



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

LUCAS GABRIEL SILVA SANTOS

**OBTENÇÃO VIA MÉTODO HIDROTÉRMICO DE MICRO-ONDAS E
CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE CeO_2 E DE SEUS
NANOCOMPÓSITOS COM NANOTUBOS DE CARBONO**

UBERLÂNDIA

2023

LUCAS GABRIEL SILVA SANTOS

**OBTENÇÃO VIA MÉTODO HIDROTÉRMICO DE MICRO-ONDAS E
CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE CeO_2 E DE SEUS
NANOCOMPÓSITOS COM NANOTUBOS DE CARBONO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade Federal de Uberlândia como
requisito parcial para obtenção do título de
Bacharel em Química Industrial.

Orientadora: Prof.^a Dra. Renata Cristina
de Lima.

UBERLÂNDIA

2023

LUCAS GABRIEL SILVA SANTOS

**OBTENÇÃO VIA MÉTODO HIDROTÉRMICO DE MICRO-ONDAS E
CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE CeO_2 E DE SEUS
NANOCOMPÓSITOS COM NANOTUBOS DE CARBONO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade Federal de Uberlândia como
requisito parcial para obtenção do título de
Bacharel em Química Industrial.

Uberlândia, 01 de fevereiro de 2023.

Prof.^a Dra. Renata Cristina de Lima
(Orientadora)

Prof.^a Dra. Juliane Zacour Marinho
(Examinadora)

Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes
(Examinador)

Dedico este trabalho à minha mãe e à minha avó,
pela presença, pelo estímulo e pelo apoio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha mãe, Valéria, e à minha avó, Vera, pelo indescritível apoio, pela infinita confiança, pela inquestionável presença e pela extraordinária responsabilidade em toda a minha caminhada de vida; eu devo todas as minhas conquistas e toda a minha construção a elas.

Aos demais familiares, que estiveram presentes nos momentos oportunos e com que eu sabia que podia contar.

A, especialmente, meu avô, Itervaldo, que já se foi, mas sempre sonhou e fez de tudo enquanto podia para eu me formar desde o início dos meus estudos.

A Deus, pela proteção, força e pelas bênçãos a mim e a minha família.

A minha orientadora, Prof.^a Dra. Renata Cristina de Lima, pelos ensinamentos, direcionamentos e aprendizados durante todos os três anos de pesquisa científica.

Aos demais professores, técnicos e alunos de pós-graduação, que me estenderam a mão em disposição a me acompanhar em minha graduação e em meu trabalho científico.

Aos colegas de curso e aos colegas de universidade, que me proporcionaram momentos proveitosos durante as aulas teóricas e práticas e os intervalos, com risadas e preocupações.

A minhas amizades verdadeiras e antigas, trazidas do ensino médio, que me ouviram e me firmaram nessa etapa.

À Universidade Federal de Uberlândia e ao Instituto de Química, pelas estruturas e disposições ao aluno, aos órgãos de fomento FAPEMIG, CAPES e CNPQ pelo financiamento à pesquisa, e ao CNPq pelas bolsas concedidas para o desenvolvimento da pesquisa.

“Se você quer um final feliz, isso depende, é claro, de onde você para com a sua história” - Orson Welles

RESUMO

Este trabalho apresentou a síntese de nanoestruturas de óxido de cério (CeO_2) e de nanocompósitos de CeO_2 com nanotubos de carbono (NTC) pelo método hidrotérmico de micro-ondas, considerado eficiente e rentável na obtenção dos materiais em estudo. Obtiveram-se as nanopartículas do óxido de cério a partir da alcalinização de uma solução de um sal precursor de cério e os nanocompósitos foram obtidos sob as brandas condições de aquecimento hidrotérmico por micro-ondas a 100 °C durante 4 minutos, com adição dos nanotubos de carbono. Os materiais sintetizados foram caracterizados estruturalmente por difração de raios X (DRX), cujos difratogramas obtidos demonstraram alto grau de cristalinidade para as amostras de óxido de cério e do nanocompósito de CeO_2 /NTC com 0,15 mg de NTC e alto grau de pureza nos três materiais, já que não se observou picos que indicassem a formação de fases secundárias; e por espectroscopia Raman, cujos espectros apresentaram as bandas vibracionais do Ce-O e dos NTC presentes nos nanocompósitos, indicando desordem estrutural a curto alcance com a adição dos nanotubos de carbono na rede do óxido. Morfologicamente, os materiais sintetizados foram caracterizados por microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e de transmissão (MET), cujas imagens ilustraram o tamanho nanométrico das partículas do óxido de cério, entre 50 e 100 nm, e a maneira na qual elas se dispõem pelas estruturas dos nanotubos de carbono, além de verificarem que a presença dos nanotubos altera a forma e o tamanho das nanopartículas do óxido de cério. Portanto, a partir das caracterizações estruturais foi possível observar a formação da fase cúbica do óxido de cério, evidenciando a obtenção de materiais com elevado grau de cristalinidade e o crescimento das nanopartículas do óxido nas paredes dos nanotubos de carbono, mostrando a eficiência do método hidrotérmico de micro-ondas para a obtenção dos materiais desejados. As caracterizações morfológicas mostraram a organização dos agregados de nanopartículas do óxido de cério e a interação dos NTC quando adicionados na rede do óxido, influenciando na morfologia do material.

Palavras-chave: óxido de cério; NTC; morfologia; caracterização estrutural

ABSTRACT

This work presented the synthesis of cerium oxide nanostructures (CeO_2) and CeO_2 nanocomposites with carbon nanotubes (NTC) by microwave hydrothermal method, considered efficient and profitable in obtaining the materials under study. The cerium oxide nanoparticles were obtained from the alkalization of a solution of a cerium precursor salt and the nanocomposites were obtained under the mild conditions of microwave hydrothermal heating at 100 °C for 4 minutes with the addition of the carbon nanotubes. The synthesized materials were structurally characterized by X-ray diffraction (XRD), whose diffractograms showed a high degree of crystallinity for the samples of cerium oxide and CeO_2 /NTC nanocomposite with 0.15 mg of NTC and a high degree of purity in the three materials, since no peaks indicating the formation of secondary phases were observed; and by Raman spectroscopy, whose spectra showed the vibrational bands of Ce-O and NTC present in the nanocomposites, indicating short-range structural disorder with the addition of the carbon nanotubes in the oxide network. Morphologically, the synthesized materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), whose images illustrated the nanometric size of the cerium oxide particles, between 50 and 100 nm, and the way in which they are arranged by the carbon nanotube structures and verified that the presence of the nanotubes changes the shape and size of the cerium oxide nanoparticles. Therefore, from the structural characterizations it was possible to observe the formation of the cubic phase of the cerium oxide, evidencing the obtainment of materials with a high degree of crystallinity and the growth of the oxide nanoparticles on the walls of the carbon nanotubes, showing the efficiency of the microwave hydrothermal method to obtain the desired materials. The morphological characterizations showed the organization of the cerium oxide nanoparticle aggregates and the interaction of the NTCs when added to the oxide network, influencing the morphology of the material.

Keywords: cerium oxide; CNT; morphology; structural characterization

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Óxidos metálicos nanoestruturados	13
1.2 Óxido de cério (CeO ₂)	15
1.3 Nanocompósitos com nanotubos de carbono	17
1.4 Método hidrotérmico de micro-ondas	20
2. OBJETIVOS.....	22
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
3.1 Reagentes.....	23
3.2 Preparo de soluções	23
3.3 Sistema hidrotérmico de micro-ondas	24
3.4 Síntese de nanopartículas.....	25
3.5 Funcionalização dos nanotubos de carbono de múltiplas paredes	26
3.6 Síntese de nanocompósitos	27
3.7 Técnicas de caracterização	28
3.7.1 Difração de raios X.....	28
3.7.2 Espectroscopia de espalhamento Raman	29
3.7.3 Microscopias eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET).....	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1 Difração de raios X.....	31
4.2 Espectroscopia de espalhamento Raman	35
4.2 Microscopias eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET).....	37
5. CONCLUSÕES	43
6. PERSPECTIVAS.....	45
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Célula unitária de CeO ₂ em sua estrutura cristalina cúbica de face centrada (cfc)	16
Figura 2: Processo intrínseco de surgimento do par redox Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺	17
Figura 3: nanotubos de carbono de parede simples (a) e de múltiplas paredes (b)	19
Figura 4: sistema hidrotérmico de micro-ondas (a) e acessórios e componentes do reator (b)....	25
Figura 5: Fluxograma de síntese do CeO ₂ puro	26
Figura 6: Fluxograma de síntese do CeO ₂ /NTC.....	28
Figura 7: Difratoograma de raios X do CeO ₂ puro e dos compósitos CeO ₂ /NTC	32
Figura 8: Espectros Raman do CeO ₂ , dos NTC e do nanocompósito CeO ₂ /15NTC	36
Figura 9: Imagem de MEV das nanopartículas de CeO ₂ , com ampliação de 150.000x	38
Figura 10: Imagens de MEV do nanocompósito CeO ₂ /15NTC com ampliação de 5.000x (a), 10.000x (b), 25.000x (c) e 50.000x (d).....	39
Figura 11: Imagens de MET das nanopartículas de CeO ₂ , com ampliação de 20.000x (a), 50.000x (b) e 100.000x (c)	41
Figura 12: Imagens de MET do nanocompósito CeO ₂ /15NTC com ampliação de 12.000x (a) e 100.000x (b).....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes empregados nas sínteses de CeO_2 e de CeO_2/NTC	23
Tabela 2: Condições de síntese para a obtenção dos materiais	28
Tabela 3: Larguras à meia altura dos picos de maior intensidade dos difratogramas do óxido de cério e de seus nanocompósitos.....	34
Tabela 4: Diferença entre condições de síntese via métodos HM e HC para obtenção de nanopartículas puras e cristalinas de CeO_2 em fase cúbica	34

LISTA DE ABREVIACÕES

u.a. – unidade arbitrária

HC – hidrotérmico convencional

HM – hidrotérmico assistido por micro-ondas

NTC – nanotubos de carbono

PA – puro para análise

pH – potencial hidrogeniônico

v/v – proporção volume-volume

M – concentração molar em mol.L⁻¹

g – gramas

L – litros

mg – miligramas

DRX – Difração de raios X

λ – comprimento de onda

Å – angstrom

nm – nanômetro

mA – miliampere

ICDD – International Centre for Diffraction Data

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

kV – quilovolts

1. INTRODUÇÃO

1.1 Materiais nanoestruturados

A utilização de compostos nanoestruturados cresce constantemente desde a introdução da nanotecnologia na ciência, devido justamente à versatilidade de aplicações desses materiais. Como consequência de seu pequeno tamanho ($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$, precisamente menores que 100 nm), que pode ser comparado a subestruturas celulares, essas nanopartículas têm propriedades mecânicas, químicas, eletrônicas e óticas ímpares, além de melhor reatividade em relação a macropartículas (SÁENZ-TREVIZO *et al.*, 2018; CHARBGOO *et al.*, 2017; BURMAN & KUMAR, 2018; MAMALIS, 2007). Os óxidos metálicos nanoestruturados, classificados em materiais inorgânicos, dada a sua composição química binária, de átomos de oxigênio com um elemento metálico, são uns dos compostos que recebem maior atenção, na medida em que podem ser aplicados adequadamente em controle e remediação da poluição ambiental, catálise, fotocatálise, tratamento de água, dispositivos eletrônicos e demais áreas tecnológicas, com o desenvolvimento ilimitado (YU *et al.*, 2016; CAÑAS-CARREL *et al.*, 2014).

Em aplicações biológicas, os óxidos metálicos são testados para bioimagens e terapias, áreas em que há o aproveitamento e a investigação dos aspectos óticos e físicos de suas nanoestruturas. Os óxidos metálicos mesoporosos, denominados materiais cerâmicos, em sua aplicação para bioimagens, tem seus aspectos de morfologia, funcionalização e biocompatibilidade explorados. Os óxidos metálicos magnéticos, aqueles que são paramagnéticos por presença de elétrons desemparelhados, em sua aplicação para terapia, são explorados como vetores de substâncias oticamente ativas. Os óxidos metálicos de transição, aqueles cujo metal componente é um metal de transição, são testados como vetores de medicamentos antioxidantes para doenças do sistema nervoso, câncer e ações antienvelhecimento, em específico as nanopartículas de óxido de cério, principalmente por suas espécies reativas de oxigênio, pelo par de diferentes estados de oxidação ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$). Alguns óxidos metálicos possuem a característica de desinfetantes para aplicações antimicrobicas e são aplicados por vencerem as limitações apresentadas por desinfetantes orgânicos, como a toxicidade (HARISH *et al.*, 2022).

Os óxidos metálicos ampliam sua faixa de atuação para baterias, sensores e biosensores eletroquímicos, materiais optoeletrônicos, fotocatálise e armazenamento de energia. Para baterias,

os óxidos metálicos são explorados principalmente a otimizar baterias de íon lítio (Li); variados óxidos, com propriedades estruturais e químicas específicas devidas a dimensões nanométricas e grandes áreas de superfície, podem ser usados como anodo ou catodo em baterias de lítio, aprimorando propriedades cinéticas de reações e seus respectivos mecanismos no material e sua capacidade, que se caracteriza pela quantidade média de corrente lançada em um período. Existem desvantagens que também devem ser trabalhadas, mas que são comuns de se aparecer em estudos de desenvolvimento (GUO & WANG, 2011).

Para a aplicação na modificação de sensores e biosensores, os óxidos metálicos, em especial os de transição, despertam grande interesse, devido à grande área de superfície, a uma efetiva condução de elétrons, rápida resposta, obtenção de diferentes morfologias com diferentes propriedades de sensibilidade e seletividade por diferentes métodos de síntese, excitação e conversão de luz, grande capacidade de imobilização de biomoléculas (enzimas, principalmente), possibilidade de funcionalização, ampla gama de analitos a serem detectados e estabilidade química (GEORGE *et al.*, 2018; AGNIHOTRI *et al.*, 2021; SERBAN & ENESCA, 2020).

