



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

## **Compostos de Cério com potencial aplicação como filtros de absorção da radiação ultravioleta (UV)**

Marray das Chagas Silva

Dissertação 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 Mestre em Ciências, Área: **Química.**

**RIBEIRÃO PRETO -SP (2021)**

Marray das Chagas Silva

**“Compostos de cério com potencial aplicação como filtros de absorção da radiação ultravioleta (UV)”**

**Versão Original**

Dissertação 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 Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Química.

Orientador: Osvaldo Antonio Serra

Co-orientadora: Juliana Fonseca de Lima

Ribeirão Preto

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Marray das Chagas Silva

Compostos de cério com potencial aplicação como filtros de absorção da radiação ultravioleta (UV).

Ribeirão Preto, 2021.

84 p. : il. ; 30 cm

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

Orientadora: Serra, Osvaldo Antonio.

1. Terras Raras. 2. Cério. 3. Revestimento de nanopartículas. 4. Radiação Ultravioleta. 5. Filtro solar.

Nome: DAS CHAGAS SILVA, Marrary.

Título: Compostos de cério com potencial aplicação como filtros de absorção da radiação ultravioleta (UV).

Dissertação 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 Mestre em Ciências, Área: **Química**

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_

*Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais,  
Regina e Laercio, que desde muito cedo me ensinaram  
sobre o poder transformador da educação.*

## **Agradecimentos**

Aos meus pais, Regina e Laercio, pelo dom da vida, por todo o carinho e amor incondicional, por terem sonhado este sonho comigo e me proporcionado os meios materiais e imaterias para minha formação, não só acadêmica como também humana. Vocês são e sempre serão a minha maior fonte de inspiração.

Aos meus irmãos Juninho e Kaique, por toda a cumplicidade e parceria, carinho e pelos momentos de descontração. Amo vocês.

Ao Prof. Dr. Osvaldo Antonio Serra, pela orientação, pelos ensinamentos que contribuíram na minha formação como química, por todas as conversas, incentivos e amizade. Obrigada por tudo!

À minha co-orientadora, Prof. Dr<sup>a</sup> Juliana Fonseca de Lima pela orientação, por toda a ajuda, conselhos e inspiração para este projeto.

Às minhas amigas Mayrla e Ayla, pela amizade que construímos, por todas as risadas, incentivos, trocas de vivências, discussões científicas e por terem criado um ambiente de trabalho tão acolhedor.

Aos técnicos do Departamento de Química por todo o suporte, análises e atenção despendidas em especial ao Cláudio que sempre foi muito solícito, dedicado e prestativo.

Aos meus amigos, por todos os conselhos, companheirismo, conversas e todo o carinho. Júlio, Paulo, Ricardo, Douglas, Pedro e a todas as outras amizades cultivadas ao longo desses últimos anos. Vocês certamente fizeram a jornada até aqui ser muito mais leve e divertida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela bolsa concedida e pelo apoio financeiro durante o período do mestrado.

*“Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo. Todos nós sabemos alguma coisa. Todos nós ignoramos alguma coisa. Por isso aprendemos sempre.”*

*(Paulo Freire)*

## RESUMO

SILVA, M. C.. **Compostos de Cério com potencial aplicação como filtros de absorção da radiação ultravioleta (UV)**. 2021.84 f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - Universidade de São Paulo, USP, 2020.

Compostos à base de cério (óxido e fosfato) mostram-se uma boa alternativa para filtros inorgânicos em substituição aos óxidos de titânio e zinco, já utilizados. No Laboratório de Terras Raras (FFCLRP-USP) foram desenvolvidos estudos neste sentido. Os resultados indicaram que  $\text{CeO}_2$ , apesar de boa absorção do UV, possui atividade catalítica alta e por esta razão não é utilizada nas formulações e que  $\text{CePO}_4$  é altamente denso e insolúvel em meio aquoso, além de que as partículas geradas possuem tamanho menor ao desejado. O presente trabalho busca contornar os problemas apresentados e otimizar o processo de obtenção destes compostos de modo a obter morfologia, tamanho e absorção adequados para aplicação em formulações. Para tanto, a síntese será realizada pelo método hidrotermal. Este trabalho apresenta os resultados obtidos para o projeto de mestrado proposto, com suas discussões, conclusões e projeções futuras. A síntese de  $\text{CePO}_4$  ocorreu por via hidrotermal e a caracterização do material através das técnicas de Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis), Reflectância Difusa (DRS), Avaliação da atividade fotocatalítica pelo método de Rancimat<sup>®</sup> (AF), Difração de Raios X pelo método de pó (XRD); Análise Termogravimétrica (TGA/DSC); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Os resultados mostram o  $\text{CePO}_4$  com boa estabilidade, absorção em faixa mais ampla que  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  e máxima em UV-B (280 – 320 nm) com considerável absorção em UV-A (320 – 400 nm). Apresenta AF menor quando durante maior parte do experimento. FTIR, XRD e TGA apontam  $\text{CePO}_4$  do tipo rabdofano com morfologia bastão variando de 65,89 a 409,2 nm através do MEV e morfologia alongada (6 – 10 nm) e esférica (54 -138 nm) através do TEM. Os resultados apontam o  $\text{CePO}_4$  como um bom candidato a filtro inorgânico para uso em fotoprotetores.

**Palavras-chave:** Fosfato de cério; síntese hidrotermal; proteção solar.



**ABSTRACT**

SILVA, M. C. **Cerium compounds potentially applicable as potential UV filters.** 2021. 84 f.

Dissertação (Mestrado). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - Universidade de São Paulo, USP, 2020.

Cerium compounds as oxide and phosphate, are a good inorganic filter as alternative to zinc and titanium oxide commonly used. Our research group, Laboratório de Terras Raras (FFCLRP-USP) has been developed research in this topic. The results showed that cerium oxide, in spite of high absorption in UV spectra, presents a high catalytic activity, for this reason it is not used in formulations, also cerium phosphate is highly dense in aqueous solution and presents size particles below expected. This project is focused on the solution for obtention of cerium phosphates with ideal morphology, size and absorption. The cerium phosphate synthesis will occur by hydrothermal method. The samples were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), UV-Vis absorption spectroscopy, Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS), photocatalytic activity (PA), X-Ray Diffraction (XRD), thermal analysis (TGA/DSC); Scanning Electron Microscope (SEM) and Transmission Electron Microscopes (TEM). The results showed o  $\text{CePO}_4$  stable, absorption in a wider range than  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$  and maximum absorption in UV-B (280 – 320 nm) with considerable absorption in UV-A (320 – 400 nm). It has the lowest AF during most of the experiment. FTIR, XRD and TGA indicate  $\text{CePO}_4$  rhabdophane type with elongated morphology from 65.89 to 409.2 nm according to SEM and elongated morphology (6 – 10 nm) and spherical (54 – 138 nm) according to TEM. The results indicate  $\text{CePO}_4$  as a good candidate for inorganic filter by its use in photoprotectors.

**Key words:** Cerium phosphate; hydrothermal synthesis; solar protection.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Espectro eletromagnético.....	3
<b>Figura 2.</b> Ação dos raios UV na pele.....	5
<b>Figura 3.</b> Estrutura química do ácido 4-imidazoilacrílico e sua transformação da formas trans para cis.....	7
<b>Figura 4.</b> Estrutura química da (A) eumelanina e (B) feomelanina.....	8
<b>Figura 5.</b> Absorção dos filtros orgânicos através das transições entre orbitais HOMO e LUMO. ....	10
<b>Figura 6.</b> Absorção no Ultravioleta pelo filtro orgânico PABA.....	11
<b>Figura 7.</b> Processo de formação de bandas por meio da combinação linear de orbitais atômicos.....	13
<b>Figura 8.</b> Esquema de formação de um éxciton ( $e^-/h^+$ ) pela absorção da radiação UV em filtros inorgânicos. O elétron da BC ( $e^-$ ) reage com o oxigênio molecular ( $O_2$ ) para gerar o ânion radical superóxido ( $O_2^{\cdot -}$ ), enquanto que a lacuna da BV ( $h^+$ ) oxida o grupo hidroxil...	14
<b>Figura 9.</b> Localização dos 17 elementos de TR na tabela periódica.....	18
<b>Figura 10.</b> Abundância relativa de elementos químicos na crosta terrestre .....	20
<b>Figura 11.</b> Distribuição percentual das reservas minerais mundiais contendo TR.....	22
<b>Figura 12.</b> (A) estrutura molecular do monômero N-vinil-pirrolidona e (B) unidade do PVP. ....	25
<b>Figura 13.</b> Reator hidrotermal com autoclave de Teflon® utilizado na síntese hidrotermal.	32
<b>Figura 14.</b> Ilustração esquemática do procedimento experimental utilizado na síntese de $CePO_4$ recoberto com PVP.....	35
<b>Figura 15.</b> Espectros de Infravermelho obtidos para $CePO_4$ (---), para $CePO_4 + PVP$ (--) resultante da síntese hidrotermal e PVP (---).....	40
<b>Figura 16.</b> Espectro no Infravermelho da amostra de $CePO_4$ em PVP evidenciando as bandas referentes ao $[PO_4]^{3-}$ e ao grupo carbonila, nitrila e ao estiramentos de $-CH_2$ do polímero.....	41
<b>Figura 17.</b> Difratoograma de Raios-X do $CePO_4$ (--), $CePO_4.PVP$ (--) e $CePO_4$ ICSD 31563 (---).....	43
<b>Figura 18.</b> Micrografias obtidas de Microscopia Eletrônica de Varredura para $CePO_4$ em PVP por via hidrotermal. ....	47
<b>Figura 19.</b> Micrografias obtidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão para $CePO_4$ em PVP por via hidrotermal. ....	48

<b>Figura 20.</b> Curva termogravimétrica (TGA) e DSC do CePO <sub>4</sub> em PVP sintetizado via hidrotermal. ....	50
<b>Figura 21.</b> Espectro de emissão de uma lâmpada de xenônio. ....	51
<b>Figura 22.</b> Esquematização da avaliação condutimétrica por meio do método de Rancimat®. ....	52
<b>Figura 23.</b> Atividade fotocatalítica à 110 °C em função do tempo através do método de Rancimat® para as amostras de óleo de rícino (--) ; ZnO (--) e TiO <sub>2</sub> rutilo (--) comerciais e CePO <sub>4</sub> (--) em OR.....	53
<b>Figura 24.</b> Espectro de absorção no UV-Vis do CePO <sub>4</sub> .PVP sintetizado por via hidrotermal. ....	54

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1.</b> Principais minerais contendo TR. ....	19
<b>Tabela 2.</b> Listagem dos reagentes utilizados e a sua procedência. ....	31
<b>Tabela 3.</b> Tabela de correlação dos modos ativos e inativos no IR e Raman para diferentes simetrias do $[\text{PO}_4]^{3-}$ a partir do tetraedro. ....	42
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros de rede A e C em Å e tamanho do cristalito (nm) para $\text{CePO}_4$ e $\text{CePO}_4 \cdot \text{PVP}$ hidrotermais em comparação com os valores de referência do software MAUD® e do banco de dados da ICSD. ....	45

**LISTA DE EQUAÇÕES**

<b>Equação 1.</b> Equação de Plank.....	2
<b>Equação 2.</b> Espalhamento Rayleigh .....	11
<b>Equação 3.</b> Distribuição de Fermi-Dirac .....	13
<b>Equação 4.</b> Fator de Proteção Solar (FPS) in vivo .....	16
<b>Equação 5.</b> Equação de Scherrer .....	44
<b>Equação 6.</b> Cálculo do índice de atividade fotocatalítica (AF) .....	52

**LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS**

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

DEM – Dose Mínima de Eritema

$E_{gap}$  – Band – Gap

FPS – Fator de Proteção Solar

h – Constante de Planck

HOMO – Highest occupied molecular orbital - Orbital molecular ocupado de mais alta energia

LUMO – Lowest unoccupied molecular orbital - Orbital molecular desocupado de mais alta energia

OR – Óleo de rícino

PABA – ácido 4-aminobenzóico

PPD – Persistent Pigment Darkening

PVP – Polivinilpirrolidona

RL – Radicais livres

TR – Terras Raras

UV – Radiação Ultravioleta

UVA – Ultravioleta A (320 – 400 nm)

UVB – Ultravioleta B (280 – 320 nm)

