



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Compostos de Terras Raras, com Alta Absortividade no Ultravioleta, como Agentes de Proteção de Radiações Solares UV-A E UV-B

Cinara Peverari

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

Ribeirão Preto 2007



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Compostos de Terras Raras, com Alta Absortividade no Ultravioleta, como Agentes de Proteção de Radiações Solares UV-A E UV-B

Aluna: Cinara Peverari

Orientador: Osvaldo Antonio Serra

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

Ribeirão Preto 2007

Agradeço

A Deus

Inteligência suprema, causa primária de todas as coisas.

Obrigada.

ISABELLA

Minha filhinha, minha vida, minha felicidade, **MINHA RAZÃO DE VIVER.**

ADO

"Amor da minha vida, daqui até a eternidade, nossos destinos foram traçados na
maternidade" - Cazuza

Meu único, verdadeiro e eterno AMOR.

Muito obrigada pelo companheirismo, pelo amor incondicional, por me agüentar nas
vésperas de prova, de seminários... Obrigada por fazer parte da minha vida, por
amar e me fazer tão feliz.

AMO VOCÊS!!!!!!!!!!!!!!!

Aos meus pais: Eli e Suray

Obrigada por acreditarem em mim. Vocês são responsáveis por tudo que sou.

Obrigada pela dedicação de sempre, por me entenderem nos momentos mais difíceis.

Vocês são os melhores pais que alguém pode ter. Exemplo de amor e cumplicidade com os
filhos.

Obrigada por serem meus pais. Tenho muito orgulho de vocês!

Amo vocês!

As minhas irmãs Elaine e Flávia.

Obrigada pelas conversas, brigas, convivência e por me aturarem.

Amo vocês!

Ao meu sobrinho Gabriel

Por estar sempre ao meu lado e por todo amor que temos um pelo outro.

Aos meus queridos sobrinhos Pedro e Vitor.

Fofurinhas da tia. Vocês me dão muitas alegrias.

Amo vocês!

A vocês Isabella, Ado, Mãe, Pai, Elaine, Flávia, Gabriel, Pedro e Vitor, eu

dedico essa tese.

Minhas queridas amigas Maria Elisa, Rebeca e Luciana.

"Amigo é coisa para se guardar debaixo de 7 chaves, dentro do coração...

Amigo é coisa para se guardar no lado esquerdo do peito..." - Milton Nascimento

Conhecemos bem o verdadeiro significado da amizade. Vocês são muito queridas e

amadas. Obrigada pelas conversas, pelos conselhos, por todos esses anos de

companheirismo e pelas MUITAS risadas. Nós somos verdadeiras amigas felizes.

Agradecimentos

Ao professor Serra, meu orientador, pela oportunidade, paciência, amizade e por acreditar em mim.

A todos os professores do departamento que contribuíram de algum modo, e especial a professora Rogéria.

A FAPESP pela bolsa de doutorado direto concedida.

A professora Yassuko e a todos os amigos do laboratório de Bioinorgânica.

Aos amigos Anderson, Ana Paula, Aninha, Carlo (Caco) Cláudio, Fernanda, Janaína, Juliana, Lívia, Luciano, Marquinhos, Miguel, Paulo César (PC), Priscilla, Simone e Vinícius; por todos os trabalhos, conversas, cafezinhos e os momentos e churrascos que estivemos juntos. Em especial, a Aninha que muito contribuiu para este trabalho.

Aos técnicos do departamento de química pelas análises realizadas. Ao pessoal da secretaria, principalmente Lâmia e Bel, que se tornaram queridas amigas. Ao Dias pelas cópias.

Ao Departamento de Física da FFCLRP – USP, em especial ao Carlão pelo auxílio com o difratômetro de raios X

A Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, em especial ao José Augusto do laboratório de Microscopia.

A todos que estiveram comigo nos momentos felizes e tristes, a quem dedico um carinho especial. À Ceila e Sinésio, Vanessa, Luiz Gustavo, Luiz Felipe, Luiz Flávio, Carlos, Dona Amália e Seu Santinho.

E a todas aquelas pessoas que estiveram sempre ao meu lado, e que de alguma maneira participaram deste trabalho durante estes anos.

"Valeu a pena? Tudo vale a pena

Se a alma não é pequena"

Fernando Pessoa

ÍNDICE

Resumo	iii
Abstract	iv
Capítulo 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1- TERRAS RARAS	1
1.2- CÉRIO	10
1.3-TOXICIDADE	12
1.4-ÓXIDO DE ZINCO	12
1.5-A RADIAÇÃO SOLAR E A PELE	13
1.5.1- Efeitos Benéficos das Radiações UV	17
1.5.2- Efeitos Maléficos das Radiações UV a Curto e Médio Prazo	17
1.5.3- Efeitos Maléficos das Radiações UV a Longo Prazo.....	18
1.5.4-Propriedades Ópticas da Pele	18
1.6- PROTETORES SOLARES	19
1.6.1-Características Ideais de Protetor Solar	20
1.7 PROTETORAS SOLARES INORGÂNICOS (físicos).....	20
1.8- MÉTODO DE AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO SOLAR.....	23
1.9- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	24
1.10- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	25
1.11- TÉCNICA DE MICROANÁLISE	26
1.12- ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA.....	26
1.13- ATIVIDADE CATALÍTICA	28
1.14- ÓLEO DE RÍCINO (Castor Oil)	29
1.15- AUTOXIDAÇÃO	31
1.16- 743 RANCIMAT (Ω METROHM Íon Analysis)	31
1.17- PRINCÍPIO RANCIMAT	32
1.18- ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	33
Capítulo 2 – OBJETIVOS.....	38
2.1- OBJETIVO GERAL DO TRABALHO	38
2.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS DO TRABALHO	38
Capítulo 3 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	39
3.1- PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS CeO ₂ – ZnO	39

3.1.1- Método Pechini.....	39
3.2.- PREPARAÇÃO DE CeO ₂ POR DIFERENTES MÉTODOS	41
3.2.1- Precipitação de Hidróxidos (direta).....	41
3.2.2- Precipitação com Ácido Oxálico	41
3.2.3- Precipitação de Hidroxicarbonatos	42
3.3- TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO	42
3.3.1- Difractometria de Raios X pelo Método do Pó	42
3.3.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
3.3.3- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	43
3.3.4- Espectroscopia de Absorção no UV-Vis.....	44
3.3.5- Espectroscopia Eletrônica de Reflectância Difusa	44
3.3.6- Determinação da Constante de Célula do Condutivímetro.....	46
3.3.7- Atividade Catalítica.....	46
3.3.8- Atividade Fotocatalítica	47
Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1- ANÁLISE DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PELO MÉTODO DO PÓ.....	50
4.2- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	51
4.3- MICROSCOPIA ELETRÔNICA TRANSMISSÃO	56
4.4- ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA UV-Vis	58
4.5- ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA.....	59
4.6- ATIVIDADE CATALÍTICA	62
4.7- ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	65
4.8- MEV DE CeO ₂ PREPARADO POR DIFERENTES MÉTODOS.....	71
4.9- ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DAS AMOSTRAS CONTENDO CeO ₂	74
Capítulo 5 – CONCLUSÕES FINAIS	77
Capítulo 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

RESUMO

A luz do sol possui radiação ultravioleta (UV) que pode ser dividida em luz UV-A, com comprimentos de onda na região de 400 a 320 nm; luz UV-B, na região de 320 a 290 nm e luz UV-C para radiações com comprimento de onda menor do que 290 nm, sendo esta última absorvida na atmosfera pelo ozônio.

O ser humano dispõe de mecanismos protetores naturais contra as radiações solares, tal como a melanogênese. Entretanto, estes são insuficientes e, por isso, torna-se necessário proteger adequadamente a pele utilizando protetores solares, a fim de minimizar as lesões cutâneas causadas pela radiação solar. Quimicamente, a função dos protetores solares é a absorção da radiação UV, protegendo a pele dos efeitos da exposição à luz solar.

Este trabalho visa a preparação de compostos de cério, via método Pechini, com a finalidade de utilizá-los como um componente inorgânico de protetores solares de elevado FPS, juntamente ou substituindo substâncias tais como ZnO e TiO₂. A caracterização dos compostos deverá ser realizada por difratometria de raios X, microscopias de eletrônicas de varredura e transmissão, espectroscopia eletrônica de reflectância difusa (ERD) e testes de atividade catalítica e fotocatalítica, pelo método da determinação condutométrica (adaptação RANCIMAT[®]).

ABSTRACT

Sunlight emits ultraviolet radiation (UV) which is subdivided into three different UV wavelengths: UV-A band in the range of 400-320 nm; UV-B band in the range of 320-290 nm and UV-C band for radiations lesser than 290 nm. The latter is absorbed in the atmosphere's ozone layer.

Human beings have natural protective mechanisms against solar radiations, such as melanogenesis. However, it has been reported that these mechanisms are insufficient to prevent skin damage. Thus, adequate the use of sunscreen (or UV filters) is needed in order to minimize cutaneous injuries caused by solar radiation. Chemically, the function of solar protectors relies on the absorption of UV radiation, which protects the skin from the effect of the exposition to solar light.

The present study reports on the synthesis of CeO₂-ZnO systems according to Pechini's method. Our objective is to further understand how ZnO modifies the CeO₂ nanostructured as we search for a new UV filter material. The characterization of composites will be carried through by X-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), diffuse reflectance spectroscopic and tests of catalytic activity and photocatalytic activity, for the method of the conductometric determination (RANCIMAT Ω adaptation).

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1- TERRAS RARAS

Na parte inferior da tabela periódica (Figura 1) encontram-se duas filas extras de elementos que, aparentemente, não puderam ser enquadrados na organização elegante do material proposto pelo químico russo Dimitri Mendeleev. Os Lantanídeos constituem um conjunto ou série de elementos da Tabela Periódica, após o lantânio ($Z = 57$), com números atômicos de 57 (lantânio) a 71 (lutécio). Todos eles têm dois elétrons na camada mais externa, numa configuração $6s^2$. São classificados juntos porque nesta série de elementos o aumento de um próton no núcleo corresponde a um aumento de elétrons nos orbitais sub-nível 4f e por isso constituem o bloco f da Tabela Periódica, juntamente com os Actinídeos. As energias relativas dos orbitais nd e (n-1)f são bastante próximas e sensíveis à ocupação destes orbitais. Os átomos neutros apresentam algumas irregularidades nas suas configurações eletrônicas, destacando-se a excepcional estabilidade das configurações f^7 dos elementos Európio e Gadolínio. Os cátions com carga +3 apresentam configurações estritamente $4f^n 5d^0 6s^0$.

TABELA PERIÓDICA () = ESTIMATIVA

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18						
1 H HIDROGÊNIO 1.00794	<p>NÚMERO ATÔMICO</p> <p>SÍMBOLO</p> <p>NOME</p> <p>PESO ATÔMICO</p>																2 He HELIO 4.002602						
3 Li LÍTIO 6.941	4 Be BERÍLIO 9.012182	<p>FAMÍLIA</p> <p>1 Metal Alcalino 17 Halogênios</p> <p>2 Metal Alcalino Terroso 18 Gases Nobres</p> <p>3 a 12 Metal de Transição</p>										5 B BORO 10.811	6 C CARBONO 12.0107	7 N NITROGÊNIO 14.0067	8 O OXIGÊNIO 15.9994	9 F FLUOR 18.9984032	10 Ne NEÔNIO 20.1797	13 Al ALUMÍNIO 26.981538	14 Si SILÍCIO 28.0855	15 P FÓSFORO 30.973761	16 S ENXOFRE 32.065	17 Cl CLORO 35.453	18 Ar ARGÔNIO 39.948
19 K POTÁSSIO 39.0983	20 Ca CÁLCIO 40.078	21 Sc ESCÂNDIO 44.955910	22 Ti TITÂNIO 47.867	23 V VANÁDIO 50.9415	24 Cr CROMO 51.9961	25 Mn MANGANÊS 54.938049	26 Fe FERRO 55.845	27 Co COBALTO 58.933200	28 Ni NÍQUEL 58.6934	29 Cu COBRE 63.546	30 Zn ZINCO 65.409	31 Ga GÁLIO 69.723	32 Ge GERMÂNIO 72.64	33 As ARSÊNIO 74.92160	34 Se SELÊNIO 78.96	35 Br BROMO 79.904	36 Kr CRÍPTÔNIO 83.798						
37 Rb RUBÍDIO 85.4678	38 Sr ESTRÔNCIO 87.62	39 Y ÍTRIO 88.90585	40 Zr ZIRCONÍO 91.224	41 Nb NÍOBIO 92.90638	42 Mo MOLIBDÊNIO 95.94	43 Tc TECNÉCIO 97.9072	44 Ru RUTÊNIO 101.07	45 Rh RÓDIO 102.90550	46 Pd PALÁDIO 106.42	47 Ag PRATA 107.8682	48 Cd CADMIO 112.411	49 In ÍNDIO 114.818	50 Sn ESTANHO 118.710	51 Sb ANTIMÔNIO 121.760	52 Te TELÚRIO 127.60	53 I IODO 126.90447	54 Xe XENÔNIO 131.293						
55 Cs CÉSIO 132.90545	56 Ba BÁRIO 137.327	Lantanídeos		72 Hf HÁFNIO 178.49	73 Ta TANTÁLIO 180.9479	74 W TUNGSTÊNIO 183.84	75 Re RÊNIO 186.207	76 Os ÓSMIO 190.23	77 Ir IRÍDIO 192.217	78 Pt PLATINA 195.078	79 Au OURO 196.96655	80 Hg MERCÚRIO 200.59	81 Tl TÁLIO 204.3833	82 Pb CHUMBO 207.2	83 Bi BISMUTO 208.98038	84 Po POLÔNIO 208.9824	85 At ASTATO 209.9871	86 Rn RADÔNIO 222.0176					
87 Fr FRÂNCIO 223.0197	88 Ra RÁDIO 226.0254	Actinídeos		104 Rf RUTERFÓDIO 261.1088	105 Db DÚBNIU 262.1141	106 Sg SEABÓRGIO 266.1219	107 Bh BÓHRIO 264.12	108 Hs HÁSSIO (277)	109 Mt MEITENERIO 268.1388	110 Ds DARMSTADTIO (271)	111 Rg ROENTGÊNIO (272)												
57 La LANTÂNIO 138.9055	58 Ce CÉRIO 140.116	59 Pr PRASEODÍMIO 140.90765	60 Nd NEODÍMIO 144.24	61 Pm PROMÉCIO 144.9127	62 Sm SAMÁRIO 150.36	63 Eu EUROPIU 151.964	64 Gd GADOLÍNIO 157.25	65 Tb TÉRBIO 158.92534	66 Dy DISPRÓDIO 162.500	67 Ho HÓLMIO 164.93032	68 Er ÉRBIO 167.259	69 Tm TULÍO 168.93421	70 Yb ÍTERBIO 173.04	71 Lu LUTÉCIO 174.967									
89 Ac ACTÍNIO 227.0277	90 Th TÓRIO 232.0381	91 Pa PROTACTÍNIO 231.03588	92 U URÂNIO 238.02891	93 Np NEPTÚNIO 237.0482	94 Pu PLUTÔNIO 244.0642	95 Am AMÉRICIO 243.0614	96 Cm CÚRIO 247.0704	97 Bk BERQUÉLIO 247.0703	98 Cf CALIFÓRNIO 251.0796	99 Es EINSTEÍNIO 252.0830	100 Fm FÉRMIO 257.0951	101 Md MENDELEVIO 258.0984	102 No NOBÉLIO 259.1010	103 Lr LAURÊNCIO 262.1097									

Figura 1. Tabela periódica.

A configuração eletrônica dos elementos está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Configuração eletrônica dos elementos da família dos lantanídeos.

Z	Nome	Símbolo	Configuração
57	Lantânio	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²
58	Cério	Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²
59	Praseodímio	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²
60	Neodímio	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²
61	Promécio	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²
62	Samário	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²
63	Európio	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²
64	Gadolínio	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
65	Térbio	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²
66	Disprósio	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²
67	Hôlmio	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²
68	Érbio	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²
69	Túlio	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²
70	Ytérbio	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²
71	Lutécio	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

O lantânio não tem elétron 4f, mas é classificado como lantanídeo devido às similaridades no comportamento químico. O mesmo acontece com ítrio (Y) e escândio (Sc). Estes elementos Y, Sc e a família do La compõe um grupo chamado de TERRAS RARAS [1].

O termo Terra Rara foi atribuído devido a descoberta, na Suécia, no final do século XVIII, de um mineral novo e incomum e às dificuldades iniciais na sua separação. Estes elementos não escassos quando considerados em termos de abundância na crosta terrestre, pois o mais raro, túlio, está presente no mesmo nível que a prata [2]. Monazita, bastnazita e xenotímia são os minerais mais importantes e processados industrialmente, dentre os mais de 250 minerais catalogados como contendo Terras Raras. A quantidade de Terras Raras extraída da bastnazita e monazita foi de 98200 toneladas no ano de 2002 [3].

Na Natureza as terras raras estão amplamente espalhadas, mas concentrações economicamente viáveis são pouco freqüentes. O Brasil possui uma das dez maiores reservas mundiais conhecidas de óxidos de terras raras [4].

As primeiras aplicações das terras raras foram 100 anos após a descoberta das primeiras terras raras (Y e Ce), aproximadamente em 1800. A história industrial desses elementos iniciou-se com o desenvolvimento por Carl Auer von Welsbach de um dispositivo de muito sucesso na época, que melhorou a iluminação artificial: as camisas de lampiões a gás. Welsbach, sabendo que muitos óxidos brilham fortemente sob aquecimento, tentou encontrar alguns óxidos adequados os quais incandesceriam em contato com a chama. Após examinar várias misturas de óxidos

verificou que o melhor resultado era dado pela mistura de 99% de óxido de tório e 1% de óxido de cério. Suas idéias e técnicas foram patenteadas em 1891 [5-8].

Até os anos 80, uma das maiores aplicações das terras raras era em catálise, onde são usadas geralmente na forma de óxidos [8]. Estes têm sido extensivamente investigados como co-catalisadores em aplicações comerciais, pois sua adição ao material catalítico melhora a atividade, seletividade e aumenta a estabilidade térmica do mesmo. Por exemplo, as terras raras são usadas no tratamento de emissões gasosas, rejeitos líquidos e, principalmente, no tratamento de emissões automotivas e em processos de craqueamento de frações do petróleo (estabilização de zeólitas) [9-13].

No tratamento de emissões automotivas, o óxido de cério (também conhecido como céria, que é um sólido não estequiométrico de duas fases, composto de óxido de Ce^{3+} e Ce^{4+}) é o mais utilizado devido às suas propriedades de oxi-redução, alta mobilidade de oxigênio e também por ser um estabilizador [9,10,13].

Zeólita é um aluminossilicato cristalino com estrutura tridimensional formada pela associação de tetraedros de silício (SiO_4) e alumínio (AlO_4), ligados uns aos outros pelos átomos de oxigênio. As zeólitas são consideradas como os catalisadores mais importantes na indústria petroquímica. Além de serem sólidos porosos, apresentam sistemas de canais e cavidades específicas e área superficial elevada. As estabilidades química e térmica em zeólitas são conseguidas pelas diferentes condições de troca iônica e pré-tratamento (calcinação e ativação). Estas condições podem ser controladas visando a obtenção de catalisadores ativos e seletivos para reações que necessitam de acidez elevada para se processarem (por

exemplo, isomerização, alquilação e craqueamento de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos). As terras raras na forma de óxidos ou cloretos são adicionadas a zeólitas para melhorar sua estabilidade térmica e hidrotérmica. Os íons Ln^{3+} atuam como contra-íons, compensando a carga eletrônica e proporcionando estabilidade estrutural à zeólita. Além disso, incrementam a acidez no sistema, através da dissociação protônica das moléculas de água coordenadas ao íon no interior das cavidades zeolíticas, evitando assim a desaluminação da zeólita e, conseqüentemente, aumentando a atividade catalítica. Zeólitas Y contendo terras são conhecidas como componentes de catalisadores FCC ("fluid catalytic cracking") para o craqueamento de frações do petróleo [12,13].

Na indústria de vidro as terras raras são também muito utilizadas e o cério é um dos elementos mais empregados. O primeiro estudo de cério em vidro foi feito por Schott em 1880; este é usado na forma de óxido nos materiais de polimento de vidro e também na descoloração do mesmo. Como todos os vidros, com exceção daqueles de alta qualidade óptica, contém ferro e este absorve luz dando uma coloração verde intensa ao vidro, então, adiciona-se óxido de cério com a finalidade de oxidar Fe(II) a Fe(III); assim, o vidro que inicialmente tinha coloração verde passa a ter uma coloração amarela azulada. Para neutralizar este tom resultante utiliza-se um corante de cor complementar como, por exemplo, o óxido de neodímio. Na coloração de vidro, a mistura Ce/Ti é utilizada para dar a coloração amarela, Nd/Se ou Er para coloração rósea, Nd a coloração azul-violeta e Pr a cor verde [7, 13-15].

A aplicação de terras raras como ímãs permanentes vem crescendo bastante nos últimos anos e isto pode ser verificado pelo número de patentes de novas

formulações. Os ímãs permanentes comerciais mais comuns são SmCo_5 e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, sendo o último destes o ímã permanente com maior campo magnético específico que se conhece. Esses ímãs são utilizados em motores, relógios, tubos de microondas, transporte e memória de computadores, sensores, geradores, microfones, raios X, imagem de ressonância magnética (IRM), separação magnética, etc [7,16-18].

