

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE CÉRIO PARA POSSÍVEL APLICAÇÃO EM FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES

Daniel Moro Druzian¹; Leandro Rodrigues Oviedo²; Pâmela Cristine Muraro³; Robson Dias Wouters⁴; Sthéfany Nunes Loureiro⁵; William Leonardo da Silva⁶

RESUMO

Desenvolver e caracterizar CeO₂-NPs para aplicação na fotodegradação dos MB e MO. As CeO₂-NPs foram preparadas por meio da biossíntese utilizando *Matricaria recutita*, onde, foram caracterizadas por DRX, FTIR-ATR, MEV-FEG, porosimetria de N₂, PZ e pH_{Pcz}. Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em um reator batelada, sob radiação visível. Além disso, foi utilizado o DCCR 2² para determinação da condição ideal da biossíntese. DCCR 2² indicou a condição ideal de 6 mg.L⁻¹ (extrato) e 120 min com rendimento de 15,71% e diâmetro de cristalito de 16,36 nm. As caracterizações indicaram; picos característicos do CeO₂, morfologia heterogênea e tamanho médio de 12 nm, isothermas do tipo IV, S_{BET} de 30 m².g⁻¹, D_p de 8,4 nm, PZ = -5,8 mV e pH_{Pcz} em torno de 6,49. As CeO₂-NPs apresentaram uma percentagem de remoção de 93% (MB.MO) com k=0,0139 min⁻¹. Por conseguinte, foi possível sintetizar CeO₂-NPs, com grande potencial para aplicação como nanocatalisador.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea; Nanopartículas metálicas; Poluentes orgânicos; Sustentabilidade.

Eixo Temático: Tecnologia, Inovação e Desenvolvimento Sustentável.

1. INTRODUÇÃO

A poluição das águas residuais devido ao descarte incorreto de poluentes orgânicos tem sido uma grande preocupação da sociedade (HE *et al.*, 2018). Assim, os corantes orgânicos representam um sério risco para a saúde humana, como irritação da pele e dos olhos e doenças respiratórias (AHMED *et al.*, 2017). Vale ressaltar que as indústrias têxteis são a principal fonte de águas residuárias, gerando anualmente cerca de 10.000 toneladas, principalmente de corantes

¹Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Nanociências – Universidade Franciscana (UFN) - daniel.druzian@ufn.edu.br

²Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Nanociências - Universidade Franciscana (UFN) - leandro.oviedo@ufn.edu.br

³Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Nanociências Pâmela Cristine Muraro – Universidade Franciscana (UFN) - pamelamuraro@ufn.edu.br

⁴Bolsista PROBIC/Fapergs – Universidade Franciscana (UFN) - robson.wouters@ufn.edu.br

⁵Bolsista PROBIC/CNPq – Universidade Franciscana (UFN) - s.loureiro@ufn.edu.br

⁶Orientador Professor do Programa de Pós-Graduação em Nanociências – Universidade Franciscana - w.silva@ufn.edu.br

orgânicos, como o azul de metileno (MB) e o alaranja de metila (MO) (NYANGIWE *et al.*, 2018; YASEEN; SCHOLZ, 2019; FITO; ABRHAM; ANGASSA, 2020).

Tecnologias mais eficientes de tratamento de águas residuárias são necessárias para mitigar ou reduzir o impacto ambiental causado pelos corantes orgânicos (THERON; WALKER; CLOETE, 2008). A fotocatalise heterogênea é um processo no qual o catalisador (semicondutor) é ativado pela luz (UV ou luz visível), gerando espécies reativas de oxigênio (ROS), como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (FOTEINIS *et al.*, 2018). Assim, essas espécies reativas são capazes de reagir de forma não seletiva com a matéria orgânica para degradá-las (ABBASI *et al.*, 2018).

Os nanocatalisadores à base de cério ($\text{CeO}_2\text{-NPs}$) são caracterizados por sua energia de banda proibida ($E_g \approx 3,1 \text{ eV}$), estabilidade térmica e química e custo relativamente baixo. (CELARDO; TRAVERSA; GHIBELLI, 2011). No entanto, destacam-se algumas desvantagens na síntese de $\text{CeO}_2\text{-NPs}$, como o uso de solventes orgânicos nocivos e agentes redutores (SAKTHIRAJ; BALASUBRAMANIAN, 2019). Assim, a síntese verde das $\text{CeO}_2\text{-NPs}$ a partir de agentes redutores naturais, como extratos de plantas (*Solanum nigrum* e *Camellia sinensis*), apresenta-se como uma alternativa atraente (MUTHUVEL *et al.*, 2020; KHAN *et al.*, 2022).

