Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Nanocompostos a base de cério com aplicações na absorção da radiação ultravioleta

Juliana Fonseca de Lima

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: Química

Ribeirão Preto - SP

2013

Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Nanocompostos a base de cério com aplicações na absorção da radiação ultravioleta

Juliana Fonseca de Lima

Orientador: Osvaldo Antonio Serra

Ribeirão Preto - SP

2013

Ficha Catalográfica

Lima, Juliana Fonseca de

Nanocompostos a base de cério com aplicações na absorção da radiação ultravioleta. Ribeirão Preto, 2013.

184 p. : il. ; 30 cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP. Área de concentração: Química.

Orientador: Serra, Osvaldo Antonio.

1. Terras Raras. 2. Cério. 3. Nanomateriais. 4. Radiação Ultravioleta. 5. Fotoproteção.

Folha de Aprovação

Juliana Fonseca de Lima

“Nanocompostos a base de cério com aplicações na absorção da radiação ultravioleta”

Aprovado em:

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

“O homem é do tamanho do seu sonho.”

Fernando Pessoa

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

Dedico esta tese

Aos meus amados pais, Monica e Luiz Carlos que me ensinaram os princípios básicos da vida, o amor e o respeito. Que me proporcionaram, mesmo em meio a dificuldades, a educação e o gosto por querer sempre aprender mais. Obrigada pelo amor incondicional, apoio, incentivo e compreensão em todos os momentos.

Ao meu irmão Luiz Felipe, aquele que muitas vezes é obrigado a ouvir os conselhos da irmã mais velha. Se, faço isso é porque quero que chegue tão longe quanto seja capaz de chegar e tão longe quanto eu cheguei. Obrigada pela ajuda com outros idiomas, por respeitar meus momentos de silêncio e por estar sempre do meu lado.

Ao Evandro, que me acompanha desde o início do meu doutorado, que sabe tirar um sorriso do meu rosto a qualquer hora e compreende muito bem os momentos de dificuldade dessa profissão. Obrigada por ser meu companheiro, me fazer feliz e rir sempre, e pelas inspiradoras e importantes discussões sobre nossa querida química.

Muito obrigada por sempre sonharem junto comigo. Amo vocês!

Primeiramente a Deus que me permite vivenciar a ciência.

Ao Professor Osvaldo A. Serra, pelos quase 8 anos de convivência, pela orientação, por ter me dado a oportunidade de compor seu grupo de pesquisa e desenvolver este projeto (um grande presente), pela amizade, paciência e principalmente por todos os ensinamentos. Muito Obrigada!

Ao Prof. Regino S. Puche do Grupo de Química do Estado Sólido da Universidad Complutense de Madrid (UCM). *Agradezco su colaboración y disposición en el desarrollo de este trabajo, y por recibirme en su grupo durante mi estancia en Madrid.*

À Dra. Concepción Cascales do Grupo de Fotônica do Instituto de Ciencias Materiales de Madrid (ICMM). *Gracias por ayudarme con los parámetros del campo del cristal y por las enseñanzas.*

Ao Professor Dr. Richard I. Walton do Grupo de Química de Materiais da University of Warwick. *Thank you for the collaboration and the opportunity to stay with your group during some weeks.*

Ao Professor Klaus Krambrock e a Dra. Renata F. Martins da UFMG, pelo auxílio com as medidas de EPR e TEM.

Aos Professores Elizabeth B. Stucchi e José Maurício A. Caiut pela imensa atenção e valiosa discussão durante o Exame de Qualificação

Aos Professores do Departamento de Química desta faculdade: Yassuko, Rogéria, Maria Elizabete e Fritz, por cederem parte de seus laboratórios e tempo para realização de algumas medidas.

Aos demais docentes do departamento que de alguma forma contribuíram para a minha formação e para este trabalho.

A todos os amigos do Laboratório de Terras Raras: Aninha, PC, Vitor, Leandro, Thaís, Ju Lanzo e Cláudio. E a todos que já passaram pelo LTR e que de alguma forma deixaram suas contribuições. Muito obrigada pelo bom convívio diário, pelos ensinamentos e colaborações, churrascos e principalmente pela amizade.

Em especial ao PC pela amizade que começou na graduação e pela valiosíssima contribuição científica.

Nanocompostos a base de cério com aplicações na absorção da radiação ultravioleta

E a Aninha pelo carinho, apoio, ajuda e principalmente por tornar os momentos no lab mais divertidos.

A todos os amigos do Laboratório de Bioinorgânica: Fernandinha, Dani, Fabrício, Lucas, Isaltino e Douglas.

Aos amigos da Universidad Complutense de Madrid: Paola, Jesus, Dani, Bakiti, Sourav, Sandra, Veronica, Pedro, Marta, Toño, David e Rebeca. *Muchas gracias por recibirme y por hacer parecer pequeña la distancia durante mis días en Madrid.*

Aos técnicos Adrián, Esteban e Julián responsáveis pelo Centro de Microscopia e de Raios X da UCM, e aos professores Carlos Otero, Emílio e Maria José. *Muchas gracias!*

Aos químicos Dr. Cláudio, Dr. Rodrigo e Dr. Lourivaldo, que sempre demonstraram disposição, paciência e comprometimento.

Aos demais funcionários do Departamento de Química desta faculdade.

Aos amigos da 42^a turma (Química-USP) pelos anos de convivência durante e pós a nossa graduação. Que nossos churrascos de reencontro permaneçam.

Aos amigos que estão longe ou bem pertinho, amigos que espalhei pelo Brasil: Pri, Eliane, Lucas (Sky) e Joicy, Professor Greg e Mariana, e muitos outros. Obrigada pelo incentivo!

À minha família, em especial a minha vovó Yara (em memória) que sempre foi e sempre será minha fonte de inspiração.

À FAPESP pelo apoio financeiro e pela constante atenção com que assiste nossa pesquisa.

Sumário

<i>Resumo</i>	i
<i>Abstract</i>	ii
<i>Abreviações, Siglas e Símbolos</i>	iii
<i>Apresentação</i>	iv
Capítulo 1	1
1.1 Introdução	1
1.2 Radiação Eletromagnética	3
1.2.1 Radiação Solar	4
1.2.2 Radiação UV	5
1.3 Classificação dos Filtros UV e seus Mecanismos	9
1.3.1 Filtros Orgânicos	10
1.3.2 Filtros Inorgânicos	12
1.4 Terras Raras	16
1.4.1 Cério (Ce)	20
1.5 Objetivo Geral	23
1.6 Referências	24
Capítulo 2	30
2.1 Revisão de Literatura	30
2.1.1 Fosfatos de Cério	30
2.1.2 Método Pechini	31
2.1.3 Síntese Solvothermal	33
2.1.4 Microemulsão Reversa	34
2.2 Objetivo Específico	36
2.3 Parte Experimental	36
2.3.1 Reagentes e Equipamentos	36
2.3.2 Preparação da Solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ a partir de CeO_2	38
2.3.3 Padronização da solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	39
2.3.4 Síntese do Tripolifosfato de Sódio (TPP)	39
2.3.5 Preparação do ácido tripolifosfórico ($\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)	41
2.3.6 Síntese do CePO_4 pelo Método Pechini	41
2.3.7 Síntese Hidrotermal do CePO_4	42
2.3.8 Síntese do CePO_4 por Microemulsão Reversa de Água em Óleo	43
2.3.9 Preparação das Amostras para Avaliação da Atividade Fotocatalítica	44

2.3.10 Preparação das Amostras para Simulação de Geração de Radicais Livres	46
2.3.11 Técnicas de Caracterização	48
2.4 Resultados e Discussão	51
2.4.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	51
2.4.2 Difractometria de Raios X.....	54
2.4.3 Refinamento de Rietveld	58
2.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	60
2.4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	65
2.4.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa.....	67
2.4.7 Determinação do Gap Óptico	72
2.4.8 Espectroscopia de Absorção e Emissão.....	76
2.4.10 Atividade Fotocatalítica.....	78
2.4.10 Ressonância Paramagnética de Elétrons.....	82
2.4.11 Determinação do Potencial Zeta.....	85
2.5 Conclusões Parciais.....	86
2.6 Referências	89
Capítulo 3.....	92
3.1 Revisão de Literatura	92
3.1.1 Óxido de Cério (CeO_2)	92
3.1.2 Óxido de Titânio (TiO_2)	94
3.1.3 Óxido de Zinco (ZnO)	95
3.1.4 Sol-Gel.....	97
3.1.5 Filmes Finos	98
3.2 Objetivo Específico	100
3.3 Parte Experimental	101
3.3.1 Reagentes e Equipamentos	101
3.3.2 Preparação da Solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ a partir do CeO_2 em meio etanólico.....	102
3.3.3 Obtenção do Sol de Zinco por Sol-Gel para Obtenção dos Filmes Finos	103
3.3.4 Obtenção do Sol de Zinco-Cério por Sol-Gel para Obtenção dos Filme Finos.....	103
3.3.5 Formação dos Filmes Finos dos Sistemas contendo CeO_2 e ZnO	104
3.3.6 Obtenção dos Sólidos dos Sistemas contendo Titânio-Zinco-Cério por Sol-Gel para Obtenção dos Óxidos Mistos na Forma de Pó.....	106
3.3.7 Técnicas de Caracterização	108
3.4 Resultados e Discussão	114

3.4.1 Filmes Finos	114
3.4.1.1 Espectroscopia de Absorção no UV-Vis	115
3.4.1.2 Determinação do Gap Óptico	118
3.4.1.3 Difratometria de Raios X.....	119
3.4.1.3 Microscopia eletrônica de Varredura	119
3.4.1.4 Microscopia de Força Atômica.....	122
3.4.1.5 Medidas de Espessura por Reflectância Especular dos Filmes	124
3.4.1.6 Perfilometria	125
3.4.1.7 Estudo de Fotoproteção	128
3.4.2 Sistemas de Óxidos Mistos	129
3.4.2.1 Difratometria de Raios X.....	129
3.4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	130
3.4.2.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa.....	134
3.4.2.4 Atividade Fotocatalítica.....	136
3.4.2.5 O caso especial do $\text{TiO}_2\text{:CeO}_2$	137
3.5 Conclusões Parciais	140
3.6 Referências	142
4. Considerações Finais	145
A1. Índice de Figuras	147
A2. Índice de Tabelas.....	152
A3. Informação Auxiliar	153
A4. Súmula Curricular	161
A5. Artigos completos publicados	164

Resumo

Luz e oxigênio induzem reações de degradação (foto-oxidação) que modificam as propriedades físicas e químicas da matéria, efeitos nocivos da radiação ultravioleta (UV) podem causar descoloração de corantes e pigmentos, amarelamento de plásticos, perda de brilho e da propriedade mecânica (cracking) de materiais, queimaduras, câncer de pele, entre outros problemas relacionados à luz UV. A fim de reduzir os efeitos nocivos da radiação UV e alcançar uma adequada conservação das propriedades dos materiais surgem os absorvedores ou filtros UV. Uma vez que materiais nanométricos a base de cério apresentam atividade fotocatalítica menor e elevada absorção na região do UV tornam-se filtros solares com aplicabilidade em diversas áreas quando comparados aos óxidos utilizados atualmente com função de filtros solares (ZnO e TiO₂). Fosfatos de cério (III) (CePO₄) foram preparados por Pechini (modificado), síntese hidrotermal e microemulsão reversa; as amostras foram submetidas a tratamento térmico em distintas temperaturas com o intuito de averiguar a estrutura do CePO₄ e influência desta na capacidade da absorção UV. Sistemas de óxidos metálicos contendo cério também foram estudados, sendo sintetizados por *sol-gel* não-alcoóxico e aplicados na forma de pó e filme fino sobre substrato de vidro. A preocupação com a morfologia e o tamanho dos materiais motivou a escolha pelas metodologias de síntese empregadas. Neste trabalho foram exploradas e elucidadas as propriedades dos materiais a base de cério em absorver luz UV, devido às transições $4f \rightarrow 5d$ dos íons Ce³⁺ e/ou às transições entre banda de condução e banda de valência. As amostras foram analisadas por espectroscopia de absorção no UV-Vis e na região do infravermelho (FTIR), difração de raios X (XRD), difração de elétrons, susceptibilidade magnética (MS), microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de reflectância difusa (DRS), atividade fotocatalítica (AF) e ressonância paramagnética de elétrons (EPR). As excelentes propriedades morfológicas, ópticas e fotocatalíticas indicam a possível aplicação dos materiais à base de cério, foco de investigação do presente trabalho, como filtros solares em proteção cosmetológica (cremes, shampoos, sprays etc) ou de materiais (tintas, vernizes, vidros e outros).

Abstract

Light and oxygen induce degradation reactions (photo-oxidation) that modify the physical and chemical properties of the matter. The damaging UV radiation is responsible for the discoloration of dyes and pigments, weathering, yellowing of plastics, loss of gloss and mechanical properties (cracking), sunburnt skin and other problems associated to UV light. UV absorbers or UV filters have been used in order to reduce these damaging effects and achieve an adequate conservation of the properties of the materials. In front of this problem, cerium based nanomaterials are promising inorganic UV absorbers for the substitution of zinc and titanium oxide, once it presents high UV absorptivity, a lower refraction index than TiO_2 and ZnO , and a higher chemical inertia (and thus a lower photocatalytic activity). Nanostructured cerium phosphates (CePO_4) were prepared by Pechini, hydrothermal and reverse microemulsion synthesis, and some parameters (calcinations temperature and reactants rate) employed in each synthesis were investigated. Cerium metal oxide systems synthesized by sol-gel (non-alcooxide) and applied as powder and thin films materials were investigated too. The methodology of the synthesis were chosen aiming ideal morphology and particles size. In this work we explored and elucidated the properties of UV absorber cerium based nanomaterials, due to $4f \rightarrow 5d$ transitions of Ce^{3+} ions, charge transference of Ce^{4+} and, a little portion is due to the contribution of valence and conduction band. The samples were characterized by UV-Vis absorption spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), electron diffraction, magnetic susceptibility (MS), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), photocatalytic activity (PA) and electron paramagnetic resonance (EPR). The excellent morphological, optical and photocatalytic properties indicate the possible application of cerium based materials in solar protection for cosmetics (creams, shampoos, sprays etc.) or materials (paints, varnishes, glass and others).

Abreviações, Siglas e Símbolos

AFM	- Microscopia de Força Atômica
BC	- Banda de condução
BV	- Banda de valência
CT	- Transferência de carga
DRS	- Espectroscopia de Reflectância Difusa
e^-	- Elétron
Eg	- Energia de <i>band gap</i>
EPR	- Ressonância Paramagnética Eletrônica
FTIR	- Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho
h	- Constante de Plank
h^+	- Vacância
Hidrot.	- Hidrotermal
HOMO	- Highest Occupied Molecular Orbital - Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia
LUMO	- Lowest Unoccupied Orbital Molecular- Orbital Molecular Vazio de Menor Energia
ME	- Microemulsão
Microem.	- Microemulsão
OLED	- Organic Light-Emitting Diode - Diodo organic emissor de luz
PABA	- Ácido para aminobenzóico
PBN	- <i>N</i> -t-butyl α -phenylnitrone
SEM	- Microscopia Eletrônica de Varredura
T	- Temperatura
TEM	- Microscopia Eletrônica de Transmissão
TPP	- Tripolifosfato de sódio
UV	- Ultravioleta
UVA	- Ultravioleta A (320 - 400 nm)
UVB	- Ultravioleta B (280 - 320 nm)
UVC	- Ultravioleta C (100 - 280 nm)
UV-Vis	- Ultravioleta e visível
XRD	- Difractometria de Raios X
Δ_{AF}	- Índice de Atividade Fotocatalítica
λ	- Comprimento de onda
ν	- Frequência
ω_o	- Razão molar água/CTAB

Apresentação

Este trabalho foi realizado em três etapas. A primeira etapa, discutida no capítulo 2, versa sobre a produção dos fosfatos de cério por diferentes metodologias e estudo da possível aplicação dos mesmos como filtros UV, principalmente para fins cosmetológicos. A segunda e a terceira etapa discutidas no capítulo 3, o qual se refere à obtenção de partículas dos sistemas de óxidos contendo CeO_2 , TiO_2 e CeO_2 em diferentes proporções. Neste capítulo serão abordados os sistemas dos óxidos metálicos na forma de pó e de filme fino visando às diversas aplicações dos filtros UV.

O trabalho foi idealizado e realizado, em sua grande parte, no Laboratório de Terras Raras, Departamento de Química - FFCLRP/USP, e com a finalidade de refinar as caracterizações e os resultados obtidos, importantes colaborações foram estabelecidas. O estudo de fotorreatividade do CePO_4 foi realizado em conjunto com o Professor Klaus Krambrock do Departamento de Física - Instituto de Ciências Exatas da UFMG. A caracterização estrutural por meio de TEM e difração de elétrons associado ao estudo de susceptibilidade magnética dos fosfatos foram realizadas em colaboração com o grupo do Professo Regino Sáez Puche do grupo de Química del Estado Sólido, Departamento de Química Inorgánica - UCM (Madrid, España), durante o estágio sanduíche de seis meses. Por fim o sistema de óxidos $\text{TiO}_2\text{:CeO}_2$ (9:1) de morfologia interessante atraiu a atenção do grupo do Professor Richard I. Walton, Chemistry of Materials Group, Warwick (Warwick, England), o qual investiu numa colaboração presencial (um mês) da autora J. F. Lima, e dedicou os últimos meses a um estudo minucioso da estrutura do sistema.

A autora agradece a oportunidade concedida!

Juliana Fonseca de Lima

Capítulo 1

Capítulo 1

- A necessidade de proteção ultravioleta e o papel das Terras Raras -
- Introdução, Motivação e Objetivo -

1.1 Introdução

Os efeitos nocivos da radiação ultravioleta (UV) têm atraído muita atenção nas últimas décadas, pois esta atuando sozinha ou associada a outros fatores (temperatura, pressão, umidade, etc.) é responsável pela descoloração de corantes e pigmentos, amarelamento de plásticos, perda de brilho e da propriedade mecânica (cracking) de materiais, queimaduras, câncer de pele, entre outros problemas relacionados à luz UV.¹

Fabricantes de tintas, plásticos, madeiras e cosméticos têm grande interesse em oferecer produtos que permaneçam inalterados durante longos períodos de exposição à luz. A fim de reduzir os efeitos nocivos da radiação UV e alcançar uma adequada conservação das propriedades dos materiais surgem os absorvedores ou filtros UV, os quais são amplamente estudados e geram grande interesse na área de pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias devido a real necessidade de fotoproteção, como indicado na Figura 1.1, que relaciona o número de pesquisas vinculadas à proteção UV nos últimos anos.

Dentro deste contexto surge a possibilidade de aplicação das Terras Raras (TR) na área da fotoproteção, em especial dos materiais a base de cério (Ce) devido a baixa atividade fotocatalítica e elevada absorção na região do ultravioleta tornando-se excelentes filtros UV com aplicabilidade em diversos segmentos.

Figura 1.1: Comparação do crescimento das publicações relacionadas à proteção UV nos últimos anos. (Fonte: Web of Knowledge, UV protection for dyes, skin, wood and plastic).

Os 17 elementos da classificação periódica que compõem o grupo das Terras Raras são quimicamente semelhantes, porém em relação às propriedades físicas apresentam grandes diferenças o que permite a vasta e única aplicação das TR. Como componentes de materiais, as TR para dispositivos ópticos, magnéticos, elétricos, cerâmicos, ou de energia constituem uma importante parte no avanço da civilização e das tecnologias militares.² O cenário das pesquisas envolvendo as TR segue crescente, Figura 1.2, devido ao grande interesse científico em suas propriedades.

Figura 1.2: Número de publicações em Terras Raras nas últimas décadas com ênfase na contribuição de alguns países incluindo o Brasil (fornecido por de Sousa Filho, P. C.).

1.2 Radiação Eletromagnética

A energia eletromagnética é emitida por qualquer corpo que possua temperatura acima de zero absoluto (0 Kelvin). Assim, todo corpo com temperatura absoluta acima de zero pode ser considerado como uma fonte de energia eletromagnética. O Sol e a Terra são as duas principais fontes naturais de energia eletromagnética na superfície terrestre.³

A energia eletromagnética pode ser ordenada de maneira contínua em função de seu comprimento de onda ou de sua frequência, sendo esta disposição denominada de espectro eletromagnético. Este apresenta subdivisões de acordo com as características de cada região. Cada subdivisão é função do tipo de processo físico que dá origem a energia eletromagnética, do tipo de interação que ocorre entre a radiação e o objeto sobre o qual esta incide e da transparência da atmosfera em relação à radiação eletromagnética.⁴

O espectro eletromagnético se estende desde comprimentos de onda (λ) muito curtos associados aos raios cósmicos, até as ondas de rádio de baixa frequência e grandes comprimentos de onda, como mostra a figura abaixo, Figura 1.3.

Figura 1.3: Radiações eletromagnéticas.⁵

A energia da radiação aumenta com a redução do comprimento de onda, assim as radiações de menores comprimento de onda são mais energéticas.

$$E = h \nu$$

Equação 1

onde, E é a energia, h é a constante de Planck e ν é a frequência ($\nu = c/\lambda$).

1.2.1 Radiação Solar

O Sol é essencial para a vida na Terra e seus efeitos sobre o homem e materiais dependem de suas propriedades, intensidade, frequência e tempo de exposição, que por sua vez dependem da localização geográfica, estação do ano, período do dia e condição climática.

O espectro solar que atinge a superfície terrestre é formado predominantemente por radiações ultravioleta (100-400 nm), visível (400-700 nm) e infravermelha (acima de 700 nm). Tais radiações são percebidas de maneiras diferentes, a radiação infravermelha (IV) é percebida sob a forma de calor, a radiação visível (Vis) através das diferentes cores detectadas pelo sistema óptico e a radiação ultravioleta (UV) através de reações fotoquímicas. Tais reações podem estimular a degradação dos materiais, e no caso do homem podem levar desde a produção de simples inflamações até graves queimaduras.⁶

No espectro da radiação solar representado na Figura 1.4, a curva amarela indica a radiação solar que atinge a superfície da Terra para o caso do sol no zênite^(a) (altura= 90°) e a curva azul indica a radiação solar no topo da atmosfera. A área entre as curvas representa a diminuição da radiação devido à retroespalhamento ou absorção por nuvens e aerossóis, e retroespalhamento ou absorção por moléculas constituintes do ar.⁷ Considerando o total da radiação emitida pelo sol, apenas 25% atinge a superfície da Terra sem nenhuma interferência da atmosfera.⁸

^(a) Na astronomia, zênite é usado para definir o ponto mais alto no céu por onde um objeto celeste passa em sua trajetória aparente.

Zênite Solar: é o momento em que o Sol incide verticalmente sobre um lugar.

Figura 1.4: Espectro da radiação solar no topo da atmosfera e no nível do mar.⁹

1.2.2 Radiação UV

É importante ressaltar que o Sol não é a única fonte de radiação UV a qual a matéria está exposta, existem ainda as fontes artificiais como: fontes fluorescentes e incandescentes, lâmpadas de cura, lâmpadas germicidas, lâmpadas de vapor de mercúrio e alguns tipos de lasers.^{10,11} Deve-se considerar então que tanto a exposição humana quanto a de materiais à radiação UV pode ocorrer devido a fontes naturais e/ou artificiais.

A radiação UV compreende uma faixa de comprimento de onda que vai de 100 a 400 nm, sendo classificada em três regiões: UVA (320-400 nm), UVB (280-320 nm) e UVC (100-280 nm),^{10, 12, 13} Figura 1.5.

Figura 1.5: Espectro eletromagnético com destaque para os tipos de radiação UV.^{13, adaptada}

- ✓ Radiação UVC: é completamente absorvida pelo O₂ e O₃ estratosférico e, portanto, não atinge a superfície terrestre. Quando proveniente de fontes artificiais é utilizada na esterilização de água e materiais cirúrgicos.¹⁴⁻¹⁶
- ✓ Radiação UVB: Fortemente absorvida pelo O₃ estratosférico. É prejudicial à saúde humana, podendo causar queimaduras e, em longo prazo, câncer de pele.^{14,15,17}
- ✓ Radiação UVA: Sofre pouca absorção pelo O₃ estratosférico. É importante para sintetizar a vitamina D no organismo. Porém o excesso de exposição pode causar queimaduras e fotoenvelhecimento.^{14,15,17,18}

Em todas as faixas as radiações podem atuar na degradação de materiais.

Luz e oxigênio induzem reações de degradação (foto-oxidação) que modificam as propriedades físicas e químicas da matéria. Assim, no atual contexto a radiação UV afeta de

modo significativo a estabilidade de produtos fotossensíveis devido à sua ação fotoquímica. Uma vez conhecidos os efeitos nocivos da radiação UV é possível trabalhar no desenvolvimento e aprimoramento de materiais (filtros) voltados para a proteção UV.

1.2.3 Efeitos nocivos da radiação UV

1.2.3.1 A Pele e o Olho Humano

Os efeitos agudos na pele ocorrem principalmente devido à radiação UVB e incluem o eritema, edemas e o escurecimento dos pigmentos seguidos de bronzeamento (mais relacionado à radiação UVA) e espessamento da epiderme e da derme.¹⁹

A exposição excessiva à radiação UV resulta em inúmeras alterações crônicas na pele. Essas alterações incluem vários tipos de câncer de pele entre eles o melanoma, tido como o mais agressivo. O Programa das Nações Unidas para o meio ambiente (UNEP) estima que mais de 2 milhões de casos de câncer de pele não-melanoma e 200 mil casos melanomas malignos ocorrem no mundo a cada ano. Um decréscimo de 10% da camada de ozônio estratosférica levaria a mais 300 mil casos de câncer não-melanoma e 4,5 mil de melanomas por ano. A ocorrência mundial de melanomas malignos está fortemente relacionada à exposição ao sol durante o lazer e ao histórico de queimaduras solares. Existem ainda algumas evidências de que o risco de desenvolvimento de melanoma está relacionado também a exposição intermitente aos raios UV especialmente durante a infância.²⁰

A exposição dos olhos a radiação UV depende de vários fatores: reflexão do solo, a claridade do céu e o uso de óculos. Os efeitos agudos dos raios UV incluem o desenvolvimento de fotoceratite e fotoconjuntivite. Embora dolorosos, eles são reversíveis, facilmente prevenidos pelo uso de óculos escuros. Os efeitos crônicos incluem o desenvolvimento de pterígio, câncer das células da conjuntiva e catarata.^{20,21}

1.2.3.2 Plásticos

Os plásticos sofrem degradação oxidativa quando expostos à luz, acarretando descoloração e fragilidade do material, comprometendo as propriedades físicas e mecânicas das embalagens, podendo inclusive degradar os produtos que estejam em contato com esses materiais.^{21,22}

Por este motivo, compostos orgânicos denominados de estabilizadores de luz são usados em grande variedade de resinas plásticas, a fim de prevenir a fotodegradação causada pela luz solar e por luz UV artificial.^{23,24}

1.2.2.4 Madeiras

Obter informações em nível molecular sobre os processos que ocorrem durante a fotodegradação de polímeros naturais é uma tarefa bastante complexa, pois a concentração dos compostos produzidos é, em geral, baixa (<1%) e a rede de polímeros, principalmente, quando é inter cruzada, dificulta a extração desses produtos.²⁵

A fotodegradação da madeira é um fenômeno superficial, devido à grande quantidade de grupos (carbonilas, duplas ligações, hidroxilas fenólicas etc) ou sistemas cromóforos (quinonas, bifenil etc) dos componentes distribuídos na camada externa, que impedem a entrada da luz na madeira.^{26,27} A radiação ultravioleta consegue penetrar até uma profundidade de 75 µm e a visível atinge cerca de 200 µm, dependendo da cor original da madeira. Apesar da radiação visível penetrar mais profundamente, sua energia, menor do que 70 kcal/mol, é insuficiente para romper as ligações químicas em qualquer um dos constituintes da madeira.²⁷ Assim, de todo o espectro solar a radiação ultravioleta é a que mais dano causa aos polímeros naturais.²⁵

1.2.2.5 Corantes

Ao contrário da maioria dos compostos orgânicos, os corantes são coloridos pois absorvem luz visível (400 - 700 nm), possuem pelo menos um grupo cromóforo, tem um sistema de duplas ligações conjugadas e exibem elétrons em ressonância que confere estabilidade frente aos outros compostos orgânicos. Quando uma destas características torna-se deficiente nota-se a perda da coloração.²⁸

Em toda a extensão do espectro solar, os comprimentos de onda mais nocivos às cores correspondem à luz ultravioleta. Sob irradiação UV, os corantes podem ser fotodegradados, levando a ruptura das ligações e até a dissociação das moléculas em fragmentos,²⁹ e como consequência observa-se a descoloração do corante.³⁰ A fotodescoloração e a fotoestabilidade dos corantes quando aplicados em polímeros, na indústria têxtil entre outros, gera um problema comercial.³¹

1.3 Classificação dos Filtros UV e seus Mecanismos

Frente aos efeitos nocivos causados pela radiação UV evidencia-se a necessidade de evitar a fotodegradação de materiais, como os citados anteriormente. A fim de contornar a deterioração destes materiais deve-se introduzir filtros UV que atuarão como fotoestabilizantes nos meios em questão.