Na aplicação de óxidos metálicos para materiais optoeletrônicos, as nanopartículas apresentam singularidade e universalidade em relação a outros materiais eletrônicos convencionais (como os com base de sílica) e não-convencionais (como materiais de carbono), afirmativa baseada nos avanços gerados em semicondutores, na capacidade e propriedade de carga de transportar unicamente elétrons, na possibilidade de atuação em diversos substratos em baixa temperatura, tudo resultando em performances elevadas e flexíveis para materiais funcionais (YU *et al.*, 2016). No contexto de propriedades semelhantes, para a condição específica de catálise, denominada fotocatalise, os óxidos metálicos, trazendo estrutura eletrônica condizente, propriedades de transporte de carga e de absorção de luz, biocompatibilidade e estabilidade em diversas condições, constituem-se como fotocatalisadores importantes na degradação de poluentes e contaminantes, que vão de corantes orgânicos a metais pesados (KHAN *et al.*, 2015; JANJOUR *et al.*, 2021).

Por fim, em armazenamento de energia, os óxidos metálicos nanoestruturados aprimoram essa capacidade, por exemplo, em baterias de lítio e em capacitores eletroquímicos, havendo grandes oportunidades futuras, a depender da composição, estrutura e condições desses materiais. O tamanho nanométrico, em ambos os casos, resulta em melhor desempenho, aumentando significativamente densidades de energia armazenadas, além de serem aplicados também como camadas protetoras para os materiais ativos no eletrólito (YANG *et al.*, 2011).

Considerando o exposto, o trabalho científico de pesquisa sobre os óxidos metálicos nanoestruturados constitui-se como funcional e eficiente para desenvolvimento de materiais funcionais. As propriedades singulares que esses compostos apresentam devem ser estudadas e verificadas com critério, a fim de descobrir mais vantagens de suas aplicações e maneiras de se lidar com as desvantagens que ainda são listadas em literatura.

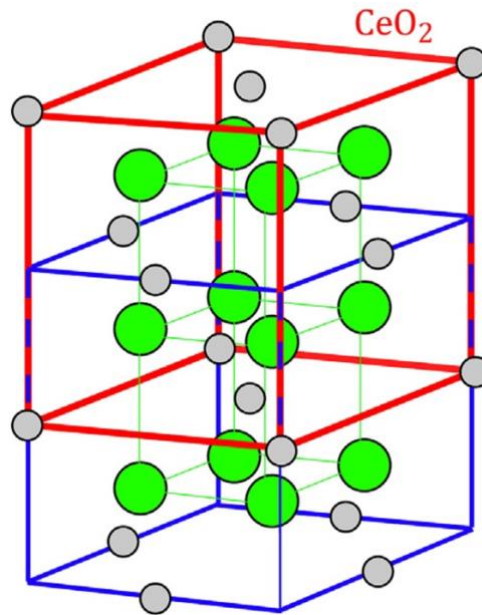
1.2 Óxido de cério (CeO_2)

Óxidos metálicos nanoestruturados, compostos binários de fórmula geral M_xO_y , são compostos e representados na literatura em maioria por metais de transição M associados ao oxigênio (O). Se o átomo metálico pertence ainda a outra grupo dentro dos metais de transição, o óxido composto por ele também carrega essa classificação. Um exemplo é o dióxido de cério, CeO_2 , também chamado de céria, óxido de cério ou óxido de cério (IV), cujo átomo M é o metal de transição cério (Ce), de número atômico 58, distribuição eletrônica $[\text{Xe}]4f^15d^1s^2$ e massa 140,1 u.a., pertencente ao bloco f e ao grupo 19. O cério é o lantanídeo mais abundante da crosta terrestre e é também determinado como um elemento terra rara, acrescentando a seu óxido uma característica de composto de terras raras, cujo número de aplicações industriais, biológicas, eletrônicas, médicas e energéticas cresce ultimamente pelas características eletrônicas específicas dos elementos terras raras (BOUZIGUES *et al.*, 2011; BETTINELLI *et al.*, 2015). A maior abundância desse elemento disponibiliza-o de maneira mais eficiente para utilização, sendo essa uma de suas vantagens. No CeO_2 , o Ce apresenta um estável estado de oxidação +4, dado por configuração eletrônica igual à do gás nobre Xe, que, associado a outros elementos, pode ser aplicado nas áreas de analítica e orgânica (MARTINS *et al.*, 2007).

O óxido de cério (CeO_2) possui estrutura cristalina cúbica de face centrada (cfc), do tipo fluorita e pertence ao grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, com parâmetros de rede $a = b = c = 5,41 \text{ \AA}$. Neste tipo de estrutura, cada cátion de cério (Ce^{4+}) está coordenado por 8 ânions oxigênio (O^{2-}) nos vértices de um cubo. Por sua vez, cada ânion de oxigênio (O^{2-}) se coordena a quatro cátions de cério nos vértices de um tetraedro, como ilustra a Figura 1, onde as esferas cinzas representam os íons de cério e as verdes, os íons de oxigênio. Uma das características mais importantes deste material é a presença de defeitos intrínsecos, dos quais o principal é a existência de vacâncias de oxigênio (V_O) em sua estrutura cristalina, dada pela não-ocupação de espaço determinado em rede cristalina

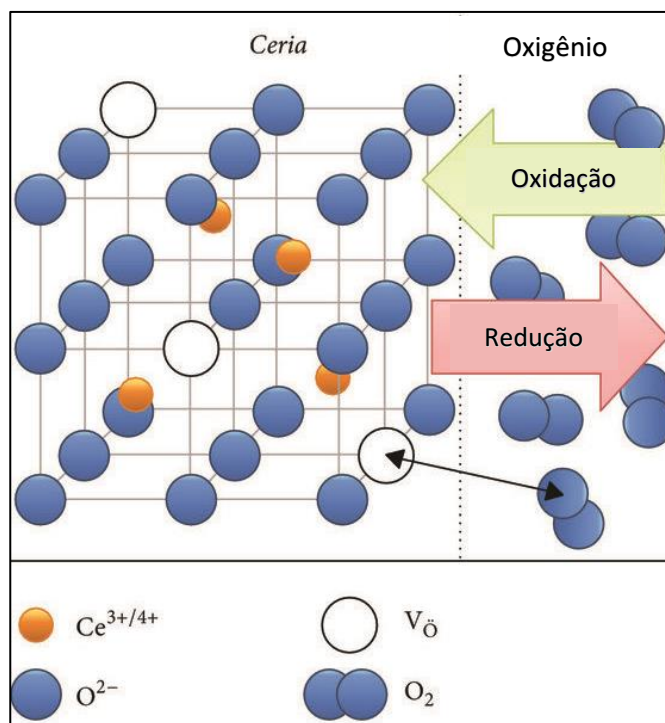
perfeita por átomos de oxigênio. Isso gera a coexistência do par redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ por redução progressiva do átomo em estado de oxidação +4 para o estado de oxidação +3, liberando oxigênio molecular (O_2), processo ilustrado pela Figura 2. Uma alta concentração destes defeitos é bem suportada pela estrutura do tipo fluorita e responsável pela boa condutividade iônica, alta capacidade de armazenar oxigênio, determinando, portanto, as propriedades físicas e químicas do óxido. A depender da aplicação, são utilizados métodos para intensificar a existência desses defeitos na rede cristalina do óxido (ANEGGI *et al.*, 2016; LÓPEZ *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2018).

Figura 1: Célula unitária de CeO_2 em sua estrutura cristalina cúbica de face centrada (cfc)



Fonte: (ANEGGI *et al.*, 2016)

Figura 2: Processo intrínseco de surgimento do par redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$



Fonte: Adaptado de (LI *et al.*, 2018)

No sentido das propriedades desse material, as nanopartículas de óxido de cério (CeO_2) tem sido objeto de grande parte de estudos científicos para suas aplicações na busca de desenvolvimento de materiais funcionais na área de energia, de sensores eletroquímicos, catálise e fotocatalise, além de suas aplicações biológicas já citadas anteriormente, por apresentarem propriedades catalíticas e eletroquímicas satisfatórias, estabilidade mecânica, biocompatibilidade, alta área de superfície e aprimorada habilidade de transferência e armazenamento de oxigênio (MONTINI *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2021). O estudo científico desse material, cada vez mais difundido, é um dos caminhos mais acessíveis para o desenvolvimento de materiais funcionais em cada uma das áreas de suas aplicações, a fim de explorar com mais profundidade suas vantagens específicas, ampliar suas atuações industriais, médicas, farmacêuticas e laboratoriais, e enfrentar desvantagens que as nanopartículas possam oferecer para se obter um processo o mais eficiente possível.

1.3 Nanocompósitos com nanotubos de carbono

Como já discutido, os materiais nanoestruturados se aplicam interessantemente a variadas

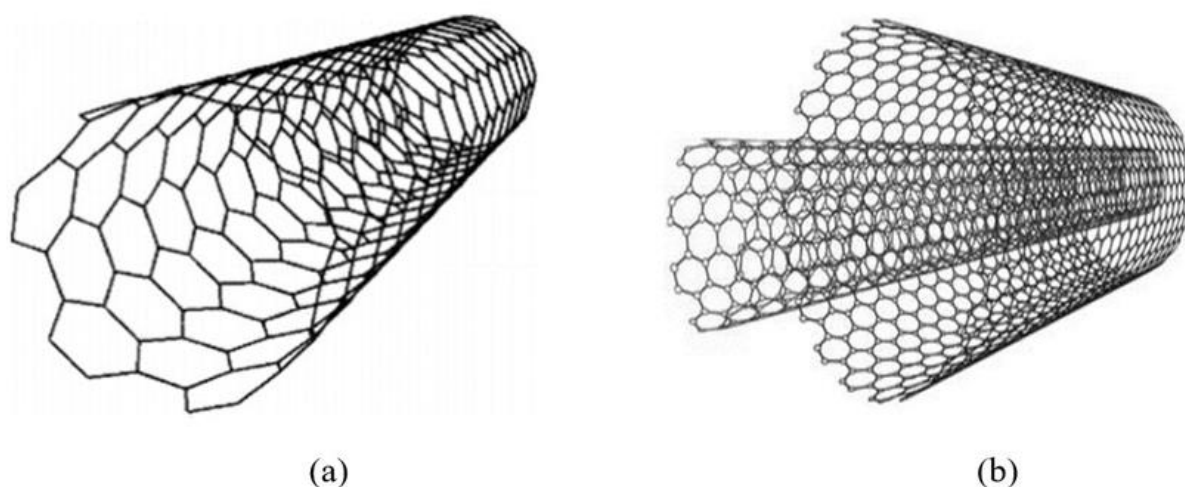
funções, dependendo dos elementos que os compõem. Nessa classe, além dos óxidos metálicos, destacam-se os nanomateriais de carbono, compostos unicamente pelo elemento carbono (C). Além de sua imprescindível atuação orgânica para a existência de ecossistemas e do planeta como um todo, o carbono apresenta formas alotrópicas inorgânicas que se diferenciam pelo modo no qual os átomos do elemento estão organizados: grafite e diamante, por exemplo, são exemplos para essa propriedade do carbono. Em adição, o carbono ainda se organiza em diferentes nanoestruturas para originar os compostos funcionais e quimicamente importantes, conhecido, entre outros, por grafenos, nanotubos, fibras, nanodots e fulerenos. Nesse conjunto, as aplicações para as quais os nanomateriais de carbono são úteis formam um imenso grupo e tornam os materiais de carbono um dos materiais mais estudados por suas propriedades (SPERANZA, 2021).

Os nanomateriais de carbono ainda são classificados entre si pela dimensionalidade de suas nanoestruturas, variando de zero-dimensional (0D) a tridimensional (3D). Em todas as dimensionalidades, entretanto, as dimensões nanoestruturais variam de 1 a 100 nm e as propriedades se estendem em grande área de superfície, com aplicação em, por exemplo, adsorção; excelente condutividade elétrica, com aplicação extensa em eletroquímica, puros ou associados a outros materiais; e estabilidade química, incluindo em diferentes pHs, possibilitando a submissão a diferentes condições físico-químicas (SPERANZA, 2021; BHILKAR *et al.*, 2022). Para o aprimoramento das funções e a purificação desses materiais para aplicações avançadas, os nanomateriais de carbono podem ser submetidos à funcionalização, um processo de modificações químicas que produz, ao final, nanoestruturas de condições otimizadas e com menor quantidade de defeitos, uma vez que, se intentado, a morfologia e a organização estrutural podem ser controladas (BHILKAR *et al.*, 2022; MONTES, 2015).

No grupo dos nanomateriais de carbono, os nanotubos de carbono (NTC) destacam-se progressivamente desde sua primeira obtenção em processos de síntese e são aplicados geralmente nas áreas de eletroquímica, medicina, biologia e física. Classificados como unidimensionais, podem ser obtidos por diferentes métodos de síntese, que ainda continuam a ser explorados, e sua gama de aplicações, industriais e laboratoriais em diversas áreas, baseiam-se principalmente em sua resistência mecânica, densidade e condutividade elétrica e térmica. Estruturalmente, os nanotubos são formados por estruturas de grafeno dispostas em formato cilíndrico, ou seja, anéis hexagonais de carbono com hibridização sp^2 ; ilustrados na Figura 3 (a), se formados por apenas um cilindro, são denominados nanotubos de parede simples/única; como na Figura 3 (b), se

formados por cilindros concêntricos, são denominados nanotubos de múltiplas paredes. Para o primeiro caso, o diâmetro varia $0,4 \text{ nm} < d < 4 \text{ nm}$, enquanto para o segundo caso, o diâmetro pode alcançar 100 nm. A escala nanométrica confere a esses materiais a desvantagem de rápida agregação em solução, além de sua disposição estrutural ser repleta de defeitos, que incluem anéis com diferentes quantidades de átomos, carbonos com diferentes hibridizações e vacâncias atômicas. Para sua aplicação, métodos de dispersão são desenvolvidos em conjunto a métodos de funcionalização, o que permite a atuação dos nanotubos, puros ou associados a outros nanomateriais, em campos avançados de aplicação (BHILKAR *et al.*, 2022; SHOJAEI & AZHARI, 2018; GHAIZZA *et al.*, 2014).

