

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

RODOLFO BEZERRA FAULA DA SILVA

**OBTENÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS DE CÉRIO E FERRO PELA
DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE 8-HIDROXIQUINOLINATOS PARA
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE PROPRANOLOL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2022

RODOLFO BEZERRA FAULA DA SILVA

**OBTENÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS DE CÉRIO E FERRO PELA
DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE 8-HIDROXIQUINOLINATOS
PARA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE PROPRANOLOL**

**THE OBTAINMENT OF MIXED CERIUM AND IRON OXIDES BY
THERMAL DECOMPOSITION OF 8-HYDROXYQUINOLINATES
FOR PHOTOCATALYTIC DETERIORATION OF PROPRANOLOL**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Química
da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná, *Campus* Pato
Branco, como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo
Brackmann

Coorientador: Prof. Dr. Henrique
Emilio Zorel Jr.

PATO BRANCO

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Pato Branco

Departamento de Química
Curso de Bacharelado em Química



TERMO DE APROVAÇÃO

OBTENÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS DE CÉRIO E FERRO PELA DECOMPOSIÇÃO
TÉRMICA DE 8-HIDROXIQUINOLINATOS PARA DEGRADAÇÃO
FOTOCATALÍTICA DE PROPRANOLOL

por

RODOLFO BEZERRA FAULA DA SILVA

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 24 de junho de 2022 às 17 horas e 30 minutos como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho **Aprovado**.

Rodrigo Brackmann
Prof. Orientador

Raquel Dalla Costa da Rocha
Membro titular

Lilium Cristina Angelo
Membro titular

Nota: O Documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se no SEI processo 23064.027682/2022-72 documento 2795183.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de ressaltar a minha imensa gratidão por todos que estão comigo desde o início dessa trajetória, foi uma experiência linda e indescritível. Assim, agradeço a toda a minha família por me auxiliar em meus estudos e por todo apoio que tive durante a vida.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Brackmann por todos os ensinamentos dentro e fora da faculdade, por todo apoio durante meu projeto, por sempre ter me dado forças e estado ao meu lado e à disposição quando precisei.

Também, gostaria de demonstrar minha gratidão ao meu coorientador Prof. Dr. Henrique Emilio Zorel Junior por todo ensinamento e suporte durante o projeto.

Ainda, agradeço a todos os professores que lecionaram para mim durante a graduação, são excelentes pessoas e profissionais, aprendi muito com cada um deles durante esse caminho percorrido. Sei que hoje não seria quem sou sem seus ensinamentos empreendidos.

Agradeço ao laboratório Multiusuário Central de Análises da UTFPR *campus* Pato Branco e ao laboratório de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C²MMA) da UTF *campus* Ponta Grossa pelo excelente trabalho nas análises de caracterização.

Por fim, mas tão importante quanto, a todos os coordenadores e administradores do curso de Química Industrial da UTFPR-PB, pelo espaço físico e investimentos fornecidos.

RESUMO

SILVA, Rodolfo Bezerra Faula da. **Obtenção de óxidos mistos de cério e ferro pela decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinatos para degradação fotocatalítica de propranolol**. Ano de 2022. 69 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2022.

Nos tempos contemporâneos, o uso de medicamentos vem aumentando cada vez mais, havendo, conseqüentemente, aumento do descarte inadequado. Atualmente, as estações de tratamento de esgotos (ETEs) são ineficazes a tratar estes compostos, implicando na contaminação de rios e mares, causando males à saúde e ao meio ambiente. Assim, destaca-se a fotocatalise heterogênea que visa a utilização de materiais capazes de degradar estes contaminantes em poucos minutos. Materiais à base de CeO_2 , devido às suas propriedades redox, são excelentes para a mitigação de tais poluentes ambientais. Dessa forma, a introdução de ferro em sua estrutura promove maiores deformações cristalinas, havendo mais tensões em sua rede cristalina, proporcionando vacâncias de oxigênio, as quais atuam como sítios ativos sobre o material contaminante. Destarte, vêm sendo estudados formas de combater esses poluentes das águas residuárias através de materiais à base de CeO_2 . Assim, óxidos mistos (soluções sólidas) de cério e ferro ($\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$, $0 \leq x \leq 0,05$) foram sintetizados pelo método de decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinatos utilizando o planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), variando a temperatura de calcinação e os teores de Fe. Os óxidos foram caracterizados com o objetivo de se compreender os efeitos da inserção de Fe na estrutura do CeO_2 . Testes de análise térmica, Difractometria de raios-x (DRX), colorimetria, EITR e MEV-EDS foram realizados a fim de investigar a incorporação do ferro na estruturada CeO_2 . Todo o ferro utilizado foi devidamente introduzido na estrutura do CeO_2 e sua incorporação reduziu o tamanho do cristalito, aumentou as microdeformações da estrutura cristalina e aumentou as concentrações de vacâncias de oxigênio. Posteriormente, os óxidos mistos foram investigados quanto ao poder fotocatalítico na degradação do fármaco cloridrato de propranolol. A amostra com teor de ferro de 0,73% e calcinada a 529 °C mostrou a maior degradação do fármaco (23%), e a amostra com 2,50% de teor de ferro e calcinada a 500 °C foi que se mostrou menos ativa para degradação do fármaco para as condições empregadas.

Palavras-chave: Óxidos mistos. Propranolol. 8- hidroxiquinolina. Fotocatálise. Céria.

ABSTRACT

SILVA, Rodolfo Bezerra Faula da. **The obtainment of mixed cerium and iron oxides by thermal decomposition of 8-hydroxyquinolates for photocatalytic deterioration of propranolol.** Year of 2022. 69 pages. Final paper (Bachelor's Degree in Chemistry) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2022.

Currently, medication has increasingly been used, and in hance, there's a boost of inappropriate waste disposal. Nowadays, sewage plants are ineffective for treating these compounds, leading to river and sea contamination, causing health and environment injury. Therefore, it is important to highlight the heterogenic photocatalysis that aims to usecapable material to decay these contaminants in few minutes. The material needed, composed with CeO₂ despite redox properties, excel mitigation of environment pollutant. Thus, introducing iron in its structure promotes bigger crystalline deformation, causing higher tension in its crystalline network, providing oxygen vacancies, which operates in the contaminant material. Thereby, it is being studied ways to fight these water contaminants through CeO₂ based material. So, cerium and iron mixed oxides (solid solutions) – Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ}, 0 ≤ x ≤ 0,05 – were synthesized by 8-hydroxyquinolinat thermic decomposing method despite the type of experimental planning rotational central compound delineation, which calcination temperature varies, such as iron contents. These oxides were characterized aiming to get knowledge of the effects of iron in CeO₂ structure. Thermic analysis, XRD, colorimetry, FTIR and SEM-EDS tests were made to investigate ironincorporation in CeO₂ structure, because the iron used was properly introduced in this structure and crystallite structure has its size reduced, increasing crystalline microstrain structure and oxygen vacancies concentrations. Afterward, mixed oxides were investigated to understand the photocatalytic capacity to deteriorate propranolol hydrochloride. Thelevel of iron sample by 0,73% and calcined at 984,2 °F showed higher drug degradation (23%), and the 2,50% level of iron sample, calcined at 932 °F revealed less active drug degradation by the imposed conditions.

Keywords: Mixed oxides. Propranolol. 8-hydroxyquinoline. Photocatalysis. Cerium oxide.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	6
2 OBJETIVOS	7
3 REFERENCIAL TEÓRICO	8
3.1 CONTAMINAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS	8
3.2 PROPANOLOL	9
3.3 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA (POA)	11
3.3.1 Fotocatálise Heterogênea	12
3.4 ÓXIDO DE CÉRIO – CeO ₂	13
3.5 OBTENÇÃO DE ÓXIDOS PELO MÉTODO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE 8-HIDROXIQUINOLINATOS	16
4 MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1 SÍNTESE DOS ÓXIDOS MISTOS DE CÉRIO E FERRO	21
4.1.1 Planejamento Experimental	
4.1.2 Preparação dos 8-hidroxiquinolatos de Cério e Ferro	23
4.1.3 Obtenção dos Óxidos Mistos de Cério e Ferro	24
4.1.4 Caracterizações dos Óxidos Mistos de Cério e Ferro	24
4.1.4.1 Análise termogravimétrica simultânea (ATG)	25
4.1.4.2 Difratometria de raios X (DRX)	25
4.1.4.3 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)	28
4.1.1.4 Colorimetria	28
4.1.4.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (EITF)	28
4.1.5 Testes Fotocatalíticos	28
4.1.6 Metodologia de Tratamento de Resíduos	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1 ANÁLISE TÉRMICA	31
5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	33
5.3 COLORIMETRIA	46
5.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (EITF)	50
5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM DETECTORES DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (MEV-EDS)	52
5.6 TESTES FOTOCATALÍTICOS	59
6 CONCLUSÃO	64
REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o aumento do uso de medicamentos vem aumentando cada vez mais e, conseqüentemente, o descarte inadequado e a contaminação ambiental também vêm crescendo. Hoje, o sistema de tratamento de esgotos (ETEs), onde filtra e trata uma boa parte da água, não é suficiente para tratar o grande número de efluentes emitidos e, também, não é completamente eficaz quanto ao tratamento de alguns compostos, como os fármacos.

Atualmente, os compostos denominados poluentes emergentes, os quais incluem os fármacos, como o cloridrato de propranolol, têm ganhado um foco no ramo da catálise ambiental, por serem grandes causadores de danos ao meio ambiente e à saúde humana. Vêm, ainda, sendo cada vez mais detectados nos recursos hídricos.

Cientistas ao redor do globo têm discutido técnicas e meios para tratamento destes compostos. Nesse contexto, vem se destacando a Catálise Heterogênea Ambiental, que visa a produção de materiais que se mostrem ativos para reação com contaminantes ambientais, afim de diminuir os danos causados à saúde e ao meio ambiente.

Materiais à base de céria (CeO_2) têm se destacado como catalisadores eficientes na mitigação de poluentes em recursos hídricos, em função, principalmente, de suas propriedades redox, conseqüência da presença de defeitos como vacâncias de oxigênio em sua estrutura, que atuam como sítios ativos em reações de degradação destes.

Dessa forma, incrementar a concentração de vacâncias de oxigênio em materiais à base de céria é uma interessante estratégia para aumentar a atividade catalítica do material, o que pode ser feito por meio da dopagem com metais de transição, como o ferro. A introdução de metais de transição na estrutura do CeO_2 tende a causar tensões em sua rede cristalina, reduzindo a energia de ligação do oxigênio, facilitando a sua saída da rede, o que faz com que aumente a concentração de vacâncias de oxigênio, que podem atuar como descontaminantes, tornando o método de tratamento de águas residuárias.

Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar óxidos mistos à base de cério e ferro por meio da técnica da decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinatos que apresentem características redox adequadas de forma a permitir uma elevada atividade fotocatalítica para degradação do fármaco cloridrato de propranolol.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Sintetizar óxidos mistos de cério e ferro, por meio da decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinatos, com atividade fotocatalítica na reação de degradação do fármaco cloridrato de propranolol.

2.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar complexos (8-hidroxiquinolinatos) de cério e ferro com estequiometria pré definida;
- Analisar a influência do teor de ferro na decomposição térmica dos 8-hidroxiquinolinatos;
- Obter óxidos mistos de cério e ferro com teores de ferro e temperaturas de calcinação definidas por planejamento experimental por meio da decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinatos;
- Caracterizar os óxidos mistos quanto às suas propriedades morfológico-estruturais;
- Avaliar a atividade dos óxidos mistos na reação de degradação fotocatalítica do fármaco cloridrato de propranolol;
- Definir, por meio da análise dos resultados do planejamento experimental, as condições ótimas de síntese;
- Preparar um novo catalisador empregando as condições ótimas de síntese;
- Examinar as propriedades morfológicas e estruturais do “catalisador ótimo”.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CONTAMINAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS

O uso de medicamentos vem aumentando cada dia mais. Hoje, a expectativa de vida está maior em razão ao uso de medicamentos (SILVA E TREVISAN, 2021). A terceira idade, composta por pessoas com mais de 60 anos, conforme a Organização das Nações Unidas (ONU), é uma das faixas etárias que mais consome medicamentos, em razão das limitações e problemas que começam a surgir devido à naturalidade da idade, consumo inadequado, doenças etc., tornando o idoso mais frágil, levando à necessidade do consumo de medicamento (FLORES E MENGUE, 2005).

Decerto que os medicamentos são imprescindíveis à vida humana, tendo em vista aliviarem a dor e tratarem de diversas e severas doenças. Isso faz com que, inclusive, as pessoas façam estoques dos fármacos utilizados.

Juntamente a esse desdobramento dos medicamentos, também houve uma evolução significativa nos resíduos de origem farmacêutica, sendo eles grandes poluentes para o meio ambiente e a saúde humana (VIEIRA, 2020). Mesmo após ingeridos, ainda são contaminantes, pois são eliminados do corpo humano na excreção e na evacuação, por não serem totalmente absorvidos pelo organismo, sendo eliminados através da urina e de fezes, tendo em vista que cerca de 50% a 90% da dosagem dos fármacos são excretados pelo organismo sem sofrer modificação, chegando aos esgotos assim como aqueles que foram descartados incorretamente, e persistindo no ambiente (MORGAN E ALEGRE, 2015).

No Brasil, o consumo de medicamentos tornou-se uma questão social, presente na maioria das residências. Com isso, há um grande alerta em torno do uso dessas substâncias, incluindo a automedicação, a intoxicação, o desperdício e o descarte incorreto. Todos os dias medicamentos são utilizados e, em grande parte, há sobra deles, sendo sólidos, líquidos ou em suspensão (PINTO, LUSTOSA E FERNANDES, 2017).

Esses fármacos possuem o princípio ativo, componente responsável pelo seu efeito no organismo das pessoas e, decorrido o prazo de validade, além de perderem a eficácia do tratamento, podem tanto causar sérios danos à saúde, caso utilizados, quanto ao meio ambiente, caso descartados indevidamente. Sendo dispostos em locais inadequados, como lixões e terrenos abandonados, podem ocasionar a contaminação do solo e da água (PINTO, LUSTOSA E FERNANDES, 2017).

Além da falta de informação sobre os impactos causados no meio ambiente e à saúde pública, os medicamentos vencidos e/ou suas sobras são descartados de maneira incorreta, no lixo comum ou em efluentes (vaso sanitário, ralo, pia) (VIEIRA, 2020). A maior parte da população os descarta no lixo comum, na pia ou no vaso sanitário, o que também gera a contaminação da rede de esgoto (PINTO, LUSTOSA E FERNANDES, 2017).

O sistema de saneamento básico tem, em uma de suas etapas, a estação de tratamento de esgoto (ETEs), que filtra e trata de uma boa parte da água em tratamento, contudo, não é suficiente para obter o mesmo resultado dos fármacos. Conseqüentemente, eles ainda permanecem na água pós-tratada e acabam poluindo os rios e mares (AQUINO, DE, BRANDT E CHERNICHARO, 2013).

Ainda, é muito comum que esses fármacos, sejam descartados em aterros sanitários. Os catadores de lixo entram em contato direto com esses dejetos e também ingerem os medicamentos encontrados para alguma patologia própria, ou retiram das embalagens, para reaproveitá-las, e descartam diretamente no solo (REVISTA SAÚDE E MEIO AMBIENTE, 2019).

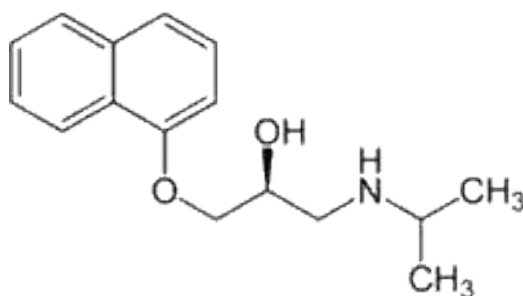
As substâncias químicas presentes nos medicamentos, quando expostas inadequadamente, ainda que em baixa concentração, podem alterar o desenvolvimento de seres vivos, aumentando significativamente os riscos prejudiciais à saúde, sendo, em realidade, uma preocupação dos órgãos fiscalizadores (REVISTA SAÚDE E MEIO AMBIENTE, 2019).

3.2 PROPRANOLOL

Propranolol (Figura 1) é um princípio ativo β -bloqueador não cardiosseletivo. Como sal, o cloridrato é utilizado no tratamento de hipertensão, feocromocitoma, angina de peito, infarto do miocárdio, arritmia cardíaca, bem como da enxaqueca (EMS Sigma Ltda., [s.d.]).

A Figura a seguir apresenta a estrutura do princípio ativo propranolol.

Figura 1. Fórmula estrutural do composto propranolol. Fonte: Sartori *et al.*, 2011.



Ainda assim, o propranolol vem sendo encontrado em ambientes aquáticos devido ao metabolismo incompleto, descarte inadequado e à baixa eficiência no tratamento de esgotos, representando uma grande ameaça ao ecossistema e aos seres humanos devido à sua ecotoxicidade (MAURER *et al.*, 2007).

Este composto vem ganhando grande foco em formas de tratamentos nos últimos tempos, por consistir em um grande causador de danos ao meio ambiente e à saúde humana, pertencendo ao grupo de compostos denominados poluentes emergentes.

Os poluentes emergentes têm grande capacidade de causar danos ao meio ambiente e à saúde humana e vêm sendo cada vez mais detectados nos recursos hídricos. Conforme a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA), mais de 30 poluentes emergentes já foram identificados em 65 classes de água. A classificação destes poluentes pode ser separada em três principais grupos. A tabela 1 apresenta a classificação dos poluentes emergentes.

Tabela 1 – Tabela de classificação dos poluentes emergentes. Fonte: Maurer *et al.*, 2007.

Grupo	Compostos
Farmacêutico	Ácido acetilsalicílico, paracetamol, metropolol, propranolol, carbamazepina etc.
Cuidado pessoal	Perfumes policíclicos, cânfora, clorofeno, benzofenona etc.
Interferentes endócrinos	Ftalatos, surfactantes, estradiol, atrasina, rifuralin etc.

A indústria farmacêutica gera esses efluentes em grandes escalas e os métodos convencionais de tratamento feitos na estação de tratamento de esgotos (ETE) são ineficazes para esse tipo de compostos (MAURER *et al.*, 2007). Geralmente, as estações de tratamento

são planejadas para o tratamento físico e biológico, os quais removem grande parte dos efluentes lançados na rede, entretanto, para os resíduos de origem farmacêutica apenas este meio de tratamento não é suficiente (BAYDUM, 2012).

Assim, tem-se estudado processos de degradação destes fármacos de efluentes industriais. Os processos oxidativos avançados (POAs) vêm ganhando grande atenção nos estudos devido ao seu alto poder de degradação de contaminantes orgânicos.

3.3 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA (POA)

Os processos oxidativos avançados vêm sendo aplicados para o tratamento de águas e efluentes, devido ao seu alto poder oxidativo de degradar um grande número de substâncias em poucos minutos. Os POAs geram radicais livres, em especial radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$), que são altamente reativos e pouco seletivos (SURI *et al.*, 1993).

Radicais hidroxil são resultantes de processos que envolvem a combinação de oxidantes, como por exemplo o ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ou também a radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis), e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores (SURI *et al.*, 1993).

Os POAs podem ser classificados em processos homo e heterogêneos, conforme se observa na Tabela 2, a qual apresenta os tipos de processos oxidativos avançados.

Tabela 2 – Exemplos de combinações oxidativas empregadas em POAs. Fonte: SURI *et al.*, 1993.

Processo	Homogênea	Heterogênea
Com irradiação	O_3/UV $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/$ UV	Fotocatálise Heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$)
Sem irradiação	Foto-Fenton $\text{O}_3/\cdot\text{OH}$ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{O}_3/\text{catalisador}$
	Reativo de Fenton	

Dentre os POAs, destaca-se a fotocatalise heterogênea, devido a sua eficiência em produzir radicais $\cdot\text{OH}$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície de materiais semicondutores (catalisador) (FERREIRA E DANIEL, 2004).

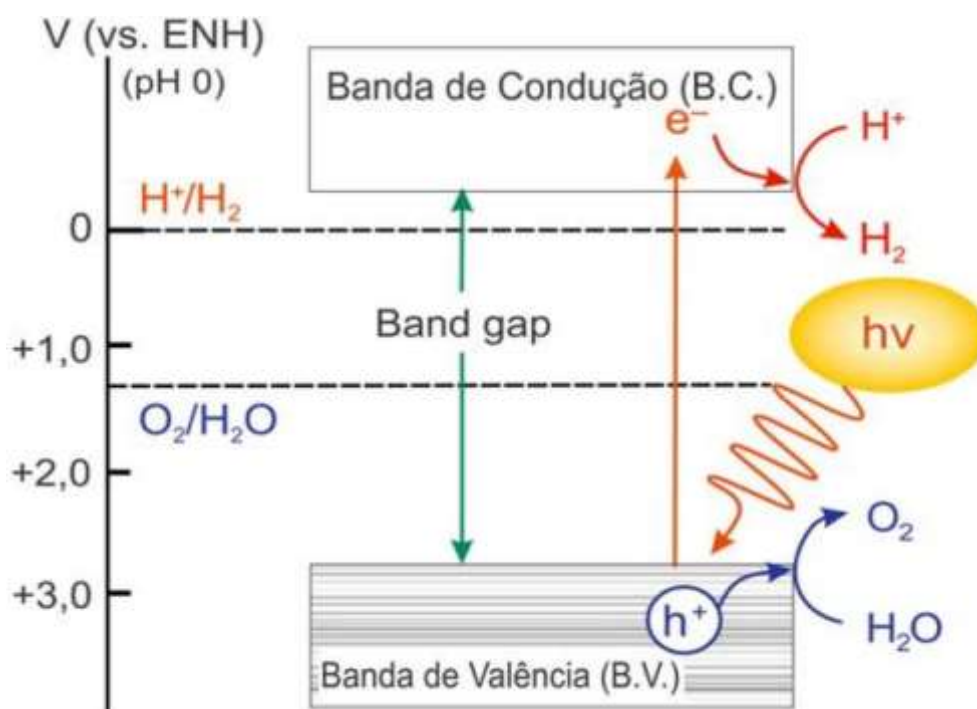
3.3.1 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea consiste na irradiação de um material semiconductor (geralmente TiO_2) por uma fonte de fótons, sendo ela solar ou artificial (NOGUEIRA E JARDIM, 1998). O semiconductor é caracterizado por banda de valência (BV) e banda de condução (BC), sendo denominada a região entre elas de “*bandgap*”. A absorção de fótons com energia igual ou superior à energia de “*bandgap*” deste material resulta na promoção de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando lacunas (h^+) na BV e acúmulo de elétrons na BC, que configuram sítios oxidantes e redutores, respectivamente, podendo, dessa forma, catalisar reações químicas na superfície do semiconductor.