Materiais luminescentes são chamados de luminóforos . Esses materiais são constituídos por uma rede cristalina (hospedeira) e um centro luminescente, que é o ativador. O $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ é um exemplo de material luminescente, onde o Y_2O_3 é a rede cristalina e o íon Eu^{3+} o ativador. As aplicações dos fósforos de terras raras são inúmeras e uma dessas aplicações é em tubos de televisores coloridos, onde são usados para produzir as três cores primárias: vermelha, azul e verde. As transições responsáveis por essas cores são $5D_0 \rightarrow 7F_J$ ($J=2$) do íon Eu^{3+} , emissão em 611 nm (vermelha); $5D_4 \rightarrow 7F_J$ ($J=5$) do íon Tb^{3+} , emissão em 545 nm (verde) e a transição $5d \rightarrow 4f$ do íon Eu^{2+} , emissão em 450 nm (azul). Esses materiais, além de serem usados em aparelhos de televisão, são usados também em fibras ópticas, lâmpadas fluorescentes, LEDs, tintas, vernizes, marcadores ópticos luminescentes, telas de computadores, detecção de radiação (raios-gama e elétrons), etc. Como podemos observar, as aplicações baseadas na luminescência das terras raras têm alcançado uma posição importante na sociedade moderna [13, 19-21].

Uma outra aplicação das terras raras é na fabricação de lasers. Os materiais a serem utilizados como meio laser ativo, para a obtenção de alta potência, devem possuir linhas de emissão (luminescência) estreitas, bandas de absorção intensas e tempos de decaimento do estado metaestável longos para armazenamento de

energia. Algumas matrizes sólidas apresentam estas características quando são incorporadas pequenas quantidades de impurezas. As terras raras apresentam naturalmente estas características pois possuem transições intra-configuracionais proibidas por dipolo elétrico e, portanto, com tempos de decaimentos longos, além de os elétrons estarem relativamente blindados com relação ao campo cristalino sendo, então, pouco sensíveis ao hospedeiro [7, 22-28].

Em sistemas biológicos os elementos terras raras têm sido extensivamente estudados, devido às suas propriedades excepcionais, principalmente, as espectroscópicas e magnéticas. Esses elementos são geralmente usados como sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas e suas funções, especialmente proteínas que se ligam ao cálcio. Eles são usados também como agentes de contraste em RMN, devido às suas propriedades magnéticas [29, 30].

Nos sistemas biológicos os íons lantanídeos, todavia, interagem com materiais biológicos em caminhos específicos, substituindo os íons cálcio, bem como outros íons, tais como Zn(II), Mg(II), Fe(II) e Fe(III), fornecendo informações sobre esses materiais e os processos químicos ocorridos com biomoléculas que contém estes elementos [29-31].

Os complexos de terras raras são utilizados em imunologia para diagnóstico clínico. Esse método baseado no uso de marcadores luminescentes é chamado de fluoroimunoensaio e é utilizado na investigação de enzimas, anticorpos, células e hormônios, entre outros [29, 32-35].

As vantagens em utilizar os íons lantanídeos como marcadores luminescentes são várias, pois é um método seguro, de baixo custo e apresenta maior

especificidade. Os ensaios são mais sensíveis que radioimunoensaios e a luminescência pode ser medida rapidamente, com alto grau de sensibilidade e exatidão [29, 33, 34, 36].

Na medicina uma aplicação já estabelecida dos íons terras raras é como agente de contraste em diagnóstico não invasivo de patologias em tecidos, por imagem de ressonância magnética nuclear (RMN).

Os agentes de contraste são substâncias paramagnéticas que alteram os tempos de relaxação dos prótons da água dos tecidos onde se localizam e podem ser detectados com facilidade. Ou seja, uma substância paramagnética administrada ao corpo altera a intensidade de imagem de RMN indiretamente, encurtando os tempos de relaxação T_1 e/ou T_2 da água dos tecidos [13, 29].

Muitos compostos de terras raras são investigados para esse fim e muitos pesquisadores estão focalizando suas pesquisas em agentes de contraste mais eficientes e seletivos. Dentre os lantanídeos, atualmente, o gadolínio é o mais importante elemento utilizado clinicamente como agente de contraste.

A combinação de diversas inovações na ciência dos materiais, ciências biológicas, sínteses inorgânica e bioinorgânica, química do estado sólido, métodos preparativos em escala industrial e caracterização analítica são as chaves para o desenvolvimento de novas aplicações dos elementos terras raras em diversas áreas [37].

1.2- CÉRIO

O cério foi descoberto por Mosander em 1839 e o seu nome atribuído em homenagem ao asteróide “Ceres” [1]. 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 bastnaesita os minerais que possuem maior quantidade de cério, 44% e 49,8%, respectivamente [2].

Os estados de oxidação possíveis para os íons de cério são: +3 ($4f^1$) e +4 ($4f^0$), e seus íons apresentam bandas de apreciável absorvidade na região do ultravioleta (absorvidade molar $> 10^3$ L.cm⁻¹.mol⁻¹).

O Ce⁴⁺ é a única espécie tetrapositiva das TR suficientemente estável para subsistir em soluções aquosas ou em compostos sólidos. Os únicos compostos binários de Ce(IV) são o dióxido, CeO₂, o óxido hidratado, CeO₂.nH₂O e o tetrafluoreto CeF₄. O dióxido, quando puro, é branco amarelado, podendo ser obtido pela calcinação do hidróxido Ce(OH)₃ ou qualquer dos vários sais de cério, como o oxalato, carbonato e nitrato, em atmosfera de ar ou oxigênio puro. Este óxido é relativamente inerte, reagindo dificilmente com ácidos fortes ou álcalis. É, entretanto, um excelente catalisador de vários tipos de reações orgânicas.

O cério tem inúmeras aplicações e algumas destas serão listadas a seguir:

- pedras para isqueiro (a composição da liga é de » 65% “mischmetal” e » 35 % de ferro);
- baterias recarregáveis tipo níquel/hidreto metálico;
- componentes aeronáuticos;
- componentes de cápsulas espaciais e satélites;

- motores de avião a jato, componentes automobilísticos, tubos de pressão e aço de alta qualidade;
- óculos escuros (mistura de óxido de Ce/Eu);
- o CeO_2 é usado em polimento de vidro, lentes oftálmicas especiais para uso na luz solar (Ce absorve fortemente na região do UV, espelhos, vidros decorativos, descoloração de vidros (onde a oxidação do Fe(II) a Fe(III) é alcançada adicionado-se CeO_2), coloração de vidro - Ce/Ti (coloração amarela) e Nd/Se (coloração rósea);
- em catálise: processos de craqueamento do petróleo, onde o cério, na forma de cloreto ou óxido é adicionado as zeólitas para controlar as propriedades químicas; Tratamento de rejeitos líquidos; desidrogenação do etilbenzeno na produção do estireno; tratamento de emissões gasosas (remoção catalítica do SO_x); catalisadores automotivos (tipo três vias, “three-way”);
 - cerâmicas;
 - controle de radiação;
 - absorvedor de ultravioleta;
 - super-refratários;
 - coloração de plásticos.
 - radiotraçadores em estudos ambientais (^{144}Ce);
 - fósforos para lâmpadas tricolores

Nos últimos anos, partículas ultrafinas de tamanho nanométrico têm atraído bastante atenção devido às propriedades químicas, físicas e principalmente morfológicas [38]. A preparação e caracterização de nanopartículas de óxido de cério

têm sido realizadas, com a finalidade de aplicá-las como absorventes da radiação ultravioleta e catalisadores em escapamentos de automóveis [39].

1.3- TOXICIDADE

Em geral os lantanídeos, incluindo o cério, possuem baixa toxicidade [40-42] quando presentes em materiais com baixa solubilidade aquosa. Quando oralmente administrados, tem-se pequena absorção no trato gastro-intestinal fazendo dos lantanídeos, e do cério, benignos. A solubilidade é um aspecto crítico na bioavaliação oral dos materiais, e a natureza dos ânions é muitas vezes importante na determinação de materiais tóxicos [43].

A administração oral de cério e seus compostos têm efeito praticamente nulo. Isto se deve ao fato de o cério praticamente não absorvido pelo corpo. No entanto, a injeção subcutânea viabiliza essa absorção, depositando-se cerca de 50% do cério no fígado, 25% nos ossos, e levando sua eliminação de 15 a 14 meses. A inalação de óxido ou fluoreto de cério induz a formação de granulomas nos pulmões. O cério, bem como todas as outras terras raras, diminui a pressão sangüínea e atua como agente anticoagulante. As terras raras têm diminuta toxicidade aguda.

1.4- ÓXIDO DE ZINCO

Encontrado naturalmente no mineral chamado zincita (forma mineral do ZnO, que contém óxidos de manganês e de zinco. 8,8% de MnO, 92,0% de ZnO). Insolúvel em água e solúvel em ácidos e bases.

Apresenta propriedades piezelétricas e sensibilidade à luz.

Algumas aplicações: pigmentos para tintas, aditivo para esmaltes para prevenir trincas, aditivo para borrachas e plásticos (exemplo: pneus para serviços pesados, para aumentar condutividade térmica e resistência mecânica), varistores, protetores solares (devido à capacidade de absorver radiação ultravioleta), farmácia e odontologia (pomadas, etc), ferritas.

O zinco desenvolve várias funções no organismo, explicadas em parte pelo papel catalítico e/ou estrutural em mais de 200 enzimas e pela sua ação na estabilização de domínios de proteínas que interagem com DNA ou de proteínas com papel estrutural ou de sinalização [44]. O papel exato do zinco como antioxidante não foi ainda elucidado, mas as evidências disponíveis indicam ação desse mineral envolvendo vários mecanismos [45, 46]. A ação antioxidante desse mineral é indireta, uma vez que o íon zinco não é ativo em reações de óxido-redução. O zinco é essencial para a integridade e funcionalidade das membranas celulares. A sua concentração na membrana das células pode ser bastante elevada dependendo do tipo celular e é influenciada pelo estado nutricional em zinco do organismo. A deficiência de Zn aumenta a fragilidade da membrana de eritrócitos em ratos e em humanos [47-49].

1.5- A RADIAÇÃO SOLAR E A PELE

A luz solar é uma radiação eletromagnética - energia de muitos comprimentos de ondas diferentes emitida pelo Sol. Ela atravessa o espaço numa velocidade enorme de 299.274 km por segundo. Além dos UV e das radiações visível e infravermelha (calor), a luz solar é composta de um grande número de outros raios

solares, tais como raios cósmicos, raios gama, raios-X e radiações de radiofrequência, mas estes últimos estão presentes em quantidades muito pequenas ao nível da superfície terrestre ou são de tão baixa energia que não chegam a afetar nossa pele. Em relação à totalidade de energia emitida pelo Sol, somente 7% atinge a Terra, uma vez que 93%, aproximadamente, é retida pela atmosfera. A energia que a Terra recebe, refere-se como espectro solar terrestre.

Alguns estudos mostram que os raios infravermelhos podem potencializar os efeitos induzidos pela radiação UV, como o fotoenvelhecimento, o aumento do grau de elastose e liberação de mediadores inflamatórios, além de aumentas o risco de carcinogenicidade da pele. A luz visível apresenta diferentes graus de energia luminosa e química, e se estende entre 700 e 400 nm. A radiação ultravioleta (UV), extremamente energética, pode ser dividida em luz UV-A, com comprimentos de onda na região de 400 a 320 nm; luz UV-B, na região de 320 a 290 nm e luz UV-C com comprimentos de onda menores do que 290 nm (**Fig. 2**), a última é absorvida pela atmosfera de ozônio. Portanto, em princípio, somente as radiações UV-A e UV-B conseguem chegar até a superfície da Terra, sendo que a UV-A encontra-se presente até mesmo em dias nublados.

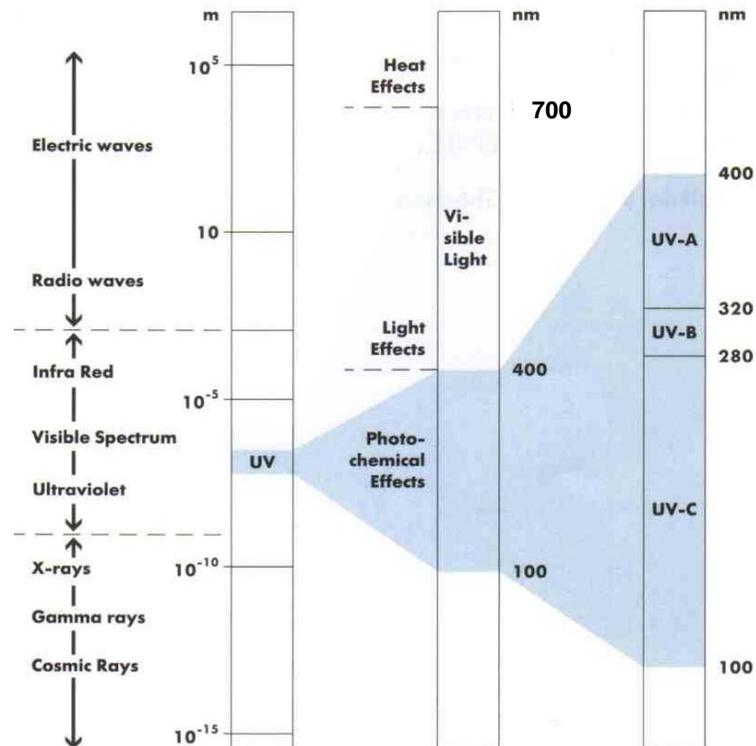


Figura 2. Espectro eletromagnético com destaque para os tipos de radiação UV.

A intensidade da radiação depende de vários fatores, como altitude, latitude, estação do ano, condições atmosféricas e horário.

Até próximo de 1977 [50] considerava-se que apenas a luz UV-B era responsável pelo eritema e bronzeamento da pele, mas agora é reconhecido que a luz UV-A também possui grande importância nas reações com a pele. A penetração da luz UV-A é tão profunda que chega a atingir a derme, produzindo prejuízos na estrutura da pele. É também a que mais contribui para o envelhecimento da pele.

Quando a pele é exposta à luz solar (Fig. 3), uma série de mudanças biológicas e fisiológicas ocorre. Prematuro envelhecimento da pele, perda de elasticidade, imperfeições na pigmentação caracterizam os efeitos danosos da longa

exposição da pele à radiação UV e, ainda mais sério é o melanoma ou câncer de pele. A derme da pele danificada contém uma menor camada de colágeno e maior camada de mucopolissacarídeos. A falta do colágeno provoca a redução da elasticidade da derme, causando perda na capacidade de restituir a firmeza do tecido (envelhecimento) [51].

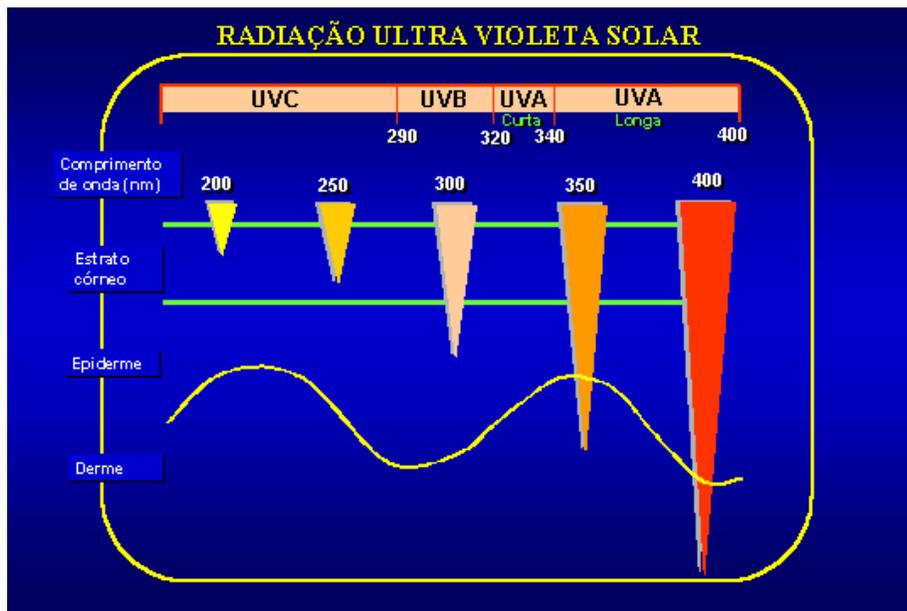


Figura 3. Penetração da radiação ultravioleta na pele.

De modo geral, considera-se que a radiação solar ao atingir a pele provoca algumas alterações perceptíveis, como o espessamento da camada córnea, a indução da sudoração e produção de melanina.

Quando um indivíduo se expõe ao Sol, cerca de 24 a 36 horas após a irradiação UV, há uma hiperpigmentação, com conseqüente espessamento da epiderme, cuja finalidade é absorver parte da radiação incidente.

A agressão do Sol é cumulativa e irreversível, capaz de produzir alterações normalmente imperceptíveis a olho nu, tais como induzir alterações bioquímicas, inclusive alterações das fibras colágenas e elásticas, perda de tecido adiposo subcutâneo e fotocarcinogênese.

1.5.1- Efeitos Benéficos das Radiações UV

O Sol é visto como fonte de vida e doador de energia. Dentre os efeitos benéficos do pode-se citar a formação da vitamina D. Esta é importante na absorção intestinal e no metabolismo construtivo do cálcio e do fósforo nos ossos, atuando, portanto, na prevenção do raquitismo e da osteoporose.

O Sol pode também exercer ação antidepressiva, pois diminui a taxa humoral de melatonina, hormônio cerebral cuja produção aumenta em caso de estresse e depressão.

As radiações exercem efeito terapêutico benigno em algumas enfermidades cutâneas com: psoríase, dermatite atópica, micose fungóide, vitiligo e icterícia neonatal.

1.5.2- Efeitos Maléficos das Radiações UV a Curto e Médio Prazo

A curto e médio prazos ocorrem perda de água e ressecamento da pele, provocando aspecto opaco, perda de elasticidade, eritema, descamação e manchas. Podem ocorrer queimaduras solares de diferentes graus induzidas pela radiação UV-B, sendo que a queimadura crônica pode resultar em pele seca, enrugada e até o aparecimento de câncer de pele, em fases mais avançadas.

As radiações podem também agravar doenças da pele já existentes, além de ocasionar alergias ou intolerâncias e fotossensibilidade.

Considere-se ainda que várias doenças não permitem a exposição solar como a “lupus erythematosus”, urticária solar e erupção polimórfica, pois sérias lesões são provocadas. Em tais casos o uso de bloqueadores solar de altos fatores de proteção torna-se necessário como hábito rotineiro.

1.5.3 Efeitos Maléficos das Radiações UV a Longo Prazo

Pode-se citar o fotoenvelhecimento, elastose actínica, danos oculares, incluindo catarata e até câncer de pele.

1.5.4 Propriedades Ópticas da Pele [52]

Devido à estrutura complexa da epiderme, com a presença de folículos pilosos e de glândulas secretoras, as radiações solares que atingem a epiderme humana não encontram uma superfície plana, razão pela qual podem ser refletidas, refratadas ou absorvidas.

❖ A reflexão direta é basicamente devido à diferença entre os índices de refração do ar (1,0) e do estrato córneo (1,5). Em razão da irregularidade da superfície da pele, esta reflexão tem carácter difuso, bastante importante para as radiações infravermelhas e visíveis (60%), mas muito pouco para as radiações UV de comprimento menor que 320 nm.

❖ A refração corresponde a uma mudança no caminho da penetração devido aos componentes internos das camadas da pele, que podem ser moléculas, partículas, filamentos, organelas celulares, membranas, etc. Esta

mudança de orientação corresponde a uma perda de energia que tem também como consequência a redução do nível de penetração.

❖ A absorção das radiações pode interagir com os componentes celulares, essencialmente, as proteínas, os ácidos nucléicos e as membranas, em reações fotoquímicas acompanhadas de dispersão de energia na forma de calor, fluorescência, etc.

Assim, 15% das radiações UV-B e 50% das UV-A conseguem atingir a camada basal.

1.6- PROTETORES SOLARES

A história dos modernos protetores solares iniciou-se durante a Segunda Guerra Mundial, quando investigaram um grande número de materiais, para proteção de queimaduras provocadas pelo sol, fornecidos aos soldados americanos combatentes em países tropicais. Apesar de o uso ter sido bastante restrito aos soldados americanos e não ampliados ao uso comum, os resultados obtidos indicavam que um grande número de substâncias tinha valor de proteção definido e foram usados por anos depois disso. Algumas das preparações continham ésteres do ácido p-aminobenzóico (PABA) e ácido p-dimetilamonibenzóico. Nos anos 80, oxibenzona (também conhecido como benzofenona-3) foi introduzido aos protetores solares e substituíram o PABA [53].

Nos últimos 20 anos os químicos desenvolveram novas substâncias fotoprotetoras, que se comportam como filtros. Estas interagem com as radiações luminosas, absorvendo aquelas que induzem maiores danos a pele.

Atualmente o uso e tipos de protetores têm aumentado bruscamente. Quimicamente, a função desses protetores solares é a absorção da radiação UV, protegendo a pele dos efeitos da exposição à luz solar. O nível de proteção pode ser alterado pela variação no tipo e nível de protetor solar. A eficiência da proteção, contra a radiação UV, nos produtos disponíveis pode ser medida por seus fatores de proteção solar (FPS) [54], válido para UV-B.

1.6.1- Características Ideais De Protetor Solar

Um protetor solar ideal deve apresentar algumas características:

- ✓ capacidade de absorver as radiações ultravioletas
- ✓ ser estável, não se alterar com a luz e calor
- ✓ ser de preferência inodoro
- ✓ ser insolúvel em água, para assegurar permanência na pele frente ao suor e banhos de mar e de piscina
- ✓ ter espalhamento adequado quando espalhado sobre a pele
- ✓ não manchar a pele e vestimentas
- ✓ ter inocuidade

1.7- PROTETORES SOLARES INORGÂNICOS (físicos)

Apesar de os protetores solares físicos estarem entre os primeiros tipos a serem utilizados, especialmente por salva-vidas e outros que precisavam de proteção extra, seu uso para o público em geral era bastante limitado, devido a sua opacidade e por possuir aparência cosmeticamente inaceitável. Apenas nos anos 90,

quando as micropartículas (~transparentes no visível) de óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO₂) tornaram-se acessíveis, ganharam larga aceitação e tornaram-se altamente populares.

As partículas micrométricas desses agentes minimizam sua interação com a luz visível, dando assim, sua aparência transparente e, ao mesmo tempo, aumentando sua eficácia na atenuação das porções UV-A e UV-B, fazendo-se assim, seu uso químico para os modernos protetores solares.