Figura 3: nanotubos de carbono de parede simples (a) e de múltiplas paredes (b)



Fonte: (ALI & RUBEL, 2020)

Os nanotubos associados a outros materiais nanoestruturados originam nanocompósitos com um dos materiais de carbono. Essa associação busca otimizar as propriedades de ambos os materiais, por exemplo, para aumento de resistência mecânica ou aumento de condutividade térmica e elétrica. Os óxidos metálicos nanoestruturados associado a nanotubos de carbono (M_xO_y /NTC) já são um campo de estudo extenso e entregam bons resultados em materiais funcionais, principalmente voltados a aplicações eletroquímicas, como materiais de eletrodo, para armazenamento de energia e condutividade elétrica. Dentre essas associações, os nanocompósitos de óxido de cério com nanotubos de carbono (CeO_2 /NTC) constituem uma importante participação com resultados promissores; são expostas literatura as otimizações de propriedades mecânicas,

elétricas e estruturais, para aplicações biológicas, energéticas e eletroquímicas (ZOHDIAAGHDAM *et al.*, 2019; MIN *et al.*, 2019; MOURYA *et al.*, 2021).

Por sua estabilidade química e ampla gama de aplicações, constitui-se um importante objeto de estudo a obtenção de nanocompósitos CeO_2/NTC diretamente via método hidrotérmico assistido por micro-ondas, dispensando a associação mecânicas entre os nanotubos e as nanopartículas do óxido. A determinação de uma rota de síntese bem-sucedida, comprovadas por caracterizações estruturais e morfológicas, acrescenta a esses nanocompósitos um diferencial que pode ser usado para distinguir maior eficiência de materiais funcionais para o futuro científico. Com o material sintetizado, a faixa de aplicações é imensa e a obtenção de resultados, positivos ou negativos, denotam avanços nos estudos com materiais de carbono, com o óxido de cério e com os nanocompósitos.

1.4 Método hidrotérmico de micro-ondas

Diante de todas as propriedades e aplicações previamente citadas, percebe-se a relação com as dimensões e disposições dos óxidos metálicos nanoestruturados e, especificamente, do óxido de cério. Isso significa que, a cada organização diferente, de curto ou longo alcance, as nanopartículas terão diferentes resultados em suas aplicações e um controle de síntese/obtenção das nanopartículas para maior eficiência de trabalho é indispensável. O avanço da nanotecnologia permitiu aos trabalhos atuais maneiras de se controlar a morfologia, dimensões de rede, defeitos, grau de cristalinidade e organização geral das nanopartículas a fim de beneficiar os estudos. Esse controle é dado exclusivamente no momento de síntese dos materiais.

Diferentes métodos de síntese foram desenvolvidos para a obtenção de nanomateriais, constantemente em busca de estabilidade para a nucleação homogênea das partículas, que tendem a se agregar devido a seu tamanho. A obtenção de formas desejadas das nanopartículas pode ser dada por diferentes métodos, sendo a maioria com resultados bem-sucedidos e aplicáveis na literatura. Existem métodos eletroquímicos, termoquímicos e físicos para a obtenção de materiais e, dentre os métodos termoquímicos, a síntese pode ser desenvolvida por via hidrotérmica ou solvotérmica. Os métodos, semelhantes entre si, são simples e relativamente eficientes na obtenção de uma grande quantidade de formatos cristalinos com uma nucleação homogênea. Em ambos os métodos, são adicionados em um recipiente adequado todos os componentes necessários à síntese,

os quais serão submetidos a condições específicas em um reator selado para o qual esse recipiente será levado. O meio reativo em que se adicionam os precursores do material a ser obtido diferencia os métodos em questão: se for água, trata-se de um método hidrotérmico, enquanto, se for outro solvente em maior proporção, trata-se de um método solvotérmico. As condições utilizadas no reator devem ser controladas a fim de que as nanopartículas formadas tenham seus parâmetros em acordo com o que se espera. Qualquer alteração nas condições de síntese, como quantidade de solvente, pH, quantidade do sal precursor, temperatura, tempo de reação e taxa de aquecimento, influencia diretamente nas características do material sintetizado (GRABOWSKA *et al.*, 2018; DHAND *et al.*, 2015).

Explorando o método hidrotérmico, em que a água é utilizada como meio de reação, aplicam-se dois métodos de síntese principais: o método hidrotérmico convencional (HC) e o método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HM). O HC é caracterizado por um sistema de aquecimento unidirecional, baseado no gradiente de temperatura, ou seja, existe uma transmissão de calor entre as moléculas do solvente até que todo o meio reacional se aqueça. Antes considerado um método que utilizava baixas temperaturas para um grande tempo de reação, hoje utiliza, em relação ao HM, temperaturas relativamente altas. Essa comparação surge do método diferente de aquecimento adotado pelo HM: utilizando o princípio do HC, aplica micro-ondas para aquecimento, excluindo o aquecimento convencional baseado em gradiente de temperatura (YANG & PARK, 2019).

As micro-ondas são um tipo de energia eletromagnética, com ondas eletromagnéticas de comprimento de onda $1\text{ mm} < \lambda < 1000\text{ mm}$ e em uma faixa de frequência de 300 MHz a 300 GHz. Nesse intervalo de frequência, o aquecimento gerado pelas micro-ondas se deve a mecanismos de polarização de dipolo e condução iônica. Sua aplicação em sínteses por via hidrotérmica é então explicada: os meios reacionais são compostos substâncias polares, cujos dipolos resultantes encontram-se em movimento desordenado para a manutenção das interações; as micro-ondas, quando se penetram ao meio, são irradiadas em grande frequência para alternar indefinidamente o campo de micro-ondas do meio reacional até que os dipolos estabeleçam-se em mesma frequência e vibrem tal qual as micro-ondas, causando um aumento de temperatura pela conversão da energia cinética gerada em energia térmica. A sincronização por micro-ondas determina então o HM como um método de aquecimento direto e homogêneo, aumentando a cinética de reação e ao mesmo tempo permitindo o crescimento uniforme de nanopartículas, a obtenção de cristais com diferentes

morfologias em condições como baixa temperatura e curto tempo de processamento, agilidade na obtenção de materiais para estudo e facilidade de comparação de resultados entre rotas de sínteses diferentes. (YANG & PARK, 2019; BOHNEMANNA *et al.*, 2009; VOLANTI, *et al.*, 2007).

Os métodos HC e HM são aplicados para a obtenção de diversos materiais com controle expressivo nos parâmetros do composto obtido, incluindo para a síntese do óxido de cério e de seus nanocompósitos com nanotubos e demais materiais de carbono (MISHRA *et al.*, 2018; PHURUANGRAT *et al.*, 2017; JANG *et al.*, 2020; HU *et al.*, 2022). No entanto, visando maior eficiência de estudo, ou seja, menores temperaturas e tempos de reação, o método HM se sobressai para a aplicação neste trabalho. Todas as informações desenvolvidas e exploradas anteriormente culminam na importância científica deste trabalho e do estudo da obtenção de nanopartículas de CeO_2 e de seus nanocompósitos via método hidrotérmico assistido por micro-ondas, a fim de condições controladas de síntese, comparação entre resultados práticos e resultados da literatura e alcance de um método a ser aplicado com sucesso para obter esses materiais e voltar sua aplicação ao que se deseja.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral a aplicação do método hidrotérmico de micro-ondas na obtenção de um óxido metálico nanoestruturado e de seus nanocompósitos com um material de carbono. Em objetivos específicos, o presente trabalho intentou:

- Sintetizar nanoestruturas cristalinas de óxido de cério em curto tempo de reação e em temperatura reduzida pelo método hidrotérmico de micro-ondas;
- Sintetizar nanocompósitos de óxido de cério com nanotubos de carbonos de múltiplas paredes, por obtenção direta pelo método hidrotérmico de micro-ondas;
- Verificar a aplicação do método hidrotérmico de micro-ondas para a obtenção de óxido metálicos e seus nanocompósitos com materiais de carbonos;
- Caracterizar estrutural e morfologicamente as nanopartículas de CeO_2 e do óxido com os nanotubos de carbono do óxido de cério.
- Analisar a influência dos nanotubos de carbonos na estrutura do óxido via rota de síntese a partir do método hidrotérmico de micro-ondas.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção, são retratados todos os procedimentos experimentais práticos envolvidos para a obtenção final das partículas do óxido de cério e de seus nanocompósitos com os nanotubos de carbono. São apresentados os reagentes, com suas informações e fornecedores; são citados e descritos os preparos de soluções que são indireta e diretamente envolvidas na síntese dos materiais deste trabalho; é descrito o sistema hidrotérmico de micro-ondas localizado no laboratório de pesquisa de Química Inorgânica da UFU em que os procedimentos práticos foram desenvolvidos; são descritas as sínteses e a prévia funcionalização dos nanotubos de carbono, bem como as técnicas de caracterização utilizadas e suas respectivas funções.

3.1 Reagentes

Os reagentes químicos utilizados para as sínteses das partículas de CeO_2 e dos nanocompósitos CeO_2/NTC estão listados na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes empregados nas sínteses de CeO_2 e de CeO_2/NTC

Reagente	Fórmula	Pureza	Fornecedor
Nitrato de Cério(III) hexahidratado	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,5%	Alfa Aesar
Nanotubos de carbono de múltiplas paredes	-	100%	Nanocyl
Hidróxido de potássio	KOH	85%	Synth
Ácido sulfúrico PA	H_2SO_4	95%	Dinâmica
Ácido nítrico PA	HNO_3	70%	Dinâmica

Fonte: O autor (2023)

3.2 Preparo de soluções

Nas sínteses dos materiais, são utilizadas soluções de pH ácido e de pH básico em diferentes momentos e funções. A solução de pH ácido é composta pelos ácidos sulfúrico (H_2SO_4) e nítrico

(HNO₃) e utilizada para a purificação e funcionalização dos nanotubos de carbonos de múltiplas paredes; seu preparo foi para um volume de 1200 mL, em uma proporção 3H₂SO₄:1HNO₃, v/v.

A solução de pH básico é uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 3M, utilizada na síntese das nanopartículas de óxido de cério; seu preparo foi para um volume total de 500 mL, com a dissolução de 99,04 g de KOH 85% em água destilada no balão volumétrico de 500 mL.

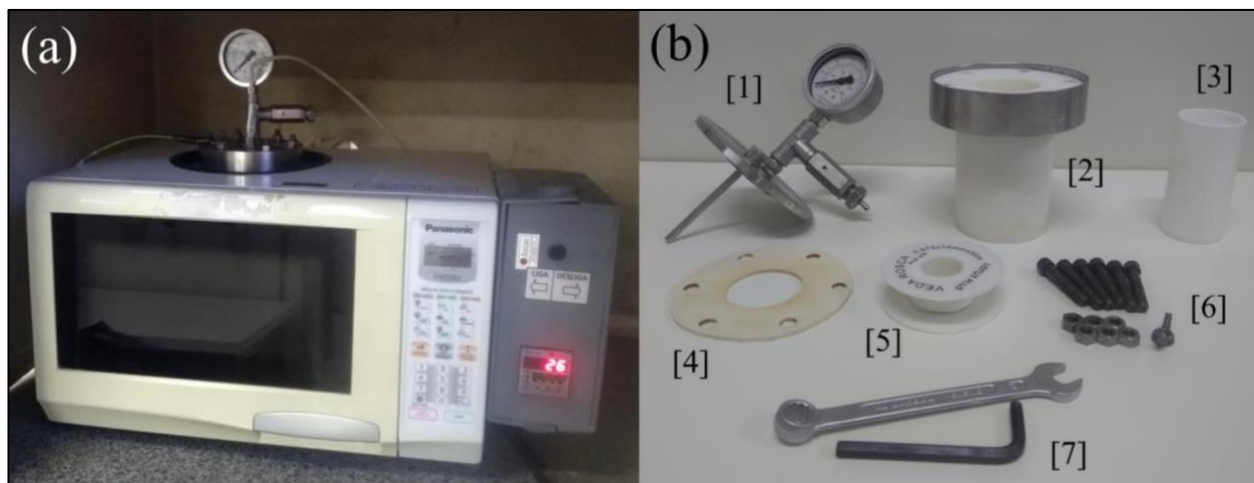
3.3 Sistema hidrotérmico de micro-ondas

O método hidrotérmico de micro-ondas é utilizado a partir do sistema criado pela modificação de um forno doméstico de micro-ondas (Panasonic – 2,45 GHz, 800W) para a inserção do reator, comportando um recipiente de politetrafluoroetileno (Teflon®), no qual a solução aquecida por micro-ondas é colocada. O reator é selado, utilizando-se parafusos, com uma tampa de aço inoxidável composta por um manômetro e uma válvula de segurança.

O sistema hidrotérmico completo é apresentado na Figura 4. Como mostrado na imagem, o painel de uso convencional do forno micro-ondas doméstico foi desativado e um controlador externo de temperatura foi acoplado para o comando do sistema, que também é preparado para evitar danos elétricos, na medida em que todos os componentes metálicos foram aterrados.

Na parte (a) da Figura 4, é apresentado o reator inserido no forno de micro-ondas doméstico modificado com o controlador de temperatura externo; são visíveis o manômetro, o fio responsável pelo aterramento e o termômetro. Na parte (b), os componentes e acessórios para a montagem do reator estão dispostos e numerados: [1] manômetro com válvula de segurança, [2] reator de politetrafluoroetileno e [3] recipiente de Teflon, [4] borracha de vedação, [5] fita veda-rosca, [6] parafusos e roscas de encaixe e parafuso de aterramento, [7] ferramentas para vedação do reator.