Neste contexto, este estudo visa sintetizar e caracterizar $\text{CeO}_2\text{-NPs}$ usando síntese verde a partir do extrato de *M. recutita* para fotodegradação de MB e/ou MO sob radiação visível.

2. METODOLOGIA

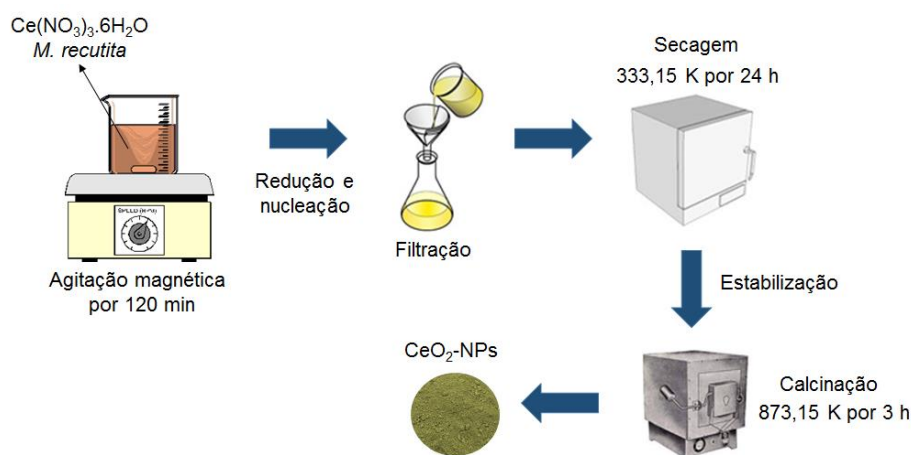
2.1 PREPARO DO EXTRATO DE *M. recutita*

6 gramas de folhas de camomila-vulgar (*M. recutita*) foram misturadas com 150 mL de água destilada sob agitação magnética (300 rpm) sob $353,15 \pm 2 \text{ K}$ por 20 min, conforme a literatura (KUMAR *et al.*, 2021). Posteriormente, a solução foi filtrada e o extrato foi armazenado em frascos âmbar em temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

2.2 BIOSÍNTESE DAS CeO₂-NPs

CeO₂-NPs foram sintetizados por um processo de biossíntese (Figura 1) utilizando 0,1 mol.L⁻¹ de Nitrato de Cério III Hexahidratado (Ce(NO₃)₃.6H₂O – Sigma-Aldrich) com o extrato de *M.recutita*, conforme a literatura (AYODHYA *et al.*, 2022). Assim, sob agitação magnética (300 rpm) à 353,15 ± 2 K por 120 min, para redução do precursor metálico e nucleação das nanopartículas. Após, o precipitado foi filtrado (φ= 12,5 cm), seco (333,15 ± 2 K por 24 h) e calcinado a 873,15± 2 K por 3 h, para estabilização. O rendimento da biossíntese foi calculado pela Equação 1.

Figura 1 – Biossíntese das CeO₂-NPs a partir do extrato de *M. recutita*



Fonte: Construção do autor.

$$R (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad (1)$$

Onde: R= Redimento da biosíntese (%); m_i= massa inicial das folhas; e m_f= massa final das CeO₂-NPs.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DAS CeO₂-NPs

Os picos cristalinos foram determinados pela difração de raios X (DRX) utilizando um difratômetro Bruker (D2 Advance, λ_{Cu-α}= 0,15415 nm) variando de 5° a 70°, com 30 kV (tensão de aceleração) e 30 mA (corrente aplicada). Além disso, foi calculado o tamanho médio das partículas, conforme a Equação 2 (SILVA *et al.*, 2007).

$$d = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$

Onde: λ = 0,15418 nm; β = largura total na metade do máximo (FWHM); θ (°)= ângulo de difração de Bragg; e d (nm)= tamanho médio das partículas.