É importante ressaltar que, a atenuação da radiação UV por uma partícula, depende de alguns fatores, incluindo (1) o comprimento da luz, (2) tamanho da partícula, e (3) índice de refração [55].

Protetores solares inorgânicos não são materiais inertes que apenas refletem e espalham a luz. Eles também absorvem radiação UV, que resultam da mobilidade e transição de elétrons de uma parte da molécula (criando um “buraco”) para outra parte (criando elétrons excitados). Embora a maioria desses elétrons retorne à sua banda de origem, em nanosegundos, alguns não voltam. A forte habilidade de mobilidade e transição desses elétrons pode causar sua reação com compostos orgânicos, ocasionando dano na estrutura do tecido. A fotoatividade de óxidos metálicos e sua habilidade em reagir com outros componentes dos protetores solares ou com tecidos vivos são quase inexistentes quando essas micropartículas são recobertas. Além disso, tem sido mostrado que óxidos de metais não penetram na camada superficial e então não causam nenhum dano às células vivas da epiderme. Atualmente, encontra-se no mercado o dióxido de titânio e óxido de zinco microparticulados, materiais considerados extremamente seguros no que diz respeito

aos aspectos toxicológico e com reduzido efeito visual, quando aplicado sobre a pele [56].

O óxido de zinco não é encontrado naturalmente, porém é obtido pelo refinamento do minério de zinco. Como os usuais processos para sua obtenção não se consegue partículas menores que $0,5 \mu\text{m}$. a superfície do óxido de zinco reflete a luz visível; desta forma, espera-se que ao diminuir o tamanho das partículas ocorra um aumento na capacidade de absorção da luz visível. Isto, entretanto, não é verdadeiro. A opacidade da luz visível alcança o máximo quando o tamanho das partículas atingem cerca de $0,25 \mu\text{m}$. Portanto, o óxido de zinco realmente reflete, mas somente a luz visível.

De forma diferente do que até então se postulava, e apesar de ser um assunto extremamente controverso, óxido de zinco, segundo alguns autores, pode ser encarado como um absorvedor da radiação ultravioleta e não como um bloqueador (refletor) dessa radiação. Partículas, com tamanho aproximado de $0,1 \mu\text{m}$ (considerado transparente e conhecida como microfino), apresentam excelente efetividade como absorvedor da radiação ultravioleta. Partículas menores que $0,1 \mu\text{m}$ de diâmetro apresentam menor capacidade de absorção e partículas maiores apresentam indesejável poder branqueador [57].

O dióxido de titânio é um pigmento branco com alto poder de cobertura e com alto índice de reflexão sobre a luz incidente. Seu grande inconveniente reside no fato de que, quando aplicado na pele, produz uma película branca indesejável.

O recobrimento de óxidos metálicos nos protetores solares é estável, muito eficiente na atenuação dos raios UV, não são tóxicos e são seguros. Embora novos

no mercado, eles têm encontrado uma considerável aceitação e o seu uso tem tido contínuo crescimento.

Os filtros físicos podem aumentar o FPS das preparações quando associados a menores quantidades de filtros químicos.

1.8- MÉTODO DE AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO SOLAR

O fator de proteção solar (FPS) é atualmente adotado no mundo todo como o principal parâmetro indicativo do nível de proteção que se pode esperar de um produto protetor solar.

O conceito de FPS foi originariamente proposto pelo cientista austríaco, Franz Greiter [58], e subseqüentemente adotado por muitas autoridades reguladoras, assim como as indústrias farmacêutica e cosmética. O FPS é um termo orientativo, indicado por número inteiro, que representa o número de vezes, em unidade de tempo, que o indivíduo poderá se expor ao sol, empregando protetor, sem apresentar eritema solar, tendo como referencial a dose eritematógena mínima (DEM) individual.

A DEM é o tempo necessário para produzir um mínimo sinal de eritema perceptível na pele após uma série de irradiações. Para determinar o FPS de um protetor solar, é determinada a DEM da pele desprotegida e da pele protegida com a aplicação de 2 mg/cm² do fotoprotetor. O número do FPS é obtido dividindo-se a DEM da pele protegida pela DEM da pele desprotegida.

O FPS é definido como:

$$\text{FPS} = \frac{\text{DEM* com produto de proteção solar}}{\text{DEM sem produto de proteção solar}}$$

A DEM varia segundo o tipo de pele (fototipo) do indivíduo. O primeiro passo na escolha de um protetor solar é determinar o tipo de pele da pessoa à qual o protetor se destina. Cada fototipo é baseado no histórico de bronzamento e de queimadura solar.

Para determinação do PFS existem duas metodologias muito conhecidas no Brasil: o método FDA (Food and Drug Administration) e o método COLIPA (Metodologia da Comunidade Européia).

Dependendo da metodologia, O FPS obtido é repetido para 20 voluntários, no caso do FDA, e 10 voluntários para COLIPA. Cada método tem um critério de aprovação específico.

Para produtos que possuem como benefício a resistência à água, o procedimento é repetido antes e após a imersão em água.

1.9 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) [59]

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de transmissão consiste em um feixe de elétrons de alta energia incidindo sobre uma amostra ultrafina. O feixe enviado por dispersão elástica é utilizado na formação de imagens em campo claro e escuro (MET convencional). A dispersão inelástica decorrente da interação do feixe incidente com elementos presentes na amostra é utilizada como técnica espectroscópica para identificar os elementos químicos através da perda de energia de elétrons (MET com filtro de energia).

O poder de resolução do microscópio eletrônico de transmissão atinge valores na faixa de 0,2 nm e permite a observação não apenas de pequenos detalhes morfológicos de microestrutura, mas também, da estrutura cristalina de materiais.

Através de um microscópio eletrônico de transmissão convencional pode-se investigar precipitados, contornos de grãos e fases em metais e suas ligas; análise morfológica quantitativa em polímeros multifásicos, blendas e compósitos; estudos de microfratura e de catalisadores óxido suportados. Já o MET analítico identifica elementos químicos e composição de materiais.

1.10 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) [59]

O microscópio eletrônico de varredura funciona segundo o seguinte princípio: um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem. Há uma interação entre o feixe incidente e a superfície analisada e uma das conseqüências é a produção de raios X que fornecem a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente.

O microscópio eletrônico de varredura é geralmente utilizado para observações de amostras espessas, ou seja, basicamente não transparentes a elétrons. A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida, atualmente da ordem de 3,0 nm, e à grande profundidade de foco, da ordem de 300 vezes melhor que a do microscópio ótico, resultando em imagens com aparência tri-dimensional.

Pode ser aplicado em análise morfológica de superfícies de materiais sólidos e particulados; análise de superfícies fraturadas (análise de falhas); mapeamento químico; microanálise qualitativa e quantitativa; determinação do tamanho de grão e porcentagem de fase em microestruturas de materiais.

1.11 – TÉCNICA DE MICROANÁLISE [59]

A microanálise eletrônica é baseada na medida de raios X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios X características são específicas do número atômico dos elementos de uma amostra e os seus comprimentos de onda (ou sua energia) podem identificar o elemento emissor da radiação. A grande vantagem de microsonda eletrônica em comparação à análise química convencional é a possibilidade de análise localizada de pequenas regiões, sem necessidade de separação física das fases de interesse. Esta técnica é normalmente efetuada em equipamentos de MEV e MET.

1.12 – ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA [60]

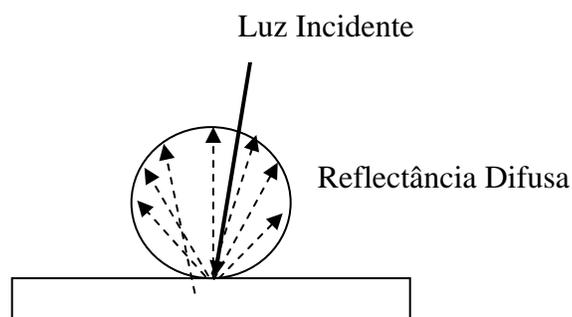


Figura 4. Esquema de como ocorre a reflectância difusa, figura adaptada [61].

Materiais sólidos policristalinos puros ou incorporados em diferentes matrizes sólidas possuem geralmente elevadas áreas superficiais. Situação esta que gera grandes perturbações nos espectros de absorção, advindas do espalhamento de luz. Tal fenômeno é mais pronunciado nas regiões do infravermelho próximo, visível e ultravioleta (IVP, Vis, UV). É exatamente este fenômeno que abre perspectivas de utilização da Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD) para estudo e caracterização de sólidos, e em princípio podem ser estudadas não só as propriedades do sólido estendido (bulk), como também aspectos da superfície dos materiais.

Uma observação que primeiramente deve ser feita é que as dimensões das partículas podem ser comparáveis ao comprimento de onda da radiação usada na sua análise (UV, Vis, IVP). Tal fato faz com que seja impossível distinguir os diferentes fenômenos ligados ao espalhamento de luz: reflexão, refração e difração. Na ERD, a intensidade da luz espalhada por uma “infinitamente fina” camada do material, fortemente empacotado, é comparada àquela da luz espalhada por uma camada “infinita” de uma referência não-absorvedora (branca). A razão entre a luz espalhada pelo material e a da referência, registrada em função do comprimento de onda, constitui o espectro de refletância difusa.

O modo mais comum da amostra ser iluminada é por iluminação direta, que consiste na incidência de luz que atinge tanto a amostra quanto a referência, perpendicularmente. A primeira camada de partículas, aleatoriamente orientadas, espalha a luz em todas as direções - independente do ângulo de incidência -, assegurando a iluminação difusa das outras partículas. A luz espalhada pela amostra

e pela referência é coletada por uma esfera de integração, e detectada por um detector de PbS (IVP) ou por uma fotomultiplicadora (visível e UV), situada no topo da esfera. Esta situação é esquematicamente ilustrada na Figura 5.

Dado a esfera ter que espalhar toda a luz e não absorver nenhuma, ela é perfeitamente revestida com um pigmento branco. O espectro experimental contém uma parte de absorção e uma parte de espalhamento.

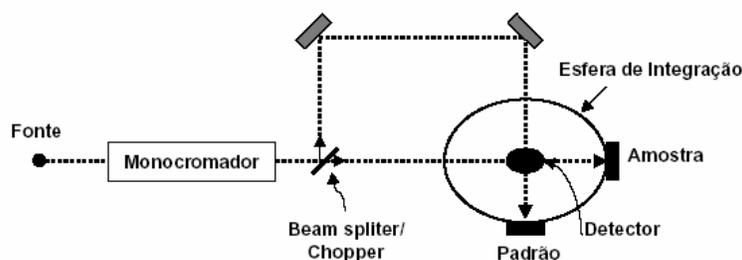


Figura 5. Visão esquemática de um espectrofotômetro com a esfera de integração.

A esfera integradora serve para captar e convergir a luz refletida pela amostra sólida para o detector. As paredes dessa esfera são recobertas com sulfato de bário, que serve como referência nos registros dos espectros. Esse composto reflete mais de 95% da luz com comprimentos de onda acima de 250 nm.

1.13 – ATIVIDADE CATALÍTICA

As medidas de atividade catalítica foram realizadas através do método da determinação condutométrica. O método, no caso deste projeto, avalia o comportamento dos materiais na presença de um óleo, calor e agitação. Envolvendo,

então, a oxidação e/ou degradação do óleo em questão, acompanhada pela variação de condutância, como será explicado nos próximos tópicos [62-64].

1.14 – ÓLEO DE RÍCINO (CASTOR OIL)

O óleo de rícino (ou mamona) é obtido da semente da planta *Ricinus Communis* que é encontrada em regiões tropicais e sub-tropicais, sendo muito abundante no Brasil. O óleo de rícino é uma das poucas fontes naturais que se aproxima de um composto puro [65]. Cerca de 90 % do ácido graxo presente na composição dos triglicerídeos do óleo de rícino é o ácido ricinoléico, sendo os restantes 10 % constituídos de ácidos graxos não hidroxilados como os ácidos oléico e linoléico. O que difere o ácido ricinoléico da grande maioria dos ácidos graxos presentes na natureza é a presença, na sua estrutura molecular, do grupo hidroxila no carbono 12. Esta particularidade é que faz da triglicéride do ácido ricinoléico um poliálcool natural trifuncional [66]. A estrutura do óleo de rícino está ilustrada na Figura 6 e sua composição média representada na Tabela 2.

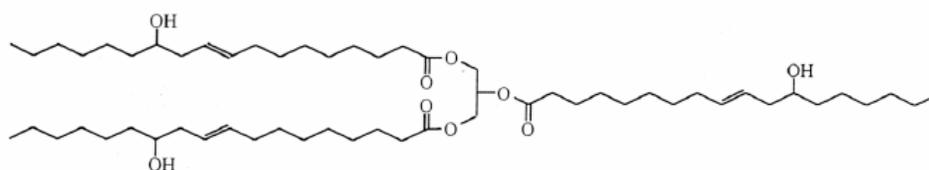
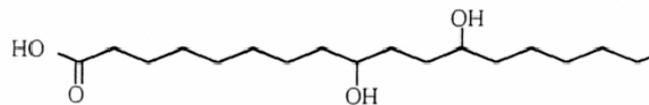
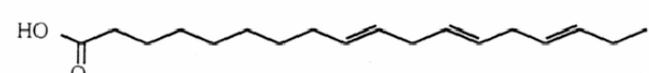


Figura 6. Estrutura do óleo de rícino.

Tabela 2. Composição média e fórmula estrutural dos componentes presentes no óleo de rícino

Componente	Porcentagem	Fórmula Estrutural
Ácido ricinoléico	89,5 %	
Ácido linoléico	4,2 %	
Ácido oléico	3,0 %	
Ácido esteárico	1,0 %	
Ácido palmítico	1,0 %	
Ácido dihidroxiesteárico	0,4 %	
Ácido linoléico	0,3 %	
Ácido eicosanóico	0,3 %	

A presença do ácido ricinoléico, em maior porcentagem, confere ao óleo de rícino propriedades únicas e versatilidade, devido aos grupos OH e à ligação dupla.

O óleo de rícino possui excelentes propriedades emolientes e lubrificantes, além de ampla utilidade em cosméticos. Atua como excelente princípio ativo em, por exemplo, produtos: para cabelo e couro cabeludo; corpo (bronzeadores, óleos de banho); face e lábios, etc. Pode ser usado, também, como carregador na fase óleo,

sem proporção limitada. Possui, ainda, excelente estabilidade para estocagem a temperatura ambiente.

1.15 – AUTOXIDAÇÃO

Oxidação: designa a transferência de elétrons entre duas substâncias. Depende da presença de oxigênio e é acelerada pela presença da luz e de um catalisador [67].

A autoxidação é um processo que ocorre em cadeia e que ainda não foi completamente entendido. Existem algumas evidências de que a fotoxidação seja a responsável pelos primeiros hidroperóxidos formados, e a iniciação pelo efeito da temperatura também é possível para amostras aquecidas [68].

Metais são conhecidos por serem pró-oxidantes mesmo quando há presença de traços; calor também é um grande acelerador de oxidação, especialmente em temperaturas acima de 60°C [69].

A oxidação de um óleo é uma reação em cadeia de radicais livres numa seqüência de reações: formação do radical livre, formação do hidroperóxido, decomposição do hidroperóxido e formação de produtos de oxidação [70].

1.16 – 743 RANCIMAT (Ω METROHM ÍON ANALYSIS)

O Rancimat foi desenvolvido como uma versão automatizada do método do oxigênio ativo (AOM) para determinação da estabilidade oxidativa e, por conseqüência, o tempo de indução de gorduras e óleos. Neste método, ácidos

orgânicos muito voláteis produzidos pela auto-oxidação são absorvidos em água e utiliza-se um indicador de tempo de indução [71].

O 743 Rancimat é um instrumento com duas chapas de aquecimento, termoestáveis, separadamente, cada uma com 4 frascos de reação contendo de 2 a 10 g da amostra. Pequenas cadeias de ácido carboxílico formadas pela auto-oxidação são coletadas em água destilada contida em um frasco de absorção e detectada pela medida de condutividade. As curvas condutividade-tempo são traçadas a cada ponto medido [72]. A foto do aparelho 743 Rancimat acoplado a um PC pode ser vista na Figura 7.

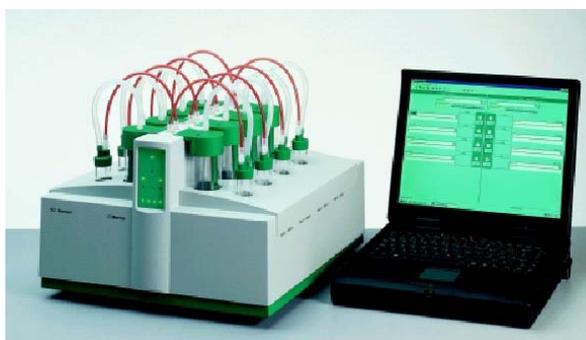


Figura 7. 743 Rancimat acoplado a um PC [72].

1.17 – PRINCÍPIO RANCIMAT

O Rancimat tem o seguinte princípio: o óleo é aquecido com e sem a amostra a 120°C e fluxo de ar constante dentro da mistura. Após todos os componentes com efeitos antioxidativos terem sido consumidos, substâncias facilmente voláteis são formadas no óleo. Eles são, então, expelidos pelo fluxo de ar e coletados na água

destilada, na qual aumentam sua condutância de acordo com a quantidade adicionada. Esta situação está esquematicamente ilustrada na Figura 8.

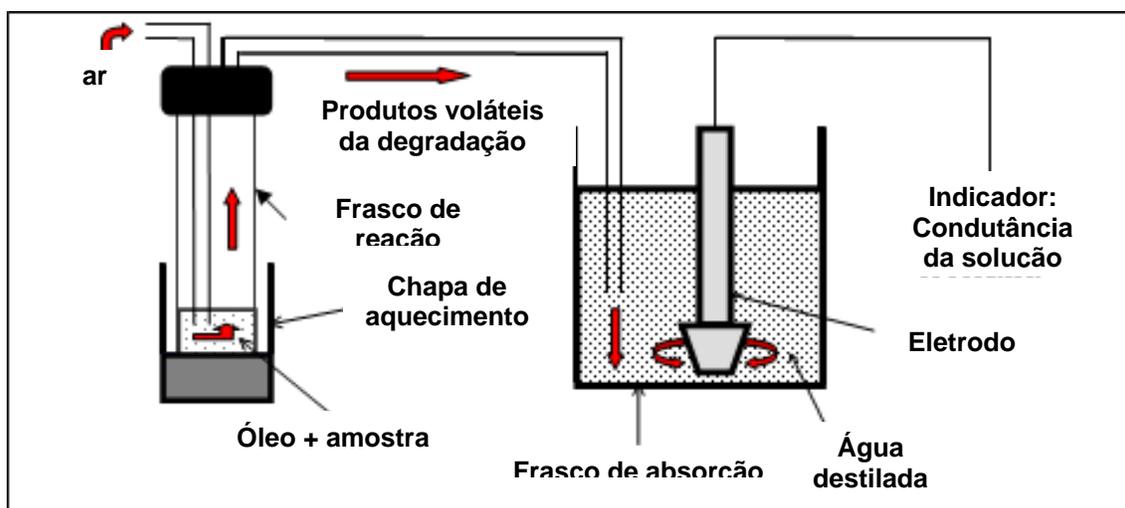


Figura 8 . Esquema geral do princípio Rancimat adaptado de [64, 73].

1.18– ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Luz e oxigênio induzem reações de degradação (fotoxidação) que modificam as propriedades físicas e químicas da matéria. A radiação solar apresenta um espectro de energia contínuo, cujo comprimento de onda está entre 0,7 e aproximadamente 3000 nanômetros (nm). A radiação com comprimento de onda inferior a 175 nm é absorvida pelo oxigênio contido nas camadas acima de 100 Km, enquanto que a radiação entre 175 e 280 nm é absorvida pela camada de ozônio da estratosfera [74]. Dessa forma, somente os comprimentos acima de 280 nm conseguem alcançar a atmosfera terrestre. Deve-se ressaltar que, em adição à absorção parcial da radiação UV pelo ozônio, é necessário considerar a difusão da

luz solar em interação com o ar e partículas (gotas de água e poeira) na atmosfera [75].

A radiação terrestre é composta de comprimento de onda de radiação no ultravioleta (UV), radiação no visível (vis) e radiação no infravermelho (IV). Comprimentos de onda entre 400 e 280 nm do espectro solar (ultravioleta), correspondem a 4 – 7 % do total de radiação. Comprimentos entre 400 e 700 nm (vis), correspondem a aproximadamente 50 – 53 % do total de radiação, e comprimentos entre 700 e 2450 nm (IV próximo), correspondem a aproximadamente 40 – 43 % do total de radiação [76]. Vale observar que tal distribuição percentual da radiação solar depende das condições do local, em particular, a faixa correspondente aos comprimentos de onda mais curtos depende de variações da atmosfera [77].

O Comitê Internacional da Iluminação ("Commission International de l'Eclairage") recomenda a classificação em UV-A (400-320 nm), UV-B (320-280) e UV-C (280-100 nm) [78], sendo que, amiúde, se refere à primeira faixa como ultravioleta próximo e à última, como ultravioleta extremo ou de vácuo. A denominação de ultravioleta de vácuo deve-se à necessidade de, ao se operar em baixos comprimentos de onda, remover o O₂ atmosférico que absorve radiação em $\lambda < 200$ nm [79].

A exposição dos seres humanos à radiação ultravioleta causa grande preocupação porque esta pode interagir com as células da pele causando diversos efeitos nocivos. Os produtos primários causados pela exposição à radiação UV são geralmente espécies reativas ou radicais livres, os quais se formam muito rápido, mas causam efeitos que podem durar por horas, dias ou mesmo anos [80].

Existem poucas fontes artificiais que resultam em uma exposição UV maior do que a fornecida pelo sol; entre as exceções, estão aquelas usadas em bronzamentos. A maior parte das fontes artificiais emite um espectro contínuo de UV contendo picos característicos, vales e linhas. 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.