Figura 4: sistema hidrotérmico de micro-ondas (a) e acessórios e componentes do reator (b)



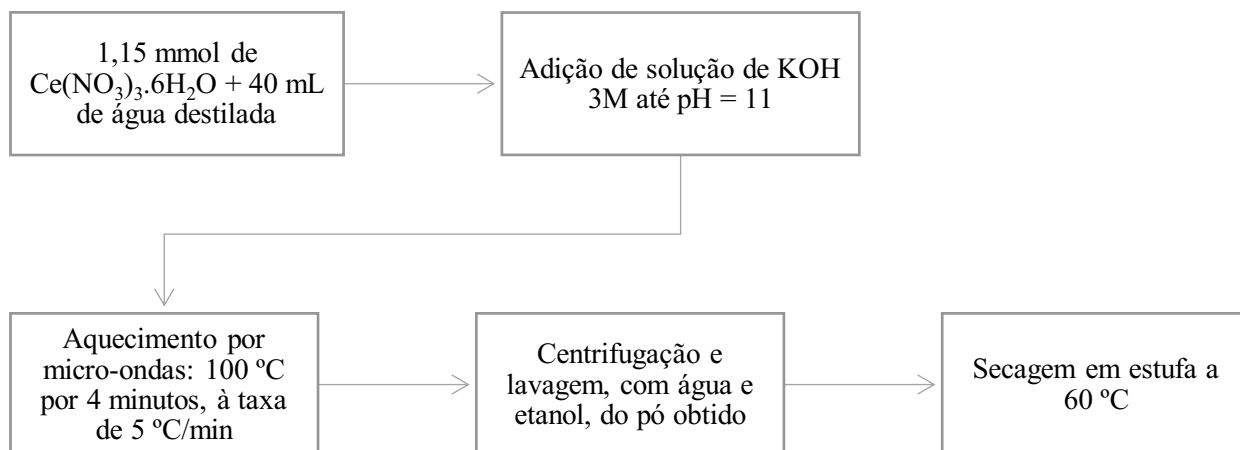
Fonte: (NONATO, 2019)

3.4 Síntese de nanopartículas

De acordo com o procedimento experimental estabelecido por Nonato (NONATO, 2019) e que foi adaptado para este trabalho, para a obtenção das partículas de CeO_2 , adicionou-se 1,15 mmol de nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em 40 mL de água destilada. A solução foi agitada até a completa dissolução do sal. Em seguida, ainda sob agitação, adicionou-se solução de hidróxido de potássio (KOH) 3M até atingir $\text{pH} = 11$. A solução final foi transferida para o recipiente de Teflon, o qual foi inserido no reator. O reator foi selado e inserido no micro-ondas, onde foi submetido a um aquecimento de 100 °C por 4 minutos, à taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} . O precipitado branco amarelado obtido foi centrifugado e lavado três vezes com água e duas vezes com etanol para ser secado em estufa à temperatura de 60 °C.

A Figura 5 apresenta o fluxograma de síntese das partículas de CeO_2 .

Figura 5: Fluxograma de síntese do CeO_2 puro



Fonte: O autor (2023)

3.5 Funcionalização dos nanotubos de carbono de múltiplas paredes

A funcionalização dos nanotubos de carbono de múltiplas paredes busca a purificação e o aprimoramento funcional desse material por modificação química cujo estado natural pode apresentar defeitos estruturais que diminuem a sua reatividade e a sua funcionalidade. A funcionalização deve submeter os nanotubos a um processo oxidativo em meio ácido para que átomos de carbono em sua estrutura recebam a função carboxílica. Essa alteração adiciona ao material propriedades físico-químicas importantes à sua utilização na produção de nanoestruturas organizadas, complexas e especializadas (FILHO & FAGAN, 2007).

O procedimento experimental seguido para a funcionalização dos nanotubos que foram aplicados na obtenção dos nanocompósitos foi o mesmo utilizado por Montes (MONTES, 2015); consistiu em adicionar 1,100 g dos nanotubos de carbono a 1,200 L de solução de ácido sulfúrico-ácido nítrico previamente preparada para a formação de uma mistura que foi submetida a banho de ultrassom por seis horas a uma temperatura de 40 °C. Após esse período e ao atingir naturalmente a temperatura ambiente, foram adicionados 3,000 L de água destilada à mistura, que, em seguida, passou por filtração em sistema a vácuo. Foram feitas nos nanotubos de carbono lavagens com água destilada até neutralização do pH, medido pela água retirada pela filtração, e a secagem foi

realizada a uma temperatura de 80 °C em estufa por oito horas (MONTES, 2015). O procedimento experimental é bem-sucedido na oxidação ácida dos nanotubos, com a adição de grupos carboxílicos comprovados por espectros de infravermelho, conforme descrito por Montes.

3.6 Síntese de nanocompósitos

Para a obtenção dos nanocompósitos CeO_2/NTC com 0,15 mg de nanotubos de carbono (NTC) de múltiplas paredes, adicionou-se 0,15 mg de NTC em 20,00 mL de água destilada e colocou-se por 10 minutos no ultrassom de ponta para dispersar os nanotubos. Enquanto isso, adicionou-se 1,15 mmol de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 20,0 mL de água destilada e a solução foi agitada até a completa dissolução do sal. A solução de nitrato de cério foi adicionada à dispersão de nanotubos, agora sob agitação. Corrigiu-se o pH para pH = 11 com adição da mesma solução de KOH 3M previamente preparada.

Para a obtenção dos nanocompósitos CeO_2/NTC com 15,00 mg de NTC, seguiu-se o mesmo procedimento utilizado para a obtenção do compósito com 0,15 mg de NTC, alterando-se apenas a massa de 0,15 mg para 15 mg de NTC dispersados em 20,00 mL de água destilada.

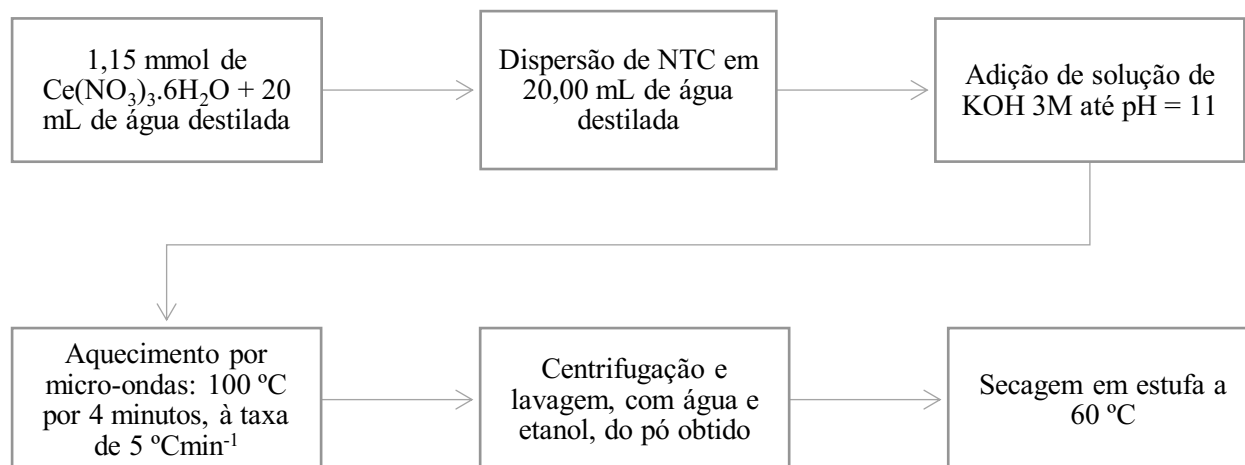
Nos dois procedimentos, a mistura final foi transferida para o recipiente de Teflon, que foi inserido no reator. O reator foi selado e inserido no micro-ondas, sendo submetido às mesmas condições utilizadas para síntese das partículas de CeO_2 : aquecimento de 100 °C por 4 minutos, à taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Os precipitados obtidos com 0,15 mg e 15,00 mg, de cor cinza claro e preta, respectivamente, são centrifugados, lavados e secos também da mesma maneira utilizada para as partículas de CeO_2 .

As quantidades de nanotubos de carbono foram determinadas a partir de resultados e sínteses anteriores, realizadas pelo grupo de pesquisa; o nanocompósito $\text{CeO}_2/0,15\text{NTC}$ foi testado para aplicações eletroquímicas na modificação da superfície de eletrodos, com resultados pouco significativos, o que tornou interessante aumentar consideravelmente a quantidade de nanotubos na síntese, originando a rota de síntese do nanocompósito $\text{CeO}_2/15\text{NTC}$.

A Figura 6 apresenta o fluxograma de síntese dos compósitos CeO₂/NTC.

Figura 6: Fluxograma de síntese do CeO₂/NTC



Fonte: O autor (2023)

As condições de síntese dos materiais (temperatura de síntese, taxa de aquecimento e tempo de reação) tanto das partículas do óxido, quanto dos nanocompósitos, estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Condições de síntese para a obtenção dos materiais

Material	Temperatura	Taxa de aquecimento	Tempo
CeO ₂			
CeO ₂ /0,15NTC	100 °C	5°C min ⁻¹	4 min
CeO ₂ /15NTC			

Fonte: O autor (2023)

3.7 Técnicas de caracterização

3.7.1 Difração de raios X

Difração de raios X é uma técnica bem-sucedida e não-destrutiva para a caracterização de materiais cristalinos, fornecendo informações sobre suas estruturas, fases cristalinas, grau de

cristalinidade, defeitos cristalinos e outros parâmetros estruturais tanto como suas modificações influenciadas pela inserção de outros elementos, íons e materiais, como os de carbono (FULTZ & HOWE, 2001; PATEL & PARSANIA, 2018).

As difratometrias de raios X para a caracterização dos materiais sintetizados neste trabalho foram realizadas em um difratômetro encontrado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. O aparelho, modelo Shimadzu XRD 6000, utiliza radiação $\text{CuK}\alpha$, de comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, com tensão 40 kV e corrente 30 mA. O intervalo angular de coleta de dados variou de 10 a 70°, no modo 2 θ . Os difratogramas obtidos foram estudados por comparação às fichas cristalográficas padrão JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

3.7.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman, aplicada neste trabalho, é uma técnica de caracterização consideravelmente útil para a caracterização de materiais orgânicos e inorgânicos, de variados tamanhos de partículas ou moleculares. O espectro gerado permite a identificação de compostos desconhecidos ou a confirmação de compostos conhecidos, além de indicar presenças aniônicas e demais presenças em materiais cristalinos, por exemplo. Isso se deve ao fato de ser uma técnica que caracteriza interações de curto alcance do material, resultando em bandas vibracionais e de emissão, específicos de cada ligação e de cada material (KLOPROGGE, 2017; BRODY *et al.*, 2017).

Os espectros pela técnica de espalhamento Raman foram obtidos pelas medidas feitas no espectrômetro de modelo HORIBA – LabRAM HR Evolution, utilizando laser de argônio de comprimento de onda $\lambda = 532 \text{ nm}$, localizado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia. O intervalo do número de onda (Deslocamento Raman, cm^{-1}) em que foram considerados os dados variou de 200 cm^{-1} a 2800 cm^{-1} .

3.7.3 Microscopias eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET)

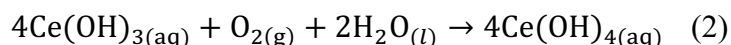
A caracterização por microscopia eletrônica permite a observação de nanopartículas em sua morfologia e organização, a partir da geração de imagens com a ampliação devida para o estudo.

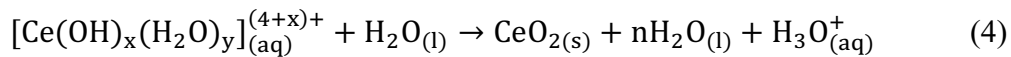
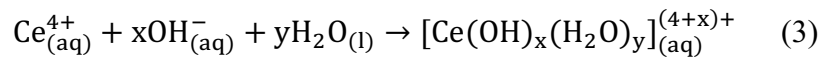
A técnica se divide em relação ao tipo de microscópio utilizado, classificando-se em microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). A diferença consiste no modo em que as imagens são geradas, afetando as definições e a faixa de ampliação; enquanto o microscópio de varredura forma imagens ao detectar elétrons desviados, o microscópio de transmissão forma imagens a partir da ultrapassagem de elétrons pela amostra. Ambas as técnicas são aplicáveis para caracterização de materiais nanométricos (SPURGEON & CHAMBERS, 2018; LIU *et al.*, 2015; BRODUSCH *et al.*, 2021).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no microscópio eletrônico de varredura VEGA 3-Tescan encontrado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia; foi operado a 10 kV e a 20 kv, com ampliação de 5.000x e 150.000x. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada no microscópio eletrônico de transmissão Hitachi, modelo HT7700, encontrado no Laboratório Multiusuário, no Bloco 6T, da Universidade Federal de Uberlândia; foi operado a 80 kV, com ampliação entre 20.000x e 150.000x.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, a se tratar do procedimento experimental seguido, espera-se uma cadeia de reações no reator hidrotérmico: a alcalinização da solução de nitrato de cério possibilita a reação entre os íons Ce^{3+} e OH^- (hidroxila), para a formação de um hidróxido instável de cério em meio aquoso, o $\text{Ce}(\text{OH})_3$, hidróxido de cério(III). Devido a essa instabilidade, prontamente ocorre a reação entre o hidróxido e o oxigênio molecular dissolvido em solução, causando a oxidação do íon Ce^{3+} a Ce^{4+} , formando, primeiramente, o hidróxido de cério(IV), $\text{Ce}(\text{OH})_4$. Recebendo energia na forma de calor por irradiação das micro-ondas no reator durante a síntese hidrotérmica, os íons Ce^{4+} reagem com moléculas de água (H_2O) e com íons OH^- , formando um complexo que rapidamente é decomposto por hidrólise a CeO_2 (NONATO, 2019). As equações 1, 2, 3 e 4 mostram as reações descritas.