Para análise estrutural foi utilizado a espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) no equipamento Perkin Elmer Spectrum Frontier com acessório ATR na faixa de 4000 e 400 cm^{-1} . A análise textural foi realizada por fisiossorção de N_2 (métodos BET e BJH) variando 0,05 a 1,0 (pressão relativa) no equipamento Micromeritics ASAP 2020 Plus. NanoZS Malvern-Zetasizer® (ZEN3600, Reino Unido) foi utilizado para determinar a carga superficial pela análise do potencial zeta. Além disso, as características morfológicas foram determinadas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura MIRA3 (TESCAN) com Canhão de Emissão por Campo (MEV-FEG) com magnificação de 50 kx e o tamanho de partícula foi calculado pelo software ImagemJ®. Os ensaios de ponto de carga zero (pH_{PCZ}) utilizou a metodologia de 11 ensaios (EL-FADL; ELBARBARY, 2021).

2.4 DELINEAMENTO DO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR)

Para determinar a condição ideal de biosíntese foi utilizado o DCCR 2^2 , conforme a Tabela 1. Assim, as variáveis selecionadas foram a concentração de *M. recutita* (g.L^{-1}) e tempo de reação (min).

Tabela 1 - Design experimental DCCR 2^2 para biossíntese das CeO_2 -NPs

Variables		
Order	Extract [g L^{-1}]	Time (min)
(-1.41)	0.568	48
(-1)	1.5	60
0	3.75	90
(+1)	6	120
(+1.41)	6.93	134

Fonte: Construção do autor.

2.5 ENSAIO DA FOTODEGRADAÇÃO DE MB.MO

O ensaio de fotocatalise heterogênea consistiu em utilizar as CeO₂-NPs como catalisador e os corantes MB.MO como molécula alvo, ocorrendo em duas etapas; (a) estágio onde há equilíbrio do MB.MO na superfície das CeO₂-NPs por interações de adsorção/dessorção (cerca de 60 min), e (b) estágio da fotodegradação no qual são coletadas alíquotas na radiação visível em tempos pré-determinados (5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 min), filtradas ($\phi = 0,45 \mu\text{m}$), e diluídas (1:10 v.v⁻¹). Para determinação da degradação do MB.MO foi realizado por meio da análise no espectrofotômetro UV-vis (Shimadzu 1280, Alemanha) em $\lambda = 469 \text{ nm}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 DCCR DA BIOSSÍNTESE DAS CeO₂-NPs

A Tabela 2 apresenta o design experimental da síntese das CeO₂-NPs, com variáveis independentes e dependentes.

