https://www.quimlab.com.br/guiadoselementos/cerio.htm (accessed jul 23, 2019).
- (92) Gao, K.; Zhu, Y. Y.; Tong, D. Q.; Tian, L.; Wang, Z. H.; Wang, X. Z. Hydrothermal synthesis of single-crystal CeCO<sub>3</sub>OH and their thermal conversion to CeO<sub>2</sub>. *Chinese Chem. Lett.* **2014**, *25* (2), 383–386. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2013.11.047.
- (93) Guo, Z.; Du, F.; Li, G.; Cui, Z. Synthesis of single-crystalline CeCO<sub>3</sub>OH with shuttle morphology and their thermal conversion to CeO<sub>2</sub>. *Cryst. Growth Des.* 2008, 8 (8), 2674–2677. https://doi.org/10.1021/cg070556z.
- (94) Bazhukova, I. N.; Sokovnin, S. Y.; Ilves, V. G.; Myshkina, A. V.; Vazirov, R. A.; Pizurova, N.; Kasyanova, V. V. Luminescence and optical properties of cerium oxide nanoparticles. *Opt. Mater.* (*Amst*). 2019, 92, 136–142. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.04.021.
- (95) Guo, Z.; Du, F.; Cui, Z. Hydrothermal synthesis of single-crystalline CeCO<sub>3</sub>OH flowerlike nanostructures and their thermal conversion to CeO<sub>2</sub>. *Mater. Chem. Phys.* 2009. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.029.
- (96) Morimoto, T.; Tomonaga, H.; Mitani, A. Ultraviolet ray absorbing coatings on glass for automobiles. *Thin Solid Films* **1999**, *351* (1–2), 61–65. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01779-9.
- (97) Zhao, B.; Sha, F.; Ma, L.; Du, H.; Qiao, X.; Zhang, J. Morphology-controllable preparation of CeO<sub>2</sub> materials for CO<sub>2</sub> adsorption. *ChemistrySelect* **2018**, *3* (1), 230–241. https://doi.org/10.1002/slct.201702535.
- (98) Laguna, O. H.; Hernández, W. Y.; Arzamendi, G.; Gandía, L. M.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. Gold supported on CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> catalyst for the purification of hydrogen by the CO preferential oxidation reaction (PROX). *Fuel* **2014**, *118*, 176–185. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.072.
- (99) Ravishankar, T. N.; Ramakrishnappa, T.; Nagaraju, G.; Rajanaika, H. Synthesis and Characterization of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles via Solution Combustion Method for

Photocatalytic and Antibacterial Activity Studies. *ChemistryOpen* **2015**, *4* (2), 146–154. https://doi.org/10.1002/open.201402046.