$\Delta$ AF – Atividade Fotocatalítica

$\nu$  – Frequência

## SUMÁRIO

RESUMO .....	I
ABSTRACT .....	II
LISTA DE FIGURAS.....	III
LISTA DE TABELAS.....	V
LISTA DE EQUAÇÕES .....	VI
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS .....	VII
CAPÍTULO 1 .....	1
1. INTRODUÇÃO.....	2
1.1 <i>Radiação Eletromagnética</i> .....	2
1.2 <i>Radiação Ultravioleta e seus efeitos</i> .....	3
1.3 <i>Proteção Solar</i> .....	7
1.4 <i>Protetores Solares</i> .....	8
1.5 <i>Fator de Proteção Solar</i> .....	16
1.6 <i>Terras Raras</i> .....	17
1.7 <i>Cério</i> .....	22
1.8 <i>Fosfato de Cério</i> .....	23
1.9 <i>Estabilização de nanopartículas</i> .....	24
CAPÍTULO 2 .....	27
2. OBJETIVOS.....	28
CAPÍTULO 3 .....	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1 <i>Equipamentos</i> .....	30
3.2 <i>Reagentes</i> .....	31
3.3 <i>Síntese de CePO4 recoberto com o polímero polivinilpirrolidona (PVP)</i> .....	32
A. <i>Síntese Hidrotermal</i> .....	32
B. <i>Resina de troca iônica</i> .....	33
C. <i>Precipitação homogênea</i> .....	33
D. <i>Síntese de CePO4 a partir do CeCO3(OH) produzido por precipitação homogênea em meio a PVP</i> ..	34
E. <i>Tratamento hidrotermal</i> .....	34
3.4 <i>Técnicas de Caracterização</i> .....	35
A. <i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	36
B. <i>Difração de Raios X pelo método de pó (XRD)</i> .....	36
C. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	36
D. <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)</i> .....	36
E. <i>Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i> .....	37
F. <i>Avaliação da Atividade Fotocatalítica</i> .....	37
G. <i>Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)</i> .....	37
CAPÍTULO 4 .....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39

A.	<i>Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)</i> .....	39
B.	<i>Raios – X pelo método de pó (XRD)</i> .....	43
C.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	46
D.	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)</i> .....	48
E.	<i>Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i> .....	49
F.	<i>Avaliação da Atividade Fotocatalítica</i> .....	50
G.	<i>Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)</i> .....	54
5.	CONCLUSÕES .....	56
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	58



## CAPÍTULO 1

---

### INTRODUÇÃO

# 1. INTRODUÇÃO

---

## *1.1 Radiação Eletromagnética*

A radiação eletromagnética pode ser definida como resultado da propagação de ondas oriundas da oscilação dos campos elétrico e magnético. Ela é emitida por qualquer corpo que possua temperatura acima do zero absoluto (0 Kelvin). Esta radiação não precisa de um meio material para se propagar. Move-se em forma de ondas eletromagnéticas na velocidade da luz ( $3 \times 10^8 \text{ km.s}^{-1}$ ) sendo a sua velocidade de propagação diretamente proporcional à sua frequência ( $\nu$ ) e inversamente proporcional ao comprimento de onda ( $\lambda$ ) (ATKINS e JONES, 2001).

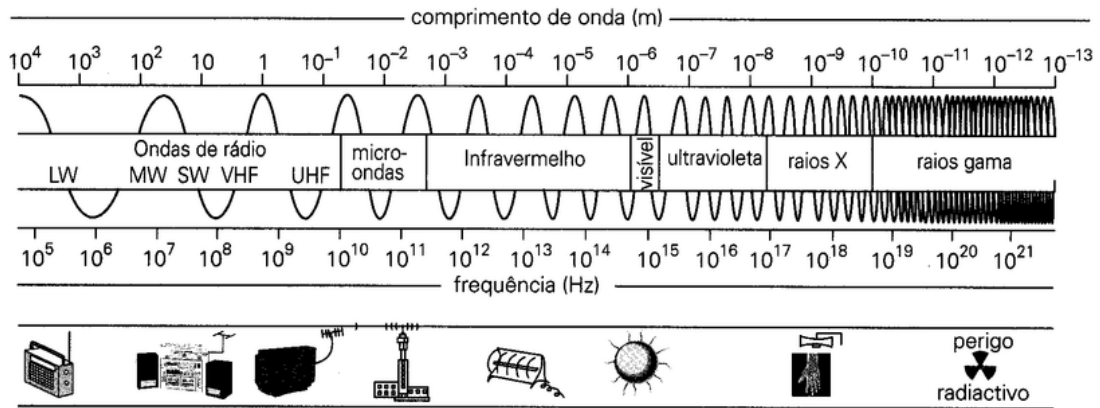
As radiações possuem energias intrínsecas que podem ser medidas através da Equação de Planck (Equação 1), onde E é a energia, h a constante de Planck ( $6,62607004 \times 10^{-34} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-1}$ ) e  $\nu$  a frequência ( $\nu = c \times \lambda^{-1}$ ). Por esta relação, infere-se que as radiações de menores comprimento de onda são as mais energéticas (ATKINS e JONES, 2001).

$$E = h \cdot \nu$$

*Equação 1*

O ordenamento da energia eletromagnética em função do seu comprimento de onda ou de sua frequência é denominado espectro eletromagnético. Esses comprimentos de onda podem ser muito curtos, como os raios gama, ou grandes, como as ondas de rádio (Figura 1). O espectro apresenta subdivisões de acordo com a característica de cada uma das regiões que estão associadas ao tipo de interação que ocorre entre a radiação e onde esta incide (LEITE e PRADO, 2012). Elas podem ainda ser subdivididas de acordo com a capacidade de ionização sendo elas ionizantes (raios-gama e raios-X) ou não-ionizantes (radiação ultravioleta, luz visível, infravermelho) (KIRCHOFF, 1995).

**Figura 1.** Espectro eletromagnético.



Fonte: Reprodução direta de LEITE; PRADO (2012).

### **1.2 Radiação Ultravioleta e seus efeitos**

Parte da energia solar que chega à Terra corresponde a faixas de comprimento de onda que variam de 100 a 400 nm denominada radiação ultravioleta, ou simplesmente UV. Esta radiação pode ser subdividida em UVA (320 a 400 nm), UVB (280 a 320 nm) e UVC (100 a 280 nm), sendo esta última e uma fração de UVB, retidas na estratosfera pela camada de ozônio (FLOR *et al*, 2007). Esse fenômeno de atenuação da radiação ocorre por processos de absorção, dispersão e reflexão sendo o  $O_2$  e  $O_3$  os responsáveis pela absorção em comprimentos de onda menores do que 290 nm, sendo assim, a radiação ao qual ocorre maior exposição compreende as porções de UVA e UVB (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2002).

Os raios UV são emitidos de fonte natural pelo Sol e outras estrelas mas podem ocorrer também de modo artificial a partir de fontes fluorescentes e incandescentes, lâmpadas de cura e germicidas, lâmpadas de vapor de mercúrio e alguns tipos de lasers (DIFFEY, 2002; ZAYAT *et al*, 2007). A radiação UV é altamente energética e a exposição humana à ela pode trazer graves consequências à saúde. Com a capacidade de penetrar na derme, a radiação UV pode causar desde inflamações, queimaduras, envelhecimento, até mutações genéticas associados ao aparecimento de câncer de pele. Estes efeitos podem ser minimizados pelo uso de filtros solares que inibem ou amenizam as reações de fotodegradação (FLOR *et al*, 2007). A subdivisão da radiação UV é de acordo com o comprimento de onda e têm relação direta com a capacidade penetrante na pele sendo a UVA e UVC com maior e menor capacidade de penetração,

respectivamente (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2002). A seguir é apresentado a características e os efeitos intrínsecos a cada uma dessas radiações.

#### *UVA (320 a 400 nm)*

A radiação UVA (320 a 400 nm) possui o maior comprimento de onda e é a menos energética. Não causa danos cutâneos de modo uniforme ao longo da região e por este motivo é subdividida em UVA-1 (340 a 400 nm) e UVA-2 (320 a 340 nm), sendo esta última mais eritematogênica e mais eficaz em danos diretos ao DNA, foto-imunossupressão e melanogênese (DIDONA *et al*, 2018; APALLA *et al*, 2017). A fração UVA corresponde a quase 95% da radiação que atinge a estratosfera sendo os 5% restantes pertencentes ao UVB (FLOR *et al*, 2007). Comparado a este último, sua capacidade de induzir a um eritema é cerca de mil vezes menor. Apesar disto, penetra mais profundamente na pele atingindo a derme e por conseguinte é capaz de causar danos ao sistema vascular periférico. Ao ser absorvido pela pele, o UVA reage com o oxigênio molecular dando origem a espécies radicalares capazes de induzir danos ao DNA, além disso, essas espécies de radicais livres são responsáveis pelo fotoenvelhecimento. De modo geral o UVA é responsável pela hiperpigmentação, envelhecimento e alguns carcinomas dependendo de fatores como tipo de pele, tempo e frequência de exposição e melanogênese (DIDONA *et al*, 2018).

#### *UVB (280 a 320 nm)*

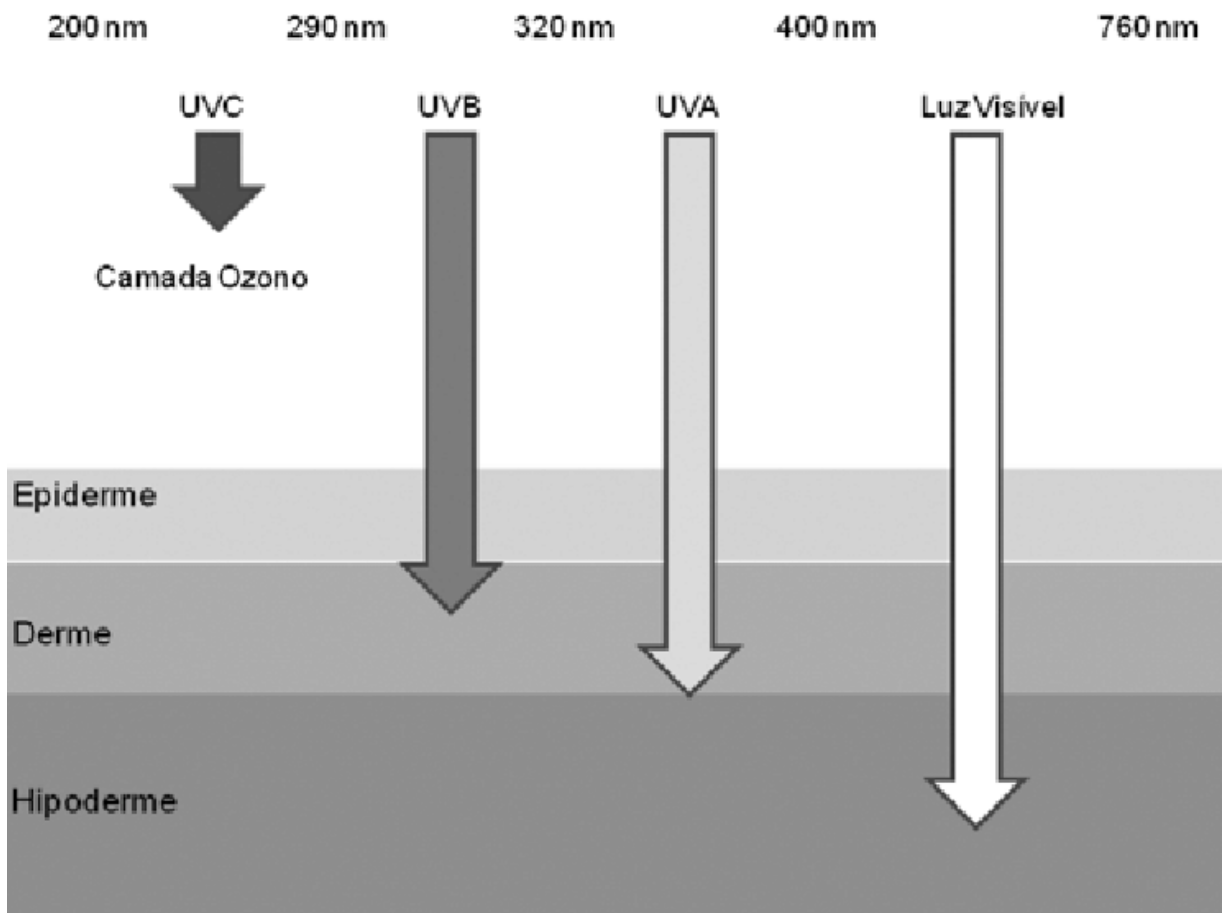
A radiação UVB (280 a 320 nm) é parcialmente bloqueada pela camada de ozônio na estratosfera. É uma radiação de alta energia e está relacionada à produção de vitamina D (SONDERNHEIMER e KRUTMANN, 2018). Pode ocasionar desde bronzeamento até queimaduras e envelhecimento precoce da pele. Os danos ao DNA podem ser diretos dependendo da frequência de exposição causando tanto lesões quanto a supressão do sistema imunológico (fotoimunossupressão) (COHEN e GRANT, 2016; YEAGER e LIM, 2019).

#### *UVC (100 a 280 nm)*

A radiação UVC (100 a 280 nm) é a que possui o menor comprimento de onda e a mais energética. Devido a absorção pelo oxigênio e pelo ozônio na estratosfera nenhuma fração desta radiação chega à superfície terrestre (LETTNIN *et al*., 2016). Possui características bactericidas

e de ação esterilizante. A faixa na qual esta radiação incide passa pelo pico de absorção do DNA puro (260 nm), porém UVC possui pouca capacidade de penetração na epiderme. Seus maiores efeitos estão relacionados com queimaduras solares e carcinoma (ARAUJO e SOUZA, 2008; MAM, G.S.; WOCHNOWSKI, 1997).

