

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS DE CeO_2 PARA APLICAÇÃO EM
SENSORES ELETROQUÍMICOS**

JEFFERSON VINICIUS SILVA BEZERRA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Orientador: Leonardo Giordano Paterno

Co-orientador: Ítalo de Azevedo Costa

Brasília, 17 de Setembro de 2024.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE CeO₂ PARA APLICAÇÃO EM SENSORES ELETROQUÍMICOS

Trabalho de conclusão de curso apresentado
como parte das atividades para obtenção do
título de bacharel do curso de Química
Tecnológica da Universidade de Brasília.

Prof orientador: Leonardo Giordano Paterno

Co-orientador: Ítalo de Azevedo Costa

Brasília, 17 de Setembro de 2024

*Dedico o presente trabalho a minha família,
que foi meu apoio, em especial minha filha
Amora, meu maior incentivo.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por me ajudar a ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo do curso.

Aos meus pais e irmãs, que me incentivaram ao longo do período do curso.

À minha esposa Ane Caroline pela compreensão e paciência demonstrada durante o período do projeto. Por acreditar em mim quando eu não acreditava mais.

Agradeço ao meu orientador Leonardo Giordano Paterno e ao co-orientador Ítalo de Azevedo Costa por aceitarem conduzir o meu trabalho de pesquisa.

Quero agradecer aos Institutos de Química, Física e Biologia e a Faculdade de Tecnologia por disponibilizarem seus laboratórios para a pesquisa.

Por último, agradeço também à Universidade de Brasília e a todo o seu corpo docente.

RESUMO

Os nanomateriais podem ser sintetizados em diferentes morfologias e tamanhos de modo a maximizar suas propriedades químicas ou físicas. O óxido de cério (CeO_2) apresenta atividade catalítica aprimorada quando sintetizado em escala nanométrica, uma vez que determinado formato privilegiará um plano cristalino em prejuízo de outro. Nesse contexto, o presente trabalho tem por objetivo sintetizar nanopartículas de CeO_2 (CeO_2np) em formato de bastão (CeO_2nb) utilizando diferentes bases, bem como caracterizá-las com as principais técnicas de identificação estrutural, morfologia e propriedades eletrônicas, para futuro desenvolvimento de filmes ultrafinos a serem aplicados na construção de sensores eletroquímicos.

Foram sintetizadas três amostras por hidrólise térmica em meio alcalino: duas amostras formadas por meio da adição de hidróxido de sódio (NaOH) em razões molares diferentes, (1:6) e (1:20), (precursor: hidróxido de sódio); e uma amostra por meio da adição de hidróxido de amônio (NH_4OH) na razão de concentração molar de (1:20), (precursor: NH_4OH), com um tempo maior de reação. As três amostras foram caracterizadas pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de absorção no UV-Vis, espectroscopia no infravermelho (FT-IR) e espalhamento Raman e, além dessas, microscopia de transmissão eletrônica (MET).

As micrografias obtidas por MET confirmaram o formato desejado. Além disso, pelas micrografias ficou constatado o incremento nas medidas de diâmetro e comprimento nas amostras sintetizadas com diferentes concentrações de NaOH . Diâmetro e comprimento foram maiores para a amostra sintetizada com NH_4OH , resultado este que já era esperado. A técnica de espalhamento Raman gerou picos de intensidade com valores bem próximos ao CeO_2 maciço, decorrente do modo de estiramento simétrico da ligação $\text{Ce} - \text{O}$. O DRX revelou que os picos de difração da amostra sintetizada com NH_4OH são característicos da estrutura cúbica de face centrada do CeO_2 maciço. As demais amostras apresentaram inconsistências. Na espectroscopia no UV-Vis, as amostras apresentaram bandas intensas na faixa entre 290 - 310 nm, própria da transição de carga entre o íon óxido (O^{2-}) e o íon Ce^{4+} .

Palavras-chave: CeO_2 , nanobastonetes, caracterização

Abstract

Nanomaterials can be synthesized in different morphologies and sizes to maximize their chemical or physical properties. Cerium oxide (CeO_2) exhibits enhanced catalytic activity when synthesized at the nanoscale, as a certain shape will favor one crystalline plane over another. In this context, the present work aims to synthesize nanoparticles CeO_2 (CeO_2np) in rod form (CeO_2nb) using different bases, as well as to characterize them with the main techniques for structural identification, morphology, and electronic properties, for future development of ultrathin films to be applied in the construction of electrochemical sensors.

Three samples were synthesized by thermal hydrolysis in an alkaline medium: two samples formed by adding sodium hydroxide (NaOH) in different molar ratios, (1:6) and (1:20) (precursor: sodium hydroxide); and one sample by adding ammonium hydroxide (NH_4OH) at a molar concentration ratio of (1:20) (precursor: NH_4OH), with a longer reaction time. The three samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), UV-Vis absorption spectroscopy, infrared spectroscopy (FT-IR), and Raman scattering, as well as transmission electron microscopy (TEM).

TEM micrographs confirmed the desired shape. Additionally, the micrographs showed an increase in diameter and length measurements in the samples synthesized with different concentrations of NaOH . Diameter and length were larger for the sample synthesized with NH_4OH , which was an expected result. The Raman scattering technique generated intensity peaks with values very close to bulk CeO_2 , due to the symmetric stretching mode of the Ce — O bond. XRD revealed that the diffraction peaks of the sample synthesized with NH_4OH are characteristic of the face-centered cubic structure of bulk CeO_2 . The other samples showed inconsistencies. In UV-Vis spectroscopy, the samples showed intense bands in the range between 290 - 310 nm, characteristic of the charge transfer transition between the oxide ion (O^{2-}) and the Ce^{4+} ion. Concluding with infrared spectroscopy, a weak and characteristic band in the range of 411 cm^{-1} was observed for the three samples. This band refers to the Ce — O bond.

Keywords: CeO_2 , nanorods, characterization

Lista de figuras

Figura 1 — Modelo esquemático da estrutura do CeO_2	04
Figura 2 — Ilustração esquemática da oxidação catalítica do CO.....	05
Figura 3 — Micrografia de MET dos $\text{CeO}_2\text{nb-a}$	11
Figura 4 — Micrografia de MET dos $\text{CeO}_2\text{nb-a}$	12
Figura 5 — Micrografia de MET dos $\text{CeO}_2\text{nb-a}$	12
Figura 6 — Histogramas das medidas das amostras de CeO_2nb . $\text{CeO}_2\text{nb-a}$: a) e b); $\text{CeO}_2\text{nb-b}$: c) e d); $\text{CeO}_2\text{nb-c}$: e) e f)	14
Figura 7 — Espectros de espalhamento Raman dos CeO_2nb com laser de 532 nm. $\text{CeO}_2\text{nb-a}$ (azul), $\text{CeO}_2\text{nb-b}$ (verde) e $\text{CeO}_2\text{nb-c}$ (preto).....	16
Figura 8 — Difratoograma de raios X do pó de $\text{CeO}_2\text{nb-c}$, com indicação dos picos de reflexão.....	17
Figura 9 — Difratoogramas de raios X do pó de $\text{CeO}_2\text{nb-a}$ (preto) e $\text{CeO}_2\text{nb-b}$ (vermelho)....	18
Figura 10 — Espectro de absorção UV-Vis de $\text{CeO}_2\text{nb-a}$ em diferentes concentrações.....	19
Figura 11 — Espectro de absorção UV-Vis de $\text{CeO}_2\text{nb-b}$ em diferentes concentrações.....	19
Figura 12 — Espectro de absorção UV-Vis de $\text{CeO}_2\text{nb-c}$ em diferentes concentrações.....	20
Figura 13 — Espectros FT-IR das amostras de CeO_2nb : $\text{CeO}_2\text{nb-a}$ (preto), $\text{CeO}_2\text{nb-b}$ (vermelho) e $\text{CeO}_2\text{nb-c}$ (azul).....	21

Lista de tabelas

Tabela 1 — Composição média da monazita.....	01
Tabela 2 — Medidas das amostras de CeO_2 nb.....	15

Lista de abreviaturas e siglas

CeO ₂ nb	Nanobastões de óxido de cério
CeO ₂ np	Nanopartículas de óxido de cério
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
DRX	Difratometria de Raios X
ETRL	Terras raras leves
ETRP	Terras raras pesadas
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
GO	Óxido de grafeno
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
OSC	Capacidade de armazenamento de oxigênio (do inglês <i>Oxygen storage capacity</i>)
ROS	Espécies reativas de oxigênio (do inglês <i>Reactive oxygen species</i>)
SOD	Superóxido dismutase
UV-Vis	Ultravioleta - Visível

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
3. OBJETIVOS.....	8
3.1 Geral.....	8
3.2 Específicos.....	8
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	9
4.1 Materiais.....	9
4.2 Síntese dos nanobastonetes de CeO ₂ (CeO ₂ nb).....	9
4.3 Caracterização dos nanomateriais.....	10
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	11
5.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	11
5.2 Espectroscopia Raman.....	15
5.3 Difratometria de Raios X (DRX).....	16
5.4 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta - Visível (UV-Vis).....	18
5.5 Espectroscopia de absorção no Infravermelho (FT-IR).....	20
6. CONCLUSÃO.....	22
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	23

1. INTRODUÇÃO

O interesse por nanomateriais tem se intensificado nos últimos anos principalmente devido às suas propriedades físicas e químicas novas ou aprimoradas em relação ao seu análogo puro e maciço. Os nanomateriais são utilizados em uma ampla gama de aplicações em diversas áreas, como por exemplo na medicina, onde nanomateriais metálicos ou de óxidos metálicos e semicondutores têm enorme potencial para diagnóstico e terapia de câncer¹ na indústria farmacêutica como carreadores seletivos de medicamentos no organismo humano ou animal. Destacam-se as nanopartículas de óxido de zinco que apresentaram potencial de entregador seletivo de medicamentos para o tratamento contra células tumorais. Explorado ainda mais, observa-se o excelente potencial na agricultura, um dos desafios atuais de sustentabilidade.