Os filtros UV podem atuar inibindo ou amenizando o processo de fotodegradação por diferentes mecanismos: por absorção e/ou espalhamento direto da radiação,^{6,13,32,33} ou por amortecedores de estados excitados (hindered amine light stabilizer, HALS^(b)).^{34, 35}

^(b) Estabilizante de luz composto por aminas estericamente bloqueadas, que inibem a degradação através da captura de radicais livres.

Estes são usados como estabilizantes contra a luz UV, no entanto, os HALS não passam de supressores de hidroperóxidos, ou seja, não são específicos como fotoestabilizantes, mas são vendidos como tal.³⁶

Atualmente os filtros UV são classificados como filtros orgânicos e inorgânicos,^{6, 33,37} e ainda por alguns autores como filtros químicos e físicos.^{32,38,39} Esta última designação pode levar a uma compreensão errônea das características de filtros UV e de conceitos fundamentais da química e da física, uma vez que tais autores consideram que filtros químicos somente atuam por mecanismo de absorção da radiação UV e os filtros físicos por reflexão.

É importante destacar que os processos de absorção e reflexão da luz são considerados fenômenos físicos desde que não haja efetivamente uma reação química. Portanto um filtro químico não é necessariamente uma molécula absorvedora, da mesma maneira que um filtro físico não é constituído de substâncias que somente refletem a luz. Por conseguinte, nos filtros orgânicos os compostos responsáveis pela proteção UV são orgânicos enquanto nos filtros inorgânicos são os compostos inorgânicos, atualmente representados por óxidos metálicos.⁶

1.3.1 Filtros Orgânicos

Em geral os filtros orgânicos são compostos aromáticos e dissustituídos por grupos funcionais que agem como aceptores (grupos carboxílicos) e doadores (amina ou metoxila) de elétrons, normalmente em posição *orto* ou *para*,^{40,41,42} Figura 1.6. O princípio de fotoproteção em filtros orgânicos envolve a absorção e transformação da radiação UV de alta energia em radiações com energias menores, que não causarão danos aos materiais.

Figura 1.6: Fórmula estrutural genérica dos filtros orgânicos.⁴³

No processo de absorção da radiação UV, a energia do fóton ($h\nu$) é absorvida por um elétron situado no orbital π HOMO (orbital molecular ocupado de mais alta energia), que é excitado a um orbital de energia mais alta, o orbital antiligante π^* LUMO (orbital molecular desocupado de mais baixa energia), Figura 1.7a.⁶ A molécula como um todo passa a ter energia mais alta, portanto a molécula passa do estado fundamental (S_0) para um estado excitado (S_1) e ao retornar para o estado inicial, o excesso de energia é liberado na forma de calor, Figura 1.7b.⁹

Figura 1.7: Esquema simplificado da: a) transições eletrônicas mais comuns ^{9, adaptada} e b) excitação do estado fundamental e relaxamento do estado excitado.

Os filtros orgânicos são classificados em filtros UVA (benzofenonas, antranilatos e dibenzoilmetanos)^{44,45,46} que apresentam bandas de absorção entre 320 e 400 nm e,

filtros UVB (derivados de PABA^(c), salicilatos, cinamatos e derivados de cânfora)^{44,47} com bandas de absorção entre 280 e 320 nm. Uma vez que os filtros orgânicos absorvem apenas parte da radiação UV, os filtros orgânicos são combinados com a finalidade de ampliar a faixa da absorção. A aplicação dos filtros orgânicos é limitada, devido à sensibilidade destes ao calor e à possibilidade de fotodegradação que pode levar a diminuição do tempo de vida efetivo dos filtros, a formação de outras substâncias não-absorvedoras de UV ^{48, 32} e, quando aplicados à pele podem causar irritabilidade, além de se tornarem perigosos em elevada concentração devido à permeação cutânea.⁴⁹⁻⁵¹

1.3.2 Filtros Inorgânicos

Os filtros UV inorgânicos são constituídos por partículas e a atenuação da radiação UV pode ocorrer tanto por mecanismo de absorção quanto por espalhamento da luz, neste caso dependerá de fatores como comprimento de onda da luz incidente, tamanho da partícula e índice de refração.^{6,13,33}

O tamanho das partículas é de grande importância tanto na eficácia de proteção UV como na aparência estética do produto final. Uma vez que tais partículas inorgânicas podem absorver e espalhar tanto a radiação UV quanto a visível, observa-se neste último caso a tendência na formação de uma película branca esteticamente indesejada, seja para fins cosméticos, ou como filmes finos em lentes ou até mesmo em tintas e vernizes.^{6,37}

Neste contexto surgem inúmeras pesquisas envolvendo a redução do tamanho das partículas de filtro UV e adequação da morfologia e distribuição das mesmas em formulações. As partículas são reduzidas a tamanhos que não absorvam e nem espalhem radiação visível, mas absorvam e espalhem radiação UV.^{37,52,53}

^(c) Ácido 4-aminobenzóico

O espalhamento máximo da luz ocorre na presença de partículas com diâmetro aproximadamente igual ao comprimento de onda da luz incidente.⁶ Há basicamente dois modelos matemáticos que descrevem o espalhamento: espalhamento Rayleigh e espalhamento Mie. Na Figura 1.8 encontra-se ilustrado a interação por espalhamento entre a luz e as partículas dos filtros inorgânicos.

A formulação mais simples de espalhamento descreve a interação da radiação solar com as moléculas e foi desenvolvida por Rayleigh em 1871.⁵⁴ O espalhamento Rayleigh se aplica ao estudo do espalhamento de partículas muito menores que o comprimento de onda da radiação incidente (partículas com raio menor que $0,1\lambda$), considerando-a exposta à radiação eletromagnética como um dipolo oscilante.⁵⁴

A relação entre este tipo de espalhamento, o tamanho da partícula e o comprimento de onda da luz incidente é expressa de acordo com a equação (Equação 2) a seguir, e desta observa-se que a intensidade do espalhamento depende do comprimento de onda e é proporcional ao raio da partícula.

$$I_R = \frac{16\pi^4 R^6}{r^2 \lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \quad \text{Equação 2}$$

onde I_R = intensidade do espalhamento; R = raio da partícula; λ = comprimento de onda da luz incidente; r = distância entre amostra e detector; n_1 = índice de refração da partícula e n_2 = índice de refração do meio.

O espalhamento causado por uma partícula esférica cujo tamanho é comparável ou maior que o comprimento de onda da radiação incidente foi descrito analiticamente por Mie em 1908, a partir das equações de Maxwell, deduzindo como ondas eletromagnéticas de comprimento de onda λ são perturbadas ao interagirem com esferas homogêneas de raio r .^{54,55}

A radiação que atinge e atravessa a partícula gera fenômenos distintos (reflexão, refração e difração) genericamente denominados espalhamento:

- reflexão e refração: as ondas eletromagnéticas que atingem a superfície da partícula podem ser parcialmente refletidas e parcialmente refratadas. A distribuição angular da luz espalhada depende fortemente da forma, da composição química e das condições da superfície da partícula (homogênea ou rugosa). Na reflexão, a onda retorna ao meio com o mesmo ângulo da onda incidente com relação à normal à superfície da partícula. A refração é causada pela diferença entre os índices de refração do ar e da partícula.⁵⁶
- difração: desvio da direção retilínea da radiação eletromagnética ao interagir com um obstáculo (fenda ou partícula). O obstáculo atua como uma fonte de radiação. A radiação emergente, com o mesmo comprimento de onda da radiação incidente, pode interferir com esta construtivamente ou não, gerando as franjas de difração. A distribuição angular da radiação espalhada depende apenas da forma e tamanho da partícula. Independe de sua composição química ou índice de refração.⁵⁶

Figura 1.8: Interação por espalhamento entre a luz e as partículas dos filtros inorgânicos.

O mecanismo de absorção da radiação UV em filtros inorgânicos, caracterizados por serem sólidos com características de semicondutores, geralmente envolvem transições entre bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC).^{11,42} A diferença de energia (E_g) entre a banda contínua de estados eletrônicos preenchidos (BV) e a banda contínua de níveis de energia desocupados distribuídos por níveis de energia mais altos (BC), é denominado *band gap*.⁵⁷

Figura 1.9: Representação da energia de separação entre as bandas de valência e condução em sólidos.

Quando o sistema é irradiado ocorre a absorção de um fóton de energia maior ou igual a energia do *band gap* (E_g), os elétrons são, então, excitados da banda de valência para a banda de condução, criando o par elétron (e^-)/vacância (h^+),³² Figura 1.9. Estas duas espécies podem recombinar-se no interior da estrutura do filtro UV ou na superfície, liberando a energia absorvida em outras formas de energia de maior comprimento de onda, portanto menos energética que a radiação absorvida. Embora a maioria dos elétrons retorne a sua banda de origem, na ordem de nanossegundos, alguns podem não voltar e neste caso ocorrem reações entre as vacâncias da BV e/ou os elétrons da BC com espécies presentes no meio,

como moléculas de água, oxigênio ou grupos hidroxila, levando a geração indesejável de radicais livres.^{32,42}

Atualmente, o TiO_2 e o ZnO são amplamente investigados e aplicados como filtros inorgânicos (pigmentos ou partículas finas).^{33,58,59,60} Entretanto estes compostos possuem elevada atividade fotocatalítica e podem gerar espécies reativas oxidantes quando submetidos a radiação UV. A formação de tais espécies é indesejável quando se trata da utilização destes materiais como filtros UV em diversas aplicações.^{32, 37}

Visando tal aplicação surgem os materiais a base de cério, em especial o fosfato de cério, que são absorvedores UV promissores em substituição aos filtros solares atuais, pois apresentam elevada absorvidade na região do UV, índice de refração menor que dos óxidos citados anteriormente, inércia química apreciável e baixa atividade fotocatalítica. Estas propriedades são enfatizadas e discutidas ao longo do texto.

1.4 Terras Raras

As Terras Raras (TR) incluem os grupos dos lantanídeos^(d) (La-Lu), juntamente com o escândio (Sc) e o ítrio (Y) totalizando 17 elementos.⁶¹ Os lantanídeos constituem um conjunto ou série de elementos da Tabela Periódica, com números atômicos de 57 (La) a 71 (Lu), todos eles têm dois elétrons na camada mais externa numa configuração $6s^2$ e a camada 4f parcialmente preenchidas (exceção do La e Lu).

A descoberta do ítrio por J. Gadolin em 1794 marcou o início de uma série de investigações que duraram mais 150 anos e levaram ao descobrimento dos 17 elementos que constituem as TR, ao entendimento de suas propriedades e a localização dos mesmos na

^(d) A versão em português considera o termo lantanídeos.

Tradução em preparação: Informação fornecida pelos autores.

tabela periódica. A partir da década de 50 foi possível obtê-los em forma suficientemente pura e assim realizar pesquisas básicas com relação as suas propriedades químicas, magnéticas, ópticas, etc.²

Apesar da expressão Terras Raras, esses elementos não são tão raros e estão amplamente distribuídos em toda a crosta terrestre; sendo o túlio, o elemento mais raro dentre as TR, tão abundante quanto o bismuto ($\text{Ca} \cdot 2 \times 10^{-5} \%$).⁶² As TR receberam esta denominação porque foram inicialmente conhecidos nas formas de seus óxidos, que se assemelham aos materiais conhecidos como terras, e quando descobertas seus minérios de origem eram considerados raros. Dentre os mais de 250 minerais conhecidos que contêm Terras Raras, monazita $((\text{La}, \text{Ce}, \text{Th})\text{PO}_4)$, bastnasita $((\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd})\text{CO}_3\text{F})$ e xenotima $((\text{Y}, \text{Dy}, \text{Yb})\text{PO}_4)$ são os mais importantes e de maior demanda industrial.^{62,63}

As propriedades das TR estão diretamente relacionadas às suas configurações eletrônicas. No estado fundamental as TR possuem três elétrons nos orbitais mais externos, e com o aumento do número atômico no decorrer da série preenche-se o orbital interno 4f levando a configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^n 5d^1 6s^2$ ($0 \leq n \leq 14$), Tabela 1.1.

O preenchimento do orbital 4f resulta na contração lantanídica, uma diminuição progressiva e gradual do tamanho do raio atômico do La ao Lu. Ou seja, o aumento da carga nuclear, associado à fraca blindagem dos elétrons do orbital 4f sobre os elétrons dos orbitais mais externos, Figura 1.10, resulta na diminuição dos raios atômicos e iônicos. O estado de oxidação mais frequente para os íons de TR é o 3+, gerando íons relativamente grandes com raio de aproximadamente 1 Å e números de coordenação entre 6 e 12.⁶⁴ Apesar do estado de oxidação 3+ ser o mais frequente outros estados de oxidação também ocorrem; o estado de oxidação 4+ apresenta certa estabilidade no caso do Ce, Pr e Tb, enquanto que o estado 2+ pode ser encontrado em alguns compostos de Sm, Eu e Yb.⁶⁵

Tabela 1.1: Configuração eletrônica das TR^{3+} e raios iônicos das TR^{3+} octacoordenadas.⁶⁶

Número Atômico	Nome e Símbolo	Configuração Eletrônica		Raio Iônico (Å)
		TR	TR^{3+}	
21	Escândio, Sc	[Xe] 3d ¹ 4s ²	3d ⁰	0,870
39	Ítrio, Y	[Xe] 4d ¹ 5s ²	4d ⁰	1,019
57	Lantânio, La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	4f ⁰	1,160
58	Cério, Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹	1,143
59	Praseodímio, Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	4f ²	1,126
60	Neodímio, Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	4f ³	1,109
61	Promécio, Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	4f ⁴	1,093
62	Samário, Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	4f ⁵	1,079
63	Európio Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	4f ⁶	1,066
64	Gadolínio, Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷	1,053
65	Térbio, Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	4f ⁸	1,040
66	Disprósio, Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹	1,027
67	Hólmio, Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰	1,015
68	Érbio, Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	4f ¹¹	1,004
69	Túlio, Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	4f ¹²	0,994
70	Itérbio, Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³	0,985
71	Lutécio, Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴	0,977

Figura 1.10: Representação da distribuição radial dos orbitais atômicos em função da distância ao núcleo.⁶⁵

O fato dos orbitais 4f estarem protegidos pelas camadas mais externas faz com que os íons de terras raras e seus compostos tenham propriedades ópticas e magnéticas únicas. Através da Figura 1.10 observa-se que estes orbitais têm grande poder de penetração e que se encontram blindados pelos orbitais mais externos $5s^2$ e $5p^6$, e como consequência apresentam efeito de campo cristalino muito baixo, resultante da interação dos íons vizinhos. Portanto observa-se para os íons TR transições interconfiguracionais $4f^n \rightarrow 4f^n$; podem ser observadas também transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ e de transferência de carga (CT).⁶⁷ Ao contrário das transições f-f, estas são permitidas por paridade, gerando bandas largas e intensas de absorção e emissão na região do UV e ultravioleta de vácuo (VUV).

As inúmeras aplicações das terras raras são devidas às suas propriedades, principalmente as ópticas, magnéticas ou redox. As primeiras aplicações das terras raras datam de aproximadamente 1800 com a fabricação das camisas de lampiões a gás, constituídas por óxidos de TR (mais óxido de tório) que incandesciam em contato com a chama melhorando a iluminação artificial.⁶⁸ Em seguida surgiu o “mischmetal”, uma liga

com composição típica La ~ 25%, Ce ~ 50%, Pr ~ 6%, Nd ~ 15%, Fe ~ 3 e 1% de impurezas como Si e Pb, amplamente utilizado na produção de ligas metálicas, no tratamento do aço e na produção de baterias recarregáveis.⁶⁸

Segue dentre as importantes aplicações das TR, a catálise, em especial a catálise automotiva no tratamento de emissões de poluentes;^{69,70} a atuação na indústria de vidros, em lentes oftálmicas, lentes de alta qualidade óptica e polimento de vidros;⁷¹ como ímãs permanentes, utilizados em motores, relógios, tubos de microondas, transporte e memória de computadores, sensores, geradores, microfones, magnetos etc.;⁷² como materiais luminescentes, em OLEDs, *displays* de plasma, lasers, marcadores ópticos luminescentes, lâmpadas fluorescentes, etc.;⁷³ e ainda como marcadores luminescentes em sistemas biológicos, usados em imunologia para diagnósticos clínicos.⁷⁴

1.4.1 Cério (Ce)

A descoberta do Cério começou de um curioso mineral “Bastnas” que foi primeiramente reportado em 1751 por Cronsted, um famoso mineralogista. O silicato mais tarde nomeado cerita, tinha composição variada e próxima da fórmula $(\text{Ce}, \text{La})_2\text{Si}(\text{O}, \text{OH})_5$ e não foi propriamente analisado até 1803 quando simultaneamente foi estudado por Jöns Jakob **Berzelius** e William **Hisinger**. Os cientistas descobriram então, uma nova terra (óxido) constituinte do mineral citado, o qual chamou de céria em homenagem ao planetóide “Ceres”.^{2,75} O cério é a TR mais abundante na crosta terrestre, na ordem de 8×10^{-5} g/g da crosta terrestre. Sendo a monazita e a bastnasita os minerais que possuem maior quantidade de cério, 44% e 50%, respectivamente.⁶²

O cério tem configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2$ e os estados de oxidação possíveis para os íons de cério são: +3 ($4f^1$) e +4 ($4f^0$), sendo o Ce^{3+} o mais estável.⁷⁶ As propriedades ópticas do íon Ce^{3+} decorrem das transições entre configurações 4f e 5d, Figura 1.11. A ação

sensibilizadora desse íon é baseada nas transições $^2D \leftarrow ^2F_{5/2}$, que por serem permitidas por spin e por paridade ocorrem como bandas largas e intensas⁷⁷ de apreciável absortividade na região do ultravioleta (absortividade molar $> 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).¹³

Figura 1.11: Diagrama de parcial de níveis de energia dos íons, Ce^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} , com destaque para suas transições principais. (fornecida por de Sousa Filho, P.C.)

Compostos nanoestruturais de terras raras, devido à razão área superficial/volume e ao efeito do tamanho quântico⁷⁸ apresentam propriedades físicas (ópticas, mecânicas, magnética), químicas (reações catalíticas) e biológicas. Materiais a base de cério são extensivamente utilizados como substâncias de polimento de vidros,⁷⁹ íons condutores de oxigênio em células de combustível de óxidos sólidos (SOFCs),⁸⁰ sensor de gás⁸¹ e suportes ou promotores catalíticos em reações de conversão para exaustão de gases e particulados resultantes da combustão automotiva.^{69,70} Os materiais a base de cério são amplamente investigados em diferentes tecnologias, citadas anteriormente, dentre as inúmeras aplicações

cabe mencionar e enfatizar seu uso como absorvedores da radiação ultravioleta,^{37,82} foco de estudo do presente trabalho.

Sabe-se que os óxidos de titânio (TiO_2) e zinco (ZnO) são os principais compostos inorgânicos aplicados como filtros UV. Entretanto estes óxidos apresentam alta atividade fotocatalítica o que facilita a geração de oxigênio, os quais podem oxidar e degradar outros componentes da formulação.

Estes óxidos foram otimizados para serem usados como pigmentos brancos, de modo que exibem alto índice de refração que difunde a luz visível (TiO_2 , rutilo $n= 2,7$ e anatase $n= 2,5$; ZnO $n= 1,9$). Como consequência dos altos índices de refração normalmente é observado um branqueamento do meio, limitando o uso de tais compostos em superfícies que necessitam uma proteção limpa e incolor (madeiras, acabamentos, etc).

Nos últimos anos, verificou-se um grande interesse científico no estudo de nanopartículas de cério^{83,84} devido a muitas características distintas e opções para uma vasta gama de aplicações. As partículas de materiais de cério com tamanho muito reduzido exibem alta capacidade de absorção na região do ultravioleta, baixo índice de refração o que confere transparência a luz visível, alta estabilidade em elevadas temperaturas, alta dureza e reatividade como catalisador.^{85,86} Além disso, a atividade fotocatalítica de materiais a base de cério é menor que dos óxidos de titânio e de zinco favorecendo a aplicação como filtro UV.

Preparação de compostos de cério, não é de forma alguma um novo foco de investigação, no entanto, ainda são necessários métodos práticos para síntese de alta qualidade de pós ultra finos com características requeridas em termos de tamanho, uniformidade, morfologia, superfícies específicas e cristalinidade. Numerosas técnicas têm sido propostas para sintetizar nanopartículas promissoras, controlando as condições de síntese levando a propriedades desejadas.^{87,88} A grande escala de produção desses pós precisa ser economicamente viável e não deve ser muito complexa.

1.5 Objetivo Geral

Este trabalho visa o desenvolvimento, a preparação e a caracterização de compostos a base de cério (filmes e pós) com alta absorção na região do ultravioleta e, o aperfeiçoamento de compostos já existentes com excelentes propriedades morfológicas, ópticas e fotocatalíticas. A obtenção desses materiais tem como finalidade possíveis aplicações como filtros solares para diversos fins, tais como tintas, vernizes, formulações cosméticas (shampoos, cremes e outros), vidros, entre outros; utilizando novas e/ou conhecidas rotas sintéticas. Portanto busca-se verificar a eficiência e aplicabilidade desses materiais como absorvedores da radiação ultravioleta.

1.6 Referências

- [1] Garcia-Parejo, P.; Zayat, M.; Levy, D. *Highly efficient UV-absorbing thin-film coatings for protection of organic materials against photodegradation*. J. Mater. Chem. 16, 2165-2169 (2006).
- [2] Saez, R.; Caro, P. A.; Rare Earth - *Cursos de verano de El Escorial*. Editorial Complutense, Madrid, 1ª Edição (1998).
- [3] Novo, E. M. L. de M. *Sensoriamento Remoto: Princípios e Aplicações*. Edgar Blücher Ltda. São José dos Campos, 1ª Edição (1989).
- [4] Atkins, P. W.; Jones, L. *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Bookman, Porto Alegre, 4ª Edição (2001).
- [5] Radiação Eletromagnética. Disponível em:
http://astroweb.iag.usp.br/~dalpino/AGA215/NOTAS/radiacao_eletromagnetica.pdf (acessado em 05/11/2012).
- [6] Flor, J. Davolos, M. R.; Correa, M. A. *Protetores Solares*. Quím. Nova 30(1), 153-158, (2007).
- [7] Leckner, B. The epectral distribution of solar radiation at the Earth's surface - Elements of a model. Sol. Energy 20, 143-150 (1978).
- [8] Grimm, A. M. *Metereologia Básica-Nota de Aula*. Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, acesso online (<http://fisica.ufpr.br/grimm/aposmeteo/>) em Janeiro (2013).
- [9] Constantino, M. G. *Química Orgânica - Curso Básico Universitário v.3*. LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S. A, Rio de Janeiro, 1ª Edição (2008).
- [10] Diffey, B. L. *Sources and measurement of ultraviolet radiation*. Methods 28, 4-13 (2002).
- [11] Zayat, M.; Garcia-Parejo, P.; Levy, D. *Preventing of UV-light damage of light sensitive materials using a highly protective UV-absorbing coating*. Chem. Soc. Rev. 36, 1270-1281 (2007).
- [12] de Paula, L. R.; Parussulo, A. L. A.; Araki, K.; Toma, H. E. *Reliable and fast sensor for in vitro evaluation of solar protection factor based on the photobleaching kinetics of a nanocrystalline TiO₂/dye UV-dosimeter*. Sensor Actuat. B-Chem. 156, 325-331 (2011).
- [13] Peverari, C. *Compostos de Terras Raras, com alta absorvidade no ultravioleta, como agentes de proteção de radiação UV-A e UV-B*. Tese (Doutorado em Ciências), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, São Paulo (2007).
- [14] Matsumura, Y.; Ananthaswamy, H. N. *Toxic effects of ultraviolet radiation on the skin*. Toxicol. Appl. Pham. 195, 298-308 (2004).
- [15] Douki, T.; Reynaud-Angelin, A.; Cadet, J.; Sage, E. *Bipyridine photoproducts rather than oxidative lesions are the main type of DNA damage involved in the genotoxic effect of solar UVA radiation*. Biochem.-US 42, 9221-9226 (2003).
- [16] Michnik, A.; Michalik, K.; Drzazga, Z. *Effect of UVC radiation on conformational restructuring of human serum albumin*. J. Photoch. Photobio. B 90, 170-178 (2008).

- [17] Ravanat, J.-L.; Douki, T.; Cadet, J. *Direct and indirect effects of UV radiation on DNA and its components*. J. Photoch. Photobio. B 63, 88-102 (2001).
- [18] Krutmann, J. *Ultraviolet A radiation induced biological effects in human skin: relevance for photoaging and photodermatosis*. J. Dermatol. Sci. 23(1), 22-26 (2000).
- [19] Kullavanijaya, P.; Lim, H. W. *Photoprotection*. J. Am. Acad. Dermatol. 52, 937-958 (2005).
- [20] World Health Organization (WHO). *Ultraviolet radiation: global solar UV index Fact sheet*, n. 271, August (2002).
- [21] Sliney, D. H.; *Photoprotection of the eye – UV radiation and sunglasses*. J. Photochem. Photobio. B: Bio. 64, 166-175 (2001).
- [22] Coltro, L. *Embalagens plásticas transparentes: com ou sem barreira à luz?*, J. do Plástico, Outubro. (2002).
- [23] Jia, H.; Wang, H.; Chen, W. *The combination effect of hindered amine light stabilizers with UV absorbers on the radiation resistance of polypropylene*. Radiat. Phys. Chem. 76(7) 179-1188 (2007).
- [24] Perlstein, P. *The determination of light stabilisers in plastics by high-performance liquid chromatography*. Anal. Chim. Acta, 149, 21-27 (1983).
- [25] Davidson, R. S. *The photodegradation of some naturally occurring polymers*. J. Photochem. Photobiol. B: Bio. 33(1), 3-25, (1996).
- [26] Aloui, F.; Ahajji, A.; Irmouli, Y.; George, B.; Charrier, B.; Merlin, A. *Inorganic UV absorbers for the photostabilisation of wood-clearcoating systems: Comparison with organic UV absorbers*. Appl. Surf. Sci. 253, 3737-3745 (2007)
- [27] Hon, D. N. S. *Weathering and photochemistry of wood*. In: *Wood and cellulosic chemistry*. Marcel Dekker, 2^a Ed., New York (2001).
- [28] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, World Health Organization (WHO). *Some Aromatic Amines, Organic Dyes, and Related Exposures*. Lyon, v.99 (2008).
- [29] Almeida, J.; Sinésio, J. C. C. *Estudo da degradação dos pigmentos sintéticos orgânicos por incidência da radiação ultravioleta*, VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química (2005).
- [30] Cui, H.; Zayat, M.; García-Parejo P.; Levy, D. *Highly Efficient Inorganic Transparent UV-Protective Thin-Film Coating by Low Temperature Sol-Gel Procedure for Application on Heat-Sensitive Substrates*. Adv. Mater. 20, 65-68 (2008).
- [31] Saron, C.; Felisberti, M. I. *Ação de colorants na degradação e estabilização de polímeros*. Quím. Nova 29(1), 124-128 (2006).
- [32] Serpone, N.; Dondi, D.; Albini A. *Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreen and suncare products*. Inorg. Chim. Acta. 360, 794-802 (2007).
- [33] Dransfiel, G. P. *Inorganic Sunscreens*. Radia. Prot Dosim 91(1-3), 271-273 (2009).

- [34] You, B.; Zhou, D.; Yang, F.; Ren, X. *Synthesis and characterization of core-shell polyacrylate particles containing hindered amine light stabilizers*. Colloids Surf. A-Physicochem. Eng. Aspects 392(1,5), 365-370 (2011).
- [35] McCusker, M. A. *UVA/HALS Primer: Everything you've ever wanted to know about light stabilizers-Part I*. Metal Finishing 97(5), 51-53 (1999).
- [36] Fazenda, J. M. R.; *Tinta e Vernizes ciência e tecnologia v.1*, Abrafati, São Paulo (1993).
- [37] Lima, J. F.; Serra, O. A. *Cerium Phosphate Nanoparticles with Low Photocatalytic Activity for UV Light Absorption Application in Photoprotection*. Dyes and Pigm. **In Press**, Available online 8 January (2013) doi 10.1016/j.dyepig.2012.12.020.
- [38] Kockler, J.; Oelgemöller, M.; Robertson, S.; Glass, B. D. *Photostability of sunscreens*. J. Photochem. Photobio.C: Photochem. Rev.13, 91-110 (2012).
- [39] Rastogi, R. C. *UV filters in sunscreen products - a survey*. Contact Dermatitis 46, 348-351 (2002).
- [40] Maier, T.; Korting, H.C. *Sunscreens – Which and What for?* Skin Pharmacol. Physiol. 18, 253-262 (2008).
- [41] Balogh, T. S.; Velasco, M. V. R.; Pedriali, C. A.; Kaneko, T. M.; Baby, A. R. *Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção*. An. Bras. Dermatol. 86(4), 732-42 (2011).
- [42] Giacomoni, P. N. *Sun Protection in Man v.3*. Elsevier Science, 1ª Edição (2001)
- [43] Monteiro, M. S. de S. de B. *Filtros Solares em Nanocosméticos: Desenvolvimento e Avaliação da Segurança e Eficácia*. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas), Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2008)
- [44] González, S.; Fernández-Lorente, M.; Gilaberte-Calzada, Y. *The latest on skin photoprotection*. Clin. Dermatol. 26, 614-626 (2008).
- [45] Andrae, I.; Bringham, A.; Bohm, F.; Gonzenbach, H.; Hill, T.; Mulroy, L.; Truscott, T.G. *UVA filter (4-tert-butyl-4'-methoxydibenzoylmethane): photoprotection reflects photophysical properties*. J. Photochem. Photobio. B: Bio. 37, 147-150 (1997)
- [46] Schwack, W.; Rudolph, T. *Photochemistry of dibenzoyl methane UVA filters Part 1*. J. Photochem. Photobio.B: Bio. 28, 229-234 (1995).
- [47] Salvador, A.; Chisvert, A.; Rodríguez, A.; March, J. G. *Indirect spectrophotometric determination of p-aminobenzoic acid in sunscreen formulations by sequential injection analysis*. Anal. Chim. Acta 493, 233-239 (2003).
- [48] Lima, J. F.; Martins, R. F.; Serra, O. A. *Transparent UV-absorbers thin films of zinc oxide: Ceria system synthesized via sol-gel process*. Opt. Mater. 35(1), 56-60 (2012).