Os resultados obtidos pela caracterização dos materiais sintetizados neste trabalho são expostos e discutidos nesta seção. São apresentados os difratogramas gerados pela análise estrutural de difração de raios X (DRX) e é discutida a influência que os nanotubos de carbonos exercem estruturalmente no óxido de cério, de acordo com essa técnica de longo alcance. São apresentados os espectros de espelhamento Raman e é discutida a associação entre as nanopartículas puras e o material de carbono. São apresentadas, também, as imagens obtidas pelas técnicas de caracterização morfológica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

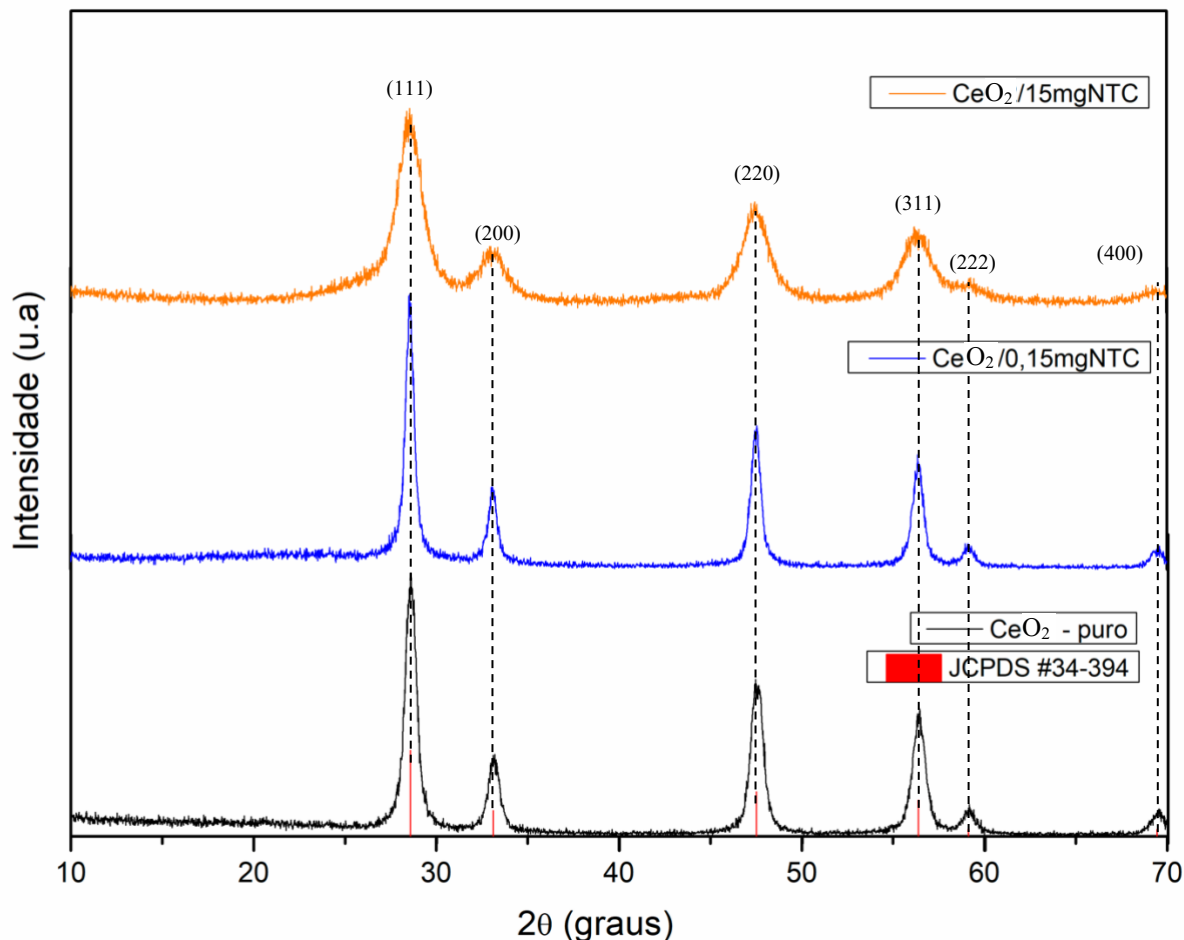
4.1 Difração de raios X

A técnica de caracterização estrutural Difração de raios X foi utilizada para a determinação e investigação da estrutura cristalina do óxido de cério e de seus nanocompósitos com os NTC. É discutida, a partir dos difratogramas, a possível influência dos nanotubos de carbonos no grau de cristalinidade do óxido.

Os picos de difração são indexados com a ficha cristalográfica padrão ICDD-JCPDS nº 33-394. Essa ficha cristalográfica determina o difratograma padrão para o CeO_2 no grupo espacial Fm-3m , que apresenta padrão de simetria geométrica cúbica semelhante ao mineral óxido raro que ocorre naturalmente, chamado cerianite. A fase também é descrita pela ficha como fase ítria, que é uma estrutura cúbica em padrão tetragonal ocorrente no óxido de ítrio (III). Especificamente, o CeO_2 com esse padrão de difração apresenta a estrutura fluorita, composta por células cúbicas de face centrada (cfc), em que o átomo Ce^{4+} , em formato de cubo, é ligado a oito átomos O^{2-} , dos quais cada um é ligado a quatro átomos Ce^{4+} , formando um tetraedro OCe_4 (ANEGGI *et al.*, 2016).

Nesse sentido, na Figura 7 estão dispostos os difratogramas de raios X das partículas de CeO_2 e dos compósitos CeO_2/NTC com 0,15 mg de NTC e com 15,00 mg de NTC.

Figura 7: Difratoograma de raios X do CeO_2 puro e dos compósitos CeO_2/NTC



Fonte: O autor (2023).

Relacionando os difratogramas entre si e com a ficha cristalográfica, confirma-se a formação da fase cúbica de CeO_2 nos três materiais sintetizados. A ausência de demais picos nos difratogramas permitem a conclusão de que não houve formação de fases secundárias, reafirmando o método HM como eficiente na obtenção das nanopartículas do óxido em estado puro e cristalino. Essa disposição permitiu então as sínteses dos nanocompósitos, com a adição dos nanotubos à mesma rota de síntese usada para obtenção das partículas puras (NONATO, 2019). A coincidência entre os picos dos difratogramas dos materiais com o padrão cristalográfico JCPDS nº 33-394 aponta mais especificamente que foram obtidas nanopartículas do óxido de cério puras e as nanopartículas nos nanocompósitos, organizadas em estruturas simétricas de geometria cfc.

A proximidade entre os difratogramas do CeO₂ puro e do compósito CeO₂/NTC com 0,15 mg de NTC indica que a quantidade de nanotubos inserida na rota de síntese não alterou significativamente os parâmetros estruturais de óxido. Já no difratograma do compósito de CeO₂/NTC com 15 mg de NTC, ainda com a formação da fase cúbica do óxido de cério, percebe-se alargamento e menor intensidade dos picos, o que pode indicar que a quantidades de nanotubos inserida na síntese do nanocompósito afetou a organização estrutural a longo alcance do óxido, alterou o tamanho do cristalito das nanopartículas do óxido e aumentou microdeformações estruturais, trazendo diferenças em relação à amostra do óxido puro e ao nanocompósito com 0,15 mg de NTC.

Para essa consideração, deve-se pontuar que a rota de síntese para a obtenção dos compósitos com diferentes quantidades de NTC forma, em teoria, a mesma quantidade de óxido de cério, o que permite à variável a permanecer apenas sobre a quantidade de NTC, que é aumentada 100x de um nanocompósito a outro (razão $\frac{15}{0,15} = 100$). A maior disponibilidade do material de carbono provavelmente interfere na organização estrutural e no grau de cristalinidade do material, dada a interação das nanopartículas do óxido com as paredes dos nanotubos, nas quais deve ocorrer o ponto de nucleação. De acordo com o observado por Montes (MONTES, 2015), o pico de difração que caracteriza os nanotubos de carbono de múltiplas paredes funcionalizados encontra-se próximo de $2\theta = 25^\circ$. Sugere-se, desta maneira, que o alargamento do pico 100% do CeO₂ está relacionado à adição dos NTC na rede do óxido.

Cada pico apresentado nos difratogramas está associado a um plano cristalino definido pelos índices de Miller, apresentados na Figura 7. A partir dos difratogramas, pode-se calcular um parâmetro de curva/função chamado de largura total à meia altura, o FWHM (Full Width at Half Maximum), o qual mostra que quanto maior for o valor de FWHM menor será o grau de organização cristalina das nanopartículas do material. Dessa forma, utilizando o software OriginPro 8.5, foram calculadas as larguras à meia altura do pico principal (referente ao pico 100%, de maior intensidade), sendo os resultados apresentados na Tabela 3. Esse pico de difração é referente ao plano cristalino *hkl*, dado pela superfície (111) em índices de Miller. Os resultados dessa medida demonstram que, mediante a adição da maior quantidade dos nanotubos de carbono, o grau de cristalinidade das amostras diminui, o que pode ser associado às características estruturais amorfas do material de carbono e a como as nanopartículas se adequam a ela para seu estabelecimento. Dessa forma, pelo difratograma, eram esperados os maiores valores de FWHM

para o nanocompósito $\text{CeO}_2/15\text{NTC}$. O valor de FWHM observado para o nanocompósito $\text{CeO}_2/0,15\text{NTC}$, próximo ao valor de FWHM para o óxido puro, indica que a menor quantidade de NTC incorporado ao óxido, não afetou significativamente a estrutura a longo alcance do óxido em questão.

Tabela 3: Larguras à meia altura dos picos de maior intensidade dos difratogramas do óxido de cério e de seus nanocompósitos

Amostra	Largura à meia altura (111)
CeO_2	0,77
$\text{CeO}_2/0,15\text{NTC}$	0,64
$\text{CeO}_2/15\text{NTC}$	1,79

Fonte: O autor (2023).

Na literatura, a obtenção da fase cúbica, padrão JCPDS nº 33-394, pelo método hidrotérmico convencional (HC) do óxido de cério tem condições variadas de temperatura e tratamento térmico. Utilizando o mesmo sal precursor, nitrato de cério (IV), e para obter a mesma fase cristalina do material deste trabalho, sintetizado pelo método HM, as temperaturas de síntese pelo HC comumente excedem os 100 °C por 4 minutos utilizados para a obtenção do material neste trabalho, variando entre 120° C, 160°C, 180 °C e 200 °C, com tempos de reação entre 10 e 24 horas. (PHOKHA *et al.*, 2012; LU *et al.*, 2009; JAYAKUMAR *et al.*, 2017). Nesse sentido, o método HM é reafirmado como eficiente, sustentável e útil à síntese do óxido de cério, utilizando temperatura baixa e tempo de reação consideravelmente menor. Na Tabela 4 são apresentadas as condições descritas na literatura de maneira sintética.

Tabela 4: Diferença entre condições de síntese via métodos HM e HC para obtenção de nanopartículas puras e cristalinas de CeO_2 em fase cúbica.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo de reação (min)	Obtenção do material
CeO_2 (HC)	120 a 200	600 a 1440	Fase cúbica pura e cristalina
CeO_2 (HM)	100	4	Fase cúbica pura e cristalina

Fonte: O autor (2023).

4.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

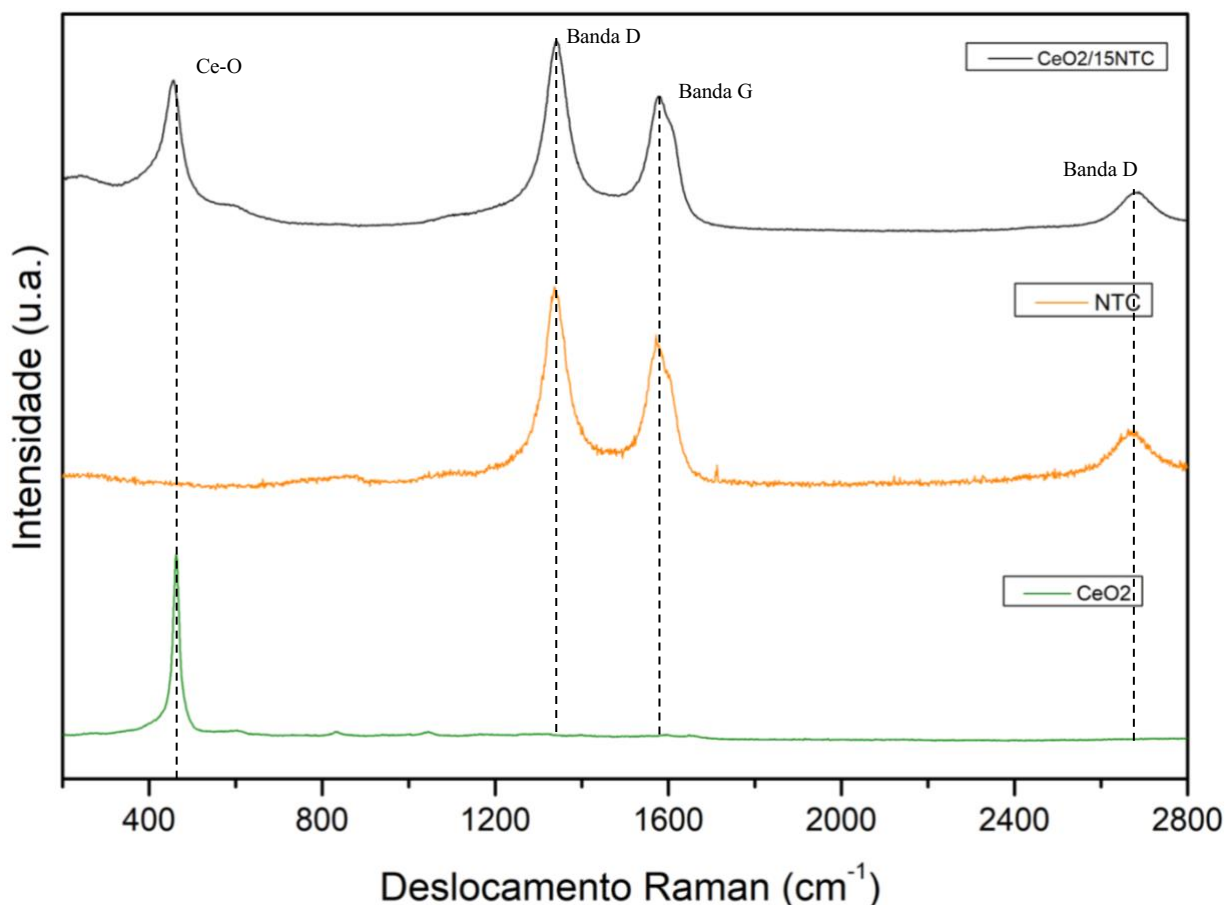
A técnica de espalhamento Raman para caracterização estrutural dos materiais foi utilizada para a determinação e investigação das interações a curto alcance, ou seja, dos modos vibracionais das ligações e das emissões energéticas por excitação do óxido de cério e dos nanocompósitos com o NTC, CeO₂/15NTC, e dos nanotubos de carbono funcionalizados. É discutida, a partir dos espectros, a influência dos nanotubos de carbonos nas interações Ce-O, causando desordem estrutural a curto alcance, verificada pela modificação de intensidade e largura da banda Ce-O. O nanocompósito de CeO₂ com 0,15 de NTC não foi caracterizado por esta técnica, uma vez que não apresentou mudanças estruturais significativas a partir da adição de menor quantidade de nanotubos de carbono.