- (100) Agarwal, C.; Aggrawal, S.; Dutt, D.; Mohanty, P. Cerium oxide immobilized paper matrices for bactericidal application. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 2018. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2018.10.008.
- (101) Khadar, Y. A. S.; Balamurugan, A.; Devarajan, V. P.; Subramanian, R.; Dinesh Kumar, S. Synthesis, characterization and antibacterial activity of cobalt doped cerium oxide (CeO<sub>2</sub>:Co) nanoparticles by using hydrothermal method. *J. Mater. Res. Technol.* 2019, 8 (1), 267–274. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.12.005.
- (102) Marwani, H. M.; Bakhsh, E. M.; Khan, S. B.; Danish, E. Y.; Asiri, A. M. Cerium oxide-cadmium oxide nanomaterial as efficient extractant for yttrium ions. *J. Mol. Liq.* **2018**, *269*, 252–259. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.046.
- (103) Silva, I. F. B. Catalisadores mesoporosos a base de nióbio modificados com níquel: um estudo sobre a atividade fotocatalítica e mecanismos de reação, Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.
- (104) Quimlab. Nióbio Nb https://www.quimlab.com.br/guiadoselementos/niobio.htm (accessed jul 30, 2019).
- (105) Allbiz https://all.biz/br-pt/coltan-columbita-tantalita-niobio-g112526 (accessed ago 1, 2019).
- (106) Idrees, F.; Dillert, R.; Bahnemann, D.; Butt, F.; Tahir, M. In-Situ Synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterostructures as Highly Efficient Photocatalysts for Molecular H<sub>2</sub> Evolution under Solar Illumination. *Catalysts* 2019, 9 (2), 169. https://doi.org/10.3390/catal9020169.
- (107) de Moraes, N. P.; Silva, F. N.; da Silva, M. L. C. P.; Campos, T. M. B.; Thim, G. P.; Rodrigues, L. A. Methylene blue photodegradation employing hexagonal prism-shaped niobium oxide as heterogeneous catalyst: Effect of catalyst dosage, dye concentration, and radiation source. *Mater. Chem. Phys.* **2018**, *214*, 95–106. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.063.
- (108) Ramasamy, V.; Mohana, V.; Suresh, G. Study of Ni:CeO<sub>2</sub> nanoparticles for efficient photodegradation of methylene blue by sun light irradiation. *Indian J. Phys.* 2018, 92 (12), 1601–1612. https://doi.org/10.1007/s12648-018-1246-9.
- (109) Lim, J.; Murugan, P.; Lakshminarasimhan, N.; Kim, J. Y.; Lee, J. S.; Lee, S.-H.; Choi, W. Synergic photocatalytic effects of nitrogen and niobium co-doping in TiO<sub>2</sub> for the redox conversion of aquatic pollutants under visible light. *J. Catal.* 2014, *310*, 91–99. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.05.014.
- (110) Rahman, S.; Shah, S.; Santra, C.; Sen, D.; Sharma, S.; Pandey, J. K.; Mazumder, S.; Chowdhury, B. Controllable synthesis of niobium doped mesoporous silica materials with various morphologies and its activity for oxidative catalysis. *Microporous Mesoporous Mater.* 2016, 226, 169–178. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.049.
- (111) Elahi, B.; Mirzaee, M.; Darroudi, M.; Kazemi Oskuee, R.; Sadri, K.; Amiri, M. S. Preparation of cerium oxide nanoparticles in Salvia Macrosiphon Boiss seeds extract and investigation of their photo-catalytic activities. *Ceram. Int.* **2019**, *45* (4), 4790–4797. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.173.