-
- [49] Chen-Yang, Y. W. L.; Chen, Y. T.; Li, C.C.; Yu, H. C.; Chueng, Y. C.; Su, J. H.; Lin, Y. T. *Preparation of UV-filter encapsulated mesoporous silica with high sunscreen ability*. Mater Lett 65, 1060-1062 (2011).
- [50] Shi, L.; Shan, J.; Ju, Y.; Aikens, P.; Prud'home, R. K. *Nanoparticles as delivery vehicles for sunscreen agents*. Colloid Surf. A 396, 122-129 (2012)
- [51] Imanaka, N.; Masui, T.; Hirai, H.; Adachi, G-Y. *Amorphous cerium-titanium solid solution phosphate as a novel family of band gap tunable sunscreen materials*. Chem Mater 15(12), 2289-2291 (2003).
- [52] Lu, H.; Fei, B.; Xin, J. H.; Wang, R.; Li, L. *Fabrication of UV-blocking nanohybrid coating via miniemulsion polymerization*. J. Colloid. Interface Sci. 300, 111-116 (2006).
- [53] Ukmar, T.; Godec, A.; Maver, U.; Planinsek, O.; Bele, M.; Jamnik, J.; Gaberscek, M. *Suspensions of modified TiO₂ nanoparticles with supreme UV filtering Ability*. J. Mater. Chem. 19, 8176-8183 (2009).
- [54] Kokhanovsky, A. A. *Light Scattering Reviews: Single and Multiple Light Sattering*. Spring, Chichester, 1^a Edição (2006)
- [55] Wriedt, T. *A Review of Elastic Light Scattering Theories*. Part. Pat. Syst. Charact. 15, 57-67 (1998).
- [56] Sano, M. A. *Avaliação Metrológica de Emissores e Detectores Ópticos Aplicados a Caracterização de Poluentes atmosféricos*. Dissertação (Mestrado), Departamento de Metrologia para Qualidade Industrial Universidade Pontifícia Católica, Rio de Janeiro (2003).
- [57] Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; *Inorganic Chemistry* Oxford University Press, New York, 4^a Edição (2006).
- [58] Livraghi, S.; Corazzari, I.; Paganini, M. C.; Ceccone, G.; Giamello, E.; Fubini, B.; Fenoglio I. *Decreasing the oxidative potential of TiO₂ nanoparticles through modification of safe UV filters*. Chem. Commun. 46 8478-8480 (2010).
- [59] Newman, M. D.; Stotland, M.; Ellis J. I. *The safety of nanosized particles in titanium dioxide- and zinc oxide-based sunscreens*. J. Am. Acad. Dermatol. 61(4), 685-692 (2009).
- [60] Labille, J.; Feng, J.; Botta, C.; Borschneck, D.; Sammut, M.; Cabie, M.; Auffan, M.; Rose, J.; Bottero, J-Y. *Aging of TiO₂ nanocomposites used in sunscreen. Dispersion and fate of the degradation products in aqueous environment*. Environ. Pollut. 158(2), 3482-3489 (2010)
- [61] Connely, L. G.; Damhus, T.; Hartshorn, R. M.; Hutton, A. T. *Nomenclature of Inorganic Chemistry - IUPAC Recommendation*. RCS Publishing, Cambridge (2005).
- [62] Abrão, A. *Ocorrência/Abundância. Em Química e Tecnologia das Terras-Raras, Série Tecnologia Mineral*, Rio de Janeiro, 1^a Edição (1994).
- [63] Zongsen, Y.; Minbo, C.; *Rare Earth Elements and their Applications*, Metallurgical Industry Press, Beijing (1995).

-
- [64] Steckl, A. J.; Zavada J. M. *Photonic application of rare-earth doped materials*. MRS Bulletin September, 16-17, (1999)
- [65] Puche, R. S.; Cascales, C.; Porcher, P.; Maestra, P. *Tierras Raras: Materiales Avanzados*. Anales de la Real Sociedad Española de Química. 2ª época, 11-26 (2000).
- [66] Shanon, R.D. *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. Acta Cryst. A32, 751-767 (1976).
- [67] Kodaira, C. A. Síntese e Espectroscopia de Sistema Envolvendo Tungstato e Íons Terras Raras.
- [68] Martins, T. S.; Isolani, P. C. Aplicações Industriais e Biológicas. Quím. Nova 28(1), 111-117 (2005).
- [69] de Sousa Filho, P. C.; Gomes, L. F.; Oliveira, K. T.; Neri, C. R.; Serra, O. A. *Amphiphilic cerium(III) beta-diketonate as a catalyst for reducing diesel/biodiesel soot emissions*. Appl. Catalysis. A 360, 210-217 (2009).
- [70] Silva, R. F.; DeOliveira, E.; de Sousa Filho, P. C.; Neri, C. R.; Serra, O. A. *Diesel/Biodiesel soot oxidation with CeO₂ and CeO₂-ZrO₂-modified cordierites: A facile way of accounting for their catalytic ability in fuel combustion processes*. Quím. Nova 34, 759-763 (2011).
- [71] Jha, A.; Richrads, B.; Jose, G.; Teddy-Fernandez, T.; Joshi, P.; Jiang, L. *Rare earth ion doped TeO₂ and GeO₂ glasses as laser materials*. Prog. Mater. Sci. 57, 1426-1491 (2012).
- [72] Schoenes, J.; Magneto-optic lanthanide materials. J. Alloy Compd. 250, 627-634 (1997)
- [73] Gome, J.; Pirem, A. M.; Serra, O. A. *Nanocrystalline RE₂O₃:Tm³⁺ (RE₂Gd₃⁺, Y₃⁺) blue phosphors synthesized via combustion method*. J. Fluoresc. 16, 411-421 (2006).
- [74] Wang, M.; Abbinini, G.; Clevenger, A.; Mao, C.; Xu, S. *Upconversion nanoparticles: Synthesis, surface modification and biological applications*. Nanomed.-Nanotechnol. 7, 710-729 (2011).
- [75] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *The Lanthanide Elements*. In *Chemistry of the Elements*; School of Chemistry, University of Leeds, Leeds, 2ª Edição (1997).
- [76] Trovarelli, A.; de Leitenburg, C.; Boaro, M.; Dolcetti, G.; *The use of ceria in industrial catalysis*. Catal. Today 50, 353 (1999).
- [77] Ebendorff-Heidepriem, H.; Ehrhart, D. *Formation and UV absorption of cerium, europium and terbium ions in different valencies in glasses*. Opt. Mat. 15, 7-25 (2000).
- [78] Feng, W.; Sun, L.-D.; Zhang, Y.-W.; Yan, C.-H. *Synthesis and assembly of rare earth nanostructures directed by the principle of coordination chemistry in solution-based process*. Coord. Chem. Rev. 254, 1038-1053 (2010).
- [79] Hoshino, T.; Kurata, Y.; Terasaki, Y.; Susa, K. *Mechanism of polishing of SiO₂ thin films by CeO₂ particles*. J. Non-Crystal. Solids 283, 129-136 (2011)
- [80] Yahiro, H.; Baba, Y.; Eguchi, K.; Arai, H.; *High temperature fuel cell with ceria-ytria solid electrolyte*. J. Electrochem. Soc. 135, 2077-2080 (1988).

- [81] Neri, G.; Bonavitta, A.; Rizzo, G.; Galvagno, S.; Capone, S.; Siciliano, S. *Methanol gás-sensing properties of CeO₂-Fe₂O₃ thin films*. Sensors Actuators B 114, 687-695 (2006).
- [82] Peverari, C.; Pires, A. M.; Gonçalves, R. R.; Serra, O. A. *Synthesis, structural and morphological characterization of CeO₂-ZnO nanosized powder systems from Pechini's method*. Ecléti Quím. 30(1), 59-64 (2005.)
- [83] Chen, Y.-I.; Chang, H.-Y. *Homogeneous precipitation of cerium dioxide nanoparticles in alcohol/water mixed solvents*. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 242, 61–69 (2004).
- [84] Li, Y.X.; Zhou, X.Z.; Wang, Y.; You, X.Z. *Preparation of nano-sized CeO₂ by mechanical reaction of cerium carbonate with sodium hydroxide*. Mater. Lett. 58, 245–249 (2003).
- [85] Tsai, M.-S. *Powder synthesis of nano grade cerium oxide via homogenous precipitation and its polishing performance*. Mater. Sci. Eng. B 110, 132-134 (2004).
- [86] Mori, T.; Wang, Y.R.; Drennan, J.; Auchterlonie, G.; Li, J.-G.; Iakegami, T. *Influence of particles morphology of on nanostructural feature and conducting property in Sm-doped CeO₂ sintered body*. Solid State Ionics 175, 641-649 (2004).
- [87] Lee, J.-S.; Choi, S.-C.; *Experimental flow chart of synthesis of CeO₂ nano powders by hydrothermal process using oxidizer*. Mater. Lett. 58, 390-393 (2004).
- [88] Vallet-Regi, M.; Conde, F.; Nicolopoulos, S.; Ragel, C.V.; Gonzales-Calbet, J.M. *Synthesis and characterization of CeO₂ obtained by spray pyrolysis method. In Synthesis and Properties of Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials*. Mater. Sci. Forum 291, 235-238 (1997).

Capítulo 2

Capítulo 2

- O fosfato de cério (CePO_4): Sínteses, caracterizações e aplicação -

2.1 Revisão de Literatura

2.1.1 Fosfatos de Cério

A diversidade dos fosfatos cristalinos é comparável aos silicatos, no entanto somente os ortofosfatos (PO_4^{3-}) são comumente encontrados na natureza. Dentre a classe de fosfatos, os ortofosfatos de TR provavelmente são os materiais mais refratários e insolúveis.¹

Os ortofosfatos de TR apresentam excelentes propriedades o que gera interesse numa ampla gama de aplicações como luminóforos e materiais cerâmicos. Estes fosfatos podem ser facilmente obtidos por precipitação em meio aquoso ou reações de estado sólido. Os ortofosfatos de TR são obtidos em quatro polimorfos dependendo do tamanho do raio do cátion da TR e das condições de síntese. Os possíveis polimorfos são monazita (monoclínico), rabdofano (hexagonal), xenotima/zircônia (tetragonal) e churchita (monoclínico).¹

Nas últimas décadas, a síntese controlada de nanomateriais funcionais com fase pura, composição, morfologia e características de superfície desejáveis, tornaram-se um dos tópicos essenciais na ciência de materiais.

Convencionalmente, muitos materiais baseados em terras raras, como fosfatos, óxidos e sulfetos são sintetizados através de reações de estado sólido a temperaturas elevadas. No entanto, rotas sintéticas em solução e a baixa temperatura, com simples aparelhagem, de fácil controle e com pós-tratamentos versáteis tornam-se altamente importantes. Dentre eles os métodos de precipitação hidro e solvotérmicos a partir de solventes de ponto de ebulição

elevados são amplamente aplicados. As condições experimentais, tais como acidez, temperatura, concentração dos reagentes e tempo de reação são controlados para adequar as nanoestruturas de TR.

O grande interesse em se utilizar os fosfatos no campo dos novos materiais advém da grande versatilidade química e morfológica destes compostos. Tem elevado ponto de fusão, baixa solubilidade e alta estabilidade química. O íon tripolifosfato $P_3O_{10}^{5-}$, Figura 2.1, é utilizado como agente complexante e como precursor de íon fosfato.² A ação complexante do íon fosfato favorece a manutenção do íon metálico em solução (impedimento da precipitação), ou seja, “ação sequestrante”.

Figura 2.1: Ânion tripolifosfórico.

Os fosfatos de terras raras são sais poucos solúveis, gelatinosos, precipitados pela adição de fosfatos alcalinos ou ácido fosfórico às soluções de TR³ e são estáveis a altas temperaturas (decomposição térmica > 1900 °C).⁴ Esses fatores favorecem a utilização do fosfato de cério na absorção da radiação ultravioleta, tendo sido gerada uma patente, de aplicação cosmetológica, no Laboratório de Terras Raras.⁵

2.1.2 Método Pechini

Esse método foi idealizado por Pechini na década de 60 e baseia-se na formação de um polímero no qual estão incorporados os cátions metálicos distribuídos homogeneamente

na cadeia polimérica. O objetivo deste método é a formação de materiais dielétricos altamente puros, de composição precisamente controlada e na forma de filmes finos.⁶

O método consiste numa reação de esterificação entre ácidos α -hidroxicarboxílicos (como ácido cítrico) que podem formar quelatos com metais (forma de nitratos, cloretos, oxalatos e acetatos) e um poli-hidroxi álcool (como etilenoglicol); e numa polimerização a temperaturas mais elevadas formando uma resina intermediária.⁶ As reações envolvidas nas etapas descritas encontram-se ilustradas na Figura 2.2.

Figura 2.2: Representação geral do processo Pechini.^{7reproduzido}

O aquecimento da resina polimérica (~300 °C) causa a decomposição do material e como consequência a expansão da resina por aprisionamento de gases. A resina expandida, de coloração preta, é constituída por material semi-carbonizado o qual é calcinado a temperaturas superiores a 600 °C para obtenção do material desejado.⁸

Considera-se que durante o processo de pirólise os cátions encontram-se poucos segregados devido ao aumento da viscosidade do meio, fazendo com que a mobilidade seja baixa e os cátions sejam aprisionados na cadeia polimérica. A calcinação da resina polimérica, portanto, remove o material orgânico e leva à formação de composições selecionadas de misturas de óxidos, quimicamente combinados, puros, uniformes e finamente divididos.⁶⁻⁸

O método Pechini tem sido utilizado com sucesso na obtenção de pós de diversos óxidos policatiônicos, oxossais e também na obtenção de filmes finos. Entretanto, a busca incessante por rotas menos agressivas e mais econômicas tem levado aos processos em meio aquoso de baixa energia. Esse conceito derivado da *soft chemistry* enfatiza a síntese de baixo consumo de energia para obtenção de inúmeros compostos, tais como materiais óxidos supercondutores, fotocatalisadores, entre outros.^{9,10,11}

2.1.3 Síntese Solvothermal

Em recipientes fechados (bombas, autoclaves etc) solventes podem ser levados a temperaturas bem acima de seu ponto de ebulição pelo aumento da pressão interna através de aquecimento.¹²

Acima do ponto crítico os líquidos tornam-se fluídos supercríticos, no caso da água seu ponto crítico encontra-se a 374 °C e 218 atm, acima desta temperatura e pressão a água torna-se supercrítica.¹² Fluídos supercríticos exibem tanto características de líquido como de gás: a interface entre os sólidos e os fluídos supercríticos exibem ausência de tensão

superficial. Os fluídos supercríticos, mesmo os mais viscosos, dissolvem com facilidade compostos que em temperatura ambiente exibam baixa solubilidade.¹³

Alguns processos solvotermiais de fato envolvem solventes supercríticos, entretanto a maioria simplesmente toma vantagens do aumento da solubilidade e reatividade de sais e complexos metálicos a elevadas temperaturas e pressões, sem levar o solvente ao seu ponto de crítico.

Em qualquer caso o método solvothermal permite que muitos materiais inorgânicos sejam preparados a temperaturas consideravelmente mais baixas daquelas requeridas para as tradicionais reações de estado sólido. Diferente dos métodos de coprecipitação e *sol-gel*, os quais também permitem considerável redução da temperatura de reação, os produtos das reações solvotermiais são usualmente cristalinos e não requerem posterior tratamento térmico.¹²

Como uma maneira de segurança, a pressão gerada num recipiente fechado deve sempre ser estimada antecipadamente.¹⁴

2.1.4 Microemulsão Reversa

As microemulsões (ME) são dispersões termodinamicamente estáveis, opticamente transparentes, a nível macroscópico são homogêneas, porém em escala microscópica e supramolecular são heterogêneas. Em geral, apresentam baixa viscosidade, tensão superficial reduzida e elevada área interfacial. Devido às propriedades das microemulsões, estas têm atraído grande interesse dos pesquisadores para diversas aplicações, como liberação controlada de fármacos,¹⁵ meio para reações de polimerização,¹⁶ síntese de nanocompostos,¹⁷ extração líquido-líquido,¹⁸ entre outras.

Os sistemas de microemulsões foram inicialmente estudados por Hoar e Schulman em 1943 quando obtiveram uma solução termodinamicamente estável e opticamente isotrópica

após misturar óleo, água, tensoativo e álcool. Entretanto o termo microemulsão passou a ser empregado por Schulman e colaboradores somente em 1950.¹⁹

As ME são caracterizadas por conter uma fase dispersa constituída de gotículas nanométricas em uma fase contínua de um solvente imiscível na fase dispersa. São constituídas por água, um solvente hidrofóbico (óleo), um tensoativo e um co-tensoativo, sendo este último um álcool de cadeia média frequentemente utilizado mas não obrigatório.^{19,20}

Do ponto de vista microestrutural, existem três tipos de ME para o sistema água/óleo: tipo água em óleo (A/O) em que o componente hidrofílico é disperso na forma de gotículas coloidais no componente lipofílico; óleo em água (O/A), neste caso o componente lipofílico é disperso na forma de gotículas coloidais no componente hidrofílico; e estruturas bicontínuas em que tanto água quanto óleo formam domínios que se comunicam, de modo que ambos se comportam como se fosse uma fase contínua.^{19,20} Na Figura 2.3 estão ilustradas as estruturas das organizações das microemulsões A/O e O/A.

Figura 2.3: Representação esquemática da organização das microemulsões: a) Água em óleo (A/O) e b) Óleo em água (O/A).

Os processos mediados por tensoativos, principalmente os baseados em microemulsão reversa (A/O), tem sido extensivamente estudados, pois permitem um controle molecular fino remetendo a nanoestruturas.

2.2 Objetivo Específico

- ✓ Síntese dos fosfatos de cério (CePO_4) empregando três metodologias: Pechini, Hidrotermal e Microemulsão Reversa.
- ✓ Caracterização estrutural e morfológica de todos os materiais, comparando as metodologias e condições de síntese utilizadas.
- ✓ Estudo do comportamento óptico dos compostos através das espectroscopias de absorção, reflectância e emissão no UV-Vis.
- ✓ Estudo da fotorreatividade e possível aplicabilidade dos fosfatos de cério como filtros UV através da atividade fotocatalítica e de ressonância paramagnética de elétron.

2.3 Parte Experimental

2.3.1 Reagentes e Equipamentos

2.3.1.1 Reagentes

Na Tabela 2.1 encontram-se os reagentes necessários para desenvolvimento e análise dos materiais abordados neste capítulo.

Tabela 2.1: Reagentes utilizados.

Nome	Fórmula	Procedência	Pureza
Acetato de Sódio	CH_3COONa	Synth	96%
Ácido Acético	CH_3COOH	Tedia	99,7%
Ácido Clorídrico	HCl	Tedia	37%
Ácido Nítrico	HNO_3	Synth	64% (P.A.)
Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB)	$(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	Vetec	98%
1-Butanol	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	Merck	98%
Dihidrogenofosfato de Amônio	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Aldrich	$\geq 98\%$
Dihidrogenofosfato de Sódio	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99+%
EDTA	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	Reagen	$\geq 98,5\%$
n-Heptano	C_7H_{16}	Baker	99,5%
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	Synth	25%
Hidróxido de Sódio	NaOH	Synth	14%
Indicador xylenol orange		Aldrich	p/complexometria
Nitrato de Cálcio tetrahidratado	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,997%
Óxido de Cério	CeO_2	Aldrich	99,995%
Óxido de Titânio(IV) P25	TiO_2	Aldrich	99,7
Óxido de Titânio(IV)	TiO_2	Farmoderm/ Galena	-
Óxido de Zinco	ZnO	Farmoderm/ Deg.	-
Óleo de Rícino		Acros	85%
PBN		Aldrich	$\geq 99,5\%$
Peróxido de Hidrogênio	H_2O_2	Fmaia	100 v.
Tolueno	C_7H_8	Synth	99,5%

2.3.1.2 Equipamentos

- Autoclave - tubo de pressão Ace (Aldrich)
- Autoclaves em inox/Teflon® (Tornearia DELCAF, Ribeirão Preto SP)
- Balança analítica Metler AE 240, carga máxima 160g
- Baterias (Moura)
- Bomba de vácuo Welch Duo Seal
- Carregador de baterias (CB 030 compact)
- Centrífuga eppendorf MiniSpin
- Centrífuga clínica para 12 tubos – 15 mL (CentriBio)
- Chapas de aquecimento e agitação magnética Cornig-PC 351
- Condutivímetro (Marconi)
- Cronômetro
- Forno 1800 (EDG Equipamento)
- Lâmpada de xenônio (Xenarc D – H4R – 35 W)
- Microbureta (Metrohn)
- Multímetro ET-2060 (Minipa)
- pHmetro B 474 – Micronal

2.3.2 Preparação da Solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ a partir de CeO_2

A fim de obter uma solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) $1,7212 \text{ g}$ de CeO_2 (99,995%) foi dissolvido com ácido nítrico 64%, sob aquecimento. Para dissolução completa, houve a necessidade da adição de peróxido de hidrogênio 100 volumes. A solução foi levada até quase seca e então, adicionou-se água desionizada e evaporou-se novamente até quase seca por

mais 5 vezes para eliminar o excesso de ácido. A solução foi colocada em um balão volumétrico (100,0 mL) e completou-se o volume com água desionizada.

2.3.3 Padronização da solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

A padronização da solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ($\sim 0,10 \text{ mol L}^{-1}$) foi realizada pelo método de titulação complexométrica com EDTA. Três alíquotas de 10 μL da solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ preparada foram pipetadas e adicionadas a erlenmeyers juntamente com 15 mL de água desionizada. Ajustou-se o pH em 5,8 utilizando-se soluções de NH_4OH e HNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Adicionou-se 1,0 mL de tampão acetato/ácido acético (pH= 5,8) e indicador xilenol orange; com auxílio de uma microbureta a solução foi titulada com EDTA ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$).

2.3.4 Síntese do Tripolifosfato de Sódio (TPP)

O tripolifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) foi preparado através da reação em estado sólido entre hidrogenofosfato de sódio e dihidrogenofosfato de sódio a aproximadamente 600°C , um método conveniente e de baixo custo.²

A reação que ocorre entre hidrogenofosfato de sódio e dihidrogenofosfato de sódio está representada a seguir:

Em um almofariz foram triturados 39,75 g de Na_2HPO_4 e 21,84 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a seguir submetidos ao aquecimento a 600°C por 2 h. Para eliminar a presença de outros polifosfatos (pirofosfatos e metafosfatos), o material foi purificado, obtendo-se o sal hidratado com 99% de pureza. O sal obtido após a reação a 600°C foi dissolvido em aproximadamente 200 mL de água desionizada sob baixo aquecimento ($\sim 50^\circ\text{C}$) e precipitado com 50 mL de

metanol. O sólido foi filtrado e o processo de dissolução e precipitação foi repetido por mais quatro vezes.

Através do espectro no infravermelho, Figura 2.4, confirma-se que a amostra obtida é um tripolifosfato:

Figura 2.4: Espectro no infravermelho do tripolifosfato de sódio purificado.

A Tabela 2.2 apresenta os números de onda das principais bandas do espectro no infravermelho do tripolifosfato de sódio. Na tabela observa-se que as bandas referentes ao grupo O–H confirmam a presença de águas de hidratação e mostram bandas importantes abaixo de 1300 cm^{-1} que são comuns a polifosfatos lineares.²¹

Tabela 2.2: Principais bandas do tripolifosfato de sódio no Infravermelho.

Bandas, número de onda (cm⁻¹)	Observação
3630, 3384 e 3278	Estiramento O–H
1686	Movimentos torcionais O–H
1212 e 1158	Estiramento P=O
1130 e 1102	Estiramento P–O
962 e 886	Estiramento P–O–P
772 e 716	Harmônicos de movimentos torcionais P–O–P

2.3.5 Preparação do ácido tripolifosfórico (H₅P₃O₁₀)

Para preparar as amostras de fosfato de cério é necessário obter um precursor derivado do tripolifosfato de sódio, o ácido tripolifosfórico, cuja solução aquosa foi preparada passando-se uma solução do tripolifosfato através de uma coluna de troca iônica na forma de H⁺.² Em todos os processos, a solução de ácido tripolifosfórico foi imediatamente utilizada na síntese, pois em solução, o ânion tripolifosfato sofre hidrólise inutilizando sua ação complexante:

2.3.6 Síntese do CePO₄ pelo Método Pechini

O método Pechini modificado⁶ foi usado para a síntese de CePO₄. Neste método, uma resina polimérica foi obtida a partir do nitrato de cério, ácido tripolifosfórico, ácido cítrico e etilenoglicol. Após aquecimento uma resina homogênea e nanocristalina de ortofosfato de cério foi formada.²²

Os fosfatos de cério foram obtidos adicionando-se à cápsula de porcelana, sob agitação e aquecimento brando ($\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 min), uma mistura límpida e incolor das soluções de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (10,0 mL, $0,10\text{ mol L}^{-1}$) e $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (10,0 mL, $0,035\text{ mol L}^{-1}$). Em seguida, o ácido cítrico (20 mmol, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 99% - Synth) e etilenoglicol (80 mmol, 99,8% $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ - Aldrich) foram adicionados a esta solução. A mistura foi aquecida a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ até obtenção de uma resina polimérica amarelada. Ainda na placa de aquecimento a temperatura foi elevada a $\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h para promover a decomposição da resina. Os sólidos levemente amarelados foram calcinados em diferentes temperaturas (700 , 800 e $900\text{ }^{\circ}\text{C}$) em mufla e sob atmosfera de ar durante 4 horas. Em todos os casos a razão molar dos reagentes manteve-se $1\text{ Ce}^{3+}:0,35\text{ P}_3\text{O}_{10}^{5-}:20\text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7:80\text{ C}_2\text{H}_6\text{O}_2$.

2.3.7 Síntese Hidrotermal do CePO_4

Quantidades apropriadas de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ($0,10\text{ mol L}^{-1}$, pH 3,5) e $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ($0,20\text{ mol L}^{-1}$, pH 3,5) foram misturados para formar duas soluções com diferentes razões molares de $\text{Ce}^{3+}:\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, 1:1 e 1:2, com concentração final em termos de Ce^{3+} de $2,0 \times 10^{-5}\text{ mol mL}^{-1}$ e pH $\sim 3,5$.

Ilustrando o procedimento para $1\text{ Ce}^{3+}:1\text{ P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, a solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (5,0 mL) foi adicionada lentamente ao $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (2,5 mL) sob agitação, em seguida água desionizada foi adicionada até um volume final de 25,0 mL e o pH foi ajustado em 3,5 com soluções diluídas de HNO_3 e NH_4OH . A solução final foi aquecida, sob agitação, em uma autoclave selada (tubo de pressão Ace - Aldrich) a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 h. O CePO_4 resultante de coloração branca foi centrifugado e lavado com água desionizada, etanol e éter etílico, seguido por tratamento térmico a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 h para a eliminação de águas de hidratação. Procedimento idêntico foi realizado para a outra razão molar.

2.3.8 Síntese do CePO_4 por Microemulsão Reversa de Água em Óleo

Fosfatos de cério em escala nanométrica foram sintetizados por microemulsão reversa, utilizando como fonte de ortofosfato e cério o $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ respectivamente, n-heptano constituindo a fase orgânica e CTAB e 1-butanol como tensoativo e co-tensoativo.

A microemulsão de NaH_2PO_4 (**microemulsão A**) foi preparada adicionando-se 10,0 mL de heptano, 1,0 mL de água e 0,0759 g de NaH_2PO_4 (0,55 mmol). Enquanto a microemulsão de cério e CTAB (**microemulsão B**) foi preparada adicionando-se 1,0 mL de solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ aquosa e variando a razão molar (ω_b) água:CTAB nas seguintes razões: 15, 20, 40 e 50; o co-tensoativo, 1-butanol, foi adicionado numa proporção fixa de massa CTAB:1-butanol de 70%.