Tanto a amostra de óxido puro quanto de seu nanocompósito com os nanotubos de carbonos de múltiplas paredes, funcionalizados, apresentaram a banda vibracional em torno de 460 cm⁻¹, que é característica do CeO₂ em sua estrutura cristalina do tipo Fluorita, anteriormente comprovada pela DRX. Na literatura, os espectros Raman para o óxido de cério nessa fase cristalina reafirmam que ele possui uma única banda vibracional ativa em 464 cm⁻¹, resultante do estiramento simétrico Ce-O, que são as únicas interações presentes no óxido puro (WEBER *et al.*, 1993; HERNÁNDEZ-ARTEAGA *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2020; LAI *et al.*, 2014).

Tanto os NTC funcionalizados de múltiplas paredes quanto o nanocompósito CeO₂/15NTC apresentaram as três bandas vibracionais características dos NTC de múltiplas paredes. Isso comprova a composição do nanocompósito em nanopartículas do óxido e em nanotubos de carbono. As banda vibracionais, dadas em torno de 1340 cm⁻¹ e 2700 cm⁻¹, são chamadas de Banda D e ocorrem devido a defeitos estruturais nas múltiplas paredes dos nanotubos, permitindo inferir uma desordem estrutural proporcional às intensidades; a outra banda, dada em torno de 1570 cm⁻¹, corresponde a Banda G, comum a todos os materiais de carbono que possuem C com hibridização sp², uma vez que ela ocorre pelo estiramento de ligações C—C em um mesmo plano de uma rede hexagonal de carbonos (MONTES, 2015; JORIO & SAITO, 2021; ROMEIRO, 2018; ROMEIRO *et al.*, 2017).

Os três espectros descritos acima estão apresentados pela Figura 8.

Figura 8: Espectros Raman do CeO_2 , dos NTC e do nanocompósito $\text{CeO}_2/15\text{NTC}$



Fonte: O autor (2023).

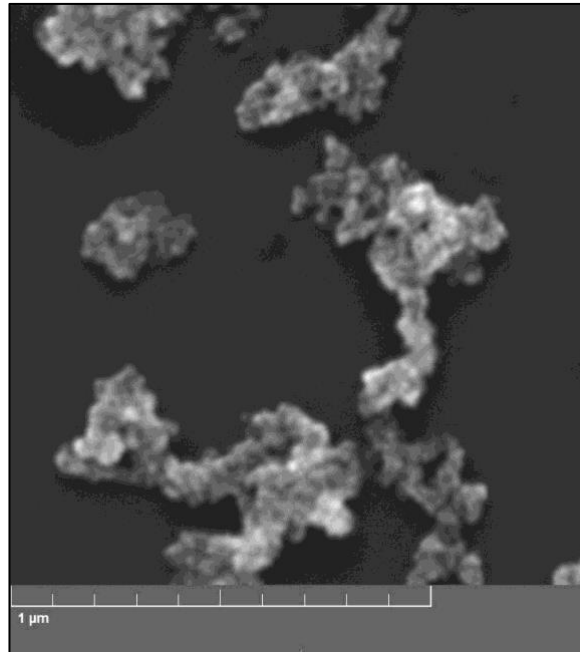
A menor intensidade e maior largura da banda em torno de 460 cm^{-1} no espectro do nanocompósito $\text{CeO}_2/15\text{NTC}$ está relacionada à presença considerável de NTC, a qual pode ter enfraquecido a intensidade vibracional dos estiramentos Ce-O causando desordem estrutural a curto alcance. Mesmo assim, a banda do Ce-O faz-se presente e continua correto afirmar que as interações a curto alcance do óxido estão presentes nos nanocompósitos, demonstrando que houve o crescimento das nanopartículas do óxido nas estruturas dos nanotubos de carbono, as quais podem ser consideradas como ponto de nucleação do meio reativo na síntese.

4.2 Microscopias eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão foram obtidas a fim de possibilitar análises morfológicas dos materiais sintetizados. Com elas, é possível se observar as disposições das nanopartículas, bem como sua morfologia, do óxido puro e dessas nanopartículas aderidas ao material de carbono adicionado, além de verificar se os nanotubos de carbonos alteram de alguma forma a morfologia do óxido em questão. Nas Figuras 9-10 e 11-12 são apresentadas as imagens de MEV e MET dos materiais sintetizados, respectivamente.

Na Figura 9 observa-se uma imagem de MEV das nanopartículas de CeO_2 ; a ampliação utilizada no microscópio foi de 150.000 vezes, condição condizente com o tamanho nanométrico esperado para a nanopartículas. Percebe-se uma falta de definição, devido à grande ampliação para esse tipo de microscópio, o que impossibilita analisar particularmente as nanopartículas do óxido. No entanto, é possível verificar que a amostra do óxido tem suas nanopartículas arranjadas em aglomerados de formato e tamanho irregulares, sendo todos, no entanto, menores que 1 μm (micrômetro), de acordo com a escala disposta na Figura 9. Os aglomerados de nanopartículas são comuns ao óxido de cério, incluindo os casos em que se obtém o óxido pelos métodos hidrotérmico convencional e solvotérmico, permitindo então a afirmação de que se trata de uma condição comum para o arranjo desses grupos de partículas (JAYAKUMAR *et al.*, 2017; KUMAR *et al.*, 2013). Na literatura, o óxido de cério caracterizado por MEV recorrentemente aparece em pequenos aglomerados, variando sua morfologia em formato esférico e não-esférico, de nanopartículas em tamanho entre 20 nm a 110 nm (JAYAKUMAR *et al.*, 2017; KUMAR *et al.*, 2013; SASIKUMAR *et al.*, 2015; TUMKUR *et al.*, 2021; TAMIZHDURAI *et al.*, 2017).

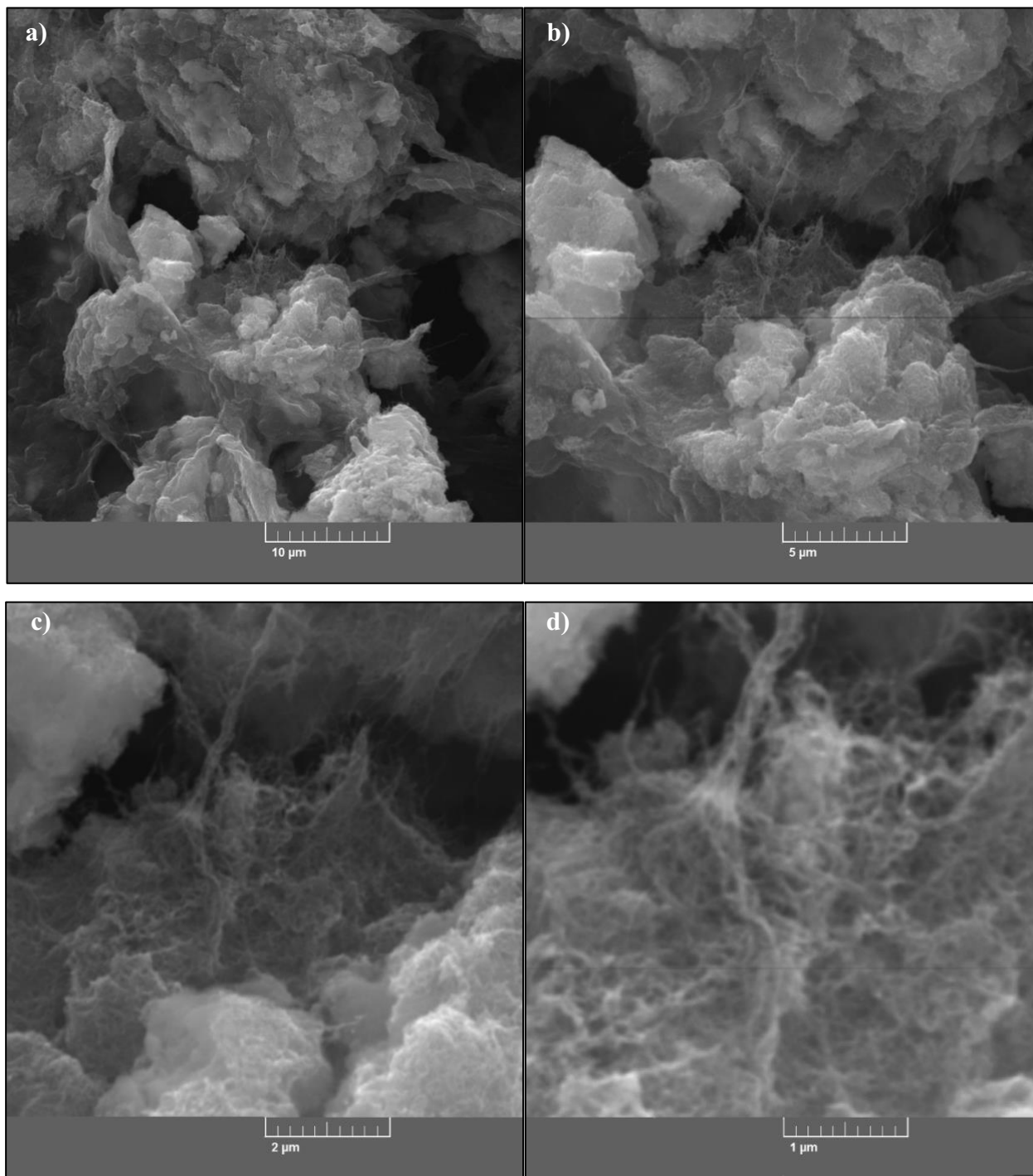
Figura 9: Imagem de MEV das nanopartículas de CeO_2 , com ampliação de 150.000x



Fonte: O autor (2023).

A Figura 10 traz imagens de MEV de uma mesma porção do nanocompósito CeO_2 /15NTC com quatro diferentes ampliações: 5.000 vezes (a), 10.000 vezes (b), 25.000 vezes (c) e 50.000 vezes (d). Novamente, é explícito o tamanho nanométrico das nanopartículas e dos nanotubos de carbono, os quais começam a se fazer mais claros apenas com maior ampliação. Não é possível ainda verificar uma alteração morfológica induzida pelo material de carbono presente, mas cabe análise por outras técnicas pela adequação das nanopartículas do óxido às estruturas nanométricas dos nanotubos de carbono, uma vez que o nanocompósito foi obtido diretamente do reator de micro-ondas e o material de carbono se fez presente no momento da nucleação para a formação de CeO_2 . Os aglomerados permanecem, tendo entre si e, provavelmente, em seu interior, os nanotubos de carbono; na Figura 10 (d), as estruturas em formato de fios são características dos nanotubos de carbono. Na literatura, nanocompósitos sintetizados com nanotubos de paredes simples por método convencional de aquecimento mantiveram formato esférico das nanopartículas do óxido, enquanto em nanocompósitos sintetizados com nanotubos de paredes múltiplas por método hidrotérmico alteraram a morfologia do óxido para um formato de pellet, formas alongadas e finas, de curto comprimento (ZOHDIAGHDAM *et al.*, 2019; MOURYA *et al.*, 2021).

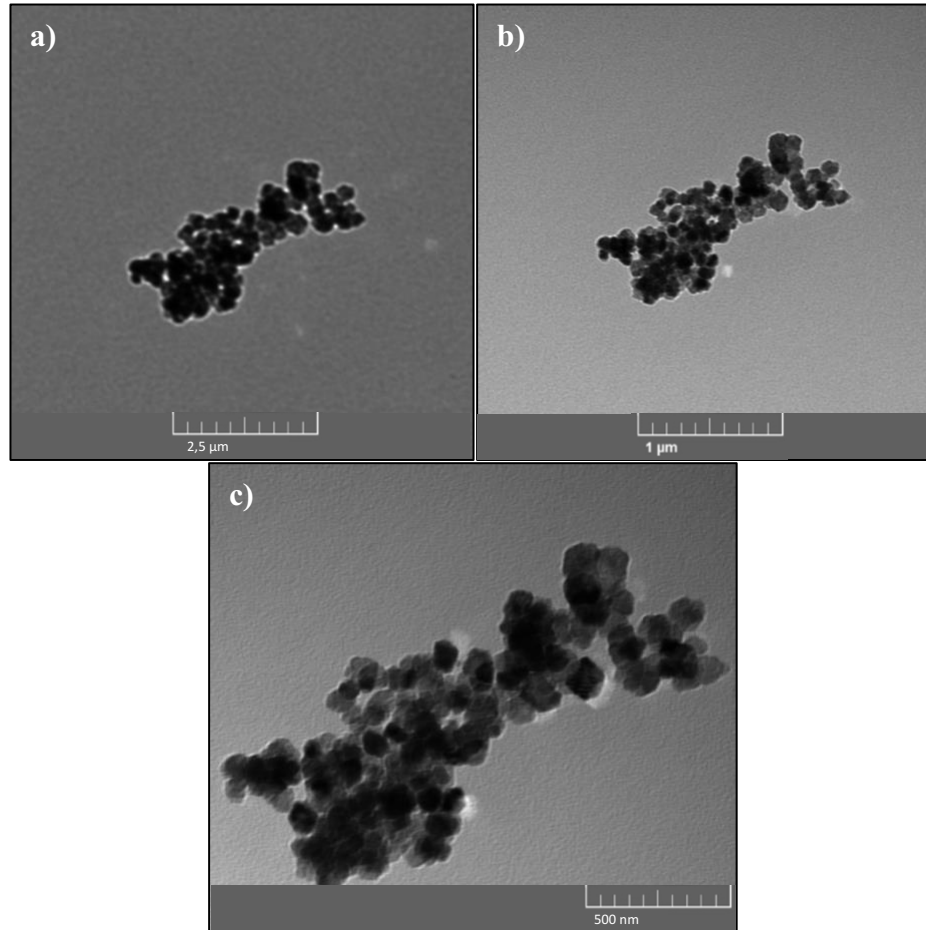
Figura 10: Imagens de MEV do nanocompósito $\text{CeO}_2/15\text{NTC}$ com ampliação de 5.000x (a), 10.000x (b), 25.000x (c) e 50.000x (d).