Os fertilizantes químicos convencionais têm baixa eficiência devido à lixiviação, que leva os produtores a utilizarem quantidade excessivas desses fertilizantes para alcançarem o rendimento necessário, porém elevando também o custo ambiental². Fertilizantes à base de nanopartículas já são realidade e oferecem às plantas maior fixação de nitrogênio, melhor germinação de sementes, aumento da capacidade de fotossíntese, etc.. Essas características se devem principalmente à melhora da eficiência de seletividade devido ao aumento da área superficial e exposição de planos cristalinos mais reativos³.

Os exemplos mencionados acima demonstram apenas uma pequena parte das inúmeras aplicações e variedade de nanomateriais. Nesse contexto, destacam-se as nanoestruturas de CeO_2 , que devido às suas propriedades redox juntamente com a formação de vacâncias de oxigênio, o tornam particularmente útil, por exemplo, como um importante componente nos catalisadores de três vias nos sistemas de exaustão automotivos, oxidando cataliticamente o monóxido de carbono resultante da combustão incompleta, em CO_2 .

Além do uso mencionado anteriormente, as nanopartículas de CeO_2 (CeO_2np) vem sendo constantemente estudadas por suas propriedades imitadoras de enzimas redox, tornando-as valiosas em aplicações bioinspiradas. As CeO_2np podem mimetizar a atividade de enzimas, como a superóxido dismutase (SOD) e peroxidase devido ao ciclo autorregenerativo rápido e eficiente do par redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ^{4,5}. Na literatura recente, são demonstrados resultados que detalham a influência da morfologia estrutural e exposição dos planos

cristalinos mais reativos na eficiência da atividade mimética de determinadas enzimas redox biológicas⁶.

Outra aplicação inovadora das CeO_2np está no desenvolvimento de novos dispositivos analíticos. Devido à sua condutividade elétrica, boa atividade catalítica, estabilidade química e biocompatibilidade, são promissores na construção de sensores e biossensores eletroquímicos. Eletrodos inertes modificados superficialmente constituem um bom exemplo de aplicação. Em um estudo conduzido por Gomes et al., foi desenvolvido um novo eletrodo otimizado de ITO/NiTsPC/ CeO_2 para detecção voltamétrica de pulso diferencial de acetaminofeno (paracetamol) com um limite de detecção na faixa de nanomolar⁷.

Nesse contexto, o presente trabalho visa estabelecer uma síntese otimizada de nanopartículas de óxido de cério pela rota hidrotermal, utilizando bases diferentes e diferentes razões de concentração, para produzir estruturas em formato de bastonete de tamanhos variados e caracterizar, utilizando as técnicas convencionais de análise de nanoestruturas. Devido ao pouco tempo, a parte dedicada à aplicação dos nanomateriais para desenvolvimento de sensores eletroquímicos não será investigada nesse trabalho, mas terá continuação em trabalhos futuros que estão sendo colocados em prática.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

São classificados como elementos de terras raras um conjunto de dezessete elementos químicos na tabela periódica, do lantânio ($Z=57$) ao lutécio ($Z=71$), incluindo ademais o ítrio (Y) e o escândio (Sc), que devido às suas propriedades químicas, podem ser incluídos no grupo dos elementos de terras raras. São conhecidos cerca de 200 minerais que contêm terras raras, sendo que a grande maioria dos recursos de terras raras está predominantemente associada a apenas três minerais: bastnaesita e monazita, para as terras raras leves (ETRL) e xenotímio, para as terras raras pesadas (ETRP)⁸. Em particular, a monazita é o mineral mais importante de terras raras devido sua abundância e teor, tendo uma composição variada em relação às variedades de minério, mas apresentando uma composição média mostrada na tabela abaixo.

Tabela 1. Composição média da monazita

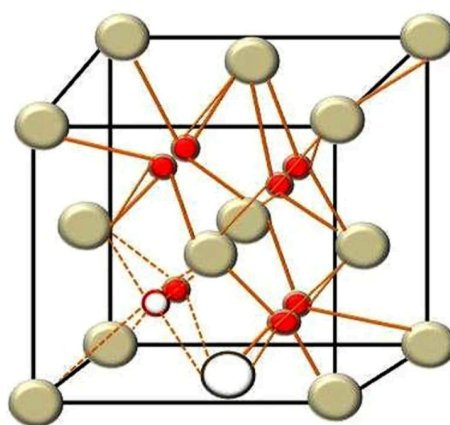
Composição	Teor (%)
Ce ₂ O ₃	34.16
La ₂ O ₃	16.95
Nd ₂ O ₃	14.01
ThO ₂	5.50
P ₂ O ₅	29.55
O	26.64

Fonte: Webmineral⁹. Adaptado

O cério, em particular, é um dos elementos mais estudados devido a sua grande disponibilidade em relação aos demais elementos de terras raras. Por exemplo, o cério é mais abundante na crosta terrestre que cobalto, níquel e chumbo¹⁰. Dentre os compostos, o óxido de cério ou óxido cérico (CeO₂) se destaca por ser um material tecnologicamente importante devido à sua eficiência como catalisador de três vias para gases de escape de automóveis, sensores de oxigênio, células de combustível, materiais de polimento de vidro e absorvente ultravioleta¹¹. É também utilizado em biotecnologia, química ambiental e medicina¹².

Sob condições ambientes, o CeO_2 cristaliza em uma estrutura do tipo fluorita, grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ em uma célula unitária cúbica de face centrada. Conforme ilustrado esquematicamente na figura 1, nessa estrutura cada íon Ce^{4+} é coordenado com oito íons O^{2-} dispostos em um cubo perfeito, enquanto cada íon O^{2-} (íon óxido) é cercado por quatro íons Ce^{4+} em um arranjo tetraédrico¹³. Devido a energia semelhante entre os estados eletrônicos 4f e 5d e a baixa barreira de energia potencial para a distribuição de densidade eletrônica entre eles¹⁴, o cério apresenta facilidade em alterar seus estados de oxidação que é comumente discutido usando a razão $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+})$, gerando vacâncias de oxigênio na célula unitária. A figura 1 apresenta a estrutura da célula unitária do CeO_2 . As bolas esbranquiçadas representam os íons Ce^{4+} ; as vermelhas os íons O^{2-} ; a bola de borda vermelha representa uma vacância de oxigênio; a bola branca não preenchida representa o íon Ce^{3+} após a remoção do oxigênio.

Figura 1. Modelo esquemático da estrutura do CeO_2

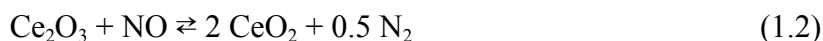


Fonte: Scientific Reports¹⁵. Adaptado

A diminuição do tamanho da partícula para a nanoescala tem um grande impacto nas propriedades físicas e químicas de um material quando comparado à forma bruta. Por exemplo, as atividades catalíticas das nanopartículas de cério (CeO_2np) podem ser adaptadas controlando as morfologias, expondo planos cristalinos seletivamente¹⁶. Na oxidação catalítica do monóxido de carbono (CO) para dióxido de carbono (CO_2) em sistemas de pós exaustão automotiva, o CeO_2 é um importante componente dos catalisadores de três vias devido à sua facilidade de troca entre os estados de oxidação Ce^{4+} e Ce^{3+} ¹⁷. Essa característica se deve à capacidade de armazenamento de oxigênio (no inglês OSC), ou seja, a capacidade

de acomodar um grande número de vacâncias de oxigênio gerando um ciclo redox alternando entre Ce^{3+} sob condições redutoras e Ce^{4+} sob condições ricas em O_2 ^{18,19}.