Após a obtenção de microemulsões estáveis, opticamente transparentes, acrescentou-se a microemulsão A à microemulsão B, Figura 2.5. As quatro novas microemulsões obtidas ($\omega_b = 15, 20, 40$ e 50) permaneceram sob agitação e refluxo durante 24 h. Em seguida, os sólidos obtidos foram centrifugados e lavados cinco vezes com água e posteriormente com etanol. Por fim as amostras sintetizadas permaneceram em estufa a vácuo a 80°C por 24 h.

Figura 2.5: Esquema experimental da síntese por microemulsão.²³

2.3.9 Preparação das Amostras para Avaliação da Atividade Fotocatalítica

As medidas de atividade fotocatalítica foram realizadas através do método da determinação condutométrica. O método avalia o comportamento dos materiais na presença de um óleo, calor, agitação e luz. Envolvendo, então, a oxidação e/ou degradação do óleo em questão.^{11, 24, 25}

Para medir a condutividade utiliza-se o princípio Rancimat^{®(e)} que tem confirmado sua eficiência para estimar a atividade catalítica de pigmentos inorgânicos em cosméticos que contenham óleos.²⁴ Neste método o óleo é aquecido com e sem a amostra a 120 °C e fluxo de ar contínuo através da mistura. As substâncias oxidadas, voláteis, são carregadas pelo fluxo de ar e coletadas na água desionizada, aumentando sua condutância de acordo com a quantidade de espécies formadas. O esquema experimental baseado no princípio de Rancimat[®] encontra-se ilustrado na Figura 2.6.

Para determinar a atividade fotocatalítica acrescentou-se ao esquema experimental uma fonte de luz que tenha emissão na região de interesse, o ultravioleta, com função de irradiar a amostra contendo o filtro UV e óleo de rícino.

Existem poucas fontes artificiais que resultam em uma exposição UV maior do que a fornecida pelo sol. Qualquer fonte artificial sem filtro, cujas emissões sejam relativas ao aquecimento de um filamento, por exemplo, irá emitir, além de radiação ultravioleta, radiações no visível e no infravermelho. Isto também ocorre para lâmpadas de descarga de gás de alta intensidade, que compreendem lâmpadas de mercúrio e de xenônio, entre outras.²⁶

^(e)Avaliação da estabilidade oxidativa de óleos, gorduras e de alguns polímeros expostos a elevada temperatura e a um fluxo de ar.

Figura 2.6: Esquema geral do princípio Rancimat[®].²⁶reproduzido

A fim de avaliar o comportamento das amostras de fosfato de cério sob ação da radiação solar fez-se uso de uma lâmpada de Xenônio como simulador desta radiação. A escolha pelo uso da lâmpada de Xenônio se deu devido ao fato de seu espectro na região de interesse ser semelhante ao espectro solar, Figura 2.7.

Figura 2.7: Espectro da lâmpada de Xenônio na região de 300 a 900 nm.²⁷

Por fim a atividade fotocatalítica das amostras foi avaliada pela variação na condutividade da água contendo os produtos voláteis da degradação do óleo de rícino, submetido a aquecimento e irradiação de luz. O óleo de rícino (ou mamona) foi escolhido devido às suas propriedades emolientes e lubrificantes, além de ampla utilidade em

cosméticos. Pode ser usado também como carregador da fase óleo e apresenta excelente estabilidade e estocagem a temperatura ambiente.²⁶

Para determinação das atividades fotocatalíticas as amostras de CePO_4 (40,0 mg) foram misturadas ao óleo de rícino (3,0 mL) e mantidas sob aquecimento a 120 °C, agitação, fluxo de ar constante e irradiação com o auxílio de uma lâmpada de xenônio durante 8 h.

Os experimentos foram realizados no mesmo equipamento, entretanto em condições ambientes diferentes, o que pode levar a valores de condutividade variados para a decomposição do óleo de rícino. Porém foi observado que a variação na condutividade permanece a mesma independente de pequenas variações no arranjo experimental. Portanto os resultados são avaliados considerando a variação no incremento do valor da condutividade. Admite-se que no tempo inicial o óleo não sofreu degradação, por conseguinte não houve formação de produtos voláteis que possam alterar a condutividade. À medida que segue o experimento de fotocatalise, qualquer variação na condutividade da água está relacionada à degradação do óleo de rícino. Logo o índice de atividade fotocatalítica (Δ_{AF}) dos filtros UV pode ser avaliado através da evolução da degradação do óleo de rícino na presença e na ausência dos mesmos.

2.3.10 Preparação das Amostras para Simulação de Geração de Radicais Livres

Radicais livres são espécies altamente reativas de moléculas, que possuem um elétron desemparelhado na camada externa da molécula e podem reagir com um grande número de moléculas, gerando diferentes espécies tendo como radical, produtos intermédios. Entre os métodos disponíveis para a detecção de radicais livres, a ressonância paramagnética de elétrons (EPR) tem sido extensivamente usada para detectar essas espécies moleculares.²⁸

A técnica utilizada envolveu a detecção indireta por adição de um radical primário ao

lado da dupla ligação de um composto diamagnético chamado *spin trap* para formar um radical mais estável do que o radical livre primário chamado *spin adduct*.^{29,30}

Os *spin trap* mais usados são DMPO (5,5-dimetil-1-pirrolina *N*-óxido) e PBN (*N*-t-butil α -fenilnitrona) pois ambos possuem um próton em β que pode fornecer informação importante sobre o radical formado. Na Figura 2.8 encontra-se representado o que ocorre com o PBN quando reage com o radical primário para formação do segundo radical (*spin adduct*), o qual é avaliado devido sua alta estabilidade.

Figura 2.8: Formação do *spin adduct* para o PBN.

Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente no EPR/ENDOR operando na banda X (~9 GHz) e acoplado a um sistema computacional para aquisição desses. Os filtros inorgânicos: CePO_4 preparado via hidrotermal, TiO_2 P25 e a mistura $\text{TiO}_2/\text{CePO}_4$ foram dispersos em tolueno com o PBN dissolvido. A concentração do filtro inorgânico foi mantida em 2,50 mg de material sólido por mL de tolueno e a do PBN em 0,30 mol L^{-1} . Foram preparados 3,00 mL de cada solução contendo filtro + PBN, as soluções permaneceram sob agitação vigorosa e no escuro durante 15 min para homogeneização do meio. A primeira medida foi realizada após os 15 min (tempo 0), as demais medidas foram realizadas após a irradiação UV (254 nm) das soluções nos tempos 10, 30 e 60 min.

2.3.11 Técnicas de Caracterização

2.3.11.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

A determinação dos grupos funcionais das amostras e a conclusão da caracterização estrutural foram realizadas através da espectroscopia de infravermelho no espectrofotômetro IRPrestige-21 Shimadzu, por transmitância usando pastilhas de KBr.

2.3.11.2 Difração de Raios X pelo método do pó (XRD)

A caracterização estrutural dos compostos foi realizada através da difração de raios X, com as amostras na forma de pó em suporte de vidro, a temperatura ambiente, no difratômetro de raios X SIEMENS D5000 do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP e, em um mesmo modelo de difratômetro da Faculdade de Ciencias Químicas da Universidade Complutense de Madrid (UCM).

2.3.11.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Através da SEM efetuaram-se as análises de forma e tamanho médio das partículas. As amostras foram dispersas em metanol e suspensas com o auxílio de ultra-som. Uma gota da suspensão foi colocada sobre o suporte apropriado para análise. Após secarem, as amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro (Baltec). As micrografias foram obtidas no microscópio Zeiss EVO 50 do Departamento de Química (FAPESP multi-usuário 2004).

2.3.11.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A caracterização morfológica foi auxiliada pela microscopia eletrônica de transmissão (TEM) utilizando um microscópio JOEL JEM 2100, com tensão de aceleração de 200 KV, do

ICTS – Centro de Nacional de Microscopía Electrónica da Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid (UCM). Para realizar as imagens as amostras foram dispersas em n-butanol e algumas gotas da suspensão foram depositadas em uma rede de cobre recoberta por uma película perfurada de carbono. Algumas medidas foram também realizadas no FEI Tecnai G2-20 do Cento de Microscopia da UFMG.

As análises de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e difração de elétrons foram realizadas no JOEL JEM 2100.

2.3.11.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

Os espectros de reflectância difusa das matrizes sólidas foram registrados em um Espectrofluorímetro SPEX – FLUOROLOG 3. Para realizar a reflectância as amostras foram bem compactadas no porta amostra. A luz deve incidir completamente na amostra para evitar que ocorra difração/reflexão pelo porta amostra.

Os espectros de absorção dos sólidos foram obtidos por reflectância difusa no Espectrômetro DH-2000-Ball Ocean Optics.

2.3.11.6 Espectroscopia de Fluorescência

Os espectros de emissão dos materiais foram realizados a temperatura ambiente no espectrofluorômetro FLUOROLOG 3 ISA/Jobin-Yvon, equipado com uma fotomultiplicadora R928P Hamamatsu e lâmpada de xenônio 450 W (ozone free).

2.3.11.7 Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta foram realizadas no espectrômetro de correlação de fótons Malvern Zetasizer 3000 HSA do Laboratório de Superfícies e Coloides supervisionado

pelas professoras Maria Elizabete D. Zaniquelli e Ana Paula Ramos. Para realização do experimento foram preparadas 5 soluções de diferentes pH (3, 5, 7, 9 e 11) com mesma força iônica e quantidade de CePO_4 . A força iônica foi mantida com solução de NaCl ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) e o pH das soluções foi ajustado com soluções de HCl e NaOH .

2.3.11.8 Atividade Fotocatalítica (AF)

A atividade fotocatalítica das amostras foi medida pelo método da determinação condutométrica com irradiação de luz utilizando-se lâmpada de xenônio (Xenarc D – H4R – 35 W), condutivímetro C708 ANALION e célula condutimétrica C801/01. O equipamento, Figura 2.9, foi criado e elaborado pelo Professor Osvaldo Antonio Serra, Dr. Claudio Roberto Neri e Dra Cinara Peverari.²⁶

Figura 2.9: Esquema utilizado para determinação fotocatalítica das amostras, onde (a) carregador de baterias (CB 030 compact); (b) baterias (Moura); (c) lâmpada de xenônio; (d) recipiente contendo óleo de rícino + amostra e chapa de aquecimento; (e) frasco coletor contendo água desionizada e uma célula condutimétrica; (f) condutivímetro.

2.3.11.9 Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR)

O estudo de geração de radicais livres pelos filtros inorgânicos foi realizado em colaboração com o Prof. Klaus Krambrock do Departamento de Física - Instituto de Ciências Exatas da UFMG. O espectrômetro utilizado foi o EPR/ENDOR banda X (~9 GHz).

2.4 Resultados e Discussão

2.4.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras sintetizadas pelo método Pechini e calcinadas a 700, 800 e 900 °C, das amostras preparadas por síntese hidrotermal com diferentes proporções de $\text{Ce}^{3+}:\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ (1:1 e 2:1) e as amostras obtidas por microemulsão reversa variando a razão água/CTAB ($\omega_0 = 15, 20, 40$ e 50) encontram-se representadas respectivamente nas Figuras 2.10, 2.11 e 2.12.

Independente da metodologia de síntese observa-se a presença de bandas importantes abaixo de 1300 cm^{-1} que são comuns a polifosfatos lineares; a presença de uma banda intensa entre 1150 e 950 cm^{-1} referente aos estiramentos assimétricos e simétricos, e as quatro bandas que aparecem entre 615 e 542 cm^{-1} referentes às vibrações torcionais do ânion PO_4^{3-} , indicam a formação de ortofosfato.

A banda larga presente em aproximadamente 3500 cm^{-1} , representa estiramento de O-H, que indica a presença de água. A banda em 1654 cm^{-1} , referente a movimentos torcionais O-H, é persistente em todas as amostras.

Figura 2.10: Espectros de absorção na região do infravermelho dos CePO_4 sintetizados por Pechini e calcinados a 700, 800 e 900 °C.

Figura 2.11: Espectros de absorção na região do infravermelho dos CePO_4 sintetizados hidrotermicamente e variando a proporção dos precursores $\text{Ce}^{3+}:\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ (1:1 e 2:1).

Figura 2.12: Espectros de absorção na região do infravermelho dos CePO_4 sintetizados por microemulsão reversa variando a razão água/CTAB ($\omega_0 = 15, 20, 40, 50$).

Nos espectros no infravermelho dos fosfatos de cério preparados através dos métodos Pechini e hidrotermal, Figura 2.10 e 2.11, bandas comumente atribuídas às vibrações da estrutura monazita são encontradas;³¹ neste caso o sítio de simetria do ânion PO_4^{3-} é um C_1 . Nesta simetria nenhum tipo de regra de seleção opera e todas as combinações possíveis de vibrações fundamentais seriam ativas no IV. Na região ν_4 quatro bandas aparecem como dois doubletos, há um aumento da resolução da região ν_3 e o fácil reconhecimento de ν_2 quando comparado com os fosfatos hexagonais (rabdofano).

Para os fosfatos de cério preparados por microemulsão, Figura 2.12, bandas comumente atribuídas às vibrações da estrutura rabdofano é que são observadas.³¹ Para essa estrutura o ânion se encontra em um sítio de simetria C_2 , a região ν_3 é uma banda larga e não resolvida completamente, ν_4 aparece como um tripleto e assumi-se que ν_2 é muito fraco para ser registrado.

É importante ressaltar que a estrutura dos fosfatos de terras raras é influenciada pela temperatura de calcinação e pela TR que compõe o fosfato. No presente trabalho os fosfatos preparados por Pechini já foram obtidos em altas temperaturas, e os obtidos por síntese hidrotermal foram calcinados a 600 °C por 4 h, enquanto os fosfatos obtidos por microemulsão reversa foram secos a 80 °C durante 24 h. Foram realizados tratamentos térmicos distintos para exemplificar a variação da estrutura do fosfato de cério com a temperatura de tratamento.

2.4.2 Difração de Raios X

Os difratogramas dos fosfatos de cério preparados pelo método Pechini, por síntese hidrotermal (em autoclave) e por microemulsão exibem picos de reflexão característicos de amostras cristalinas, Figura 2.13, 2.14 e 2.15.

Para as amostras preparadas pelo método Pechini, Figura 2.13, os picos de difração indicam a formação de duas fases: a fase de CePO_4 (monazita) com sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_{1/n}$, de acordo com os dados da ficha JCPDS 83-650, e em menor quantidade a fase de CeO_2 , tipo fluorita, sistema cristalino cúbico e grupo espacial $Fm3m$, consistente com a literatura (JCPDS 81-792). A contaminação do CePO_4 com a fase de CeO_2 evidenciada pelos picos de reflexão em aproximadamente 33° e 55° deve-se à metodologia de síntese empregada. No processo Pechini, durante a queima da resina ou no processo de calcinação, pode ocorrer além da formação do ortofosfato a formação de óxido de cério.

Figura 2.13: Difratomogramas de raios X dos CePO_4 sintetizados por Pechini e calcinados a 700, 800 e 900 °C.

Comparando os difratogramas da Figura 2.13 identifica-se uma dependência entre a temperatura de obtenção dos materiais e o tamanho de cristalito, um suave estreitamento dos picos com o aumento da temperatura sugere um aumento no tamanho médio de cristalito das partículas. Entretanto não é possível calcular os tamanhos de cristalito devido à presença da fase contaminante, observa-se a sobreposição dos picos das duas fases impedindo a diferenciação destes. Uma diferença irregular nas intensidades dos picos também foi observada, esta diferença não pode ser associada às amostras, mas sim ao procedimento de obtenção dos difratogramas.

No segundo caso, dos fosfatos sintetizados através do método hidrotermal, Figura 2.14, as distâncias interplanares observadas são referentes apenas a fosfatos do tipo monazita (LnPO_4), arquivo JCPDS 32-199. As medidas de XRD associadas ao FTIR confirmam a formação de CePO_4 do tipo monazita, cristalizado em um sistema monoclinico com grupo espacial $\text{P2}_{1/n}$ ($Z=4$).³²

Observa-se que a posição dos picos é mantida e que as linhas de difração não apresentam estreitamento, indicando que o tamanho médio dos cristalitos é o mesmo independente da estequiometria ($\text{Ce}^{3+}:\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$) usada na preparação das amostras.

A difração de raios X pode ser utilizada para determinação do tamanho de cristalitos/partículas através da equação de Scherrer³³ (Equação 3).

$$B = k\lambda / \beta \cos\theta \quad \text{Equação 3}$$

onde B é o valor do diâmetro dos cristalitos, k é a constante de Scherrer que depende da morfologia do cristal, neste caso utilizou-se 0,89 considerando os cristais com forma esférica, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, β é o valor, em radianos, da largura integrada dos picos de difração, θ é a posição, em radianos, dos máximos de intensidade dos picos de difração.

Porém para nanopartículas a aproximação feita é insuficiente para dar a distribuição de tamanho real devido à ausência de periodicidade translacional. O cálculo é mais apropriado no caso de super-retículos formados por nanopartículas, que apresentem a periodicidade estendida em três dimensões.

Portanto ao estimar o tamanho médio de cristalito, por Scherrer, encontra-se o valor de aproximadamente 25 nm para os fosfatos CePO_4 Hidrot.(1:1) e CePO_4 Hidrot.(2:1). Este valor quando comparado a outras técnicas (item 2.4.4) mostra o grande desvio no tamanho de cristalito associado à aproximação por Scherrer, uma vez que este considera a partícula como sendo esférica.

A estimativa realizada apenas confirma que a variação na proporção dos precursores da síntese não influencia no tamanho de cristalito. É importante ressaltar que todos os picos de difração foram considerados na realização dos cálculos.

Figura 2.14: Difratomogramas de raios X dos CePO_4 sintetizados hidrotermicamente e variando a proporção dos precursores $\text{Ce}^{3+}:\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ (1:1 e 2:1).

Enquanto que para o último caso, Figura 2.15, as distâncias interplanares indicam a formação de uma estrutura do tipo rabdofano ($\text{LnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) cristalizado em um sistema hexagonal com grupo espacial igual P6_222 .³² Observa-se o estreitamento dos picos de difração com o aumento de ω_0 , no entanto ao calcular o tamanho de cristalito através de Scherrer não se observa variação para as diferentes amostras, tamanho estimado em ~ 14 nm. Utilizando esta aproximação pode-se chegar a uma conclusão errônea de que o tamanho de cristalito/partícula ou a morfologia do material não são afetados pela razão água/CTAB.

Os resultados obtidos através do difratogramas de raios X corroboram com os obtidos através da espectroscopia de absorção no infravermelho, mostrando que em todas as sínteses foram obtidos ortofosfatos de cério e que a estrutura do sistema cristalino dos mesmos varia de hexagonal para monoclinico de acordo com a temperatura de obtenção.

Figura 2.15: Difratomogramas de raios X dos CePO₄ sintetizados por microemulsão reversa variando a razão água/CTAB ($\omega_o = 15, 20, 40, 50$).

Caracterizações adicionais visando efeitos na estrutura do CePO₄ Hidrot.(1:1) encontram-se no apêndice A.3.

2.4.3 Refinamento de Rietveld

Para finalizar o estudo estrutural do CePO₄ efetuou-se o refinamento de Rietveld utilizando o software Chekcell[®]. Através do refinamento foram calculados os parâmetros de rede e o volume de célula para o CePO₄, os valores obtidos apresentam pequeno desvio quando comparados com os valores da base de dados ICSD, Tabela 2.4.

Tabela 2.3: Parâmetros de rede (em Å) dos fosfatos preparados por síntese hidrotermal e índices cristalográficos

	A	B	C	β	Volume
CePO₄	6,8140	6,9976	6,4477	103,10	299,438
Erro	0,0031	0,0052	0,0024	0,03	2,5866
h k l					2θ
1 0 1					21,3
2 0 0					26,7
1 2 0					28,6
0 1 2					31,2
1 0 3					42,3
2 1 2					46,13
0 3 2					48,6
1 3 2					52,3

O arranjo estrutural do CePO₄ é baseado numa coordenação poliédrica em que o cátion metálico encontra-se nonacoordenado. Este arranjo é geralmente descrito como um pentágono equatorial (formado por 5 átomos de oxigênio pertencentes a tetraedros aniônicos monodentados), interpenetrado por um tetraedro (constituído de 4 átomos de oxigênio pertencentes a tetraedros bidentados), como mostrado na Figura 2.17.

Figura 2 16: Nonacoordenação da estrutura monazita do CePO₄.³³

2.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A SEM foi utilizada para observação da superfície e obtenção de imagem tridimensional, e através desta técnica avaliar forma e tamanho das partículas obtidas. As fotomicrografias obtidas para os fosfatos estão representados na Figura 2.17, 2.18 e 2.219.

Os materiais sintetizados apresentam morfologias e tamanho de partículas variadas, as partículas nanométricas encontram-se aglomeradas formando microestruturas.

Os sólidos preparados por Pechini e hidrotermal, Figura 2.17 e 2.18, são compostos por microagregados formado por nanopartículas de aspecto esférico com tamanho médio estimado entre 50-100 nm.

Na fotomicrografia da amostra calcinada a 700 °C observa-se também a presença de cristais com forma retangular (Figura 2.17a). Analisando as amostras calcinadas a 800 °C e 900 °C além do aglomerado de partículas esferoidais, observa-se um possível início de sinterização, devido a alta temperatura de calcinação, e a formação de partículas com aspecto de bastões aleatoriamente (Figura 2.17c e 2.17e). Os agregados com aspecto de bastão são possíveis resultados de combustão durante a formação da resina polimérica. De maneira geral a forma e tamanho das partículas dos fosfatos de cério preparados por Pechini não são influenciados pela temperatura de calcinação. Nota-se ainda, através de análise minuciosa das imagens, que as partículas de aproximadamente 50-100 nm podem ser formadas por estruturas menores.

Figura 2 17: Microscopia eletrônica de varredura para os CePO_4 sintetizados por Pechini: a-b) Pechini_700 °C, c-d) Pechini_800 °C e, e-f) Pechini_900 °C.

Os fosfatos de cério hidrotermal apresentam-se (nesta caracterização) como partículas de aspecto esférico com tamanho médio estimado entre 50-100 nm formando microagregados.

As imagens de SEM destes fosfatos encontram-se na Figura 2.18, analisando as micrografias

observa-se que a morfologia dos materiais sintetizados por hidrotermal não são influenciadas pela diferença na proporção $\text{Ce}^{3+}:\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$.

Figura 2.18: Microscopia eletrônica de varredura para os CePO_4 obtidos por síntese Hidrotermal: a-b) Hidrot.(1:1) e c-d) Hidrot.(2:1).

É possível observar, ainda, que as partículas são formadas por estruturas menores, possivelmente da mesma ordem de grandeza que o tamanho de cristalito (25 nm) calculados para os CePO_4 hidrotermal no item 2.4.2. Tal observação pode ser confirmada com o auxílio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão que será discutida no próximo tópico.

As últimas imagens apresentadas neste item, Figura 2.19A-B, são referentes aos fosfatos sintetizados por microemulsão. Os microagregados são compostos por nanopartículas

esféricas e elipsoidais que variam com ω_0 e tornam-se mais alongadas com o aumento da razão molar água:CTAB, sendo assim nota-se o crescimento preferencial em uma direção com o aumento de ω_0 .

Figura 2.19A: Microscopia eletrônica de varredura para os CePO₄ obtidos por Microemulsão Reversa: a-b) $\omega_0 = 15$, c-d) $\omega_0 = 20$.

Figura 2.19B: Microscopia eletrônica de varredura para os CePO₄ obtidos por Microemulsão e-f) $\omega_0=40$, g-h) $\omega_0=50$.

Observa-se que os fosfatos preparados com $\omega_0=15$ e 20, Figura 2.19a-d, apresentam tamanhos de partículas esféricas semelhantes estimadas entre 30-34 nm. Na razão 40 notam-se partículas bem dispersas quando comparadas às demais razões e com tamanho estimado entre 50-80 nm, a partir desta razão água:CTAB as partículas assumem forma elipsoidal. Para o fosfato $\omega_0=50$, as partículas foram estimadas entre 37-60 nm e observa-se que a aglomeração das mesmas ocorre no sentido longitudinal e com aspecto de nanofios.

2.4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens obtidas por TEM para as amostras CePO_4 Hidrot.(1:1) e CePO_4 Microem.(20) encontram-se na Figura 2.20. As partículas obtidas por diferentes métodos apresentam características semelhantes, observa-se para ambos os casos a formação de aglomerados constituídos por nanopartículas na forma de bastão, com comprimento variando entre 20 e 30 nm e altura de 5 nm. Pode-se afirmar após a coleção de resultados que a morfologia das partículas sintetizadas durante o desenvolvimento deste trabalho são fortemente influenciadas pelo pH do meio, uma vez que as metodologias empregadas foram distintas.

Comparando as imagens da Figura 2.20 com as obtidas por SEM, confirma-se que as partículas observadas na microscopia de varredura são realmente formadas por estruturas ainda menores. A presença constante de agregados e ainda a percepção de partículas relativamente maiores, identificadas por SEM, indica influência do tempo reacional, o qual pode favorecer o crescimento e a aglomeração das nanopartículas.

Através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão é possível observar a disposição de planos atômicos paralelos bem definidos. Em alguns casos, verifica-se também a superposição de planos, na forma de franjas de Moirét.³⁴ A difração de elétrons, Figura 2.21, realizada para a amostra CePO_4 Hidrot.(1:1) confirma a obtenção de partículas de natureza cristalina, bem como a orientação dos planos atômicos.

Figura 2.20: Microscopia eletrônica de transmissão: a-d) CePO_4 Hidrot.(1:1) e e-f) CePO_4 Microem.(20).

Figura 2.21: Difração de elétrons do CePO₄ Hidrot.(1:1).

2.4.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa

Nos espectros de reflectância difusa, baixa porcentagem de reflectância difusa significa alta absorção no correspondente comprimento de onda, e vice-versa.

Através dos espectros de reflectância difusa para todos os CePO₄ observa-se a elevada absorção na região do ultravioleta, característica desejada para aplicação de tais materiais como filtros UV. A absorção ideal na região UV destes fosfatos ocorre devido à presença (níveis de energia) do íon Ce³⁺ e Ce⁴⁺ (em baixa concentração) e ao *band gap* óptico do material.

Nas Figuras 2.22, 2.23 e 2.24 encontram-se as reflectâncias das amostras obtidas em cada metodologia de síntese, e ainda com o intuito de facilitar a compreensão do comportamento das amostras nos diferentes comprimentos de onda, os espectros foram ampliados por regiões (b – d).

Figura 2.22: Espectros de Reflectância Difusa comparativo dos fosfatos de cério obtidos por Pechini e dos filtros inorgânicos ZnO, TiO_2 e CeO_2 : a) UVB e b) UVA

Figura 2.23: Espectros de Reflectância Difusa comparativo dos fosfatos de cério obtidos por Hidrotermal e dos filtros inorgânicos ZnO, TiO₂ e CeO₂: a) UVB e b) UVA.

Os fosfatos de cério sintetizados pelos métodos Pechini e Hidrotermal mostram curvas (Figura 2.22 e 2.23) semelhantes por todo o espectro de reflectância, variando ligeiramente a intensidade da absorção na região do ultravioleta. Os fosfatos hidrotermais apresentam menor taxa de reflexão no UV, portanto maior taxa de absorção. Além disso, nota-se que os fosfatos hidrotermais abrangem uma faixa de absorção cerca de 10 nm maior que os fosfatos Pechini.

Já para os fosfatos obtidos por microemulsão verifica-se grande alteração na intensidade da absorção da radiação UV quando comparado aos demais materiais, Figura 2.24. A menor intensidade pode estar relacionada à presença de água de coordenação na estrutura de raddofano destes fosfatos ($\text{LnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Figura 2.24: Espectros de Reflectância Difusa comparativo dos fosfatos de cério obtidos por microemulsão reversa e dos filtros inorgânicos ZnO, TiO_2 e CeO_2 : a) UVB e b) UVA

Observa-se duas bandas de absorção, características do cério, nas regiões do UVA e UVB, sendo mais pronunciado para os fosfatos preparados por microemulsão. Esta observação será discutida nos próximos tópicos.

Analisando todas as amostras, Figura 2.22, 2.23 e 2.24, conclui-se que todos os fosfatos apresentam-se de maneira semelhante durante todo o espectro, com menor taxa de reflectância na região do ultravioleta, aumento acentuado em torno de 350 nm e maiores valores de reflectância na região do visível indicando alta transparência nesta região.

A esta altura, foram coletados dados suficientes que permitem julgar os fosfatos de cério como reais filtros UV de estrutura e morfologia adequadas. Entretanto ainda não foi introduzida qualquer discussão a cerca dos mecanismos de atuação destes materiais. Como disposto na introdução, os filtros UV inorgânicos podem atuar espalhando e/ou absorvendo a luz UV.