O rendimento da fotocatalise heterogênea se dá pela competição entre a maneira em que os elétrons são retirados pelos aceptores de elétrons da superfície do semiconductor com a recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (equação 3) (MARQUES, STUMBO E CANELA, 2017).

A Figura 2 demonstra o processo de excitação dos elétrons no processo da fotocatalise heterogênea.

Figura 2. Excitação dos elétrons no processo da fotocatalise heterogênea. Fonte: MARQUES, STUMBO E CANELA, 2017.





As Equações 1 e 2 apresentam o fenômeno da fotocatalise heterogênea para o TiO_2 , o fotocatalisador mais empregado. Quando irradiado com energia igual ou superior à sua energia de “*band gap*”, elétrons da BV do TiO_2 são promovidos à BC. As vacâncias formadas na BV podem atuar como centros oxidantes das moléculas de água adsorvidas, gerando radicais hidroxil, que são responsáveis pela degradação de diferentes compostos contaminantes (NOGUEIRA E JARDIM, 1998).

Vários estudos vêm sendo aplicados sobre a utilização de fotocatalisadores com TiO_2 para tratamento de efluentes industriais e esgotos domésticos. Silva e colaboradores (2018) utilizaram o processo da fotocatalise heterogênea para avaliar o potencial de degradação que o semicondutor MoCO_3 tem no efluente têxtil sintético, tendo como resultado 50% de eficiência na degradação em 2 horas de fotodegradação.

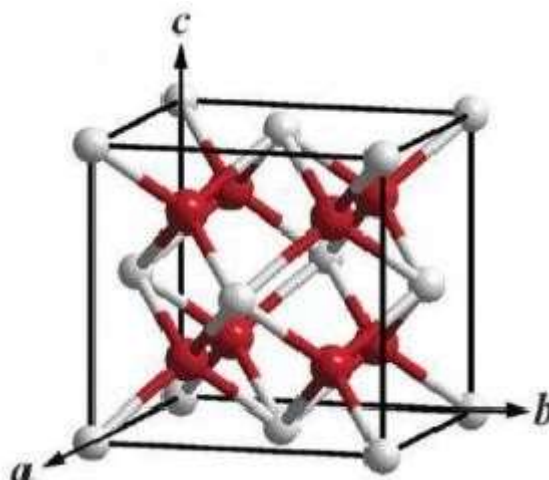
3.4 ÓXIDO DE CÉRIO – CeO_2

3.4.1 Estrutura e Propriedades

O cério (Ce) ($Z=58$) é um elemento químico da família dos lantanídeos e faz parte de uma classe de elementos de transição interna, conhecidos como elementos de terras raras, sendo o mais abundante na natureza. Possui configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2$ e apresenta dois principais estados de oxidação, Ce^{3+} e Ce^{4+} , sendo o trivalente o mais estável (VIDAL, 2016).

O dióxido de cério (CeO_2), mais conhecido como céria, é mais abundante entre óxidos de cério e apresenta estrutura cúbica do tipo fluorita (grupo espacial $\text{Fm}3\text{m}$) e parâmetro de rede de 0,541134 nm à temperatura ambiente, sendo mais estável em relação à estrutura de óxido trivalente (Ce_2O_3) (GOMES, 2014). A Figura 3 apresenta a estrutura cristalina do CeO_2 .

Figura 3. Estrutura cúbica do tipo fluorita do CeO₂. Fonte: SUN E XUE, 2013.

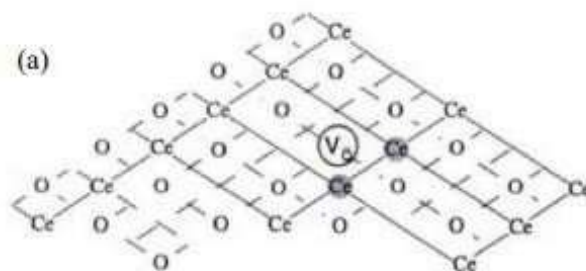


A céria pode apresentar defeitos em sua estrutura, sendo estes intrínsecos ou extrínsecos. Os efeitos intrínsecos são relacionados à desordem térmica do material ou que podem ser criados por reações entre o sólido e a atmosfera circundante (processos redox). Já os defeitos extrínsecos são característicos da presença de impurezas ou pela introdução de dopantes na estrutura do material (TROVARELLI, 2002).

Quando o CeO₂ interage com o meio ambiente há a formação de óxidos não estequiométricos de composição geral CeO_{2-x} em que $0 < x < 0,5$, criando, assim, vacâncias de oxigênio em sua estrutura (BRACKMANN, 2016). Em contraponto, para manter a eletroneutralidade, os elétrons dos ânions O²⁻ são transferidos para cátions Ce⁴⁺, reduzindo-os a Ce³⁺ (TROVARELLI, 2002).

Devido à formação das vacâncias de oxigênio criadas, o óxido de cério intensifica sua capacidade de absorver e liberar oxigênio para/de sua rede cristalina. Essa capacidade é conhecida como Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC, da sigla em inglês). A Figura 4 apresenta a rede cristalina do CeO₂ em que houve a eliminação de um ânion O²⁻, resultando em uma vacância de oxigênio na estrutura (V_O) e a consequente redução de dois cátions adjacentes de Ce⁴⁺ a Ce³⁺ (destacados na Figura 4).

Figura 4. Representação de uma vacância de oxigênio na rede cristalina do CeO₂. Fonte: TROVARELLI, 2002.



3.4.2 Óxidos Mistos à Base de CeO₂

A céria vem, nos últimos anos, ganhando grande espaço na ciência devido às suas propriedades, tais como cristalinidade, alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina, faixa de potencial redox e alta afinidade com compostos que contenham oxigênio, nitrogênio e enxofre. Na fotocatalise, a céria ainda não é muito explorada, havendo poucos estudos sobre.

Todavia, assim como o TiO₂, o CeO₂ é um semiconductor com energia de “band gap” de 2,94 eV, tendo sua ativação fotocatalítica em comprimento de onda menores, próximas do visível. Com base neste fato, a céria facilita o processo de fotocatalise de compostos poluentes, pois não é necessário o trabalho com reatores com lâmpada ultravioleta (BRACKMANN, 2016).

Entretanto, as propriedades catalíticas do catalisador, quando envelhecido, ficam prejudicadas em função de as partículas de céria perderem seu potencial de armazenar e liberar oxigênio reversivelmente. Uma explicação mais técnica para esse fenômeno é a oxirredução da céria de Ce⁴⁺ ↔ Ce³⁺, assim, ocorrendo a perda da interface entre o metal nobre e a céria (WANG *et al.*, 2016). Nesse sentido, buscam-se materiais capazes de armazenar oxigênio e que seja termicamente estável.

Quando CeO₂ é dopado com elementos de transição, como Fe³⁺, há um aumento da concentração de vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, das propriedades redox, resultando em um melhor desempenho do catalisador (BRACKMANN *et al.*, 2020).

Orge *et al* (2012) investigaram a atuação da céria (CeO₂) e de óxidos mistos à base de céria (Ce – Sm, Ce – La e Ce – Zr), sintetizados pelo método de co-precipitação, com diferentes composições, na ozonização de poluentes orgânicos. De acordo com os resultados obtidos, os autores concluíram que, para o ácido oxálico, os catalisadores CeO₂-ZrO₂ com teor de ZrO₂ superior a 25% em massa exibiram a maior atividade catalítica dentre os sistemas investigados.

Eigenmann *et al* (2006), analisaram o comportamento de catalisadores de óxidos mistos de cério-manganês com diferentes proporções molares Mn/(Mn + Ce) (0, 0,25, 0,50,

0,75 e 1) na redução catalítica seletiva de NO_x por NH₃. Em seu estudo, observou-se que os óxidos mistos de cério-manganês apresentaram eficiência catalítica superior à dos óxidos puros. Devido ao fato de a atividade SCR depender da composição química dos óxidos, a proporção de 25 mol% de Mn foi a que resultou no óxido com maior atividade catalítica.

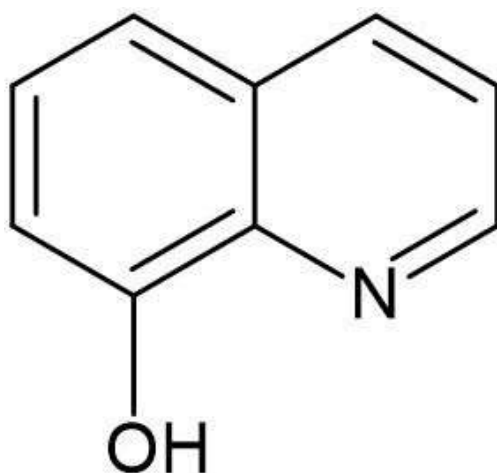
Pradhan e Parida (2011), sintetizaram óxidos mistos de cério-ferro com diferentes proporções entre os metais para aplicação na degradação de corantes. Observou-se que o catalisador na proporção de 50:50 de Fe e Ce se mostrou mais efetivo na degradação dos corantes em comparação com os óxidos com proporção de 90:10, 60:40, 50:50, 40:60, 10:90, respectivamente, devido ao CeO₂ estar bem disperso em Fe₂O₃, tendo, assim, um alto caráter amorfo.

Óxidos mistos de cério-ferro promovidos com ZrO₂ foram sintetizados por Li *et al* (2011) e avaliados na reação de oxidação parcial do metano (OPM). Verificou-se que a introdução de uma pequena quantidade de ZrO₂ proporcionou uma melhora na atividade do material, o que os autores atribuíram a um aumento significativo na interação entre óxidos de ferro e cério, o que ocasionou no aumento das vacâncias de oxigênio. Contudo, concentrações muito elevadas de Zr podem resultar em uma segregação de Fe₂O₃ a partir do óxido misto.

3.5 OBTENÇÃO DE ÓXIDOS PELO MÉTODO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE 8-HIDROXIQUINOLINATOS

A 8-hidroxiquinolina (8-HQ), cuja estrutura é apresentada na Figura 5, é um derivado de planta, da quinolina, usada como fungicida na agricultura e conservante nas indústrias têxtil, de madeira e de papel. A 8-HQ vem sendo muito utilizada para fins analíticos e de separação (PRACHAYASITTIKUL *et al.*, 2013).

Figura 5. Estrutura 8-HQ. Fonte: Autoria própria (2022).



Sua utilização analítica se dá devido a sua capacidade de agir como agente quelante, por ser um composto monoprótico e bidentado (RETIZLAF, 2019). O hidrogênio ligante se desprende do oxigênio, deixando-o com uma carga negativa (O^-), formando então o íon 8-hidroxiquinolinato. Assim, em razão de o nitrogênio possuir um par de elétrons livres, o metal se liga com o nitrogênio e com o oxigênio (CAVASOTTO, 2015), conforme mostrado na Figura 6.

Figura 6. Ligação metal-8-HQ. Fonte: Autoria própria (2022).



Devido a esta característica, a 8-HQ pode complexar diversos metais, que podem, em uma etapa posterior, ser precipitados por meio da alteração do pH do meio conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Intervalo de pH de precipitação dos metais. Fonte: Vogel (1981).

Metal	pH	
	Início da precipitação	Precipitação completa
Alumínio	2,9	4,7-9,8
Bismuto	3,7	5,2-9,4
Cádmio	4,5	5,5-13,2
Cálcio	6,8	9,2-12,7
Chumbo	4,8	8,4-12,3
Cobalto	3,6	4,9-11,6
Cobre	3,0	>3,3
Ferro (III)	2,5	4,1-11,2
Magnésio	7,0	>8,7
Manganês	4,3	5,9-9,5
Molibdênio	2,0	3,6-7,3
Níquel	3,5	4,6-10,0
Titânio	3,6	4,8-8,6
Tório	3,9	4,4-8,8
Tungstênio	3,5	5,0-5,7
Urânio	3,7	4,9-9,3
Vanádio	1,4	2,7-6,1
Zinco	3,3	>4,4

Bessegatto (2020) obteve óxidos mistos de lantânio e manganês pelo método de co-precipitação de 8-hidroxiquinilinas. Os complexos obtidos foram precipitados com o quelante 8-hidroxiquinolina até atingir o pH 8, e posteriormente, calcinados em diferentes temperaturas finais: 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C. Obtendo-se o pó precursor da manganita de lantânio, não constituindo quelados individuais, como polímeros intervalados.

Schaefer (2018) sintetizou óxido misto de cobalto e lantânio via decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinatos. Os complexos metálicos foram precipitados em diferentes valores de pH e meios reacionais, utilizando ácido oxálico nos pHs 5 e 9 e acetona nos mesmos valores de pH. Os precipitados obtidos foram calcinados em forno mufla a 700 °C com razão de 5 °C min⁻¹. Em seu trabalho, observou-se que o pH é um fator importante na formação do óxido final, sendo que os materiais precipitados em pH 9 foram os que apresentaram os melhores

resultados, onde apresentaram picos distintos da 8-HQ e do agente quelante, mostrando, assim, que a rota de síntese foi eficiente para a co-precipitação e que o pH teve influência na formação dos

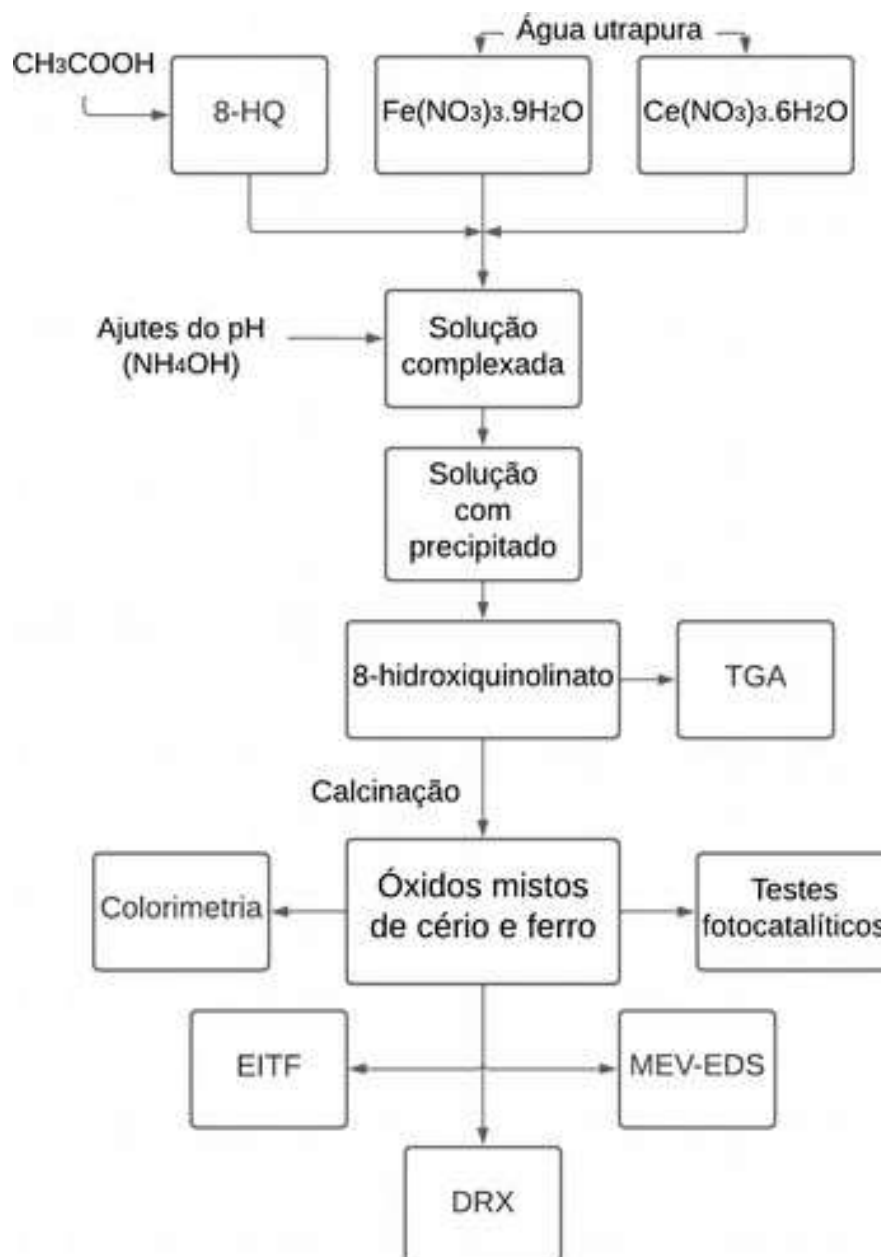
complexos. Por outro lado, a natureza química do meio reacional empregado não acarretou mudanças significativas nos óxidos produzidos. Por fim, foi possível de se obter a cobaltita de lantânio.

Retizlaf (2019) obteve óxidos mistos de ferro e cobalto utilizando o método de decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinatos. Os óxidos obtidos foram preparados por meio da síntese individual e pela síntese simultânea dos quelatos. Para precipitação dos complexos, o pH foi elevado até atingir os valores de pH de 6 e 9.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas seguidas para o desenvolvimento desse trabalho são apresentadas na Figura 7.

Figura 7. Fluxograma de atividades desenvolvidas no trabalho. Fonte: Autoria própria (2022).



As especificações dos reagentes empregados na síntese dos óxidos mistos de cério e ferro são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Reagentes utilizados na síntese dos óxidos de cério e ferro e suas especificações. Fonte: Autoria própria (2022).

Reagente	Especificações
Nitrato de cério $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Formação do complexo óxido de cério e ferro
Nitrato de ferro $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Formação do complexo óxido de cério e ferro
8-hidroxiquinolina (8-HQ)	Agente quelante
Ácido acético (CH_3COOH)	Dissolução da 8-HQ
Hidróxido de amônio (NH_4OH)	Solução para elevação do pH

4.1 SÍNTESE DOS ÓXIDOS MISTOS DE CÉRIO E FERRO

4.1.1 Planejamento Experimental

A síntese dos óxidos mistos de cério e ferro seguiu um planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), por meio do qual 11 catalisadores foram sintetizados, variando-se a temperatura de calcinação dos 8-hidroxiquinolinatos precipitados e o teor molar de ferro (x) em substituição ao cério na estrutura dos óxidos mistos de acordo com a Tabela 5, que traz as variáveis codificadas e também os seus valores reais.

Tabela 5 - Planejamento experimental empregado na síntese dos óxidos mistos de cério e ferro. Fonte: Autoria própria (2022).

Ensaio	Amostra	Variáveis codificadas		Variáveis reais	
		Temperatura	x	Temperatura (°C)	%Fe (molar)
1	CF 1	-1	-1	529	0,73
2	CF 2	-1	+1	529	4,27
3	CF 3	+1	-1	671	0,73
4	CF 4	+1	+1	671	4,27
5	CF 5	0	0	600	2,50
6	CF	0	0	600	2,50

Este planejamento fatorial consiste de 2^k ensaios fatoriais + $2k$ ensaios em pontos axiais ou estrelas + três repetições no ponto central, totalizando 11 experimentos, em que k é o número de fatores (2).

A Equação 4 apresenta o parâmetro de rotabilidade (α), que é função do número de fatores empregados no planejamento.

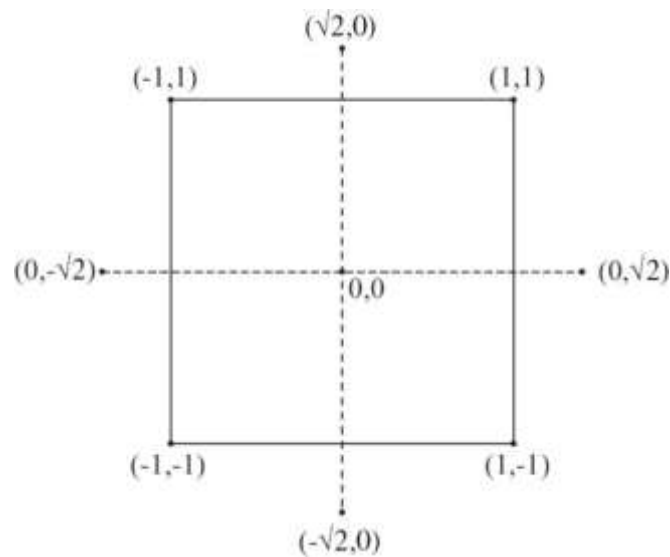
$$\alpha = [2k]^{1/4} \quad (4)$$

Onde $k=2$.

Fonte: Viegas, 2013.

A Figura 8 apresenta o plano com as variáveis codificadas empregadas no planejamento experimental desse trabalho.

Figura 8. Pontos experimentais empregados no planejamento DCCR com dois fatores. Fonte: Teófilo e Terra, 2006.



4.1.2 Preparação dos 8-hidroxiquinolinatos de Cério e Ferro

Para a síntese dos 8-hidroxiquinolinatos, inicialmente foram preparadas separadamente soluções aquosas de nitrato de ferro e de nitrato de cério, conforme a Tabela 6, e solução acetônica de 8-hidroxiquinolina (8-HQ).

Tabela 6. Preparo das soluções de nitrato de cério e ferro. Fonte: Autoria própria (2022).