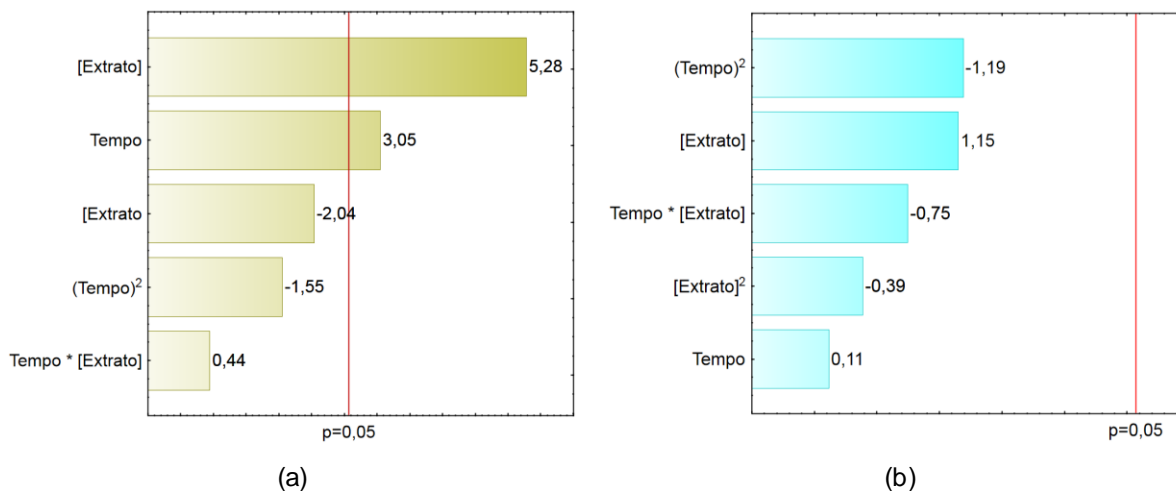
Tabela 2 – Resultados do DCCR 2²

Extrato (g.L ⁻¹)	Tempo (min)	Rendimento (%)	d (nm)
6	120	15,71	16,36
6,93	110	16,77	63,27
3,75	48	3,28	27,00
3,75	134	15,56	46,66
6	60	13,21	51,36
3,75	90	12,84	52,18
1,5	120	5,85	39,99
3,75	90	13,13	51,10
1,5	60	4,92	32,35
0,57	110	2,42	30,60
3,75	90	13,06	50,09

Fonte: Construção do autor.

Conforme a Tabela 2, a condição ideal de síntese foi de [extrato] = 6 g.L⁻¹ e tempo de reação 120 min com rendimento de 15,71 % e diâmetro médio de cristalito de 16,36 nm. A Figura 2 apresenta os efeitos das variáveis independentes na síntese das CeO₂-NPs por meio do gráfico de pareto.

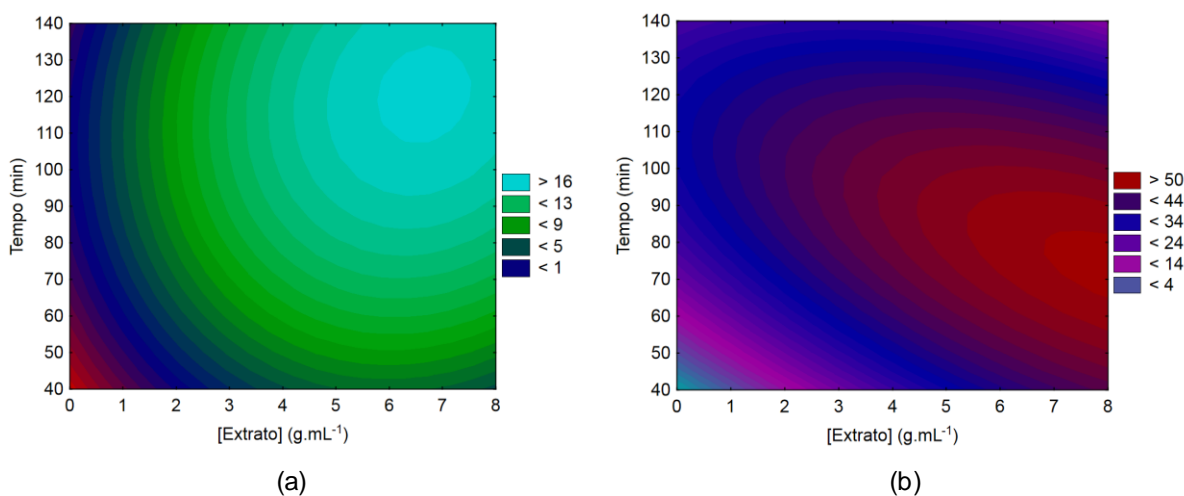
Figura 2 – Gráfico de Pareto para a biossíntese de CeO₂-NPs para (a) rendimento e (b) diâmetro médio de cristalito



Fonte: Construção do autor.

Conforme a Figura 2, foi possível verificar que a concentração linear do extrato e o tempo final de reação influenciaram positivamente no rendimento da síntese das CeO₂-NPs (Fig 2a). No entanto, em relação ao diâmetro médio de cristalito, não apresentou diferença significativa para ambas as variáveis (Fig 2b), possivelmente devido às diferentes reduções de nanopartículas na biossíntese, dificultando o controle desse parâmetro (HUAMAN *et al.*, 2021). A Figura 3 apresentar as superfícies de resposta do processo de biossíntese.