- (112) Truffault, L.; Ta, M.-T.; Devers, T.; Konstantinov, K.; Harel, V.; Simmonard, C.; Andreazza, C.; Nevirkovets, I. P.; Pineau, A.; Veron, O.; et al. Application of nanostructured Ca doped CeO2 for ultraviolet filtration. *Mater. Res. Bull.* **2010**, *45* (5), 527–535. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.02.008.
- (113) Abreu, M. A. S. de. Síntese e caracterização de nanomateriais à base de TiO<sub>2</sub> e seu uso no abatimento fotocatalítico de NOX, Pontifícia Universidade católica do Rio de Janeiro, 2010.
- (114) Martins, A. R.; Salviano, A. B.; Oliveira, A. A. S.; Mambrini, R. V.; Moura, F. C. C. Synthesis and characterization of catalysts based on mesoporous silica partially hydrophobized for technological applications. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2017. https://doi.org/10.1007/s11356-016-6692-3.
- (115) Abdullah, N. H.; Selamat, M. K. A.; Nasuha, N.; Hassan, H.; Zubir, N. A. Oxidative Degradation of Methyl Orange Solution by Fe-MKSF Catalyst: Identification of Radical Species. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2018**, *374*, 012031. https://doi.org/10.1088/1757-899X/374/1/012031.
- (116) Neto, J. S. G. Investigação do mecanismo de degradação e da participação de agentes sequestrantes na fotocatálise com TiO<sub>2</sub>/UV do corante índigo carmina, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.
- (117) Yuan, Z.; Idakiev, V.; Tabakova, T.; Ren, T.; Su, B. Mesoporous and nanostructured CeO<sub>2</sub> as supports of nano-sized gold catalysts for low-temperature water-gas shift reaction. **2008**, *131*, 203–210. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.050.
- (118) Tamizhdurai, P.; Sakthinathan, S.; Chen, S.; Shanthi, K.; Sivasanker, S.; Sangeetha, P. Environmentally friendly synthesis of CeO<sub>2</sub> nanoparticles for the catalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde and selective detection of nitrite. *Nat. Publ. Gr.* 2017, N° 1, 1–13. https://doi.org/10.1038/srep46372.
- (119) Zhang, Q.; Zhang, W.; Lv, L.; Hua, M.; Zhang, S.; Pan, B. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *J. Hazard. Mater.* 2011, 211– 212, 317–331. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.016.
- (120) Abdullah, H.; Kuo, D. H. Utilization of photocatalytic hydrogen evolved (Zn,Sn)(O,S) nanoparticles to reduce 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Int. J. Hydrogen Energy* 2019. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.036.
- (121) Kumar, M.; Krishnan, U.; Devi, P.; Kumar, A. Structural analysis of graphene oxide/silver nanocomposites: optical properties, electrochemical sensing and photocatalytic activity. J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2018, 29 (1), 10–19. https://doi.org/10.1007/s10854-017-7881-7.
- (122) Raza, A.; Javed, S.; Qureshi, M. Z.; khan, M. U.; Khan, M. S. Synthesis and study of catalytic application of 1-methionine protected gold nanoparticles. *Appl. Nanosci.* 2017. https://doi.org/10.1007/s13204-017-0587-6.
- (123) Zahir, M. H.; Mohamed, S. A.; Rahman, M. M.; Rehman, A. U. Hydrothermal synthesis of triangular CeCO<sub>3</sub>OH particles and photoluminescence properties. *Chinese Chem. Lett.* 2017. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2016.10.018.
- (124) Thome, C. L. Soldagem por termofusão aplicada em tubos fabricados de poliamida 12, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2016.
- (125) Fancio, E. Aplicação do método Rietvield para análise quantitativa de fases de

polimorfos da zircônia por difração de raios X, Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, 1999.

- (126) Sing, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* 1985, 57 (4), 603–619. https://doi.org/10.1351/pac198557040603.
- (127) Hostert, L. Caracterização de catalisadores Cu-K<sub>2</sub>O/M<sub>X</sub>O<sub>Y</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (M=Ce, La e Al): pela técnica de adsorção/dessoração de N<sub>2</sub>, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2013.
- (128) Calpa, L. D. R. S. Estudo preliminar da sinterização de membranas macroporosas de óxido de magnésio, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2011.
- (129) IUPAC Compendium of Chemical Terminology; Nič, M., Jirát, J., Košata, B., Jenkins, A., McNaught, A., Orgs.; IUPAC: Research Triagle Park, NC, 2009. https://doi.org/10.1351/goldbook.
- (130) Vorona, I. P.; Grachev, V. G.; Ishchenko, S. S.; Baran, N. P.; Bacherikov, Y. Y.; Zhuk, A. G.; Nosenko, V. V. Crystal Structure Determination of Low-Dimensional ZnS Powders Using EPR of Mn<sup>2+</sup> Ions. J. Appl. Spectrosc. 2016, 83 (1), 51–55. https://doi.org/10.1007/s10812-016-0241-1.
- (131) Fedotovs, A.; Berzins, D.; Kiselova, O.; Sarakovskis, A.; Rogulis, U. Analysis of M<sub>2+</sub> EPR spectral shapes for studies of the oxyfluoride glass ceramics. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2011, 23, 012018. https://doi.org/10.1088/1757-899X/23/1/012018.
- (132) Suneeta, P.; Kumar, R. A.; Ramana, M. V; Kumar, G. K.; Chatterjee, A.; Rajesh, C. Synthesis and optical properties of Mn-doped CaWO<sub>4</sub> nanoparticles. *Phys. Scr.* 2020, 95 (3), 035806. https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab4d2a.
- (133) Ramírez-Cabrera, E.; Atkinson, A.; Chadwick, D. Reactivity of ceria, Gd- and Nb-doped ceria to methane. *Appl. Catal. B Environ.* 2002. https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00299-5.
- (134) Qu, R.; Gao, X.; Cen, K.; Li, J. Relationship between structure and performance of a novel cerium-niobium binary oxide catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.035.
- (135) Wang, H.; Wu, Z.; Wang, P.; Gao, S.; Zhang, J.; Chen, S. Niobium oxide confined by ceria nanotubes as a novel SCR catalyst with excellent resistance to potassium, phosphorus, and lead. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *231* (February), 299–309. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.024.
- (136) Zhang, G.; Wan, W.; Long, P.; Li, Q.; Deng, C.; Yi, Z. Synthesis and characterization of mixed conductor CeNbO<sub>4</sub>. J. Alloys Compd. 2014, 616, 328–332. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.229.
- (137) Vullum, F.; Grande, T. Oxygen stoichiometry and transport properties of cerium niobate. *Solid State Ionics* **2008**, *179* (21–26), 1061–1065. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.12.079.
- (138) Ullah, H.; Guerin, K.; Bonnet, P. Synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanoplates and their Conversion into NbO<sub>2</sub>F Nanoparticles by Controlled Fluorination with Molecular Fluorine. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2019 (2), 230–236. https://doi.org/10.1002/ejic.201801174.
- (139) Reis, J. V.; Pereira, T. C. P.; Teles, T. H. A.; França, A. B.; Bellido, J. D. A.; Naves, F.