Amostr as	% de Fe (molar)	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O (g)	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (g)
CF1	0,73	15,23	0,105
CF2	4,27	14,91	0,690
CF3	0,73	15,23	0,105
CF4	4,27	14,91	0,690
CF5	2,50	15,09	0,360
CF6	2,50	15,09	0,360
CF7	2,50	15,09	0,360
CF8	2,50	15,09	0,360
CF9	2,50	15,09	0,360
CF10	0,00	15,29	0,000
CF11	5,00	14,89	0,740

Após a completa dissolução da 8-HQ, adicionaram-se a ela as quantidades adequadas das soluções de nitrato de ferro e nitrato de cério de acordo com a estequiometria final desejada para os óxidos. Devido à formação instantânea de um precipitado, o pH do meio foi reduzido por meio da adição de ácido nítrico diluído em água ultrapura na proporção de 1:1 (v:v) até que todo precipitado fosse dissolvido na solução, que foi então aquecida a 50 °C sob agitação magnética constante e, com o auxílio de uma bureta, pipetou-se vagarosamente hidróxido de amônio (NH₄OH) até que a solução atingisse pH igual a 9, de forma que houvesse a completa precipitação dos 8-hidroxiquinolinatos. Após atingir o pH desejado, a solução foi mantida sob agitação constante por 2 h. Na sequência, para digestão completa, a mistura foi mantida sob repouso por um período de 3 h.

Após o período em repouso, houve completa formação dos precipitados de interesse, que foram então filtrados a vácuo. Os precipitados obtidos foram lavados com água levemente basificada com hidróxido de amônio (NH₄OH) para eliminação de excesso do quelante e impurezas. Em seguida, o precipitado foi seco em estufa a 60 °C durante 24 h e armazenado em dessecador.

4.1.3 Obtenção dos Óxidos Mistos de Cério e Ferro

Depois de secos, os 8-hidroxiquinolinatos de cério e ferro foram pré-calcinados e calcinados em forno mufla com vazão de ar. Durante a pré-calcinação, as amostras foram aquecidas a 400 °C à taxa de 1 °C min⁻¹, por 150 min. Para a calcinação, a taxa de aquecimento foi de 5 °C min⁻¹, sendo que as amostras permaneceram por 120 min nas temperaturas finais determinadas pelo planejamento experimental (Tabela 5). A Figura 9 apresenta, de maneira simplificada, a representação do esquema de síntese dos óxidos mistos de cério e ferro adotado nesse trabalho.

Figura 9. Representação esquemática da síntese dos óxidos mistos de cério e ferro por meio da decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinatos. Fonte: Autoria própria (2022). Criado com BioRender.com



4.1.4 Caracterizações dos Óxidos Mistos de Cério e Ferro

Os catalisadores sintetizados nesse trabalho foram caracterizados por meio das técnicas de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS), colorimetria e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (EITF). Ademais, foi realizada a análise termogravimétrica dos 8-hidroxiquinolinatos, precursores dos óxidos mistos de cério e ferro.

4.1.4.1 Análise termogravimétrica simultânea (ATG)

A análise termogravimétrica dos 8-hidroxiquinolinatos de cério e ferro teve como objetivo investigar a influência do teor de ferro sobre a decomposição térmica desses complexos.

As análises foram realizadas em analisador termogravimétrico (ATG) (modelo SDT Q6000, TA Instruments) no Laboratório Multiusuário Central de Análises da UTFPR *campus* Pato Branco. Para as análises, foram introduzidos, em porta amostra de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, aproximadamente 10 mg de amostra, que foram então submetidos a aquecimento da temperatura ambiente a 1000 °C sob razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ em 100 mL min⁻¹ de ar sintético.

4.1.4.2 Difractometria de raios X (DRX)

A análise das estruturas cristalinas dos óxidos mistos de cério e ferro foi realizada por meio de difratômetro de raios X (DRX) modelo Miniflex 600, Rigaku, com radiação de cobre (CuK α λ = 1,5418 Å) no Laboratório Multiusuário Central de Análises da UTFPR *campus* Pato Branco.

Os difratogramas foram obtidos em intervalo de ângulo de Bragg de 3° ≤ 2 θ ≤ 110°, com passo de 0,02° e tempo de contagem fixo de 1 s por passo em modo semicontínuo (*step scan*). A indexação das fases cristalinas foi realizada por meio da comparação dos difratogramas obtidos com o banco de dados do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Os tamanhos de cristalito foram determinados por meio da equação de Williamson-Hall (NAVA *et al.*, 2022) (Equação 5):

$$L \cdot \cos\theta = \frac{\lambda}{4} \cdot \epsilon \cdot \sin\theta \quad (5)$$

Onde L (em nm) é o valor de FWHM (*full width at half maximum*); d, o tamanho médio do cristalito (em nm); λ , o comprimento de onda do raio X incidente (em nm); θ , o ângulo de Bragg; e ϵ , a microdeformação.

Os parâmetros de qualidade do ajuste calculado aos dados experimentais são calculados pelos conjuntos de fatores definidos nas Equações 6 a 11:

$$R_p = 100 \cdot \frac{\sum_{i=1}^n |i - c_i|}{\sum_{i=1}^n i} \quad (6)$$

$$R_{wp} = 100 \cdot \left[\frac{\sum_{i=1}^n |I_i - c_i|^2}{\sum_{i=1}^n I_i} \right]^{1/2} \quad (7)$$

$$R_{exp} = 100 \cdot \left[\frac{n - \sum_{i=1}^n \frac{1}{I_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{I_i}} \right]^{1/2} \quad (8)$$

$$S = S_{ex} \quad (9)$$

$$\chi_v^2 = \left[\frac{\sum_{ex}^2}{n} \right] = S^2 \quad (10)$$

$$R_B = 100 \cdot \frac{\sum |O - (cc)|}{\sum |O|} \quad (11)$$

R_p = fator de perfil

R_{wp} = fator de perfil ponderado

R_{exp} = fator de perfil ponderado esperado S = qualidade do ajuste (*goodness of fit*) χ_v^2 = qui quadrado reduzido

R_B = fator de Bragg

em que y_i são os dados experimentais, $y_{c,i}$, os valores calculados e $n-p$ representa os graus de liberdade do sistema, sendo n o número total de pontos usados no refinamento e p o número de parâmetros refinados. $I_k(obs)$ e $I_k(calc)$ são as intensidades integradas observadas e calculadas, respectivamente, correspondentes à k -ésima reflexão.

Os difratogramas de raios X obtidos foram refinados pelo método de Rietveld, por meio do qual é possível obter informações cristalográficas das fases cristalinas identificadas, como parâmetro de rede, volume de célula unitária, entre outros, além da quantificação das fases cristalinas identificadas. Os refinamentos foram realizados com a utilização do *software* Fullprof Suite®, com o objetivo de se obter informações referentes às mudanças estruturais

causadas pela introdução de ferro na rede cristalina do CeO₂ e pela alteração da temperatura de calcinação.

O modelo de Rietveld utilizado para o refinamento dos dados experimentais consistiu de uma função polinomial de terceiro grau para o *background* e uma função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (pV-TCHZ) modificada para o ajuste dos picos de difração. Uma função pV é uma convolução de mais de uma função de Voigt, que, por sua vez, é uma convolução de uma função de Gauss com uma função de Lorentz. A função pV-TCHZ é definida na Equação 12:

$$pV - TCHZ = \eta \cdot L + (1-\eta) \cdot G \quad (12)$$

Onde G , L e η representam, respectivamente, a função de Gauss, a função de Lorentz e a fração lorentziana. G possui uma função para a largura total à meia altura (H_G) do mesmo modo que L possui uma função H_L . Estas variáveis estão relacionadas pelas equações 13 e 14:

$$\eta = 1,36603 \cdot q - 0,47719 \cdot q^2 + 0,1116 \cdot q^3 \quad (13)$$

$$q = \frac{H}{H} \quad (14)$$

$$H = (H^5 + A \cdot H^4 + B \cdot H^3 + C \cdot H^2 + D \cdot H + H^4 + H^5)^{1/5} \quad (15)$$

Onde $A = 2,69269$, $B = 2,42843$, $C = 4,47163$ e $D = 0,07842$.

Desse modo, pode-se afirmar que a função pV-TCHZ é descrita em termos de H_G e H_L . As componentes de Gauss (H_G) e de Lorentz (H_L) da largura total à meia altura dos picos de difração foram calculadas, respectivamente, pelas Equações (16) e (17).

$$H = (U \cdot \tan^2 + V \cdot \tan + W + Z / \cos^2)^{1/2} \quad (16)$$

$$H = X \cdot \tan + \frac{\quad}{\cos} \quad (17)$$

Os parâmetros Z e Y , que variam com o inverso de $\cos \theta$ estão relacionados ao tamanho de cristalito, à medida que os parâmetros U e X são associados às microdeformações da rede cristalina (BRACKMANN *et al.*, 2020).

4.2.4.3 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com o intuito de se determinar as propriedades morfológicas dos óxidos sintetizados ao passo que os detectores de energia dispersiva de raios X permitiram a obtenção de mapas de distribuição espacial dos elementos cério e ferro na superfície dos óxidos mistos, o que auxiliou na avaliação da homogeneidade da distribuição de ferro nas partículas obtidas. As análises foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, Modelo Vega3, ao qual é acoplado um detector de espectroscopia por energia dispersiva, EDS (Oxford, x-Act), no Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C²MMA) da UTFPR *campus* Ponta Grossa.

4.1.4.4 Colorimetria

A análise colorimétrica foi empregada para avaliar a variação da cor dos óxidos mistos à base de CeO₂ de acordo com a introdução de ferro em sua estrutura. Para isto, foi utilizado um instrumento de medição portátil Konica Minolta, modelo CR-400, o qual acompanha um processador de dados para imprimir os resultados no local. As análises foram conduzidas no Laboratório Multiusuário Central de Análises da UTFPR *campus* Pato Branco.

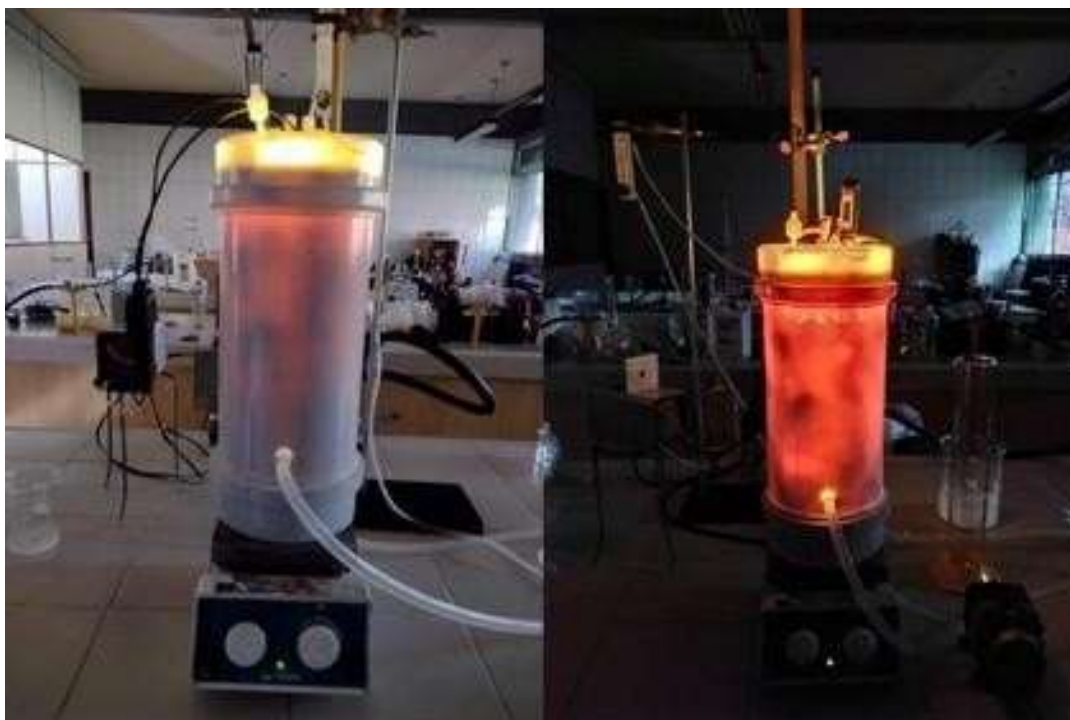
4.1.4.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (EITF)

Empregou-se a técnica de EITR com o objetivo de se analisar os grupamentos superficiais dos óxidos mistos de cério e ferro. As análises foram realizadas em equipamento Perkin Elmer Frontier no modo transmitância, utilizando-se pastilhas de KBr (proporção mássica amostra:KBr = 1:99), no intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 1 cm⁻¹ e número de acumulações igual a 32. As análises foram conduzidas no Laboratório Multiusuário Central de Análises da UTFPR *campus* Pato Branco.

4.1.5 Testes Fotocatalíticos

A investigação da capacidade de degradação do fármaco cloridrato de propranolol pelos óxidos mistos de cério e ferro foi realizada em uma unidade reacional de bancada do tipo batelada com volume de 2 L apresentada na Figura 10.

Figura 10. Unidade reacional empregada na reação de degradação fotocatalítica de cloridrato de propranolol em meio aquoso. Fonte: Autoria própria (2022).



O reator é constituído de um tubo cilíndrico externo de policloreto de vinila (PVC) com 150 mm de diâmetro e um tubo interno de borossilicato revestido com papel alumínio com 100 mm de diâmetro. Dentre os dois tubos circula água para resfriamento do reator. No interior do tubo de borossilicato, posicionava-se a fonte de radiação visível, uma lâmpada halógena (Osram - HQI-T 250 W/D PRO) com emissão na faixa de 300 a 800 nm, fixa na tampa do reator, também construída em PVC, e imersa no meio reacional.

Os testes fotocatalíticos foram realizados com volume de solução de 1,5 L, concentração de propranolol de 25 mg L⁻¹ e concentração de catalisador de 1 g L⁻¹. Para oxigenação do meio reacional, empregou-se um compressor de ar eletromagnético ResunAco-002 e medidor de vazão de ar (rotâmetro) MKB para ajuste da vazão de ar a 3 L min⁻¹. A homogeneidade do meio reacional era garantida por agitação magnética.

Para a condução dos experimentos, após a adição do catalisador, o reator era fechado e mantido com a fonte de radiação desligada por 1 h sob agitação constante para avaliar o efeito da adsorção do fármaco na superfície dos óxidos. Alíquotas do meio reacional eram coletadas em intervalos de 30 min. Após este período, a fonte de radiação e de oxigenação eram ligadas e mantidas por mais 90 min, coletando-se alíquotas do meio reacional nos tempos de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60 e 90 min. Todas as alíquotas coletadas eram filtradas em membranas filtrantes Durapore[®] de 13 mm e tamanho de poro de 0,22 µm (Millipore[®]) de PVDF (fluoreto de polivinilideno) e analisadas em espectrofotômetro UV-Vis Thermo Scientific, modelo Genesys 10S, em modo de varredura, para quantificação do propranolol removido do meio reacional. Com o intuito de se avaliar apenas a eficiência de degradação do propranolol pela fonte de radiação, experimentos foram conduzidos com a mesma metodologia, porém sem catalisador (testes fotolíticos).

4.1.6 Metodologia de Tratamento de Resíduos

Os materiais sólidos (catalisadores) foram armazenados no Laboratório N007 (Materiais) da UTFPR *campus* Pato Branco sob responsabilidade do Prof. Dr. Rodrigo Brackmann para utilização em pesquisas futuras. Os resíduos líquidos gerados foram devidamente tratados por meio da oxidação com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e descartados.

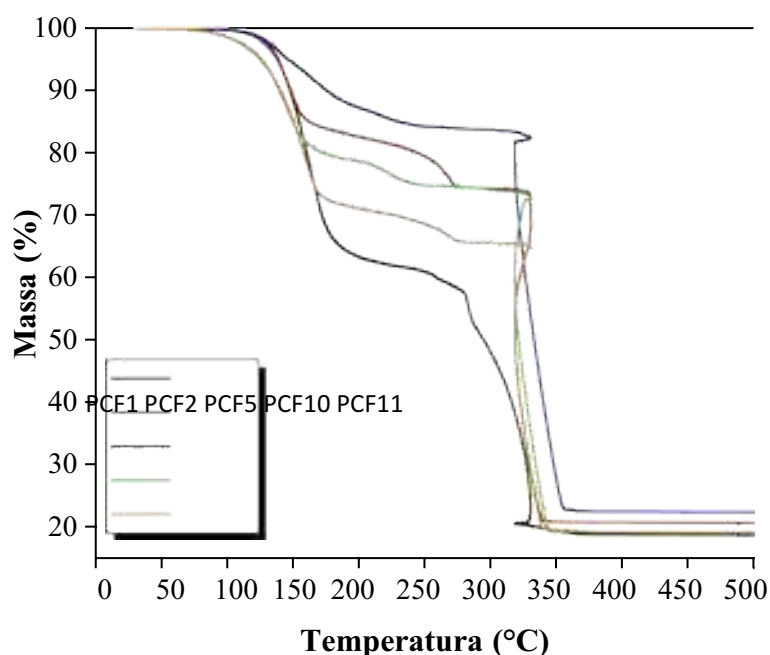
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE TÉRMICA

Foi realizado o estudo térmico dos 8-hidroxiquinolinatos em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ com o intuito de se avaliar o comportamento térmico dos complexos de acordo com o teor de ferro introduzido na estrutura da céria.

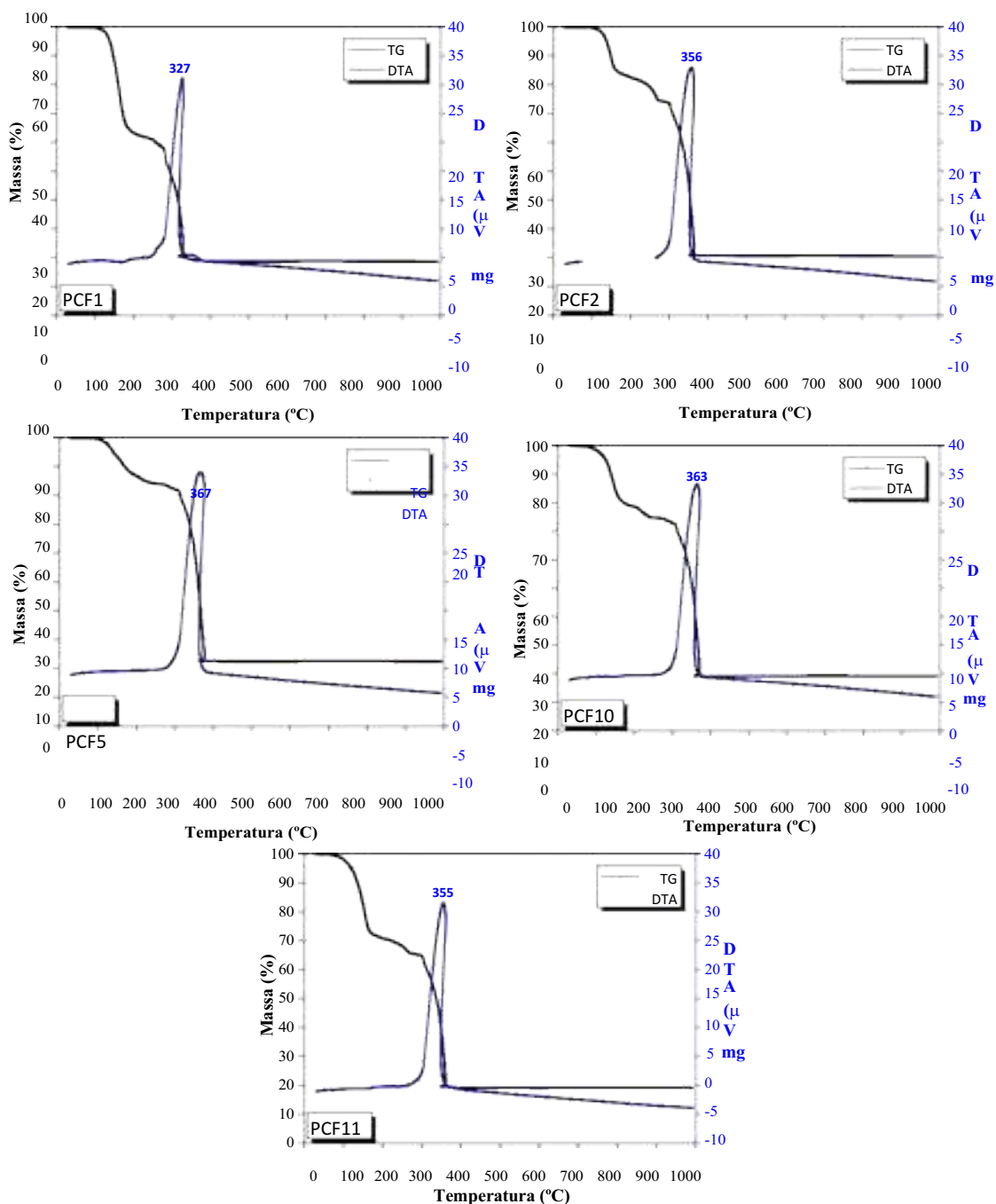
A Figura 11 compara os perfis de perda de massa dos complexos precursores dos óxidos mistos. Observa-se que os formatos das curvas são semelhantes. No entanto a taxa de perda de massa é diferente para as amostras. A decomposição térmica tem início em torno de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ para os complexos precursores das amostras CF5 e CF10 (PCF5 e PCF10, respectivamente). Para os demais complexos (PCF1, PCF2 e PCF11), esse início se dá em torno de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Até a temperatura de $275\text{ }^{\circ}\text{C}$, a ordem de velocidade de perda de massa se estabelece da seguinte forma: $\text{PCF1} > \text{PCF11} > \text{PCF10} > \text{PCF2} > \text{PCF5}$. Todas as amostras apresentam significativa perda de massa até a temperatura de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Temperaturas superiores não têm efeito expressivo no perfil de perda de massa dos complexos. A massa final das amostras em relação à massa original é de 18,8% (PCF1); 19,1% (PCF11); 19,2% (PCF10); 20,7% (PCF2) e 22,5% (PCF5).

Figura 11. Perfis de TG dos 8-hidroxiquinolinatos precursores dos óxidos mistos de cério e ferro. Fonte: Autoria própria (2022).



Os perfis de perda de massa (curva TG) e de temperatura (DTA) são apresentados na Figura 12. Observa-se que os perfis são bastante semelhantes entre si.

Figura 12. Perfis de TG (em preto) e DTA (azul) dos 8-hidroxiquinolinatos precursores dos óxidos mistos de cério e ferro: (a) CF1, (b) CF2, (c) CF5, (d) CF10 e (e) CF11. Fonte: Autoria própria (2022).