Figura 3 – Superfícies de resposta 2D para a síntese de CeO₂-NPs para (a) rendimento e (b) diâmetro médio de cristalito

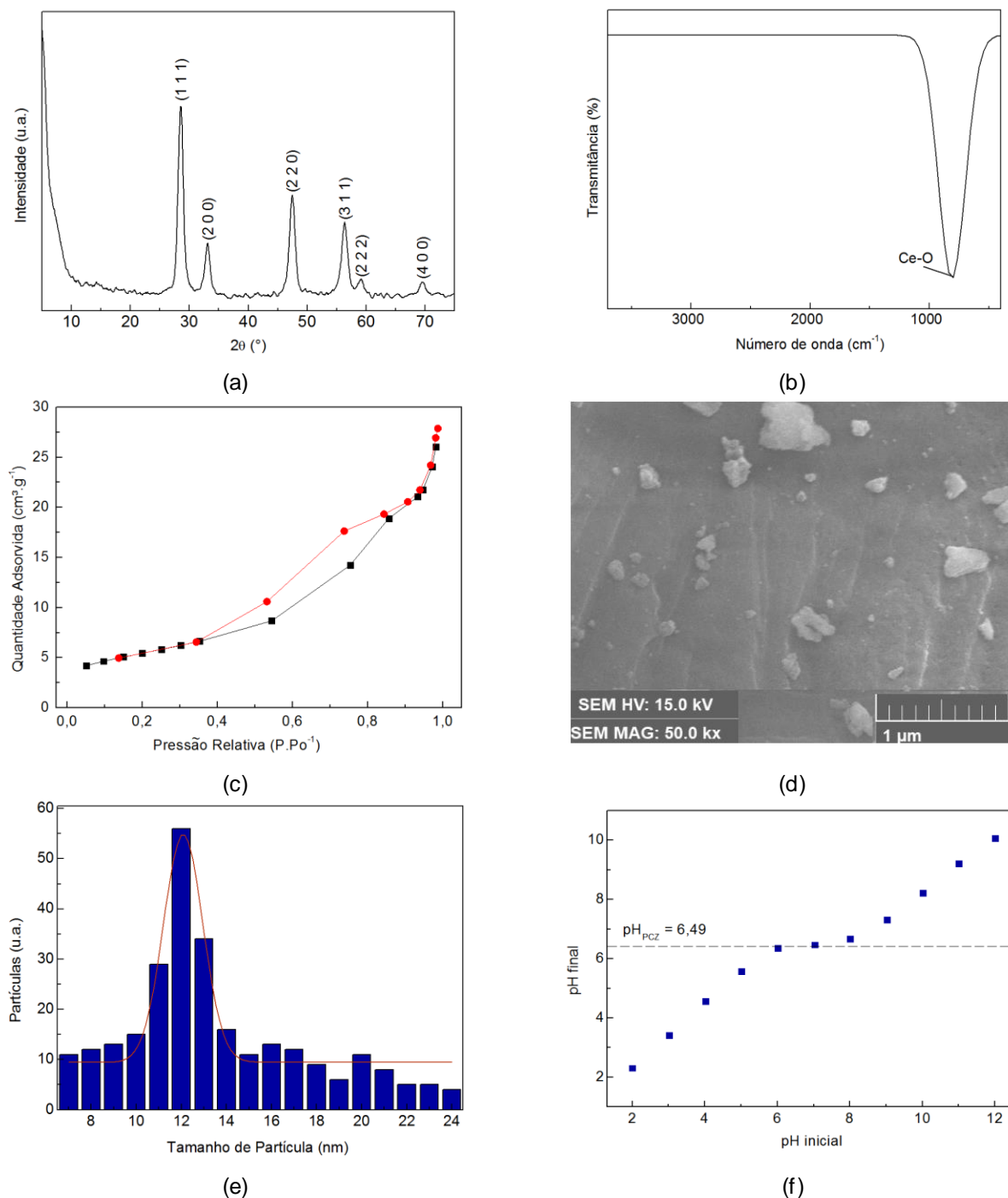


Fonte: Construção do autor.

3.2 CARACTERIZAÇÕES DAS CeO₂-NPs

A Figura 4 apresenta os resultados das caracterizações das CeO₂-NPs; (a) DRX; (b) FTIR-ATR; (c) Isotermas N₂; (d) e (e) MEV-FEG e; (f) pH_{PCZ}.

Figura 4 - Resultados das caracterizações das CeO₂-NPs; (a) DRX; (b) FTIR-ATR; (c) Isotermas N₂; (d) e (e) MEV-FEG e; (f) pH_{PCZ}.