L.; Baston, E. P. Synthesis of CeNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> perovskite by Pechini method. *Mater. Lett.* **2018**, 227, 261–263. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.05.093.

- (140) Choudhury, B.; Chetri, P.; Choudhury, A. Oxygen defects and formation of Ce<sup>3+</sup> affecting the photocatalytic performance of CeO2 nanoparticles. *RSC Adv.* 2014. https://doi.org/10.1039/c3ra44603d.
- (141) Pushkarev, V. V.; Kovalchuk, V. I.; D'Itri, J. L. Probing Defect Sites on the CeO<sub>2</sub> Surface with Dioxygen. J. Phys. Chem. B 2004, 108 (17), 5341–5348. https://doi.org/10.1021/jp0311254.
- (142) Nottbohm, C. T.; Hess, C. Investigation of ceria by combined Raman, UV–vis and X-ray photoelectron spectroscopy. *Catal. Commun.* 2012, 22, 39–42. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.02.009.
- (143) Skinner, S. J.; Kang, Y. X-ray diffraction studies and phase transformations of CeNbO<sub>4+ $\delta$ </sub> using in situ techniques. *Solid State Sci.* **2003**. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2003.09.001.
- (144) Yang, J.; Hao, J.; Xu, S.; Dai, J.; Wang, Y.; Pang, X. Visible-light-driven photocatalytic degradation of 4-CP and the synergistic reduction of Cr(VI) on one-pot synthesized amorphous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanorods/graphene heterostructured composites. *Chem. Eng. J.* 2018, 353, 100–114. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.115.
- (145) Vieira, G. B.; José, H. J.; Peterson, M.; Baldissarelli, V. Z.; Alvarez, P.; de Fátima Peralta Muniz Moreira, R. CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanostructures enhance adsorption and photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous suspension. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2018. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.11.045.
- (146) Castro, C. S.; Guerreiro, M. C.; Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M. Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de h2o2. *Quim. Nova* **2009**.
- (147) Drashya; Lal, S.; Hooda, S. Magnetic graphene oxide for adsorption of organic dyes from aqueous solution; 2018; p 4. https://doi.org/10.1063/1.5032617.
- (148) Yang, J.; Hao, J.; Xu, S.; Dai, J.; Wang, Y.; Pang, X. Visible-light-driven photocatalytic degradation of 4-CP and the synergistic reduction of Cr(VI) on one-pot synthesized amorphous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanorods/graphene heterostructured composites. *Chem. Eng. J.* 2018, 353 (July), 100–114. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.115.
- (149) Wolski, L.; Ziolek, M. Insight into pathways of methylene blue degradation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over mono and bimetallic Nb, Zn oxides. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *224* (June 2017), 634–647. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.008.
- (150) Wojtaszek-Gurdak, A.; Zielinska, M.; Ziolek, M. MWW layered zeolites modified with niobium species - Surface and catalytic properties. *Catal. Today* 2019, 325, 89–97. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.044.
- (151) Diniz, C. V.; da Fonseca, M. E.; Binatti, I.; Ardisson, J. D.; Lorençon, E.; Mambrini, R. V. Magnetic catalysts based on electric arc furnace dust used to remove pollutants. *Res. Chem. Intermed.* 2018. https://doi.org/10.1007/s11164-018-3390-4.
- (152) Heitmann, A. P.; Patrício, P. S. O.; Coura, I. R.; Pedroso, E. F.; Souza, P. P.; Mansur, H. S.; Mansur, A.; Oliveira, L. C. A. Nanostructured niobium oxyhydroxide dispersed Poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) films: Highly efficient photocatalysts for degradation methylene blue dye. *Appl. Catal. B Environ.* 2016, 189, 141–150.