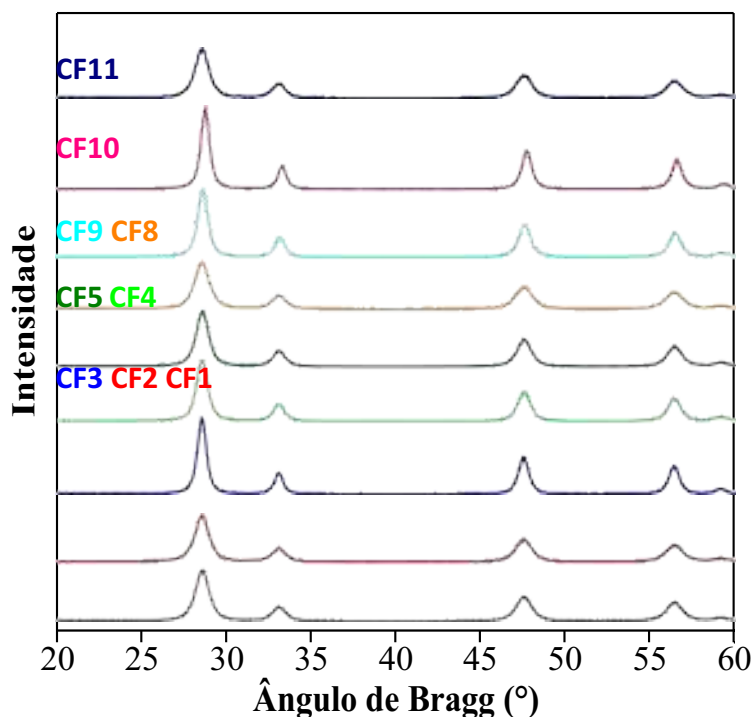


Os perfis de DTA são muito semelhantes entre si. Todos os complexos apresentam um evento de caráter exotérmico na faixa de temperaturas entre 327 e 367 °C, que provavelmente se deve à combustão da matéria orgânica para originar os respectivos óxidos.

5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os resultados das análises de difratometria de raios X dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ encontram-se na Figura 13.

Figura 13. Difratogramas de raios X dos óxidos mistos de cério e ferro. Fonte: Autoria própria (2022).

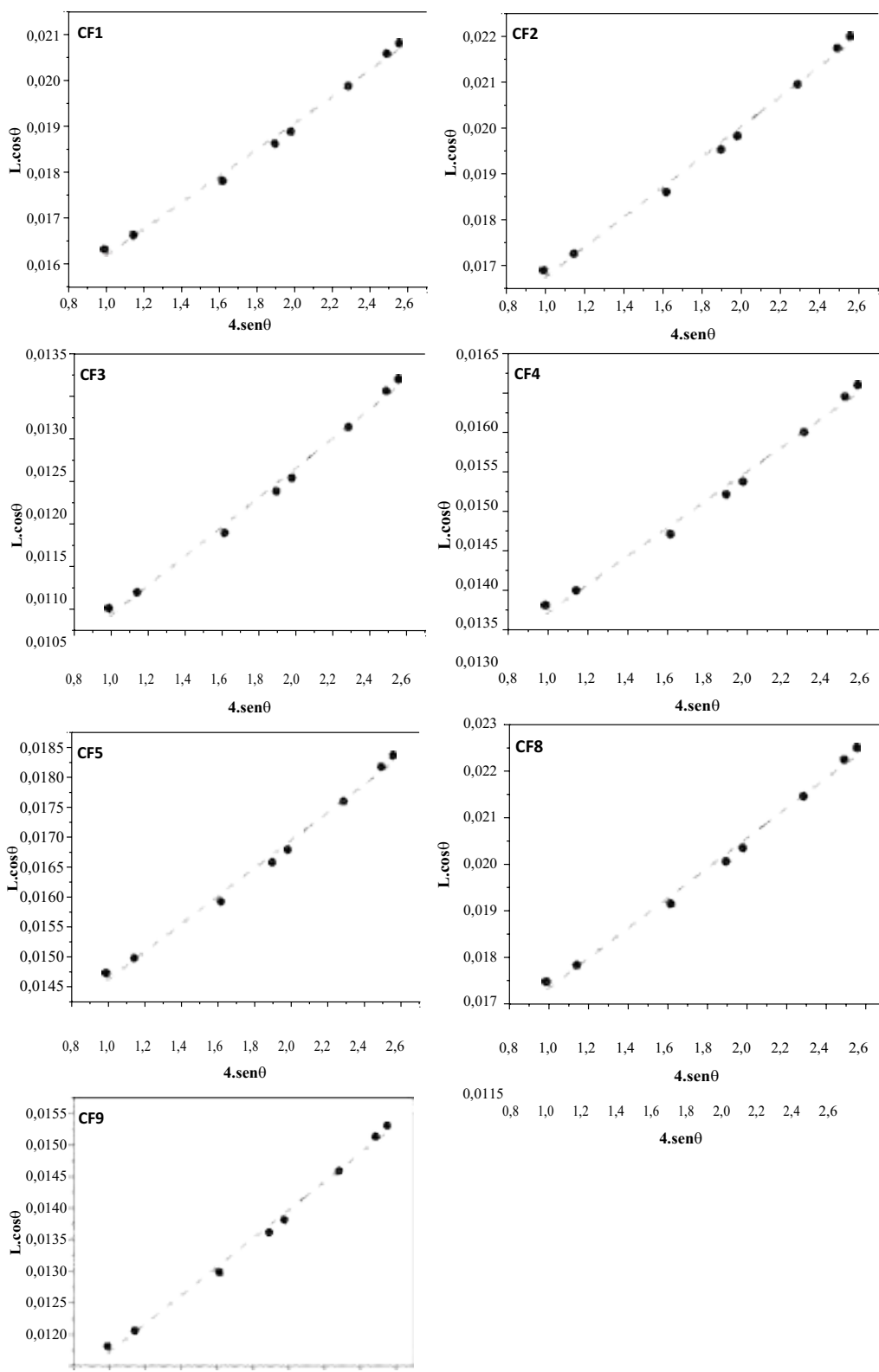


Nota-se que os óxidos mistos de cério e ferro exibiram estruturas cristalinas bem definidas. Todas as amostras apresentaram picos referentes apenas à fase CeO_2 (JCPDS34-0394), com estrutura cúbica de face centrada e grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Os picos observados nos ângulos de Bragg de $28,554^\circ$; $33,081^\circ$; $47,478^\circ$; $56,334^\circ$ e $59,085^\circ$ correspondem, respectivamente, aos planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) e (222). Nenhuma fase de óxido de ferro foi observada, o que indica que provavelmente o ferro tenha sido inserido nas posições ocupadas pelo cério, formando soluções sólidas substitucionais. Também há a possibilidade da formação de óxidos de ferro de tamanho tão diminuto que, somado ao seu baixo teor na composição dos óxidos, não foi capaz de ser detectado pela técnica.

De acordo com a Figura 13, a intensidade dos picos do difratograma diminuiu com o aumento do teor de Fe dopado possivelmente devido à degradação da cristalinidade, sugerindo uma diminuição do tamanho de cristalito dos óxidos mistos. Além disso, pode-se verificar um

aumento da cristalinidade com a elevação da temperatura de calcinação. Estas constatações podem ser confirmadas por meio do cálculo do diâmetro médio de cristalito pela equação de Williamson-Hall com base nos valores de FWHM (*full width at half maximum*) e 2θ referentes ao plano CeO_2 (111). A aplicação do modelo de Williamson-Hall aos dados experimentais é apresentada na Figura 14 ao passo que os resultados obtidos são mostrados na Tabela 7.

Figura 14. Gráficos de Williamson-Hall para os óxidos mistos de cério e ferro. Fonte: Autoria própria (2022).



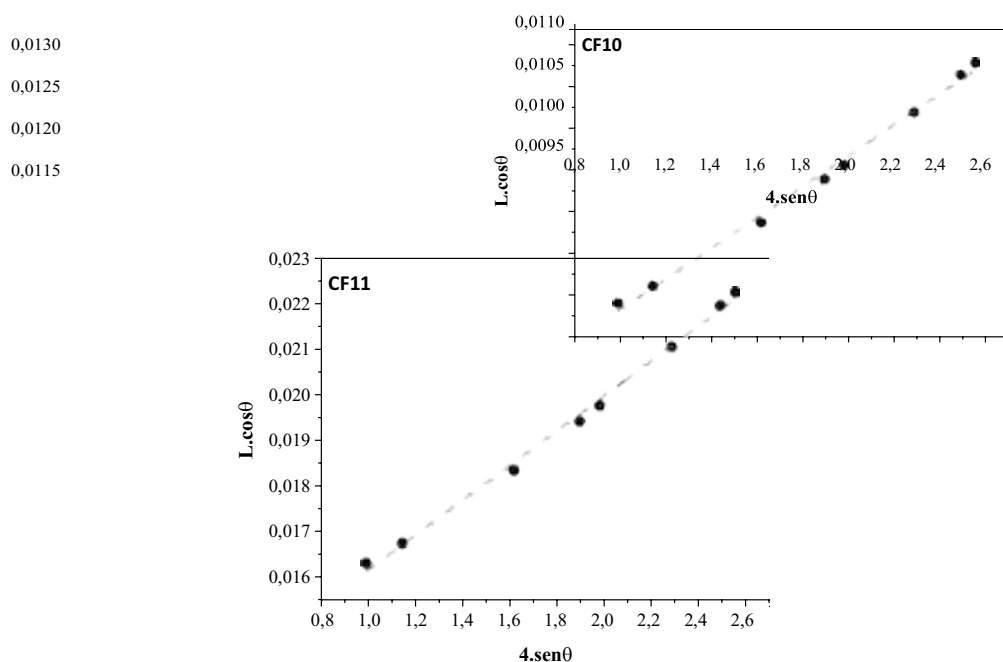


Tabela 7 - Tamanho médio de cristalito e microdeformações dos óxidos mistos de cério e ferro. Fonte: Autoria própria (2022).

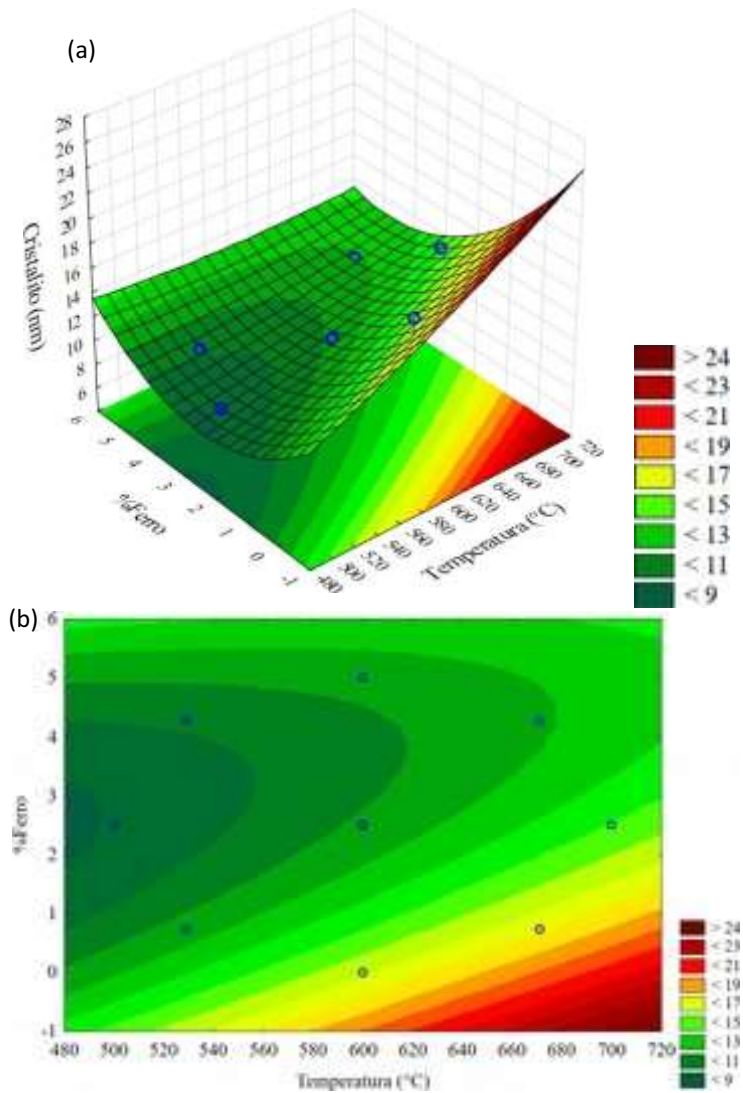
Amostra	Equação regressão linear	Coefficiente de correlação (R^2)	Tamanho médio de cristalito (nm)	Microdeformações (ϵ) (%)
CF1	$Y=0,01333+0,00289x$	0,99330	10,3	0,289
CF2	$Y=0,01351+0,00327x$	0,99386	10,2	0,327
CF3	$Y=0,00871+0,00173x$	0,99265	15,8	0,173
CF4	$Y=0,01143+0,00179x$	0,99116	12,0	0,179
CF5	$Y=0,01232+0,00232x$	0,99236	11,2	0,232
CF8	$Y=0,01414+0,00322x$	0,99351	9,7	0,322
CF9	$Y=0,00946+0,00225x$	0,99383	14,5	0,225
CF10	$Y=0,00798+0,00185x$	0,99399	17,2	0,185
CF11	$Y=0,00798+0,00185x$	0,99529	11,1	0,380

De acordo com a Figura 14 e os coeficientes de correlação apresentados na Tabela 7, pode-se afirmar que os modelos matemáticos de Williamson-Hall se ajustaram adequadamente aos dados experimentais. Verifica-se que os maiores tamanhos de cristalito foram determinados

para as amostras CF10, CF3 e CF9, nessa ordem. A amostra CF10 foi calcinada na temperatura central do planejamento experimental (600 °C), mas foi a única amostra sem adição de ferro, o que permite inferir que, de fato, a inserção de ferro à estrutura do CeO₂ reduz a sua cristalinidade e, portanto, seu tamanho de cristalito. A amostra CF3 foi calcinada em temperatura relativamente elevada (671 °C) e possui baixo teor de ferro (0,73%). A amostra CF9, por sua vez, foi calcinada na mais alta temperatura explorada no planejamento (700 °C) e possuía teor médio de ferro (2,5%). Pode-se concluir então que o tamanho de cristalito do CeO₂ é diretamente proporcional à temperatura de calcinação e inversamente proporcional ao teor de ferro dopado em sua estrutura. El-Hagary *et al.* (2019), observaram o mesmo comportamento para nanopartículas de CeO₂ dopadas com até 8% (em mol) de ferro, preparadas pelo método de precipitação química e calcinadas a 530 °C. As nanopartículas não dopadas apresentavam tamanho de 20,579 nm, ao passo que as dopadas com 8% tinham apenas 14,136 nm.

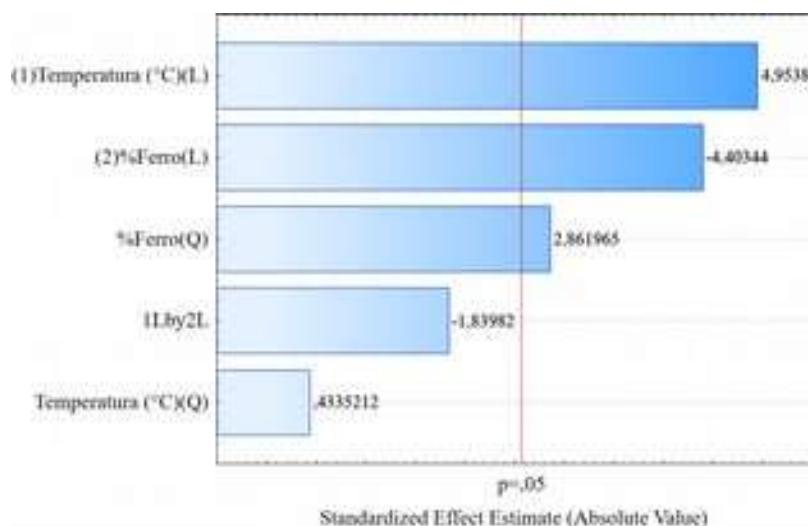
Com o intuito de se verificar se há uma dependência entre o tamanho de cristalito e a temperatura de calcinação e teor de ferro dopado, foram realizadas análises estatísticas. A Figura 15 mostra que o tamanho de cristalito tende a aumentar com a temperatura de calcinação, o que é esperado em função do fenômeno de sinterização por meio do qual as partículas coalescem e aumentam de tamanho quando a temperatura é aumentada. Verifica-se também que, quanto maior o teor de ferro dopado, menor o tamanho de cristalito, o que se deve possivelmente à diminuição da cristalinidade do material em relação ao CeO₂ puro uma vez que, com a introdução de ferro, defeitos e deformações são formados na estrutura. A Figura a seguir as superfícies de resposta (a) e a curva de contorno (b) do tamanho do cristalito dos óxidos mistos em função da temperatura de calcinação e o teor de Fe dopado.

Figura 15. Superfícies de resposta (a) e curvas de contorno (b) do tamanho de cristalito dos óxidos mistos de cério e ferro em função da temperatura de calcinação e do teor de ferro dopado. Fonte: Autoria própria (2022).



Com o objetivo de se verificar se existe uma dependência estatisticamente significativa entre estas variáveis nas faixas estudadas, são apresentados os gráficos de Pareto na Figura 16.

Figura 16. Estimativa dos efeitos significativos do tamanho de cristalito dos óxidos mistos de cério e ferro em função da temperatura de calcinação e do teor de ferro dopado. Fonte: Autoria própria (2022).



A Figura 16 revela que há uma dependência linear do tamanho de cristalito com a temperatura de calcinação e tanto uma dependência linear quanto quadrática com o teor de ferro dopado.

No que tange às microdeformações da rede cristalina, observa-se que o maior valor foi encontrado para a amostra CF11, que possui o maior teor de ferro (5,0%), o que pode ser explicado pelo fato de que o ferro não se ajusta na rede cristalina do mesmo modo que o cério o fazia. Mudanças nos tamanhos de ligação Fe-O em relação às ligações Ce-O acabam gerando tensões na rede cristalina. A amostra CF2 também apresentou valor elevado para o parâmetro ϵ , o que possivelmente se deva também ao seu elevado teor de ferro (4,27%). Por outro lado, verifica-se que as amostras CF8 e CF1 também apresentaram valores relativamente elevados para esse parâmetro. Essas amostras foram calcinadas em temperaturas baixas, 500 e 529 °C, respectivamente, o que revela que baixas temperaturas de calcinação também resultam em valores elevados de tensão na rede cristalina.

De acordo com a Figura 17, a microdeformação da rede cristalina aumenta com o teor de ferro dopado, o que se deve ao fato de os íons Fe^{3+} não se alocarem perfeitamente às posições dos íons Ce^{4+} na rede cristalina do CeO_2 . El-Hagary *et al.* (2019), também registraram um aumento das microtensões da rede cristalina do CeO_2 após a dopagem com 8% de ferro. Por outro lado, as microtensões são reduzidas com o aumento da temperatura de calcinação. Para verificar se há dependência estatisticamente significativa entre essas variáveis, é apresentado o gráfico de Pareto na Figura 18.

Figura 17. Superfícies de resposta (a) e curvas de contorno (b) das microdeformações da rede cristalina dos óxidos mistos de cério e ferro em função da temperatura de calcinação e do teor de ferro dopado. Fonte: Autoria própria (2022).