Fonte: O autor (2023).

Na Figura 11 verificam-se imagens de MET das nanopartículas de CeO_2 em diferentes ampliações: 20.000 vezes (a), 50.000 vezes (b) e 100.000 vezes (c). Percebe-se maior definição nas imagens geradas por essa técnica, o que permite uma visualização das partículas nanométricas formadas em torno de 50 a 100 nm, além dos aglomerados observados por MEV. Nas porções mais escuras, que ocorrem por sobreposição de partículas, tornam-se menos claras as formas, então toma-se uma conclusão mais genuína com a análise das porções claras, nas quais há poucas chances de sobreposição. A morfologia, de qualquer maneira, agora é mais claramente exposta: há uma pequena variação entre formatos quase esféricos e formatos semelhantes a hexágonos. De acordo com os pesquisadores na literatura, análises por microscopia eletrônica de transmissão de alta definição relatam, em partículas de óxido de cério obtidas por diferentes métodos térmicos, morfologias em forma de hexágonos, losangos, esferas ou em forma quase esférica, sendo esses dois últimos os mais recorrentes (HAILSTONE *et al.*, 2009; WANG & FEND, 2003; HU *et al.*, 2006; BOHINC *et al.*, 2021).

Figura 11: Imagens de MET das nanopartículas de CeO_2 , com ampliação de 20.000x (a), 50.000x (b) e 100.000x (c)

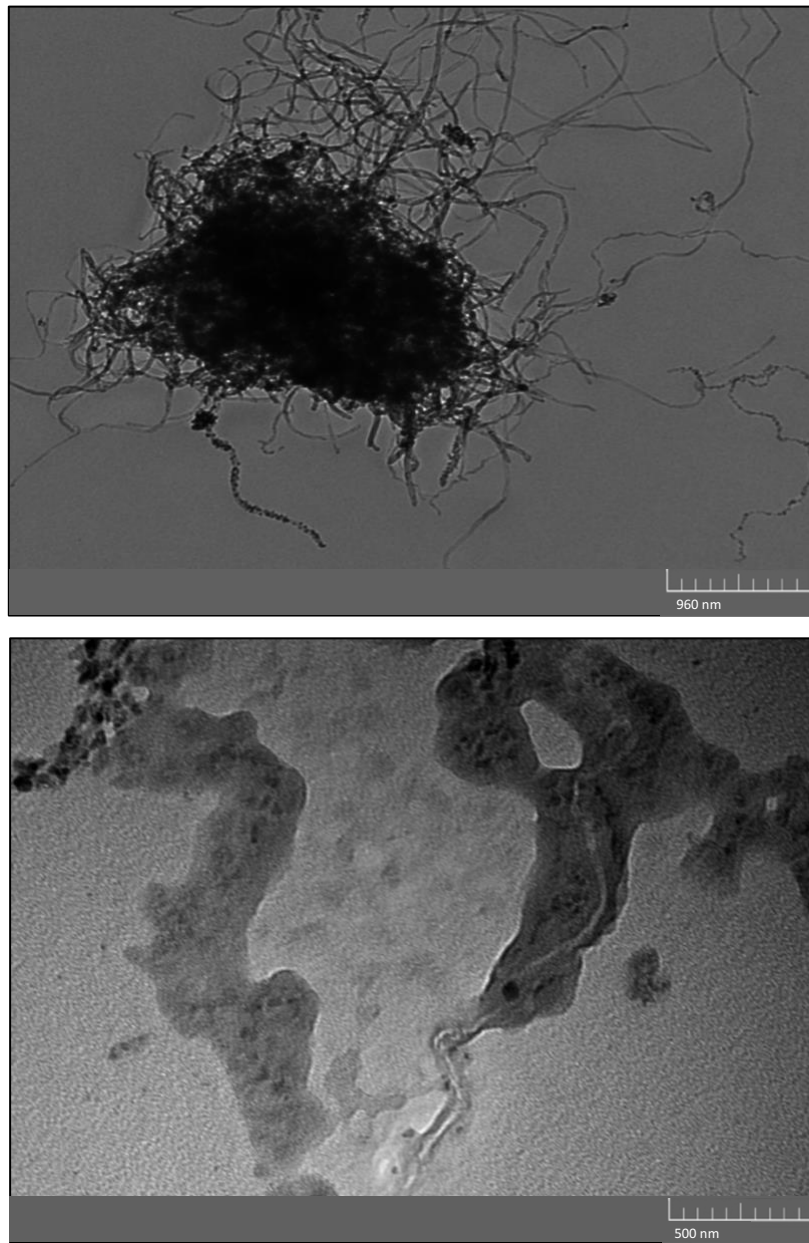


Fonte: O autor (2023).

A Figura 12 traz imagens de MET de diferentes porções do nanocompósito $\text{CeO}_2/15\text{NTC}$ com duas diferentes ampliações: 12.000 vezes (a) e 100.000 vezes (b). Na imagem de menor magnitude, Figura 12 (a), observa-se um emaranhado composto pelas estruturas dos nanotubos de carbono em interação com as nanopartículas do óxido de cério. Essa análise pode ser suportada pela visualização dos fios que se externam à porção escura: em seus comprimentos, são observadas partículas aderidas, de formato, até então, esférico. Isso permite inferir que a interação de nanopartículas com os nanotubos adicionados e presentes no decorrer do processo de formação do óxido ocorre nas paredes das estruturas do material de carbono. Quando uma maior ampliação é feita, na Figura 12 (b), percebe-se que houve alteração morfológica e dimensional em algumas nanopartículas que agora se apresentam em um formato alongado de curto comprimento, mas ainda

sim dispostas em conjunto com os nanotubos de carbono em suas estruturas. Na literatura, a disposição e a morfologia dos nanocompósitos CeO_2/NTC com nanotubos de múltiplas paredes (MIN *et al.*, 2019) são semelhantes ao que se observou na caracterização dos materiais sintetizados neste trabalho.

Figura 12: Imagens de MET do nanocompósito $\text{CeO}_2/15\text{NTC}$ com ampliação de 12.000x (a) e 100.000x (b)



Fonte: O autor (2023).

5. CONCLUSÕES

No presente trabalho, foram obtidas de maneira bem-sucedida nanopartículas cristalinas de óxido de cério e seus nanocompósitos com um material de carbono, os nanotubos de múltiplas paredes, quimicamente modificados em laboratório para sua aplicação, via método hidrotérmico de micro-ondas. Os resultados demonstram que a reação para a formação do óxido de cério deve ocorrer da mesma maneira que par a obtenção dos nanocompósitos, sendo os nanotubos incorporados à rede do óxido.

As caracterizações morfológicas e estruturais apontam a utilidade do método de síntese utilizado em obter o óxido metálico e seus nanocompósitos de carbono a baixas temperaturas e em curtos tempos de reação; o aquecimento por radiação de micro-ondas é gradativo e as partículas são estabelecidas homogeneamente.

A validação do método de síntese pela caracterização por difração de raios X (DRX) ocorre pelos difratogramas com picos estreitos e definidos para as amostras de CeO_2 e dos nanocompósitos obtidos com diferentes quantidades de NTC, sendo que um alargamento dos picos foi observado para a amostra com 15 mg de NTC, indicando desordem estrutural a longo alcance na estrutura do óxido para a formação do nanocompósito, além de possíveis alterações de tamanho do cristalito e de adição de microdeformações estruturais. A maior quantidade de nanotubos de carbono adicionada à rede do óxido interfere no alargamento e na intensidade dos picos de difração, o que não ocorre no difratograma do nanocompósito com menor quantidade de NTC, principalmente por baixa quantidade em relação à massa do óxido. O método de caracterização comprova a formação da fase cúbica pura e cristalina do óxido de cério nas três amostras e o alargamento dos picos para a amostra com maior quantidade de NTC indica provavelmente uma modificação no grau de cristalinidade do óxido e na organização de suas células unitárias para haver interação com as quantidades fornecidas do material de carbono.

Por análise dos espectros Raman, para o estudo estrutural dos materiais sintetizados, foi possível concluir que a presença dos nanotubos de carbono no meio reativo para a formação das nanopartículas de óxido de cério altera as interações de curto alcance do óxido, causando desordem estrutural comprovada pela modificação de intensidade e largura da banda vibracional Ce-O. Os modos vibracionais do espectro do nanocompósito $\text{CeO}_2/15\text{NTC}$ são característicos do estiramento da ligação Ce-O e das bandas G e D dos nanotubos de carbono.

As imagens de microscopia eletrônica para o estudo morfológico dos materiais sintetizados permitem a visualização das nanopartículas do óxido de cério e do seu respectivo formato e ilustram, já inicialmente, as dimensões nanométricas de cada um dos materiais caracterizados; os aglomerados organizados indicam nucleação homogênea das nanopartículas durante o processo de síntese. Além disso, a visualização dos nanocompósitos ampliados do óxido com os nanotubos apontam aglomerados do material de carbono com as nanopartículas aderidas a suas paredes; essa disposição morfológica dos nanocompósitos novamente valida a utilidade do método de síntese para a obtenção direta desses materiais via micro-ondas.

A viabilidade do método hidrotérmico de micro-ondas para a obtenção do óxido de cério e de seus nanocompósitos é comprovada e rentável, pelas baixas temperaturas e rápida cinética de reação. A maior cinética de reação de reação é principalmente de interesse econômico e industrial, pois a busca de maior produção de materiais funcionais em menores períodos pode ser atendida por esse método de síntese. A interação das nanopartículas com os nanotubos de carbonos diretamente em rota de síntese dispensa a necessidade de adesão física e mecânica por dispersão entre o óxido puro e os nanotubos, firmando mais uma vantagem do método hidrotérmico de micro-ondas para a obtenção de materiais funcionais que buscam a utilização de nanocompósitos em aplicações complexas e especializadas.

6. PERSPECTIVAS

Dentro do grupo de pesquisa de Química de Materiais Inorgânicos Nanoestruturados, o GQMIN, da Universidade Federal de Uberlândia, tem-se o interesse no desenvolvimento de materiais funcionais para aplicação eletroquímica, na modificação da superfície de eletrodos de carbono vítreo para a identificação de substâncias de interesse biológico, visando o aumento de sensibilidade e seletividade das propriedades sensoriais. A partir dos resultados observados e discutidos neste trabalho, os materiais obtidos são promissores para aplicação eletroquímica.

Cabe analisar a capacidade de seletividade do eletrodo modificado com esses materiais, além de verificar a sensibilidade desses mesmos eletrodos modificados a analitos como a dopamina, dentre outros. Ademais, existem outras caracterizações a serem realizadas a fim de se investigar com mais propriedade as influências do método de síntese e dos nanotubos de carbono nas nanopartículas do óxido de cério; medidas de áreas superficiais e a espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS) acrescentam maior profundidade ao estudo e à aplicação do método HM e dos materiais. As diversas propriedades dos nanocompósitos, pela interação de dois materiais com ampla faixa de aplicações, tornam este trabalho a introdução a um estudo com vários passos para desenvolvimento.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGNIHOTRI, A. S., VARGHESE, A., M, N. Transition metal oxides in electrochemical and bio sensing: A state-of-art review. **Applied Surface Science Advances**, 4, 100072, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100072>
- ALI, M. H., RUBEL, R. A comparative review of Mg/CNTs and Al/CNTs composite to explore the prospect of bimetallic Mg-Al/CNTs composites. **Materials Science**, 7(3), 217-243, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.3934/materci.2020.3.217>
- ANEGGI, E., BOARO, M., COLUSSI, S., DE LEITENBURG, C., TROVARELLI, A. Ceria-Based Materials in Catalysis. In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. v. 50. p. 209–242, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/bs.hpcrc.2016.05.002>
- BETTINELLI, M., CARLOS, L., LIU, X. Lanthanide-doped upconversion nanoparticles. **Physics Today**, 68(9), 38–44, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1063/pt.3.2913>
- BHILKAR, P. R., MADANKAR, R. S., SHRIRAME, T. S., UTANE, R. D., POTBHARE, A. K., YERPUDE, S., THAKARE, S. R., RAI, S., ABDALA, A. A., CHAUDHARY, R. G. Functionalized Carbon Nanomaterials: Fabrication, Properties, and Applications. **Materials Research Foundations**, 135, 72-99, 2022. DOI: <https://doi.org/10.21741/9781644902172-4>
- BOHINC, K., KORADE, K., JERIN, K., LEŠIĆ, N., ĐAKOVIĆ, M., DRAŽIĆ, G., DUFRÊCHE, JF., KOVAČEVIĆ, D. Experimental and Theoretical Study of Morphological and Charging Properties of Truncated Octahedron and Cubic Ceria Nanoparticles: Implications for Biomedical Applications. **ACS Applied Nano Materials**, 4(2), 1434-1444, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02960>
- BOHNEMANN, J., LIBANORI, R., MOREIRA, M. L., LONGO, E. High-efficient microwave synthesis and characterization of SrSnO₃. **Chemical Engineering Journal**, 155(3), 905–909, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.004>
- BOUZIGUES, C., GACON, T., ALEXANDROU, A. Biological Applications of Rare-Earth Based Nanoparticles. **ACS Nano**, 5(11), 8488–8505, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn202378b>

BURMAN, U., KUMAR, P. Plant Response to Engineered Nanoparticles. In: **Nanomaterials in Plants, Algae, and Microorganisms**. 1st Edition. Elsevier, p. 103–118, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811487-2.00005-0>

BRODUSCH, N., BRAHIMI, S. V., BARBOSA DE MELO, E., SONG, J., YUE, S., PICHÉ, N., GAUVIN, R. Scanning Electron Microscopy versus Transmission Electron Microscopy for Material Characterization: A Comparative Study on High-Strength Steels. **Scanning**, 5511618, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1155/2021/5511618>