Na prática, o aproveitamento do espectro ultravioleta é limitado pelos três tipos de fontes disponíveis comercialmente: lâmpadas de deutério, xenônio e vapor de mercúrio (Figuras 9 e 10) [81]. Entre elas, as de vapor de mercúrio são as mais usadas em aplicações de laboratório e industriais, quando não é exigido muita estabilidade (no que as lâmpadas de deutério são mais favoráveis) ou amplo leque de emissão, cobrindo também o visível e infravermelho próximo (propiciado pelas lâmpadas de xenônio) [82].

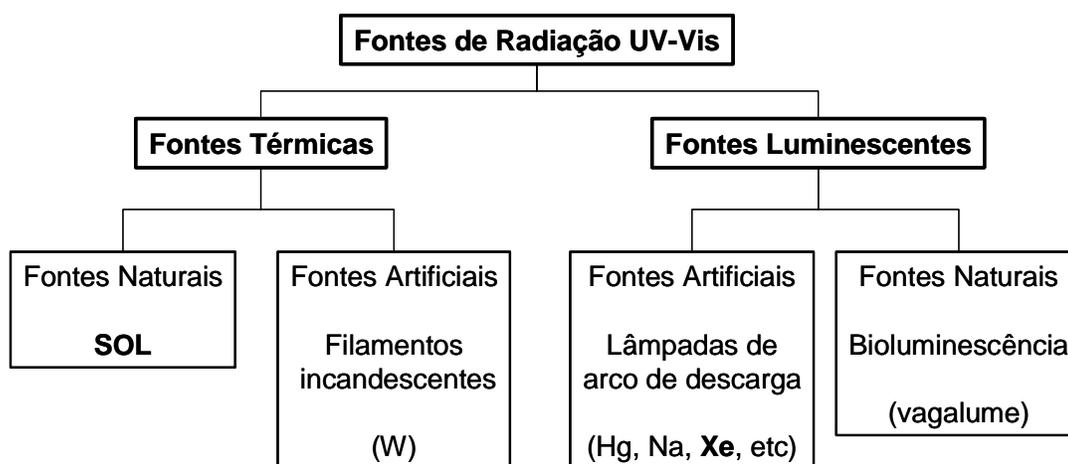


Figura 9. Classificação de fontes luminosas.

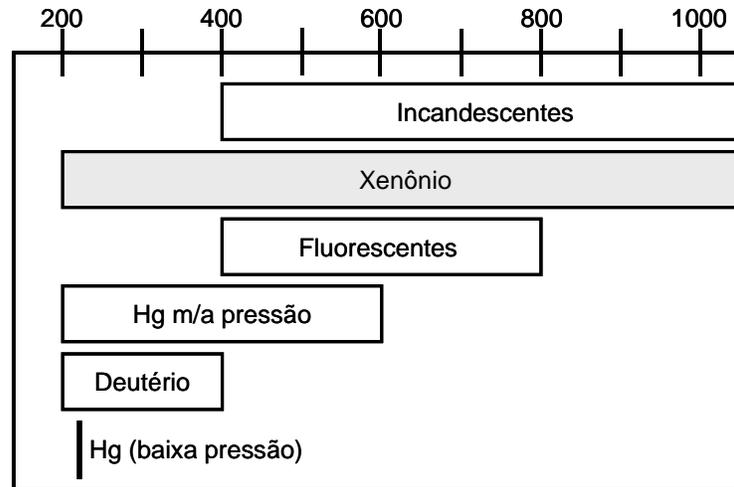


Figura 10. Domínio dos espectros de emissão dos principais tipos de lâmpadas (λ em nm). Hg m/a média e alta pressão.

Para avaliar o comportamento das amostras de CeO_2 , ZnO , e $\text{CeO}_2 - \text{ZnO}$ 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 (Figuras 11 e 12) [83] na região de interesse ser semelhante ao espectro solar (Figura 13) [84].

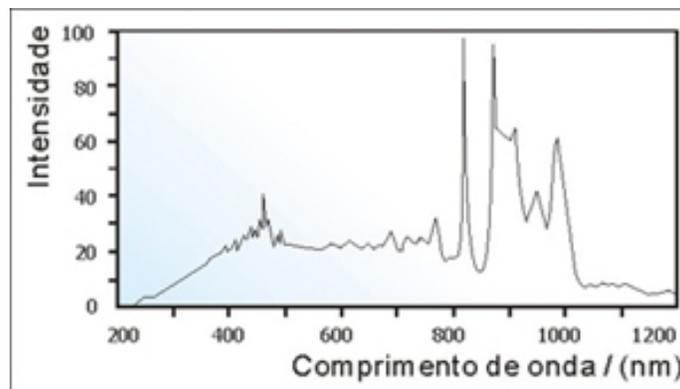


Figura 11. Espectro da lâmpada de Xenônio na região de 200 a 1200 nm.

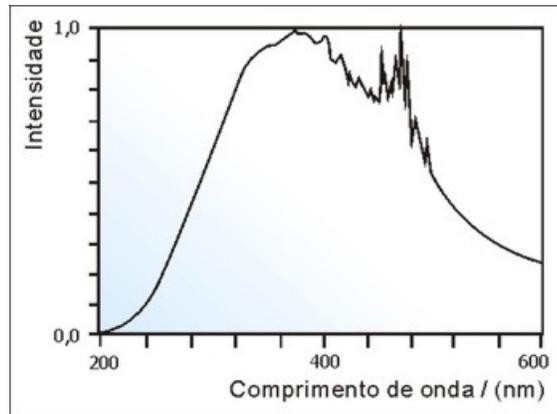


Figura 12. Espectro da lâmpada de Xenônio ampliado na região de interesse, entre 200 e 600 nm.

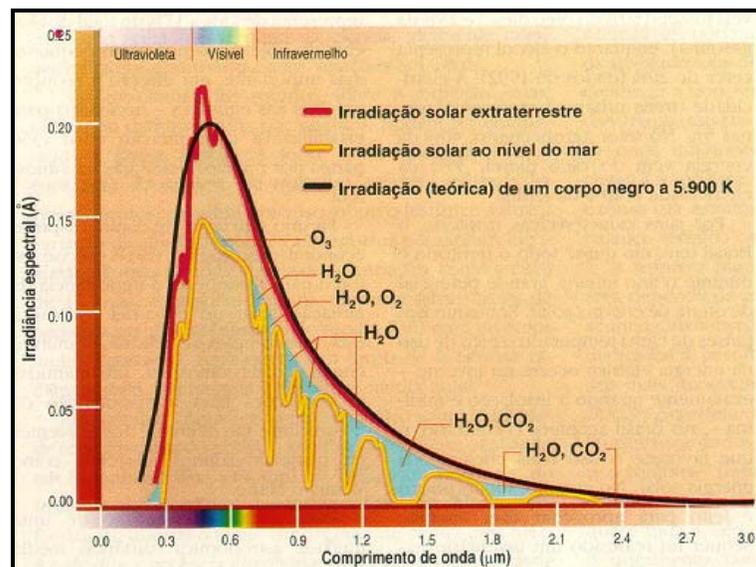


Figura 13. Espectro solar e radiação de corpo negro [84].

As medidas de atividade fotocatalítica foram realizadas através do método da determinação condutométrica sob constante irradiação da luz. O método, no caso deste projeto, avalia o comportamento dos materiais na presença de um óleo, calor, fluxo de ar, presença de luz e agitação.

Capítulo 2

OBJETIVOS

2.1- OBJETIVO GERAL DO TRABALHO

A finalidade deste trabalho consistiu na preparação e caracterização de nanopartículas de compostos de cério para serem utilizadas como principal componente na formulação de protetores solares. Essas nanopartículas serão responsáveis pela absorção da radiação UV, principal causadora de eritema e câncer de pele.

2.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS DO TRABALHO

- i. síntese e caracterização dos óxidos de cério e de zinco puros e mistos nas seguintes proporções: $1\text{CeO}_2 : 4\text{ZnO}$, $2\text{CeO}_2 : 3\text{ZnO}$, $3\text{CeO}_2 : 2\text{ZnO}$, $4\text{CeO}_2 : 1\text{ZnO}$;
- ii. estudo do comportamento óptico dos compostos utilizando espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e de reflectância;
- iii. estudos das atividades catalítica e fotocatalítica.

Capítulo 3

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1 – PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS CeO₂ - ZnO

3.1.1 Método Pechini

Na obtenção dos materiais contendo CeO₂ e ZnO, adicionou-se à cápsula de porcelana, sob aquecimento e agitação, as soluções dos nitratos de Ce³⁺ e de Zn²⁺. Adicionou-se ainda etilenoglicol (**EG**) e ácido cítrico (**AC**). Aqueceu-se a mistura a 90°C, na chapa, para obtenção da resina polimérica [85].

Em seguida a resina polimérica, de coloração marrom escura, foi pré-calcinada em mufla, ao ar, a 500°C por 1 hora, a fim de se decompor toda fase orgânica. O sólido amarelo foi então calcinado em mufla, ao ar, a 900°C por quatro horas, resultando num pó fino.

Na Figura 14 tem-se esquematizado o procedimento experimental para a preparação dos óxidos de cério e de zinco e suas misturas.

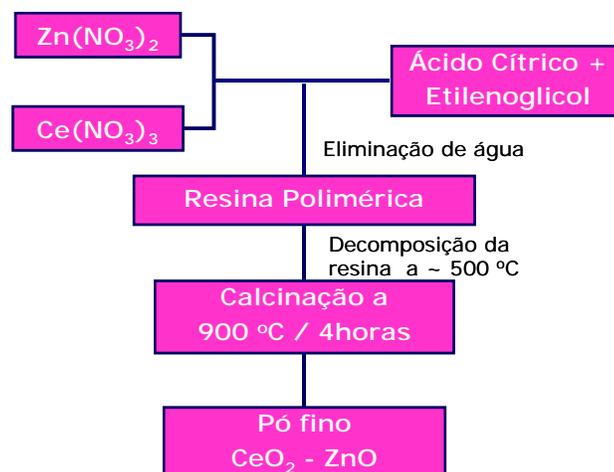


Figura 14. Esquema de procedimento experimental para obtenção dos materiais.

A preparação das misturas dos óxidos foi realizada variando-se a razão em mol entre os mesmos, como pode ser visto na Figura 15.

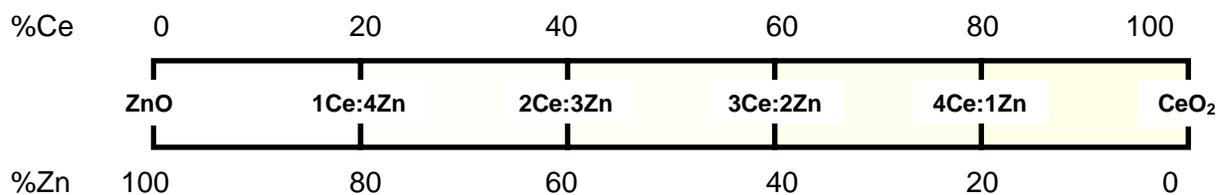


Figura 15. Razão estequiométrica entre os óxidos.

A proporção entre os reagentes está listada na Tabela 3.

Tabela 3. Composições em % molar dos reagentes nos compostos. $N_T^* : AC = 1:20$

Relações	ZnO	1CeO ₂ :4ZnO	2CeO ₂ :3ZnO	3CeO ₂ :2ZnO	4CeO ₂ :1ZnO	CeO ₂
AC:EG	1:1	1:1	1:4	1:4	1:1	1:1

* número total de mols ($n_{Ce^{3+}} + n_{Zn^{2+}}$)

3.2 – PREPARAÇÃO DE CeO₂ POR DIFERENTES MÉTODOS DE PRECIPITAÇÃO

Para o estudo mais detalhado da influência da morfologia na atividade fotocatalítica dos materiais preparou-se CeO₂ por outros métodos, a fim de estabelecer relações entre microestrutura e comportamento fotocatalítico.

3.2.1 – Precipitação de Hidróxidos (direta)

(A) NaOH

À solução de Ce(NO₃)₃ 0,096 mol.L⁻¹ adicionou-se uma solução de NaOH 2 mol.L⁻¹, gota a gota, sob agitação e temperatura ambiente. Após adição de excesso de NaOH a solução ficou em repouso “over night”, o precipitado foi filtrado e seco à pressão reduzida e então calcinado a 900°C por 4 horas, para obtenção do CeO₂.

(B). NH₄OH

À solução de Ce(NO₃)₃ 0,096 mol.L⁻¹ adicionou-se uma solução de NH₄OH 2 mol.L⁻¹, gota a gota, sob agitação e temperatura ambiente. Após adição de excesso de NH₄OH a solução ficou em repouso “over night”, o precipitado foi filtrado e seco à pressão reduzida e então calcinado a 900 °C por 4 horas, para obtenção do CeO₂.

3.2.2 – Precipitação com Ácido Oxálico

Ajustou-se o pH da solução de Ce(NO₃)₃ em ~ 1,5. A solução foi submetida a aquecimento até quase ebulição sob agitação constante. Adicionou-se solução aquosa 3% de ácido oxálico, gota a gota, até leve turvação. Solução

saturada de ácido oxálico foi adicionada até não observação de precipitação. Posteriormente, fez-se adição de excesso de 10%, em volume, da solução saturada de ácido oxálico seguido de repouso “over night”. O precipitado resultante foi filtrado e lavado até teste negativo do ânion. Após secagem à pressão reduzida, o precipitado foi calcinado a 900 °C por 4 horas, resultando no CeO₂.

3.2.3 – Precipitação de Hidroxicarbonato [86]

Para este tipo de precipitação utilizou-se a seguinte relação:

- ❖ [Terra Rara] = 3×10^{-3} mol L⁻¹;
- ❖ [Uréia] = 0,25 mol L⁻¹;
- ❖ Volume total = 300 mL

Em um béquer adicionou-se a solução de Ce(NO₃)₃ e a uréia diluída em água, e completou-se o volume para 300 mL. Transferiu-se para um balão de fundo redondo e ajustou-se o pH a aproximadamente 5 com solução de NH₄OH 10%. O balão foi colocado em rotaevaporador (Rotavac, Laborota 4000 – WB, HEIDOLPH) sob aquecimento de 80°C, rotação de 180 rpm min. Deixou-se em repouso “over night” e o precipitado foi filtrado, lavado com água desionizada e seco à pressão reduzida. Posteriormente, o precipitado foi calcinado a 900 °C por 4 horas para obtenção do CeO₂.

3.3 – TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 – Difractometria de Raios X pelo Método do Pó

A caracterização estrutural dos compostos sintetizados foi feita através da difratometria de raios X, com as amostras na forma de pó em suporte de vidro, a

temperatura ambiente, no difratômetro de raios X *SIEMENS D5000*, radiação $K\alpha$ Cu, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, monocromador de grafite, com 2θ variando de 3 a 70° , incremento de $0,02^\circ$ e tempo de integração de 1s.

3.3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de forma, diâmetro médio e composição das partículas (microanálise) foram efetuadas no Microscópio Eletrônico de Varredura *Zeiss DSM 940 A*, no LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica) da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

As amostras foram dispersas em isopropanol e suspensas com o auxílio de ultra-som. Uma gota da suspensão foi colocada sobre o suporte de análise recoberto com uma lamínula de vidro. Após secar, as amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro, utilizando-se um Sputter Coater Baltec SCD 050. Nas análises obtiveram-se imagens com um aumento de 2.000 a 50.000 vezes, utilizando potência de 20 kV.

Para as microanálises, as amostras foram aderidas ao porta-amostra com o auxílio de tinta de prata.

3.3.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Análises mais detalhadas e EDX das partículas foram realizadas no Microscópio de Transmissão *Philips CM200 – Digital Spectrometer – PRISM PGT – Princeton Gamma – Tech*, no Instituto de Química de Araraquara, da Universidade Estadual Paulista, UNESP.

As amostras utilizadas para a observação por MET foram preparadas através da dispersão das partículas em etanol absoluto e suspensas em banho ultrassônico, por três minutos. Em seguida, uma grade de cobre, recoberta por uma resina polimérica, foi mergulhada na suspensão e levada para análise. Nas análises obtiveram-se imagens com um aumento de 30.000 a 57.000 vezes, com potência de 200 kV ($\lambda = 2,507 \text{ pm}$).

Neste mesmo aparelho foram realizadas medidas de Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

3.3.4 – Espectroscopia de Absorção no UV-Vis

Os espectros de absorção no UV-Vis, na região de 200 a 800 nm, foram obtidos no Espectrofotômetro *HP 8453 Diode Array*.

Para a obtenção dos espectros, as amostras (1,0 mg) foram dispersas em metanol absoluto (HPLC) (4 mL) e suspensas com o auxílio de um banho de ultrassom, por 10 minutos. A suspensão foi colocada em uma cela de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico. O branco utilizado foi o metanol.

3.3.5 – Espectroscopia Eletrônica de Reflectância Difusa

Os espectros de reflectância difusa das matrizes sólidas foram registrados em um Espectrofotômetro Shimadzu modelo UV – 2401PC com sistema de Esfera Integradora, no Instituto de Química de São Paulo, Laboratório de Sólidos Lamelares, da Universidade de São Paulo – USP.

Para os registros dos espectros de reflectância uma mistura de aproximadamente 0,1 g da amostra diluída em 1,5 g de sulfato de bário (utilizado

como branco) foi acondicionada em porta-amostra adequado no qual é prensada para que fique com a superfície o mais uniforme possível.

Realizou-se, também medida de reflectância difusa em um Espectrofluorímetro SPEX – FLUOROLOG II. O instrumento consiste em dois monocromadores, um para excitação e outro para emissão. Os espectros de reflectância difusa foram registrados utilizando o método de varredura sincronizada num mesmo comprimento de onda. As fendas excitação e emissão utilizadas para foram, respectivamente: 0,1 mm (0,36 nm) e 0,05 mm (0,09 nm). As pequenas fendas foram utilizadas não para maior resolução mas para menor incidência (intensidade) da radiação refletida na amostra, poupando a fotomultiplicadora.

Para as medidas de reflectância é importante levar em consideração que os ângulos de incidência, de reflexão e da fase (ângulo entre a incidência da luz e o observado) afetam a intensidade da luz recebida. Portanto, as amostras foram colocadas diretamente sobre o porta amostra (recoberto com fita adesiva preta para impossibilitar a reflexão do metal) com base fixa para evitar a variação do ângulo de detecção ($22^{\circ}30'$), como demonstrado na Figura 16. Como padrão de reflectância utilizou-se o MgO.

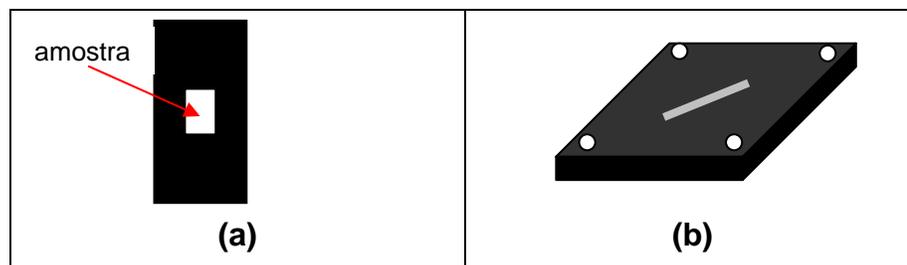


Figura 16. (a) porta amostra recoberto com fita adesiva preta e (b) base fixa.

3.3.6 – Determinação da Constante da Célula do Condutímetro

Mediu-se a condutividade de duas soluções padrão de KCl, 0,1 mol/L (12,88 mS) e 0,01 mol/L (1,413 mS), a aproximadamente 25°C.

Utilizando-se a fórmula:

$$L = k (a/d), \quad \text{equação 1}$$

tal que: k: condutância específica e (a/d): constante da célula. Obteve-se, então, constante da célula igual a 0,106 cm².

3.3.7 – Atividade Catalítica

As medidas de atividade catalítica, utilizando-se o óleo de rícino, poderiam ter sido realizadas com o auxílio do aparelho 743 RANCIMAT[®]. A falta de disponibilidade (raras unidades nos centros de pesquisa e unidades quebradas ou com falta de peças) fez com que fosse adotado o seu princípio de funcionamento para as análises de atividades catalítica. Foi então, montado um sistema que simulasse, de maneira modesta, porém criativo e eficaz, o RANCIMAT. Utilizou-se na montagem os seguintes equipamentos:

- Condutímetro C708 ANALION;
- Célula C801/01 ;
- Chapa de aquecimento e agitação e
- Motor de aquário de pequeno porte, responsável pelo fluxo de ar.

Atividade catalítica das amostras foi medida pelo método da determinação condutométrica e utilizado o princípio de funcionamento do aparelho RANCIMAT.

Uma amostra de 0,04 g foi misturada a 3,0 mL de óleo de rícino e mantida a ~120°C e fluxo de ar. O aquecimento a temperatura de 120°C é muito maior que a

temperatura, normalmente, utilizada em cosméticos. Contudo, esta é a temperatura mínima para estimar a atividade catalítica, pois não é incomum reações a 120°C na produção de cosméticos [39]. Os ácidos graxos são oxidados em vários estágios. Os produtos de oxidação, voláteis, são finalmente formados e transferidos, pelo fluxo de ar, para dentro de um frasco com água destilada (~17 mL) e uma célula para medir a condutância. Esta é medida continuamente por 10 h.

A foto abaixo (Figura 17) representa o esquema utilizado para análise da variação da condutância com intuito de determinar a atividade catalítica das amostras.

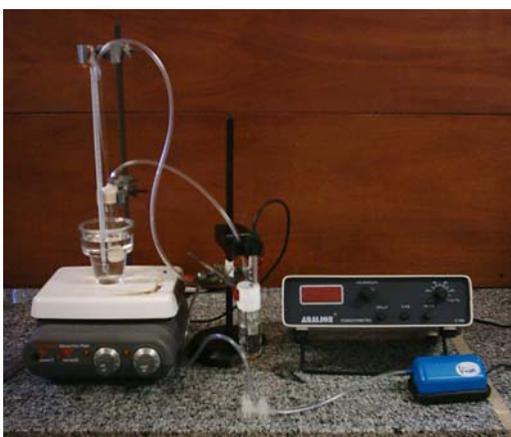


Figura 17. Esquema utilizado para determinação da atividade catalítica das amostras.