**Figura 2.** Ação dos raios UV na pele.



Fonte: Reprodução direta CRAVO *et al.* (2008)

A quantidade de radiação recebida por um indivíduo depende de inúmeros fatores e não somente da radiação direta, como também da intensidade e comprimento de onda, fatores geográficos como altitude, latitude, condições atmosféricas e estação do ano, horário de exposição a esta radiação. Fatores genéticos, individuais e raciais influenciam no grau de penetração desta radiação na epiderme (SOUZA, 2004).

Quando a radiação UV atinge a pele uma fração é refletida e dispersada e a outra é absorvida. A absorção da pele possui papel fundamental da melanina que atua como filtro óptico captando a energia proveniente da radiação e estabilizando os radicais livres originados pelas reações de fotoxidação (RIBEIRO, 2006). Os radicais livres (RL) são espécies químicas constituídas de moléculas com elétrons desemparelhados em sua órbita mais externa, por este motivo, essas espécies são altamente instáveis e reagem prontamente em reações de oxido-redução para atingir uma estabilidade (HIRATA E SATO, 2004). Em sistemas biológicos os RL podem ser gerados através de reações químicas de degradação envolvendo luz - fator exógeno, onde a principal fonte é a radiação UV-A e oxigênio capazes de modificarem propriedades físicas e químicas da matéria. Este processo de reação de foto-oxidação é capaz por dar início a uma série de reações em cadeia originando espécies reativas tais como ânion superóxido ( $O_2^{\cdot -}$ ); peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), radical hidroxil ( $OH^{\cdot}$ ) e oxigênio singlete ( $^1O_2$ ). O excesso destas espécies leva a um quadro chamado estresse oxidativo induzindo a reações inflamatórias com danos genéticos temporários e permanentes (MANCEK, 2001; PODDA, 1998).

O eritema, reação inflamatória que causa vermelhidão cutânea, é o efeito mais simples da radiação UV e o mais grave está associado ao câncer de pele, caracterizado pelo desenvolvimento de células epiteliais de modo anormal que podem se espalhar para outras regiões do corpo. Há evidências epidemiológicas que relacionam a radiação UV pelo sol ao câncer de pele, sendo os danos mais frequentes ao DNA induzidos pelo UVB ou por uma fonte UVC artificial (254 nm) (PFEIFER e BESARATINIA, 2012).

O câncer de pele pode se dar de três formas: carcinoma basocelular, carcinoma espinocelular e melanoma. Os dois primeiros, também conhecidos como câncer de pele não-melanoma, é o tipo mais comum de câncer de pele. O melanoma, apesar de mais raro (corresponde a 10% de todos os tipos de cânceres) é o mais agressivo, apresenta o pior prognóstico e o maior índice de letalidade (SKIN CANCER FOUNDATION, 2020).

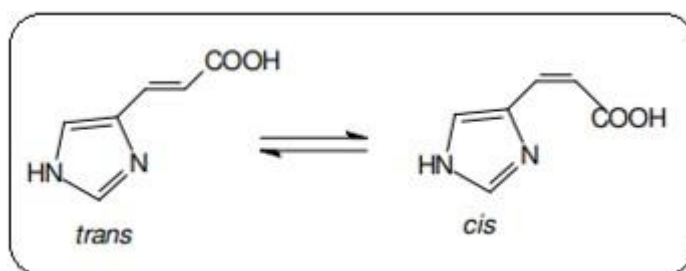
A incidência de ambos, melanoma e não-melanoma, têm crescido na última década (2010-2020) com um aumento estimado em 47% e é previsto que o número de novos casos de melanomas diagnosticados cresça em 2% em 2020 (SKIN CANCER FOUNDATION, 2020). Este número crescente encontra razão na predisposição em se desenvolver o melanoma em consonância com a exposição frequente ao sol e histórico de queimaduras. Especialistas

acreditam que 4 a cada 5 casos de câncer de pele podem ser prevenidos ao se evitar os danos da radiação UV e recomendam um limite de exposição solar diária, uso de roupas protetoras e o uso de protetor solar, atualmente o modo mais eficaz de proteção (SKIN CANCER FOUNDATION, 2020; WHO, 2020).

### 1.3 Proteção Solar

O corpo humano possui sistemas próprios para a proteção solar, são eles: secreção, pigmentação e estrato córneo (GUARATINI *et al.*, 2007). A secreção sudorípara possui um componente capaz de absorver na região UV: o ácido 4-imidazoilacrílico, também conhecido como ácido urocânico (Figura 3). A sua absorção ocorre na faixa UVC tendo o máximo de absorção em 277 nm (KULLAVANIJAYA, 2005).

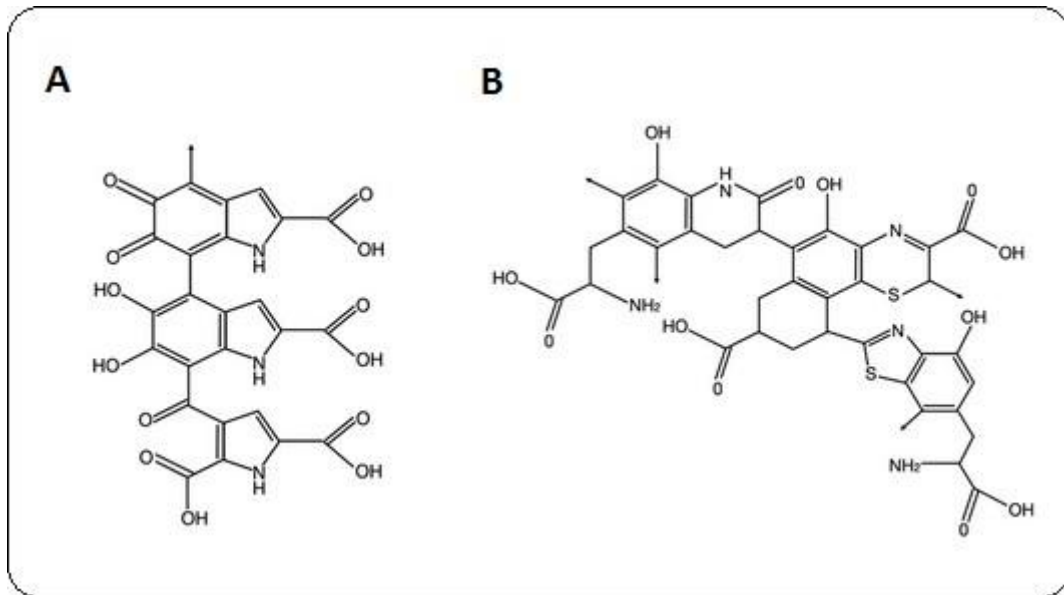
**Figura 3.** Estrutura química do ácido 4-imidazoilacrílico e sua transformação da formas trans para cis.



Fonte: Reprodução direta de KULLAVANIJAYA (2005).

A melanina, pigmento natural produzido pelo corpo, dá cor aos olhos, pele e pêlos e também atua como sistema natural de proteção à radiação UV. Ela pode ser de dois tipos: eumelanina e feomelanina, sendo ambas compostas por estruturas contendo ligações duplas conjugadas capazes de absorver em uma ampla faixa incluindo ultravioleta e regiões próximas ao infravermelho. Atua principalmente em UVB e também atua de modo a proteger o DNA mitocondrial prevenindo a geração de superóxidos pela radiação UVA (CHIARELLI NETO, 2014).

**Figura 4.** Estrutura química da (A) eumelanina e (B) feomelanina.



Fonte: Reprodução direta de COSTA (2011)

O estrato córneo é a camada mais externa da pele e funciona como uma barreira protetora natural impedindo a perda de água pelo organismo e também a entrada de organismos estranhos ao corpo. Impede que a radiação UV penetre na pele e é capaz de refletir cerca de 5 a 10% da luz incidente. Há regiões entretanto em que esta camada é mais fina e, portanto, mais suscetível à radiação UV (SEIXAS, 2014). Os sistemas naturais de proteção contra a radiação UV não garantem uma proteção completa à ela sendo necessário uma fotoproteção externa como por exemplo, o uso de roupas, chapéus, guarda-sóis e protetores solares.

#### ***1.4 Protetores Solares***

Durante o século XIX cientistas reuniram evidências de que a radiação solar teria correlação direta com o aparecimento de eritemas na pele o que levou à necessidade de estudos acerca de substâncias fotoprotetoras. As primeiras substâncias examinadas foram sulfato de quinina acidificada e Antilux (2-naftol-6,8-dissulfonato de sódio) as quais se mostraram eficientes contra queimaduras. Em seguida, uma série de compostos candidatos a efetivos absorvedores solares foram investigados através de medidas da capacidade de absorção da radiação UV (URBACH, 2001),



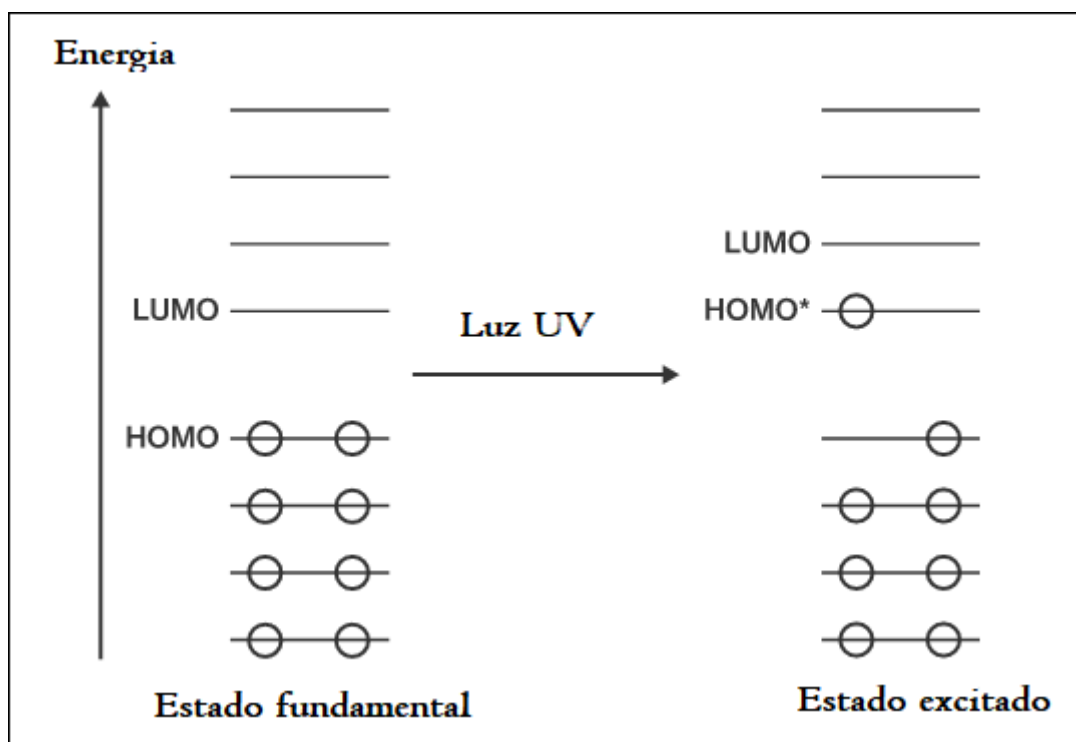
O primeiro filtro solar foi comercializado em 1928 nos Estados Unidos na forma de emulsão contendo benzil-salicilato e benzil-cinamato. O uso de protetor solar, porém, tornou-se mais comum somente após a Segunda Guerra Mundial devido às sérias queimaduras sofridas pelos soldados. O uso de protetores só foi popularizado na década de 70 onde houve propaganda maciça relacionando uma pele bronzeada como sinônimo de boa saúde (BAILLO e LIMA, 2012; BALOGH *et al.*, 20011; URBACH, 2001).

O uso de fotoprotetores estão entre as melhores medidas usadas para a proteção da pele contra a exposição à radiação solar (GONZÁLEZ, 2008). Eles atuam não somente contra queimaduras, seu efeito à longo prazo previne problemas crônicos da pele, incluindo os danos ao DNA e imunossupressão (BAILLO e LIMA, 2012; BALOGH *et al.*, 20011; GONZÁLEZ, 2008).

Os protetores solares utilizados atualmente possuem dois componentes básicos: os veículos e os ingredientes ativos (filtros). Os veículos podem ser desde soluções simples até emulsões complexas, sendo as soluções hidroalcoólicas, cremes, loções emulsionadas e géis os veículos mais comuns (BALOGH *et al.*, 20011; GIACOMONI 2001; MONTEIRO, 2008). Os filtros, por sua vez, correspondem às substâncias responsáveis pelo bloqueio ou amenização da radiação por mecanismo de absorção ou espalhamento direto da radiação e são classificadas em orgânicos e inorgânicos (BAILLO e LIMA, 2012).