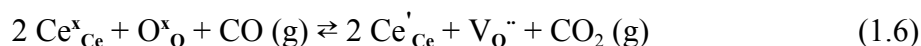
No ambiente de exaustão, o processo de OSC pode ser expresso por ¹⁸:



e o processo de liberação pode ser expresso por:

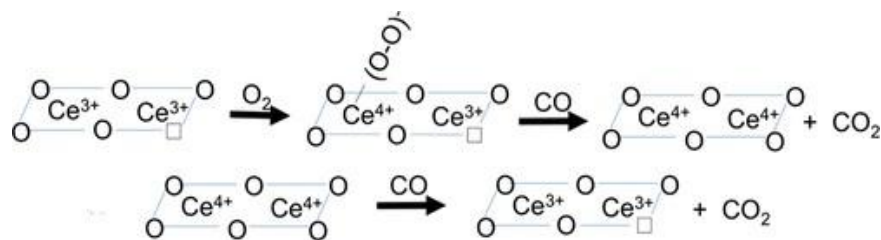


A reação de oxidação do monóxido de carbono pode ser usada como modelo para verificar as propriedades redox do CeO_2 . A equação 1.5 pode ser melhor compreendida reescrevendo-a em termos das vacâncias de oxigênio, utilizando a notação de Kroger-Vink²⁰. A equação pode ser expressa como ¹⁸:



onde o termo Ce^x_{Ce} denota um átomo de cério neutralizado na rede cristalina; V_O'' representa uma vacância de oxigênio com carga positiva devido à ausência de dois elétrons predominantes do íon O^{2-} ; Ce'_{Ce} denota defeitos na forma de íon Ce^{3+} originados da redução do CeO_2 ²¹. Segundo o mecanismo de Mars-Van Krevelen, o monóxido de carbono reage primeiro com o oxigênio da superfície formando CO_2 (ou carbonatos adsorvidos que subsequentemente forma CO_2) e posteriormente deixando uma vacância de oxigênio a ser preenchida com oxigênio em fase gasosa. A figura 2 ilustra a formação de CO_2 , vacâncias de oxigênio e recuperação do CeO_2 estequiométrico¹⁸.

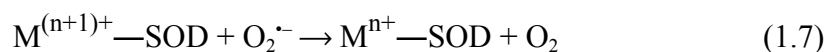
Figura 2. Ilustração esquemática da oxidação catalítica do CO



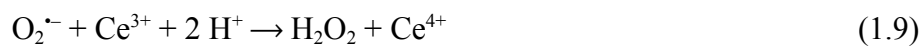
Fonte: ACS Catal. ¹⁸. Adaptado

Com base nesse mecanismo, compreende-se que a interação do CO com o CeO₂ é dependente da estrutura. Portanto, o uso de nanoestruturas de CeO₂ com diferentes morfologias oferece oportunidades para estudar a dependência da estrutura de superfície da oxidação do CO sobre os catalisadores à base de CeO₂. Um estudo conduzido por Zhou et al²², demonstrou que nanobastões de CeO₂ expondo predominantemente os planos cristalinos {001} e {110} possuem maior atividade catalítica para a oxidação do CO quando comparados às nanopartículas “clássicas” que expõem os planos cristalinos {111}. Segundo a literatura, a energia de formação de uma vacância de oxigênio define o nível de reatividade de um plano cristalino: quanto menor essa energia, mais reativo é o plano em direção a molécula de CO que sofrerá a oxidação²³. Esse entendimento é estendido às propriedades redox do CeO₂, que também possuem aplicações específicas, como atividade antioxidante na área biológica e medicina²⁴ e sensores eletroquímicos⁷. O ciclo autorregenerativo do par redox Ce³⁺/Ce⁴⁺ fornece ao CeO₂ propriedades antioxidantes que podem ser exploradas no campo biológico. Inúmeros estudos atribuem o uso de nanopartículas de CeO₂ como mimetizador de multienzimas redox biológicas, dentre elas a superóxido dismutase (SOD)²⁵, catalase²⁶, peroxidase²⁷ e outras enzimas antioxidantes^{28,29}.

O estresse oxidativo é o resultado do desequilíbrio celular entre as defesas antioxidantes endógenas (antioxidantes livres e enzimas redox) e a geração de espécies reativas de oxigênio (ROS) dentro das células³⁰, representadas por exemplo pelo ânion radical superóxido, O₂^{•-}; peróxido de hidrogênio (H₂O₂); ânion radical hidroxila, •OH. A enzima superóxido dismutase erradica os ânions radicais O₂^{•-} através de uma dismutação catalítica de duas etapas^{30,31}:



Diante disso, um estudo pioneiro publicado em 2007 por Korvisk et al⁴, avaliou a capacidade das CeO₂np em reagir com o O₂^{•-}, *in vitro*. Com base no mecanismo de reação conhecido, 1.7 e 1.8, eles propuseram que a dismutação de O₂^{•-} pelas CeO₂np é catalisada, da seguinte forma:



As atividades miméticas de enzimas redox por nanoestruturas de CeO_2 são amplamente dependentes das morfologias juntamente com os planos cristalinos expostos⁶. Foi relatado na literatura que nanocubos de CeO_2 com o plano cristalino $\{100\}$ exposto exibem uma atividade mimética de peroxidase mais alta. Nanobastonetes de CeO_2 com o plano cristalino $\{110\}$ exposto exibem uma alta atividade mimética de superóxido dismutase. Portanto, diante do exposto até aqui, fatores integrados incluindo planos cristalinos expostos, relação $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ e quantidade de vacâncias de oxigênio na superfície, devem ser cuidadosamente considerados para aplicação das nanopartículas de CeO_2 como imitador de enzimas redox. Essas observações também são levadas em conta devido ao potencial das CeO_2np na construção de sensores químicos que podem detectar uma gama de substâncias.

As técnicas baseadas na detecção eletroquímica possuem uma série de características atraentes que as tornam úteis na prática analítica, como curto tempo de análise, baixo custo, uso de soluções aquosas de baixa concentração, simples preparo de amostras, etc.³². A possibilidade de controlar propriedades de nanopartículas, como morfologia e tamanho, as tornam um material modificador adequado para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos nano-habilitados, bastante sensíveis e seletivos.

3.OBJETIVOS

3.1 Geral

Este Trabalho de Conclusão de Curso apresenta como objetivo principal a síntese e caracterização de nanopartículas de CeO₂.

3.2 Específicos

Para atingir esse objetivo, o trabalho é dividido nas seguintes metas parciais:

- Síntese de nanopartículas de óxido de CeO₂ em diferentes formatos.
- Otimização dos parâmetros para síntese das nanopartículas.
- Caracterização das nanopartículas por espectroscopia eletrônica de transmissão, Raman, difratometria de raios-X, espectroscopia de absorção no UV-Vis e espectroscopia de absorção no Infravermelho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os seguintes reagentes foram adquiridos comercialmente e usados assim como recebidos:

- Água ultrapura resistividade 18 M Ω cm (Milli Pore)
- Citrato de sódio tribásico 99,0%, (Sigma-Aldrich)
- Cloreto de cério (III) heptaidratado (CeCl₃.7 H₂O) 99,9% (Sigma-Aldrich)
- Hidróxido de amônio (NH₄OH) 30% (Supelco)
- Hidróxido de sódio (NaOH) 98% (Sigma-Aldrich)
- Peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30% (Supelco)

4.2 Síntese dos nanobastonetes de CeO₂ (CeO₂nb)

As nanopartículas de CeO₂ no formato de bastonete foram sintetizadas pelo método de hidrólise alcalina do cloreto de cério utilizando duas bases diferentes, hidróxido de sódio e hidróxido de amônio.

Em um balão de fundo redondo, foram adicionadas 50 mL de solução 0,02 mol.L⁻¹ de CeCl₃.7 H₂O e mantida sob refluxo e agitação intensa até a ebulição. Em seguida, foi adicionado 1 mL de solução de NaOH, obtendo-se a razão de concentração de 1:6 (cloreto de cério: NaOH), mantendo-se o refluxo e agitação intensa por cerca de 15 minutos. Após esse período, foi adicionado um volume de 100 μ L de H₂O₂. A solução resultante adquiriu imediatamente coloração amarela. O sistema foi mantido sob refluxo e agitação intensa por 30 minutos. O sólido amarelo formado foi separado por decantação e lavado com água ultrapura por 3 vezes. Depois, foi lavado e separado em duas porções, sendo que uma foi seca em dessecador e a outra, suspensa em 50 mL de solução 1 g.L⁻¹ de citrato de sódio por 18 horas. A solução funcionalizada foi lavada e centrifugada uma vez para retirar o excesso de citrato de sódio e novamente suspensa em 30 mL de água ultrapura. Essa solução remanescente foi submetida à sonicação por 10 minutos, em modo pulsado (1 s ligado e 1 s desligado) à amplitude de 150 W. A concentração da dispersão coloidal foi determinada por gravimetria. O sólido e a suspensão foram identificados como CeO₂nb-a.

O procedimento acima foi repetido para outra amostra ($\text{CeO}_2\text{nb-b}$), alterando apenas a concentração de NaOH, obtendo-se a razão de concentração molar de 1:20 (cloreto de cério:NaOH). Para a amostra sintetizada com NH_4OH ($\text{CeO}_2\text{nb-c}$), seguiu-se os mesmos procedimentos, alterando apenas a concentração de base, obtendo-se a razão de concentração molar de 1:20 (cloreto de cério: NH_4OH) e o tempo de reação após adição de H_2O_2 , passando a ser de 18 horas.

4.3 Caracterização dos nanomateriais

A identificação das fases cristalinas dos nanomateriais foi caracterizada por difratometria de raios X (difratômetro Shimadzu, incremento $0,05^\circ$ e velocidade de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$), realizada na Faculdade de Tecnologia.

A morfologia das três amostras foi observada com Microscopia Eletrônica de Transmissão, MET pelo equipamento Jeol, modelo JEM 1011, a uma tensão de aceleração de 80 kV, localizado no Laboratório de Microscopia e Microanálises (LMM) do Instituto de Biologia (IB) da UnB.