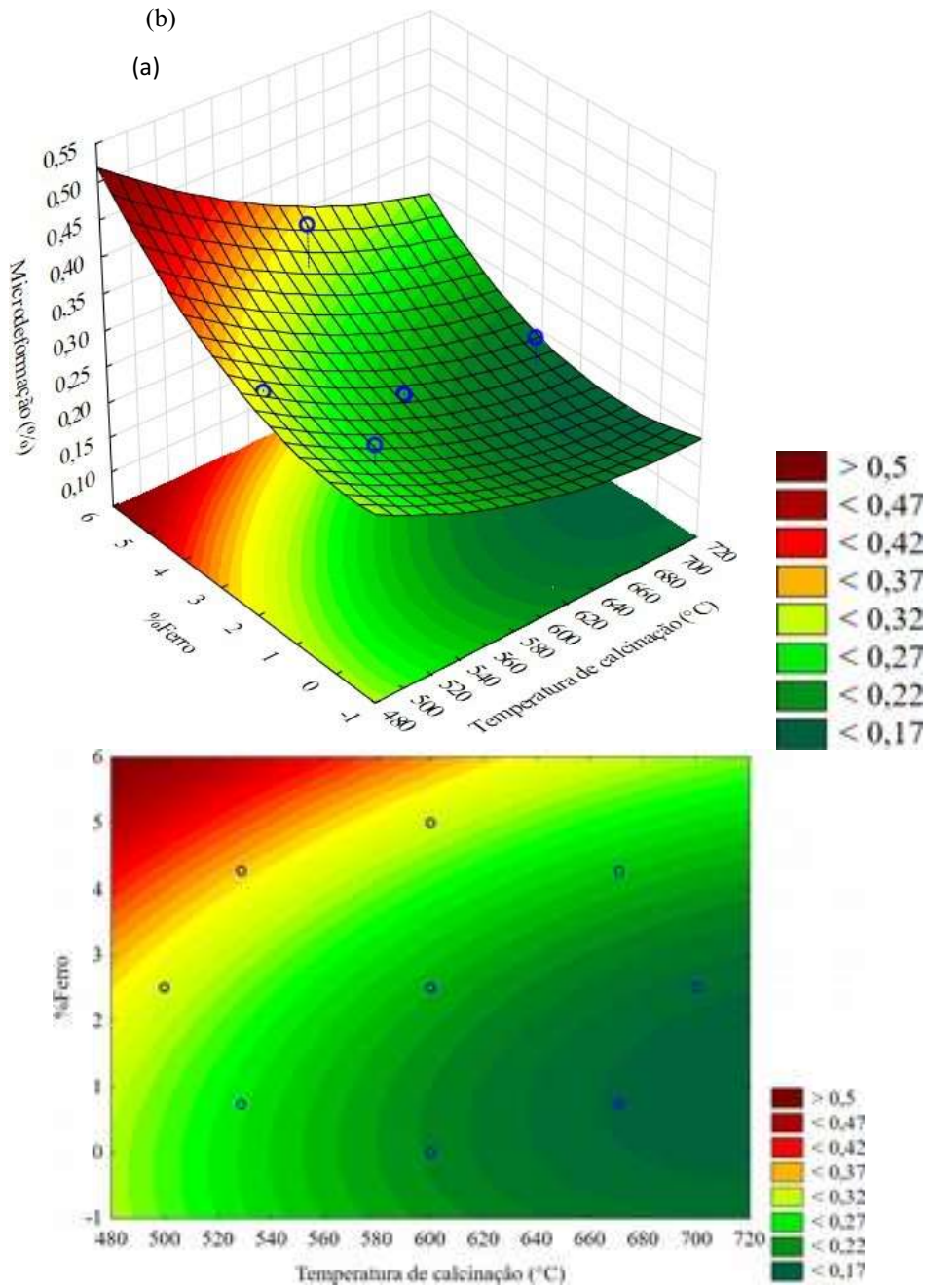
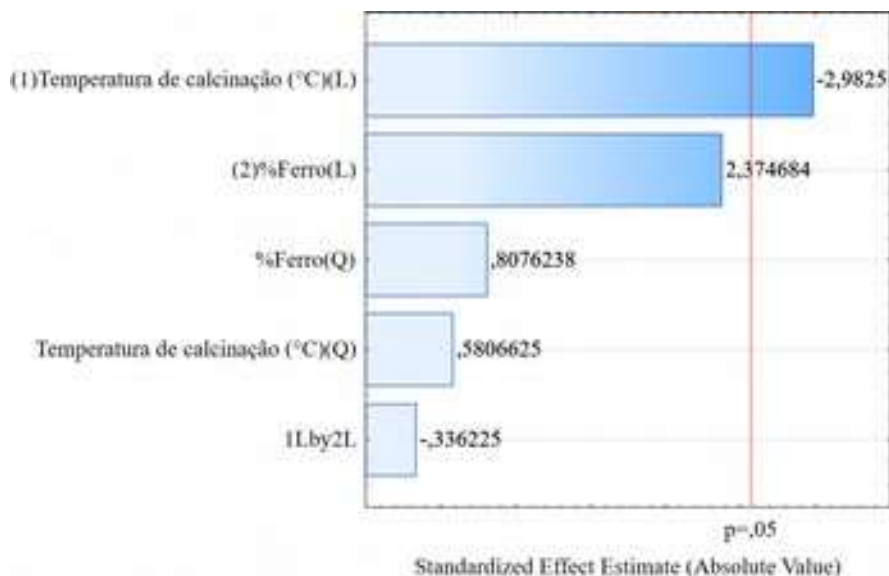


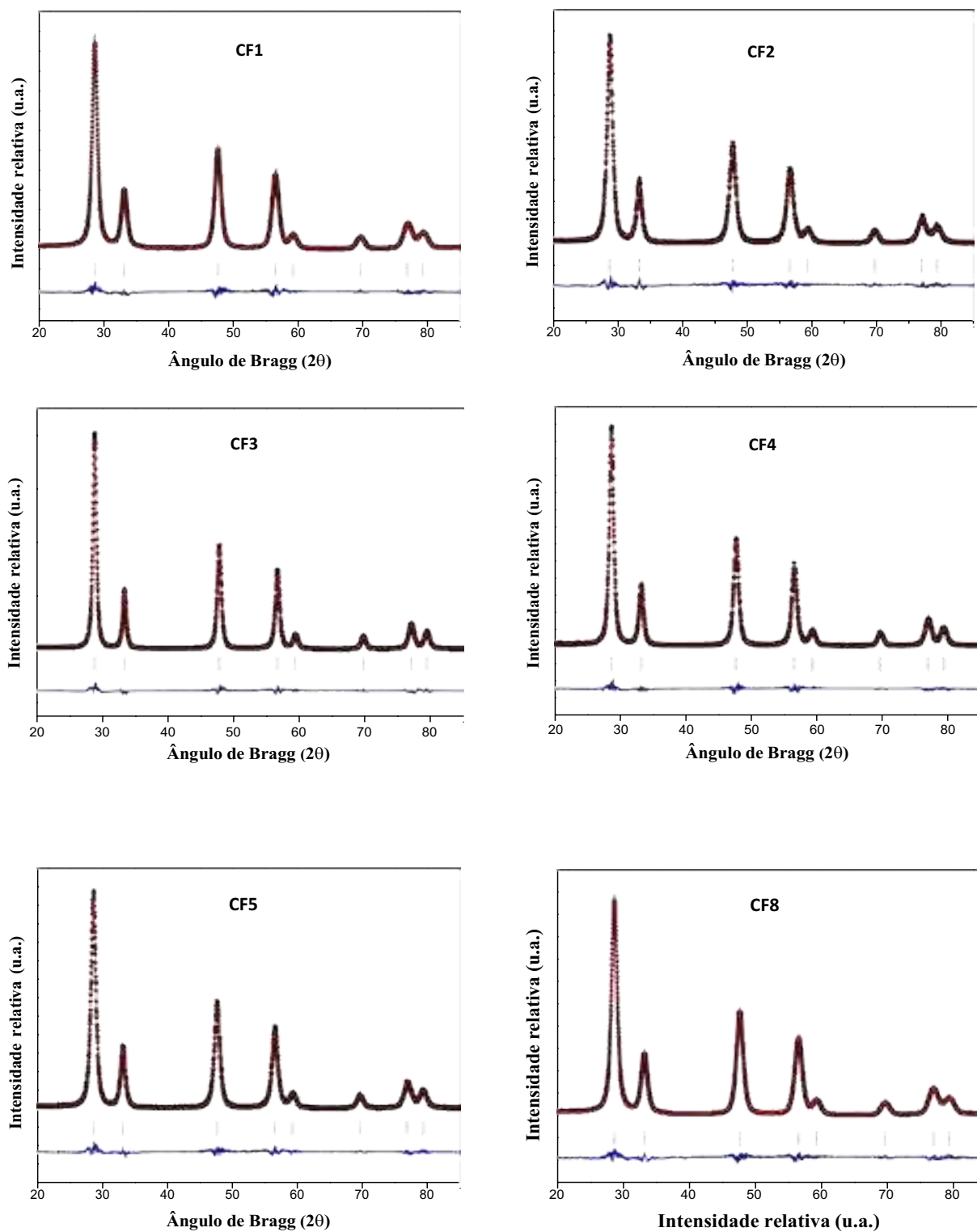
Figura 18. Estimativa dos efeitos significativos das microdeformações da rede cristalina dos óxidos mistos de cério e ferro em função da temperatura de calcinação e do teor de ferro dopado. Fonte: Autoria própria (2022).



O gráfico de Pareto revela que o aumento da temperatura de calcinação diminui, de forma linear, as microtensões na rede cristalina na faixa avaliada. Apesar da Figura 17 ter demonstrado que as microdeformações aumentaram com o teor de ferro, o gráfico de Pareto revela que não teve efeito estatístico significativo sobre as microdeformações da rede, ou seja, Pareto evidencia que o aumento das microdeformações não surgem sempre com o teor de ferro, sendo assim, um caso a parte no estudo realizado.

Com o intuito de se obter maiores informações em relação às mudanças estruturais causadas pela temperatura de calcinação e pela incorporação de Fe na rede cristalina do CeO_2 , os difratogramas dos óxidos mistos de cério e ferro foram refinados pelo método de Rietveld. Os difratogramas refinados são apresentados na Figura 19. A Tabela 8, por sua vez, traz os parâmetros de qualidade dos refinamentos.

Figura 19. Difratomogramas dos óxidos mistos de cério e ferro refinados pelo método de Rietveld. Legenda: Valores observados, linhas vermelhas: valores calculados, linhas azuis: diferença entre os valores observados e os calculados (erro), traços verticais róseos: posições de Bragg do CeO₂. Fonte: Autorial própria (2022).



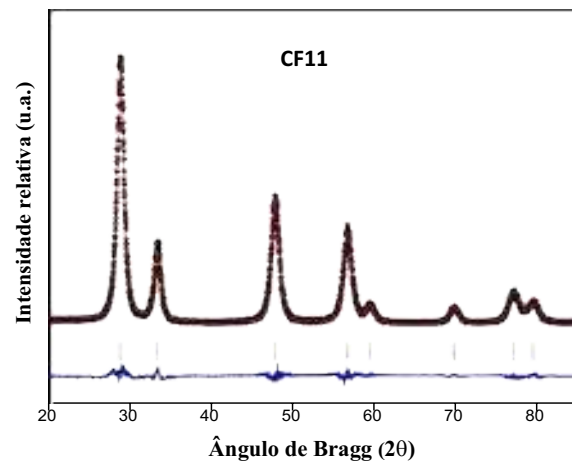
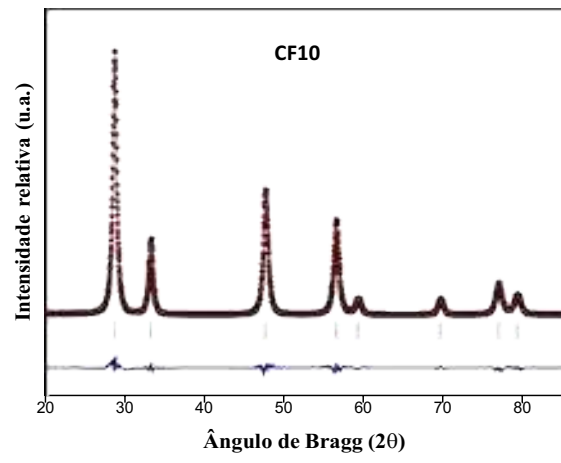
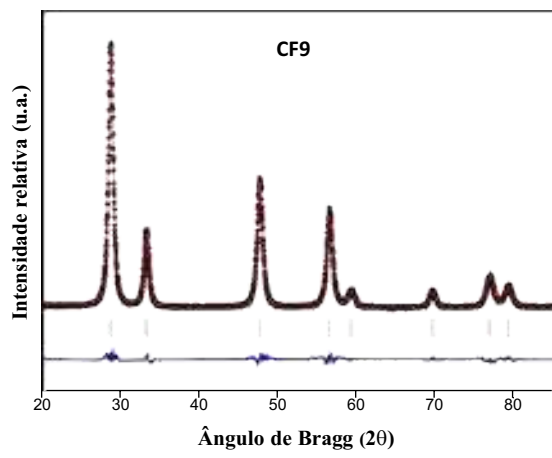


Tabela 8. Parâmetros de qualidade dos ajustes dos modelos aos difratogramas dos óxidos mistos de cério e ferro. Fonte: Autoria própria (2022).

Amostras	Parâmetros de qualidade do ajuste					
	R _p	R _{wp}	R _{exp}	S	χ ²	R _{Bragg} (%)
	(%)	(%)	(%)			
CF1	6,02	9,18	8,60	1,07	1,14	2,46
CF2	6,40	9,69	8,82	1,10	1,21	2,63
CF3	6,14	9,55	8,69	1,10	1,21	2,59
CF4	5,71	9,06	8,72	1,04	1,08	1,96
CF5	5,90	9,22	8,68	1,06	1,13	2,37

A Figura 19 revela que os difratogramas de raios X foram adequadamente modelados, conforme pode ser observado pelos parâmetros de qualidade de refinamento (R_p, R_{wp}, χ² e S) satisfatórios. Os valores de R_p e R_{wp} foram inferiores a 10%, χ² relativamente baixo e os valores de S foram todos muito próximos de 1, o que indica que o modelo matemático utilizado (modelo de Rietveld) apresentou boa precisão, podendo, assim, confirmar as informações obtidas por meio desta técnica. O parâmetro R_{Bragg} é o único que não avalia a adequabilidade do modelo matemático aos dados experimentais, mas sim avalia se a estrutura do material foi bem modelada. Os baixos valores obtidos para esse parâmetro indicam que as estruturas dos óxidos mistos de cério e ferro foram coerentemente modeladas.

O refinamento de Rietveld fornece parâmetros cristalográficos, como o parâmetro de rede, apresentado na Tabela 9 para as diferentes amostras.

Tabela 9. Informações cristalográficas dos óxidos mistos de cério e ferro determinadas por meio do refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld. Fonte: Autoria própria (2022).

Amostras	a = b = c (Å)	Erro	Parâmetros da função pV-TCHZ		
			U	W	Y
CF1	5,407	0,000	1,3681	0,2531	0,5770
1	72	15	15	18	20
CF2	5,404	0,000	1,6080	0,2704	0,5887
2	44	18	91	32	57
CF3	5,407	0,000	0,5188	0,1039	0,3781
3	21	10	24	68	04
CF4	5,405	0,000	0,7496	0,2008	0,4425
4	50	12	66	43	40
CF5	5,406	0,000	1,0264	0,2252	0,5057
5	24	14	95	39	60

A Tabela 9 mostra que o menor valor de parâmetro de rede foi obtido para a amostra CF11, que se trata justamente do óxido misto com maior teor de ferro dopado (5,0%). Esse resultado representa mais um indício de que de fato o ferro passou a ocupar as posições do cério

na rede cristalina do CeO_2 uma vez que o íon Fe^{3+} (0,645 Å) possui tamanho iônico inferior ao do Ce^{4+} (1,034 Å), resultando, dessa forma, em uma diminuição do parâmetro de rede (EL-HAGARY *et al.*, 2019; SONI *et al.*, 2022). Comparando-se as amostras calcinadas nas mesmas temperaturas, verifica-se que, quanto maior o teor de ferro, menor o parâmetro de rede. Os maiores valores de parâmetro de rede, por outro lado, foram registrados para as amostras CF10 e CF1. A amostra CF10 é a única que não apresenta dopagem de ferro, tendo sido calcinada a 600 °C, enquanto a amostra CF1 possui baixo teor de ferro dopado (0,73%), mas foi calcinada em temperatura mais baixa (529 °C). Assim como verificado para a cristalinidade dos óxidos mistos, o parâmetro de rede é inversamente proporcional ao teor de ferro dopado, mas em contrapartida, é inversamente proporcional à temperatura de calcinação.

A Figura 19 mostra a superfície de resposta e as curvas de contorno do parâmetro de rede dos óxidos mistos em função da temperatura de calcinação e do teor de ferro dopado. Verifica-se que, de fato, o parâmetro de rede diminui com o aumento do teor de ferro dopado e tende a diminuir com o aumento da temperatura de calcinação. Para se verificar quais são os efeitos estatisticamente significativos, foi plotado o gráfico de Pareto (Figura 20). Verifica-se que, no estudo realizado, apenas a dopagem de ferro tem efeito estatístico significativo sobre o parâmetro de rede e que um aumento no teor de ferro dopado gera uma diminuição linear do parâmetro de rede.

Figura 20. Superfícies de resposta (a) e curvas de contorno (b) dos parâmetros de rede dos óxidos mistos de cério e ferro em função da temperatura de calcinação e do teor de ferro dopado. Fonte: Autoria própria (2022).

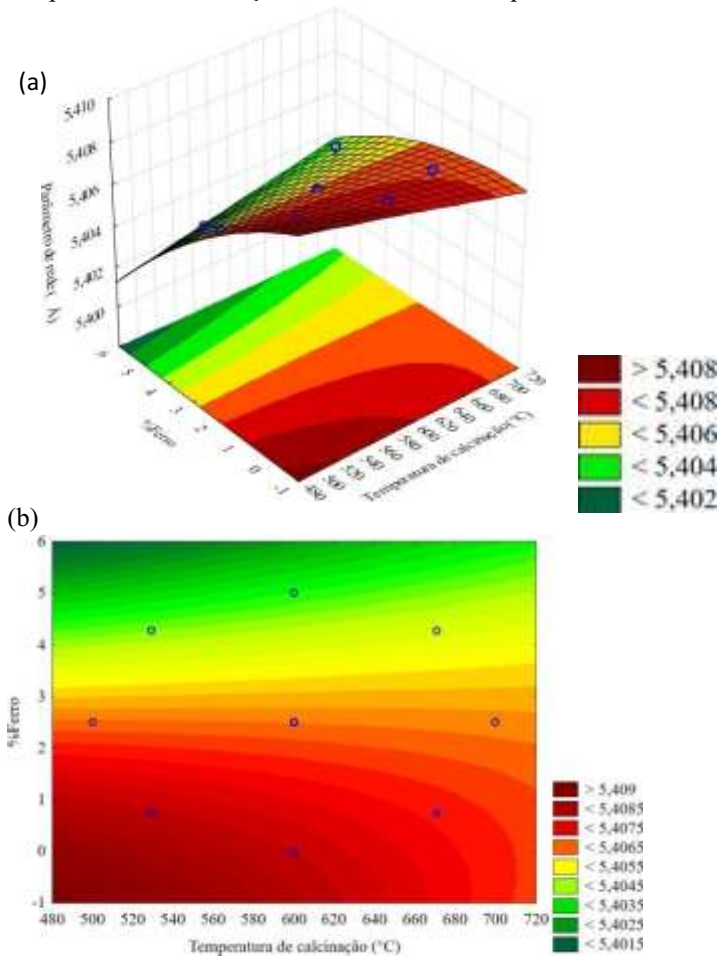
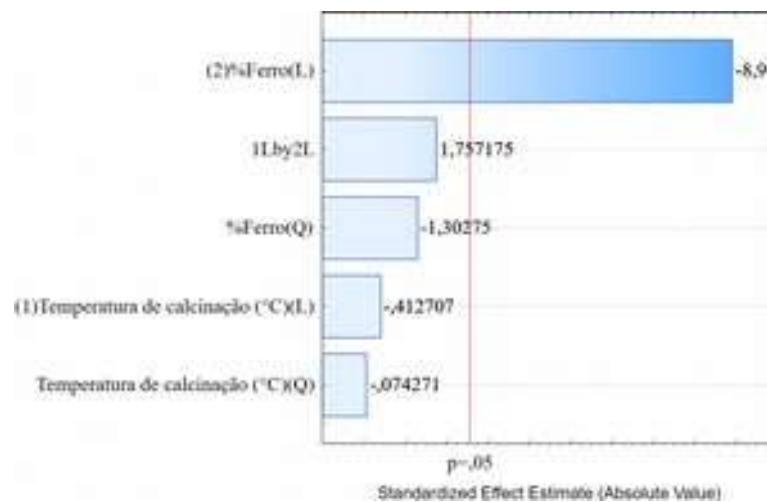


Figura 21. Estimativa dos efeitos significativos dos parâmetros de rede dos óxidos mistos de cério e ferro em função da temperatura de calcinação e do teor de ferro dopado. Fonte: Autoria própria (2022).



El-Hagary *et al.* (2019), também reportaram uma diminuição do parâmetro de rede do CeO_2 de 5,415 para 5,372 Å quando dopado com 8% de ferro. Soni *et al.*, registraram uma

diminuição no parâmetro de rede do CeO₂ de 5,420 Å para 5,3986 Å quando dopado com 10% de ferro.

5.3 COLORIMETRIA

A análise colorimétrica foi empregada para avaliar a variação de cor dos óxidos mistos em função do teor de ferro na estrutura do CeO₂ e da temperatura de calcinação. A Tabela 10 apresenta os parâmetros colorimétricos obtidos.

Tabela 10 – Parâmetros colorimétricos dos óxidos mistos de cério e ferro. Fonte: Autoria própria (2022).

Amostr as	L*	a*	b*
CF1	87, 43	- 5, 36	20, 76
CF2	77, 52	0, 32	28, 48
CF3	88, 29	- 4, 37	22, 48
CF4	77, 46	0, 78	28, 26
CF5	82, 60	- 1, 70	26, 66
CF8	81, 96	- 1, 85	27, 37
CF9	79, 66	- 0, 13	27, 99
CF10	93, 94	- 8, 05	18, 81
CF11	77, 11	0, 22	27, 75

Onde:

L* = Luminosidade

a* = coordenada vermelho/verde (+a indica vermelho e -a indica verde)

b* = coordenada amarelo/azul (+b indica amarelo e -b indica azul)

O significado destes parâmetros pode ser melhor compreendido por meio da análise do diagrama de CIELab mostrado na Figura 22. A Figura 23, por sua vez, traz as fotografias das amostras sintetizadas neste trabalho.

Figura 22 – Representação gráfica de CIELab. Fonte: Ferreira e Spricigo (2017).

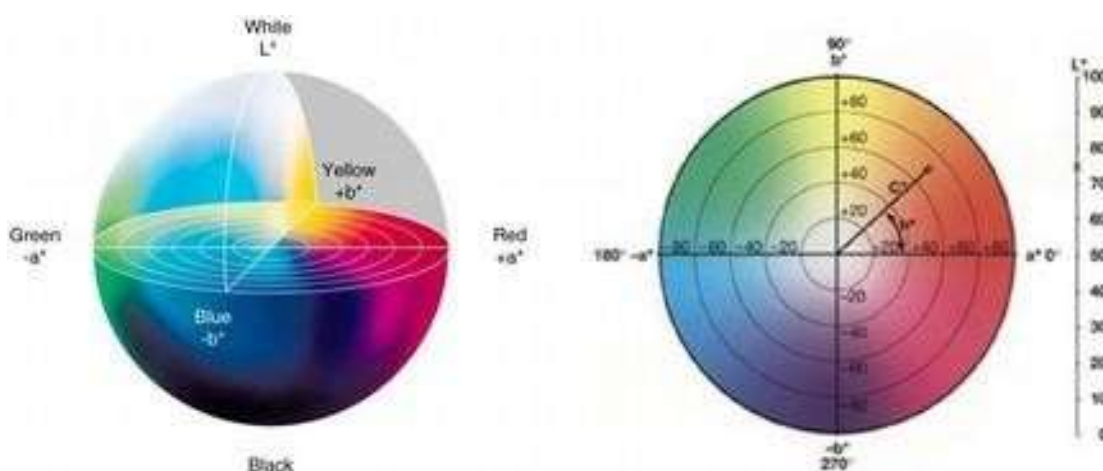


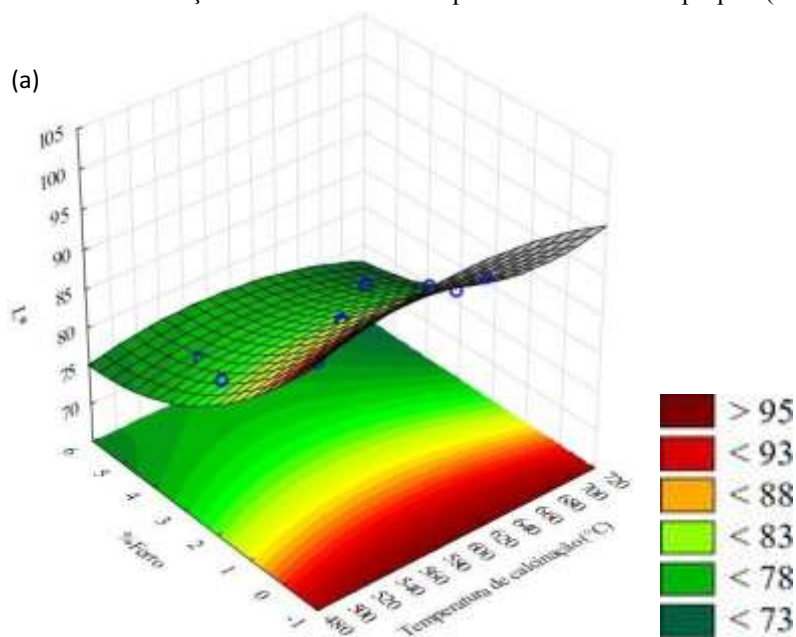
Figura 23 – Aspecto visual dos óxidos mistos de cério e ferro sintetizados por meio da decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinatos. Fonte: Autoria própria (2022).