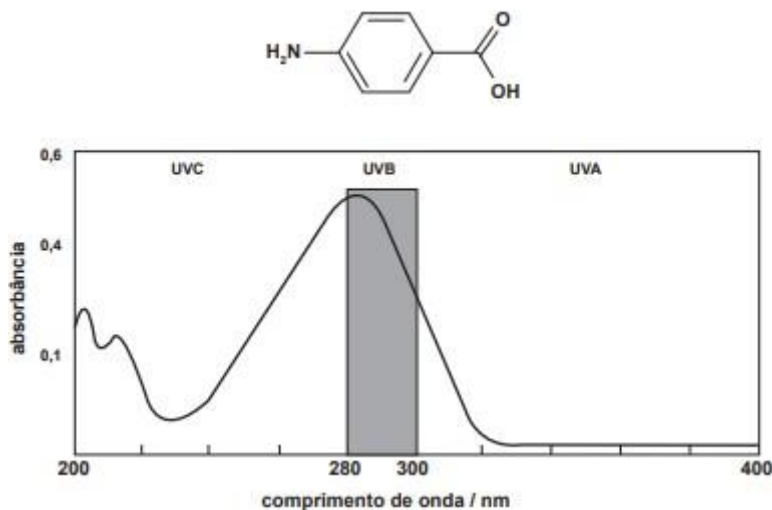
Os filtros orgânicos são formados por compostos aromáticos contendo grupos carboxílicos ligados a grupos doadores de elétrons, sobretudo amina e metoxila nas posições orto e para do anel aromático. Estes filtros atuam na absorção da radiação UV de alta energia transformando-as em radiações de baixa energia com comprimento de onda entre 800-900 nm ou na região do infravermelho, acima de 900 nm e menos prejudiciais. Ao absorver a radiação, os elétrons do orbital HOMO (orbital molecular ocupado de mais alta energia) são excitados ao orbital LUMO anti-ligante (orbital molecular desocupado de menor energia), ao retornarem liberam o excesso de energia na forma de calor (BAHIA, 2003; CONSTANTINO, 2008).

**Figura 5.** Absorção dos filtros orgânicos através das transições entre orbitais HOMO e LUMO.



Fonte: Adaptado de CONSTANTINO (2008).

Os filtros orgânicos são classificados em filtros UVA como as benzofenonas, antranílicos com absorção em 320-400 nm e os filtros UVB, geralmente por compostos derivados do ácido 4-aminobenzóico (PABA) com absorção em 280-320 nm. A capacidade de absorção destes filtros está relacionada à diferença energética entre os orbitais HOMO e LUMO, e, uma vez que essas faixas são bem restritas, para que o espectro de absorção seja maior, as formulações recebem uma combinação de filtros orgânicos (GASPAR e CAMPOS, 2007; KOCKLER, 2012). Esta combinação contudo, pode causar um alto grau de irritabilidade quando aplicados à pele devido à sensibilidade dos componentes ao calor com possibilidade, além da diminuição da capacidade absorvedora e tempo efetivo de vida dos filtros, o de fotodegradação que pode gerar de substâncias não absortivas na região UV sendo estes potencialmente alergênicos (CHEN-YANG *et al.*, 2011; SHI *et al.*, 2012).

**Figura 6.** Absorção no Ultravioleta pelo filtro orgânico PABA.

Fonte: Reprodução direta de FLOR *et al.* (2007)

Os filtros inorgânicos são compostos por materiais semicondutores e atuam tanto pelo espalhamento quanto pela absorção da radiação. O primeiro mecanismo depende de fatores tais quais comprimento de onda da luz incidente, tamanho da partícula e índice de refração (FLOR *et al.*, 2007; WRIEDT, 1998). O espalhamento máximo ocorre na presença de partículas com diâmetro aproximadamente equivalente ao comprimento da luz incidente. Esta interação onda-partícula pode ser descrita por modelos matemáticos como é o caso do espalhamento Rayleigh (KOKHANOBSKY, 2006).

O espalhamento Rayleigh é o mais simplificado para ilustrar a interação da radiação UV com a partícula do filtro inorgânico. Os cálculos envolvidos se relacionam com partículas muito menores do que o raio incidente. Esta relação é expressa pela Equação 2 e dela infere-se que a intensidade do espalhamento depende do comprimento de onda que é proporcional ao raio da partícula ((KOKHANOBSKY, 2006).

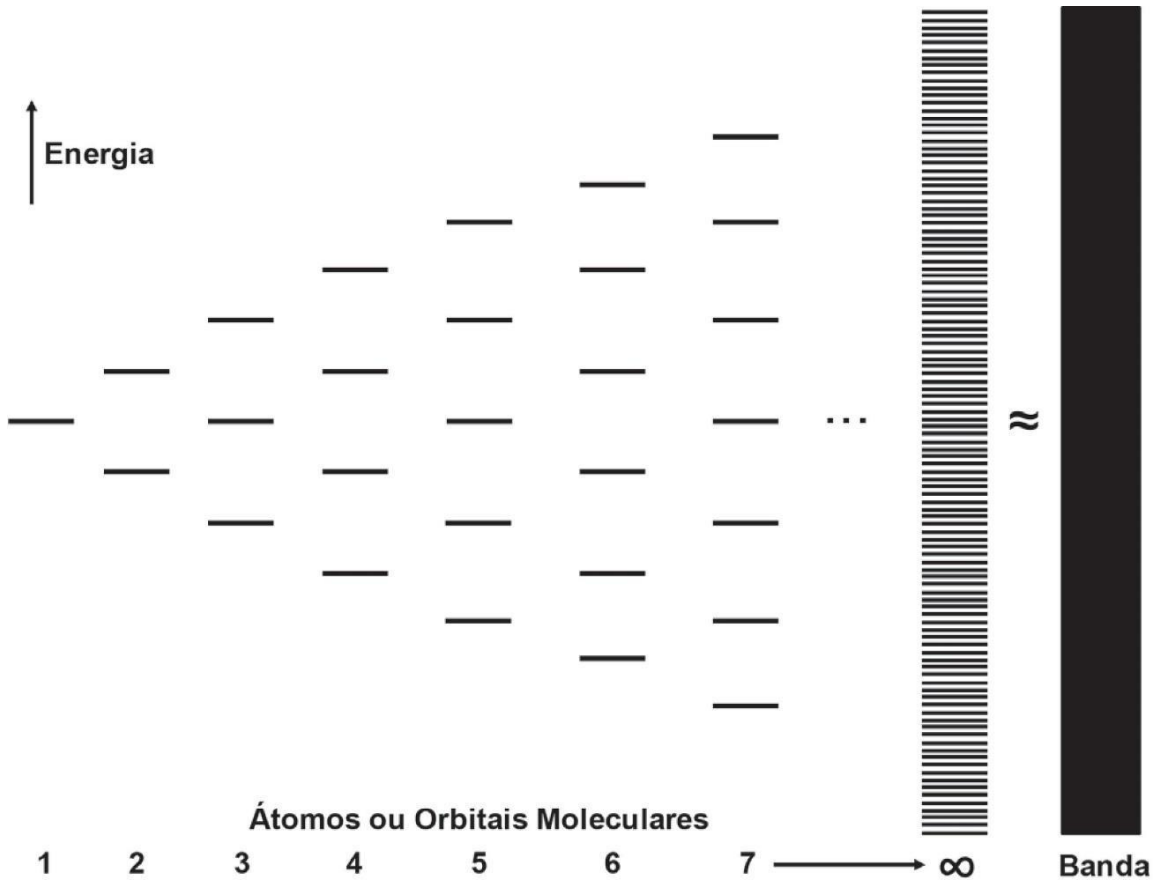
$$I_R = \frac{16\pi^4 R^8}{r^2 \lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \quad \text{Equação 2}$$

Onde  $I_R$  = intensidade do espalhamento;  $R$  = raio da partícula;  $r$  = distância da amostra e do detector;  $\lambda$  = comprimento de onda da luz incidente;  $n_1$  = índice de refração da partícula;  $n_2$  = índice de refração do meio.

O tamanho das partículas é importante tanto para a efetividade na proteção quanto para o aspecto final do produto, seus tamanhos são preferencialmente correspondentes à ordem de radiação que se quer espalhar ou absorver. Em filtros inorgânicos o tamanho é capaz de interferir no grau de reflexão, dispersão e até mesmo na absorção da radiação. Para que ocorra o processo de reflexão o tamanho das partículas devem estar entre 100 a 500 nm para apresentar uma boa eficácia. O produto final, no entanto, apresenta menor aceitabilidade devido a um fator estético. Para contornar o problema é necessário uma readequação no tamanho e morfologia e da distribuição dessas partículas na formulação e isto é conseguido através da redução ou micronização das partículas de modo que estas não absorvam nem espalhem a radiação visível mas sim que espalhem e absorvam a radiação UV (LIMA, 2013; LU et al., 2006; NEWMAN et al., 2009). O tamanho médio dessas partículas pode chegar de 10-50 nm (GONTIJO, 2009; NEWMAN et al., 2009).

Outro mecanismo envolvendo filtros inorgânicos é o de absorção. Estes filtros são caracterizados por serem materiais semicondutores e esse mecanismo de absorção envolve transições entre banda de valência (BV) e banda de condução (BC) do sólido. Essas bandas são formadas pela superposição de orbitais moleculares não-degenerados com pouca diferença energética entre si, há assim a formação de um nível contínuo de energia denominada banda (DRANSFIEL, 2009; SERPONE *et al.*, 2007; SHRIVER, 2006).

**Figura 7.** Processo de formação de bandas por meio da combinação linear de orbitais atômicos.



Fonte: Reprodução direta de BACCARO; GUTZ (2018).

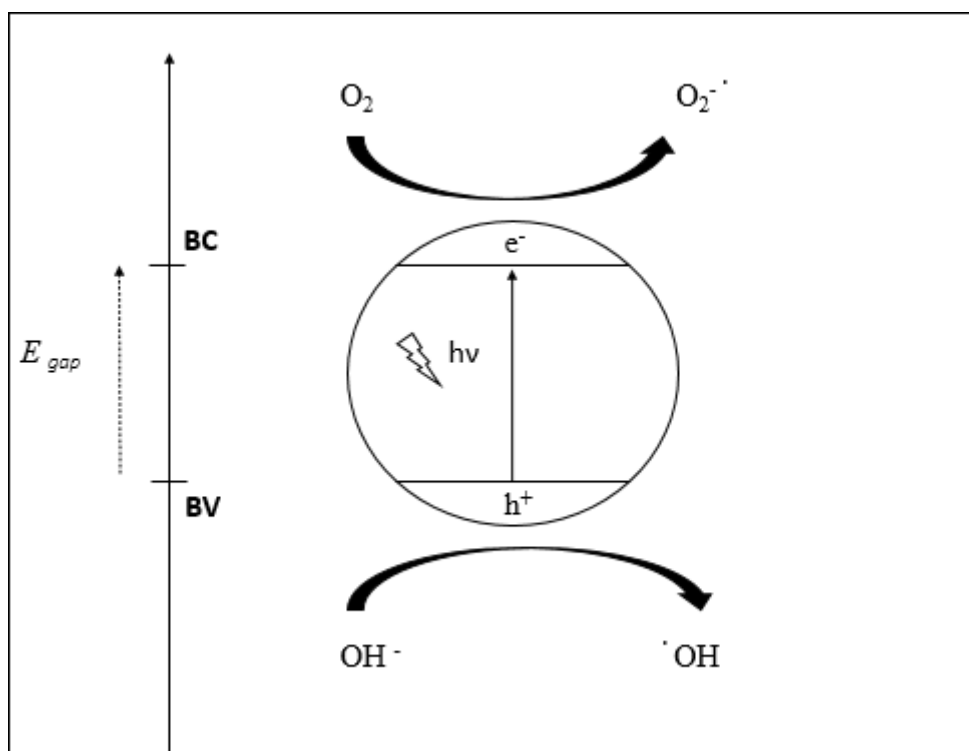
É possível que se encontre entre esses níveis regiões vazias chamadas de *Band-Gap* ( $E_{gap}$ ). A ocupação dos orbitais em bandas é dada de forma que dois elétrons ocupem cada nível e sua distribuição ocorre pela distribuição de Fermi-Dirac (Equação 3) em que  $f(E)$  é a probabilidade de um estado com energia  $E$  estar ocupado após ser alcançado um equilíbrio termodinâmico,  $T$  a temperatura em Kelvin (K),  $k$  a constante de Boltzmann e  $\mu$  potencial químico total (BACCARO e GUTZ 2018; FINKLEA, 1988).

$$F(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E - \mu}{KT}\right)}} \quad \text{Equação 3}$$

O nível no qual a probabilidade de ocupação atinge 50% é denominado nível de Fermi ( $E_f$ ). A banda localizada imediatamente acima deste nível é chamado de Banda de Condução

(BC) caracterizado por orbitais de maior energia e com baixa probabilidade de ocupação e a banda localizada imediatamente abaixo é chamada de Banda de Valência (BV) possuindo orbitais de menor energia e com maior probabilidade de ocupação. Em materiais semicondutores, como é o caso dos filtros inorgânicos, a BC é predominantemente vazia enquanto que a BV encontra-se cheia. Quando um fóton com energia igual ou maior ao  $E_{gap}$  é absorvido, o elétron da BV é promovido para a BC gerando um éxciton ( $e^-/h^+$ ). Essa carga pode retornar ao seu estado fundamental eliminando a lacuna  $h^+$  e converter o restante de energia em forma de calor ou luz ou essas cargas podem migrar para a superfície do semiconductor podendo reagir com outras espécies (BACCARO e GUTZ 2018; MONTEIRO, 2008; SERPONE *et al.*, 2007).