BRODY, R. H., CARTER, E. A., EDWARDS, H. G. M., POLLARD, A. M. FT-Raman Spectroscopy, Applications. In: **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. 3rd Edition. Academic Press: Elsevier, p. 770-777, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00334-4>

CAÑAS-CARRELL, J. E., LI, S., PARRA, A. M., SHRESTHA, B. Metal oxide nanomaterials: health and environmental effects. In: **Health and Environmental Safety of Nanomaterials: Polymer Nanocomposites and Other Materials Containing Nanoparticles**. 1st Edition. Elsevier, p. 200– 221, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857096678.3.200>

CHARBGOO, F., RAMEZANI, M., DARROUDI, M. Bio-sensing applications of cerium oxide nanoparticles: Advantages and disadvantages. **Biosensors and Bioelectronics**, 96, 33–43, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.04.037>

DHAND, C., DWIVEDI, N., LOH, X. J., JIE YING, A. N., VERMA, N. K., BEUERMAN, R. W., LAKSHMINARAYANAN, R., RAMAKRISHNA, S. Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview. **RSC Advances**, 5(127), 105003–105037, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA19388E>

GRABOWSKA, E., MARCHELEK, M., PASZKIEWICZ-GAWRON, M., ZALESKA-MEDYNSKA, A. Metal oxide photocatalysts. In: **Metal Oxide-Based Photocatalysis: Fundamentals and Prospects for Application**. Elsevier, p. 51–209, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811634-0.00003-2>

FILHO, A.G. S., FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de Carbono. **Química Nova**, 30, 1695-1703, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000700037>

FULTZ, B., HOWE, J. M. Diffraction and the X-Ray Powder Diffractometer. In: **Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials**. 4th Edition. Heidelberg: Springer-Berlin, p. 1-57, 2013. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-642-29761-8_1

GEORGE, J. M., ANTONY, A., MATHEW, B. Metal oxide nanoparticles in electrochemical sensing and biosensing: a review. **Microchimica Acta**, 185(7), 358, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00604-018-2894-3>

GHAZZA, M., VIETTI, G., FENOGLIO, I. Carbon nanotubes: properties, applications, and toxicity. In: **Health and Environmental Safety of Nanomaterials**. Woodhead Publishing, p. 147–174, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857096678.3.147>

GUO, J., WANG, C. Nanostructured Metal Oxides for Li-Ion Batteries. In: **Functional Metal Oxide Nanostructures**. v. 149. Springer New York: New York, p. 337–363, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9931-3>

HAILSTONE, R. K., DIFRANCESCO, A. G., LEONG, J. G., ALLSTON, T. D., REED, K. J. A Study of Lattice Expansion in CeO₂ Nanoparticles by Transmission Electron Microscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, 113(34), 15155–15159, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp903468m>

HARISH, V., TEWARI, D., GAUR, M., YADAV, A. B., SWAROOP, S., BECHELANY, M., BARHOUM, A. Review on Nanoparticles and Nanostructured Materials: Bioimaging, Biosensing, Drug Delivery, Tissue Engineering, Antimicrobial, and Agro-Food Applications. **Nanomaterials**, 12, 457, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano12030457>

HERNÁNDEZ-ARTEAGA, J. G. R., OJEDA-GALVÁN, H. J., ALANIS, J., RODRÍGUEZ-ARANDA, M. C., VILLABONA-LEAL, E. G., MENDOZA-MENDOZA, E., ULLOA-CASTILLO, N. A., QUINTANA, M., NAVARRO-CONTRERAS, H. R., RODRÍGUEZ, A. G. Thermal tuning of the morphology of hydrothermally synthesized CeO₂ nanotubes for photocatalytic applications. **Ceramics International**, 48(12), 17802-17815, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.051>

HU, C., HUANG, H., YAN, Y., HU, Y., LIU, S.-J., WEN H.-R. Simple Synthesis of CeO₂ Nanoparticle Composites In Situ Grown on Carbon Nanotubes for Phenol Detection. **Frontiers in Chemistry**, 10, 907777. DOI: <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.907777>

HU, C., ZHANG, Z., LIU, H., GAO, P., WANG, Z. L. Direct synthesis and structure

characterization of ultrafine CeO₂ nanoparticles. **Nanotechnology**, 17(24), 5983–5987, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/24/013>

JAMJOUM H. A. A., UMAR K., ADNAN R., RAZALI M. R., IBRAHIM M. N. M. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activities of Graphene Oxide/metal Oxides Nanocomposites: A Review. **Frontiers in Chemistry**, 9, 752276, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.752276>

JAYAKUMAR, G., ALPHONSE, A. A. I., RAJ, D. Particle Size Effect on the Properties of Cerium Oxide (CeO₂) Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method. **Mechanics, Materials Science & Engineering**, 9, ISSN 2412-5954, 2017. DOI: <https://doi.org/10.2412/mmse.3.4.481>

JORIO, A., SAITO, R. Raman spectroscopy for carbon nanotube applications. **Journal of Applied Physics**, 129(2), 021102, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0030809>

KHAN, M. M., ADIL, S. F., AL-MAYOUF, A. Metal oxides as photocatalysts. **Journal of Saudi Chemical Society**, 19(5), 462–464, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2015.04.003>

KLOPROGGE, T. J. Infrared and Raman Spectroscopy of Minerals and Inorganic Materials. In: **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. 3rd Edition. Academic Press: Elsevier, p. 267–281, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.12154-7>

KUMAR, E., SELVARAJAN, P. MUTHURAJ, D. Synthesis and characterization of CeO₂ nanocrystals by solvothermal route. **Materials Research**, 16(2), 269-276, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000021>

JIANG, H., GE, S., ZHANG, Y., LIU, M., ZHANG, J., LIN, J., DONG, M., WANG, J., GUO, Z. One-pot microwave-hydrothermally synthesized carbon nanotube-cerium oxide nanocomposites for enhanced visible photodegradation of acid orange 7. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 22(41), 23743-23753, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1039/d0cp00431f>

LAI, Y., LIANG, X., YANG, S., LIU, P., ZENG, Y., HU, C. Raman and FTIR spectra of CeO₂ and Gd₂O₃ in iron phosphate glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, 617, 597–601, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.051>

LI, C., SHI, X., SHEN, Q., GUO, C., HOU, Z., ZHANG, J. Hot Topics and Challenges of Regenerative Nanocerium in Application of Antioxidant Therapy. **Journal of Nanomaterials**, 2018, 1–12, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/4857461>

- LIU, C., ZHANG, L., SUN, L., WANG, W., CHEN, Z. Enhanced electrocatalytic activity of Pt-Cu bimetallic nanoparticles on CeO₂/carbon nanotubes for methanol electro-oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.063>
- LIU, Z., HASHIMOTO, T., TSAI, I. L., THOMPSON, G. E., SKELDON, P., LIU, H. Scanning transmission electron microscopy technique for morphology analysis of anodic oxide film formed on titanium. **Vacuum**, 115, 19-22, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.01.027>
- LÓPEZ, J. M., GILBANK, A. L., GARCÍA, T., SOLSONA, B., AGOURAM, S., TORRENTE-MURCIANO, L. The prevalence of surface oxygen vacancies over the mobility of bulk oxygen in nanostructured ceria for the total toluene oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, 174, 403-412, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.017>
- LU, X., LI, X., CHEN, F., NI, C., CHEN, Z. Hydrothermal synthesis of prism-like mesocrystal CeO₂. **Journal of Alloys and Compounds**, 476(1-2), 958–962, 2009.
- MAMALIS, A. G. Recent advances in nanotechnology. **Journal of Materials Processing Technology**, 181(1-3), 52–58, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.03.052>
- MARTINS, T. S., HEWER, T. L. R., FREIRE, R. S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, 30(8), 2001-2006, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000800035>
- MIN, C., HE, Z., SONG, H., LIU, D., JIA, W., QIAN, J., JIN, Y., GUO, L. Fabrication of Novel CeO₂/GO/CNTs Ternary Nanocomposites with Enhanced Tribological Performance. **Applied Sciences**, 9, 170, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/app9010170>
- MISHRA, S., SOREN, S., DEBNATH, A. K., ASWAL, D. K., DAS, N., PARHI, P. Rapid microwave–hydrothermal synthesis of CeO₂ nanoparticles for simultaneous adsorption/photodegradation of organic dyes under visible light. **Optik**, 169, 125–136, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.05.045>
- MONTES, R. H. O. **Efeito Do Tamanho De Nanotubos De Carbono De Paredes Múltiplas Em Sensores Eletroquímicos Para Moléculas De Interesse Farmacêutico**. 2015. 178 f. Dissertação (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.
- MOURYA, A., MAZUMDAR, B., SINHA, S. K. Application of CeO₂-MWCNTs nanocomposite

for heavy metal ion detection in aqueous solutions by electrochemical technique. **Cleaner Materials**, 2, 100021, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clema.2021.100021>

NONATO, M. A. R. **Estudo da influência dos íons terras raras Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} nas propriedades fotoluminescentes e eletroquímicas do CeO_2** . 2019. 148 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

PATEL, J. P., PARSANIA, P. H. Characterization, testing, and reinforcing materials of biodegradable composites. In: **Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites**, p. 55–79, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100970-3.00003-1>

PHOKHA, S., PINITSOONTORN, S., CHIRAWATKUL, P., POO-ARPORN, Y., MAENSIRI, S. Synthesis, characterization, and magnetic properties of monodisperse CeO_2 nanospheres prepared by PVP-assisted hydrothermal method. **Nanoscale Research Letters**, 7, 425, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-425>

PHURUANGRAT, A., THONGTEM, S., THONGTEM, T. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of CeO_2 nanowires for using as a photocatalytic material. **Materials Letters**, 196, 61–63, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.013>

ROMEIRO, F. C. **Controle Das Propriedades Estruturais, Ópticas E Eletrocatalíticas De Nanocompósitos De Óxidos Semicondutores Obtidos Por Aquecimento Com Micro-ondas**. 2018. 137 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

ROMEIRO, F. C., RODRIGUES, M. A., SILVA, L. A. J., CATTO, A. C., SILVA, L. F. DA, LONGO, E., NOSSOL, E., LIMA, R. C. rGO-ZnO nanocomposites for high electrocatalytic effect on water oxidation obtained by microwave-hydrothermal method. **Applied Surface Science**, 423, 743–751, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.221>

SÁENZ-TREVIZO, A., AMÉZAGA-MADRID, P., PIZÁ-RUIZ, P., MONÁRREZ- CORDERO, B., HERNÁNDEZ-SALCEDO, P. G., ANTÚNEZ-FLORES, W., ORNELAS- GUTIÉRREZ, C., SOLÍS-CANTO, O., LEVYA-PORRAS, C., MIKI-YOSHIDA, M. Functional nanostructured oxides: synthesis, properties and applications. In: **Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures: Current Prospects and Future Trends**. 1st Edition. Elsevier, p. 29-69, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1.00002-6>

SASIKUMAR, Y., KUMAR, A. M., GASEM, Z. M., EBENSO, E. E. Hybrid nanocomposite from aniline and CeO₂ nanoparticles: Surface protective performance on mild steel in acidic environment. **Applied Surface Science**, 330, 207–215, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.002>

ŞERBAN, I., ENESCA, A. Metal Oxides-Based Semiconductors for Biosensors Applications. **Frontiers in Chemistry**, 8, 354, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00354>

SHOJAEI, T. R., AZHARI, S. Fabrication, functionalization, and dispersion of carbon nanotubes. In: **Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures: Current Prospects and Future Trends**. Elsevier, p. 501–531, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1.00016-6>

SPERANZA, G. Carbon Nanomaterials: Synthesis, Functionalization and Sensing Applications. **Nanomaterials**, 11(4), 967, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano11040967>

SPURGEON, S. R., CHAMBERS, S. A. Atomic-Scale Characterization of Oxide Interfaces and Superlattices Using Scanning Transmission Electron Microscopy. **Encyclopedia of Interfacial Chemistry**, 38-48, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12877-X>

TAMIZHDURAI, P., SAKTHINATHAN, S., CHEN, SM., SHANTHI, K., SIVASANKER, S., SANGEETHA, P. Environmentally friendly synthesis of CeO₂ nanoparticles for the catalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde and selective detection of nitrite. *Scientific Reports* 7, 46372, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep46372>

TUMKUR, P. P., GUNASEKARAN, N. K., LAMANI, B. R., NAZARIO BAYON, N., PRABHAKARAN, K., HALL, J. C., RAMESH, G. T. Cerium Oxide Nanoparticles: Synthesis and Characterization for Biosafe Applications. **Nanomanufacturing**, 1, 176-189, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/nanomanufacturing1030013>

VOLANTI, D. P., CAVALCANTE, L. S., KEYSON, D., LIMA, R. C., MOURA, A. P., MOREIRA, M. L., GODINHO, M., LONGO, E., VARELA, J. A. Materiais nanoestruturados obtidos por síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. **Metalurgia e Materiais**, v. 63, p. 352–357, 2007.

WANG, Z. L., FENG, X. Polyhedral Shapes of CeO₂ Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, 107(49), 13563–13566, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp036815m>

WEBER, W. H., HASS, K. C., MCBRIDE, J. R. Raman study of CeO₂: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. **Physical Review B: Condensed Matter**, 48(1), 178-185, 1993. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.48.178>

YANG, G., PARK, S.-J. Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review. **Materials**, 12(7), 1177, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390%2Fma12071177>

YANG, Y., CHOI, J. W., CUI, Y. Oxide Nanostructures for Energy Storage. In: **Functional Metal Oxide Nanostructures**. v. 149. Springer New York: New York, p. 269–302, 2011. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9931-3_12

YU, X., MARKS, T. J., FACCHETTI, A. Metal oxides for optoelectronic applications. **Nature Materials**, 15, 383–396, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat4599>

ZOHDIAGHDAM, R., MAHMOUDIAN, M., SALIMI, S. Evaluation of synergistic effects of the single walled carbon nanotube and CeO₂-hybrid based-nanocomposite against X-ray radiation in diagnostic radiology. **Radiation Physics and Chemistry**, 108562, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108562>