Por meio das fotografias dos óxidos mistos, é possível verificar que a amostra com maior luminosidade é a CF10, o óxido CeO_2 sem adição de ferro, com valor de $L^* = 93,94$. O

valor de L^* é reduzido à medida que ferro introduzido na estrutura do óxido, sendo a amostra CF11, que possui o maior teor de ferro (5,0%) a que apresenta o menor valor para esse parâmetro ($L^* = 77,11$). Já a temperatura de calcinação não parece exercer significativa influência sobre esse parâmetro. A Figura 23 mostra como o parâmetro L^* é variado em função da temperatura de calcinação e do teor de ferro dopado. É nítido que o parâmetro de luminosidade é afetado pelo teor de ferro e, quanto maior esse teor, menor o parâmetro L^* . Para verificar se essa relação é significativa do ponto de vista estatístico, o gráfico de Pareto é apresentado na Figura 24. Verifica-se que o parâmetro L^* possui dependência linear e quadrática do teor de ferro ao passo que o efeito quadrático da temperatura de calcinação também apresentou relevância estatística.

Figura 24. Superfícies de resposta (a) e curvas de contorno (b) do parâmetro L^* dos óxidos mistos de cério e ferro em função da temperatura de calcinação e do teor de ferro dopado. Fonte: Autoria própria (2022).



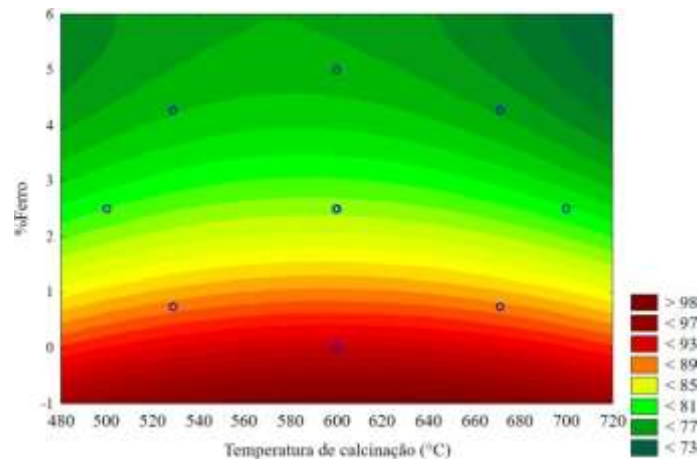
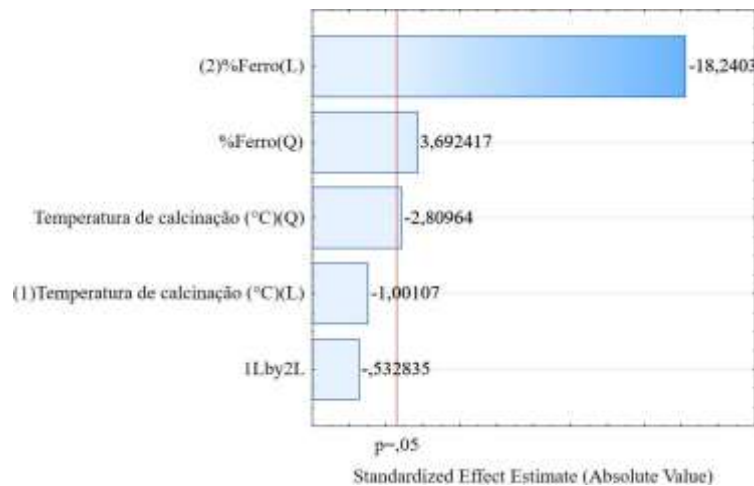


Figura 25. Estimativa dos efeitos significativos do parâmetro L* dos óxidos mistos de cério e ferro em função da temperatura de calcinação e do teor de ferro dopado. Fonte: Autoria própria (2022).



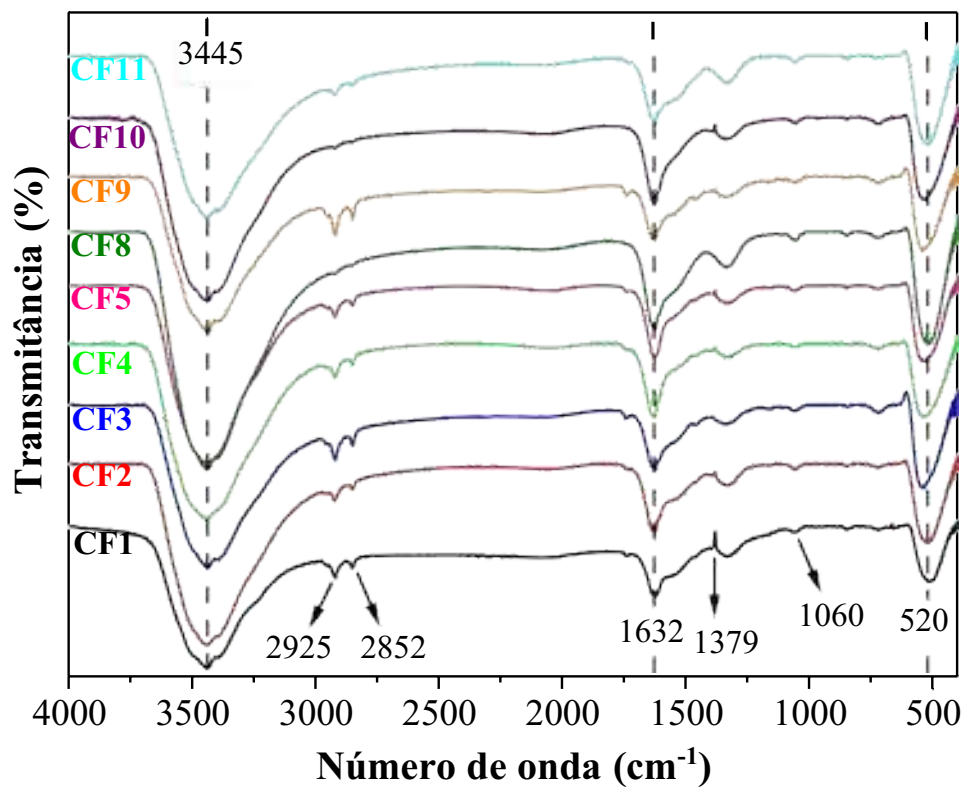
No que tange ao parâmetro b^* , todas as amostras apresentaram valores positivos, o que significa que sua cor está mais para o amarelo do que para o azul, o que está de acordo com o aspecto visual das amostras. Os maiores valores para esse parâmetro foram registrados para as amostras CF2 ($b^* = 28,48$), CF4 ($b^* = 28,29$) e CF9 ($b^* = 27,99$). O menor valor de b^* (18,81) foi determinado para a amostra sem dopagem de ferro (CF10).

Algumas amostras apresentaram valores positivos e outras, valores negativos para o parâmetro a^* . Os valores positivos de a^* foram registrados para as amostras com os maiores teores de ferro dopado (CF2, CF4 e CF11). O menor valor do parâmetro ($a^* = -8,05$) foi determinado para a amostra não dopada. Dessa forma, pode-se inferir que os parâmetros colorimétricos do CeO_2 são significativamente dependentes do teor de ferro dopado em sua estrutura, mesmo que estes sejam inferiores a 5,0%. A temperatura de calcinação, por outro lado, não parece exercer influência significativa sobre esses parâmetros.

5.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (EITF)

Os espectros obtidos na região do infravermelho médio com transformada de Fourier para os óxidos mistos de cério e ferro são apresentadas na Figura 26. Pode-se verificar que os espectros coletados para todas as amostras são muito semelhantes entre si. Os espectros de todas as amostras apresentaram uma banda larga em 3445 cm^{-1} , que é referente à frequência de alongamento de ligações O-H e uma banda em 1632 cm^{-1} , associada à presença de grupos OH e água residual (FUDALA et al., 2021; SHIBESSHI et al, 2022). A banda centrada em 1380 cm^{-1} origina-se devido à presença de CO_2 atmosférico, enquanto a banda em 1060 cm^{-1} está associada com ligações C-O de carbonatos (SHIBESSHI et al, 2022). As ligações Ce-O do CeO_2 são representadas pela banda em 520 cm^{-1} (SHIBESSHI et al, 2022). De acordo com Sundari et al, a banda centrada entre 450 e 550 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de vibração do alongamento da ligação O-Ce-O. As bandas em 2852 e 2925 cm^{-1} se associam, respectivamente, com os modos de vibração assimétrico e simétrico de grupos $-\text{CH}_2-$ (ZHAO et al., 2022). Nota-se que os espectros não apresentaram nenhuma banda característica do óxido de ferro puro, demonstrando que não houve a possível formação do óxido de ferro, conforme também foi observado nos difratogramas de raios X.

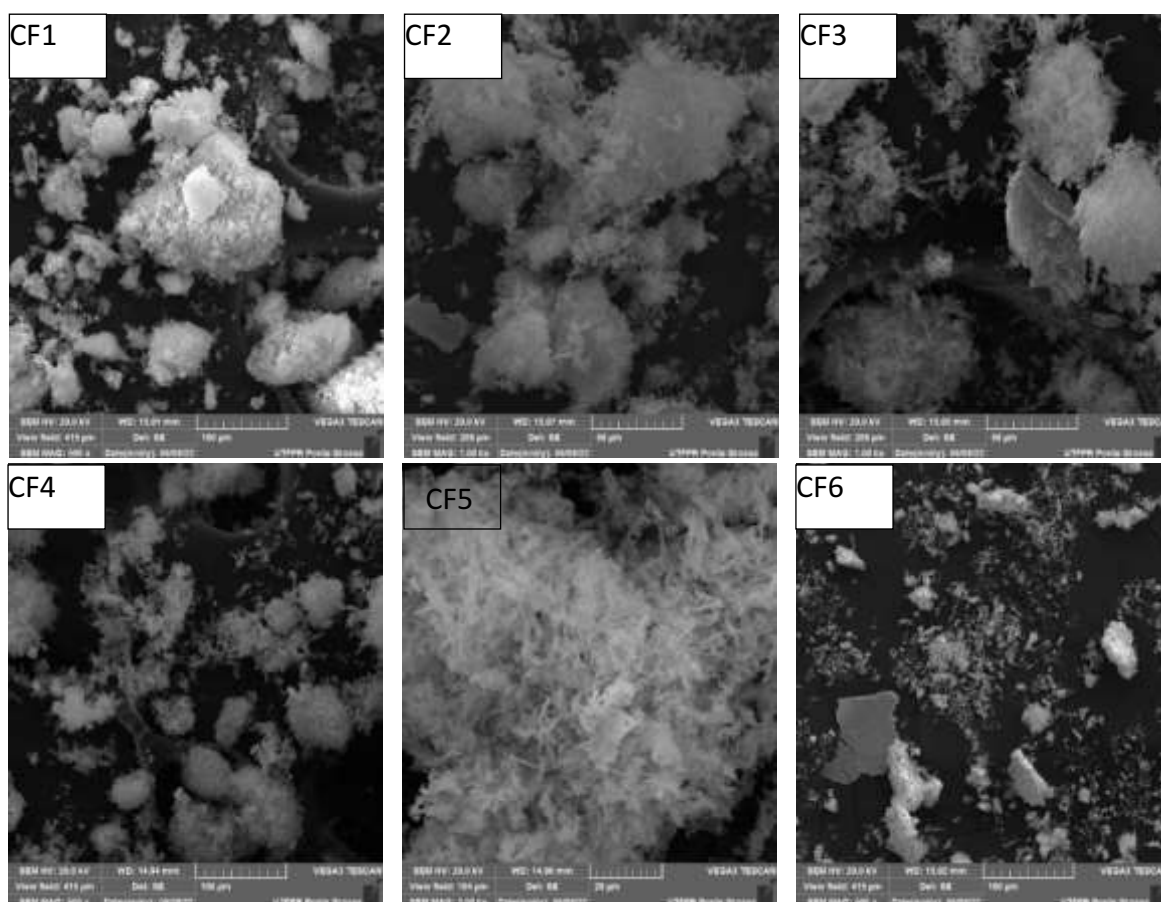
Figura 26. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier para os óxidos mistos de cério e ferro. Fonte: Autoria própria (2022).

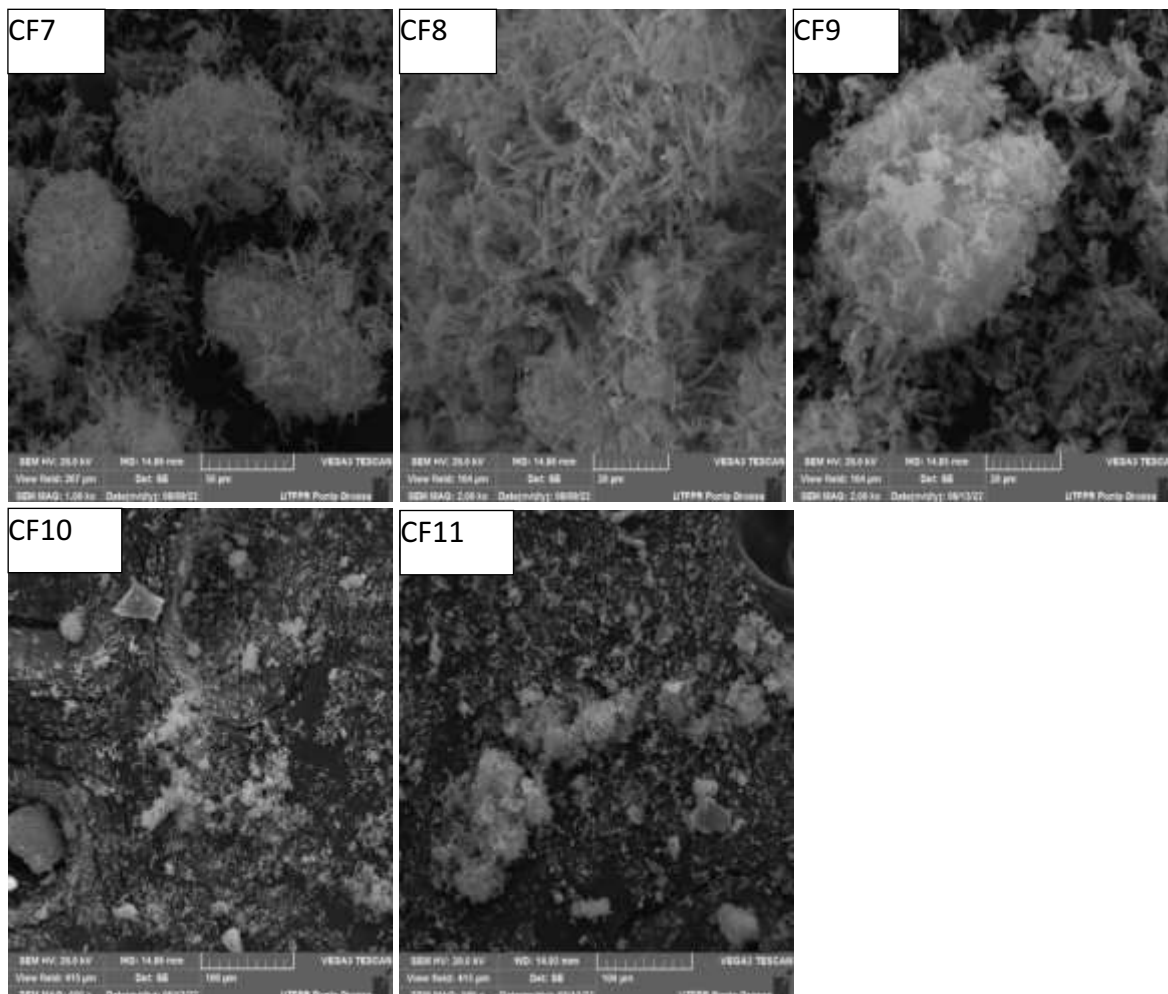


5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM DETECTORES DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (MEV-EDS)

A Figura 27 apresenta as imagens de MEV dos óxidos mistos de cério e ferro. Verifica-se a formação de aglomerados de partículas para todas as amostras. Quando se analisa a amostra CF8, observa-se a formação de estruturas poliédricas.

Figura 27. Imagens de MEV dos óxidos mistos de cério e ferro. Fonte: Autoria própria (2022).





A Tabela 11 compara os teores nominais de ferro dopado na estrutura do CeO_2 com os valores obtidos por EDS. Observa-se que, para a maioria das amostras, o valor real é próximo ao nominal, com erros abaixo de 24,0%, o que não é válido para a amostra CF3, em que o erro foi de 65,0%. Há de se destacar que a análise de EDS é semi-quantitativa e realizada em regiões específicas da amostra e, portanto, pode não representar a realidade da amostra como um todo. As Figuras 28 a 36 apresentam os mapas de cores da distribuição dos elementos cério, ferro e oxigênio na superfície dos óxidos mistos. Observa-se uma distribuição homogênea dos elementos, o que indica a formação das soluções sólidas, corroborando os resultados de DRX.

Tabela 11 – Comparação dos teores nominais de ferro e os determinados por EDS para os óxidos mistos de cério e ferro. Fonte: Autoria própria (2022).

Amostr as	%Fe nominal	%Fe real	Erro (%)
CF1	0,73	0,64	12,33
CF2	4,27	3,67	14,05
CF3	0,73	0,25	65,75
CF4	4,27	3,71	13,11
CF5	2,50	2,59	3,60
CF6	2,50	2,68	7,20
CF7	2,50	2,32	7,20
CF8	2,50	2,85	14,0
CF9	2,50	1,91	23,6
CF10	0,00	0,00	0,00
CF11	5,00	5,22	4,40

Figura 28. Imagem de MEV e mapas de cores da distribuição dos elementos cério, ferro e oxigênio na superfície da amostra CF1. Fonte: Autoria própria (2022).

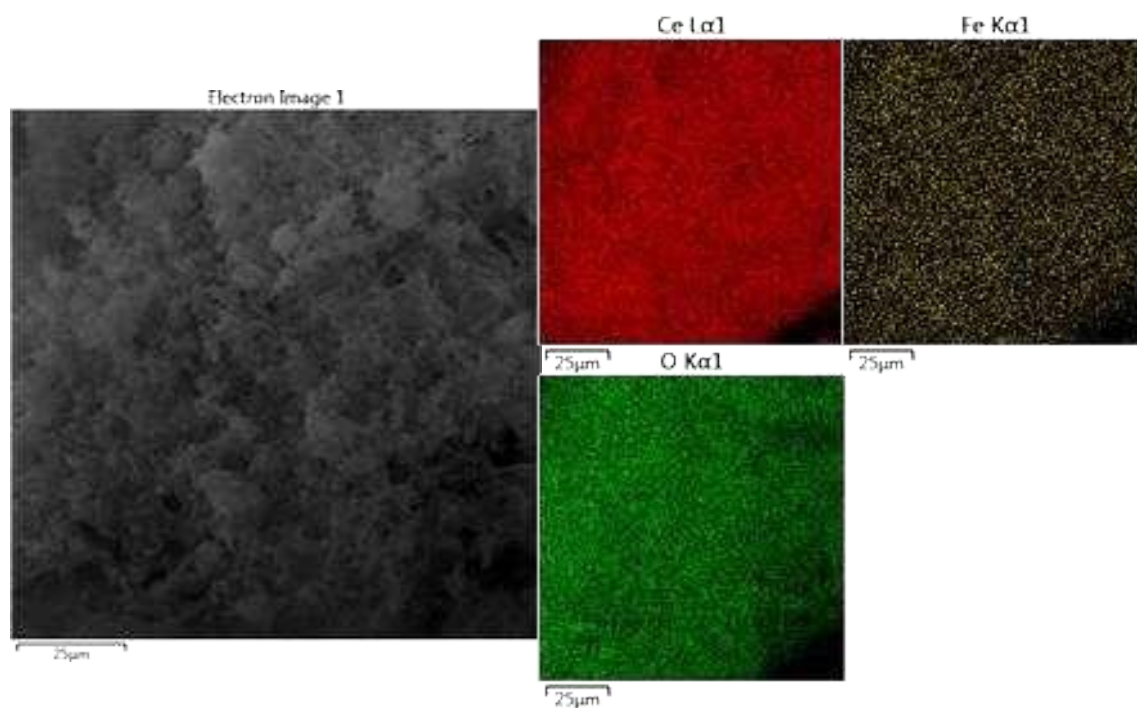


Figura 29. Imagem de MEV e mapas de cores da distribuição dos elementos cério, ferro e oxigênio na superfície da amostra CF2. Fonte: Autoria própria (2022).