**Figura 8.** Esquema de formação de um éxciton ( $e^-/h^+$ ) pela absorção da radiação UV em filtros inorgânicos. O elétron da BC ( $e^-$ ) reage com o oxigênio molecular ( $O_2$ ) para gerar o ânion radical superóxido ( $O_2^{\cdot -}$ ), enquanto que a lacuna da BV ( $h^+$ ) oxida o grupo hidroxil.



Fonte: Adaptada de BACCARO; GUTZ (2018) e SERPONE (2005).

Alguns exemplos de filtros inorgânicos são: caulim, sulfato de bário, mica, óxido de ferro, calamina. O óxido de zinco ( $ZnO$ ) e o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) são os filtros inorgânicos

mais utilizados para fins cosméticos e recomendados para crianças, idosos e pessoas com problemas cutâneos pré-existentes pelo seu baixo potencial de irritabilidade (AWFA *et al.*, 2018; BURNETT e WANG, 2011; JAIM e JAIM, 2010).

- *ZnO*: O óxido de zinco é um sólido branco, altamente opaco, classificado como semicondutor, possuindo uma alta estabilidade térmica e mecânica em temperatura ambiente, com grande reflexão de luz, grande estabilidade química, grande espectro de absorção da radiação além de alta fotoestabilidade. É um material multifuncional devido às suas propriedades físicas e químicas, sendo empregado amplamente na indústria farmacêutica, alimentícia e cosmética. Nesta última é empregado em loções e filtros solares devido a sua ação protetora (COLEMAN e JAGADISH, 2006; KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA e JESIONOWSKI, 2014; TORBATI e JAVANBAKTH, 2020; YOU *et al.*, 2011).
- *TiO<sub>2</sub>*: O óxido de titânio é um sólido branco, classificado como semicondutor, com alta dureza, alto índice de refração da luz visível, alta estabilidade química e mecânica. Possui três estruturas cristalinas: rutilo, anatásio e brookita. A estrutura rutilo é a termodinamicamente mais estável e com maior eficácia em termos de proteção UV (KIM *et al.*, 2018; LABILLE *et al.*, 2010; LIVRAGHI *et al.*, 2010).

Os primeiros filtros solares haviam sido desenvolvidos para proteger a pele contra queimaduras e após evidências de que a radiação UVA é responsável por danos crônicos na pele, a inclusão desta nos fotoprotetores tornou-se altamente necessária. A eficácia de um protetor solar está intrinsecamente ligado à sua capacidade de absorção/reflexão nas regiões UVA e UVB. Deve também apresentar estabilidade na pele, apresentando assim uma grande afinidade com o estrato córneo de modo que permaneça na camada externa da pele evitando cair na corrente sanguínea. Além disso, deve apresentar estabilidade sob ação de luz, propiciar proteção por um longo período e não degradar os outros componentes da formulação (BAHIA, 2003; GONZÁLEZ *et al.*, 2008; MONTEIRO, 2008).

### 1.5 Fator de Proteção Solar

O Fator de Proteção Solar (FPS) é uma técnica que mede a eficiência dos protetores solares por meio de testes *in vivo* e por medidas de espectrofotometria. Pode ser definido como a razão entre o tempo de exposição à radiação UVB necessária para o aparecimento de eritema na presença e na ausência do filtro solar. A Dose Mínima de Eritema (DEM), na qual o cálculo de FPS se baseia, é mensurado dada pela razão entre a DEM da pele protegida e da DEM da pele não protegida (Equação 4) (BINKS *et al.*, 2017).

$$\text{FPS} = \frac{\text{DEM (pele protegida)}}{\text{DEM (pele não protegida)}} \quad \text{Equação 4}$$

O cálculo da FPS é realizado *in vivo* onde 20 voluntários, incluindo homens e mulheres com sensibilidade mediana aos raios UV recebem a aplicação do filtro em no dorso ( $150 \pm 15 \text{ mg}/100 \text{ cm}^2$ ) em uma região de  $4 \text{ cm}^2$  e uma igual região sem a presença do filtro, ambas separadas por uma fita com 1 cm de largura. As áreas são irradiadas por uma lâmpada UV até a formação do eritema. O FPS é a média do cálculo de todos os voluntários (LORCA, 2012; SEIXAS, 2014). O método *in vivo* é capaz de mensurar somente o eritema relacionado ao efeito da radiação UVB. Para a medida da eficiência da fotoproteção UVA é utilizado principalmente o PPD (Persistent Pigment Darkening) que consiste na razão entre a radiação UVA que penetra na pele com e sem o uso do filtro na pele, recomenda-se que o valor do PPD seja no mínimo  $\frac{1}{3}$  do FPS (BINKS *et al.*, 2017).

Para que um novo filtro seja comercializado é necessário que sejam realizadas as avaliações de FPS e avaliações de segurança do mesmo. Os filtros UV desejáveis devem oferecer maior eficiência de proteção, estabilidade, com excelente biocompatibilidade, estável na pele e ao calor, fotoestável sob a luz solar para fornecer proteção por períodos prolongados, além de serem atóxicos e com comportamento estético adequado e desejável quando aplicado sobre a superfície da pele (GONZÁLEZ *et al.*, 2008; MONTEIRO, 2008). Os filtros inorgânicos são os mais recomendados por terem uma ampla faixa de proteção à radiação UVA e UVB e também por serem hipoalergênicos. Um empecilho para a sua utilização é que estes filtros refletem a luz visível resultando em um aspecto esbranquiçado na pele, o ZnO por possuir índice de refração menor quando comparado ao  $\text{TiO}_2$ , acarreta em um menor contraste e é



preferivelmente incorporado nas formulações. Além disso, esses óxidos semicondutores possuem capacidade de gerar espécies reativas de oxigênio capazes de degradar outros ingredientes da formulação comprometendo a eficiência do produto (GONZALEZ *et al.*, 2007).

A razão da busca de novos filtros busca diminuir características fotorreativas e promover maior eficácia e vida útil às formulações fotoprotetoras (BATISTA, 2010; GIANETI *et al.*, 2012). Compostos à base de cério mostraram-se uma boa alternativa aos filtros inorgânicos uma vez que sua atividade fotocatalítica é reduzida e possui um espectro maior de absorção na região do UV comparado aos dois óxidos citados. O óxido de cério (IV) e fosfato de cério (III) vêm sendo estudados para esta finalidade e têm-se mostrado promissores (LIMA *et al.*, 2008; LIMA *et al.*, 2016).

### ***1.6 Terras Raras***

As Terras Raras (TR) compreendem os elementos de número atômico entre 57 e 71 (La a Lu) incluindo Sc e Y, sendo ao todo 17 elementos (Figura 9). Pertencem à ‘série do lantânio’ os elementos que vão do La ao Lu ( $Z=57$  a  $71$ ), enquanto que os ‘lantânídeos’ compreendem os elementos que vão do Ce a Lu ( $Z=58$  a  $71$ ) segundo a definição da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (ABRÃO, 1994; CONNELLY *et al.*, 2005). O Sc pode ser considerado um elemento intermediário entre as TR e os elementos tetravalentes do grupo IVB (Ti, Zr, Hf) devido ao comportamento diverso do restante das TR. É incluso neste grupo devido à algumas de suas propriedades químicas tais quais: apresentar íon trivalente estável, raio iônico próximo ao do menor das TR (Sc possui raio de 89 pm sendo que o restante da série possui raios iônicos que variam com números de coordenação de 6 a 12). Além disso, suas propriedades podem ser previstas pela extrapolação da série (ABRÃO, 1994; DE SOUSA FILHO e SERRA, 2014).

**Figura 9.** Localização dos 17 elementos de TR na tabela periódica.

O diagrama mostra a localização dos 17 elementos de Terras Raras (TR) na tabela periódica. Um retângulo vermelho envolve os elementos Scandio (Sc) e Ítrio (Y) no grupo 3, e os elementos Lantânio (La) até Lutécio (Lu) no bloco dos Lantanídeos. Uma seta indica a inserção do bloco dos Lantanídeos na lacuna entre o grupo 2 e o grupo 3 da tabela periódica.

Sc	Terras Raras													
Y														
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

Fonte: Reprodução direta de DE SOUSA FILHO e SERRA (2014).

A descoberta desses elementos está relacionada à sua ocorrência em minerais. Atualmente são conhecidos mais de 250 minerais contendo TR sendo os principais: monazita, xenotima, gadolinita, bastnaesita e euxenita (Tabela 1). O primeiro relato das TR data de 1751 pela descoberta do mineral “pedra de Bastnas” pelo sueco Axel Frederik Cronstedt, e uma vez que as TR eram desconhecidas, o mineral foi confundido com um silicato de cálcio. Após um pouco mais de três décadas, em 1887, o também sueco Carl Axel Arrhenius, descobriu a iterbita, mesmo material que Gadolin em 1794, considerado o pai da Química das TR, havia isolado, reconhecendo o ítrio (elementos em misturas) como um novo elemento químico (DE SOUSA FILHO e SERRA, 2014).

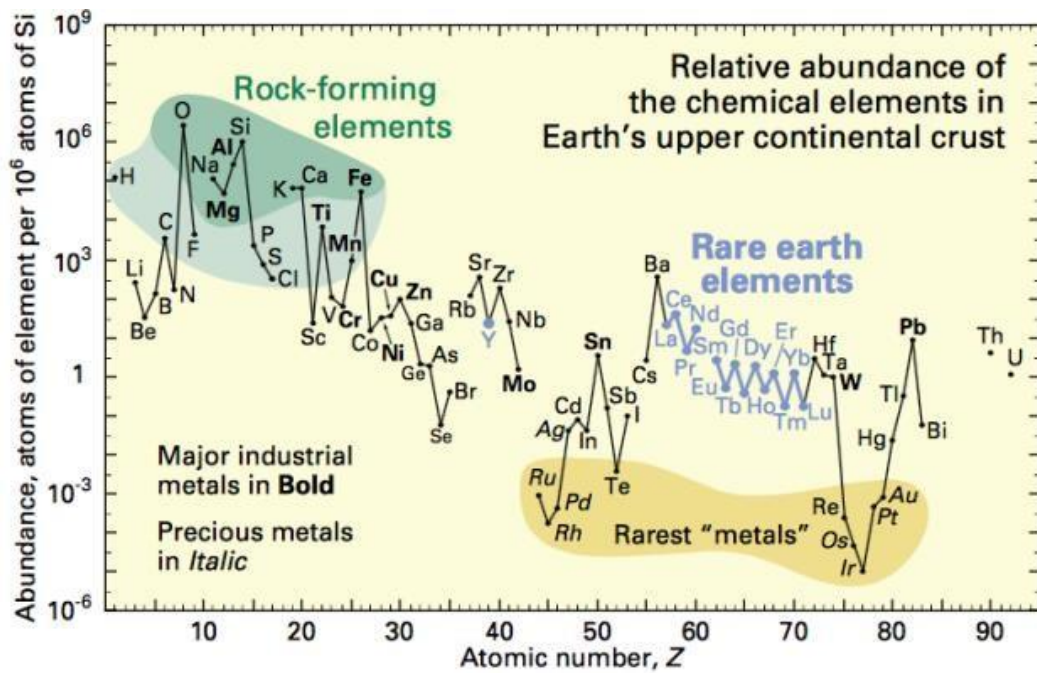
**Tabela 1.** Principais minerais contendo TR.

<b>Mineral</b>	<b>Composição</b>	<b>Cor</b>	<b>Dureza</b>	<b>Densidade</b>
Bastnaesita	Fluorocarbonato de TR leves	Castanho avermelhado	4,5	5
Euxenita	Niobato de tântalo, Ti, Th, U, Y e TR pesadas	Preto	5,5 - 6,5	4 - 5,8
Gadolinita	Silicato de TR pesadas, Fe e Be	Verde ou castanho	6,5 - 7	4 - 4,5
Monazita	Fosfato de TR leves	Amarelo a avermelhado	5 - 5,5	4,5 - 5,4
Xenotima	Fosfato de ítrio e TR pesadas	Amarelo a avermelhado	4 - 5	4,4 - 5,1

Fonte: Adaptado de ABRÃO (1994).