3.3.8 – Atividade Fotocatalítica

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 C801/01.

Uma amostra de 0,040 g foi misturada a 3,0 mL de óleo de rícino e mantida a $\sim 120^{\circ}\text{C}$, fluxo de ar e irradiação de luz com lâmpada de xenônio. O aquecimento a temperatura de 120°C é muito maior que a temperatura, normalmente, utilizada em cosméticos. Contudo, esta é a temperatura mínima para estimar a atividade catalítica, pois não é incomum reações a 120°C na produção de cosméticos [87]. Os ácidos graxos são oxidados em vários estágios. Os produtos de oxidação, voláteis, são finalmente formados e transferidos, pelo fluxo de ar, para dentro de um frasco com água destilada (17 mL) e uma célula para medir a condutância, monitorada por 8 h.

A foto abaixo (Figura 18) representa o esquema utilizado para análise da variação da condutância com intuito de determinar a atividade fotocatalítica das amostras.

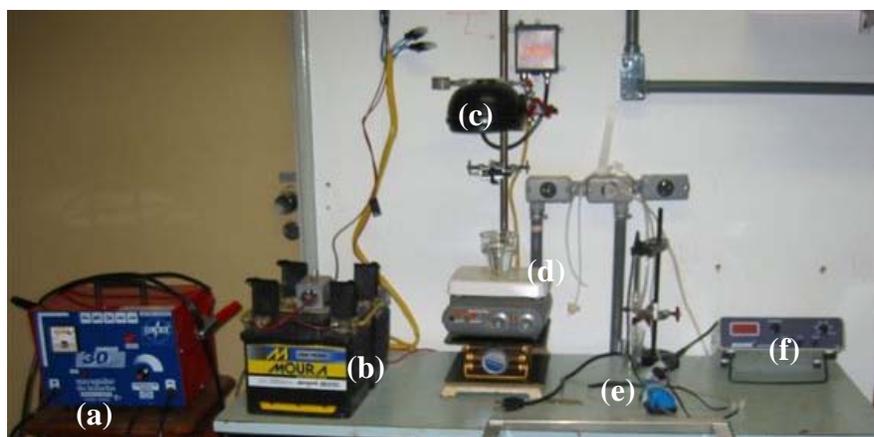


Figura 18. Esquema utilizado para determinação da atividade fotocatalítica das amostras, onde (a) carregador de baterias (CB 030 compact); (b) baterias (Moura); (c) lâmpada de xenônio (Xenarc D – H4R – 35 W); (d) recipiente contendo óleo de rícino mais amostra de óxido de cério; (e) frasco coletor contendo água destilada e uma célula (C801/01) para medir a condutância; (f) condutivímetro C708 ANALION.

Para a avaliação da atividade fotocatalítica das amostras foi necessário o uso de lâmpada de xenônio alimentada por duas baterias para que a medida pudesse ser efetuada por um período de 8 horas. Após este período ocorreu a descarga completa das baterias e as mesmas foram recarregadas utilizando-se um carregador de baterias (CB 030 compact). A recarga lenta foi realizada por um período de ~72 horas após cada período de 8 h de análise da atividade fotocatalítica.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – ANÁLISE DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PELO MÉTODO DO PÓ

Os difratogramas de raios X das amostras preparadas pelo método Pechini apresentam picos de reflexão característicos de amostras cristalinas. Todas as distâncias interplanares observadas são referentes às fases CeO_2 , sistema cúbico, célula unitária cúbica de face centrada e grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225) ou de ZnO , sistema hexagonal, célula unitária primitiva e grupo espacial $P63mc$ (186) [88], sem a observação de formação de novas fases. Os difratogramas das amostras CeO_2 , ZnO , $\text{CeO}_2 - \text{ZnO}$ estão representados na Figura 19.

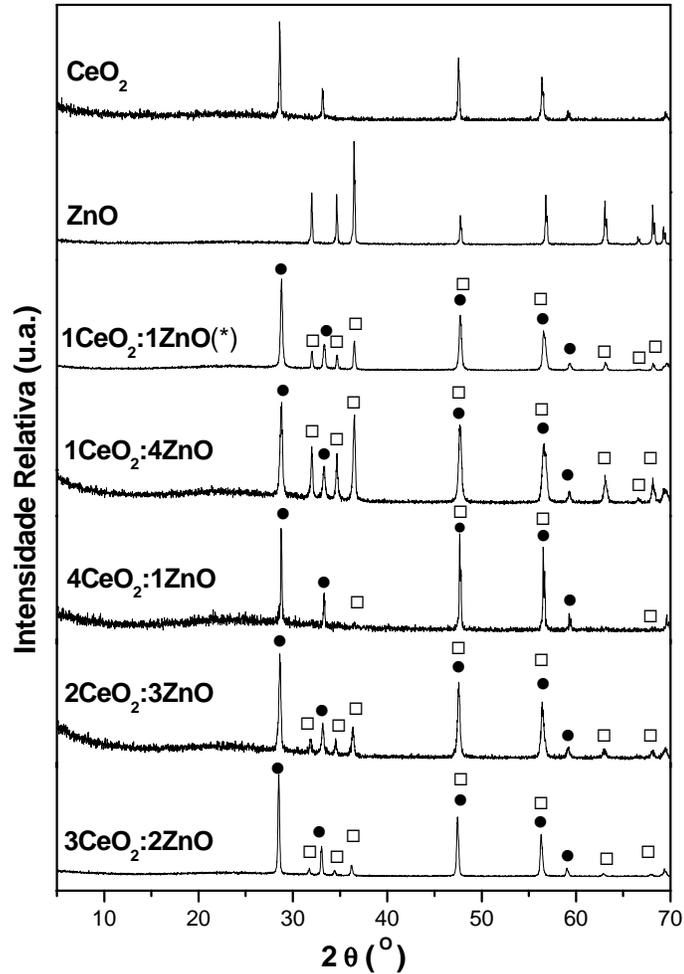


Figura 19. Difratoogramas de raios X das amostras **(a)** CeO₂, **(b)** ZnO, **(c)** 1CeO₂ : 4ZnO; **(d)** 4CeO₂ : 1ZnO; **(e)** 2CeO₂ : 3ZnO e **(f)** 3CeO₂ : 2ZnO, onde: ▼ CeO₂ e • ZnO. [88]

4.2 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV

A MEV foi utilizada para observação da superfície e obtenção de imagem tridimensional das amostras. Então, foi possível, através desta técnica, avaliar forma e tamanho das partículas obtidas nos sistemas CeO₂-ZnO, assim como dos óxidos puros e, ainda, verificar a influência de suas proporções em cada mistura.

As amostras apresentam partículas com praticamente a mesma ordem de grandeza, exceto as de ZnO. Pode-se constatar que, para todos os sistemas, a forma

das partículas é esferoidal. Os aglomerados possuem formatos e tamanhos diferentes, e são formados por partículas ainda menores. Observa-se ainda que, a aglomeração das partículas aumenta à medida que a quantidade de zinco no sistema $\text{CeO}_2:\text{ZnO}$ aumenta e apresenta morfologia diferente. As amostras **(a)** CeO_2 , **(d)** $4\text{CeO}_2:1\text{ZnO}$ e **(f)** $3\text{CeO}_2:2\text{ZnO}$ apresentam aglomerados com formas mais arredondadas, já **(b)** ZnO , **(c)** $1\text{CeO}_2:4\text{ZnO}$, **(e)** $2\text{CeO}_2:3\text{ZnO}$ estão dispostos em camadas de partículas esféricas. Portanto, é possível que a presença do zinco influencie na formação de aglomerados mais condensados. Na Figura 20 estão as fotomicrografias das amostras: CeO_2 , ZnO , $1\text{CeO}_2:4\text{ZnO}$, $4\text{CeO}_2:1\text{ZnO}$, $2\text{CeO}_2:3\text{ZnO}$ e $3\text{CeO}_2:2\text{ZnO}$.

O tamanho médio das partículas foi estimado através das análises de MET.

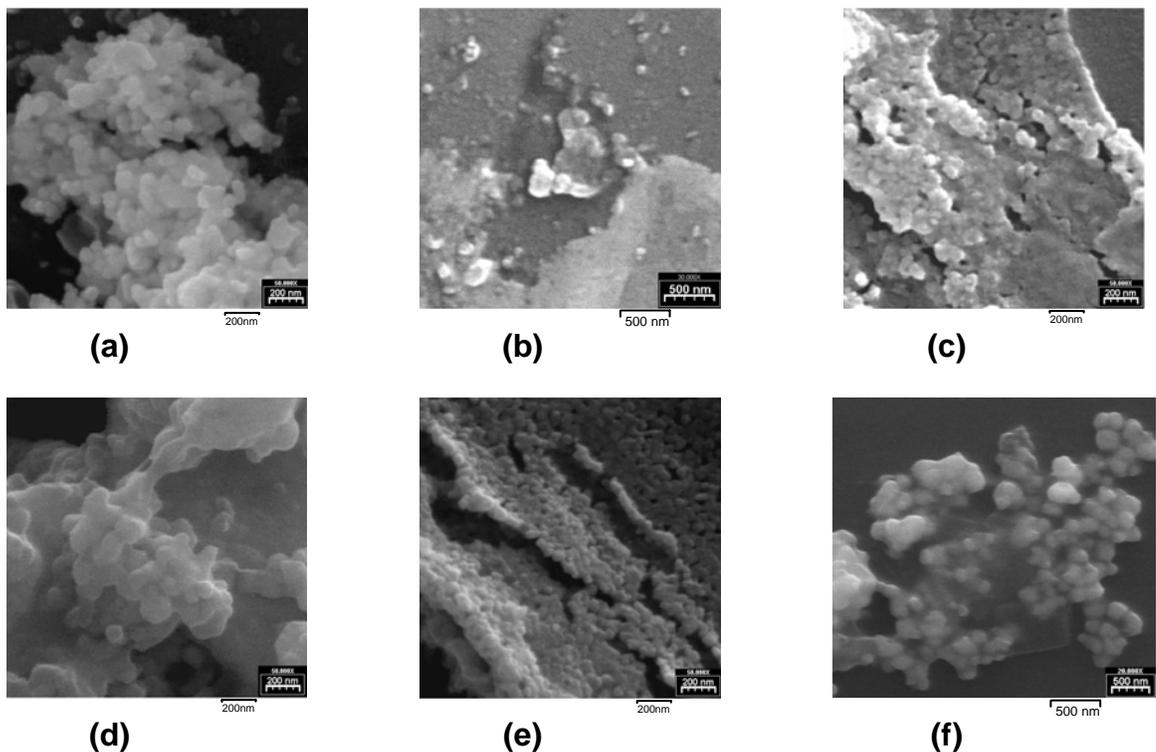


Figura 20. Fotomicrografias de MEV das amostras: **(a)** CeO_2 , **(b)** ZnO , **(c)** $1\text{CeO}_2:4\text{ZnO}$, **(d)** $4\text{CeO}_2:1\text{ZnO}$, **(e)** $2\text{CeO}_2:3\text{ZnO}$, **(f)** $3\text{CeO}_2:2\text{ZnO}$.

Curiosamente, as amostras contendo zinco em alguns casos apresentam aglomerados em forma de bastonete Figura 21, o que pode ser atribuído à utilização de isopropanol para suspensão e dispersão das partículas das amostras para obtenção das fotomicrografias. Alguns estudos relatam o uso de álcoois, como propanol [89-91], para obtenção de óxido de zinco na forma de bastonetes. Desta forma fica evidente ser o óxido de zinco o responsável pelas ‘estrelas’ presentes nas micrografias **(a)** de óxido de zinco puro, **(a)** da amostra $4\text{CeO}_2 : 1\text{ZnO}$ e **(c)** e **(d)** e da $2\text{CeO}_2 : 3\text{ZnO}$, uma vez que as mesmas não apareceram na amostra que contém óxido de cério puro.

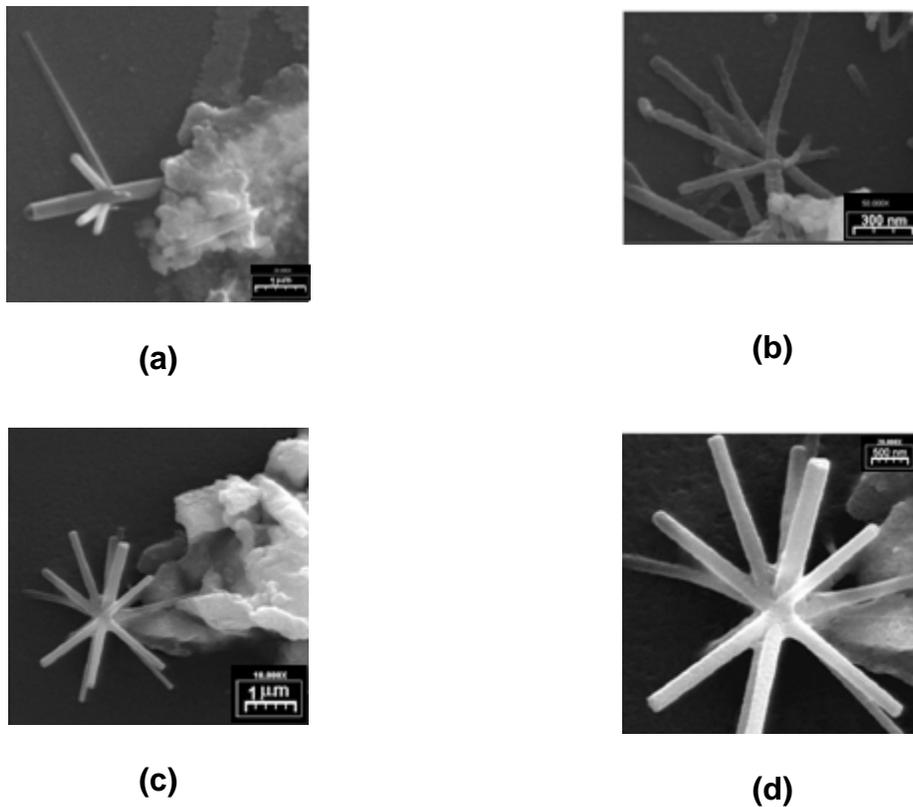
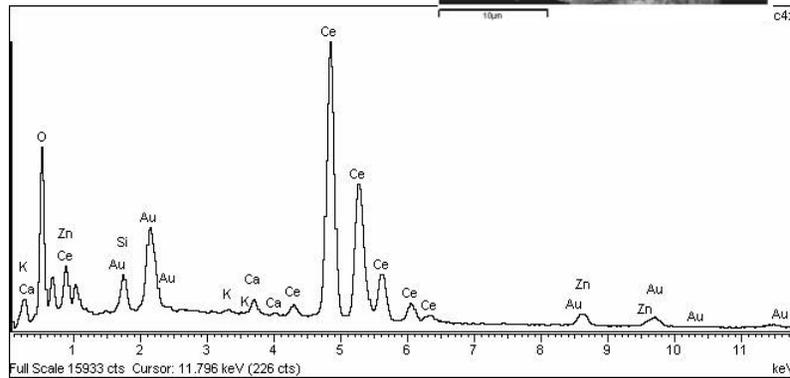
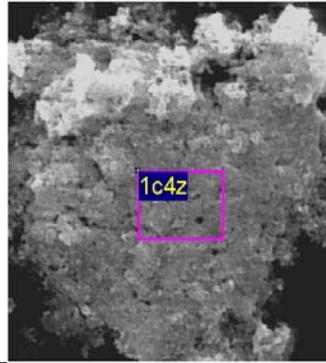


Figura 21. Fotomicrografias de MEV das amostras: (a) ZnO, (b) $4\text{CeO}_2:1\text{ZnO}$, (c-d) $2\text{CeO}_2:3\text{ZnO}$.

Na Figura 22 têm-se uma tabela que relaciona os elementos presentes nas amostras, porcentagens em massa e atômicas, juntamente com a fotomicrografia da região na qual foi realizada a microanálise.

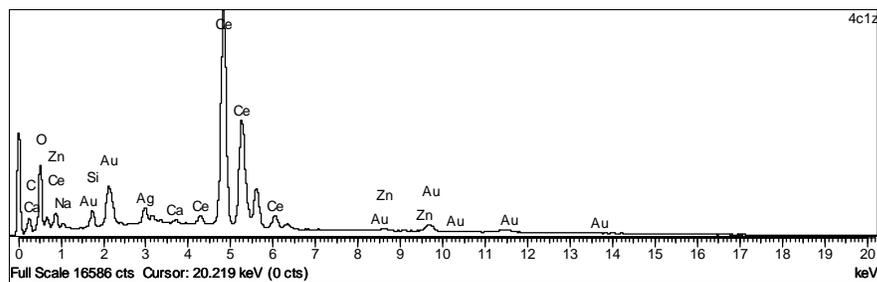
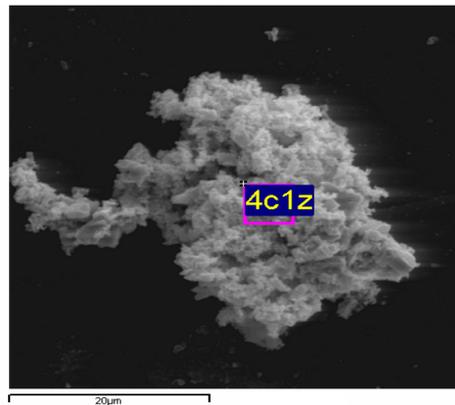
Em todas as microanálises realizadas as porcentagens estequiométricas experimental e teórica entre os átomos envolvidos não foram coerentes. A quantidade de cério presente encontrada, em todas as amostras analisadas, apresenta-se superior à de zinco, o que não é verdade para $4\text{CeO}_2 : 1\text{ZnO}$ e $2\text{CeO}_2 : 3\text{ZnO}$. Isto indica que o ZnO pode ter sido recoberto por CeO_2 . Os demais elementos observados são provenientes de sua presença no porta-amostra recoberto com vidro e metalizado com Au e tinta de Ag (Si, Na, K, Ca, Au e Ag) e do próprio compartimento de amostra (Si e Ni). A presença de carbono pode ter uma contribuição de formação de carbonato na superfície dos óxidos já que as amostras foram manipuladas sem isolamento em atmosfera inerte. No entanto, a porcentagem observada não deve ser considerada como valor absoluto devido a alta probabilidade de estar presente como contaminante, e por ser um elemento leve, o que pode aumentar o erro nas medidas. O mesmo pode ser aplicado para a presença do oxigênio, que neste caso encontra-se em grande quantidade na composição dos óxidos, no entanto o valor encontrado não corresponde à quantidade estequiométrica.

Elemento (camada)	Massa %	Atômica %
O (K)	17.07	63.85
Si (K)	1.68	3.57
K (K)	0.22	0.33
Ca (K)	0.70	1.05
Zn (K)	3.52	3.22
Ce (L)	57.20	24.42
Au (M)	11.71	3.56
Total	92.09	



(a)

Elemento (camada)	Massa %	Atômica %
C (K)	3.27	17.57
O (K)	10.47	42.26
Na (K)	0.41	1.15
Si (K)	1.30	3.00
Ca (K)	0.23	0.38
Zn (K)	0.73	0.72
Ag (L)	2.73	1.64
Ce (L)	66.07	30.44
Au (M)	8.70	2.85
Total	93.93	



(b)

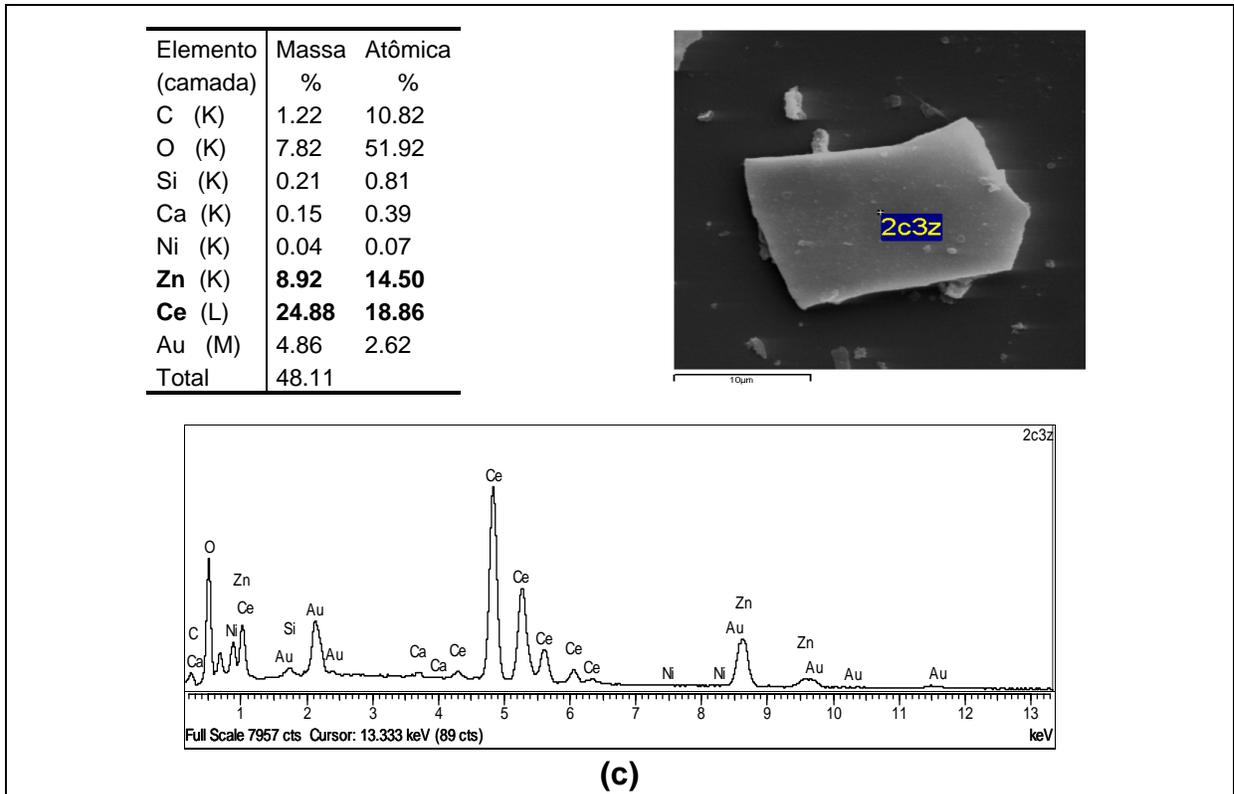


Figura 22. Microanálise das amostras: **(a)** $1\text{CeO}_2 : 4\text{ZnO}$, **(b)** $4\text{CeO}_2 : 1\text{ZnO}$ e **(c)** $2\text{CeO}_2 : 3\text{ZnO}$.