A absorção ultravioleta do CePO_4 está diretamente relacionada as propriedades espectroscópicas do Ce^{3+} através das transições $^2\text{D} \leftarrow ^2\text{F}_{5/2}$. Devido ao seu potencial de oxidação (-1,8 eV), os íons Ce^{3+} quando expostos a determinadas condições (elevadas temperaturas de calcinação, irradiação UV e de raios X) podem ser oxidados a Ce^{4+} , o qual tem habilidade receptora de elétrons favorecendo transições por transferência de carga (TC) do ligante para a TR. Tanto as transições 4f-5d como as transições TC são permitidas por spin e por paridade e ocorrem como bandas largas e intensas na região do UV.

Portanto a propriedade absorvedora de UV do CePO_4 deve-se a presença dos íons Ce^{3+} e Ce^{4+} , este proveniente da oxidação do Ce^{3+} sob irradiação UV ou durante o tratamento térmico no processo de obtenção, e ainda, a formação de bandas de valência e condução no material. É importante ressaltar que não foi observada a formação de fase contendo o Ce^{4+} nos materiais obtidos por hidrotermal e microemulsão (ver item 2.4.2), porém não se descarta a possibilidade da presença desses íons em baixa concentração. Para uma melhor compreensão

do mecanismo de absorção realizou-se um refinamento dos dados de reflectância difusa do material.

2.4.7 Determinação do Gap Óptico

A determinação do *band gap* em materiais é importante para investigação das propriedades dos sólidos. O *band gap* indica a diferença de energia entre o topo da banda de valência cheia de elétrons e a parte inferior da banda de condução desprovida de elétrons. Os valores de *band gap* podem ser determinados através dos espectros de reflectância difusa.

O método de Tauc^{35,36} tem sido amplamente empregado na determinação do *band gap* óptico de materiais semicondutores. A seguir estão demonstrados os procedimentos para determinação do *band gap* através dos espectros de reflectância difusa usando o método de Tauc. A seguinte relação foi proposta por Tauc, David e Mott:

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad \text{Equação 4}$$

onde α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia de fóton, E_g é o *band gap* óptico, A uma constante de proporcionalidade e o valor n denota a natureza das transições do material.

- Para transição permitida direta..... $n = 1/2$
- Para transição proibida direta..... $n = 3/2$
- Para transição permitida indireta... $n = 2$
- Para transição proibida indireta..... $n = 3$

O espectro de reflectância difusa adquirido é convertido através da função de Kubelka-Munk. Assim, o eixo vertical é convertido para quantificar $F(R_\infty)$, que é proporcional ao coeficiente de absorção. O α na equação de Tauc é substituído com $F(R_\infty)$. Assim, no

experimento de reflectância difusa considerando transição permitida direta, a equação anterior torna-se:

$$(h\nu F(R_\infty))^2 = A(h\nu - E_g) \quad \text{Equação 5}$$

Usando a função de Kubelka-Munk, o termo $(h\nu F(R_\infty))^2$ foi representado graficamente em função do termo $h\nu$. A unidade de $h\nu$ é eV, e a sua relação com o comprimento de onda λ (nm) torna-se:

$$h\nu = 1239,7 / \lambda \quad \text{Equação 6}$$

Por fim uma linha tangente ao ponto de inflexão da curva é traçada e o valor de $h\nu$ no ponto de intersecção da linha tangente com o eixo horizontal é a energia do *band gap* (E_g). Abaixo encontram-se os gráficos usados para a determinação do E_g , em cada caso traçou-se a tangente em apenas uma curva para efeito de exemplificação, os demais *band gap* foram determinados da mesma maneira.

Figura 2.25: Espectros de Absorção por energia de fóton dos CePO₄ obtidos por Pechini para determinação do E_g .

Figura 2.26: Espectros de Absorção por energia de fóton dos CePO_4 obtidos por hidrotermal para determinação do E_g .

Figura 2.27: Espectros de Absorção por energia de fóton dos CePO_4 obtidos por microemulsão reversa para determinação do E_g .

Na Tabela 2.4 estão dispostos todos os valores de *band gap* para os fosfatos de cério. O Eg varia de 2,7 a 3,0 eV indicando absorção abaixo da radiação com comprimentos de onda maiores que o Eg, portanto os materiais absorvem abaixo da faixa 413 a 455 nm.

Tabela 2 4: Energia de *band gap* óptico para os fosfatos de cério.

Material	Eg (eV)
CePO ₄ Pechini(700)	2,8
CePO ₄ Pechini(800)	3,0
CePO ₄ Pechini(900)	2,9
CePO ₄ Hidrot.(1:1)	2,7
CePO ₄ Hidrot.(2:1)	2,8
CePO ₄ Microem.(15)	2,7
CePO ₄ Microem.(20)	2,7
CePO ₄ Microem.(40)	2,8
CePO ₄ Microem.(50)	2,8

As variações nos valores de *band gap* encontrados podem estar associadas ao tamanho de cristalito e também a presença do Ce³⁺/Ce⁴⁺. O Ce³⁺ pode agir como doador no processo de transferência de carga diminuindo a energia de gap, além disso, um aumento no tamanho de cristalito dos materiais pode levar a aproximação das bandas de valência e condução acarretando na diminuição do Eg.

2.4.8 Espectroscopia de Absorção e de Emissão

As espectroscopias de absorção e de emissão foram realizadas com o intuito de finalizar o estudo do mecanismo de absorção UV dos fosfatos de cério. Na Figura 2.28 encontra-se o espectro de absorção do CePO₄ Hidrot.(1:1) através do qual pode-se observar a presença de cinco bandas de absorção no ultravioleta referentes as transições $^2D \leftarrow ^2F_{5/2}$ do Ce³⁺. As cinco transições são observadas devido ao desdobramento dos orbitais 5d por influência do campo cristalino, em sólidos de baixa simetria como o caso dos fosfatos de cério (simetria C₁) o desdobramento é aumentado.³⁴

Figura 2.28: Espectro de absorção do CePO₄ Hidrot.(1:1).

Assumindo-se a quebra da degenerescência dos orbitais 5d e portanto a possibilidade de ocorrência das cinco transições, a separação das bandas foi cuidadosamente determinada por aproximação matemática através da análise por gaussianas no software Origin 7.0[®]. Na Figura 2.29 pode-se observar a deconvolução da curva experimental gerando as cinco bandas citadas anteriormente nos comprimentos de onda: 236, 255, 270, 276 e 315 nm.

Figura 2.29: Deconvolução do Espectro de absorção do CePO₄ Hidrot.(1:1).

Os resultados indicam que em grande parte o mecanismo de atuação dos fosfatos de cério se deve a intensa absorção do Ce³⁺ na matriz do material. A presença de Ce⁴⁺ e as possíveis transições por transferência de carga ficam encobertas pelas transições 4f-5d do Ce³⁺ dificultando sua identificação.

Por fim efetuou-se a medida de emissão do CePO₄ Hidrot.(1:1), ilustrada na Figura 2.30, apenas com intuito de mostrar que o material não apresenta emissão na região do visível, característica que quando intensa, impossibilitaria a aplicação do material em diversos fins.

Figura 2.30: Espectro de emissão do CePO_4 Hidrot.(1:1).

2.4.10 Atividade Fotocatalítica

A atividade fotocatalítica das amostras foi avaliada pela variação na condutividade da água contendo os produtos voláteis da degradação do óleo de rícino submetido a aquecimento e irradiação de luz. O método de determinação condutométrica (Rancimat[®]) tem confirmado sua eficiência para estimar a atividade catalítica de pigmentos inorgânicos em cosméticos que contenham “óleos”.²⁴

Lembrando que resultados foram avaliados considerando-se a variação no incremento do valor da condutividade, admitiu-se que no tempo inicial o óleo não sofreu degradação e, por conseguinte não houve formação de produtos voláteis que possam alterar a condutividade. À medida que segue o experimento de fotocatalise, qualquer variação na condutividade da água está relacionada à degradação do óleo de rícino. Logo a variação da atividade

fotocatalítica (Δ_{AF}) dos filtros UV foi avaliada através da evolução da degradação do óleo de rícino na presença e na ausência dos mesmos.

Durante o experimento o índice de atividade fotocatalítica para o óleo de rícino (OR) contendo os fosfatos de cério Pechini, Figura 2.31 manteve-se baixo e com valores menores que OR sem filtro UV, com exceção do OR + CePO_4 Pechini(800) durante os 30 minutos iniciais.

Figura 2.31: Atividade Fotocatalítica dos CePO_4 obtidos por Pechini em OR.

Na atividade fotocatalítica do OR associado aos fosfatos preparados por síntese hidrotermal, Figura 2.32, observou-se grande semelhança entre as curvas de degradação nas primeiras 2 h. De modo geral na presença do CePO_4 observou-se menor degradação do OR.

Figura 2.32: Atividade Fotocatalítica dos CePO₄ obtidos por Hidrotermal em OR.

Os fosfatos de cério preparados por microemulsão reversa, Figura 2.33, apresentaram os menores índices de atividade fotocatalítica, durante todo o experimento a degradação do OR na presença dos CePO₄ manteve-se baixa.

Figura 2.33: Atividade Fotocatalítica dos CePO₄ obtidos por microemulsão reversa em OR.

Para fins de comparação avaliou-se a atividade fotocatalítica dos óxidos de zinco e titânio, usados atualmente como filtros UV inorgânicos. Os óxidos utilizados no experimento foram fornecidos por uma farmácia de manipulação, estes óxidos são aplicados para fins cosméticos no estabelecimento.

Os óxidos mostraram-se altamente fotocatalíticos, através da Figura 2.34 observa-se que os índices de atividade fotocatalítica são extremamente elevados quando comparado aos fosfatos de cério discutidos ao longo deste trabalho.

Figura 2.34: Atividade Fotocatalítica dos filtros inorgânicos ZnO e TiO₂ em OR.

Observou-se que as amostras de CePO₄ durante todo o período de tempo analisado apresentaram baixa atividade fotocatalítica e portanto comportaram-se como não oxidantes durante a maior parte do experimento, Figura 2.31, 2.32 e 2.33.

Comparando-se os fosfatos com os óxidos utilizados atualmente no mercado (ZnO e TiO₂), os compostos a base de cério mostram-se melhores antioxidantes uma vez que o óleo de rícino é menos degradado na presença dos mesmos. Portanto materiais a base de cério

mostram-se úteis para serem aplicados em formulações que tenham a finalidade de proteção à radiação ultravioleta.

2.4.10 Ressonância Paramagnética de Elétrons

A ressonância paramagnética de elétrons (EPR) estuda espécies que possuem elétrons desemparelhados, como compostos de elementos do bloco d e f, e em espécies contendo radicais livres, pois nestes casos existe um dipolo magnético spin resultante.

Dando continuidade ao estudo de fotorreatividade do CePO_4 e o comportamento dos filtros inorgânicos frente a materiais orgânicos que constituem formulações cosméticas e até mesmo estão presentes na pele humana, e ainda confirmar a possibilidade de utilizar tais filtros em formulações de protetores solares, avaliou-se por meio de EPR a capacidade de alguns filtros em gerar radicais livres quando irradiados por UV e em contato com materiais orgânicos.

A Figura 2.35 ilustra simplificada o mecanismo de geração de radicais livres dos filtros inorgânicos.

Figura 2.35: Ilustração dos processos fotoquímicos e fotofísicos envolvendo a absorção UV de semicondutores.

Os filtros selecionados para o teste foram o CePO_4 preparado por síntese hidrotermal, o TiO_2 P25 usado por farmácias de manipulação e a mistura física de $\text{CePO}_4/\text{TiO}_2$ P25. Relembrando que a técnica utilizada envolve a detecção indireta por adição de um radical primário ao lado da dupla ligação de um composto diamagnético chamado *spin trap* para formar um radical mais estável do que o primário radical livre chamado *spin adduct*, desta forma o spin trap usado foi o PBN.

Na figura a seguir (Figura 2.3) encontram-se os espectros de EPR para as soluções contendo PBN + filtro inorgânico. No primeiro caso irradiou-se uma amostra contendo somente PBN e observa-se que não há geração de radicais livres (Figura 2.36a), fator este de grande importância, pois qualquer alteração no espectro indica a formação de radicais induzida pelos filtros inorgânicos.

Os seguintes testes foram realizados na presença de CePO_4 e TiO_2 separadamente, Figura 2.36b e c respectivamente, em ambos os casos houve a formação do radical do PBN (*spin adduct*) observado pelo sinal de três linhas típico do PBN.²⁸ Entretanto para o CePO_4 o sinal tem menor intensidade pois o fosfato atua absorvendo mais radiação UV que o TiO_2 .

Ainda para comprovar a habilidade do CePO_4 na absorção da radiação UV fez-se um último teste em que foram adicionados CePO_4 e TiO_2 , e um sinal menos intenso do que para o teste contendo somente TiO_2 é observado, Figura 2.36d.

Figura 2.36: Espectros de ressonância paramagnética eletrônica das amostras irradiadas em diferentes tempos: a) ausente de filtro inorgânico, b) CePO_4 , c) TiO_2 P25 e d) $\text{TiO}_2/\text{CePO}_4$.

A Figura 2.37 representa um resumo comparativo da formação de espécies reativas de oxigênio (ROS) para cada amostra analisada; pode-se ver que o filtro inorgânico que mais contribui para a formação dessas espécies é o TiO_2 P25. O fosfato de cério preparado por síntese hidrotermal e alvo principal do estudo de doutorado mostrou-se o filtro inorgânico mais adequado para utilização em formulações para proteção solar.

Figura 2.37: Comparação da formação de espécies reativas de oxigênio (ROS) para cada filtro inorgânico.

2.4.11 Determinação do Potencial Zeta

Os filtros inorgânicos quando incorporados em formulações precisam ser mantidos em suspensão, de modo que não ocorra aglomeração das partículas. Desta maneira torna-se importante avaliar o comportamento das partículas em relação ao pH do meio no qual serão aplicadas. Caso o pH do veículo se iguale ao pH do ponto isoelétrico (PI), pH no qual a superfície do sólido passa a ter carga zero, as nanopartículas do fosfato de cério irão coalescer.

Para tanto, o comportamento do filtro selecionado para os testes avançados (CePO₄ Hidrot. 1:1) foi avaliado através dos valores potencial zeta em diferentes pH, Figura 2.38.

Figura 2.38: Potencial zeta do CePO₄ Hidrot.(1:1) em função do pH em água desionizada com força iônica constante.

Através da curva de potencial zeta em função do pH do meio, observou-se em aproximadamente pH 6,3 o ponto isoelétrico do CePO₄. Em valores de pH < PI as partículas de fosfato encontram-se carregadas positivamente, enquanto que em pH > PI as partículas estão carregadas negativamente.

A escolha do pH do veículo dependerá da aplicação final do produto, ressaltando que em pH próximo ao PI a eficiência do produto quanto a proteção será reduzida devido à coalescência das partículas.

2.5 Conclusões Parciais

Fosfatos de cério (CePO₄) foram sintetizados por Pechini, hidrotermal e microemulsão reversa. As caracterizações estruturais mostram a formação de fosfato de cério com estrutura rabdofano (CePO₄.H₂O) que quando calcinados passam para a fase monazita (CePO₄). Através do refinamento de Rietveld foi confirmado que o CePO₄ é baseado numa

coordenação poliédrica em que o cátion metálico encontra-se nona-coordenado. Todos os valores confirmam o estado de oxidação 3+ para o cério.

Os materiais sintetizados apresentam morfologias e tamanho de partículas variadas, as partículas nanométricas encontram-se aglomeradas formando microestruturas e os tamanhos das partículas de fosfato de cério, estimados por TEM, variam entre 20-30 nm. Considerando todos os métodos aplicados, a obtenção de nanopartículas favorece a aplicação desses materiais em formulações para proteção UV baseadas na atual tecnologia de desenvolvimento (nanotecnologia), principalmente para fins cosmetológicos.

A reflectância difusa e as atividades fotocatalíticas mostraram respectivamente que as amostras possuem alta capacidade de absorção no ultravioleta e a maioria dos compostos atua como supressores de oxidação do óleo de rícino. A absorção ultravioleta do CePO_4 está diretamente relacionada às transições $^2\text{D} \leftarrow ^2\text{F}_{5/2}$ do Ce^{3+} , às transições por transferência de carga do Ce^{4+} e ao *band gap* (2,7 a 3,0 eV) que os materiais apresentaram.

Através da técnica de EPR observou-se a capacidade de alguns filtros quando expostos à radiação UV e em contato com materiais orgânicos de gerar radicais livres. Como relatado o filtro selecionado para o teste foi o CePO_4 preparado por síntese hidrotermal, o TiO_2 P25 usado por farmácias de manipulação e a mistura física de $\text{CePO}_4/\text{TiO}_2$ P25. O fosfato de cério preparado por síntese hidrotermal e alvo principal do estudo de doutorado mostrou-se o filtro inorgânico mais adequado para utilização em formulações de protetores solares.

Todos os materiais desenvolvidos e estudados até esta etapa mostram-se promissores quando aplicados como filtros solares.

O próximo capítulo abordará o desenvolvimento de novos materiais constituídos pelos sistemas de óxidos contendo cério (na forma de pó) que apresentam capacidade de absorção da radiação UV e a possibilidade de serem aplicados como filtros UV. E a formação de filmes finos contendo tais sistemas de óxidos e que também possuem as características citadas

anteriormente, com finalidade de mostrar a versatilidade dos compostos à base de cério na absorção da radiação UV.

2.6 Referências

- [1] Yan, Z-G.; Yan, C-H. *Controlled synthesis of rare earth nanostructures*. J. Mater. Chem. 18, 5046-5059 (2008).
- [2] Giesbrecht, A. G.; Audrieth, L. F. *Phosphates and polyphosphates of the rare-earth elements – I*. J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 133-140 (1957).
- [3] Abrão, A. *Ocorrência/Abundância. Em Química e Tecnologia das Terras-Raras*. Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, 1ª Edição (1994).
- [4] Hikichi, Y.; Nomura, T. *Melting temperatures of monazite and xenotime*. J. Am. Ceram. Soc. 70, 252-253 (1987).
- [5] Lima, J. F.; Neri, C. R; Serra, O. A. *Processo de obtenção de nanopartículas de fosfato/óxido de cério e formulações contendo o mesmo* (nº. patente 01808001376 2) (2008).
- [6] Pechini, M. P.; US Patent 3, 330, 697 (1967).
- [7] Chaves, A. C. *Síntese e estudo cinético e análise microestrutural do sistema sério-níquel obtido pelo método Pechini*. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de Rio Grande do Norte, Natal (2009).
- [8] Cicillini, S. A. *Síntese e Caracterização de Compostos de Terras Raras com Potencial Aplicação na Detecção de Radiação Ionizante*. Tese (Doutorado em Química), Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto (2006).
- [9] Cicillini, S. A. ; Pires, A. M.; Serra, O. A. *Luminescent and Morphological Studies of Tm-doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Fine Powders for Scintillator Detector Application*. J. Alloys Compd. (2004).
- [10] Kodaira, C. A.; Brito, H. F.; Malta, O. L; Serra, O. A. *Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method* . J. Lumin. 101(1-2), 11-21 (2003).
- [11] Peverari, C.; Pires, A. M.; Gonçalves, R. R.; Serra, O. A. *Synthesis, structural and morphological characterization of $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$ nanosized powder systems from Pechini's method*. Eclética Quím. 30(1), 59-64 (2005).
- [12] Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. *Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Chemistry*. Chem. Rev. 104, 3893-3946 (2004).
- [13] Aymonier, C.; L-Serani, A.; Reverón, H.; Garrabos, Y.; Consell, F. *Review of supercritical fluids in inorganic material science*. J. of Supercrit. Fluids 38, 242-251 (2006).
- [14] Rajamathi, M.; Seshadri, R. *Oxide and chalcogenide nanoparticles from hydrothermal/solvothermal Reactions*. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 6, 337 (2002).
- [15] Lawrence, M. J. *Microemulsion as drug delivery vehicles*. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 1(6), (1996).

-
- [16] Zhuang, Y-Q.; Ke, K.; Zhan, X.; Luo, Z-H. *Particles kinetics and physical mechanism of microemulsion polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane*. Powder Technol. 201, 146-152 (2010).
- [17] de Sousa Filho, P. C.; Serra, O. A. *Red, blue and green lanthanum phosphate phosphors obtained via surfactant-controlled hydrothermal synthesis*. J. Phys. Chem. C 115, 636-646, (2010).
- [18] Osseo-Asare, K. *Aggregation, reversed micelles, and microemulsions in liquid-liquid extraction: the tri-n-butyl phosphatediluent-water-electrolyte system*. Adv. Colloid Interface Sci. 37(1-2), 123-173 (1991).
- [19] Oliveira, A. G.; Scarpa, M. V.; Correa, M. A.; Cera, L. F. R.; Formariz, T. P. *Microemulsões: Estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos*. Quím. Nova, 27(1), 131-138 (2004).
- [20] Rossi, A. G. F.; Dantas, T. N. C.; Neto, A. A. D.; Maciel, M. A. M. *Microemulsão: Uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial*. Rev. Univ. Rural. Sér. Ci. Exatas e da Terra, 26(1-2), 45-66 (2007).
- [21] Corbridge, D. E. C.; Lowe, E. J. *Infrared analysis of condensed phosphates*. Anal Chem. 27(9), 1383-1387 (1955).
- [22] de Sousa Filho PC, Serra OA. *Tripolyphosphate as precursor for REPO₄: Eu³⁺ (RE= Y, La, Gd) by a polymeric method*. J. Fluoresc. 18, 329-337 (2008).
- [23] Lima, J. F.; de Souza Filho, P. C.; Serra, O. A. *Óxidos de Cério sintetizados por microemulsão reversa com aplicação na absorção da radiação ultravioleta*. 34^a RASBQ, INO 328, Florianópolis (2011)
- [24] Lima, J. F.; Martins, R. F.; Serra, O. A. *ZnO: CeO₂-based nanopowders with low catalytic activity as UV absorbers*. Appl. Surf. Sci. 225, 9006-9009 (2009).
- [25] Masui, T.; Hirai, H.; Hamada, R.; et al. *Synthesis and Characterization of Cerium Oxide Nanoparticles Coated with Turbostratic Boron Nitride*. J. Mater. Chem. 13 (3), 622-627 (2003).
- [26] Peverari, C. *Compostos de Terras Raras, com alta absorvidade no ultravioleta, como agentes de proteção de radiação UV-A e UV-B*. Tese (Doutorado em Ciências), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, São Paulo (2007).
- [27] Oliveira, D. F. *Confiabilidade metrológica e validação de procedimentos espectroradiométricos para medição de fontes luminosas*. Dissertação (Mestrado em Metrologia), Centro Científico, Universidade Pontifícia Católica, Rio de Janeiro (2006).
- [28] Livraghi, S.; Corazzari, I.; Paganini, M. C.; Ceccane, G.; Giamello, E.; Fubini, B.; Fenoglio, I. *Decreasing the oxidative potential of TiO₂ nanoparticles thought modification of the surface with carbon: a new strategy for the production of safe UV filters*. Chem. Comm. 46, 8478-8480 (2010).
- [29] Damian, G.; Petrisson, D.; Miclaus, V. *Free radicals detection by EPR PBN spin-trap technique*. J. opt. advance. Mater. 9(4), 1010-1-13 (3007)

- [30] Connely, L. G.; Damhus, T.; Hartshorn, R. M.; Hutton, A. T. *Nomenclature of Inorganic Chemistry - IUPAC Recommendation*. RCS Publishing, Cambridge (2005).
<https://goldbook.iupac.org/s05860.html> (acessado em 28/11/2012).
- [31] Kijkawa, R.; Cholewaka, E.; Duszak B. *X-ray diffraction an IR-absorption characteristics of lanthanide orthophosphates obtained by crystallization from phosphoric acid solution*. J. Mat. Sci. 38, 223-228 (2003).
- [32] Ni, Y.; Hughes, J. M.; Mariano, A. N. *Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures*. Am. Mineral. 80, 21-26 (1995).
- [33] Cullity, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley, Reading, MA, 2ª edição (1978).
- [34] Ebendorff-Heideprien. H.; Ehrt D. *Formation and UV absorption of cerium, europium and terbium ions in different valencies in glasses*. Opt. Mat. 15, 7-25 (2000).
- [35] Shimadzu, Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors - Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectra – Application News A428.
- [36] Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*. Phys. Status Solid 15, 627–637 (1966).

Capítulo 3

Capítulo 3

- Sistemas de Óxidos Mistos Contendo Cério: Filmes Finos e Pó-

3.1 Revisão de Literatura

3.1.1 Óxido de Cério (CeO_2)

O cério, como citado no capítulo anterior, tem configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$ e os estados de oxidação possíveis para os íons de cério são: +3 ($4f^1$) e +4 ($4f^0$). Seus íons apresentam bandas de apreciável absorvidade na região do ultravioleta (absorvidade molar $> 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Óxidos de cério de composição intermediária entre Ce_2O_3 e CeO_2 podem ser formados. Dados termodinâmicos indicam que o cério metálico é instável na presença de O_2 e, portanto, Ce_2O_3 e CeO_2 podem ser facilmente formados.¹

O dióxido de cério (CeO_2) cristaliza em uma estrutura do tipo fluorita, Figura 3.1, célula unitária cúbica de face centrada (cfc) com grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, ($a = 0,541134(12)$, JCPDS 34-394). Nesta estrutura, cada cátion (Ce^{4+}) é coordenado por oito ânions (O^{2-}) próximos que se encontram nos vértices de um cubo e cada ânion é coordenado tetraedricamente por quatro cátions. A estrutura pode ser imaginada como um arranjo cúbico de corpo centrado (ccc) de íons de cério com oxigênios ocupando todas as vacâncias tetraédricas. Neste tipo de estrutura os sítios de coordenação octaédricos podem estar alternativamente ocupados ou vazios, mostrando claramente a grande possibilidade de formar vacâncias na estrutura, característica que permite a mobilidade de íons através dos defeitos estruturais.¹

Figura 3.1: Estrutura cristalina do tipo fluorita do CeO_2 .²

As aplicações de materiais baseados em CeO_2 são relacionadas a faixa de potencial redox Ce(III)/Ce(IV) , alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina, alta afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre, e bandas de absorção/excitação associadas a sua estrutura eletrônica.³

Filmes finos de óxido de cério podem ser usados como isolantes em transistores de silício por causa de suas propriedades físicas, tais como *band gap* de 3,6 eV, grande constante dielétrica e parâmetros de rede que combinam bem com o silício. Podem ser usados como camadas intermediárias para prevenir reações na interface entre materiais supercondutores e silício, devido a sua alta estabilidade química. Também podem ser usados em dispositivos electrocrômicos devido a sua alta transmitância óptica na região do visível e sua capacidade de permitir a inserção/extração de grandes densidades de carga.⁴

Destacam-se ainda o baixo índice de refração e transmitância na região do ultravioleta e alta na região do visível, propriedades que habilitam o seu uso em componentes ópticos.

2.1.2 Óxido de Titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio (TiO₂) é um semicondutor com *gap* de energia na região ultravioleta, entre 3,0 eV e 3,2 eV. Além disso, o TiO₂ é um material transparente e possui alto índice de refração. Os defeitos intrínsecos relacionados à deficiência em oxigênio nas nanopartículas tornam-se importante nas propriedades eletrônicas e ópticas do material.⁵

O TiO₂ é encontrado em várias formas cristalinas, sendo as mais conhecidas o rutilo, anatase e broquita, Figura 3.2. A fase rutilo é estável em altas temperaturas. Enquanto isso, anatase e broquita são obtidas a mais baixa temperatura, sendo que a forma broquita é estável em condições específicas de pressão. A anatase é a fase mais estável na escala nanométrica, sendo a fase mais estudada juntamente com a fase rutilo em aplicações de nanotecnologia. A temperatura de transição (anatase/rutilo) depende da concentração de defeitos no bulk e na superfície, tamanho de partícula e pressão.⁶

Figura 3.2: Estruturas cristalinas do TiO₂.⁷

O TiO₂ é formado por íons de Ti⁴⁺ no centro de um octaedro constituído por seis íons O²⁻. Cada átomo de oxigênio tem três titânios vizinhos, pertencendo a três octaedros diferentes. As estruturas do rutilo e da anatase diferem pela distorção nos octaedros formados pelos átomos de oxigênio. De forma que a simetria local nos sítios de titânio é D_{2h} para o

rutilo e D_{2d} para a anatase. Os cristais de rutilo e anatase tem simetria tetragonal, a célula unitária da anatase contém quatro moléculas de TiO_2 , enquanto no rutilo existem duas moléculas por célula unitária.⁸

O óxido em questão é um óxido não-estequiométrico com alta deficiência de oxigênio.⁹ A fórmula correta para este material é TiO_{2-x} , onde x é determinado pela concentração de defeitos na rede. Este material suporta uma grande concentração de defeitos, dentre os quais podemos citar vacâncias de oxigênio, titânio intersticial, vacâncias de titânio, além de defeitos eletrônicos e defeitos extrínsecos, tais como terras raras e metais de transição.¹⁰

As propriedades elétricas e ópticas do TiO_2 são altamente dependentes da concentração destes defeitos. No entanto, a compreensão de como esses defeitos são produzidos e a interação com a rede e entre eles ainda é alvo de estudos.