A descoberta desses elementos deu início a uma série de pesquisas sobre separação e identificação tendo uma expressiva contribuição da espectroscopia de chama para revelar se os materiais estavam em sua forma pura ou tratavam-se de misturas (DE SOUSA FILHO e SERRA, 2014). A grande dificuldade encontrada para a separação desses elementos deve-se à semelhança de suas propriedades químicas. O termo “raras” foi dado justamente pela complexidade de separação desses elementos, enquanto “terras” advém de sua ocorrência em forma de óxidos ou “terras”, como eram chamadas. As TR são tão pouco terras quanto raras, a abundância desses elementos na litosfera é significativa (Figura 10). O Tm, elemento menos abundante da série, tem ocorrência maior que As, Cd, Hg ao passo que Se e Ce, La e Nd são mais abundantes do que Co, Ni e Pb (ABRÃO, 1994; DE SOUSA FILHO e SERRA, 2014; DE LIMA e LEAL FILHO, 2015; MCLEMORE, 2015).

Figura 10. Abundância relativa de elementos químicos na crosta terrestre.



Fonte: HAXEL *et al.* (2002).

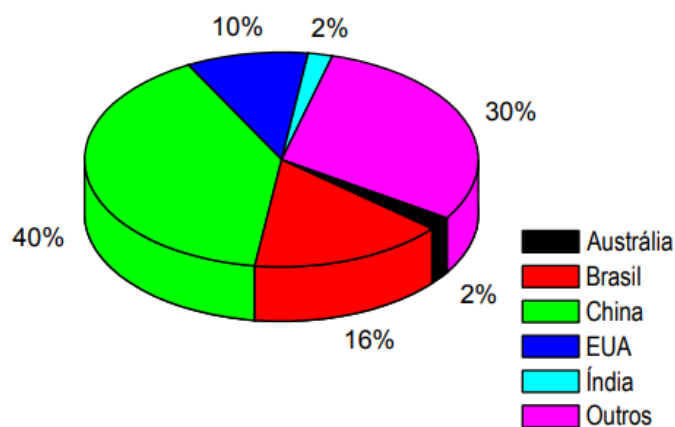
Os elementos de TR são preenchidos progressivamente no orbital 4f conforme aumento do número atômico. A distribuição eletrônica em termos de ordem crescente de energia se dá na forma de  $[\text{Xe}] 4f^n 6s^2 5d^x$  ou  $[\text{Kr}] 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6 5d^x 6s^2$  considerando a ordem crescente de número quântico. O elétron da camada mais externa não é o mais energético e por esta razão esses elementos são denominados de transição interna. Em sua forma iônica, as TR se apresentam na forma de cátions trivalentes pela perda de dois elétrons 6s e de um 4f. As exceções são  $\text{Ce}^{4+}$  ( $4f^0$ ),  $\text{Eu}^{+2}$  e  $\text{Tb}^{+4}$  ( $4f^7$ ),  $\text{Yb}^{+2}$  ( $4f^{14}$ ), espécies que possuem subcamadas vazias, semipreenchidas e preenchidas, respectivamente, e portanto, atingem uma configuração estável (ABRÃO, 1994; DE SOUSA FILHO e SERRA, 2014; WANG e LIANG, 2016).

Os elementos de TR apresentam contração lantanídica caracterizada por uma significativa diminuição dos raios atômicos/iônicos em função do aumento do número atômico. Esse fenômeno pode ser explicado pelo efeito de blindagem. Cada elétron de um átomo é blindado do efeito de atração da carga nuclear por elétrons vizinhos e elétrons mais internos, sendo assim, a carga sentida pelo elétron é menor do que a carga nuclear total. Devido a forma e o caráter não direcional dos orbitais 4f, a sua capacidade de blindagem é menor. O aumento da repulsão intereletrônica é compensado por um aumento da carga nuclear efetiva que resulta

em maior atração pelo núcleo e gera uma compactação no átomo. Como resultado da contração lantanídica, observa-se uma tendência de diminuição do número de coordenação ao longo da série (o número de coordenação é maior que 6, geralmente 8 ou 9, podendo chegar à 12) (ABRÃO, 1994; DE SOUSA FILHO e SERRA, 2014; WALL, 2014).

O emprego das TR teve início cerca de 100 anos após a sua descoberta dado que suas propriedades magnéticas, ópticas, redox ainda estavam sendo investigadas. A primeira aplicação (final dos anos do século XVIII) foi na fabricação de camisas de lampiões a gás para iluminação artificial, este dispositivo era composto de um material incandescente constituído de óxidos de tório e cério com 99% e 1% na composição, respectivamente. A recuperação do tório na monazita deu início à indústria de “mischmetal”, sobreproduto composto por La (25%), Ce (50%), Pr (6%), Nd (15%), Fe (de 3 a 1%) e impurezas, utilizados em pedra de isqueiros, baterias recarregáveis e na metalurgia. Até a década de 1980 uma das principais aplicações era em catálise onde as TR se apresentavam na forma de óxidos, outro uso recente em catálise são os organolantanídeos usados na polimerização de olefinas. As TR têm sido bastante empregadas em áreas biológicas como no estudo de biomoléculas como traçadores biológicos, agentes de contraste em RMN, fluoroimunoensaio onde as propriedades das TR são exploradas MANCHERI *et al.*, 2019 ; MARTINS *et al.*, 2005; ZONGSEN e MINBO, 1995).

No Brasil, a exploração de TR teve início com a extração de monazita nas praias de Prado, na Bahia, em 1885, destinado em uso em lastro de navio para viagens à Europa e aos Estados Unidos. Em 1896, quando passou a ser comercializada, as TR advindas de solo brasileiro eram destinadas à Europa, sobretudo Áustria e Alemanha, para a fabricação de camisas de lampiões. Até meados da década de 1950, o Brasil era o maior fornecedor de monazita e TR purificadas do mundo e nas décadas de 40 e 50 dominou o processo de extração, separação e obtenção de óxidos através da empresa privada, ORQUIMA, com sede em São Paulo, esta foi privatizada nos anos 60 e ficou restrita a extração de monazita e produção de concentrado de TR até seu fechamento definitivo em 2002. Em termos de reservas mundiais de TR a China é a maior detentora com 40%, seguida do Brasil (16%) e EUA (10%) (Figura 8). A sua exploração corresponde a apenas 0,01% da produção mundial de metais (DE SOUSA FILHO e SERRA, 2014). O seu consumo em 2010 era de aproximadamente de 125 mil toneladas e têm crescido de 5 a 10% ao ano (SERRA, 2011; GUYONNET *et al.*, 2015; MANCHERI *et al.*, 2019).

**Figura 11.** Distribuição percentual das reservas minerais mundiais contendo TR.

Fonte: Reprodução direta de Mineral Commodity Summaries 2014, USGS (U.S. Geological Survey).

### 1.7 Cério

O cério é um elemento químico da série de transição interna pertencente ao grupo das Terras Raras. Este elemento é encontrado em minerais de monazita e bastnasita, sendo a sua descoberta, em 1751, através do mineral denominado “Batnas” de composição  $(\text{Ce,La})_2\text{Si}(\text{O,OH})_5$ . O mineral em questão foi estudado pelos cientistas Jöns Jacob Berzelius e William Hisinger que, em 1803 descobriram um óxido contendo o Ce, mais tarde denominado céria em homenagem ao planetóide “Ceres” descoberto no mesmo período (ABRÃO, 1994; GREENWOOD, 1997). Dentre as Terras Raras, o cério é o elemento mais abundante da crosta terrestre na ordem de  $8 \times 10^{-5}$  g/g sendo as suas principais fontes a monazita (44%) e a bastnasita (50%) (ABRÃO, 1994).

Com configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$  o cério é capaz de assumir dois estados de oxidação: +3 ( $[\text{Xe}]4f^1$ ) e +4 ( $[\text{Xe}]4f^0$ ), sendo o  $\text{Ce}^{3+}$  o mais estável. O  $\text{Ce}^{4+}$  é a única espécie tetrapositiva das TR (GREENWOOD, 1997). Alguns compostos binários de Ce (IV) são:  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CeF}_4$  (PEVARI, 2007). As propriedades ópticas do  $\text{Ce}^{3+}$  estão relacionadas com as transições  $^2D \leftarrow ^2F_{5/2}$  entre as configurações 4f e 5d que são permitidas por spin e por paridade ocorrendo como bandas largas e intensas (LIMA, 2013; PEVARI, 2007).

O cério tem vasta aplicações no campo da física, química, biologia, materiais tendo uso em substância de polimento de vidros (HOSHINO *et al.*, 2011), detecção de poluentes (SUBBIAH *et al.*, 2018), geração de energia por supercapacitores (BRITTO *et al.*, 2020),

catálise (KAMMERT *et al.*, 2020), absorvedores da radiação ultravioleta (LIMA e SERRA, 2013; PEVARI, 2007).

Os óxidos de titânio e de zinco são os filtros solares inorgânicos mais utilizados e recomendados para uso de peles mais sensíveis uma vez que é hipoalergênico. O ZnO oferece maior proteção em UVA enquanto que TiO<sub>2</sub> tem o pico de absorção na região correspondente ao UVB. O que têm dificultado a sua aceitação no mercado é o branqueamento proporcionado na pele, resultado dos seus índices de refração altos (TiO<sub>2</sub>, rutilo = 2,7 e anatase n=2,5; ZnO, n=1,9). A redução das partículas desses óxidos para 10-50 nm diminui a reflexão pela luz visível, melhorando a opacidade, porém a absorção ocorre em comprimentos de onda menores. Há uma procura por materiais que possam ser usados como filtros e que ao mesmo tempo sejam adequados e seguros (SAMBANDAN e RATNER, 2011).

As propriedades absorvedoras do cério (absortividade molar  $> 10^3 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) (PEVARI, 2007) e suas características tais quais: baixo índice de refração conferindo transparência à luz visível, alta estabilidade química levaram ao interesse do estudo a aplicação de nanopartículas de cério para fins de aplicação em filtros solares (LIMA *et al.*, 2013).

O cério já possui aplicação para fins cosméticos na forma de CeO<sub>2</sub> como material de reflexão da luz. Por ser um material ativo cataliticamente, os cosméticos contendo óxido de cério como pigmento induz processos oxidativos na pele. Alternativamente se propõe o uso do fosfato de cério pois além de alta biocompatibilidade, os fosfatos são hidrofílicos, prevenindo o ressecamento da pele. Além disso, sua atividade fotocatalítica é menor, apresentando ainda alta estabilidade química, alta absorção na região UV e baixa na região visível (LIMA, 2013; ONODA e TANAKA, 2019).

### ***1.8 Fosfato de Cério***

Os fosfatos são oxianions do fósforo com fórmula geral  $\text{P}_x\text{O}_y^{n-}$ , onde x é o número de átomos de fósforo (P), y o número de átomos de oxigênio (y) e n, a carga do grupo aniônico. Os fosfatos são classificados de acordo com a razão n/x, sendo  $n/x > 1$  denominados fosfatos lineares;  $n/x = 1$  metafosfatos e  $n/x < 1$  ultrafosfatos. As TR formam compostos com as três classes de oxianions (DE SOUSA FILHO, 2013). Dentre a classe de fosfatos lineares destaca-se o ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) tendo grande importância científica e tecnológica com diversos usos,

entre eles: materiais cerâmicos, catálise, materiais fluorescentes, tratamento de superfícies metálicas, detergentes, pigmentos (ONODA e SAKAMURA, 2013).

Podem ser obtidos por precipitação em meio aquoso e também por reações no estado sólido e gerarem quatro tipo de polimorfos: monazita (monoclínico), rabdofano (hexagonal), xenotima ou zircônia (tetragonal) e churchita (monoclínico) (LIMA, 2013). Os fosfatos de TR são materiais refratários, pouco solúveis, gelatinosos, precipitam na presença de fosfatos alcalinos ou ácido fosfórico, possuem elevado ponto de fusão e alta estabilidade química (ABRÃO, 1994).

O fosfato de cério é naturalmente denso e as nanopartículas tendem a se aglomerar, prejudicando todo o seu potencial de reflexão e absorção da radiação UV. Um modo de evitar a precipitação é recobrir as partículas de fosfato de cério de modo que as propriedades do material sejam mantidas.

### ***1.9 Estabilização de nanopartículas***

As nanopartículas são materiais em nanoescala ( $10^{-9} = 1 \text{ nm}$ ) que demonstram normalmente um comportamento intermediário entre um sólido macroscópico e um sistema atômico ou molecular. O comportamento do nanomaterial será diferente do comportamento de um único átomo mas também diferente de um sólido de mesma composição (SCHIMID, 2010).