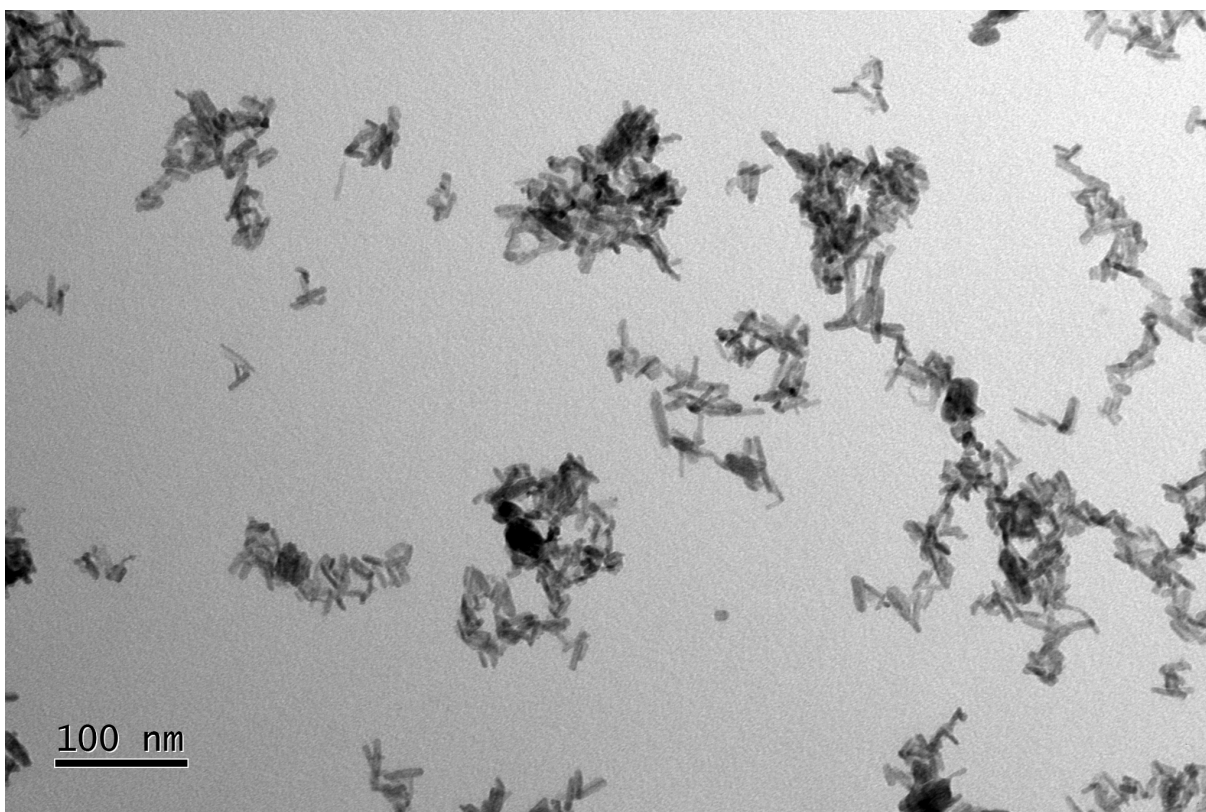
A complementação da análise estrutural se deu pela obtenção dos espectros Raman com um espectrômetro Horiba Jobin Yvon, modelo T64000 (excitação em 532 nm, resolução 1 cm^{-1} definida com uma fenda de abertura de $200 \mu\text{m}$ e lente objetiva com aumento de 100x, potência 2 mW, tempo de integração de 100 s) e dos espectros de infravermelhos com Transformada de Fourier, obtidos com um espectrômetro Bruker, modelo Vertex 70, no modo ATR. Essas análises foram realizadas no Instituto de Física (IF) da UnB. Os espectros UV-Vis foram obtidos das suspensões com um espectrofotômetro ultravioleta-visível e infravermelho próximo Varian, modelo Cary 5000 (varredura de 800 nm a 200 nm; feixe duplo, sem correção de linha de base; cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico) localizado na Central Analítica do Instituto de Química (IQ) da UnB.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As figuras 3, 4 e 5 constituem o conjunto de apresentação das micrografias de MET das amostras $\text{CeO}_2\text{nb-a}$, $\text{CeO}_2\text{nb-b}$ e $\text{CeO}_2\text{nb-c}$, respectivamente. Além disso, essa caracterização é complementada pela distribuição de tamanho das partículas, ilustrada na figura 6.