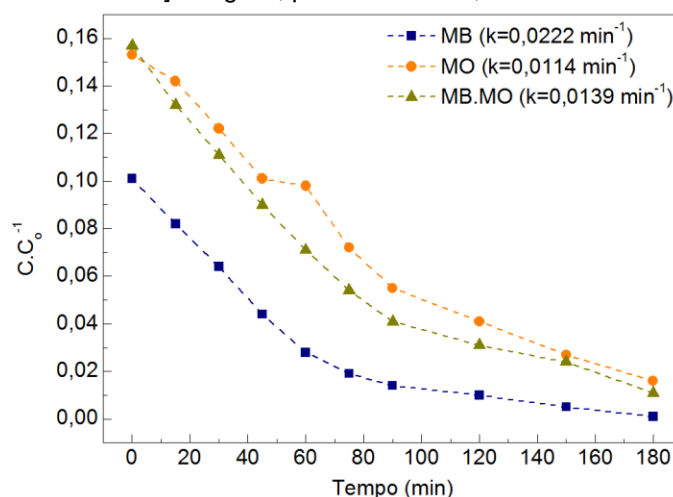
Fonte: Construção do autor.

De acordo com a Figura 4(a), as CeO₂-NPs demonstraram planos difratados correspondentes da Cerionita (CeO₂ - COD 9009008) com picos e planos interplanares característicos em 28,47° (111), 32,77° (200), 47,33° (220), 56,27° (311), 59,04° (222) e 69,05° (400). Além disso, o tamanho médio de cristalito foi de 16,36 nm, sugerindo uma baixa energia de band gap, aumentando a taxa de reação da fotocatalise heterogênea (VORONTSOV; TSYBULYA, 2018). A Fig 4(b) apresentou o espectro do FTIR-ATR, onde foi possível verificar em 827 cm⁻¹ uma ampla banda de absorção correspondente a vibração de estiramento característico do Ce-O (BALASUBRAMAINAM; GANESH; NARAYANA, 2014). A Fig 4(c), as CeO₂-NPs apresentaram uma classificação de isoterma tipo IV (mesoporosas) com histerese H3 (agregados não rígidos de partículas em forma de placa), possivelmente, devido ao método de biossíntese (IUPAC, 1985). Além disso, demonstrou uma área de superficial (30 m².g⁻¹), volume de poros (0,0043 cm³.g⁻¹), diâmetro de poros (8,4 nm) e carga superficial negativa (-5,9 mV). As Figura 4(d) e 4(e) apresentam a micrografia das CeO₂-NPs, foi possível verificar uma morfologia heterogênea tipo semiesférica com um tamanho de partícula media de 12 nm. Além disso, as CeO₂-NPs apresentaram pH_{PCZ} aproximadamente 6,49 (Fig 4f), indicando quando pH < pH_{PCZ} a superfície do nanocatalisador é protonada, acaso o pH > pH_{PCZ} a superfície é desprotonada com carga negativa. Assim, devido as naturezas catiônicas (MB) e aniônicas (MO), um pH em torno de 6,5 favorece ambas as fotodegradações dos corantes, devido ao aumento das interações eletrostáticas entre a superfície das CeO₂-NPs e dos MB.MO (AL-BURIAHI *et al.*, 2022). Portanto, a biossíntese de CeO₂-NPs é confirmada, corroborando os resultados por DRX, ATR-FTIR, isothermas de N₂, MEV-FEG e ZP.

3.3 ATIVIDADE FOTOCATÁLITICA DAS CeO₂-NPs

A Figura 5 apresenta o estudo cinético da fotodegradação de corantes orgânicos ao longo de 180 min sob radiação visível, utilizando a condição [MB. MO] = 60 mg.L⁻¹, [CeO₂-NP] = 1 g.L⁻¹, pH ≈ 4 e T = 298,15 ± 2 K).

Figura 5 - Atividade fotocatalítica das CeO₂-NPs, utilizando a condição [MB.MO] = 60 mg.L⁻¹, [CeO₂-NPs] = 1 g.L⁻¹, pH ≈ 4 e T= 298,15 ± 2 K



Fonte: Construção do autor.