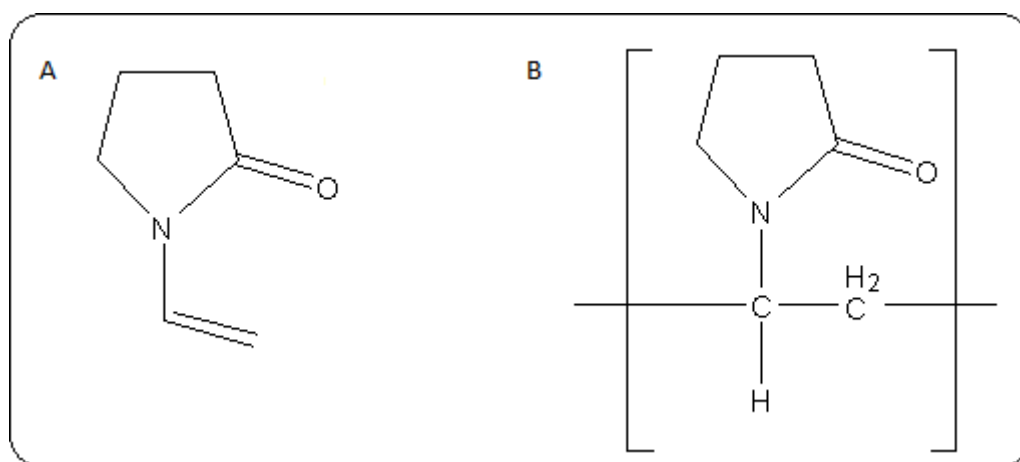
Devido ao seu tamanho em ordem de nanômetros, as nanopartículas possuem uma grande fração de átomos na superfície por unidade de volume resultando em uma alta área de superfície e uma alta energia de superfície, sendo assim, materiais em nanoescala são termodinamicamente instáveis e possuem tendência natural de se agregarem. Um dos grandes desafios da nanotecnologia é a prevenção desse aumento de tamanho como forma de redução da energia de superfície (CAO, 2004).

Um método de estabilização de nanopartículas é através da estabilização estérica, também chamada de estabilização polimérica. Neste método, o polímero adsorvido na superfície das nanopartículas atuam como uma barreira de separação entre as espécies limitando seu crescimento e o crescimento de novos núcleos (CAO, 2004).



Neste trabalho o polímero polivinilpirrolidona (PVP) foi escolhido para o revestimento das nanopartículas de fosfato de cério a fim de evitar a sua aglomeração e consequente precipitação. O PVP (Figura 12.b), é um polímero volumoso, linear, não-tóxico, não-iônico constituído de monômeros de N-vinil-2-pirrolidona (Figura 12 a), possuindo os grupos funcionais carboxílico (C=O), C-N e -CH<sub>2</sub>. Contêm uma fração hidrofílica (pirrolidona) e uma fração hidrofóbica (grupo alquil). O monômero tem peso molecular de 111,1 g.mol<sup>-1</sup> e o polímero pode variar de 10.000 a 700.000 g.mol<sup>-1</sup>.

**Figura 12.** (A) estrutura molecular do monômero N-vinil-pirrolidona e (B) unidade do PVP.



Fonte: Própria.

O PVP foi escolhido para esta finalidade pois é um polímero estável com propriedades físico-químicas inertes em faixas de pH variáveis, com boa solubilidade em água e por atuar como estabilizador e dispersante (KEDIA e KUMAR, 2012). Sua ação como estabilizador é desempenhada por meio das forças repulsivas de suas cadeias carbônicas e de seu efeito estérico e atua como dispersante em casos em que as distâncias interpartículas (em casos em que o polímero contém várias unidades do PVP) se tornam muito alongadas (KOCZUR *et al.*, 2015). O PVP é também usado como agente de controle de tamanho da partícula e também de sua morfologia através da promoção de crescimento de faces específicas em detrimento de outras (LI *et al.*, 2017; WU *et al.*, 2015).

Os polímeros e os copolímeros de PVP são bem conhecidos e têm sido utilizados em uma variedade de aplicações tendo sido desenvolvidas patentes que comprovam seu uso e eficácia como agente dispersante (KHANOLKAR *et al.*, 2009), agente estabilizador (GIL *et*

*al.*,2015) e uso dessas propriedades em formulações de filtros para a proteção UV (JONES, 2008; SACHWEH *et al.*, 2013).

## CAPÍTULO 2

---

### **OBJETIVOS**

## 2. OBJETIVOS

---

### Geral

O seguinte trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar compostos a base de cério, sobretudo  $\text{CePO}_4$ , em forma de filmes e pós, para sua aplicação em formulações de filtros solares em cosméticos. As nanopartículas serão sintetizadas em meio polimérico através de procedimento hidrotermal. Espera-se obter uma suspensão estável que mantenha as propriedades esperadas para as nanopartículas de  $\text{CePO}_4$ .

### Específico

- Síntese de  $\text{CePO}_4$  em meio ao polímero PVP via hidrotermal;
- Caracterização estrutural e morfológica por meio das técnicas de Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); Espectroscopia Raman; Difração de Raios X pelo método de pó (XRD); Análise Termogravimétrica (TGA/DSC);
- Avaliação da atividade fotocatalítica pelo método de Rancimat<sup>®</sup> e comparação frente ao ZnO e  $\text{TiO}_2$ ;
- Avaliação da capacidade absorvedora através Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis),

## CAPÍTULO 3

---

### **SÍNTESE DE CePO<sub>4</sub> RECOBERTO COM O POLÍMERO POLIVINILPIRROLIDONA (PVP)**

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

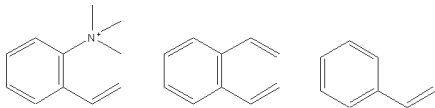
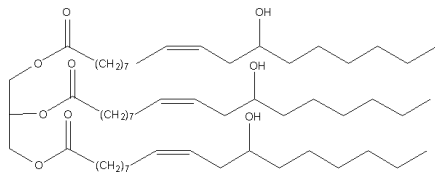
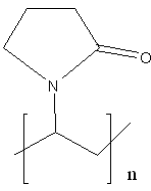
---

#### *3.1 Equipamentos*

- Balança eletrônica ER-182 A  $\pm 0,0001$  g;
- Banho de ultrassom, Ultra cleaner 800<sup>®</sup> Unique USC800;
- Centrífuga Eppendorf MiniSpin;
- Chapas de aquecimento e agitação magnética Cornig- PC 251;
- Condutivímetro MS Tecnopon<sup>®</sup>;
- Estufas termostatizadas e com controle de umidade e temperatura, Eletrolab<sup>®</sup>;
- Forno 1800 (EPG Equipamento);
- Lâmpada de xenônio (Xenarc D-H4R- 35 W)
- pHmetro B 474 – Micronal;
- Rotaevaporador Heidolph;

## 3.2 Reagentes

Tabela 2. Listagem dos reagentes utilizados e a sua procedência.

Reagentes	Fórmula	Procedência
Amberlite® IRA-400 (Cl)		Sigma - Aldrich
Cloreto de sódio	NaCl	Reagen
Dihidrogenofosfato de amônio	(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Baker
Dióxido de titânio (rutila)	TiO <sub>2</sub>	Galena
Hidróxido de amônio	NH <sub>4</sub> OH	Synth
Nitrato de Cério hexahidratado	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	Sigma - Aldrich
Óleo de rícino		Acros
Óxido de zinco	ZnO	Galena
Polivinilpirrolidona (PVP)		Jacy
Uréia	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Reagen

### 3.3 Síntese de $CePO_4$ recoberto com o polímero polivinilpirrolidona (PVP)

#### A. Síntese Hidrotermal

A síntese hidrotermal é caracterizada como uma reação heterogênea na presença de água como solvente, com aquecimento em recipiente fechado no qual as reações acontecem em alta temperatura e pressão (temperaturas superiores a 100 °C e a 1 atm), aquecendo o sistema de reação e pressurizando-o. Este procedimento permite que sejam dissolvidos ou recristalizados substâncias insolúveis ou poucos solúveis em condições normais e que materiais sejam preparados em temperaturas muito menores do que geralmente requeridos (DE SOUSA FILHO e SERRA, 2015; YANG e PARK, 2019). No procedimento experimental utilizou-se autoclaves de Teflon® (< 250° C) com revestimento de aço inox (Figura 13).

**Figura 13.** Reator hidrotermal com autoclave de Teflon® utilizado na síntese hidrotermal.



Fonte: Própria.



A síntese de  $\text{CePO}_4$  hidrotermal já havia sido objeto de estudo no Laboratório de Terras Raras (LIMA, 2013; SEIXAS, 2014) onde as partículas sintetizadas apresentaram características desejáveis para aplicação em formulações de filtros solares.

### **B. Resina de troca iônica**

A síntese de  $\text{CePO}_4$  foi realizada partindo-se de nitrato de cério hexahidratado,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Inicialmente o  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  é convertido em cloreto de cério,  $\text{CeCl}_3$ , por meio da resina de troca iônica. As resinas de troca iônica são compostas por uma estrutura polimérica contendo íons lábeis capazes de serem trocados por íons presentes no meio conforme sua afinidade pela resina. De modo geral, esta afinidade diminui em função do aumento do raio do íon hidratado pela seguinte ordem: íons trivalentes > divalentes > monovalentes. Neste procedimento foi utilizada a resina aniônica Amberlite® IRA-400(Cl) (1,4 meq/mL) em sua forma clorada para a troca dos íons  $\text{NO}_3^-$  por  $\text{Cl}^-$ .

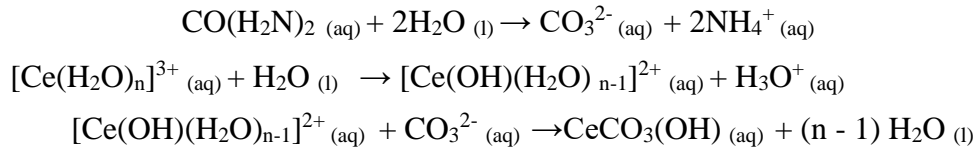
Condicionou-se a resina (~ 20 mL) através de lavagens com solução de  $\text{NaCl}$   $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  e, em seguida, transferiu-se para uma bureta de 25 mL ajustando-se a sua vazão para uma razão de seis gotas por minuto. Adicionou-se, aos poucos, 1,74 g de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dissolvidos em um volume de 5 mL de água desionizada e, em seguida, foram adicionados 30 mL de água desionizada no topo da bureta. A solução foi coletada em um béquer, com vazão de aproximadamente 6 gotas por minuto, descartando-se os primeiros 15 mL.

### **C. Precipitação homogênea**

Transferiu-se 25 mL da solução contendo  $\text{CeCl}_3$   $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  e 0,75 g de uréia para um balão volumétrico de 50 mL, completando-se o volume restante com uma suspensão contendo 2,5 g de polímero polivinilpirrolidona (PVP) dissolvidos em 25 mL de água desionizada com auxílio de ultrassom. Ajustou-se o pH até 5 pela adição de algumas gotas de hidróxido de amônio,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ .

A suspensão é transferida para um balão de fundo redondo com capacidade de 100 mL, e em seguida, colocada em um rotaevaporador com banho termostaticado à  $80^\circ\text{C}$ , em rotação de 10 rpm por um período de 180 minutos. Nesta etapa ocorre precipitação homogênea, processo pelo qual um precipitado é gerado homogeneamente em toda a solução por meio de

uma reação química lenta produzindo sólidos mais puros (SKOOG *et al.*, 1992). Este método foi utilizado para a produção do hidroxicarbonato de cério,  $\text{CeCO}_3(\text{OH})$ , empregando-se uréia como agente precipitante. A reação química (LIMA *et al.*, 2016; SOHN *et al.*, 2004) ocorre segundo as equações apresentadas:



Os íons carbonato são liberados de modo controlado no meio provocando a precipitação do hidroxicarbonato a partir do momento em que a saturação crítica do meio é alcançada.