Figura 3 — Micrografia de MET dos $\text{CeO}_2\text{nb-a}$



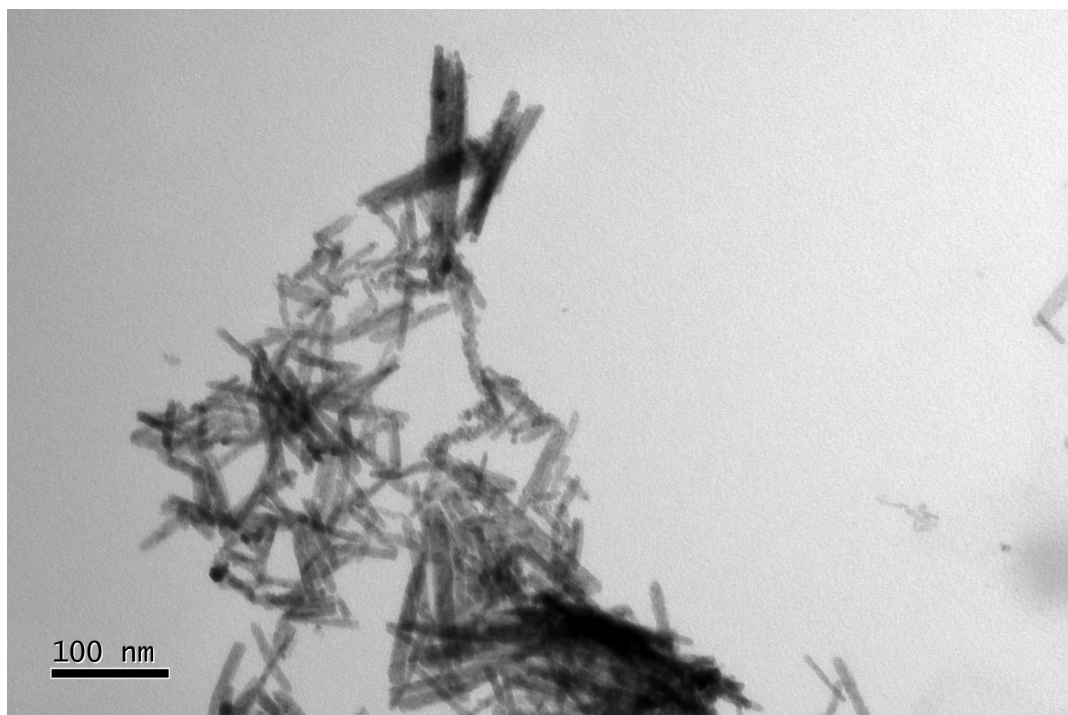
Fonte: Própria

Figura 4 — Micrografia de MET dos CeO₂nb-b



Fonte: Própria

Figura 5 — Micrografia de MET dos CeO₂nb-c

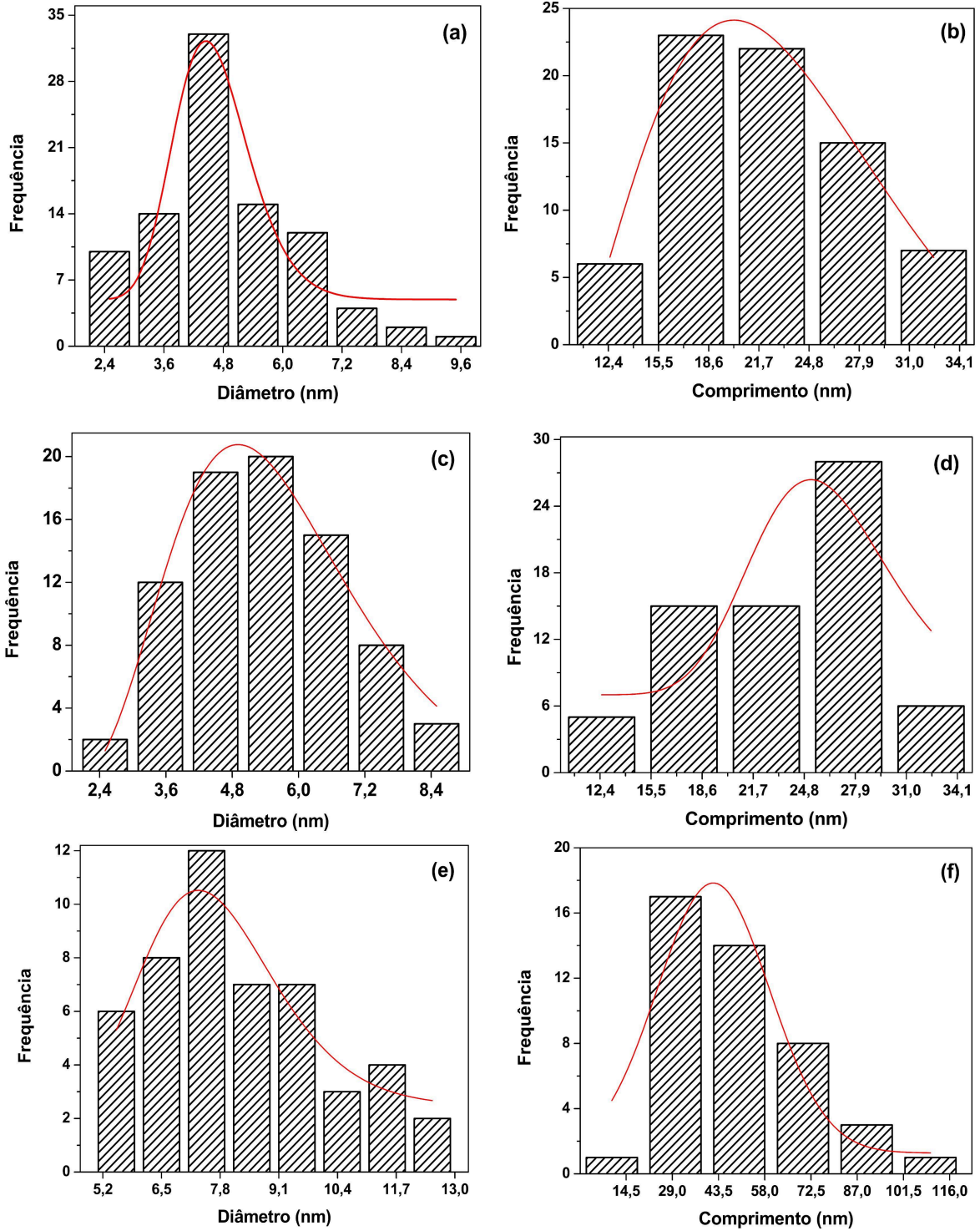


Fonte: Própria

As micrografias de MET afirmam a morfologia em forma de bastão para as três amostras de óxido de cério. Nota-se que os $\text{CeO}_2\text{nb-a}$ e $\text{CeO}_2\text{nb-b}$ sintetizados com concentração de base 6 vezes e 20 vezes a concentração do precursor, apresentam comprimento menor em relação a amostra c formulada com NH_4OH . A partir dessas micrografias, estimou-se as medidas de comprimento e diâmetro dos bastões com auxílio do software de domínio público ImageJ³³.

A figura 6 a seguir apresenta os gráficos de barras das estimativas de diâmetro e comprimento das três amostras. A tabela 2 permite uma melhor avaliação das medidas para cada formulação dos bastonetes em relação à concentração de base utilizada na síntese hidrotermal.

Figura 6 — Histogramas das medidas das amostras de CeO_2nb . **CeO₂nb-a:** a) e b); **CeO₂nb-b:** c) e d); **CeO₂nb-c:** e) e f)



Fonte: Própria

Os valores constantes na tabela 2 foram estimados a partir de uma distribuição log-normal ajustada para cada histograma com auxílio do software Origin.

Tabela 2 — Medidas das amostras de CeO₂nb

Identificação da amostra	Diâmetro do bastonete (nm)	Comprimento do bastonete (nm)	Razão de aspecto
CeO ₂ nb-a	4,53	21,4	4,72
CeO ₂ nb-b	5,29	24,7	4,66
CeO ₂ nb-c	7,48	41,9	5,60

Fonte: Própria

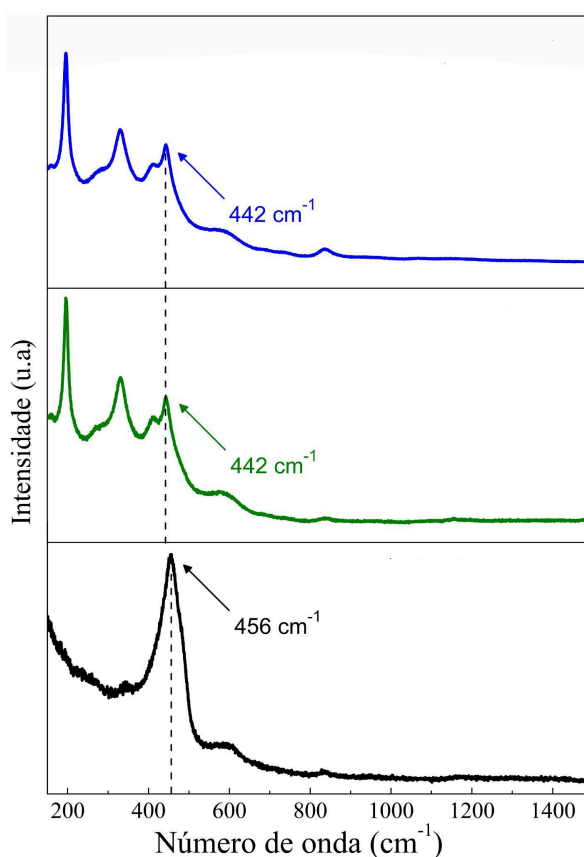
Observa-se o aumento das medidas de diâmetro e comprimento dos bastonetes com o aumento da concentração de NaOH. Essas alterações na morfologia são condizentes com o estudo conduzido por Mai *et al.*³⁴, o qual demonstra um crescimento de diâmetro e comprimento em função do aumento da concentração de hidróxido de sódio. Além disso, as medidas para os CeO₂nb-c formados com NH₄OH aumentaram consideravelmente em relação a seus pares formulados com NaOH, em particular o comprimento. Possivelmente, o aumento do tempo de reação para os CeO₂nb-c tenha favorecido o crescimento dos bastonetes. Esse resultado é semelhante ao relatado na literatura³⁵.

5.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman fornece identificação de fases cristalinas presentes em materiais a partir do número de bandas observadas e seus números de onda que estão relacionados ao seu grupo espacial e às constantes de força das ligações, respectivamente. Para o CeO₂ maciço, o pico mais intenso é observado em 466 cm⁻¹ atribuído ao modo de estiramento simétrico F_{2g} da ligação Ce-O³⁶. Conforme detalhado na literatura, a diminuição do tamanho do cristalito provoca o alargamento do pico de intensidade e o relaxamento da superfície resultando no deslocamento para menores energias. Os picos de intensidade do

espalhamento Raman dos CeO_2nb mostrados na figura 7 confirmam o que foi dito anteriormente. Vale ressaltar que os picos de intensidade dos $\text{CeO}_2\text{nb-a}$ e $\text{CeO}_2\text{nb-b}$, apesar de pouco alargados, têm menores energias pois são menores em comprimento e diâmetro em relação ao $\text{CeO}_2\text{nb-c}$.

Figura 7 — Espectros de espalhamento Raman dos CeO_2nb com laser de 532 nm. $\text{CeO}_2\text{nb-a}$ (azul), $\text{CeO}_2\text{nb-b}$ (verde) e $\text{CeO}_2\text{nb-c}$ (preto)

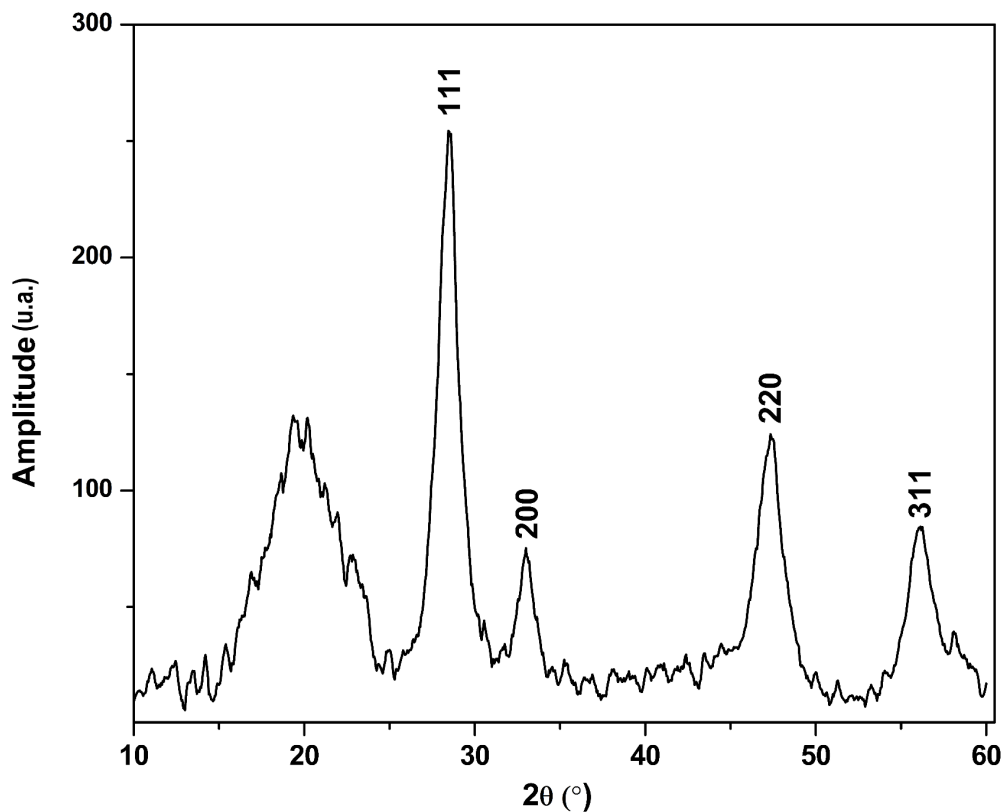


Fonte: Própria

5.3 Difractometria de Raios X (DRX)

Continuando a discussão sobre caracterização estrutural das CeO_2nb , foram realizados estudos de difração de raios X para fornecer informações sobre a cristalinidade e estrutura das amostras. Na Figura 8 são apresentados os padrões de DRX para a $\text{CeO}_2\text{nb-c}$ sintetizada com hidróxido de amônio. Os picos de DRX observados em 28.45° , 33.01° , 47.30° e 56.11° estão em boa concordância com a estrutura cúbica de face centrada do CeO_2 e são atribuídos aos planos (111), (200), (220) e (311)³⁷.