4.3 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO- MET

Na Figura 23 estão apresentadas as micrografias obtidas por MET. Através da análise das fotomicrografias foi possível estimar o tamanho das partículas, Tabela 4.

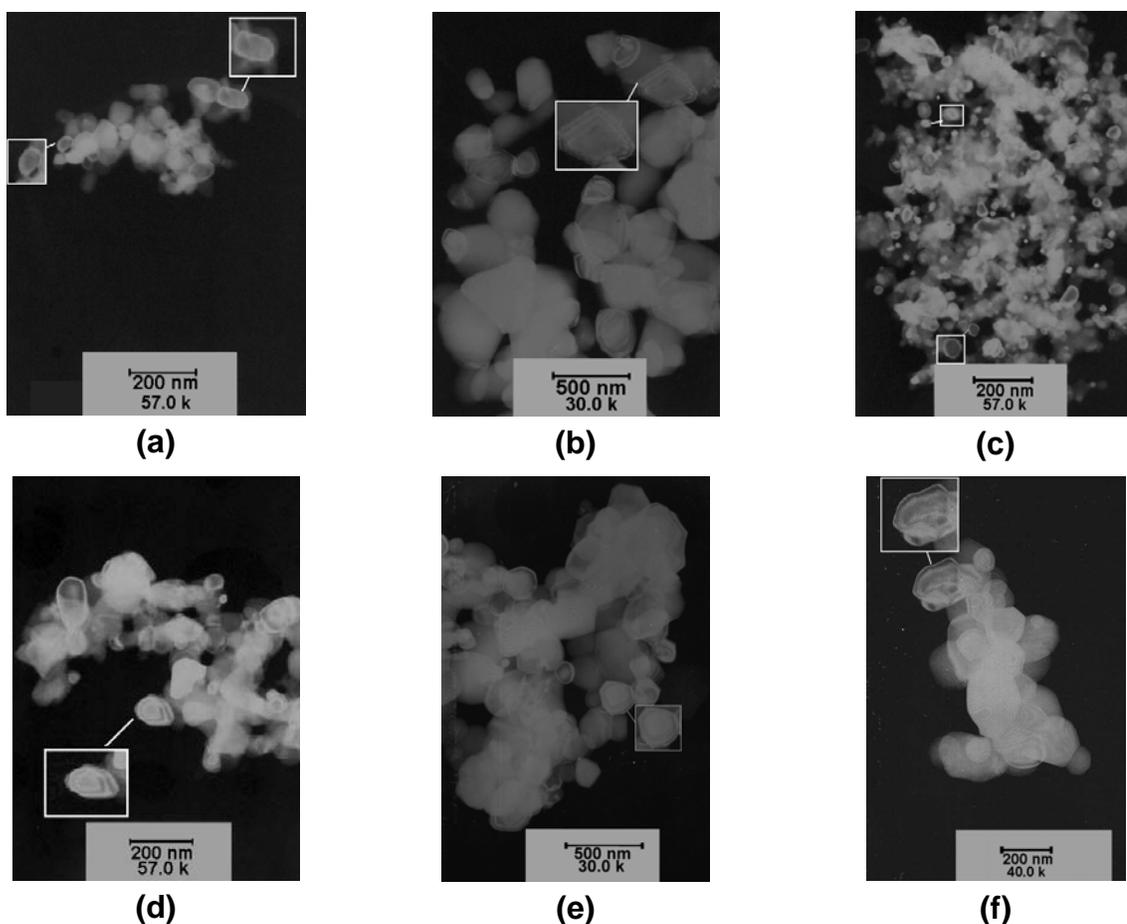


Figura 23. Microscopias eletrônicas de transmissão das amostras: **(a)** CeO_2 , **(b)** ZnO , **(c)** $1\text{CeO}_2:4\text{ZnO}$, **(d)** $4\text{CeO}_2:1\text{ZnO}$; **(f)** $2\text{CeO}_2:3\text{ZnO}$; **(g)** $3\text{CeO}_2:2\text{ZnO}$.

Tabela 4. Estimativa de tamanho de partículas das amostras analisadas por MET.

Amostras	Tamanho das partículas menores (nm)	Tamanho das partículas maiores (nm)
CeO_2	30	60
ZnO	60	200 – 400
$1\text{CeO}_2 : 4\text{ZnO}$	30	----
$4\text{CeO}_2 : 1\text{ZnO}$	30	150
$2\text{CeO}_2 : 3\text{ZnO}$	50	220
$3\text{CeO}_2 : 2\text{ZnO}$	50	140 - 170

O tamanho das partículas:

- ▶ muda com a estequiometria do sistema, mas não foi possível estabelecer relação entre tamanho de partícula e variação da quantidade dos componentes,
- ▶ varia de maneira acentuada, exceto para o CeO_2 que possui a menor variação,
- ▶ é maior para a amostra de ZnO ,
- ▶ maiores não pôde ser estimado para a suspensão contendo a amostra $1\text{CeO}_2:4\text{ZnO}$, pois não existe uma delineação bem definida.

4.4 – ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO UV-VIS

Espectros de absorção do ZnO [87, 92] e do CeO_2 [39a, 93, 94] já foram reportados pela literatura. Os espectros de absorção das partículas finas dispersas em metanol são mostrados na Figura 24.

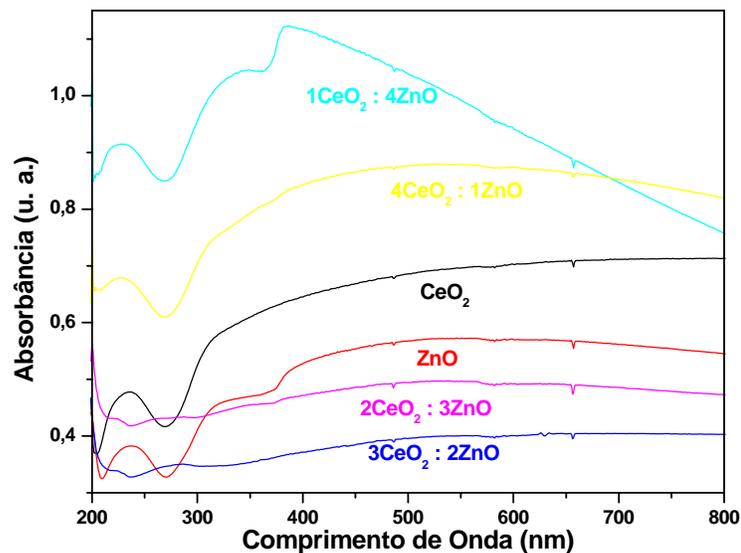


Figura 24. Espectros de absorção das amostras: **(a)** CeO_2 , **(b)** ZnO , **(c)** $1\text{CeO}_2 : 4\text{ZnO}$; **(d)** $4\text{CeO}_2 : 1\text{ZnO}$; **(e)** $2\text{CeO}_2 : 3\text{ZnO}$ e **(f)** $3\text{CeO}_2 : 2\text{ZnO}$.

É importante ressaltar que as misturas dos óxidos possuem maior ou igual absorção que os mesmos puros. A mistura $1\text{CeO}_2 : 4\text{ZnO}$ possui a maior absorção na região ultravioleta (~ 200 a ~ 400 nm), e acentuado decréscimo na região visível. Em comprimentos de onda maiores, a absorção da mistura $1\text{CeO}_2 : 4\text{ZnO}$ decresce (prevalece a característica do ZnO) e da $4\text{CeO}_2 : 1\text{ZnO}$ aumenta (característica do CeO_2 é dominante). As misturas intermediárias $2 : 3$ e $3 : 2$ não se mostraram tão eficazes na absorção da radiação UV quanto as $4 : 1$ e $1 : 4$.

4.5 – ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA

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

Observando-se os espectros, Figura 24, conclui-se que todas as amostras possuem o mesmo perfil, baixa taxa de reflectância na região UV, aumento abrupto em torno de 350 a 380 nm e taxa máxima próxima de 1,0 na região visível. Outro ponto importante a ser ressaltado é que a estequiometria não influencia, de maneira acentuada, a propriedade óptica desses materiais.

Para facilitar a comparação entre as amostras, na Figura 25 **(a)**, estão representados todos os espectros de reflectância em um mesmo gráfico. Para melhor entendimento do comportamento das amostras nos diferentes comprimentos de onda, os espectros foram ampliados por regiões **(b – e)**.

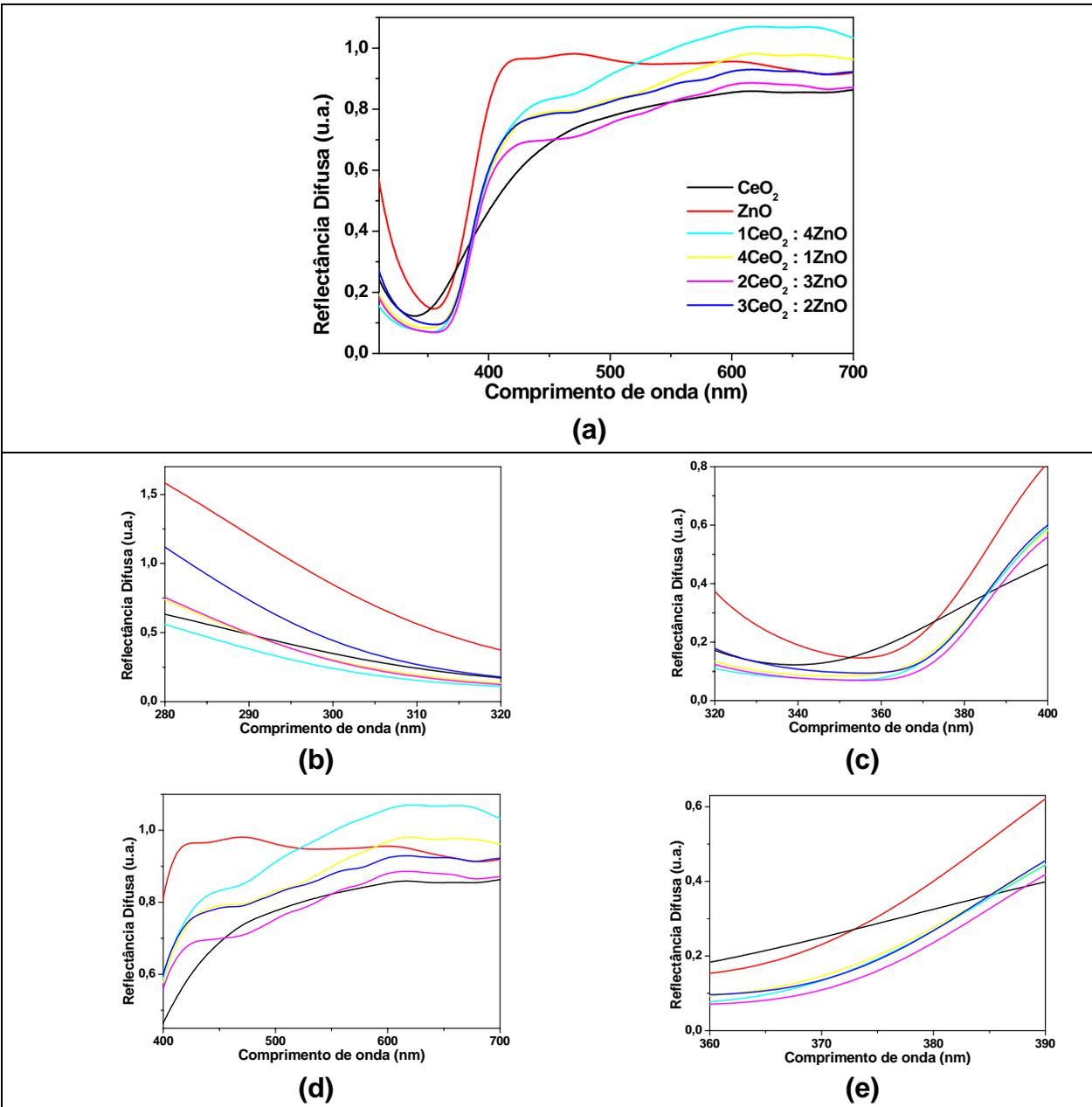


Figura 25. Espectro comparativo das amostras CeO_2 , ZnO , $1\text{CeO}_2:4\text{ZnO}$, $4\text{CeO}_2:1\text{ZnO}$, $2\text{CeO}_2:3\text{ZnO}$, $3\text{CeO}_2:2\text{ZnO}$ (a) UV ao Vis. (b) UV-B, (c) UV-A, (d) Visível e (e) 360 a 390 nm.

Foi possível, então, estabelecer o comportamento dos compostos nos diferentes comprimentos de onda:

▶▶ **UV-B (280 – 320 nm):** a região mais significativa para este intervalo de comprimento de onda situa-se acima de 300 nm, no qual as amostras possuem taxa de reflectância abaixo de 0,5, o que significa alto poder de absorção, exceto para ZnO (Fig. 25 **(b)**);

▶▶ **UV-A (320 – 400 nm):** as amostras possuem elevada absorção, especialmente, na região de 330 a 370 nm, acima disso os compostos começam a aumentar abruptamente sua taxa de reflectância. O CeO₂ absorve até ~322 nm, enquanto o 2CeO₂:3ZnO possui maior absorção, até ~370 nm (Fig. 25 **(c)**);

▶▶ **Visível:** a taxa de reflectância para todas as amostras é superior a 0,8, o que significa baixa absorção, portanto se trata de materiais com índice de transparência significativo (Fig. 25 **(d)**);

▶▶ **360 a 390 nm:** os espectros das amostras 1CeO₂:4ZnO, 4CeO₂:1ZnO, 2CeO₂: 3ZnO e 3CeO₂:2ZnO apresentam pequenas diferenças entre si, mas acentuadas quando comparadas aos das amostras de CeO₂ e de ZnO. (Fig. 25 **(e)**).

▶▶ Coerentemente, para quase todas as regiões analisadas, as medidas de absorção na região UV-Vis e reflectância difusa se complementaram. As amostras que possuem alta taxa de absorção apresentam baixa taxa de reflectância.

▶▶ até aproximadamente 320 nm, região das radiações UV-B e UV-C, as amostras 1 :4, 4 :1, 2 : 3 e CeO₂ mantiveram as mais altas taxas de absorção e as mais baixas taxas de reflectância. Enquanto ZnO e 3 : 2 apresentaram menor absorção e maior reflectância.

▶ região da radiação UV-A (320 – 400 nm) as amostras com as proporções 1 :4 e 4 :1, com acentuadas taxas de absorção não se diferenciam sobremaneira das demais quando observadas suas reflectâncias , uma vez que todas as misturas, praticamente, não apresentam marcante diferença nas medidas de reflectância.

▶ região visível analisada (400 – 700 nm): um fato interessante e intrigante fica por conta dos óxidos que quando puros apresentam absorção intermediária em relação as misturas. Em ordem crescente de absorção, tem-se 3 : 2 < 2 : 3 < ZnO < CeO₂ < 4 : 1 < 1 : 4. Já nas análises de reflectância, os óxidos puros apresentam-se como extremos: ZnO (maior reflectância) e CeO₂ (menor reflectância), por quase toda a região, ficando as misturas em posições intermediárias de reflectância. Mais uma vez, demonstra-se de maneira conclusiva, a relação complementar das duas técnicas, o óxido puro com maior absorção possui a menor reflectância (CeO₂) e vice-versa (ZnO).

Conclui-se, portanto que óxidos mistos apresentam maior absorção na região UV (baixa reflectância) do que as amostras de CeO₂ e de ZnO e, relativamente, alta transparência no visível. Desta forma, os óxidos mistos estudados possuem características ópticas tais que os tornam promissores na busca de formulações como protetor solar em produtos de cuidado pessoal [87, 92, 94].

4.6 – ATIVIDADE CATALÍTICA

O Método de Determinação Condutométrica tem confirmado sua eficiência para estimar a atividade catalítica de pigmentos inorgânicos em cosméticos que contenham óleos [95]. Considere-se, portanto, a atividade catalítica diretamente proporcional a condutividade medida.

A análise comparativa da atividade catalítica das misturas dos óxidos, e dos óxidos puros sobre a decomposição do óleo de rícino, em um único gráfico, está representada na Figura 26. Observa-se que todos os materiais avaliados possuem variação da atividade catalítica maior que a sua ausência no óleo de rícino puro no intervalo de tempo analisado, exceto para a amostra 1CeO₂:4ZnO que apresenta características de um antioxidante por um período de ~3 h.

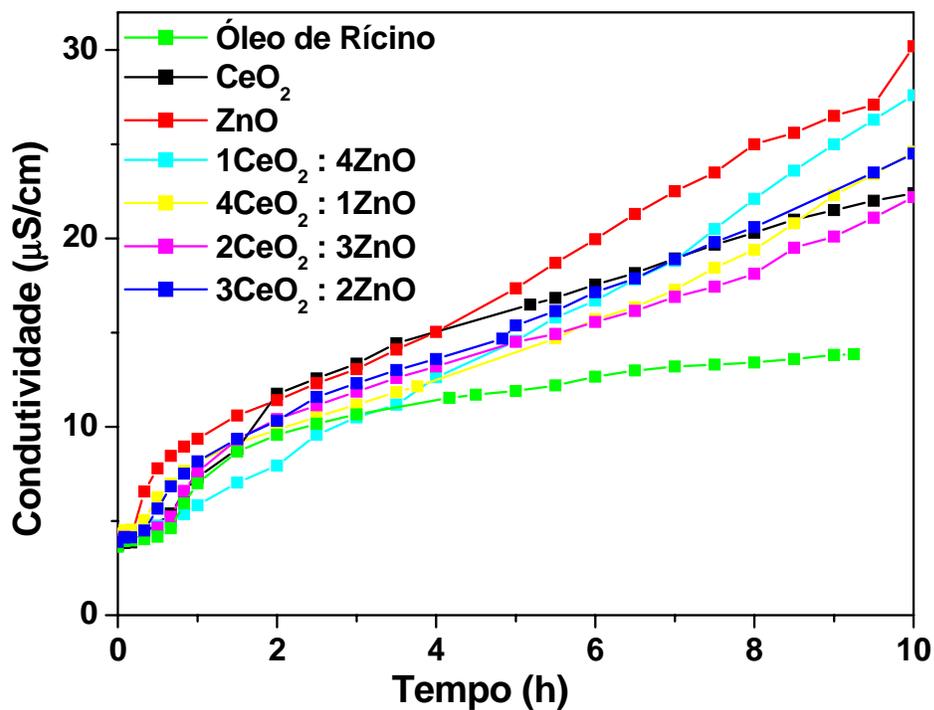


Figura 26. Atividade catalítica em função do tempo dos compostos: CeO₂, ZnO, 1CeO₂:4ZnO, 4CeO₂:1ZnO, 2CeO₂:3ZnO e 3CeO₂:2ZnO sobre o óleo de rícino.

Como os materiais apresentam diferenciada evolução da atividade catalítica em função do tempo, a comparação deve ser feita analisando-se o grau de atividade catalítica em função do tempo. Este foi estimado pela extensão da mudança da

condutância, σ , após algumas horas de oxidação (1h, 3h, 5h, 7h e 9h) [62, 63, 96]. O índice da atividade catalítica das amostras, que se encontra na Tabela 5, foi normalizado pela seguinte equação:

$$I_{ac} = (\sigma_{amostra} - \sigma_{branco}) / \sigma_{branco} \quad \text{equação 2}$$

Usou-se como branco o óleo de rícino puro. Neste método, o menor I_{ac} significa menor atividade catalítica.

Tabela 5. Comparação dos I_{ac} das amostras.

Amostras	I_{ac}				
	1h	3h	5h	7h	9h
CeO₂	0,046	0,25	0,39	0,44	0,55
ZnO	0,34	0,23	0,46	0,71	0,91
1CeO₂:4ZnO	- 0,17	- 0,15	0,22	0,42	0,80
4CeO₂:1ZnO	0,16	0,049	0,23	0,31	0,60
2CeO₂:3ZnO	0,086	0,11	0,30	0,28	0,45
3CeO₂:2ZnO	0,17	0,15	0,29	0,43	0,63

O I_{ac} **médio** para todas as amostras encontra-se na Tabela 6.

Tabela 6. Comparação dos I_{ac} médio para as amostras.

Amostras	I_{ac} médio
CeO₂	0,28
ZnO	0,44
1CeO₂: 4ZnO	0,19
4CeO₂ :1ZnO	0,22
2CeO₂:3ZnO	0,20
3CeO₂:2ZnO	0,27

De acordo com as Tabelas 5 e 6 e a Figura 26, o $1\text{CeO}_2:4\text{ZnO}$ possui um comportamento bastante diferenciado dos demais. Nas três primeiras horas pode-se dizer que agiu como antioxidante, apresentando atividade catalítica (condutividade) menor que a do óleo de rícino puro e manteve-se com o menor índice de atividade catalítica durante as cinco primeiras horas. Após este período as medidas de condutividade aumentaram notavelmente ficando abaixo, apenas, do ZnO nas últimas duas horas. O sistema 2:3, com o segundo menor I_{ac} médio (Tabela 6), manteve uma variação, durante toda a oxidação do óleo, mais uniforme, sem aumentos acentuados.