Devido às excelentes propriedades elétricas e ópticas que surgem da presença de defeitos estruturais, TiO_2 nanoestruturado tem atraído grande interesse em várias áreas da ciência de materiais. Destacam-se as propriedades fotoelétricas e fotoquímicas voltadas para aplicação em catálise heterogênea,^{11,12} fotocatalise^{13,14} e em células solares.^{15,16}

A maioria das aplicações envolve reações assistidas por luz solar, a qual é capaz de promover a criação de par elétron-buraco que são separados e transportados para a superfície, onde participam de reações de transferência de carga.¹⁷

O TiO_2 pode também ser utilizado em forma de filmes finos para aplicação em filmes anti-reflexo, filmes transparentes e espelhos dielétricos para lasers e filtros ópticos.^{18,19}

3.1.3 Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor cristalino, branco e de banda larga, com energia da banda proibida em torno de 3,37 eV, possui propriedades piezoelétricas,

piezoelétricas, eletro-eletrônicas e ópticas.^{20,21} Encontrado naturalmente no mineral chamado zincita, insolúvel em água e solúvel em ácidos e bases. O ZnO pode apresentar-se de três formas cristalinas distintas: cúbica do tipo NaCl, cúbica blenda e a hexagonal do tipo wurtzita (grupo espacial $P6_{3mc}$), sendo que esta última é a forma mais estável termodinamicamente à temperatura ambiente, Figura 3.3, onde cada átomo de zinco é rodeado por 4 átomos de oxigênio situados nos vértices de um tetraedro. Os cristais deste óxido apresentam-se sob numerosas formas, como agulhas longas ou curtas de seção hexagonal, ou sob forma de agregados, entre outras.²²

Figura 3.3: Representação da estrutura hexagonal do ZnO.²³

A estrutura é pouco compacta, sendo que todas as posições octaédricas e metade dos sítios tetraédricos não são ocupados. Desse modo, é fácil a incorporação de impurezas ou dopantes no retículo cristalino do ZnO, conferindo propriedades particulares como semicondutividade, fotocondutividade, luminescência e outras.^{20,24}

As propriedades semicondutoras do ZnO dependem do tratamento térmico empregado, pois as propriedades de transporte deste óxido é governada pelas imperfeições da rede cristalina. O ZnO é um óxido não estequiométrico, devido à grande facilidade de perda de ânions oxigênio localizados em sua superfície. As imperfeições na rede responsáveis pelas

propriedades semicondutoras podem ser de quatro tipos: átomos de zinco em posição intersticial, deformação na rede devido a tensões superficiais, substituição de átomos de zinco ou oxigênio por átomos maiores, ou por átomos menores.²⁰

Por outro lado a fotocondutividade depende igualmente do tratamento térmico, da intensidade e do comprimento de onda da radiação incidente. E a atividade catalítica do óxido de zinco depende da natureza dos reagentes envolvidos na síntese, a atividade catalítica é determinada pelo número de imperfeições na rede cristalina.

Dentre as inúmeras aplicações do óxido de zinco, materiais de ZnO nanoestruturados distinguem-se por sua performance eletrônica, óptica e fotônica. Com a redução do tamanho das partículas associado, também, aos defeitos estruturais, novas propriedades elétrica, mecânica, química e óptica podem ser introduzidas. Atualmente o óxido de zinco vem sendo empregado na fabricação de varistores, filmes finos condutores elétricos, filtros ópticos, sensores de gás e catalisadores, entre outras.²⁵

3.1.4 Sol-Gel

O processo *sol-gel*²⁶ para a preparação de pós, monólitos e filmes finos é baseado na reação de hidrólise e condensação de precursores alcóxidos e não-alcóxidos (dispersões coloidais formadas a partir de sais inorgânicos ou orgânicos). A facilidade de reação entre os alcóxidos metálicos e a água é a propriedade química mais notável destes compostos e de interesse direto no processo *sol-gel*. A dificuldade de armazenagem e de manipulação dos reagentes alcóxidos compromete sua utilização em larga escala e, portanto, tem levado à produção de óxidos cerâmicos utilizando reagentes não-alcóxidos. Os reagentes não-alcóxidos mais usados são sais inorgânicos como nitratos e cloretos, ou sais orgânicos como acetilacetatonatos e acetato.²⁷

O processo *sol-gel* quando comparado com outros métodos convencionais de fusão para a obtenção de vidros e cerâmicas se mostra um método potencial alternativo na obtenção de materiais com propriedades singulares produzidos a baixas temperaturas.

Com isso, pós, monólitos, filmes e fibras podem ser sintetizados através do processo *sol-gel* e aplicações mais bem sucedidas serão as que apresentarem um conjunto satisfatório de vantagens tais como custo, pureza e homogeneidade dos reagentes.²⁸

Durante as últimas décadas, houve um crescimento significativo no interesse pelo processo *sol-gel*. Esta motivação deve-se ao fato de que os materiais obtidos por este método apresentam alta pureza, homogeneidade, e temperaturas de processamento muito inferiores, quando comparados com aqueles formados pelos métodos tradicionais de obtenção de vidros e cerâmicas.

Uma característica importante do processo *sol-gel* é a possibilidade de controle de todas as etapas que ocorrem durante a passagem do precursor molecular até o produto final, possibilitando um melhor controle do processo global, e a possibilidade de se obter materiais com as características e propriedades planejadas.

3.1.5 Filmes Finos

Um dos aspectos mais importantes do processo *sol-gel* é que a solução coloidal (sol) seja ideal para a preparação de filmes em processos de deposição tais como o *dip-coating* (deposição por imersão e emersão do substrato).²⁸ O processo *sol-gel* requer menos equipamentos e é potencialmente mais econômico. Entretanto a vantagem desta metodologia em relação às demais é a capacidade de um controle preciso do arranjo local e morfologia dos filmes depositados, além da espessura e área dos mesmos.

A técnica de recobrimento por *dip-coating* é uma das mais utilizadas para a preparação de filmes finos de precursores em fase líquida.²⁹ O processo pode ser dividido em cinco etapas: imersão, início, deposição, drenagem e evaporação,³⁰ Figura 3.4.

Figura 3.4: Etapas envolvidas no processo *dip-coating*.³¹reproduzido

A técnica consiste na imersão de um substrato em uma solução que contenha o precursor, o filme começa a ser depositado com a remoção do substrato da solução de partida.

A velocidade de imersão/emersão do substrato é de grande importância e deve ser mantida constante por todo processo de *dip-coating*. Além disso, deve-se evitar qualquer tipo de vibração ou interferência externa, para que se possa obter um filme homogêneo, livre de estrias, trincas e manchas.

A espessura dos filmes depende da velocidade de deposição do material, da concentração da solução, da viscosidade e do ângulo de imersão, geralmente 90°. Algumas forças como, força da gravidade, tensão superficial na concavidade do menisco, força inercial na camada limite chegando à região de deposição, gradiente de tensão superficial e pressão de ligação ou separação.³¹

Outra característica importante a ser considerada durante as etapas de deposição e que muito influencia a estrutura dos filmes depositados é o precursor utilizado. As partículas coloidais que formam a cobertura dos substratos concentram-se na superfície dos mesmos por drenagem gravitacional acompanhada de evaporação e reações de condensação, o que acaba acarretando um aumento da viscosidade do material depositado. A concentração das soluções é aumentada por um fator 20 ou 30 vezes promovendo assim maior aproximação das partículas dos precursores.

Durante a etapa de transferência e evaporação do solvente, ocorre a formação de estruturas rígidas que podem ser formadas por partículas coloidais.²⁸

3.2 Objetivo Específico

- ✓ Síntese na forma de pó e de filme fino dos sistemas de óxidos metálicos contendo cério, titânio e zinco por *sol-gel*.
- ✓ **Filmes Finos:**
- ✓ Obtenção de filmes de ZnO e ZnO:CeO₂ depositados em substrato de vidro.
- ✓ Caracterização estrutural, morfológica e óptica dos filmes finos de ZnO e ZnO:CeO₂
- ✓ Avaliação da capacidade de proteção UV dos filmes finos frente a degradação do corante Rodamina 101.
- ✓ **Sistema dos óxidos na forma de pó:**
- ✓ Síntese dos sistemas ZnO:CeO₂ (9:1), ZnO:TiO₂:CeO₂ (9:0,5:0,5), TiO₂:CeO₂ (9:1) e TiO₂:ZnO:CeO₂ (9:0,5:0,5)

- ✓ Caracterização estrutural, morfológica e óptica dos óxidos
- ✓ Estudo da atividade fotocatalítica dos óxidos contendo cério.

3.3 Parte Experimental

3.3.1 Reagentes e Equipamentos

3.3.1.1 Reagentes

Na Tabela 3.1 encontram-se os reagentes necessários para desenvolvimento e análise dos materiais abordados neste capítulo.

3.3.1.2 Equipamentos

- Lâmpada de xenônio (Xenarc D – H4R – 35 W)
- Baterias (Moura)
- Carregador de baterias (CB 030 compact)
- Multímetro ET-2060 (Minipa)
- Balança analítica Metler AE 240, carga máxima 160g
- Bomba de vácuo Welch Duo Seal
- Chapas de aquecimento e agitação magnética Cornig-PC 351
- pHmetro B 474 – Micronal
- Forno 1800 (EDG Equipamneto)
- Dip-coating (Biotecnosis do Brasil)
- Lâminas de vidro Corning® tipo 2047
- Microbureta (Metrohn)
- Cronômetro

Tabela 3.1: Reagentes utilizados

Nome	Fórmula	Procedência	Pureza
Acetato de Sódio	CH_3COONa	Synth	96%
Acetato de Zinco	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Acros	98+%
Ácido Acético	CH_3COOH	Tedia	99,7%
DL-ácido láctico		Across	85%
Ácido Nítrico	HNO_3	Synth	64% (P.A.)
EDTA	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	Aldrich	$\geq 98,5\%$
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Synth	
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	Synth	25%
Indicador xylenol Orange		Aldrich	p/complexometria
Óxido de Cério	CeO_2	Aldrich	99,995%
Óleo de Rícino		Acros	$\geq 99,5\%$
Peróxido de Hidrogênio	H_2O_2	Fmaia	100 v.
Rodamina-101		Aldrich	p/fluorescência
Tetraisopropóxido de Titânio (IV)	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Ti}$	Aldrich	98+%

3.3.2 Preparação da Solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ a partir do CeO_2 em meio etanólico.

O óxido de cério foi dissolvido com ácido nítrico 64%, sob aquecimento. Para dissolução completa, houve a necessidade da adição de peróxido de hidrogênio 100 volumes. A solução foi levada até quase seca e então, adicionou-se água e evaporou-se novamente até quase seca por mais 5 vezes para eliminar o excesso de ácido. Para obter a solução em meio

etanólico cinco porções de álcool foram adicionadas e a cada adição a solução era levada até quase secura para eliminar o resíduo de água. A solução foi transferida para balão volumétrico e completou-se o volume com álcool etílico.

A padronização do nitrato de Ce^{3+} foi realizada pelo método de titulação complexométrica com EDTA ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$), tampão acetato/ácido acético ($\text{pH}=5,8$) e indicador xilenol Orange. O procedimento foi realizado como indicado no item 2.3.3.

3.3.3 Obtenção do Sol de Zinco por Sol-Gel para Obtenção dos Filmes Finos

O sol de zinco foi obtido através do método *sol-gel* utilizando precursores não-alcóxido.³² A 25,0 mL de etanol anidro foram adicionados 2,41 g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para obter uma solução com concentração final de $0,44 \text{ mol L}^{-1}$. Com o intuito de obter o sol com tamanho de partículas uniformes, o sistema foi mantido em refluxo e agitação magnética constante por 5 h, resultando em uma solução transparente e homogênea.

Durante o refluxo foram feitas sucessivas adições de 20 μL de ácido láctico (agente estabilizante) a cada dez minutos, adicionou-se um total de 380 μL , até total dissolução do acetato de zinco e formação de um sol estável. A solução obtida foi armazenada a $\sim 5^\circ\text{C}$ para prevenir futuras precipitações.

3.3.4 Obtenção do Sol de Zinco-Cério por Sol-Gel para Obtenção dos Filme Finos

A síntese do sol de zinco-cério também foi baseada na metodologia *sol-gel* utilizando precursores não-alcóxidos. Preparou-se um sol de zinco-cério, $0,44 \text{ mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} e 10% em cério, para tal pesou-se 2,41 g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ adicionou-se 10,2 mL de etanol ao acetato e 14,8 mL de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ($0,0825 \text{ mol L}^{-1}$) à suspensão de acetato em etanol.

A suspensão formada foi colocada em um balão e este foi adaptado a um condensador. O sistema foi mantido sob refluxo com agitação constante (agitador magnético) e sucessivas adições de 20 μL de ácido láctico, a cada dez minutos; adicionou-se um total de 300 μL até a dissolução total do $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e formação de um sol estável e transparente. Pode-se observar que os *sóis* de zinco-cério necessitam de menos ácido láctico que *sóis* de zinco e permanecem estáveis à temperatura ambiente.

3.3.5 Formação dos Filmes Finos dos Sistemas contendo CeO_2 e ZnO

3.3.5.1 Limpeza dos Substratos

As lâminas de vidro, Corning[®], foram usadas como substratos para deposição dos filmes de ZnO e do sistema $\text{ZnO}:\text{CeO}_2$. Para efetuar as deposições as lâminas foram lavadas com água e detergente e depois foram colocadas em um béquer com água desionizada e tratadas em banho de ultra-som por 15 min, em seguida foram colocadas em um béquer com acetona e submetidas ao mesmo processo. Evitou-se o contato manual com as lâminas e que as mesmas encostassem umas nas outras, para que não houvesse qualquer tipo de interferente no substrato.

3.3.5.2 Deposição das Camadas por Dip-Coating com Posterior Tratamento Térmico

As lâminas de vidro devidamente limpas como descrito anteriormente com dimensões de 1,25 x 3,75 cm e 2,50 x 7,50 cm foram utilizadas como substrato para deposição de filmes pela técnica de *dip-coating*. As placas com área maior foram utilizadas nos testes catalíticos.

Os *sóis* preparados foram transferidos para os substratos através de imersão e emersão (*dip-coating*) do substrato a uma velocidade constante de 40 mm min^{-1} . Os substratos foram

mantidos imersos nos *sóis* por 30 segundos e depois foram emersos. O processo de *dip-coating* foi feito em ambiente limpo e de umidade ~60%.

Foram feitas cinco deposições para cada solução e a cada deposição foi realizado tratamento térmico a 300, 400 e 500 °C, acumulando portanto cinco camadas em cada filme. Na Figura 3.5 encontra-se o esquema de deposição por *dip-coating* de *sóis*, com posterior tratamento térmico; a segunda e terceira etapa são repetidas a cada nova camada depositada. As condições de operação do *dip-coating* encontram-se na Tabela 3.2. Após a deposição os filmes foram levados imediatamente a uma mufla para tratamento térmico.

Figura 3.5: Esquema do processo de deposição por *dip-coating* de *sóis* com posterior tratamento térmico.

Tabela 3.2: Condições de deposição dos filmes pelo método *dip-coating* e do tratamento térmico.

Material	Velocidade (mm min ⁻¹)	Tempo imersão (s)	Depósitos Nº	Temperatura (°C)	Tempo calcinação (min)
ZnO	40	30	5	300	15
ZnO	40	30	5	400	15
ZnO	40	30	5	500	15
ZnO:CeO ₂	40	30	5	300	15
ZnO:CeO ₂	40	30	5	400	15
ZnO:CeO ₂	40	30	5	500	15

3.3.6 Obtenção dos Sóis dos Sistemas contendo Titânio-Zinco-Cério por Sol-Gel para Obtenção dos Óxidos Mistos na Forma de Pó

A fim de se obter os sistemas de óxidos mistos de titânio, zinco e cério através do processo *sol-gel* prepararam-se *sóis* utilizando precursores não-alcóxidos e variou-se a razão molar dos principais elementos de acordo com a Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Condições de síntese dos *sóis* de titânio, zinco e cério.

Amostra “Sol”	nTi	nZn	nCe
ZnO:CeO ₂	0	9	1
ZnO:TiO ₂ :CeO ₂	9	0,5	0,5
TiO ₂ :CeO ₂	9	0	1
TiO ₂ :ZnO:CeO ₂	9	0,5	0,5

Os precursores utilizados para titânio, zinco e cério foram tetraisopropóxido de titânio, acetato de zinco e nitrato de cério em meio etanólico. Em etanol anidro foram adicionados os precursores de maior proporção com o objetivo de se obter uma solução com concentração final de 0,11 mol L⁻¹ do precursor em questão. Por exemplo, para preparar a amostra TiO₂:ZnO:CeO₂ acrescentou-se 820 µL de C₁₂H₁₈O₄Ti, 0,0335 g de Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O e 1,85 mL de Ce(NO₃)₃ (0,0825 mol L⁻¹) a aproximadamente 22,3 mL de etanol anidro obtendo-se um volume final de 25,0 mL e um sol com concentração de Ti⁴⁺ equivalente a 0,11 mol L⁻¹.

Com o intuito de obter o sol com tamanho de partículas uniformes, o sistema foi mantido em refluxo e agitação magnética constante por 5 h, resultando em uma solução transparente e homogênea.

Durante o refluxo foram feitas sucessivas adições de 20 µL de ácido láctico (agente estabilizante) a cada dez minuto; adicionou-se um total de 200 µL, até total dissolução do

acetato de zinco e formação de um sol estável. As soluções obtidas foram armazenadas a $\sim 5^\circ\text{C}$ para prevenir futuras precipitações.

Os óxidos mistos, por fim, foram obtidos por evaporação lenta do solvente através de aquecimento brando $\sim 60^\circ\text{C}$ e posterior calcinação a 900°C durante 2 h.

Figura 3.6: Esquema experimental para obtenção dos óxidos mistos.

3.3.7 Técnicas de Caracterização

3.3.7.1 Espectroscopia de absorção no UV-Vis

As absorções/transmissões dos *sóis* e dos filmes foram medidas na região de 280 a 700 nm no Espectrofotômetro *HP 8453 Diode Array*. Os filmes foram fixados diretamente no porta-amostra e como referência utilizou-se o substrato do filme, limpo e sem depósito.

3.3.7.2 Difração de Raios X (XRD)

A caracterização estrutural dos sistemas de óxidos auxiliada por difração de raios X, foi realizada em suporte de vidro, a temperatura ambiente, no difratômetro de raios X SIEMENS D5000 no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP .

3.3.7.3 Difração de Raios X Variando a Temperatura

Com a finalidade de estudar a variação estrutural do sistema $\text{TiO}_2\text{:CeO}_2$ com o aumento da temperatura utilizou-se o difratômetro de Raios X Bruker D8 em colaboração com o Departamento de Física da University of Warwick (Coventry, UK).

O difratômetro está equipado com uma célula de reação química para estudos na presença de gases (oxidante e redutor) variando a pressão e temperatura até 10 bar e 900 °C respectivamente; o equipamento também possui um detector de estado sólido Vantec que permitir a seleção rápida para estudos *in situ*.

3.3.7.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa de Filmes (DRS)

As medidas de espessura dos filmes foram determinadas adotando valores fixos de índice de refração do material e coletando os espectros de franjas de interferência no equipamento NanoCalc 2000[®] da MIKROPACK, composto por uma fonte de luz de halogênio e fibra óptica FCTR-IR400-2-ME-FR.

3.3.7.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa do Pó (DRS)

Os espectros de reflectância difusa dos óxidos mistos na forma de pó foram realizados no Espectrômetro de reflectância difusa DH-2000-Ball da Ocean Optics.

3.3.7.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As micrografias foram obtidas no microscópio Zeiss EVO 50 do Departamento de Química/FFCLRP. Para obtenção das imagens as amostras foram preparadas como descrito no item 2.3.11.14.

3.3.7.7 Microscopia Eletrônica de Varredura de Efeito de Campo (FEG-SEM)

As SEM da superfície dos filmes finos foram realizadas no FEI Tecnai G2-20 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFMG.

3.3.7.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

O sistema TiO₂:CeO₂ também foi caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão utilizando um microscópio JOEL 2100 TEM/STEM, com tensão de aceleração de 200 KV, do Departamento de Física da University of Warwick.

3.3.7.9 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As imagens de microscopia de força atômica foram realizadas no equipamento Shimatzu modelo SPN 9600 do Departamento de Química.

3.3.7.10 Espectroscopia de Fluorescência

Os espectros de excitação e emissão UV-visível dos luminóforos foram realizados a temperatura ambiente no espectrofluorímetro SPEX TRIAX FLUOROLOG 3, lâmpada de Xe 450 W, equipado com fotomultiplicadora Hamamatsu R928P.

3.3.7.11 Testes Fotocatalíticos

3.3.7.10.1 Filmes Finos

A atividade fotocatalítica dos filmes foi medida através da degradação do corante rodamina-101 com irradiação de luz utilizando-se lâmpada de xenônio (Xenarc D – H4R – 35 W); a degradação foi analisada por fluorescência.

Escolheu-se a rodamina-101 para a realização dos testes fotocatalíticos devido à fotossensibilidade apresentada pelo corante e possibilidade de colocá-la na forma de filme nos substratos de vidro.³³ A solução de rodamina foi impregnada nos filmes formando uma segunda camada, como será explicado a seguir.

Nas Figuras 3.7, 3.8 e 3.9 encontram-se a estrutura, e os espectros de absorção e emissão do corante. Através desses dados é possível perceber algumas vantagens em utilizar a rodamina-101 no teste de atividade fotocatalítica.

Figura 3.7: Estrutura da rodamina-101.

Figura 3.8: Espectro de absorção no UV-vis da rodamina-101 em etanol.

Figura 3.9: Espectro de emissão da rodamina-101 em etanol, $\lambda_{ex} = 365$.

Preparou-se uma solução acidificada de rodamina-101 em etanol com concentração de $2,79 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A acidificação da solução foi feita borbulhando-se vapor de HCl na solução. Depois de pronta a solução foi armazenada em local escuro para evitar qualquer degradação causada por fonte luminosa.

A acidificação do corante é necessária quando a rodamina-101 encontra-se em solventes polares, pois o grupo carboxílico participa de um típico equilíbrio ácido-base entre as formas catiônicas e zwitteriônicas. Entretanto uma solução uniforme é obtida pela adição de uma pequena quantidade de ácido ou base, constituída da forma catiônica se na adição de ácido e da forma zwitteriônica se na adição de base.³⁴ A estrutura da rodamina-101 na forma catiônica usada no presente estudo encontra-se na Figura 3.10.

Figura 3.10: Estrutura da rodamina-101 acidificada.

As camadas de rodamina-101 foram depositadas somente em um dos lados do substrato contendo o filme de ZnO:CeO₂, protegeu-se um lado do filme e por *dip-coating* uma camada de rodamina-101 foi depositada (Figura 3.11); após a deposição o filme permaneceu sob processo de secagem por dois dias à temperatura ambiente seguido de aquecimento a 100 °C por 24 h (no escuro).

Figura 3.11: Esquema da rodamina-101 depositada sob o filme de ZnO:CeO₂.

Os filmes de ZnO:CeO₂ com a camada de rodamina-101 depositada foram irradiados com luz. A irradiação foi feita pelo lado oposto ao da rodamina-101 de maneira que para a radiação alcançar a camada do corante, antes deveria passar através das camadas de ZnO:CeO₂, Figura 3.12.

Figura 3.12: Esquema do procedimento experimental do teste de fotodegradação da rodamina-101.

Os filmes foram irradiados por 8 h com o objetivo de analisar a degradação da rodamina-101 e por consequência o poder de proteção das camadas de zinco e cério dos filmes. Para tanto, mediu-se por fluorescência a emissão da rodamina-101 a cada hora de exposição.

3.3.7.11.2 Sistemas de Óxidos Mistos

Os testes de atividade fotocatalítica para os óxidos mistos foram realizadas de acordo com item 2.3.11.10.

3.4 Resultados e Discussão

3.4.1 Filmes Finos

Na Figura 3.13 encontram-se as imagens dos filmes nanoestruturados de $\text{ZnO}:\text{CeO}_2$ e ZnO após deposição de 5 camadas e tratamento térmico a 500°C . Os revestimentos para aplicação na área de proteção solar mostraram-se altamente transparentes.

Figura 3.13: Fotografia dos filmes finos de $\text{ZnO}:\text{CeO}_2$ e ZnO com 5 camadas e tratados a 500°C .

3.4.1.1 Espectroscopia de Absorção no UV-Vis

As soluções precursoras dos óxidos, *sóis* de zinco e zinco-cério, foram caracterizadas por absorção no UV-vis. Analisando a Figura 3.14 é possível perceber que os *sóis* que contêm cério possuem maior absorção. No espectro, a absorção máxima está localizada entre 205 e 210 nm para todos os *sóis*, apresentando uma banda adicional em 275 nm para os filmes com cério. Nota-se também que o envelhecimento do sol influencia na intensidade da absorção, o sol preparado após um ano (sol de zinco-cério “V”) apresenta absorbância 30% maior que o sol com um dia de envelhecimento (sol de zinco-cério “N”).

Figura 3.14: Espectro de absorção no UV-vis dos *sóis* de zinco e zinco-cério: novo “N” e velho “V”.

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível foi usada para confirmar a boa absorbância do filme na região do ultravioleta e boa transmitância no visível.

Após deposição de cada camada por *dip-coating* as amostras eram calcinadas e então a cada camada do material formada realizava-se a medida de absorção. Portanto para cada material na sua respectiva temperatura de calcinação obtiveram-se cinco medidas. Com isso

foi possível realizar uma comparação entre os filmes de ZnO e ZnO:CeO₂ nas diferentes temperaturas de calcinação, 300, 400 e 500 °C. Também foi analisada a influência do número de camadas na absorção de cada amostra.

Os espectros de absorção dos filmes de ZnO e ZnO:CeO₂ são apresentados na Figura 3.15.

Analisando as amostras, Figura 3.15, vê-se que todas as amostras comportam-se de maneira semelhante por todo o espectro analisado, elevada absorbância no ultravioleta e baixa no visível, com um máximo em 300 nm para todos os filmes.

Ao comparar os filmes somente de óxido de zinco, nota-se um aumento da absorbância à medida que se deposita mais camadas, devido ao aumento da espessura do filme e consequente aumento da quantidade de ZnO na superfície do substrato. É importante ressaltar que o filme de ZnO calcinado a 300 °C apresenta baixa absorbância quando comparado aos filmes calcinados nas demais temperaturas; além disso os espectros não ficaram tão bem definidos quanto os outros, este fato se deve a baixa temperatura de calcinação, que não leva a formação completa do ZnO no substrato.

Os filmes contendo o sistema ZnO:CeO₂ também apresentam aumento da absorbância a medida que são depositadas mais camadas de sol sobre a superfície do substrato. Com o aumento da temperatura de calcinação também é observado um ligeiro aumento da absorbância. No caso do ZnO:CeO₂ calcinado a 300 °C diferentemente do ZnO calcinado nessa mesma temperatura, as curvas de absorbância em função do comprimento de onda são bem definidas e com valores de absorbância significantes. Neste caso já se observa a formação do sistema.

Já os filmes contendo o sistema ZnO:CeO₂ quando comparados aos filmes de ZnO em cada temperatura de tratamento térmico, apresentam valores de absorbância maiores a cada

camada de filme depositada, o que indica que a presença do cério ajuda a elevar a capacidade de absorção no ultravioleta dos filmes, principalmente em ~300 nm.

Figura 3.15: Espectros de absorção no UV-Vis dos filmes obtidos em diferentes temperaturas de calcinação: a) ZnO 300 °C, b) ZnO 400 °C, c) ZnO 500 °C, d) ZnO:CeO₂ 300 °C, e) ZnO:CeO₂ 400 °C e f) ZnO:CeO₂ 500 °C.

3.4.1.2 Determinação do Gap Óptico

A boa transmissão na região visível e absorção na região do UV correspondem ao *band gap* ideal para os filmes finos. O plot de Tauc,³⁵ como citado anteriormente, é normalmente usado para determinar o intervalo de *band gap* óptico em filmes fino através da seguinte equação:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{Equação 7}$$

onde α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia de fóton e E_g é o *band gap* óptico. O coeficiente de absorção óptico α pode ser calculado a partir da equação:

$$\alpha d = \ln(1/T) \quad \text{Equação 8}$$

em que T é a transmitância e d é a espessura dos filmes.

O *band gap* óptico foi estimado pela extrapolação da região linear do gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus energia de fóton (Figura 3.16), os valores extrapolados resultam em *band gap* de 3,10 e 3,18 eV para os filmes de ZnO:CeO₂ de ZnO, respectivamente. Estes valores têm relevância na proteção UV.

Figura 3.16: Curva de $(\alpha h\nu)^2$ versus energia de fóton e espectro de transmitância óptica (interior) para os filmes de ZnO e ZnO:CeO₂ calcinados a 500 °C.

3.4.1.3 Difratometria de Raios X

Na Figura 3.17 está representado o padrão de XRD do filme fino calcinado a 500 ° C. As distâncias interplanares observadas estão relacionadas às fases CeO_2 do tipo fluorita, estrutura cúbica (cfc) e grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (225); e ZnO , sistema hexagonal, unidade de célula primitiva e grupo espacial $\text{P6}_3\text{mc}$ (186),³⁶ entretanto a visualização dos picos referente ao ZnO é mais nítida, uma vez que o CeO_2 está presente na faixa de 10%.