https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.031.

- (153) Castro, C. S.; Guerreiro, M. C.; Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M.; Anastácio, A. S.; Nazzarro, M. Iron oxide dispersed over activated carbon: Support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *367* (1–2), 53–58. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.032.
- (154) Oliveira, H. S.; Oliveira, L. C. A.; Pereira, M. C.; Ardisson, J. D.; Souza, P. P.; Patrício, P. O.; Moura, F. C. C. Nanostructured vanadium-doped iron oxide: Catalytic oxidation of methylene blue dye. *New J. Chem.* **2015**. https://doi.org/10.1039/c4nj02063d.
- (155) Bayot, D.; Devillers, M. Peroxo complexes of niobium(V) and tantalum(V). *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250* (19–20), 2610–2626. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.04.011.
- (156) Alam, M. .; Rao, B. S. .; Janata, E. OH reactions with aliphatic alcohols: evaluation of kinetics by direct optical absorption measurement. A pulse radiolysis study. *Radiat. Phys. Chem.* **2003**, 67 (6), 723–728. https://doi.org/10.1016/S0969-806X(03)00310-4.
- (157) Ribao, P.; Corredor, J.; Rivero, M. J.; Ortiz, I. Role of reactive oxygen species on the activity of noble metal-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *372*, 45–51. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.05.026.
- (158) Zhou, L.; Song, W.; Chen, Z.; Yin, G. Degradation of Organic Pollutants in Wastewater by Bicarbonate-Activated Hydrogen Peroxide with a Supported Cobalt Catalyst. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47* (8), 3833–3839. https://doi.org/10.1021/es400101f.
- (159) He, J.; Yang, X.; Men, B.; Wang, D. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. *J. Environ. Sci.* 2016, *39*, 97–109. https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.003.
- (160) Moreira, A. J. Explorando diferentes energias em processos fotolíticos e fotocatalíticos visando à degradação de fármacos., Universidade Federal de Alfenas, 2019.
- (161) Moreira, A. J.; Campos, L. O.; Freschi, G. P. G. Aplicação da lâmpada de descarga de mercúrio sem eletrodo para degradação do paracetamol. *Acta Bras.* 2018, 2 (3), 100. https://doi.org/10.22571/2526-4338110.
- (162) Navarro-Aguilar, A. I.; Obregón, S.; Sanchez-Martinez, D.; Hernández-Uresti, D. B. An efficient and stable WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst for ciprofloxacin and orange G degradation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2019**, *384*, 112010. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112010.
- (163) Zhang, L.; Nie, Y.; Hu, C.; Qu, J. Enhanced Fenton degradation of Rhodamine B over nanoscaled Cu-doped LaTiO<sub>3</sub> perovskite. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *125*, 418–424. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.015.