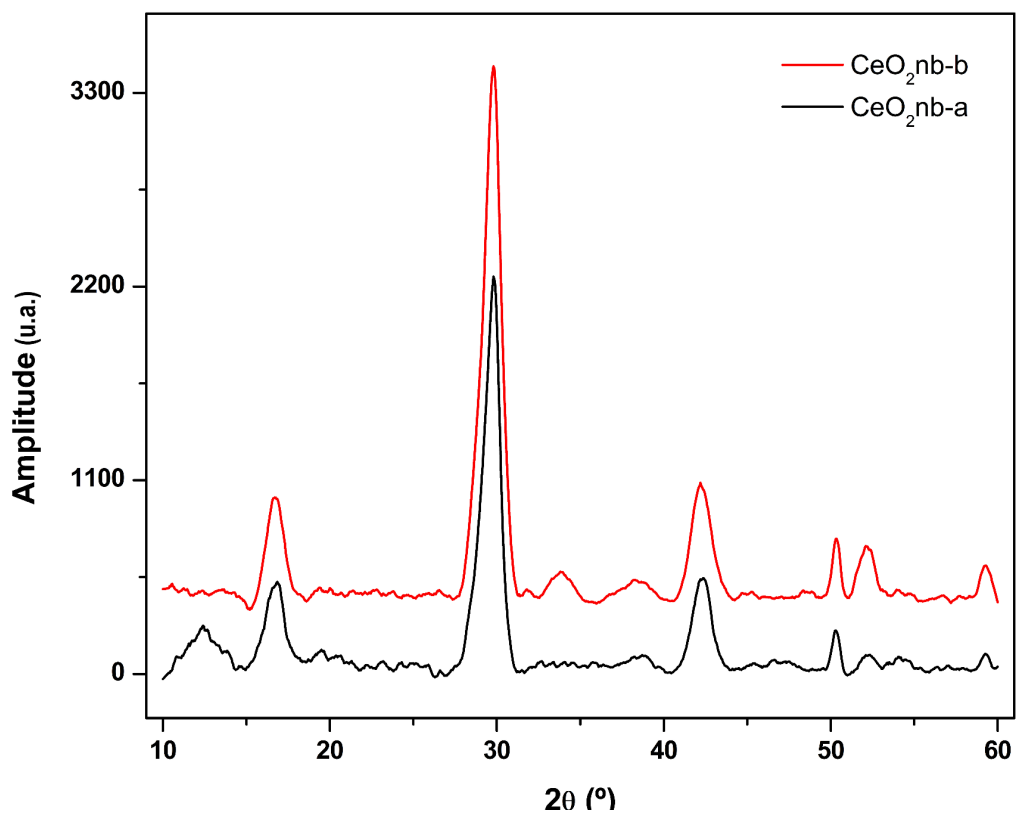
Figura 8 — Difratoograma de raios X do pó de $\text{CeO}_2\text{nb-c}$, com indicação dos picos de reflexão



Fonte: Própria

Nas amostras sintetizadas com NaOH, os difratogramas indicam a presença de impurezas e optou-se por apresentá-los em outra figura (figura 9). O pico de maior intensidade em ambas as amostras é de $2\theta = 29.75^\circ$, pequeno desvio em relação ao pico análogo do $\text{CeO}_2\text{nb-c}$. Não foi encontrado na literatura padrões semelhantes ao pico de maior intensidade e demais picos para essas amostras, $\text{CeO}_2\text{nb-a}$ e $\text{CeO}_2\text{nb-b}$. Analisando as condições de reação, suspeita-se que os cátions Na^+ não removidos por lavagens insuficientes, causaram as possíveis interferências gerando picos de difração desconhecidos.

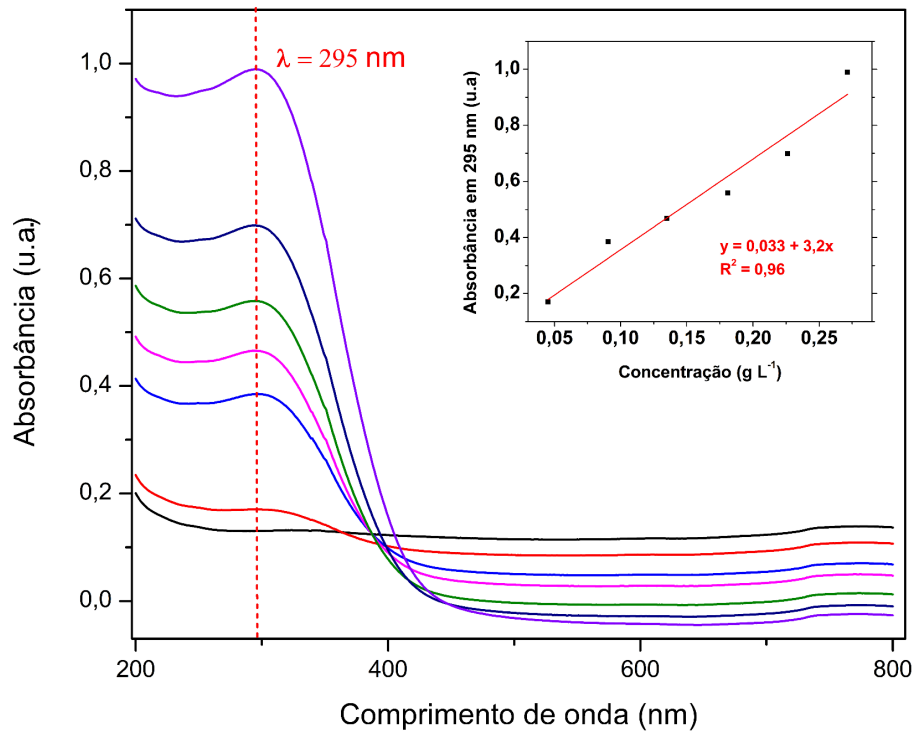
Figura 9 — Difratogramas de raios X do pó de CeO₂nb-a (preto) e CeO₂nb-b (vermelho)



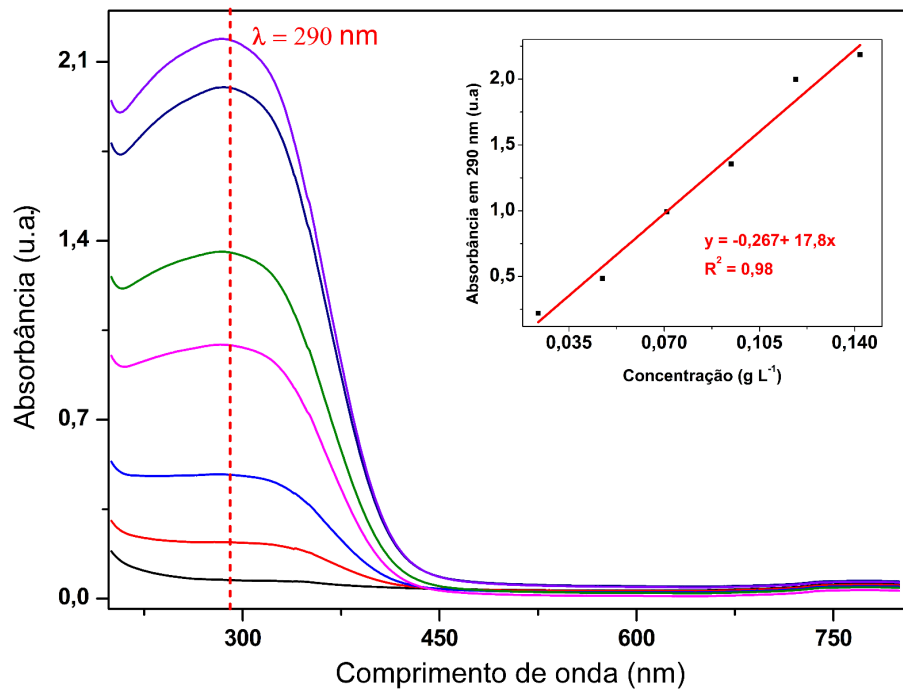
Fonte: Própria

5.4 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta - Visível (UV-Vis)

Além das informações obtidas por MET, Raman e DRX, também foi analisado o espectro UV-Vis das suspensões de CeO₂nb e com o conhecimento das absorbâncias e das concentrações, plotou-se as curvas de calibração.