De acordo com a Figura 5, a degradação dos corantes orgânicos apresentou um modelo cinético pseudo-primeira ordem ($R^2 = 0,9878-0,9941$, e $R^2_{adj} = 0,9863-0,9934$), com a razão de concentração de cada corante apresentando uma diminuição exponencial. É perceptível uma maior degradação do MB do que do MO, principalmente devido ao volume molecular do MB, o que o torna mais fácil de ser adsorvido na superfície catalítica e depois degradado em maior extensão (OKLA *et al.*, 2022). A natureza dos corantes orgânicos contribuiu para esses resultados, devido à sua natureza catiônica, o MB é atraído por CeO₂-NPs, cuja carga superficial é negativa (ZHENG *et al.*, 2017). Além disso, essas observações são confirmadas a partir de valores da constante de velocidade aparente, em que valores maiores foram avaliados para degradação de MB ($k = 0,0222 \text{ min}^{-1}$) do que para degradação de MO ($k = 0,0114 \text{ min}^{-1}$).

4. CONCLUSÃO

As CeO₂-NPs foram sintetizadas pelo método verde do extrato *M. recutita* para a fotodegradação de MB.MO utilizando o processo de fotocatalise heterogênea. A condição ideal para a síntese de CeO₂-NPs foi de [Extrato] = 6 g.L⁻¹ e tempo de reação de 120 min com rendimento de 15,71%. Em relação às caracterizações, as CeO₂-NPs apresentaram picos cristalinos de óxido de cério com tamanho médio de

cristalito de 16,36 nm, espectro indicou estiramentos de Ce-O, morfologia heterogênea com tamanho médio de partícula de 12 nm, área superficial ($30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), diâmetro do poro de 8,4 nm, carga superficial negativa (-5,8 mV) e $\text{pH}_{\text{PCZ}} \approx 6,49$. As CeO_2 -NPs demonstraram uma fotodegradação de 92,99% de MB.MO, apresentando um modelo de pseudo-primeira ordem com taxa de reação para MB ($k = 0,0222 \text{ min}^{-1}$), MO ($k = 0,0114 \text{ min}^{-1}$) e MB.MO ($k = 0,0139 \text{ min}^{-1}$). Por conseguinte, as CeO_2 -NPs são nanocatalisadores promissores para aplicação no tratamento de efluentes com corantes, relacionando-se tanto com o desenvolvimento sustentável quanto promovendo a melhoria da qualidade de vida.

REFERÊNCIAS

- ABBASI, M.; RAFIQUE, U.; MURTAZA, G.; ASHRAF, M.A. Synthesis, characterization and photocatalytic performance of ZnS coupled Ag_2S nanoparticles: A remediation model for environmental pollutants. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 11, 827–837, 2018.
- AHMED, M.; ABOU-GAMRA, M.; MEDIEN, Z.; HAMZA, H. Effect of porphyrin on photocatalytic activity of TiO_2 nanoparticles toward Rhodamine B photodegradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 176, 25–35, 2017.
- AL-BURIAHI, A.K.; AL-GHEETHI, A.A.; SENTHIL, P.K.; RADIN, R. Elimination of rhodamine B from textile wastewater using nanoparticle photocatalysts: A review for sustainable approaches. **Chemosphere**, v. 287, 132162–132176, 2022.
- AYODHYA, D.; AMBALA, A.; BALRAJ, G.; KUMAR, M.P.; SHYAM, P. Green synthesis of CeO_2 NPs using *Manilkara zapota* fruit peel extract for photocatalytic treatment of pollutants, antimicrobial, and antidiabetic activities. **Results in Physics**, v. 4, 100441–100467, 2022.
- BALASUBRAMAINAM, S.; GANESH, D.; NARAYANA, S. GC-MS analysis of phytocomponents in the methanolic extract of *Azadirachta indica* (NEEM). **International Journal of Pharma and Bio Sciences**, v. 5, 258–262, 2014.
- CELARDO, I.; TRAVERSA, E.; Ghibelli, L. Cerium oxide nanoparticles: a promise for applications in therapy. **Journal of Experimental Therapeutics and Oncology**, v. 9, 47–51, 2011.