4.7 – ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A atividade fotocatalítica das amostras foi avaliada pela variação na condutividade da solução aquosa contendo os produtos voláteis da degradação do óleo de rícino, submetido a aquecimento e irradiação de luz.

Os materiais avaliados apresentaram comportamento variado durante o intervalo de tempo analisado. As amostras contendo ZnO e $4\text{CeO}_2:1\text{ZnO}$ possuem atividade fotocatalítica maior que a do óleo de rícino sem presença de catalisador. Já a amostra contendo o CeO_2 apresenta comportamento semelhante ao do óleo de rícino “puro” por um período de ~5 h com abrupto aumento após este período. Os compostos $1\text{CeO}_2:4\text{ZnO}$ e $2\text{CeO}_2:3\text{ZnO}$ comportam-se semelhantemente ao CeO_2 puro, diferindo apenas nas 4 e 3 primeiras horas, respectivamente, período no qual agem como antioxidantes. O $3\text{CeO}_2:2\text{ZnO}$ apresentou-se como antioxidante por todo intervalo de tempo analisado.

A análise comparativa da atividade fotocatalítica entre as suspensões contendo as misturas dos óxidos, os óxidos puros e o óleo de rícino, em um único gráfico, esta representada na Figura 27.

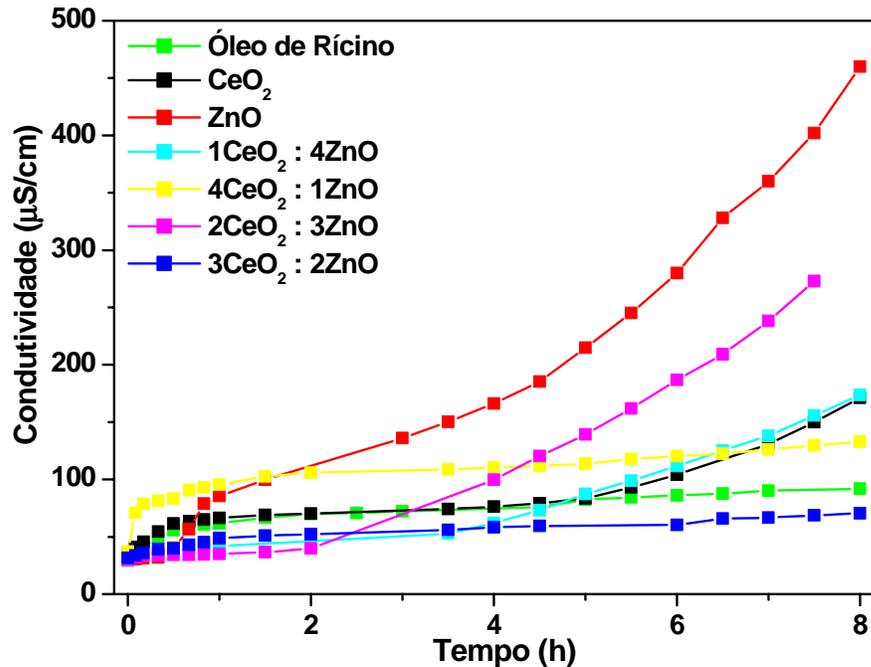


Figura 27. Atividade fotocatalítica em função do tempo dos compostos: óleo de rícino, CeO₂, ZnO, 1CeO₂:4ZnO, 4CeO₂:1ZnO, 2CeO₂:3ZnO e 3CeO₂:2ZnO.

Observa-se neste gráfico, Figura 27, que os compostos apresentam comportamento bastante semelhante e de certa maneira constante por todo intervalo de tempo analisado; exceto as amostras de **ZnO** e de **2CeO₂ : 3ZnO** que sofrem aumento acentuado de seus valores de condutividades após 4 h de análise.

Para melhor entendimento do comportamento fotocatalítico das amostras em função do tempo, os gráficos foram separados por períodos de tempo (Figuras 28 **(a)**, **(c)**, **(e)**) e comparados com o comportamento sem irradiação (atividade catalítica) (Figuras 28 **(b)**, **(d)**, **(f)**).

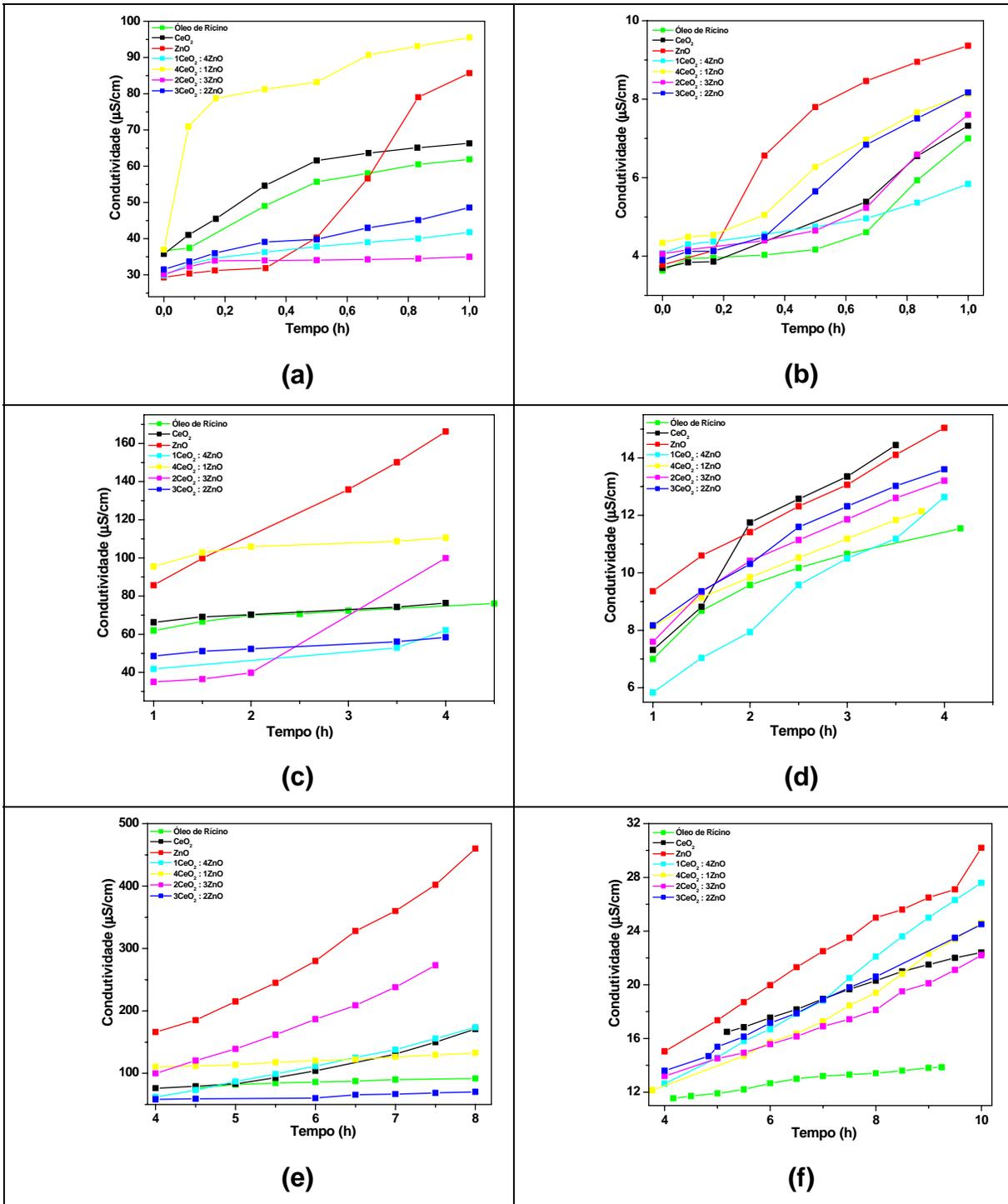
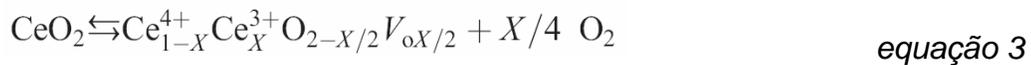


Figura 28. Comportamento das atividades: fotocatalítica (a), (c), (e) e catalítica (b), (d), (f) das amostras, dividido por períodos de tempo 0 a 1 h, 1 a 4 h e 4 a 8 h.

Analisando-se a Figura 28 é possível observar uma diferença notável entre o comportamento catalítico e fotocatalítico das amostras: valores de condutividade muito superiores são obtidos (~10 vezes maiores) quando as amostras são analisadas sob irradiação de luz.

Segundo Yabe et al [95, 97, 98] a atividade catalítica do CeO₂ pode ser relacionada com a evolução de oxigênio e equilíbrio de absorção como mostra a equação:



(V_o : defeito do oxigênio, 0 < X < 1)

A razão ideal $r(\text{M}^{n+}) / r(\text{O}^{2-})$ para MO⁸ (óxido com coordenação oito), é 0,732. No caso da estrutura do CeO₂, $r(\text{Ce}^{4+}) / r(\text{O}^{2-})$ é 0,703, que é menor que o valor ideal, indicando que Ce⁴⁺ não é suficientemente grande para estabilizar sua estrutura. Para alcançar maior estabilidade, alguns íons Ce⁴⁺ tendem a ser reduzidos a Ce³⁺. Acompanhando esta reação, moléculas de oxigênio são liberadas e formam buracos. Contudo, espera-se que a evolução de oxigênio possa ser reduzida (inibida) inserindo um outro metal para estabilizar a estrutura do CeO₂. Como esperado, a atividade catalítica é menor para os compostos que contenham Zn²⁺ em sua composição. Observando-se a Figura 28 (b), (d) e (f), é possível notar que as amostras que possuem menor quantidade de zinco apresentam maior atividade catalítica.

As fotomicrografias obtidas por MEV, explicitam duas classes de formas apresentadas pelas partículas. Sendo que as amostras que apresentam:

▶ maior estequiometria para o Ce, $3\text{CeO}_2 : 2\text{ZnO}$ e $4\text{CeO}_2 : 1\text{ZnO}$ possuem aglomerados formados por partículas ainda menores, com aparência de ‘esponja’, semelhante ao CeO_2 puro;

▶ maior quantidade de Zn, $1\text{CeO}_2 : 4\text{ZnO}$ e $2\text{CeO}_2 : 3\text{ZnO}$ formam placas aglomeradas e portanto mais compactas, análogo ao ZnO puro.

A forma adquirida pelas partículas pode estar intrinsecamente ligada ao comportamento fotocatalítico das amostras, pois implica diretamente na variação da área superficial. Os compostos $3\text{CeO}_2 : 2\text{ZnO}$ e $4\text{CeO}_2 : 1\text{ZnO}$ apresentaram comportamento mais constante frente a oxidação sob irradiação de luz, enquanto $1\text{CeO}_2 : 4\text{ZnO}$ e $2\text{CeO}_2 : 3\text{ZnO}$ sofreram aumentos mais acentuados durante o período analisado.

Como os materiais apresentam diferenciada evolução da atividade fotocatalítica em função do tempo, comparou-se o grau de atividade fotocatalítica em função do tempo. Este foi estimado pela extensão da mudança da condutância, σ , após horas de oxidação. O índice da atividade fotocatalítica (I_{afc}) das amostras [96], que se encontra na Tabela 7, foi normalizado pela seguinte equação:

$$I_{\text{afc}} = (\sigma_{\text{amostra}} - \sigma_{\text{branco}}) / \sigma_{\text{branco}} \quad \text{equação 4}$$

Usou-se como branco o óleo de rícino. Neste método, o menor I_{afc} significa menor atividade fotocatalítica.

Tabela 7. Comparação dos I_{afc} das amostras.

Amostras	I_{afc}							
	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	8h
CeO₂	0,071	0,004	0,011	0,016	0,015	0,209	0,45	0,86
ZnO	0,38	0,61	0,88	1,21	1,61	2,26	3,00	4,01
1CeO₂:4ZnO	-0,32	-0,35	-0,30	-0,17	0,06	0,30	0,73	0,89
4CeO₂:1ZnO	0,54	0,51	0,49	0,47	0,38	0,40	0,40	0,45
2CeO₂:3ZnO	-0,43	-0,43	-0,24	0,33	0,69	1,17	1,64	1,97
3CeO₂:2ZnO	-0,21	-0,25	-0,25	-0,22	-0,28	-0,30	-0,26	-0,23

O I_{afc} médio para todas as amostras encontra-se na Tabela 8.

Tabela 8. Comparação dos I_{afc} médio para as amostras (8 horas).

Amostras	I_{afc} médio
CeO₂	0,21
ZnO	1,7
1CeO₂: 4ZnO	0,10
4CeO₂:1ZnO	0,46
2CeO₂:3ZnO	0,59
3CeO₂:2ZnO	-0,25

De acordo com as Tabelas 7 e 8 e a Figura 27, o óxido misto de composição 3CeO₂ : 2ZnO possui um comportamento bastante diferenciado dos demais:

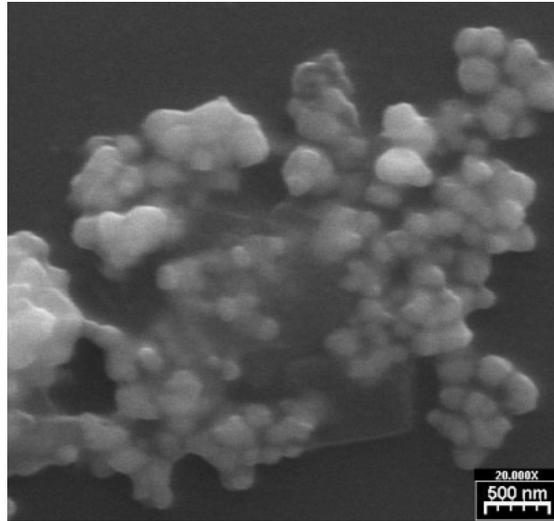
- ▶▶ agiu como antioxidante por todo período analisado;
- ▶▶ apresentou atividade fotocatalítica menor que a do óleo de rícino puro;
- ▶▶ manteve-se com o menor índice de atividade fotocatalítica pelo período

de 4 a 8 horas.

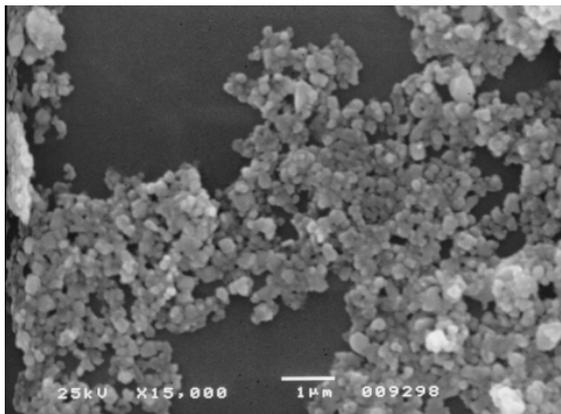
4.8 – MEV DE CeO_2 PREPARADO POR DIFERENTES MÉTODOS

MEV foi utilizada para observação da superfície e obtenção de imagem tridimensional das amostras de CeO_2 preparadas por métodos diferentes. Então, foi possível, através desta técnica, avaliar forma e tamanho das partículas. Na Figura 29 estão as fotomicrografias das amostras de CeO_2 preparadas pelos diferentes métodos. Incluíram-se análises de MEV de uma amostra de CeO_2 de procedência comercial (Aldrich), utilizada como óxido de partida, para comparação.

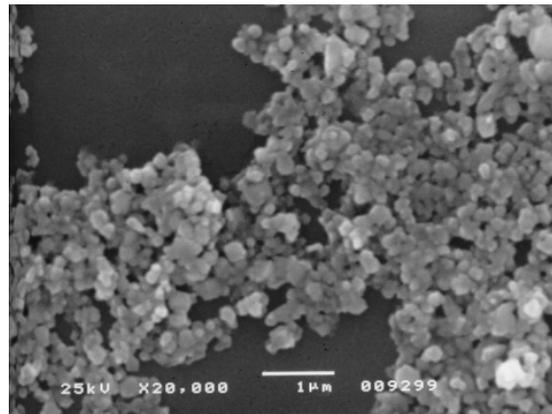
Pode-se constatar que diferentes métodos de obtenção do CeO_2 resultam em partículas com formatos e tamanhos distintos e com distribuição não homogênea. Em nenhum dos métodos de preparação utilizado obteve-se partículas dispersas, mas sim aglomerados. Os métodos **(a)** Pechini e de precipitação direta com NaOH **((b) e (c))**, e NH_4OH **((d) e (e))** resultaram em aglomerados contendo partículas esferoidais. As partículas formadas por placas obtidas da precipitação com ácido oxálico **((f) e (g))**, e do CeO_2 adquirido da Aldrich **((h) e (i))** apresentam notável compactação, sendo a segunda formada por sobreposição de placas. No método de precipitação de hidroxicarbonato **((j) e (k))** as partículas apresentam forma densa e compacta com pouca delimitação e definição de formato.



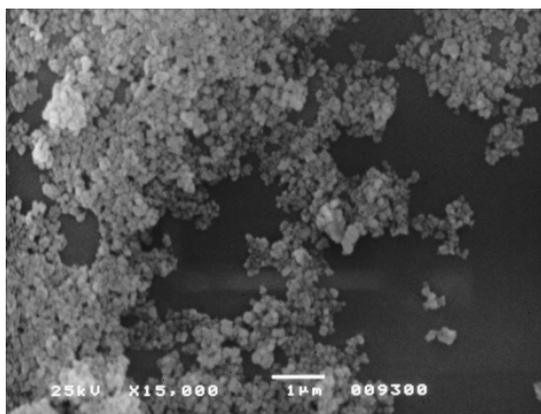
(a)



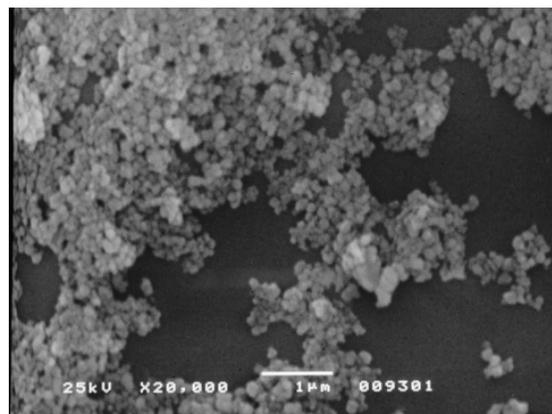
(b)



(c)



(d)



(e)

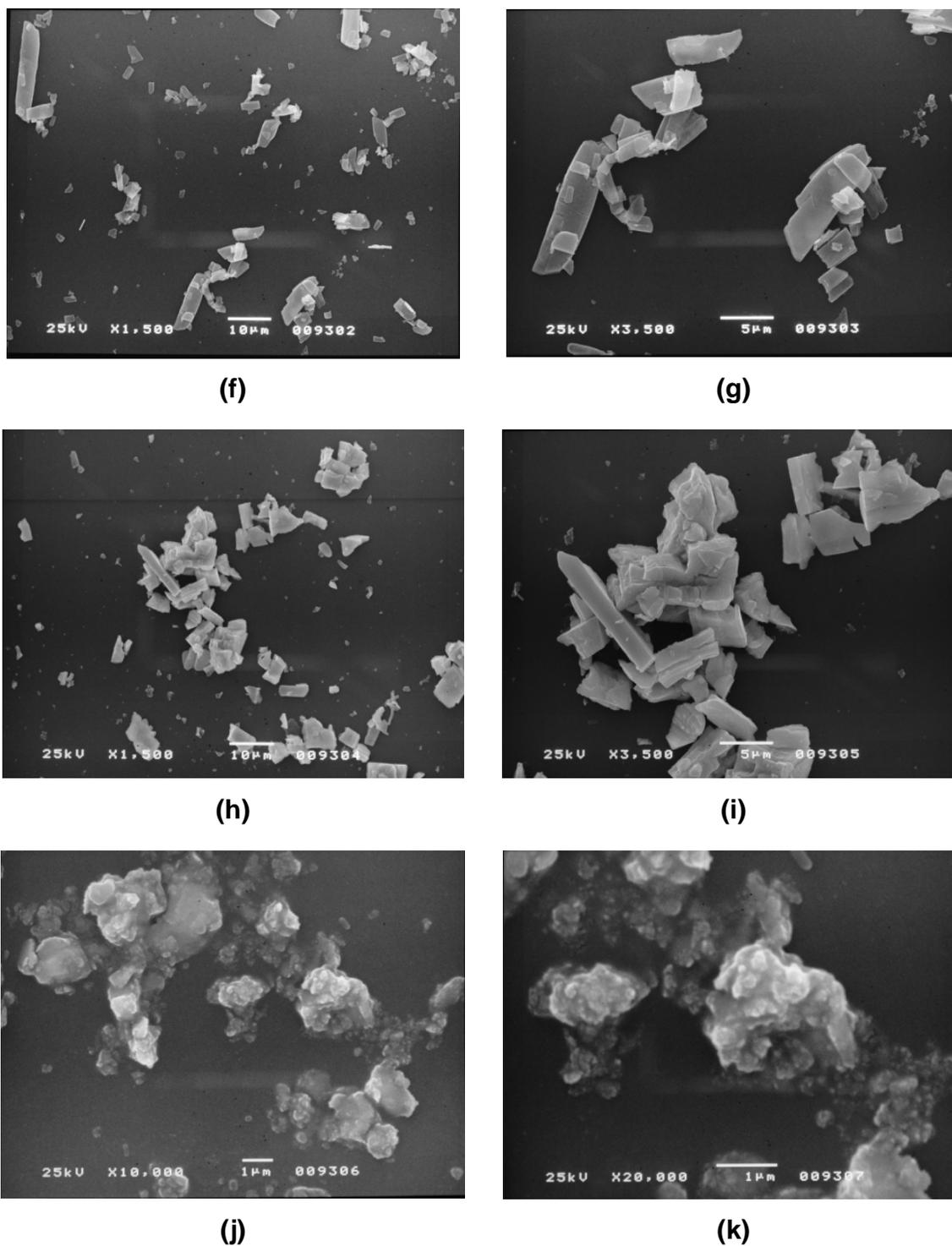


Figura 29. Fotomicrografias de MEV das amostras CeO₂ preparadas pela calcinação de precursores obtidos por: **(a)** método Pechini; **(b)** e **(c)** precipitação direta com NaOH, **(d)** e **(e)** precipitação direta com NH₄OH; **(f)** e **(g)** precipitação de oxalato, **(h)** e **(i)** CeO₂ Aldrich, **(j)** e **(k)** precipitação de hidroxicarbonato.