O tamanho médio de cristalito das partículas sobre os filmes foi calculado pela fórmula de Scherrer³⁷ e os valores estimados para ZnO e $\text{CeO}_2\text{:ZnO}$ foram 25,1 e 19,8 nm respectivamente. Os tamanhos de cristalitos apresentam um decréscimo com a presença de cério.

Figura 3.17: Difratoograma de raio X do filme fino de ZnO:CeO_2 .

3.4.1.3 Microscopia eletrônica de Varredura

A SEM foi utilizada para obter imagens que permitam determinar, mesmo que aproximadamente, a espessura dos filmes. A fim de obter tais imagens foi feito um corte

transversal no substrato. As fotomicrografias obtidas para os filmes de ZnO e ZnO:CeO₂ com cinco camadas e termicamente tratados a 500 °C estão representadas na Figuras 3.18.

Figura 3.18: Microscopia eletrônica de varredura dos filmes a-b) ZnO e c-d) ZnO:CeO₂ com cinco camadas depositadas.

Observa-se que o filme constituído por cinco camadas de ZnO possui espessura entre 130 nm a 180 nm (Figura 3.18) e o filme formado pelo sistema ZnO:CeO₂ apresenta espessura de ~ 270 nm.

As imagens de FEG-SEM, Figura 3.19A e B, mostram o aspecto morfológico dos filmes finos de ZnO e CeO₂:ZnO sobre a superfície do substrato. Os filmes depositados têm estrutura granular com tamanho de partícula estimado em aproximadamente 25 nm para o filme de ZnO formando pequenos agregados (Fig. 3.19A) e para o filme de ZnO:CeO₂ os tamanhos das partículas variam de 50-100 nm para os aglomerados em evidência (região mais

clara) referente a fase de CeO_2 ; também é possível observar que as pequenas partículas de ZnO formam aglomerados de 125 nm (Fig. 3.19B). Comparando os valores de tamanho de partícula com os valores de tamanho de cristalito (calculada por difração de raios X) para ZnO: CeO_2 , observa-se uma grande diferença devido à formação de agregados ou de aglomerados dos nanocristalitos. É digno de nota dizer que os tamanhos de cristalito e de partícula não são necessariamente os mesmos uma vez que as partículas podem ser formadas por um grande número cristalitos.³⁸

Figura 3.19A: FEG-SEM dos filmes finos de ZnO em diferentes aumentos.

Figura 3.19B: FEG-SEM do filme fino ZnO:CeO₂ em diferentes aumentos.

3.4.1.4 Microscopia de Força Atômica

Atualmente a microscopia de força atômica tem sido muito utilizada na caracterização de filmes finos devido, principalmente, ao fato de fornecer muita informação a respeito da topografia das superfícies analisadas. A técnica possui várias vantagens em relação às microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão, para estudo de filmes, entre elas: dispensa o uso de vácuo ou de recobrimento da amostra, a possibilidade de se realizar

medidas diretas de altura e rugosidade, além de, para estruturas ordenadas, poder obter imagens com resolução atômica.³⁹

O filme ZnO:CeO₂ foi analisado por AFM com intuito de avaliar a rugosidade superficial e realizar possíveis comparações com as imagens obtidas por FEG-SEM. As topografias de superfície em 2D e 3D do filme tratado a 500 °C obtidas por AFM estão ilustradas na Figura 3.20.

Figura 3.20: Imagens de MFA para o filme ZnO:CeO₂ depositado sobre vidro e tratado a 500 °C por 15 min a) Área 4 μm² e b) 3D- Área 4 μm².

O filme apresenta estrutura densa e sem trincas, com grãos relativamente esféricos e com dimensões nanométricas. Na Figura 3.20b é evidenciada a diferença de rugosidade e que a mesma é elevada. A presença de “montanhas” de diferentes tamanhos deve-se, provavelmente, à formação de dois óxidos que constituem o sistema estudado, ZnO e CeO₂. Tal observação corrobora com as informações obtidas a partir das imagens de FEG-SEM, mais uma vez pode-se afirmar a presença de aglomerados maiores referentes à formação do CeO₂. Observa-se, ainda, através da topografia do filme máximos da ordem de 290 nm.

3.4.1.5 Medidas de Espessura por Reflectância Especular dos Filmes

A Figura 3.21 a-b mostra os perfis de reflectância especular para os filmes de ZnO e ZnO:CeO₂, usados na obtenção da espessura dos filmes por meio dos padrões de franjas de interferência, ajustados com o software Nanocal[®] versão 2.3.1. Para o ajuste foram usados índices de refração 1,80 e 1,85 e os valores de espessura determinados em aproximadamente 112 e 216 nm para os filmes de ZnO e ZnO:CeO₂ respectivamente.

A figura a seguir mostra a reflectância especular dos filmes e através da mesma pode-se notar a presença das franjas de interferência, quanto maior o número de franjas maior a espessura do filme.

a)

b)

Figura 3.21: Perfis de reflectância especular extraídos do software Nanocal[®] para os filmes de a) ZnO 500 °C e b) ZnO:CeO₂ 500 °C.

3.4.1.6 Perfilometria

As medidas de perfilometria foram realizadas com o intuito de avaliar a espessura média dos filmes e comparar com os resultados obtidos pelo método óptico e por SEM. Neste caso avaliou-se a espessura em função da extensão do filme, ampliando a análise uma vez que as medidas de espessuras observadas por reflectância especular e SEM foram obtidas pontualmente.

Os perfis de espessura apresentados nas Figuras 3.22 e 3.23 para os filmes de ZnO e ZnO:CeO₂ densificados a 500 °C mostram medidas realizadas a partir da região central do filme, passando pela região de borda e atingindo a superfície do substrato, uma vez que as medidas de perfilometria fazem uso da diferença substrato/amostra (ΔZ) para determinar a espessura dos filmes. Na figura o *ponto atual* é referente ao substrato sem amostra e livre de interferentes e *ponto de referência* referente à região com filme depositado; o quadro em azul (ΔZ) exibe o valor da espessura do filme.

Foram realizadas inúmeras medidas de perfilometria nas duas faces dos filmes, no entanto optou-se por demonstrar apenas dois exemplos, nos quais foram averiguados o menor e maior valor de espessura. No filme de ZnO, Figura 3.22, observam-se valores de espessura muito próximos, mínimo de 105,4 nm e máximo de 107,4 nm, indicando a alta homogeneidade do material, que pode ser atribuída às condições de síntese e deposição dos filmes, características que garantem uma regularidade superficial.

Figura 3.22: Perfil de espessura do filme densificado a 500 °C a base de ZnO.

Para o filme de ZnO:CeO₂ (Figura 3.23) uma grande diferença (~100 nm) nos valores de espessura foi observado, sendo o valor mínimo 198,4 nm e o máximo 302,3 nm. Uma vez que a síntese e o processo de deposição são idênticos aos realizados para o filme de ZnO, atribuí-se esta grande variação a estrutura do filme e ao mecanismo de densificação das camadas de óxidos mistos sobre o substrato.

Todos os valores de espessura dos filmes encontrados pelas técnicas discutidas anteriormente encontram-se dispostos na Tabela 3.4.

Figura 3.23: Perfil de espessura do filme densificado a 500 °C a base de ZnO:CeO₂.

Tabela 3.4: Valores de espessura dos filmes ZnO e ZnO:CeO₂ obtidos a partir das microscopias de varredura e força atômica, reflectância especular e perfilometria.

Amostra	SEM (nm)	AFM (nm)	Reflectância (nm)	Perfilometria (nm)
ZnO	130-180	-	112	107
ZnO:CeO ₂	270	287	216	200-300

As espessuras determinadas através da SEM podem apresentar pequenos desvios em relação ao valor real, isto devido ao processo de obtenção das imagens. A fratura transversal no filme é feita mecanicamente podendo atingir então a parte visualizada do filme, além disso, pequenas alterações na seleção da área a ser medida influenciarão no valor final. O filme de ZnO mostra-se altamente homogêneo com pequena variação do tamanho da

Nanocompostos a base de cério com aplicações na absorção da radiação ultravioleta 127

espessura por SEM, quando comparado ao filme de ZnO:CeO₂; este apresenta grande variação no tamanho de espessura devido à presença de duas fases, como discutido anteriormente. Para o filme de ZnO:CeO₂ as espessuras determinadas por SEM, AFM e reflectância encontram-se na faixa determinada por perfilometria, técnica esta que foi aplicada em diversas regiões de um mesmo filme.

Dos valores da Tabela 3.4 nota-se o aumento de aproximadamente três vezes na espessura do filme quando adicionado cério ao material.

3.4.1.7 Estudo de Fotoproteção

Uma fina camada de rodamina, um corante fluorescente, foi revestida por camadas protetoras de radiação UV, para estudar a eficácia da película protetora na redução da fotodegradação do corante sob irradiação UV.

Na Figura 3.24 encontra-se o espectro de emissão da rodamina protegida por diferentes número de camadas do agente protetor, ZnO:CeO₂ obtido a 500 °C, após 8 horas de irradiação. As medidas realizadas nas demais horas de experimento apresentaram o mesmo perfil do espectro da Figura 3.24.

Figura 3.24: Espectros de Emissão dos filmes com rodamina-101 com diferentes camadas de ZnO:CeO₂ medidos à temperatura ambiente, comprimento de onda de excitação fixo em 530 nm.

Através dos espectros percebe-se uma grande diferença na emissão da rodamina com diferentes camadas de proteção. À medida que aumenta a quantidade de camadas protetoras ZnO:CeO₂ menor é a fotodegradação do corante, portanto maior é a proteção e eficácia do material.

3.4.2 Sistemas de Óxidos Mistos

3.4.2.1 Difração de Raios X

Os óxidos mistos preparados por *sol-gel* apresentam picos de reflexão característicos de amostras cristalinas, Figuras 3.25. Para as amostras ZnO:CeO₂ e TiO₂:CeO₂, observou-se através dos difratogramas a formação individual dos óxidos, no primeiro sistema os picos são característicos da fase ZnO, sistema hexagonal e grupo espacial P6₃mc, e da fase CeO₂, sistema cúbico e grupo espacial Fm-3m; enquanto que no segundo sistema os picos são característicos da fase TiO₂ rutila, sistema tetragonal e grupo espacial P4₂/mnm; e da fase CeO₂.³⁷

Os sistemas formados pelos três elementos de interesse em diferentes proporções apresentam-se de maneira semelhante, Figura 3.25. Em ambos, os picos são característicos das fases TiO₂ rutilo e CeO₂, entretanto nesses materiais não foi observada a formação da fase ZnO como esperado, em seu lugar identifica-se a fase ZnTiO₃, sistema romboédrico e grupo espacial R-3.³⁷ Apesar dos sistemas serem constituídos das mesmas fases, esperava-se observar diferenças nas intensidades dos picos devido à variação na proporção dos óxidos.

Figura 3.25: Difratomogramas de raios X dos óxidos mistos sintetizados por *sol-gel* em diferentes proporções.

Os difratogramas e as devidas relações com as fichas cristalográficas encontram-se no apêndice A.3.2 desta tese.

3.4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A SEM foi utilizada para observação da superfície e obtenção de imagem tridimensional, e através desta técnica avaliar forma e tamanho das partículas obtidas. As fotomicrografias obtidas para os sistemas de óxidos preparados via *sol-gel* estão representados nas Figuras 3.26 a 3.29.

Os materiais sintetizados apresentam morfologias e tamanho de partículas variadas; as partículas nanométricas formam microagregados com exceção da Figura 3.27, referente ao sistema ZnO:TiO₂:CeO₂.

Na Figura 3.26 encontram-se as imagens do sistema ZnO:CeO₂ (9:1), o tamanho das partículas de aspecto esférico foi estimado por SEM entre 50 e 100 nm. No entanto observa-se que tais partículas podem ser constituídas de unidades menores.

Figura 3.26: Imagens de SEM do sistema ZnO:CeO₂: a) 30.00 KX, b) 50.00 KX e c) 100.00 KX.

Ao acrescentar um terceiro elemento, titânio, no sistema anterior, a morfologia do material foi completamente alterada. Observa-se na Figura 3.27 a formação de partículas esféricas perfeitas, altamente dispersas e homogêneas. Através das imagens pode-se notar um possível recobrimento das fases de CeO₂ e ZnTiO₃ pela fase do TiO₂ que encontra-se em maior proporção.

Figura 3.27: Imagens de SEM do sistema $\text{ZnO}:\text{TiO}_2:\text{CeO}_2$ (9:0,5:0,5): a) 30.00 KX, b) 50.00 KX e c) 100.00 KX.

O terceiro sistema estudado foi o $\text{TiO}_2:\text{CeO}_2$ (9:1). Numa pequena região da amostra de $\text{TiO}_2:\text{CeO}_2$ (9:1) notou-se o aparecimento de uma estrutura bem definida, na forma de esferas constituídas por hexágonos e pentágonos, lembrando a estrutura dos fulerenos,⁴⁰ além da formação de placas porosas micrométricas.

Após longas discussões a respeito da estrutura encontrada, foi descartada a possibilidade de contaminação da amostra, uma vez que algumas dessas partículas esféricas parecem sair de uma placa maior de $\text{TiO}_2:\text{CeO}_2$, Figura 3.28. Estas formas são homogêneas com diâmetro de aproximadamente 300 nm.

Figura 3.28: Imagens de SEM do sistema $\text{TiO}_2:\text{CeO}_2$ (9:1) a) 10.00 KX, b) 30.00 KX, c-d) 100.00 KX, e) 50.00 KX e f) 100.00 KX.

As imagens do material $\text{TiO}_2\text{:ZnO:CeO}_2$ (9:0,5:0,5) assemelham-se as obtidas para o material de ZnO:CeO_2 mostrando a formação de partículas nanométricas que se encontram microagregadas.

Figura 3 29: Imagens de SEM do sistema $\text{TiO}_2\text{:ZnO:CeO}_2$ (9:0,5:0,5): a) 30.00 KX, b) 50.00 KX e c) 100.00 KX.

3.4.2.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa

Os espectros de reflectância difusa dos óxidos mistos estão representados na Figura 3.30. Observa-se que todos os óxidos possuem baixa taxa de reflectância na região UV e alta no visível, indicando alta absorção no ultravioleta e transparência no visível. Os óxidos mistos contendo a maior quantidade de titânio ($\text{TiO}_2\text{:CeO}_2$ e $\text{TiO}_2\text{:ZnO:CeO}_2$) absorvem numa faixa maior de comprimento de onda que os demais óxidos; por outro lado os óxidos com maior concentração de zinco são os que menos refletem na região do UV (maior absorção).

Figura 3.30: Espectros de reflectância difusa^(e) dos óxidos mistos obtidos por *sol-gel* para determinação do E_g .

As curvas de reflectância do $\text{TiO}_2:\text{CeO}_2$ (--) e $\text{TiO}_2:\text{ZnO}:\text{CeO}_2$ (--) são semelhantes as do TiO_2 puro determinadas anteriormente (ver Figura 2.24), enquanto que as dos sistemas $\text{ZnO}:\text{CeO}_2$ (--) e $\text{ZnO}:\text{TiO}_2:\text{CeO}_2$ (--) se assemelham a reflectância do ZnO puro. Espera-se, portanto, que as características de absorção dos materiais sejam direcionadas pelos óxidos presentes em maior quantidade.

Através dos dados extraídos por espectroscopia de reflectância difusa, o *band gap* do material foi determinado pelo método de Tauc, descrito no item 2.4.8. As curvas para utilizadas para determinação do E_g encontram-se ilustradas na Figura 3.31. Os materiais contendo o titânio em maior proporção apresentam $E_g \sim 2,5$ eV, enquanto que os materiais contendo zinco em maior proporção apresentam E_g maiores, 2,8 eV e 3,1 eV para o $\text{ZnO}:\text{CeO}_2$ e $\text{ZnO}:\text{TiO}_2:\text{CeO}_2$ respectivamente. A presença da fase de CeO_2 em todos os casos

^(e) A reflectância está indicada em %, diferentemente da unidade empregada no capítulo anterior, devido ser outro o equipamento utilizado para aquisição dos espectros.

leva a diminuição do *band gap* dos óxidos de zinco e titânio.

Todos os valores de *band gap* encontrados indicam que os óxidos mistos podem ser aplicados como absorvedores de UV.

Figura 3.31: Espectros de Absorção por energia de fóton dos óxidos mistos obtidos por *sol-gel* para determinação do Eg.

3.4.2.4 Atividade Fotocatalítica

O método de determinação condutométrica (Rancimat[®]) tem confirmado sua eficiência para estimar a atividade catalítica de pigmentos inorgânicos. Assim como discutido no capítulo anterior; o comportamento dos óxidos mistos foi avaliado através das medidas de atividade fotocatalítica.

As análises comparativas dos óxidos mistos obtidos por *sol-gel* encontram-se na Figura 3.32.

Figura 3.32: Atividade Fotocatalítica dos óxidos mistos obtidos por *sol-gel*.

Durante o período analisado os sistemas TiO₂:CeO₂ e TiO₂:ZnO:CeO₂ mantiveram-se como antioxidante diferentemente dos sistemas ZnO:CeO₂ e ZnO:TiO₂:CeO₂ que após cinco horas de experimento passaram a atuar como fotocatalisadores acelerando a degradação do óleo de rícino. Apesar de apresentar alto Δ_{AF} frente aos demais sistemas de óxidos mistos, o ZnO:CeO₂ e o ZnO:TiO₂:CeO₂ seguem como promissor candidatos a filtro UV uma vez que os índices de atividade fotocatalítica desses materiais são menores que dos óxidos de zinco e titânio comerciais (ver Figura 2.34)

3.4.2.5 O caso especial do TiO₂:CeO₂

As curiosas partículas de TiO₂:CeO₂ atraíram muita atenção da comunidade científica nos últimos dois anos deste doutorado. Em colaboração com o Prof. Richard I. Walton (University of Warwick), novas sínteses e estudos adicionais a respeito deste sistema foram realizados.

O sistema de óxidos $\text{TiO}_2\text{:CeO}_2$ foi sintetizado como descrito no item 3.3.6, no entanto a temperatura de obtenção do material foi variada ($200\text{ }^\circ\text{C}$) na tentativa de reproduzir as partículas com morfologia como as da Figura 3.2.8.

Na Figura 3.33 estão apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de transmissão para o sistema $\text{TiO}_2\text{:CeO}_2$ (9:1). Apesar da formação de aglomerados (Figura 3.33a) é possível observar que estes são formados por partículas menores de forma cúbica com tamanho aproximado de 40 nm. Da Figura 3.33b extraiu-se informações a respeito dos parâmetros de rede do material, observou-se um espaçamento de $3,519\text{ }\text{\AA}$ correspondente ao plano (1,0,1) em concordância com os resultados oriundo do XRD.

Figura 3.33: Microscopia eletrônica de transmissão do $\text{TiO}_2\text{:CeO}_2$ a) 200.00 KX e b) 300.00 KX.

Os difratogramas mostram alta cristalinidade, a formação da fase anatase na presença e na ausência de cério, e o estreitamento dos picos quando adicionado Ce ao sistema indicando aumento do tamanho dos cristais. Também foram realizadas medidas de difração de raios X em função da temperatura, neste caso a amostra é calcinada dentro do próprio equipamento que registra o difratograma a cada $100\text{ }^\circ\text{C}$, variou-se a temperatura de 50 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Neste caso observou-se crescimento da fase anatase até $800\text{ }^\circ\text{C}$ e da fase $\text{Ce}_4\text{Ti}_9\text{O}_{26}$ a partir de $825\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 3.34: a) Difratoograma de raios X e b) Difratoograma de raios X em função da temperatura de calcinação.

Na Figura 3.35 encontra-se representada a estrutura do $\text{Ce}_4\text{Ti}_9\text{O}_{26}$ formada após calcinação do material a 900 °C.

Figura 3.35: Estrutura proposta para o $\text{Ce}_4\text{Ti}_9\text{O}_{26}$.

3.5 Conclusões Parciais

Filmes Finos

Os filmes finos de ZnO e ZnO:CeO₂ foram preparados com sucesso através do método sol-gel não-alcoóxico, um método simples e de baixo custo. Os filmes foram depositados, por dip-coating, em substrato de vidro (borosilicato) mantendo constante a deposição de 5 camadas. A espessura do filme pode ser controlada pelas condições de revestimento, sendo a viscosidade da solução precursora e o processo de densificação do filme as características mais relevantes. Para deposição dos filmes foram sintetizados precursores coloidais (sol), estáveis e translúcidos que após deposição favoreceram a formação de filmes finos transparentes e com elevada absorção no UV. A presença do cério nos filmes elevou consideravelmente a capacidade de absorção UV dos filmes.

Os filmes finos depositados a 500 °C foram selecionados para os estudos finais. As caracterizações morfológicas mostraram a formação de filmes nanoestruturados formados por grãos esféricos de alta rugosidade e livre de rachaduras. As espessuras dos filmes variam de 100 a 300 nm, sendo os filmes de ZnO os que apresentaram os menores valores de espessura (~110 nm); a introdução do CeO₂ no sistema aumentou em até 3 vezes a espessura dos filmes.

Os valores de band gap determinados para os filmes foram 3,10 e 3,18 para os filmes de ZnO:CeO₂ e ZnO respectivamente, tais valores estão relacionados à estrutura nanocristalina dos filmes e sugerem, juntamente com os demais resultados, a aplicação destes materiais como revestimento para proteção solar.

Sistemas de Óxidos Mistos

Os óxidos mistos preparados por *sol-gel* apresentaram picos de reflexão característicos de amostras cristalinas. Observou-se a formação individual das fases dos óxidos de ZnO,

CeO₂ e TiO₂, quando os filmes são formados por apenas 2 dos elementos de interesse. Para os sistemas contendo os 3 elementos (ZnO:CeO₂:TiO₂ e TiO₂:ZnO:CeO₂) identificou-se a formação da fase ZnTiO₃.

Os materiais sintetizados apresentam morfologias e tamanho de partículas variadas, no geral encontram-se na forma de microagregados de partículas nanométricas. O sistema TiO₂:CeO₂, chamou atenção devido a presença de algumas estruturas bem definidas, na forma de esferas constituídas por hexágonos e pentágono, e portanto foi alvo de estudos adicionais.

A refletância difusa e as atividades fotocatalíticas mostraram respectivamente que as amostras possuem alta capacidade de absorção no ultravioleta e a maioria dos compostos atua como supressores de oxidação do óleo de rícino. A presença do cério nos sistemas atenuou a atividade fotocatalítica dos óxidos de titânio e zinco, compostos altamente fotocatalíticos empregados atualmente como filtro UV.

As caracterizações morfológicas, estruturais e ópticas e os testes de atividade fotocatalítica, pelo método da determinação condutométrica, indicam que os materiais podem ser aplicados como filtros UV para diversos fins.

3.6 Referências

- [1] Trovarelli, A.; *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press, London-UK, 1^a Ed., 508 (2005).
- [2] Dominguez, S.; Pereira, T. J.; Florentino, A. O.; Cavalheiro, A. A.; Saeki, M. J. *Caracterização estrutural da cerâmica $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{1-x}O_{2-d}$ pelo método de Rietveld*. Cerâmica 53, 205-211 (2007).
- [3] Martins, T. S.; Hewer, T. L. R.; Freire, R. S. Cério: *Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais*. Quím. Nova 30, 2011-2006 (2007).
- [4] Elidrissi, B.; Addou, M.; Regragui, M.; Monty, C.; Bougrini, A., Kachouane, A. *Structural and optical properties of CeO₂ thin films prepared by spray pyrolysis*. Thin solid films 379, 23-27, (2000).
- [5] Silva Filho, R. B. *Estudo de Caracterização de Rota de Síntese de Dióxido de Titânio*. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica), Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, (2006).
- [6] Thamaphat, K.; Limsuwan, P.; Ngotawornchai B.; Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM, Kasetsart J. (Nat. Sci.) 42 (5), 357 - 361 (2008).
- [7] Batista, P. S. *Propriedades morfológicas e estruturais e rendimento quântico de geração de radicais hidroxila em amostras sintetizadas de dióxido de titânio*. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia (2010).
- [8] Diebold, U., The surface science of titanium dioxide, Surf. Sci.Rep. 48, 53-229 (2003)
- [9] Mills, A.; Hill, G.; Bhopal, S.; Parkin, I. P.; O'neil, S. A. *Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis*. J. Photochem. and Photobio. A 160, 185-194 (2003).
- [10] Saez, R.; Caro, P. A.; Rare Earth - *Cursos de verano de El Escorial*. Editorial Complutense, Madrid, 1^a Edição (1998).
- [11] Beck, F.; Schulz, H. *Heterogeneous catalysis with titanium/chromium (III) oxide + TiO₂ composite anodes*. Electrochim. Acta 29(11), 1569-1579 (1984).
- [12] ter Veen, H. R. J.; Kim, T.; Wachs, I. E.; Brongersma, H. H. *Applications of High Sensitivity-Low Energy Ion Scattering (HS-LEIS) in heterogeneous catalysis*. Catal. Today 140, 197-201(2009).
- [13] Niu, Y.; Xing, M.; Zhang, J.; Tian, B. *Visible light activated sulfur and iron co-doped TiO₂ photocatalyst for the photocatalytic degradation of phenol*. Cat. Today 201, 159-166 (2013).
- [14] Fishera, M. B.; Keaneb, D. A.; Fernández-Ibáñezc, P.; Colreavyb, J.; Hinderd, S. J.; McGuigan, K. G.; Pillai, S. C. *Nitrogen and copper doped solar light active TiO₂ photocatalysts for water decontamination*. Appl. Cat. B: Env. 130-131, 8-13 (2013).
- [15] Baek, W-H.; Seo, I.; Yoon, T-S.; Lee, H. H.; Yun, C. M.; Kim, Y-S. *Hybrid inverted bulk heterojunction solar cells with nanoimprinted TiO₂ nanopores*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93, 1587-1591, (2009).

-
- [16] Lee, J.; Jho, J. Y. *Fabrication of highly ordered and vertically oriented TiO₂ nanotube arrays for ordered heterojunction polymer/inorganic hybrid solar cell*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 95, 3152–3156 (2011).
- [17] Serpone, N.; Dondi, D.; Albini, A. *Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreen and suncare products*. Inorg. Chim. Acta 360, 794-802 (2007).
- [18] Tsay, C-Y.; Cheng, H-C.; Chen, C-Y.; Yang, K-J.; Lin, C-K. *The properties of transparent semiconductor Zn_{1-x}Ti_xO thin films prepared by the sol-gel method*. Thin Solid Films 518, 1603-1608 (2009).
- [19] Mathews, N. R.; Morales, E. R.; Cirtés-Jacome, M. A.; Antonio, J. A. T. *TiO₂ thin films – Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties*. Sol. Energy 83, 1499-1508 (2009).
- [20] Bosshard, G. Z. *Propriedades ópticas e estruturais do óxido de zinco contendo enxofre*. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (2012).
- [21] Rodnyi, P. A.; Khodyuk, I. V. *Optical and luminescence properties of zinc oxide*. Condensed Matter Spectroscopy Division 11, 776-785 (2011).
- [22] Pascal, P. *Nouveau Traité de Chimie Minérale*. Massom & Cia Editeurs, Tome V, Paris, 182 (1962).
- [23] Fu, Y.Q.; Luo, J.K.; Du, X.Y. ; Flewitt, A.J.; Li, Y.; Markx, G.H.; Walton, A.J.; Milne, W.I. *Recent developments on ZnO films for acoustic wave based bio-sensing and microfluidic applications: a review*. Sens. and Actuators B 143, 606-619 (2010).
- [24] Chopra, K.L.; Major, S.; Pandya, D.K.. *Transparent Conductors – A status review*. Thin solid films 102, 1-46 (1983).
- [25] Tokumoto, M. S. *Estudo estrutural dos precursores intermediários e colóides derivados do acetato de zinco e propriedades elétricas, óticas e estruturais dos filmes de óxido de zinco dopados com índio*. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara (2000).
- [26] Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; Sol-Gel Science. In: Academic Press, Editor, Academic Press, San Diego (1990).
- [27] Gugliemi, M. ; Carturan, G. *Precursors for Sol-Gel preparation*. J. Non-Cryst. Solids 100, 16-30 (1988).
- [28] Silva, R. F. *Filmes de óxido de zinco dopado com alumínio ou európio: preparação e caracterização*. Tese (Doutorado em Química), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto (2001).
- [29] Oliveira, A. R. M.; Zarbin, A. J. G. *Um procedimento simples e barato*. Quím. Nova 28(1), 141-144 (2005).