EL-FADL, F.I.A.; ELBARBARY, A.M. Radiation synthesis and characterization of heterogeneous magnetic nanocomposites of 2-hydroxyethyl methacrylate for catalytic degradation of sandocryl blue dye. **Separation and Purification Technology**, v. 272, 118972–118986, 2021.

FITO, J.; ABRHAM, S.; ANGASSA, K. Adsorption of Methylene Blue from Textile Industrial Wastewater onto Activated Carbon of *Parthenium hysterophorus*. **International Journal of Environmental Research**, v. 14, 501–511, 2020.

FOTEINIS, S.; BORTHWICK, A.G.; FRONTISTIS, Z.; MANTZAVINOS, D.; CHATZISYMEON, E. Environmental sustainability of light-driven processes for wastewater treatment applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 182, 8–15, 2018.

GAYA, U.I.; ABDULLAH, A.H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C**, v. 9, 1–12, 2008.

GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, 501–551, 2004.

HE, K.; CHEN, G.; ZENG, G.; CHEN, A.; HUANG, Z. Three-dimensional graphene supported catalysts for organic dyes degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 228, 19–28, 2018.

HUAMAN, Y.C.; ARMAS, A.F.M.; VELASCO, J.P.; ROCA, Y.B. Strain and Grain Size of CeO₂ and TiO₂ Nanoparticles: Comparing Structural and Morphological Methods. **Nanomaterials**, v. 11, 2311–2317, 2021.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, 603–619, 1985.

KHAN, M.; MASHWANI, Z.R.; IKRAM, M.; RAJA, N.I. Efficacy of Green Cerium Oxide Nanoparticles for Potential Therapeutic Applications: Circumstantial Insight on Mechanistic Aspects. **Nanomaterials**, v. 12, 2117–2138, 2022.

KUMAR, S.; AHMED, F.; SHAALAN, N.M.; SABER, O. Biosynthesis of CeO₂ Nanoparticles Using Egg White and Their Antibacterial and Antibiofilm Properties on Clinical Isolates. **Crystals**, v. 11, 584–596, 2021.

MUTHUVEL, A.; JOTHIBAS, M.; MANOHARAN, C.; JAYAKUMAR, S.J.; Synthesis of CeO₂-NPs by chemical and biological methods and their photocatalytic, antibacterial and in vitro antioxidant activity. **Research on Chemical Intermediates**, v. 46, 2705–2729, 2020.

NYANGIWE, N.N.; BAATJIE, B.; GREYLING, C.; KHENFOUCH, M.; MAAZA, M. The decolourisation of Methyl Orange and textile effluent under UV using commercial and synthesized nano-TiO₂. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 984, 12009–12019, 2018.

OKLA, M.K.; HARINI, G.; DAWOUD, T.M.; AKSHHAYYA, C.; MOHEBALDIN, A. Fabrication of MnFe₂O₄ spheres modified CeO₂ nano-flakes for sustainable photodegradation of MB dye and antimicrobial activity: A brief computational investigation on reactive sites and degradation pathway. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 641, 128566–128578, 2022.

SAKTHIRAJ, K.; BALASUBRAMANIAN, K. Synthesis and characterization of cerium oxide nanoparticles using different solvents for electrochemical applications. **Applied Physics A**, v. 126, 3227–3246, 2019.

SILVA, C.C.; GRAÇA, M.P.F.; VALENTE, M.A.; SOMBRA, A.S.B. Crystallite size study of nanocrystalline hydroxyapatite and ceramic system with titanium oxide obtained by dry Ball milling. **Journal of Materials Science**, v. 42, 3851–3855, 2007.

THERON, J.; WALKER, J.A.; CLOETE, T.E. Nanotechnology and water treatment: applications and emerging opportunities. **Critical Reviews in Microbiology**, v. 34, 43–69, 2008.

VORONTSOV, A.V.; TSYBULYA, S.V. Influence of nanoparticles size on XRD patterns for small monodisperse nanoparticles of CuO and TiO₂ anatase. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, 2526–2536, 2018.

YASEEN, D.A.; SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, 1193–1226, 2019.

ZHENG, X.; HUANG, S.; YANG, D.; ZHAI, H.; YOU, Y. Synthesis of X-architecture CeO₂ for the photodegradation of methylene blue under UV-light irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 705, 131–137, 2017.