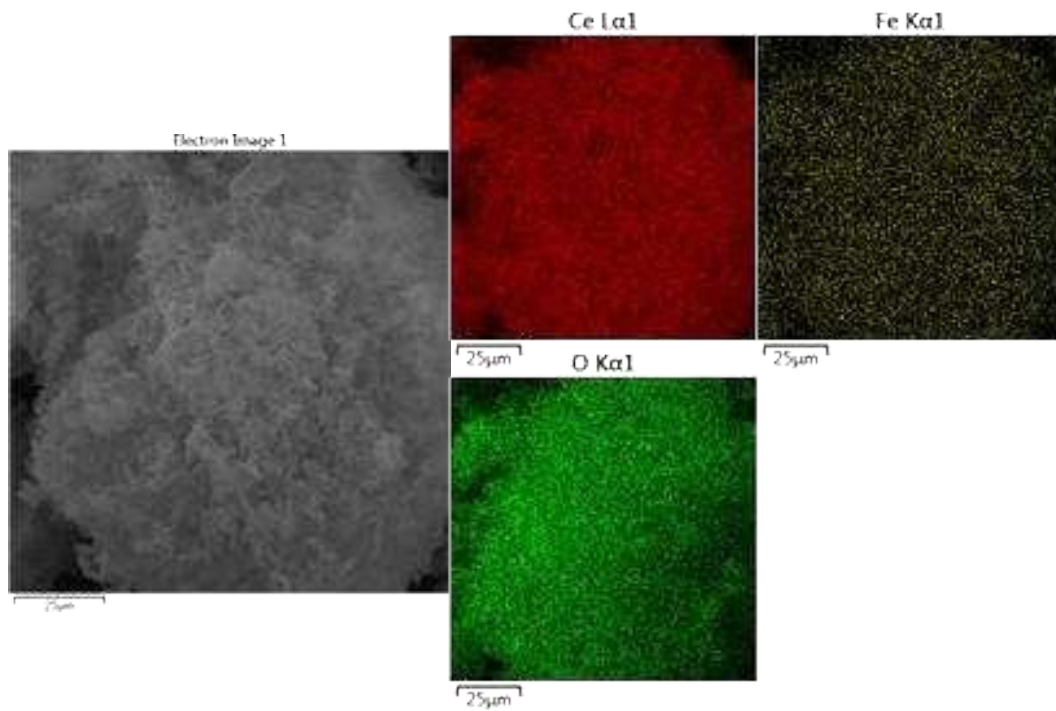


Figura 30. Imagem de MEV e mapas de cores da distribuição dos elementos cério, ferro e oxigênio na superfície da amostra CF3. Fonte: Autoria própria (2022).

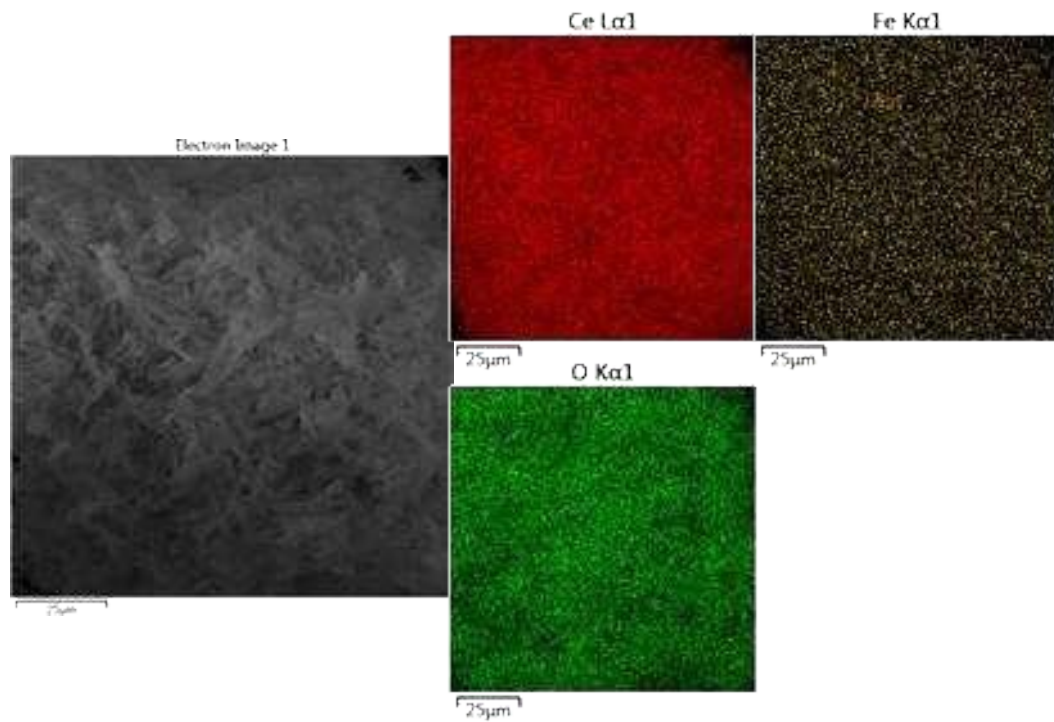


Figura 31. Imagem de MEV e mapas de cores da distribuição dos elementos cério, ferro e oxigênio na superfície da amostra CF4. Fonte: Autoria própria (2022).

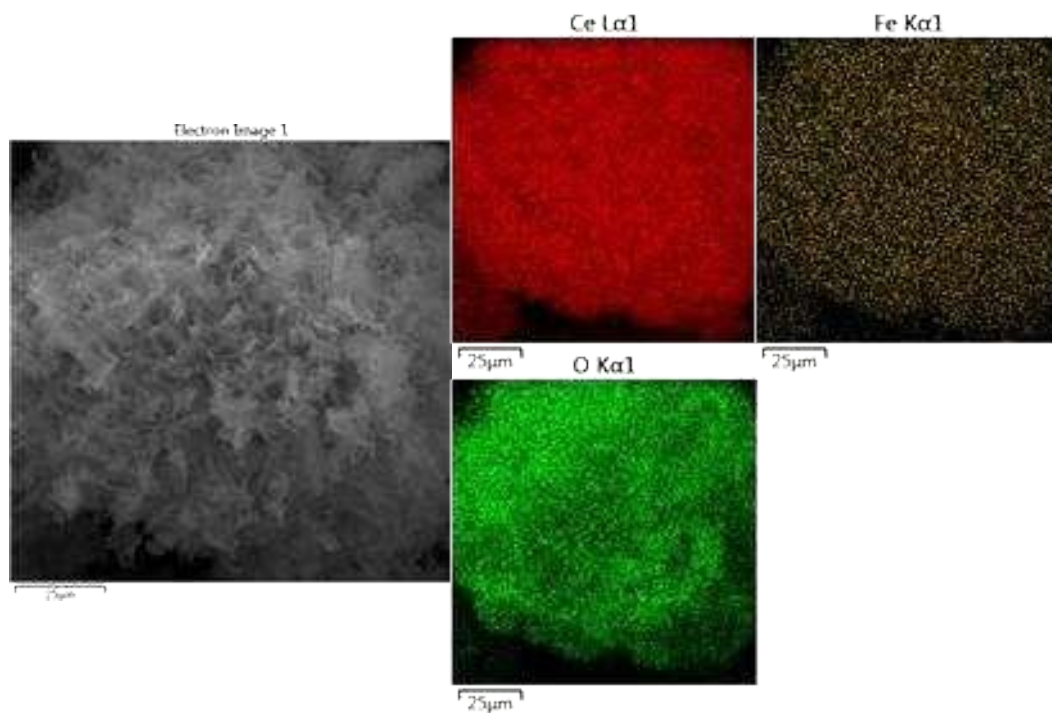


Figura 32. Imagem de MEV e mapas de cores da distribuição dos elementos cério, ferro e oxigênio na superfície da amostra CF6. Fonte: Autoria própria (2022).

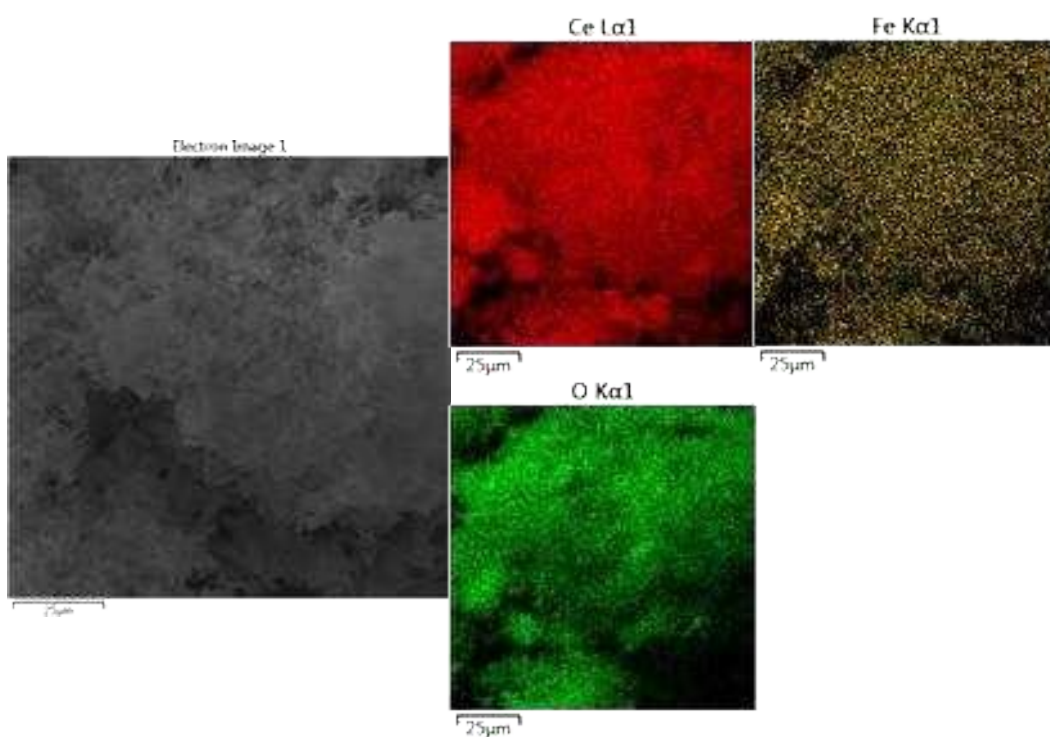


Figura 33. Imagem de MEV e mapas de cores da distribuição dos elementos cério, ferro e oxigênio na superfície da amostra CF8. Fonte: Autoria própria (2022).

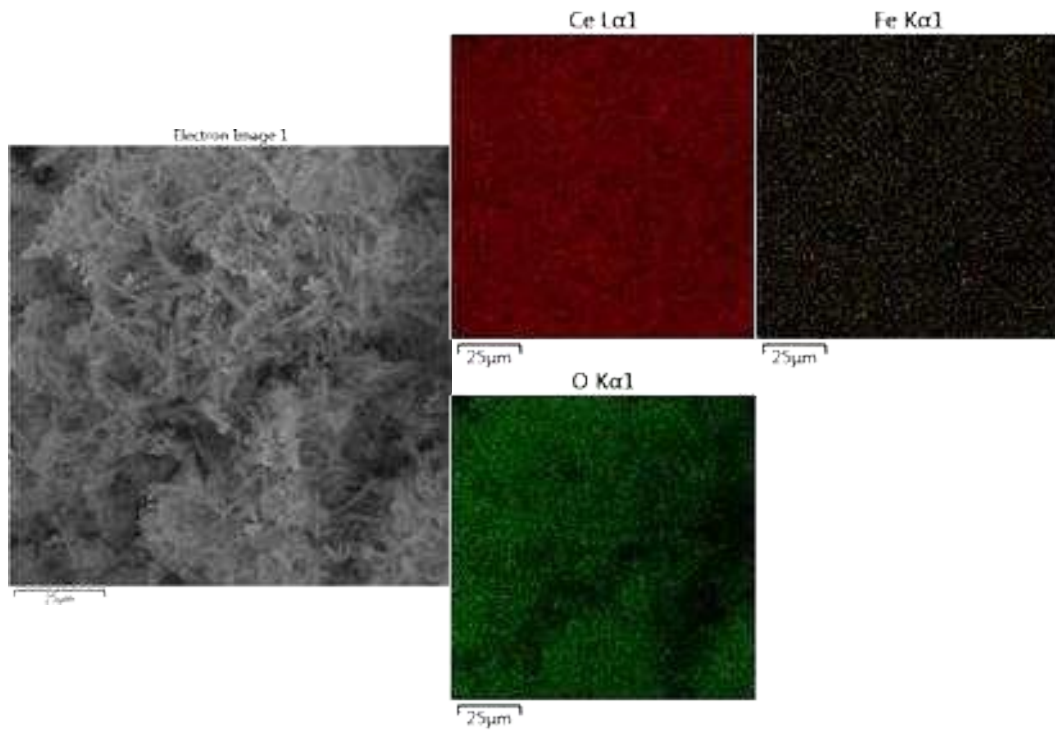


Figura 34. Imagem de MEV e mapas de cores da distribuição dos elementos cério, ferro e oxigênio na superfície da amostra CF9. Fonte: Autoria própria (2022).

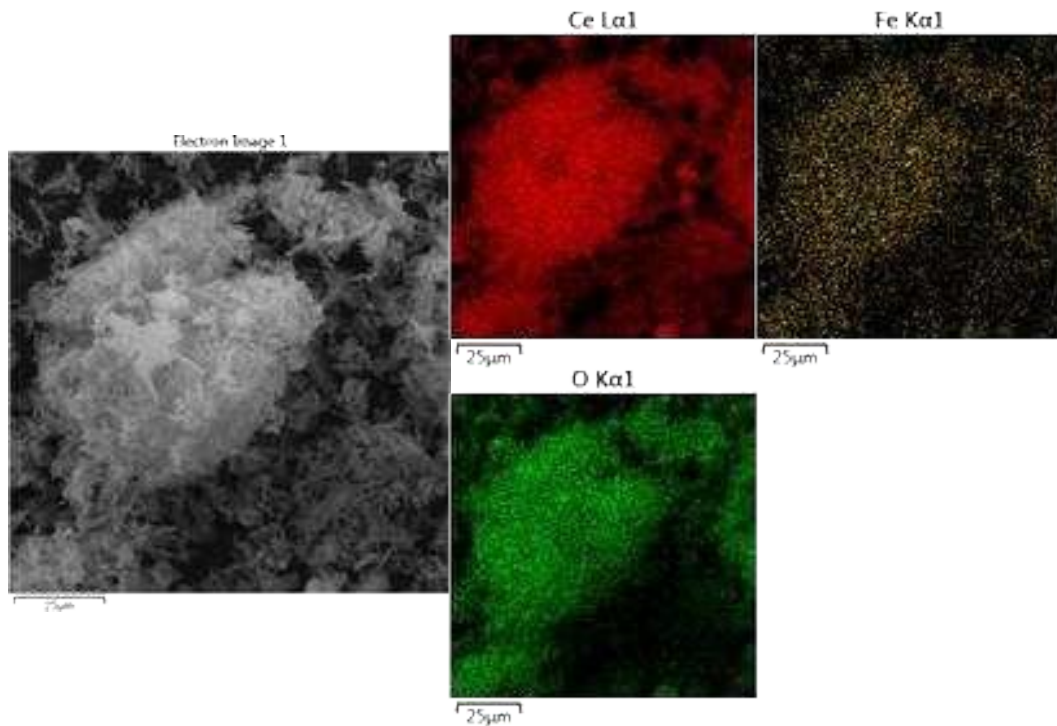


Figura 35. Imagem de MEV e mapas de cores da distribuição dos elementos cério, ferro e oxigênio na superfície da amostra CF10. Fonte: Autoria própria (2022).

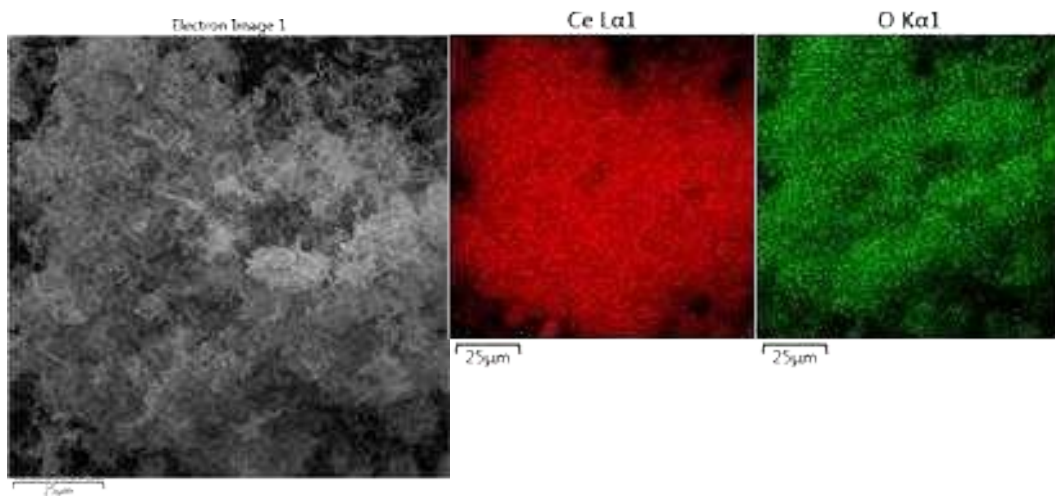
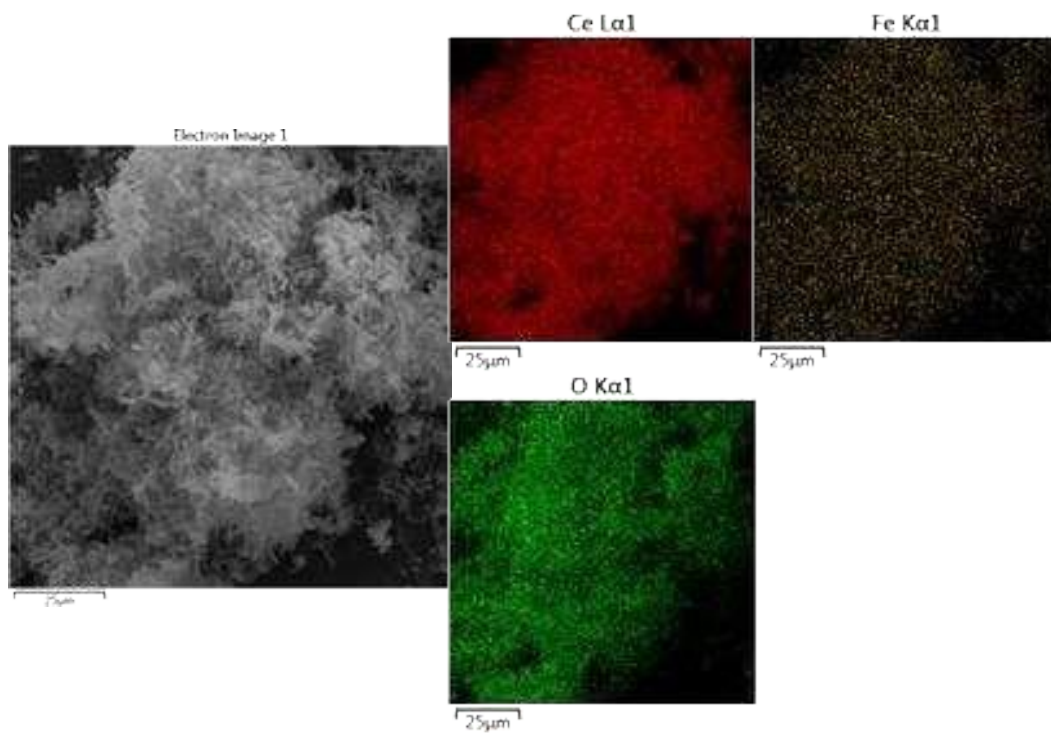


Figura 36. Imagem de MEV e mapas de cores da distribuição dos elementos cério, ferro e oxigênio na superfície da amostra CF11. Fonte: Autoria própria (2022).



5.5 TESTES FOTOCATALÍTICOS

A Figura 37 traz os espectros de absorção do cloridrato de propranolol ao longo do processo de tratamento (60 min de adsorção + 90 min de fotocatalise heterogênea). Verifica-se que o fármaco não apresenta bandas de absorção na região do visível do espectro eletromagnético, apenas no ultravioleta. Nesse trabalho, empregou-se os valores de absorbância registrados em 290 nm para quantificar o propranolol. A Figura 38, por sua vez, apresenta uma ampliação dos espectros de absorção em torno da banda centrada em 290 nm. Pode-se observar que as intensidades das bandas de absorção são reduzidas principalmente durante o processo fotocatalítico, o que significa que há uma degradação parcial do fármaco por meio do processo fotocatalítico, o que não descarta a formação de novos compostos intermediários, mas possivelmente estes não absorvem radiação nessa faixa do espectro eletromagnético.

Figura 37 – Espectros de absorção do cloridrato de propranolol em meio aquoso ao longo do procedimento de tratamento (60 min de adsorção + 90 min de fotocatalise heterogênea) empregando o óxido misto CF10. Fonte: Autoria própria (2022).