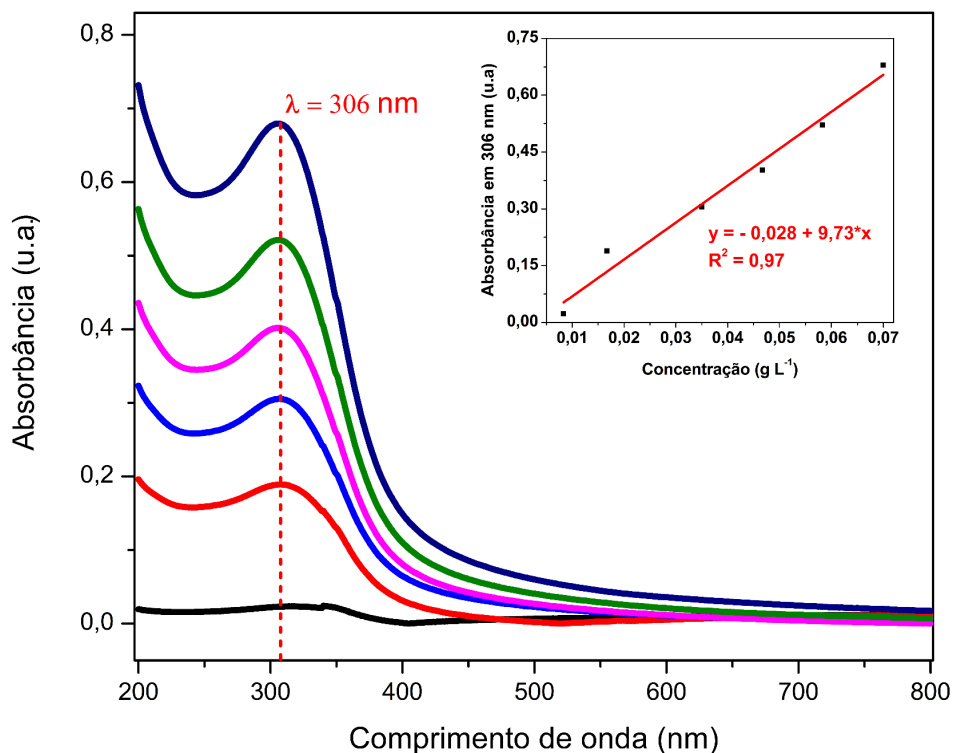
Figura 10 — Espectro de absorção UV-Vis de CeO₂nb-a em diferentes concentrações

Fonte: Própria

Figura 11 — Espectro de absorção UV-Vis de CeO₂nb-b em diferentes concentrações

Fonte: Própria

Figura 12 — Espectro de absorção UV-Vis de CeO₂nb-c em diferentes concentrações



Fonte: Própria

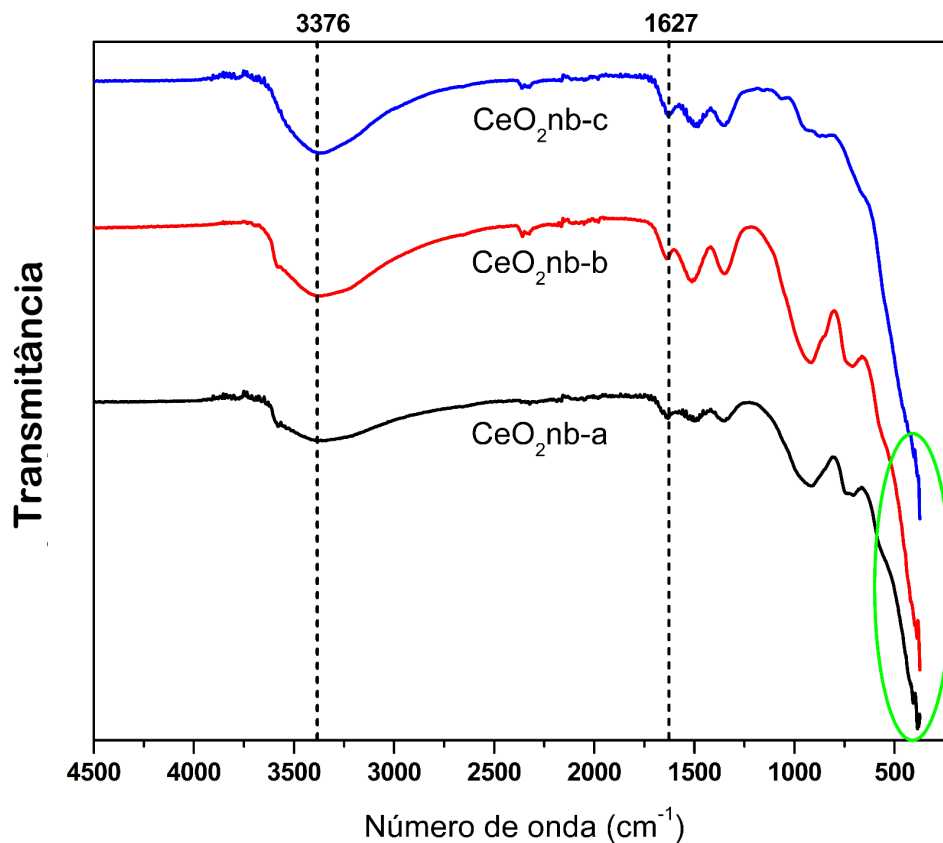
Verifica-se que os três espectros apresentam picos de absorbâncias relativamente próximos entre si, pois são característicos da transferência de carga do íon O²⁻ (2p) → íon Ce⁴⁺ (4f) no CeO₂³⁸. Esse aumento gradual nos picos de absorbância, correspondem em parte ao aumento também gradual nas medidas dos bastões³⁵. Tal comportamento não é visto entre os picos de absorbância das amostras de CeO₂nb-a e CeO₂nb-b. De “a” para “b” ocorre pequeno aumento nas medidas de diâmetro e comprimento.

5.5 Espectroscopia de absorção no Infravermelho (FT-IR)

Na figura 13 são apresentados os espectros FT-IR das amostras de CeO₂nb. A ampla absorção na banda de frequência de 3700 cm⁻¹ a 3000 cm⁻¹ com um pico observável em 3376 cm⁻¹ e a banda de absorção em 1627 cm⁻¹ são atribuídos às vibrações de estiramento O-H proveniente de moléculas de água adsorvidas e grupos hidroxilas na superfície dos CeO₂np³⁹.

Água residual e grupos hidroxila são geralmente detectados em amostras de nanopartículas de cério preparados independente no método de síntese usado, sendo necessário um tratamento térmico adicional para sua eliminação⁴⁰. O círculo de borda esverdeada demarca a faixa de banda de absorção característica de nanopartículas de óxido de cério. Devido a baixa intensidade dos picos, não é possível vê-los com clareza, no entanto, há um pico muito fraco de aproximadamente 411 cm^{-1} , característico da ligação Ce-O⁴¹.

Figura 13 — Espectros FT-IR das amostras de CeO₂nb: CeO₂nb-a (preto), CeO₂nb-b (vermelho) e CeO₂nb-c (azul)



Fonte: Própria

6. CONCLUSÃO

A síntese dos CeO₂nb foi considerada efetiva. A morfologia de bastão foi comprovada pelas micrografias de MET para as três amostras. As micrografias de MET também confirmaram o aumento gradual das medidas das amostras CeO₂nb-a e CeO₂nb-b, à medida que se aumentou a concentração de base na síntese. Além disso, ficou comprovado que o aumento do tempo de refluxo influencia diretamente no tamanho da nanopartícula.

Os espectros Raman das três amostras apresentaram os espalhamentos típicos do CeO₂ maciço, mas seguindo as características de nanopartículas: alargamento do pico e deslocamento para menores energias. Para os difratogramas de raio X, apenas os picos de difração da amostra CeO₂nb-c apresentaram semelhança com a estrutura cristalina do CeO₂. Nas demais amostras houveram interferências que resultaram no deslocamento considerável do picos. Constatou-se que a quantidade de lavagens com descarte do sobrenadante foram insuficientes, resultando na presença de impurezas que dificultaram uma análise precisa.

A caracterização por espectroscopia no UV-Vis gerou picos de absorbância dentro da faixa para nanopartículas de CeO₂. Tal resultado tem por fonte a transição eletrônica entre o íon O²⁻ e o íon Ce⁴⁺. Na espectroscopia no infravermelho, uma banda fraca e característica na faixa de 411 cm⁻¹, referente à ligação Ce — O, foi vista para as três amostras.