Através da análise das fotomicrografias foi possível estimar o tamanho das partículas, Tabela 8.

Tabela 8. Estimativa de tamanho de partículas das amostras analisadas por MEV.

Amostras de CeO₂ Obtidas Via	Tamanho médio das partículas menores (nm)	Tamanho médio das partículas maiores (nm)
Método Pechini	30	60
Precipitação NaOH	33	109
Precipitação NH₄OH	28	57
Precipitação oxalato	82	254
Aldrich	136	325
Precipitação hidroxicarbonato	38	-

As partículas apresentam pouca homogeneidade na distribuição de tamanho, que variam de um método para outro. Amostras que apresentaram os menores tamanhos de partículas foram obtidos pelos métodos de Pechini e precipitação direta com NaOH e NH₄OH. No método de precipitação de hidroxicarbonato não foi possível definir o tamanho médio de partículas maiores.

4.9 – ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DAS AMOSTRAS CONTENDO CeO₂

Na tentativa de estabelecer uma relação entre comportamento fotocatalítico, forma e tamanho das partículas, fez-se análise da atividade fotocatalítica das amostras de CeO₂ preparadas pelos métodos já citados. O comportamento das

partículas de CeO_2 sob irradiação de luz durante um intervalo de tempo de 8 horas está apresentado na Figura 30.

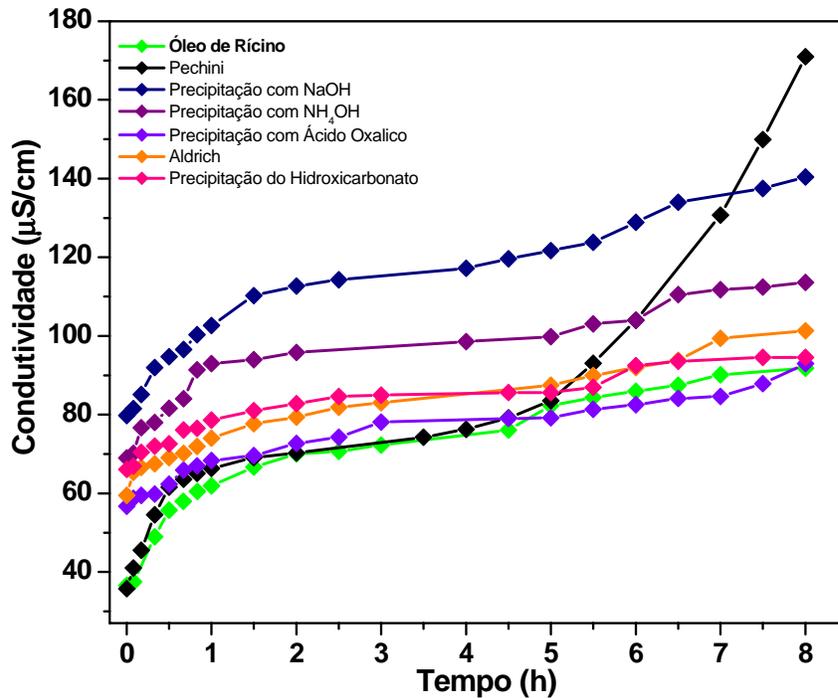


Figura 30. Atividade fotocatalítica em função do tempo das amostras preparadas por métodos distintos.

Todas as amostras apresentam comportamento bastante semelhante e, de certa forma, constante por todo intervalo de tempo, exceto o CeO_2 preparado por Pechini, que possui abrupto aumento da condutividade após 5 h de análise.

Partículas menores possuem maior área superficial acarretando, possivelmente, maior oxidação do óleo de rícino e, portanto maiores valores de condutividade. As amostras preparadas por Pechini e precipitação direta apresentaram partículas de menor tamanho, mas a relação tamanho / área

superficial torna-se coerente apenas quando se analisa as amostras preparadas por precipitação direta com NaOH e NH₄OH.

Apesar de apresentar acentuado aumento após 5 h de análise, o CeO₂ preparado por Pechini apresenta a menor fotooxidação do óleo de rícino. Este resultado torna este método de preparação de partículas relativamente mais eficaz para obtenção de materiais com baixa atividade fotocatalítica.

Capítulo 5

CONCLUSÕES FINAIS

Neste trabalho, a preparação, pelo Método Pechini, dos óxidos de cério e de zinco puros e das misturas nas estequiometrias $1\text{CeO}_2 : 4\text{ZnO}$, $2\text{CeO}_2 : 3\text{ZnO}$, $3\text{CeO}_2 : 2\text{ZnO}$ e $4\text{CeO}_2 : 1\text{ZnO}$; ainda não reportados na literatura, foi realizada com sucesso.

Os difratogramas de raios X indicam que na preparação dos compostos não se obteve a formação de novas fases e sim mistura das fases CeO_2 e ZnO .

As microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão permitiram a caracterização morfológica das partículas, quanto à forma e tamanho, já as análises feitas com o auxílio do EDX não foram conclusivas e relevantes quanto a presença (estequiométrica) de CeO_2 e de ZnO nas misturas .

Os espectros de absorção nas regiões UV e Vis indicam a alta capacidade de absorção da radiação ultravioleta de todos os compostos obtidos. Os de reflectância sinalizam a importância do tamanho das partículas no espalhamento da luz que elas proporcionam.

No estudo realizado para se obter o comportamento das suspensões contendo as amostras (CeO_2 , ZnO , $1\text{CeO}_2 : 4\text{ZnO}$, $2\text{CeO}_2 : 3\text{ZnO}$, $3\text{CeO}_2 : 2\text{ZnO}$ e $4\text{CeO}_2 : 1\text{ZnO}$) com e sem irradiação (lâmpada de Xe), atividade catalítica e fotocatalítica, respectivamente, os compostos contendo ambos Ce e Zn, apresentaram poder de oxidação do óleo de rícino menor que o ZnO puro. E ainda, a composição $3\text{CeO}_2 : 2\text{ZnO}$, agiu como antioxidante por todo o intervalo de tempo em que foi submetido a aquecimento, fluxo de ar e irradiação de luz na presença do óleo de rícino.

As amostras de CeO_2 preparadas por métodos alternativos: precipitação direta utilizando NaOH e NH_4OH , precipitação de oxalato e de hidroxicarbonato necessitam de mais estudos morfológicos e ajustes no método de precipitação das partículas para o esclarecimento decisivo quanto à sua influência nas atividades catalítica e fotocatalítica. Neste estudo, observou-se que o CeO_2 preparado por Pechini apresenta a menor fotooxidação do óleo de rícino. Este resultado torna este método de preparação de partículas relativamente mais eficaz para obtenção de materiais com baixa atividade fotocatalítica.

De maneira geral, os todos compostos contendo óxidos de cério e zinco ($\text{CeO}_2 - \text{ZnO}$), e inclusive o CeO_2 puro, apresentam algumas das características ideais de um protetor solar:

- ❖ Capacidade de absorver as radiações ultravioletas,
- ❖ Ser estável
- ❖ Ser de preferência inodoro
- ❖ Ser insolúvel em água

Especificamente, a amostra $3\text{CeO}_2 : 2\text{ZnO}$, por apresentar menor atividade fotocatalítica, pode ser apontada como a estequiometria mais adequada para utilização na composição de produtos de proteção solar.

Capítulo 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Commission on Nomenclature of Inorganic Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5523
- [2]. Maestro, P.; *Materilas "Today and Tomorrow"*. Ed .Rhône – Poulenc, Paris **1997**
- [3]. Hedrick, J. B. *UAGS – Science for a Chenging World* [Online] Disponível: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/index.html#mcs [Acessado em 2006]
- [4]. Min. Comm. Summ., *US Bureau of Mines* **1992**.
- [5]. Zinner, L. B.; *Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP*, **1982**.
- [6]. Kilbourn, B. T.; *A Lanthanide Lanthology*, Molycorp, Inc., White Plains: New York, **1993**
- [7]. Vicentini, G.; Zinner, L. B.; Carvalho, L. R. F.; *Folheto - Produção e Aplicações das Terras Raras*, São Paulo, **1980**.
- [8]. Niinistö, L.; *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 140, 339
- [9]. Trovarelli, A.; Leitenburg, C.; Boaro, M.; Dolcetti, G.; *Catal. Today* **1999**, 50, 353.
- [10].Maestro, P.; Huguenin, D.; *J. Alloys Compd.* **1995**, 225, 520
- [11].Wisniewski, S.; Belkouch, J.; Monceaux, L.; C. R. *Acad. Sci., Paris, Ser. Iic, Chim.Chem.* **2000**, 3, 443
- [12].Baugis, G. L.; Brito, H. F.; Oliveira, W.; Castro, F. R.; Falabella S-A, E.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 49, 179
- [13].Puche, R. S.; Caro, P.; *Rare Earths - Cursos de Verano de El Escorial, Editorial Complutense: Madrid*, **1998**
- [14].Maestro, P.; *J. Less-Common Met.* **1985**, 111, 43
- [15].Smektala, F.; Melscoest, I.; Fonteneau, G.; Lucas, J.; *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, 239, 156
- [16].Abrão, A.; *Química e Tecnologia das Terras-Raras*, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, Brasil, **1994**.
- [17].Coe, J. M. D.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, 248, 441
- [18].Zezulka, V.; Straka, P.; Mucha, P.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, 268, 219
- [19].Blasse, G.; Grabmaier, B. C.; *Luminescent Materials*, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, **1994**

- [20]. Ronda, C. R.; Jüstel, T.; Nikol, H.; *J. Alloys Compd.* **1998**, 275, 669.
- [21]. Jüstel, T.; Nikol, H.; Ronda, C.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 3084
- [22]. Reisfeld, R.; *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 140, 345.
- [23]. Reisfeld, R.; *J. Less-Common Met.* **1983**, 93, 243.
- [24]. Kuriki, K.; Koike, Y.; Okamoto, Y.; *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2347
- [25]. Jiang, H.; Wang, J.; Hu, X.; Liu, H.; Liu, X. Y.; *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 365, 279.
- [26]. Kwasny, M.; Mierczyk, Z.; Stepien, R.; Jedrzejewski, K.; *J. Alloys Compd.* **2000**, 300, 341
- [27]. Jiang, H.; Wang, J.; Hu, X.; Liu, H.; Zhang, C.; Teng, B.; Li, J.; *J. Cryst. Growth* **2002**, 234, 699.
- [28]. Krnyon, A. J.; *Prog. Quantum Electronics* 2002, 25, 225
- [29]. Bünzli, J.-C. G.; Choppin, G. R.; *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences, Theory and Practice*, Elsevier: New York, **1989**
- [30]. Yam, V. W-W.; Lo, K. K-W.; *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 184, 157
- [31]. Elbanowski, M.; Makowska, B.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1996**, 99, 85
- [32]. Wilmott, N. J.; Miller, J. N.; Tyson, J. F.; *Analyst March* **1984**, 109, 343.
- [33]. Hemmilä, I.; *Clin. Chem.* **1985**, 31, 359.
- [34]. Hemmilä, I.; *J. Alloys Compd.* **1995**, 225, 480
- [35]. Peuralahti, J.; Puukka, K.; Hakala, H.; Mukkala, V-M.; Mulari, O.; *Bioconjugate Chem.* **2002**, 13, 876
- [36]. Yam, V. W-W.; Lo, K. K-W.; *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 184, 157
- [37]. Martins, T. S.; Isolani, P. C.; *Quim. Nova* **2005**, 28(1), 111
- [38]. Andres, R. P.; Averback, R. S.; Brown, W. L.; Brus, L. E.; Goddard, W. A.; Louie, S. G.; Moscovits, M.; Peercy, P. S.; Riley, R. W.; Siegel, R. W.; Spaepen, F.; Wang, Y. *J. Mater. Res.* **1989**, 4, 704.
- [39]. a) Massui, T.; Machida, K.; Sakata, T.; Mori, H.; Adachi, G. *J. Alloys Compd.*, 1997, 256, 97. b) Massui, T.; Hamada, R.; Adachi, G. *Abstracts Book, Rare Earths' – 2001* Brazil, Campos do Jordão, DP 04, 93.
- [40]. T.J.Haley, *J. Pharm. Sc.* **1965**, 54,663
- [41]. P.Arvela, *Prog.Pharmacology*, **1979**, 2(3), 69
- [42]. P.J.Haley, *Health Physics*, **1991**, 61(6), 809
- [43]. Cerium : A Guide to its Role in Chemical Technology. Published by Molycorp, Inc. Mountain Pass, CA U.S.A. Library of Congress Catalog Card Number. 92-93444 (Cataloging-in-Publication Data) Copyright ©1992, Molycorp, Inc. (reprinted 1995) [Online]. Disponível: www.molycorp.com/cerium_book.pdf (Acessado em 2002 - 2006)
- [44]. King, J. C.; Shames, D. M.; Woodhouse, L. *J Nutr* **2000**; 130,1360
- [45]. Powell, S. R. *J Nutr.* **2000**; 130, 1447
- [46]. Maret, W. *J. Nutr.* **2000**; 130, 1455
- [47]. Bettger, W. J.; O'Dell, B. L. *J. Nutr. Biochem.* **1993**; 4, 194
- [48]. O'Dell, B. L. *J. Nutr.* **2000**; 130, 1432
- [49]. Woodhouse, L. R.; Sutherland, B.; Lederer, L. J.; Lowe, N. M.; King, J. *FASEB J* **1998**; 12A:1270.

- [50].Harber, L. C.; Bickers, D. R. *Photochemotherapy: Tar and Ultraviolet A and B. In Photosensitivity Diseases, Principles of Diagnosis and Treatment.* W. B. Saunders Company. **1981** 57.
- [51].Knowlton, J.; Pearce, S. *Handbook of Cosmetic Science and Technology*; Eds; Oxon, **1996**, 189.
- [52].Masson, P.; Scotti, L. *Cosmet Toil* (ED Port) **2003**,15 (4), 42
- [53].Wolf, R.; Wolf, D.; Morganti, P.; Ruocco, V. *Clin. in Derm.* **2001**,19, 452.
- [54].Knowlton, J.; Pearce, S, *Handbook of Cosmetic Science and Technology*, Eds; Oxon, 1996, 189.
- [55].Mitchnick, M. A.; Fairhurst, D.; Pinnel, S. R. *J. Am. Acad. Derm.*, **1999**, 40, 85.
- [56].Corrêa, M. A., *Cosmetologia: aspectos teóricos e práticos. Apostila de curso de aperfeiçoamento*, UNESP – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Araraquara, **2001**, 108.
- [57].Rangel, , V. L. B. I; Corrêa, M. A. *Cosmet Toil* (ed Port) **2002**, 14 (6), 88
- [58].Greiter F. Sonnenschutzfaktor-entscheidung. *Methodik. Parfümerie und Kosmetik* **1984**, 55.
- [59]. *Microscopia Eletrônica: Transmissão e Varredura.* Kestenbach, H. J.; Botta Filho, W. J.
- [60].Alves, O. L. *Caracterização de Catalisadores por UV-VIS por DRS* [Online]. Disponível: <http://lqes.iqm.unicamp.br> [Acessado em 2006]
- [61].http://www.antpowders.com/pdfs/ASCC_conference_paper_screen_quality.pdf [Acessado em 2003]
- [62].Masui T, Hirai H, Hamada R, et al. *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13 (3), 622
- [63].Masui T, Hamada R, Adachi G, et al. *J. Alloy. Compd.*, **2002**, 344 (1-2),148
- [64].Drinda, H; Baltus, W.. *Z Lebensm Unters Forsch A* **1999**, 208: 270
- [65].G. R. O' Shea – Castor Oil and its Chemistry [Online]. Disponível: www.groshea.com/beanbook/beanbookchemistry.pdf [Acessado em 2005]
- [66].Geraldo Dantas Silvestre Filho. Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Carlos. **2001**
- [67].Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Séries Temáticas: Cosméticos – Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos, Vol 1, maio 2004 [Online] Disponível: www.anvisa.gov.br [Acessado em 2005]
- [68].Gustone, F. D.. Chemical Properties. In: Gustone, F. D., Hardwood, J. L., Padley, F. B. (Ed). *The Lipid Handbook* London: Chapman&Hall, **1994**, 10, 566
- [69].Janaína T. G. S. B. de Oliveira, Dissertação de Mestrado, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. **2003**
- [70].Lin, S. S.. Fats and oils oxidation. In: Wan, P. J. (Ed.). *Introduction to fats and oils technology. Champaign: AOCS*, **1991**, 12, 211
- [71].Online, disponível: <http://www.metrohm.com/products/08/743/743.html> [Acessado em 2005]
- [72].Kolb, T., Loyall, U. and Schäfer, J.. Determination and Interpretation of the Temperature Correlation of Oxidative Stabilities *Food Marketing & Technology*. **August 2002**
- [73].A. Forster, K. Simon, R. Schmidt, D. Kaltner. What is it about antioxidative characteristics of hops? *Thechnical Publications*. **2001**, 28º EBC-Congress, Budapest

- [74].Camilli, M., C.; Princípios de estabilização térmica e à luz de materiais poliméricos. São Paulo, Ciba-Geigy Química S.A. Subdivisão Aditivos, **1991**. 27
- [75].Ribeiro, M. V.; “Procedimentos para avaliação da degradação de reservatórios de polietileno para água potável expostos às intempéries”. Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
- [76].ATLAS Material testing solutions. Weathering testing guidebook, **2001**
- [77].Pfeiter, H. Development of testing techniques for aging of plastics in buildings due to natural and artificial wethering. Durability of building materials and components, ASTM STP 691, P. J. Sereda and G; G. Litvan Eds., American Society for Testing Materials, **1980**, 863 – 873
- [78].Golimowski, J.; Golimowska, K.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, 325, 111
- [79].Wayne, R. P.; *Principles and Applications of Photochemistry*, Oxford University Press: Oxford, **1988**
- [80].Nogueira, A. C. S.; “Efeito da radiação ultravioleta na cor, na perda protéica e nas propriedades mecânicas do cabelo”; Dissertação de Mestrado – Instituto de Química, Unicamp
- [81].Cavicchioli A.; Gutz I. G. R. *Quím. Nova*, **2003**, 26 (6), 913-921
- [82].Wayne, R. P.; Principles and Applications of Photochemistry, Oxford University Press: Oxford, 1988. ; Phillips, R.; Sources and Applications of Ultraviolet Radiation, Academic Press Inc.: London, **1983**. ;Braun, A. M.; Maurette, M. T.; Oliveros, E.; *Photochemical Technology*, Wiley: Chichester, **1991**.
- [83].Andrade, J. C. Chemkeys – O Seu Site de Química [Online]. Disponível: http://www.chemkeys.com/bra/md/ede_5/eede_11/oe_25/oe_25.htm [Acessado em 2006]
- [84].CPTEC – INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais [Online]. Disponível: <http://www2.cptec.inpe.br/satelite/metsat/pesquisa/radsat/radsol.htm> [Acessado em 2002 / 2005]
- [85].a) Serra, O. A., Nassar, E. J., Calefi, P. S. e Rosa. I. L. V., *J. Alloys Compd.*, **1997**, 249, 178. b) Serra, O. A., Nassar, E. J., Calefi, P. S. e Rosa. I. L. V., *J. Alloys Compd.*, **1998**, 277, 838.
- [86]. Pires A. M.; Serra O. A.; Davolos M. R. *J. Alloy. Compd.* **2004**, 374, 181–184
- [87].Dransfield, G. P. *Radiat. Prot. Dosim.*, **2000**, 91, 271.
- [88].Powder Diffraction File PDF-2 database sets 1-44. Pennsylvania: Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data, c 1988. PDF numbers 75-0390 (CeO₂), 80-0074 (ZnO). CD – ROM.
- [89].Guo, L.; Ji, Y. L.; Xu, H.; Simon, P.; Wu, Z.. *J. Am. Chem, Soc.* **2002**, 124, 148
- [90].Guo, L.; Cheng, X. Y.; Yan, Y. J.; Yang, S. H.; Yang, C. L.; Wang, J. N.; Ge, W. K.. *Mater. Sci. Eng.* **2001**, 16, 123
- [91].Guo, L.; Yang, H.; Yang, C.; Yu, P.; Wang, J.; Ge, W.; Wong, G. K. L.. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2268
- [92].Mitchnick, M. A.; Fairhurst, D.; Pinnel, S. R. *J. Am. Acad. Derm.*, **1999**, 40, 85.
- [93].Masui, T; Fujiwara, K.; Machida, K.; Adachi, G; Sakata, T.; Mori, H. *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2197.

- [94].Wang, H.; Zhu, J. J.; Liao, X. H.; Xu, S.; Ding, T.; Chen, H. Y.. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**,4, 3794.
- [95].Yabe, S.;Yamashita, M.; Momose, S.; Tahira, K.; Yoshida, S.; Li, R.; Yin, S.; Sato, T.. *Int. J. Inorg. Mater.*, **2001**, 3, 106
- [96].Masui, T., Yamamoto, M.; Sakata, T.; et al.. *J. Mater. Chem.*, **2000**,10 (2), 353.
- [97].Yabe, S.; Sato, T.. *J. Sol. State Chem.* **2003**, 171, 7
- [98].Sato, T.; Katakura, T.; Yin, S.; Fujimoto, T.; Yabe, S.. *Sol. State Ionics* **2004**, 172, 377