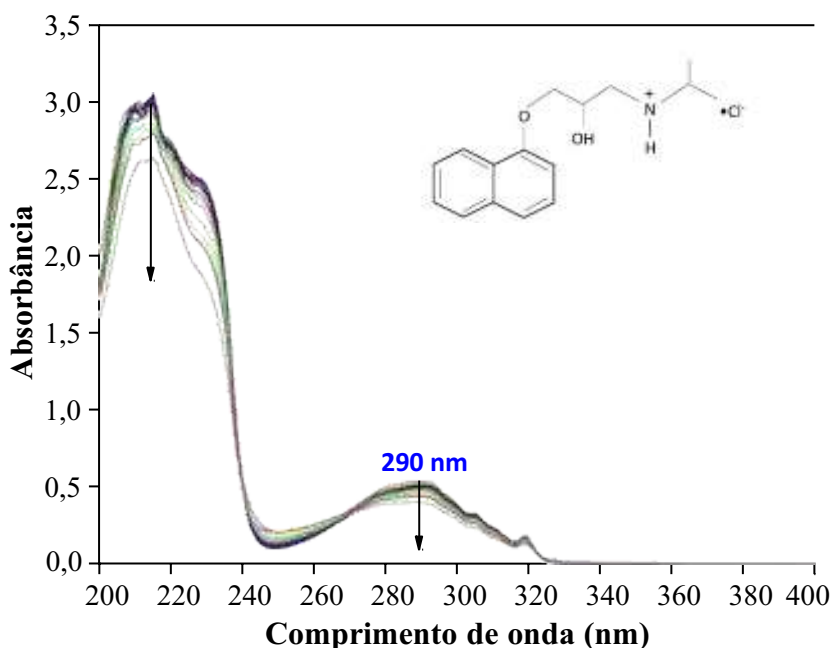
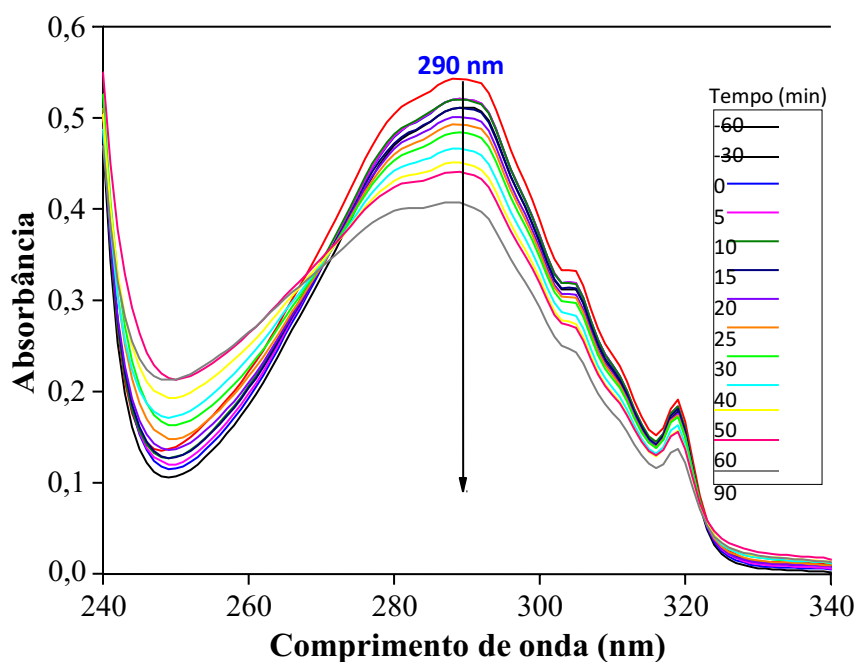
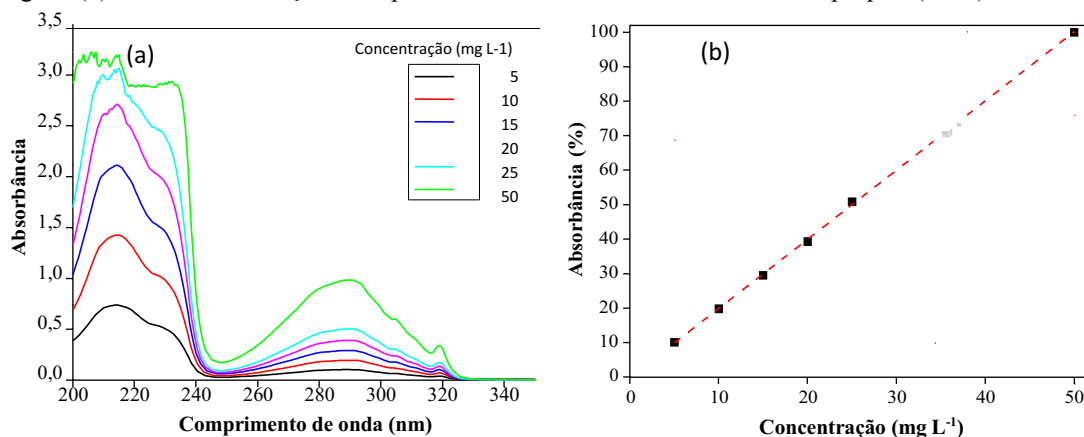


Figura 38 – Espectros de absorção do cloridrato de propranolol em meio aquoso ao longo do procedimento de tratamento (60 min de adsorção + 90 min de fotocatalise heterogênea) empregando o óxido misto CF10 em torno da banda centrada em 290 nm. Fonte: Aatoria própria (2022).



A Figura 39(b) apresenta a curva de calibração empregada para quantificar o cloridrato de propranolol em meio aquoso durante os procedimentos de adsorção-fotocatalise. Nota-se que uma relação linear foi obtida entre a absorbância e a concentração do fármaco, com coeficiente de correlação (R^2) de 0,99965, o que permite inferir que a Lei de Lambert-Beer é respeitada nessa faixa de concentrações. Na Figura 39(a), são apresentados os espectros de absorção do fármaco que originaram a curva de calibração.

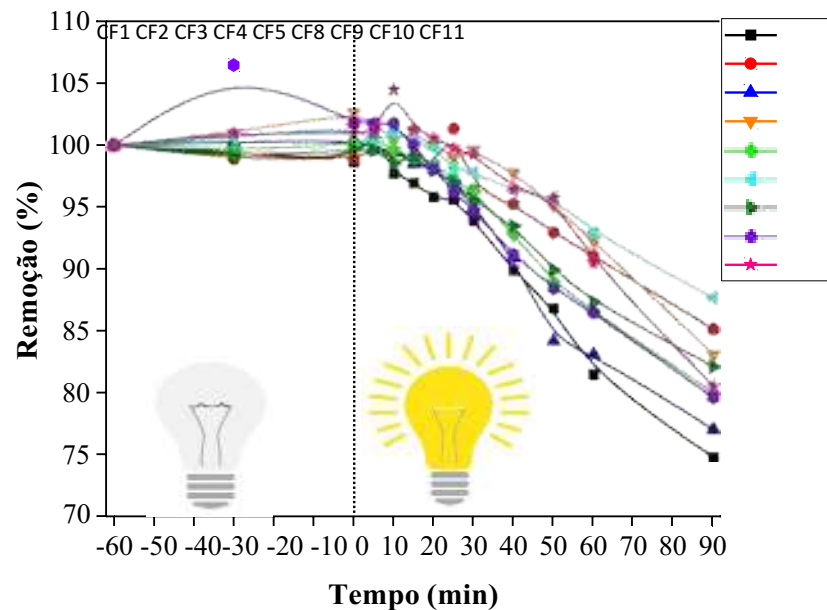
Figura 39 – (a) Espectros de absorção do cloridrato de propranolol em água em concentrações variando de 5 a 50 mg L⁻¹ (b) Curva de calibração do espectrofotômetro UV-Vis. Fonte: Autoria própria (2022).



A Figura 40 traz os resultados dos testes de descontaminação do cloridrato do meio aquoso por meio dos procedimentos de adsorção por 60 min seguidos pela fotocatalise heterogênea sob radiação visível por 90 min. Observa-se que a adsorção não foi eficiente na remoção do contaminante para nenhum dos óxidos sintetizados. Quando a radiação foi acionada e deu-se o início da fotocatalise heterogênea, verificou-se degradação do contaminante. Não houve grande diferença entre os potenciais de degradação de todos os óxidos sintetizados. O fotocatalisador que promoveu a maior degradação do fármaco (23,0%) foi o óxido CF1 (0,73% de ferro, calcinado a 529 °C) e o menos ativo foi o óxido CF8 (2,50% de ferro, calcinado a 500 °C).

Verifica-se, portanto, que a estratégia de se dopar o CeO₂ com baixos teores de Fe não levou à formação de fotocatalisadores mais ativos para a reação de degradação do cloridrato de propranolol em meio aquoso. Duas hipóteses podem ser levantadas para tentar explicar esse resultado: (i) a primeira diz respeito à possível formação de centros de recombinação dos pares e⁻/h⁺, em que os íons Fe³⁺ podem ter atuado com aceleradores do processo de recombinação de cargas, reduzindo a atividade fotocatalítica, o que poderia ser comprovado pela técnica de espectroscopia de fotoluminescência; (ii) a segunda se deve à coloração dos materiais uma vez que se verificou pelas análises colorimétricas que a adição de ferro ao CeO₂ reduz a sua luminosidade e, dessa forma, pode reduzir a sua capacidade de permitir a fotólise do fármaco uma vez que amostras coloridas tendem a absorver mais a radiação.

Figura 40 – (a) Espectros de absorção do cloridrato de propranolol em água em concentrações variando de 5 a 50 mg L⁻¹ (b) Curva de calibração do espectrofotômetro UV-Vis. Fonte: Autoria própria (2022).



A Figura 41(a) e (b) apresentam, respectivamente, a superfície de resposta e a curva de contorno obtidas por meio da aplicação da análise estatística aos dados coletados após 60 min de adsorção seguidos de 90 min de fotocatalise de acordo com o planejamento DCCR. Os resultados mostram que as maiores conversões do fármaco foram obtidas com os óxidos com baixos teores de dopagem de ferro. Por outro lado, a temperatura de calcinação não parece ter um efeito muito relevante sobre a remoção do propranolol. O gráfico de Pareto (Figura 42) revela que nenhuma das variáveis apresentou efeito significativo do ponto de vista estatístico sobre a degradação do fármaco.

Figura 41 - Superfícies de resposta (a) e curvas de contorno (b) da degradação do cloridrato de propranolol em meio aquoso sob radiação visível após 60 min de adsorção seguidos de 90 min sob fotocatalise heterogênea em função da temperatura de calcinação e do teor de ferro dopado nos óxidos mistos de cério e ferro. Fonte: Aatoria própria (2022).

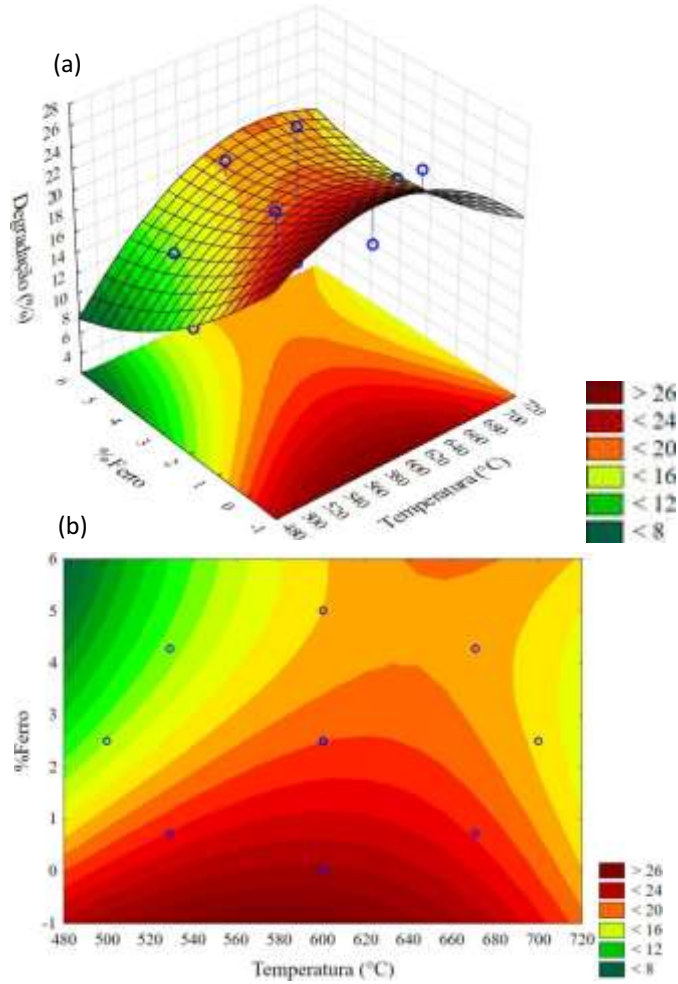
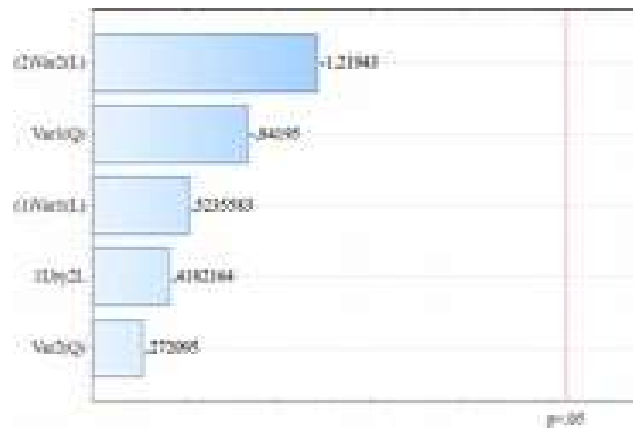


Figura 42 - Estimativa dos efeitos significativos na degradação do cloridrato de propranolol em meio aquoso sob radiação visível após 60 min de adsorção seguidos de 90 min sob fotocatalise heterogênea empregando-se óxidos mistos de cério e ferro. Fonte: Aatoria própria (2022).



6 CONCLUSÃO

O estudo presente demonstrou que a co-precipitação foi eficiente, visto que a amostra não apresentou resquícios da 8-hidroxiquinolina em sua estrutura. Quanto à incorporação do ferro, notou-se que todo teor de ferro foi introduzido na estrutura, visto que não houve formação do composto FeO_2 .

A incorporação do ferro mostrou que com o aumento do seu teor, o tamanho do cristalito diminuiu, devido ao fato de o Fe^{3+} não ocupar perfeitamente os mesmos espaçamentos que o Ce^{3+} na rede cristalina do CeO_2 , levando à geração de tensões na estrutura e, conseqüentemente, à diminuição da energia de ligação do oxigênio à rede cristalina. Sendo assim, aumentando sua capacidade de armazenar oxigênio.

Além disso, o aumento da temperatura de calcinação ocasionou o aumento do tamanho do cristalito, dessa forma, a temperatura de calcinação manifestou-se diretamente proporcional à temperatura e inversamente proporcional ao aumento do teor de Fe.

Quanto à eficiência do catalisador sintetizado, os óxidos mistos de cério e ferro foram capazes de degradar o cloridrato de propranolol em meio aquoso, contudo, apenas uma pequena porção foi degradada. Todavia, imaginava-se que a incorporação do ferro na estrutura do CeO_2 acarretaria uma degradação no propranolol mais significativa. A causa deste fenômeno não foi totalmente elucidada, porém, fica como sugestão para estudos futuros análises em condições experimentais diferentes, ou ainda, a utilização do catalisador para degradação de outros compostos.

Mesmo a degradação do princípio ativo não ter sofrido mudança significativa, o trabalho em completo foi satisfatório, pois o método de síntese se mostrou eficiente e a atuação do catalisador se mostrou presente. Por fim, apesar de ter se obtido resultados inesperados, estes foram de grande importância para o campo da catálise ambiental e apresentam relevantes contribuições para tal área de estudo.

REFERÊNCIAS

- AQUINO, S. F. DE; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. DE L. **Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: Revisão da literatura.** Engenharia Sanitaria e Ambiental, v. 18, n. 3, p. 187–204. Ouro Preto, 2013.
- BAYDUM, P. A. V. **Degradação de propranolol em efluente modelo através de processos oxidativos.** Tese de Doutorado - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2012.
- BESSEGATO, T. **Obtenção da LaMnO_3 por decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinatos.** Programa de Pós-Graduação - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2020.
- BRACKMANN, R. **Nanopartículas de ouro suportadas em óxidos mistos de cério e ferro para a redução de NO por CO.** Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, v. 9, n. 2, p. 10. Rio de Janeiro, 2016.
- BRACKMANN, R. **NO reduction by CO on Ce-Fe mixed oxides and gold nanoparticles.** Applied Catalysis A: General, v. 600. Rio de Janeiro, 2020.
- CAVASOTTO, T. **Obtenção e caracterização de óxido de cério, obtido a partir da decomposição térmica do tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III).** Programa de Pós-Graduação - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.
- EIGENMANN, F. *et al.* **Selective reduction of NO by NH_3 over manganese-cerium mixed oxides: relation between adsorption, redox and catalytic behavior.** Applied Catalysis B: Environmental. Switzerland, 2006.
- EL-HAGARY, M. *et al.* **The particle size-dependent optical band gap and magnetic properties of Fe-doped CeO_2 nanoparticles.** Solid State Sciences, v. 91, n. February, p. 15–22. Egito, 2019.
- FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. **Fotocatálise heterogênea com TiO_2 no tratamento de esgoto.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 9, n. 4, p. 335–342. São Carlos, 2004.
- FERREIRA, M. D.; SPRICIGO, P. C. **Colorimetria-princípios e aplicações na agricultura.** Instrumentação pós-colheita em frutas e hortaliças, p. 209–220, 2017.
- FLORES, L. M.; MENGUE, S. S. **Uso de medicamentos por idosos em região do sul do Brasil.** Revista de Saude Publica, v. 39, n. 6, p. 924–929. Porto Alegre, 2005.
- FONSECA, K. S.; ANDRADE, L. G. **O descarte incorreto de fármacos e seus impactos no meio ambiente e na saúde pública.** Revista de Pesquisa Interdisciplinar, v. 2, n. 2. 2017.
- FUDALA, A. S.; SALIH, W. M.; ALKAZAZ, F. F. **Synthesis different sizes of cerium oxide CeO_2 nanoparticles by using different concentrations of precursor via sol-gel method.** Materials Today: Proceedings, v. 49, p. 2786–2792. Iraque, 2021.

GOMES, T. **Síntese, caracterização estrutural e óptica de filmes de CeO₂ obtidos por pirólise de sais de cério**. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Paraná, p. 116. Curitiba, 2014.

LI, K. *et al.* **Partial oxidation of methane to syngas with air by lattice oxygen transfer over ZrO₂-modified Ce-Fe mixed oxides**. Chemical Engineering Journal. China, 2011.

MARQUES, F.; STUMBO, A.; CANELA, M. **Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água**. Revisão. v. 40, n. 5, p. 561–571, 2017.

MAURER, M. *et al.* **Elimination of β -blockers in sewage treatment plants**. Water Research, v. 41, n. 7, p. 1614–1622. Suíça, 2007.

MORGAN, D. **Uma análise da gestão do sistema de resíduos sólidos - medicamentos - no Município de Boa Vista do INCRA-RS**. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2015.

NAVA, M. R. *et al.* **CeO₂-Fe₂O₃ mixed oxides**: Synthesis, characterization and evaluation in the photocatalytic degradation of nitroaromatic compounds from wastewater of the explosives industry. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 428, n. January, 2022.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental**. Química Nova, v. 21, n. 1, p. 69–72. Campinas, 1998.

ORGE, C. A. *et al.* **Ceria and cerium-based mixed oxides as ozonation catalysis**. Chemical Engineering Journal. 2012.

PRACHAYASITTIKUL, V. *et al.* **Drug Design, Development and Therapy Dovepress Video abstract 8-Hydroxyquinolines: a review of their metal chelating properties and medicinal applications**. Drug Design, Development and Therapy. Tailândia, 2013.

PRADHAN, G. K.; PARIDA, K. M. **Fabrication of iron-cerium mixed oxide: an efficient photocatalyst for dye degradation**. International Journal of Engineering Science and Technology. China, 2011.

RETIZLAF, A. **Obtenção de ferrita de cobalto pelo processo de síntese e decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinatos**. Programa de Pós-Graduação - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2019.

REVISTA SAÚDE E MEIO AMBIENTE – RESMA, V. 9, n.2, pp. 155-162, ago/dez. Três Lagoas, 2019.

SARTORI, E. R. *et al.* **Conductometric determination of propranolol hydrochloride in pharmaceuticals**. Eclética Química, v. 36, n. 1, p. 110–122. São Carlos, 2011.

SCHAEFER, L. **Obtenção da LaCoO₃ pelo processo de decomposição térmica de quelatos coprecipitados**. Programa de Pós-Graduação - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Pato Branco, 2018.

SUNDARI, S. S.; SUGAN, S.; PABITHA, G. **Induced ferromagnetism in Fe doped CeO₂ nanoparticles**. *Materials Today: Proceedings*, v. 5, n. 8, p. 16633–16639. Índia, 2018.

SHIBESHI, P.; PARAJULI, D.; MURALI, N. **Study of Fe-doped and glucose-capped CeO₂ nanoparticles synthesized by co-precipitation method**. *Chemical Physics*, v. 561, n. May, p. 111617, 2022.

EMS Sigma Pharma Ltda. **Propranolol** (cloridrato de propranolol). Comprimido revestido 30 mg. [s.d.].

SILVA, B. J. de S. da; TREVISAN, M. **O uso de medicamentos na sociedade que envelhece:** uma revisão literária. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 15. Palmas, 2021.

SONI, S. *et al.* **Oxygen vacancies and defects induced room temperature ferromagnetic properties of pure and Fe-doped CeO₂ nanomaterials investigated using X-ray photoelectron spectroscopy**. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 254, p. 147140, 2022.

SUN, C.; XUE, D. **Size-dependent oxygen storage ability of nano-sized ceria**. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, n. 34, p. 14414–14419, 14 set. 2013.

SURI, R. P. S. *et al.* **Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water**. *Water Environment Research*, v. 65, n. 5, p. 665–673, 1993.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial**. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 338–350. Campinas, 2006.

TROVARELLI, A. **Catalysis by Ceria and Related Materials**. Published by Imperial College Press and distributed by World Scientific Publishing CO., 2002. v. 2

VIDAL, H. **Síntese e caracterização de óxidos de Fe-Ni e Ce- Ni confinados em matriz de sílica mesoporosa**. Anápolis, 2016.

VIEGAS, M. C. **Estatística para Bioquímica e Biotecnologia**. III Simbbtec. Londrina, 2013.

VIEIRA, F. M. **Resíduos farmacêuticos: riscos ambientais do descarte inadequado de medicamentos**. *Natural Resources*, v. 11, n. 1, p. 74–81, 2020.

VOGEL, A. I.; **Química Analítica Quantitativa**. 5. ed, São Paulo, 1981

WANG, Q. *et al.* **Structure and properties of cerium zirconium mixed oxide prepared under different precipitate aging processes**. *Journal of Rare Earths*, v. 34, n. 7, p. 695–703. China, 2016.

ZHAO, Z. *et al.* **Feasibility assessment of CeO₂ nanoparticles as aging-resistant agent of**

asphalt. Construction and Building Materials, v. 330, n. November 2021, p. 127245. China, 2022.