Em suma, este trabalho alcançou resultados satisfatórios, proporcionando uma base dos principais dados que são necessários para se caracterizar uma amostra contendo nanopartículas. Dentre os dados que não estiveram em concordância com a literatura, estes permitiram localizar as falhas durante a síntese, para que não se repitam novamente. O que foi relatado aqui contribuirá com possíveis artigos e servirá de um princípio para um possível mestrado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Huang, X., Jain, P. K., El-Sayed, I. H., & El-Sayed, M. A. (2007). **Gold Nanoparticles: Interesting Optical Properties and Recent Applications in Cancer Diagnostics and Therapy.** *Nanomedicine*, 2(5), 681–693.
- 2 - Usman, M., Farooq, M., Wakeel, A., Nawaz, A., Cheema, S. A., Rehman, H. ur, Ashraf, I., & Sanaullah, M. (2020). **Nanotechnology in agriculture: Current status, challenges and future opportunities.** *Science of The Total Environment*, 721, 137778.
- 3 - Mastronardi, E., Tsae, P., Zhang, X., Monreal, C., & DeRosa, M. C. (2015). **Strategic Role of Nanotechnology in Fertilizers: Potential and Limitations.** In *Nanotechnologies in Food and Agriculture* (pp. 25–67). Springer International Publishing.
- 4 - Korsvik, C., Patil, S., Seal, S., & Self, W. T. (2007). **Superoxide dismutase mimetic properties exhibited by vacancy engineered ceria nanoparticles.** *Chemical Communications*, 10, 1056.
- 5 - Celardo, I., Pedersen, J. Z., Traversa, E., & Ghibelli, L. (2011). **Pharmacological potential of cerium oxide nanoparticles.** *Nanoscale*, 3(4), 1411.
- 6 - Yang, Y., Mao, Z., Huang, W., Liu, L., Li, J., Li, J., & Wu, Q. (2016). **Redox enzyme-mimicking activities of CeO₂ nanostructures: Intrinsic influence of exposed facets.** *Scientific Reports*, 6(1), 35344.
- 7 - Gomes, E. C., Ribeiro, C. L., Santos, V. O., & Paterno, L. G. (2023). **Differential Pulse Voltammetric Detection of Acetaminophen Using Nickel Phthalocyanine/CeO₂-Modified ITO Electrodes.** *Chemosensors*, 11(3), 154.
- 8 - MOUTINHO, T. M.; VERA, Y. M. **Cério: fontes, propriedades, processos de separação, e mercado atual - revisão.** Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014. (Série Estudos e Documentos, 85).
- 9 - Site da Web [https://webmineral.com/data/Monazite-\(Ce\).shtml](https://webmineral.com/data/Monazite-(Ce).shtml). Acesso em: 14/05/2024.
- 10 - Sousa Filho, P. C. de, & Serra, O. A. (2014). **RARE EARTHS IN BRAZIL: HISTORICAL ASPECTS, PRODUCTION, AND PERSPECTIVES.** *Química Nova*, 37(4).
- 11 - Sun, C., Li, H., & Chen, L. (2012). **Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications.** *Energy & Environmental Science*, 5(9), 8475.
- 12 - Xu, C., & Qu, X. (2014). **Cerium oxide nanoparticle: a remarkably versatile rare earth nanomaterial for biological applications.** *NPG Asia Materials*, 6(3), e90–e90.

- 13 - Gangopadhyay, S., Frolov, D. D., Masunov, A. E., & Seal, S. (2014). **Structure and properties of cerium oxides in bulk and nanoparticulate forms.** *Journal of Alloys and Compounds*, 584, 199–208.
- 14 - Holgado, J. P., Alvarez, R., & Munuera, G. (2000). **Study of CeO₂ XPS spectra by factor analysis: reduction of CeO₂.** *Applied Surface Science*, 161(3–4), 301–315.
- 15 - Khan, M. E., Khan, M. M., & Cho, M. H. (2017). **Ce³⁺-ion, Surface Oxygen Vacancy, and Visible Light-induced Photocatalytic Dye Degradation and Photocapacitive Performance of CeO₂-Graphene Nanostructures.** *Scientific Reports*, 7(1), 5928.
- 16 - Yang, C., Ning, X., Chen, S., Hou, X., Xia, X., Zhang, Z., Ding, W., & Peng, L. (2023). **Fine control for the preparation of ceria nanorods (111).** *RSC Advances*, 13(31), 21271–21276.
- 17 - Tang, W.-X., & Gao, P.-X. (2016). **Nanostructured cerium oxide: preparation, characterization, and application in energy and environmental catalysis.** *MRS Communications*, 6(4), 311–329.
- 18 - TROVARELLI, A. (1996). **Catalytic Properties of Ceria and CeO₂ -Containing Materials.** *Catalysis Reviews*, 38(4), 439–520.
- 19 - Trovarelli, A., & Llorca, J. (2017). **Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis?.** *ACS Catalysis*, 7(7), 4716–4735.
- 20 - Kröger, F. A., & Vink, H. J. (1956). **Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids** (pp. 307–435).
- 21 - Singh, K., Kumar, K., Srivastava, S., & Chowdhury, A. (2017). **Effect of rare-earth doping in CeO₂ matrix: Correlations with structure, catalytic and visible light photocatalytic properties.** *Ceramics International*, 43(18), 17041–17047.
- 22 - ZHOU, K., WANG, X., SUN, X., PENG, Q., & LI, Y. (2005). **Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes.** *Journal of Catalysis*, 229(1), 206–212.
- 23 - Wu, Z., Li, M., & Overbury, S. H. (2012). **On the structure dependence of CO oxidation over CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes.** *Journal of Catalysis*, 285(1), 61–73.
- 24 - Abbas, F., Iqbal, J., Maqbool, Q., Jan, T., Ullah, M. O., Nawaz, B., Nazar, M., Naqvi, M. S. H., & Ahmad, I. (2017). **ROS mediated malignancy cured performance of morphological, optical, and electrically tuned Sn doped CeO₂ nanostructures.** *AIP Advances*, 7(9).
- 25 - Heckert, E. G., Karakoti, A. S., Seal, S., & Self, W. T. (2008). **The role of cerium redox state in the SOD mimetic activity of nanoceria.** *Biomaterials*, 29(18), 2705–2709.

- 26 - Singh, R., & Singh, S. (2015). **Role of phosphate on stability and catalase mimetic activity of cerium oxide nanoparticles.** *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 132, 78–84.
- 27 - Tian, Z., Li, J., Zhang, Z., Gao, W., Zhou, X., & Qu, Y. (2015). **Highly sensitive and robust peroxidase-like activity of porous nanorods of ceria and their application for breast cancer detection.** *Biomaterials*, 59, 116–124.
- 28 - Asati, A., Santra, S., Kaittanis, C., Nath, S., & Perez, J. M. (2009). **Oxidase-Like Activity of Polymer-Coated Cerium Oxide Nanoparticles.** *Angewandte Chemie International Edition*, 48(13).
- 29 - Kuchma, M. H., Komanski, C. B., Colon, J., Teblum, A., Masunov, A. E., Alvarado, B., Babu, S., Seal, S., Summy, J., & Baker, C. H. (2010). **Phosphate ester hydrolysis of biologically relevant molecules by cerium oxide nanoparticles.** *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 6(6), 738–744.
- 30 - Nelson, B., Johnson, M., Walker, M., Riley, K., & Sims, C. (2016). **Antioxidant Cerium Oxide Nanoparticles in Biology and Medicine.** *Antioxidants*, 5(2), 15. <https://doi.org/10.3390/antiox5020015>
- 31 - Xu, C., Qu, X. (2014). **Cerium oxide nanoparticle: a remarkably versatile rare earth nanomaterial for biological applications.** *NPG Asia Mater* 6, e90.
- 32 - Dăscălescu, D., & Apetrei, C. (2021). **Nanomaterials Based Electrochemical Sensors for Serotonin Detection: A Review.** *Chemosensors*, 9(1), 14.
- 33 - Schneider, C. A., Rasband, W. S., & Eliceiri, K. W. (2012). **NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis.** *Nature Methods*, 9(7), 671–675.
- 34 - Mai, H.-X., Sun, L.-D., Zhang, Y.-W., Si, R., Feng, W., Zhang, H.-P., Liu, H.-C., & Yan, C.-H. (2005). **Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes.** *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(51), 24380–24385.
- 35 - Gao, F., Lu, Q., & Komarneni, S. (2006). **Fast Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles and Nanorods.** *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(12), 3812–3819.
- 36 - Loridant, S. (2021). **Raman spectroscopy as a powerful tool to characterize ceria-based catalysts.** *Catalysis Today*, 373, 98–111.
- 37 - Stelmachowski, P., Ciura, K., Indyka, P., & Kotarba, A. (2017). **Facile synthesis of ordered CeO₂ nanorod assemblies: Morphology and reactivity.** *Materials Chemistry and Physics*, 201, 139–146.

- 38 - Babitha, K.K., Sreedevi, A., Priyanka, K.P., Sabu, Bobby, VARGHESE, THOMAS (2015). **Structural characterization and optical studies of CeO₂ nanoparticles synthesized by chemical precipitation.** *Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP)*, 53, 596-603.
- 39 - Panahi-Kalamuei, M., Alizadeh, S., Mousavi-Kamazani, M., & Salavati-Niasari, M. (2015). **Synthesis and characterization of CeO₂ nanoparticles via hydrothermal route.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1301–1305.
- 40 - M dos Santos, M. L., Lima, R. C., Riccardi, C. S., Tranquilin, R. L., Bueno, P. R., Varela, J. A., & Longo, E. (2008). **Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method.** *Materials Letters*, 62(30), 4509–4511.
- 41 - Palard, M., Balencie, J., Maguer, A., & Hochepeid, J.-F. (2010). **Effect of hydrothermal ripening on the photoluminescence properties of pure and doped cerium oxide nanoparticles.** *Materials Chemistry and Physics*, 120(1), 79–88.