-
- [30] Scriven, L. E. *Better Ceramics through chemistry III*. Mat. Res. Soc., Pittsburg (1988).
- [31] Garcia, R. B. R. *Síntese de $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ pelo processo sol-gel para aplicação como filmes resistentes à corrosão*. Dissertação (Mestrado em Física e Química de Materiais Aeroespaciais), Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São Paulo (2009).
- [32] Lima, S. A. M. *Fotoluminescência de óxido de zinco e óxido de zinco contend európio. Eletroluminescência de dispositivos de óxido de zinco e de óxido de zinco contendo európio ou térbio ou túlio*. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara (2005).
- [33] Parejo, P. G.; Zayat, M.; Levy, D. *Highly efficient UV-absorbing thin-film coatings for protection of organic materials against photodegradation*. J. Mat. Chem. 16, 2165-2169 (2006).
- [34] Clark, J. L.; Miller, P. F.; Rumbles G. *Red Edge Photophysics of Ethanolic Rhodamine 101 and the Observation of Laser Cooling in the Condensed Phase*. J. Phys. Chem. 102, 4428-4437 (1998).
- [35] Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*. Phys. Status Solid 15, 627–637 (1966).
- [36] ICDD-JCPDS database of crystallographic data from Search-Match[®] software. CeO_2 (JCPDS), TiO_2 (JCPDS), ZnO (JCPDS) e ZnTiO_3 (JCPDS).
- [37] Cullity, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley, Reading, MA, 2^a edição (1978).
- [38] Von Dreele, R.B.V. *Neutron Rietveld Refinement*. Rev. Mineral. Geochem. 63, 81–98 (2006).
- [39] Filho, R. B.; Mattoso, L. H. C. *Estudos de polímeros por microscopia de força atômica*. Comunicado Técnico EMBRAPA (2003).
- [40] Liu, Z.; Suenaga, K.; Lijima, S. *Imagining the structure of an individual C_{60} fullerene molecule na its deformation process using HRTEM with atomic sensitivy*. JACS 129, 6666-6667 (2007).

Considerações Finais

4. Considerações Finais

Ao longo dos últimos anos nanocompostos a base de cério foram sintetizados e cuidadosamente estudados baseados nas aplicações desejadas. Todos os materiais empregados mostraram-se excelentes absorvedores de radiação UV devido as suas propriedades discutidas durante o texto. Além disso, os nanocompostos a base de cério apresentam a possibilidade de serem aplicados como filtro UV em diversos fins, formulações cosméticas, de tintas, como revestimento e outros.

O fosfato de cério (CePO_4) foi o alvo principal do estudo pelo fato de apresentar partículas ideais para serem incluídas em veículos de formulações. Atualmente o CePO_4 hidrotermal (1:1) é avaliado em relação a seu uso em protetores solares (cosmético) para uso utópico; o trabalho vem sendo desenvolvido no Laboratório de Terras Raras (doutorado Vitor C. Seixas). Optou-se por dar continuidade ao estudo aplicando CePO_4 hidrotermal (1:1) em consequência da facilidade de síntese, uma vez que todos os fosfatos apresentaram as características desejadas. A escolha foi, então, baseada na metodologia empregada. A síntese hidrotermal é barata, rápida e de baixo consumo de energia.

Outros nanocompostos, baseados em óxidos, foram sintetizados com intuito de estudar a versatilidade dos materiais. Tendo em vista as propriedades de absorção UV, assim como o comportamento fotocatalítico dos óxidos atualmente empregados na indústria (TiO_2 , ZnO e CeO_2); sistemas contendo estes óxidos obtidos por uma rota sintética suave (*sol-gel*) foram caracterizados. Assim como os fosfatos, os sistemas de óxidos mistos mostraram alta capacidade de absorção UV e baixa atividade fotocatalítica. Estes óxidos podem ser aplicados tanto na forma de pó como na forma de filme fino para revestimento de superfícies que necessitem alguma proteção UV.

Mais uma vez enfatizamos a alta qualidade e versatilidade dos nanocompostos a base de cério, sintetizados por novas e modificadas metodologias, quando aplicados na absorção da radiação ultravioleta.

A1. Índice de Figuras

Capítulo 1

Figura 1.1: Comparação do crescimento das publicações relacionadas à proteção UV nos últimos anos. (Fonte: Web of Knowledge).	2
Figura 1.2: Número de publicações em Terras Raras nas últimas décadas com ênfase na contribuição de alguns países incluindo o Brasil. (Fonte: Web of Knowledge).	2
Figura 1.3: Radiações eletromagnéticas.....	3
Figura 1.4: Espectro da radiação solar no topo da atmosfera e no nível do mar.....	5
Figura 1.5: Espectro eletromagnético com destaque para os tipos de radiação UV	6
Figura 1.6: Fórmula estrutural genérica dos filtros orgânicos	11
Figura 1.7: Esquema simplificado da: a) transições eletrônicas mais comuns e b) excitação do estado fundamental e relaxamento do estado excitado.....	11
Figura 1.8: Interação por espalhamento entre a luz e as partículas dos filtros inorgânicos.....	14
Figura 1.9: Representação da energia de separação entre as bandas de valência e condução em sólidos.	15
Figura 1.10: Representação da distribuição radial dos orbitais atômicos em função da distância ao núcleo	19
Figura 1.11: Diagrama de parcial de níveis de energia dos íons, Ce^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} , com destaque para suas transições principais.....	21

Capítulo 2

Figura 2.1: Ânion tripolifosfórico.....	31
Figura 2.2: Representação geral do processo Pechini.....	32
Figura 2.3: Representação esquemática da organização das microemulsões: a) Água em óleo (A/O) e b) Óleo em água (O/A).....	35
Figura 2.4: Espectro de infravermelho do tripolifosfato de sódio purificado.....	40
Figura 2.5: Esquema experimental da síntese por microemulsão.....	43
Figura 2.6: Esquema geral do princípio Rancimat®	45
Figura 2.7: Espectro da lâmpada de Xenônio na região de 200 a 1200 nm.....	45
Figura 2.8: Formação do spin adduct para o PBN.....	47
Figura 2.9: Esquema utilizado para determinação da atividade fotocatalítica das amostras.	50

Figura 2.10: Espectros de absorção na região do infravermelho dos CePO ₄ sintetizados por Pechini e calcinados a 700, 800 e 900 °C.....	52
Figura 2.11: Espectros de absorção na região do infravermelho dos CePO ₄ sintetizados hidrotermicamente e variando a proporção dos precursores Ce ³⁺ :P ₃ O ₁₀ ⁵⁻ (1:1 e 2:1).	52
Figura 2.12: Espectros de absorção na região do infravermelho dos CePO ₄ sintetizados por microemulsão reversa variando a razão água/CTAB ($\omega_0 = 15, 20, 40, 50$).	53
Figura 2.13: Difrátogramas de raios X dos CePO ₄ sintetizados por Pechini e calcinados a 700, 800 e 900 °C.....	55
Figura 2.14: Difrátogramas de raios X dos CePO ₄ sintetizados hidrotermicamente e variando a proporção dos precursores Ce ³⁺ :P ₃ O ₁₀ ⁵⁻ (1:1 e 2:1).	57
Figura 2.15: Difrátogramas de raios X dos CePO ₄ sintetizados por microemulsão reversa variando a razão água/CTAB ($\omega_0 = 15, 20, 40, 50$).	58
Figura 2.16: Nonacoordenação da estrutura monazita do CePO ₄	59
Figura 2.17: Microscopia eletrônica de varredura para os CePO ₄ sintetizados por Pechini: a-b) Pechini_700 °C, c-d) Pechini_800 °C e, e-f) Pechini_900 °C.	61
Figura 2.18: Microscopia eletrônica de varredura para os CePO ₄ obtidos por síntese Hidrotermal: a-b) Hidrot._(1:1) e c-d) Hidrot._(2:1).	62
Figura 2.19: Microscopia eletrônica de varredura para os CePO ₄ obtidos por Microemulsão Reversa: a-b) $\omega_0 = 15$, c-d) $\omega_0 = 20$	63
Figura 2.20: Microscopia eletrônica de transmissão: a-d) CePO ₄ Hidrot. 1:1 e e-f) CePO ₄ Microem. $\omega_0 = 20$	66
Figura 2.21: Difração de elétrons do CePO ₄ Hidrot.(1:1).....	67
Figura 2.22: Espectros de Reflectância Difusa comparativo dos fosfatos de cério obtidos por Pechini e dos filtros inorgânicos ZnO, TiO ₂ e CeO ₂ : a) UVB e b) UVA	68
Figura 2.23: Espectros de Reflectância Difusa comparativo dos fosfatos de cério obtidos por Hidrotermal e dos filtros inorgânicos ZnO, TiO ₂ e CeO ₂ : a) UVB e b) UVA.	69
Figura 2.24: Espectros de Reflectância Difusa comparativo dos fosfatos de cério obtidos por microemulsão reversa e dos filtros inorgânicos ZnO, TiO ₂ e CeO ₂ : a) UVB e b) UVA.....	70
Figura 2.25: Espectros de Absorção por energia de fóton dos CePO ₄ obtidos por Pechini para determinação do Eg.....	73
Figura 2.26: Espectros de Absorção por energia de fóton dos CePO ₄ obtidos por hidrotermal para determinação do Eg.....	74
Figura 2.27: Espectros de Absorção por energia de fóton dos CePO ₄ obtidos por microemulsão reversa para determinação do Eg.	74

Figura 2.28: Espectro de absorção do CePO_4 Hidrot.(1:1).	76
Figura 2.29: Espectro de absorção resolvido do CePO_4 Hidrot.(1:1).	77
Figura 2.30: Espectro de emissão do CePO_4 Hidrot.(1:1).	78
Figura 2.31: Atividade Fotocatalítica dos CePO_4 obtidos por Pechini.	79
Figura 2.32: Atividade Fotocatalítica dos CePO_4 obtidos por Hidrotermal.....	80
Figura 2.33: Atividade Fotocatalítica dos CePO_4 obtidos por microemulsão reversa.	80
Figura 2.34: Atividade Fotocatalítica dos filtros inorgânicos ZnO e TiO_2	81
Figura 2.35: Ilustração dos processos fotoquímicos e fotofísicos envolvendo a absorção UV de semicondutores.....	82
Figura 2.36: Espectros de ressonância paramagnética eletrônica das amostras irradiadas em diferentes tempos: a) ausente de filtro inorgânico, b) CePO_4 , c) TiO_2 P25 e d) $\text{TiO}_2/\text{CePO}_4$	84
Figura 2.37: Comparação da formação de espécies reativas de oxigênio (ROS) para cada filtro inorgânico.....	85
Figura 2.38: Potencial zeta do Hidrot.(1:1) em função do pH em água desionizada com força iônica constante.....	86

Capítulo 3

Figura 3.1: Estrutura cristalina do tipo fluorita do CeO_2	93
Figura 3.2: Estruturas cristalinas do TiO_2	94
Figura 3.3: Representação da estrutura hexagonal do ZnO	96
Figura 3.4: Etapas envolvidas no processo <i>dip-coating</i>	99
Figura 3.5: Esquema do processo de deposição por <i>dip-coating</i> de <i>sóis</i> com posterior tratamento térmico.....	105
Figura 3.6: Esquema experimental para obtenção dos óxidos mistos.....	107
Figura 3.7: Estrutura da rodamina-101.	111
Figura 3.8: Espectro de absorção no UV-vis da rodamina-101 em etanol.....	111
Figura 3.9: Espectro de emissão da rodamina-101 em etanol, $\lambda_{\text{ex}} = 365$	112
Figura 3.10: Estrutura química da rodamina-101 acidificada.....	112
Figura 3.11: Esquema da rodamina-101 depositada sob o filme de $\text{ZnO}:\text{CeO}_2$	113

Figura 3.12: Esquema do procedimento experimental do teste de fotodegradação da rodamina-101.....	113
Figura 3.13: Fotografia dos filmes finos de ZnO:CeO ₂ e ZnO com 5 camadas e tratados a 500 °C.	114
Figura 3.14: Espectro de absorção no UV-vis dos <i>sóis</i> de zinco e zinco-cério: novo “N” e velho “V”.	115
Figura 3.15: Espectros de absorção no UV-Vis dos filmes obtidos em diferentes temperaturas de calcinação: a) ZnO 300 °C, b) ZnO 400 °C, c) ZnO 500 °C, d) ZnO:CeO ₂ 300 °C, e) ZnO:CeO ₂ 400 °C e f) ZnO:CeO ₂ 500 °C.	117
Figura 3.16: Curva de $(\alpha h\nu)^2$ versus energia de fóton e espectro de transmitância óptica (interior) para os filmes de ZnO e ZnO:CeO ₂ calcinados a 500 °C.	118
Figura 3.17: Difratoograma de raio X do filme fino de ZnO:CeO ₂	119
Figura 3.18: Microscopia eletrônica de varredura dos filmes a-b) ZnO e c-d) ZnO:CeO ₂ com cinco camadas depositadas.	120
Figura 3.19A: FEG-SEM dos filmes finos de ZnO em diferentes aumentos.....	121
Figura 3.20: Imagens de MFA para o filme ZnO:CeO ₂ depositado sobre vidro e tratado a 500 °C por 15 min a) Área 4 μm^2 e b) 3D- Área 4 μm^2	123
Figura 3.21: Perfis de reflectância especular extraídos do software Nanocal [®] para os filmes de a) ZnO 500 °C e b) ZnO:CeO ₂ 500 °C.	124
Figura 3.22: Perfil de espessura do filme densificado a 500 °C a base de ZnO.....	126
Figura 3.23: Perfil de espessura do filme densificado a 500 °C a base de ZnO:CeO ₂	127
Figura 3.24: Espectros de Emissão dos filmes com rodamina-101 com diferentes camadas de ZnO:CeO ₂ medidos à temperatura ambiente, comprimento de onda de excitação fixo em 530 nm. ..	128
Figura 3.25: Difratoogramas de raios X dos óxidos mistos sintetizados por <i>sol-gel</i> em diferentes proporções.	130
Figura 3.26: Imagens de SEM do sistema ZnO:CeO ₂ : a) 30.00 KX, b) 50.00 KX e c) 100.00 KX..	131
Figura 3.27: Imagens de SEM do sistema ZnO:TiO ₂ :CeO ₂ (9:0,5:0,5): a) 30.00 KX, b) 50.00 KX e c) 100.00 KX.	132
Figura 3.28: Imagens de SEM do sistema TiO ₂ :CeO ₂ (9:1) a) 10.00 KX, b) 30.00 KX, c-d) 100.00 KX, e) 50.00 KX e f) 100.00 KX.	133
Figura 3.29: Imagens de SEM do sistema TiO ₂ :ZnO:CeO ₂ (9:0,5:0,5): a) 30.00 KX, b) 50.00 KX e c) 100.00 KX.	134
Figura 3.30: Espectros de reflectância difusa dos óxidos mistos obtidos por <i>sol-gel</i> para determinação do Eg.	135

Figura 3.31: Espectros de Absorção por energia de fóton dos óxidos mistos obtidos por <i>sol-gel</i> para determinação do E_g	136
Figura 3.32: Atividade Fotocatalítica dos óxidos mistos obtidos por <i>sol-gel</i>	137
Figura 3.33: Microscopia eletrônica de transmissão do $TiO_2:CeO_2$ a) 200.00 KX e b) 300.00 KX..	138
Figura 3.34: a) Difratoograma de raios X e b) Difratoograma de raios X em função da temperatura de calcinação.....	139
Figura 3.35: Estrutura proposta para o $Ce_4Ti_9O_{26}$	139

A2. Índice de Tabelas

Capítulo 1

Tabela 1.1: Configuração eletrônica das TR^{3+} e raios iônicos das TR^{3+} octacoordenadas.	18
--	----

Capítulo 2

Tabela 2.1: Reagentes utilizados.....	37
Tabela 2.2: Principais bandas do tripolifosfato de sódio no Infravermelho.....	41
Tabela 2 3: Parâmetros de rede (em Å) dos fosfatos preparados por síntese hidrotermal e índices cristalográficos	59
Tabela 2 4: Energia de <i>band gap</i> óptico para os fosfatos de cério.....	75

Capítulo 3

Tabela 3.1: Reagentes utilizados.....	101
Tabela 3.2: Condições de deposição dos filmes pelo método <i>dip-coating</i> e do tratamento térmico..	105
Tabela 3.3: Condições de síntese dos “ <i>sóis</i> ” de titânio, zinco e cério.....	106
Tabela 3.4: Valores de espessura dos filmes ZnO e ZnO:CeO ₂ obtidos a partir das microscopias de varredura e força atômica, reflectância especular e perfilometria.....	127

A3. Informação Auxiliar

A.3.1 Susceptibilidade Magnética

As medidas de susceptibilidade magnética foram realizadas em colaboração com o Prof. Regino Saéz Puche e com a Dra. Concepción Cascales para complementação dos resultados obtidos para o CePO_4 hidrotermal.

Fosfato de cério dopado com cálcio nanométrico e fosfato de cério micrométrico foram sintetizados respectivamente através dos métodos hidrotermal e cerâmico, com o intuito de realizar comparações entre as propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas, além de averiguar o que ocorre com o estado de oxidação do cério quando introduzido outro cátion na estrutura do CePO_4 .

A.3.1.1 Síntese Hidrotermal do $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{PO}_4$

As nanopartículas de fosfato de cério dopado com cálcio $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{PO}_4$ foram obtidas de maneira semelhante ao item 2.5.7, e como fonte de cálcio utilizou-se o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A proporção adotada para a síntese foi $0,8 \text{ Ce}^{3+}:0,2 \text{ Ca}^{2+}:1 \text{ P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ e a concentração final de Ce^{3+} $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol mL}^{-1}$. Neste caso 0,02951 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 5,0 mL de água e o pH da solução ajustado em 3,5, em seguida a solução foi adicionada a 5,0 mL de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) e a 3,12 mL de $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$). As condições de síntese, lavagem e secagem do material foram realizadas conforme relatado para o CePO_4 obtido por síntese hidrotermal (item 2.5.7).

Foi realizada análise por dispersão de energia da amostra dopada. Na Tabela A.3.1 encontram-se os resultados das análises em % molar dos elementos constituintes do $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{PO}_4$.

Tabela A.3.1: Resultados obtidos da análise por dispersão de energia do $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{PO}_4$.

Espectro	Ca	Ce	Total
1	8,1	91,9	100,00
2	9,6	90,4	100,00
3	10,2	89,8	100,00

Através da quantificação por EDS nota-se que a relação final obtida foi $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_{1,5x}\text{PO}_4$, mostrando que a quantidade de cálcio é muito baixa e a dopagem desejada não ocorreu.

A.3.1.2 Síntese no Estado Sólido do CePO_4

O CePO_4 cerâmico com tamanho na ordem de micrômetro foi preparado por síntese no estado sólido entre o nitrato de cério e o dihidrogenofosfato de amônio, 0,9185 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,2445 g de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram misturados em almofariz até homogeneização dos precursores. Em seguida foram tratados termicamente sob atmosfera de argônio a 200 °C e a 500 °C, durante 1 h e 5 h respectivamente, com rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ para as duas temperaturas empregadas no processo.

A.3.1.3 Susceptibilidade Magnética (SM)

As propriedades magnéticas foram medidas usando um magnetômetro Quantum Design XL-SQUID operando na faixa de 2-300 K a 5 T. As medidas de susceptibilidade magnética foram realizadas após o resfriamento da amostra a 2 K na ausência (ZFC) e na presença de campo magnético (FC) de 500 Oe. Equipamento pertencente ao Grupo de Química do Estado da Universidad Complutense de Madrid.

Susceptibilidade Magnética

Dando continuidade a caracterização estrutural aproveitou-se das propriedades magnéticas dos sais de terras raras para confirmar a estrutura do CePO_4 e estudar o estado de oxidação do cério no mesmo. A susceptibilidade magnética foi realizada para o CePO_4 obtido por síntese hidrotermal que apresenta tamanho na ordem de nanômetros, para um CePO_4 obtido por método cerâmico que possui tamanho na ordem de micrômetros e também de um $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{PO}_4$ obtido por síntese hidrotermal e que apresenta partículas nanométricas. Este último foi caracterizado com o intuito de averiguar o que ocorre com o estado de oxidação do cério quando introduzido outro cátion na estrutura do CePO_4 .

O estudo de tal propriedade foi iniciado com a medida da susceptibilidade magnética no intervalo de temperatura de 2-300 K, na presença de um campo aplicado de $\mu_0 H_{\text{ex}} = 5$ T. Os resultados obtidos encontram-se na Figura A.3.1a. A susceptibilidade segue a lei de Curie-Weiss $\chi = C / (T - \theta)$ entre 100-300 K. A partir do valor experimental da constante de Curie se obtém o valor do momento na zona paramagnética, de $2,6205 \mu_B$ para o CePO_4 (cerâmico), $2,459 \mu_B$ para o CePO_4 (hidrotermal) e $2,282 \mu_B$ para o $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{PO}_4$ ($x \sim 0,2$).

Figura A.3.1: Suscetibilidade Magnética a) dos CePO₄ micrométrico e nanométrico e do Ce_{1-x}Ca_xPO₄ b) Simulação teórica.

O momento magnético para todas as amostras indica a existencia de Ce³⁺. A possível existencia de Ce⁴⁺ no caso da amostra Ce_{1-x}Ca_xPO₄ devido a substituição de Ce³⁺ por Ca²⁺ não foi detectada. Os desvios da lei de Curie-Weiss a temperaturas inferiores a 60 K observadas em todas os casos pode ser atribuído ao efeito de desdobramento de campo cristalino sobre o estado fundamental ²F_{5/2} correspondente a configuração 4f¹ do Ce³⁺.

Foram simuladas curvas da evolução de χ_{mol} com T empregando diferentes conjuntos de parâmetros de campo cristalino para Ce^{3+} na rede da monazita, Figura A.3.1b. Foi observado que enquanto a curva experimental o CePO_4 preparado por síntese cerâmica pode reproduzir-se satisfatoriamente em toda faixa de temperatura, os fosfatos nanocristalinos apresentam uma discrepância sistemática desde 150 K, que é mais acentuada para os materiais dopados com Ca^{2+} . Este desajuste pode ser atribuído a elevada proporção de cátions magnéticos Ce^{3+} situados na superfície das nanopartículas que apresentam um entorno rico em defeitos estruturais e possivelmente de fônons de energia, que produzem uma importante modificação do campo cristalino ao qual estão submetidos.

Dutton, S. E.; Huang, Q.; Tchernyshyov, O.; Broholm, A. L.; Cava, R. J. *Sensitivity of the magnetic properties of the ZnCr_2O_4 and MgCr_2O_4 spinels to nonstoichiometry*. Phys. Rev. B 38, 064407-1-6 (2011).

Streltsov, S. V.; Gull, E.; Shorikov, A. O.; Troyer, M.; Anisimov, V. I.; Werner, P. *Magnetic susceptibility of cerium: An LDA+DMFT study*. Phys. Rev. B 85, 195109-1-5 (2012).

A.3.2 Padrões dos difratogramas de raios X

CePO₄ - Pechini

JCPDS 32-199 - Fase monazita,
monoclínico, P21/n

JCPDS 34-394 - Fase CeO₂,
Cúbico, Fm-3m

CePO₄ - Hidrotermal

JCPDS 83-650 - Fase monazita,
monoclínico, P21/n

CePO₄ - Microemulsão

JCPDS 4-632 - Fase monazita,
hexagonal, P6222

ZnO:CeO₂ (9:1)

JCPDS 5-664 - CeO₂, cúbico,
Fm-3m

JCPDS 1-800 - ZnO, hexagonal,
P63mc

ZnO:TiO₂:CeO₂ (9:0,5:0,5)

JCPDS 21-1276 - TiO₂ rutila,
tetragonal, P42/mnm

JCPDS 89-8436 - CeO₂, cúbico,
Fm-3m

JCPDS 25-671 - ZnTiO₃,
romboédrico, R-3

$\text{TiO}_2:\text{CeO}_2$ (9:1)

JCPDS 65-192 - TiO_2 rutila,
tetragonal, P42/mnm

JCPDS 65-5923 - CeO_2 , cúbico,
Fm-3m

$\text{TiO}_2:\text{ZnO}:\text{CeO}_2$ (9:0,5:0,5)

JCPDS 21-1276 - TiO_2 rutila,
tetragonal, P42/mnm

JCPDS 65-5923 - CeO_2 , cúbico,
Fm-3m

JCPDS 25-671 - ZnTiO_3 ,
romboédrico, R-3

A4. Súmula Curricular

Juliana Fonseca de Lima

1) Formação

Ano	Título ou atividade	Instituição
2008	Graduação	Universidade de São Paulo
2013	Doutorado em andamento	Universidade de São Paulo

2) Histórico profissional

Universidade de São Paulo - USP

Vínculo Institucional

2009 - Vínculo Atual: Pós-Graduação (doutorado) , Enquadramento funcional: Pós-graduando , Carga horária: 40, Regime: Dedicação exclusiva.

2005-2008 - Vínculo: Estágio-Iniciação Científica , Enquadramento funcional: Estagiário , Carga horária: 12, Regime: Dedicação exclusiva

Atividades

08/2010 - 12/2010 - Monitoria Química Analítica Experimental II (Responsável: Anderson R. M. de Oliveira) para o curso de bacharelado em química, FFCLRP/USP.

08/2010 - 12/2010 - Monitoria Química Inorgânica Experimental (Responsável: Elia Tfouni) para o curso de bacharelado em química, FFCLRP/USP.

02/2010 - 07/2010 - Monitoria de Físico-Química Experimental (Responsável: Prof. João B. Valim) para o curso de bacharelado em química, FFCLRP/USP.

03/2009 - 07/2009 - Monitoria de Química Geral (Responsável: Prof. Osvaldo A. Serra) para o curso de bacharelado em química, FFCLRP/USP.

01/2009 - Atual - Pesquisa e desenvolvimento Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Departamento de Química. Linha de pesquisa: “*Nanocompostos a base de cério com aplicações na absorção da radiação ultravioleta*”

03/2007 - 07/2007 - Monitoria de Química Geral (Responsável: Prof. Osvaldo A. Serra) para o curso de bacharelado em química.

09/2005 - 12/2008 - Pesquisa e Desenvolvimento, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Departamento de Química. Linha de pesquisa: “*Síntese de fosfatos de cério, com alta absorvibilidade no ultravioleta e potencial aplicação em protetores solares*”

(Iniciação Científica).

University of Warwick - Warwick

Vínculo Institucional

2012 - 2012: Vínculo: Colaborador. Enquadramento funcional: Doutoranda.

Carga horária: 40 h/semana. Regime: Dedicação exclusiva. Duração: 30 dias.

Atividades: Estágio de colaboração.

Universidad Complutense de Madrid - UCM

Vínculo Institucional

09/2011 - 02/2012: Vínculo: Colaborador. Enquadramento funcional: Doutoranda.

Carga horária: 40 h/semana. Regime: Dedicação exclusiva. Duração: 6 meses.

Atividades: Estágio sanduíche doutorado.

3) Resumo da Produção Científica

Artigos

Lima, J. F.; Martins, R. F.; Serra, O. A. *ZnO: CeO₂-based nanopowders with low catalytic activity as UV absorbers*. Appl. Surf. Sci. 225, 9006-9009 (2009).

Citações: Web of Science 7; Scopus 13

Lima, J. F.; Martins, R. F.; Serra, O. A. *Transparent UV-absorbers thin films of zinc oxide: Ceria system synthesized via sol-gel process*. Opt. Mater. 35(1), 56-60 (2012).

Artigo Aceito

Lima, J. F.; Serra, O. A. *Cerium Phosphate Nanoparticles with Low Photocatalytic Activity for UV Light Absorption Application in Photoprotection*. Dyes and Pigm. **In Press**, Available online 8 January (2013) doi 10.1016/j.dyepig.2012.12.020.

Patentes ou Técnicas

Lima, J. F.; Neri, c. R.; Serra, O. A. Processo de obtenção de nanopartículas de fosfato/óxido de cério e formulações contendo o mesmo (nº.patente 01808001376 2) **2008**.

Prêmios

2012 - Poster Prize - Synthesis and UV-shielding properties of cerium-titania system, XVI BMIC

2008 - Semifinalista Prêmio Santander de Empreendedorismo, Santander

4) ResearcherID:

<http://www.researcherid.com/rid/C-3936-2012>

5) Outras informações

Participação na 1ª Advanced School on Materials for Photonic Applications - Glasses, Optical Fibers and Sol-Gel Materials (SAMPA), Unesp, Araraquara - SP, 2012.

Participação na Segunda Escuela de Materiales Nanoestructurados. Caracterización Mediante Luz de sincrotrón, La Plata, Buenos Aires-Argentina 2010.

Participação em congressos nacionais e internacionais.

Participação em escolas, mini-cursos e workshops.

Patente Licenciada

A5. Artigos completos publicados

A seguir encontram-se as cópias dos artigos publicados durante o doutorado direto de Juliana Fonseca de Lima.

Lima, J. F.; Martins, R. F.; Serra, O. A. *ZnO: CeO₂-based nanopowders with low catalytic activity as UV absorbers*. Appl. Surf. Sci. 225, 9006-9009 (2009).

Lima, J. F.; Martins, R. F.; Serra, O. A. *Transparent UV-absorbers thin films of zinc oxide: Ceria system synthesized via sol-gel process*. Opt. Mater. 35(1), 56-60 (2012)..

Lima, J. F.; Serra, O. A. *Cerium Phosphate Nanoparticles with Low Photocatalytic Activity for UV Light Absorption Application in Photoprotection*. Dyes and Pigm. ***In Press***, Available online 8 January (2013) doi 10.1016/j.dyepig.2012.12.020.