# Anexo A



Figura A1. Curvas de calibração utilizadas nos cálculos de isortema de adsorção

## Anexo B

Cálculos de rendimento das reações dos materiais

### • Cálculo para CeO<sub>2</sub>/350

Valores: Massa inicial do precursor: 2,4431 g

Massa CeO<sub>2</sub> após calcinação: 0,7082 g

548,22 g precursor - 1 mol de cério 2,4431 g precursor - x 1 mol CeO<sub>2</sub> - 172,12 g 4,46 x 10<sup>-3</sup> mol - x  $x = 4,46 x 10^{-3}$  mol - x x = 0,7677 g de CeO<sub>2</sub>

### **Rendimento:**

0,7677 g de CeO<sub>2</sub> – 100%  
0,7082 g – x 
$$x = 92,25\%$$

• Cálculo para CeO<sub>2</sub>/550

 Valores: Massa de precursor inicial: 2,4390 g

 Massa CeO<sub>2</sub> após calcinação: 0,7248 g

 548,22 g precursor - 1 mol de cério

 2,4390 g precursor - x

 1 mol CeO<sub>2</sub> - 172,12 g

 4,45 x 10<sup>-3</sup> mol - x

 Rendimento:

 0,7659 g de CeO<sub>2</sub> - 100%

 0,7248 g - x

#### 2800 Intermediário y0 + (A/(w\*sqrt(Pl/2)))\*exp(-2\*((x-xc)/w)^2 2400 Reduced Chi-Sqr Adj. R-Square 3269.60622 0.98464 2000 Value 62.14662 30.4713 0.18221 403.1409 0.0911 0.21453 1765.35846 Standard Err y0 x0 6.48362 0.00147 Intensidade 1600 w 0.00309 6.44537 0.00154 0.00363 25.0692 sigma FWHM Height 1200 800 400 Tamanho de Partícula (nm) 0-80 10 20 30 40 50 60 70 20 (°) 500 (A/(w\*sqrt(PI/2)))\*exp(-2\*(() y=y0 + )/w)^2) CeO<sub>2</sub>/350 Adj. R-Squa 0.9769 400 Value Standard Err 51.64584 28.45791 0.92392 1.73112 0.00535 0.01267 vO xc W 300 386.5145 5.75553 Intensidade 0.46196 sigma FWHM Height 333.7874 200 100 0 30 40 50 70 10 20 60 80 20° 1000 CeO<sub>2</sub>/550 y=y ^2) Adj. R-Squa 800 Value 52.2818 Sta dard Er 2.21557 28.53558 0.00283 0.68217 672.9088 0.34109 600 Intensidade 6.2872 FWHM 0.8032 400 200 0 10 20 30 40 50 60 70 80 20° y=y0 + (A/(w\*sqrt(Pl/2)))\*exp(-2\*((x-xc)/w)/ CeO<sub>2</sub>/com 1800 Adj. R-Squar 0.98765 Value 39.12471 lard E 1500 В y0 5.94388 28.73427 0.14945 0.00126 xc B B B B B w Intensidade 1200 A 264.51792 0.07472 4.52712 sigma FWHM 0.17596 Height 900 1412.24597 600 300 0 10 20 30 40 50 60 70 80



CeO2 350		
β (°)	1,08784	
$\beta$ (rad)	0,018986	
λ	1,540	
20	28,36	
θ	14,18	
cos θ	0,969531	
Tamanho de Partícula (Å)	75,29379	
Tamanho de Partícula (nm)	7,529379	

CeO2 550		
β (°)	0,80320	
$\beta$ (rad)	0,014018485	
λ	1,54000	
20	28,59	
θ	14,295	
$\cos \theta$	0,969037282	
Tamanho de Partícula (Å)	102,0285411	
Tamanho de Partícula (nm)	10,20285411	

CeO2 com		
β (°)	0,17596	
$\beta$ (rad)	0,003071081	
λ	1,54000	
20	28,6	
θ	14,3	
$\cos \theta$	0,969015731	
Tamanho de Partícula (Å)	465,737365	
Tamanho de Partícula (nm)	46,5737365	
	10,0707000	

# Anexo C

Figura C1. Cálculos de tamanho de critalitos para todos os materiais.

38,3586305