#### ***D. Síntese de $\text{CePO}_4$ a partir do $\text{CeCO}_3(\text{OH})$ produzido por precipitação homogênea em meio a PVP***

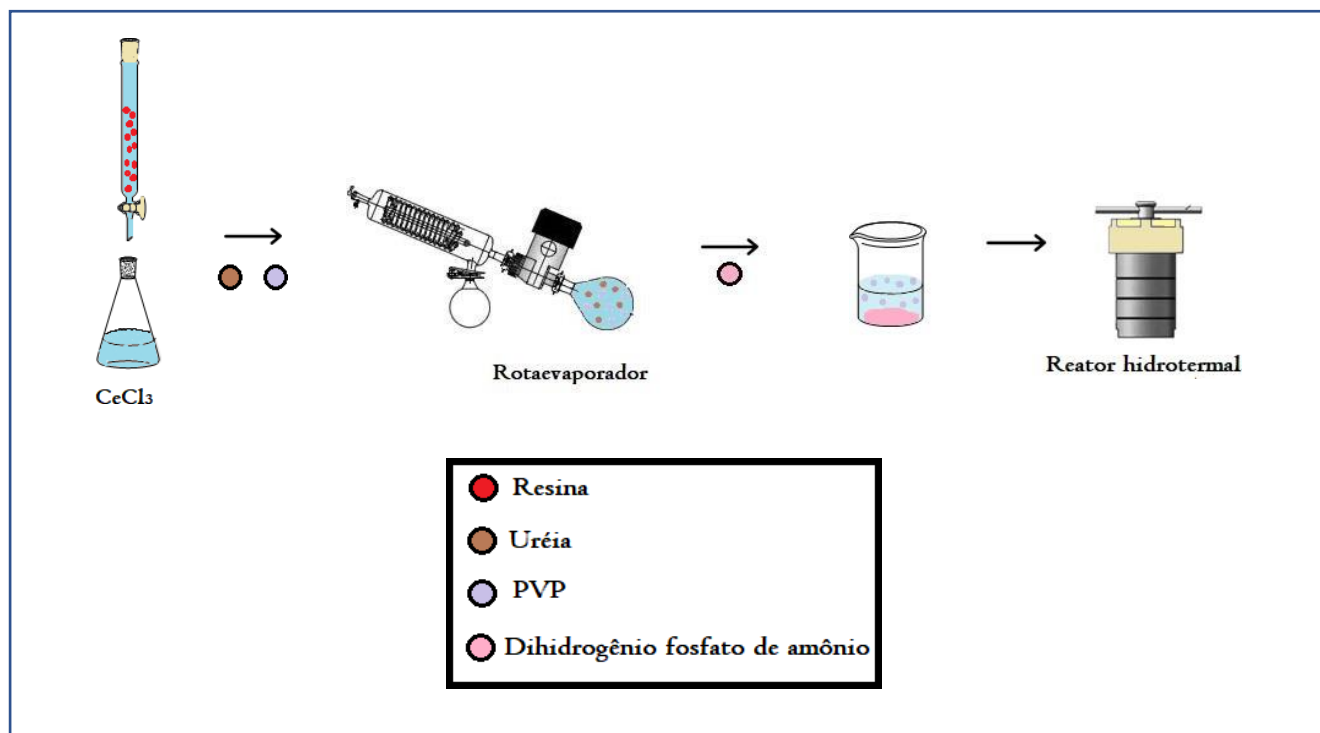
A solução em balão de fundo redondo contendo  $\text{CeCO}_3(\text{OH})$  disperso em PVP foi transferido para um béquer de 100 mL. Adicionou-se aos poucos  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  sob aquecimento à 60 °C por um período de 120 minutos. Ao final da reação foi obtido  $\text{CePO}_4$  conforme reação abaixo:



#### ***E. Tratamento hidrotermal***

A suspensão contendo  $\text{CePO}_4$  foi transferida para um reator com autoclave de Teflon<sup>®</sup> e revestimento de aço inox, levada à 180 °C por um período de 240 minutos na mufla. Ao término desta etapa a suspensão obtida foi mantida em uma sala climatizada para realizar estudos de estabilidade. Para efeitos comparativos, a síntese conforme descrita na Seção 3.3 foi realizada sem a presença do polímero. Ambas as amostras,  $\text{CePO}_4$  e  $\text{CePO}_4$  com PVP foram caracterizadas.

**Figura 14.** Ilustração esquemática do procedimento experimental utilizado na síntese de CePO<sub>4</sub> recoberto com PVP.



Fonte:Própria.

### 3.4 Técnicas de Caracterização

Todas as análises de caracterização foram realizadas no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP com exceção da Difração de Raios X pelo método de pó (XRD), sendo este realizado no Instituto de Física de São Carlos, IFSC-USP pelo grupo de Cristalografia - Laboratório de Raios-X e pela Microscopia Eletrônica de Transmissão realizado no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar pelo Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE).

**A. *Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)***

A espectroscopia no infravermelho foi realizada com o espectrômetro IRPrestige-21 com transformada de Fourier com número de onda variando de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Os resultados obtidos auxiliaram na determinação de grupos funcionais. As amostras foram preparadas em forma de pastilha de KBr juntamente com 3 gotas do produto da síntese de  $\text{CePO}_4$  em polímeros, levada à estufa a vácuo à 70°C (baixa pressão ~ 0,1 atm) até a sua secagem (~12 h).

**B. *Difração de Raios X pelo método de pó (XRD)***

A análise de Raios X foi realizada através do método de pó no equipamento Rigaku Ultima IV, modelo Ultima IV com tubo selado de cobre com ângulo de varredura variando de 1,5° a 45° à uma velocidade de 2°/min e uma tensão de 40 Kv e 40 A.

**C. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)***

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para análise da morfologia e do tamanho médio das partículas. As micrografias foram obtidas no microscópio Zeiss EVO 50 do Departamento de Química.

**D. *Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)***

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foi utilizada para análise da morfologia e do tamanho médio das partículas. As micrografias foram obtidas no microscópio FEI Tecnai G<sup>2</sup> F20 acoplado com detectores de EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) e EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE).

### ***E. Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)***

A análise térmica (TGA/DSC) foi realizada no equipamento TA - SDT Q600 V20.9 Build 20 com aquecimento até 1100 °C onde foi mensurada a perda de massa da amostra e fluxo térmico durante o seu aquecimento.

### ***F. Avaliação da Atividade Fotocatalítica***

A atividade fotocatalítica foi medida pelo método da determinação condutométrica de Rancimat<sup>®</sup>. Neste método o óleo de rícino na ausência e na presença de CePO<sub>4</sub> disperso em polímero, é submetido a aquecimento à 110°C com fluxo contínuo de ar e exposição a uma fonte de luz de xenônio (Xenarc D-H4R- 35 W) cuja emissão é na região do ultravioleta. As variações condutimétricas são medidas condutivímetro MS TecnoPON<sup>®</sup> por um período de 4 horas.

### ***G. Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)***

A espectroscopia no Ultravioleta-Visível foi realizada no Espectrômetro DH-2000- Ball Ocean Optics por meio de matrizes sólidas obtidas pela secagem do material à 70°C na estufa à vácuo.

## CAPÍTULO 4

---

# **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

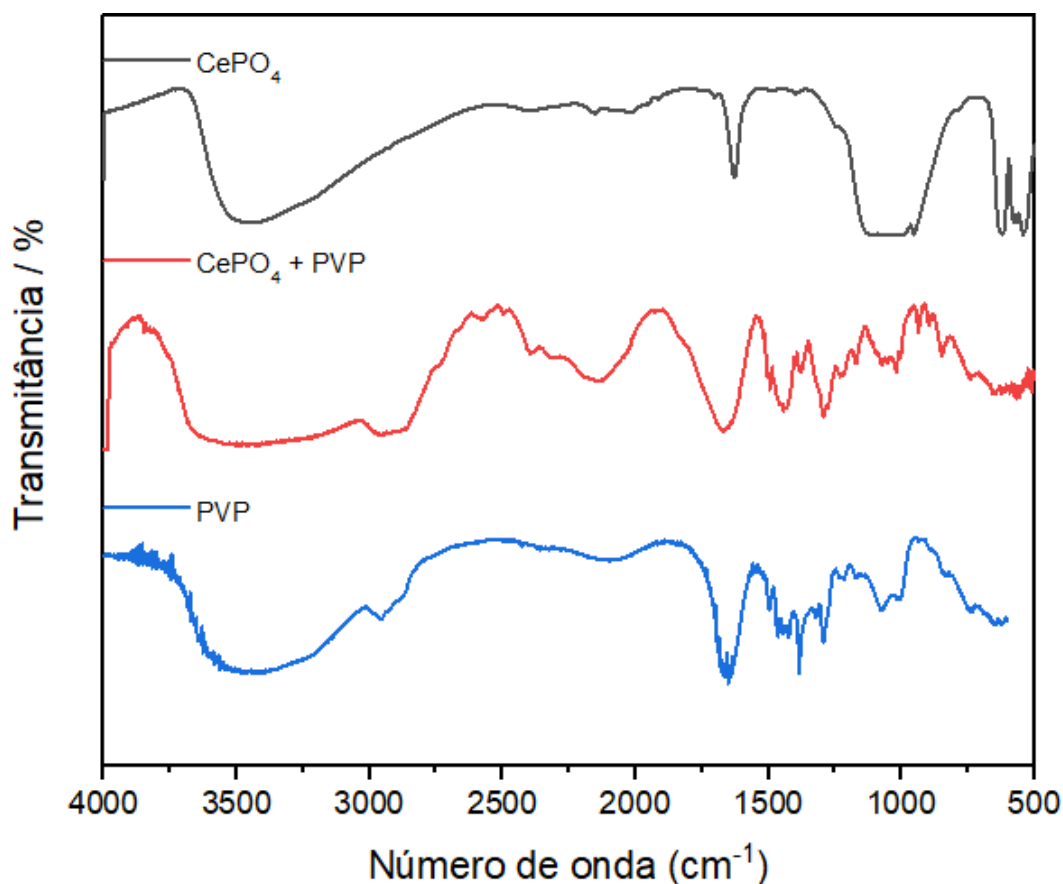
---

### A. *Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

Foram avaliadas as principais bandas no infravermelho das amostras de  $\text{CePO}_4$  na presença e ausência do polímero e do PVP. A amostra de  $\text{CePO}_4$  foi preparada tomando-se uma alíquota de 1,5 mL do produto da síntese hidrotermal em eppendorf com capacidade de 2 mL submetido à processos de centrifugação, separando-se, desta forma, o sobrenadante (PVP) do precipitado contendo fosfato de cério. Descartou-se o sobrenadante e o precipitado foi levado à estufa a vácuo à  $70^\circ\text{C}$  em baixa pressão (aproximadamente 1 atm) até a sua secagem. Em seguida o material foi macerado e preparou-se a amostra para análise em forma de pastilha de KBr.

Os espectros de absorção na região do infravermelho da amostra de  $\text{CePO}_4$  hidrotermal, do  $\text{CePO}_4$  em PVP, e do PVP, obtidos na região de 500 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , encontram-se representados na Figura 15.

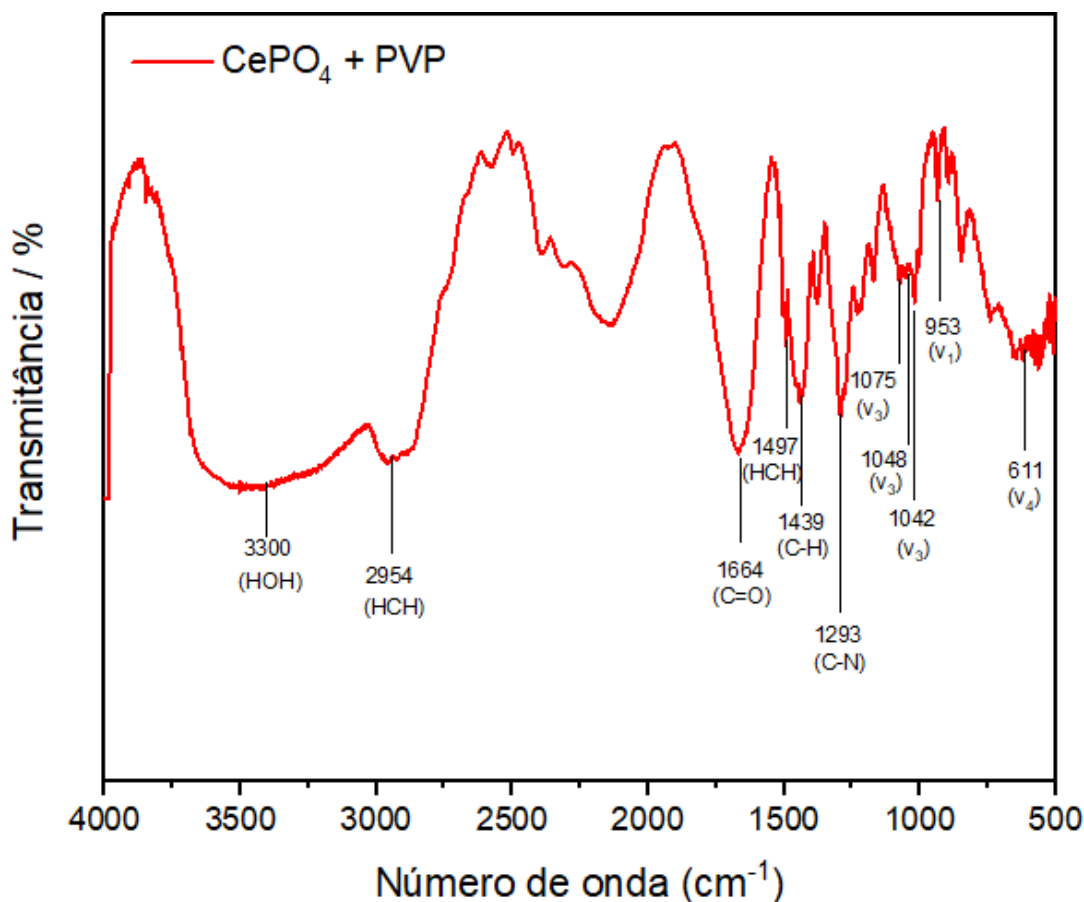
**Figura 15.** Espectros de Infravermelho obtidos para  $\text{CePO}_4$  (---), para  $\text{CePO}_4 + \text{PVP}$  (---) resultante da síntese hidrotermal e PVP (---).



As bandas entre  $3300$  e  $3700\text{ cm}^{-1}$  e em  $1650\text{ cm}^{-1}$  pertencem às vibrações de moléculas de água (NAKAMOTO, 1986), nesta mesma região são encontradas bandas relativas ao PVP. O PVP em sua estrutura possui o grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) ligada à amida na cadeia cíclica de carbonos e um grupo nitrila localizado entre a cadeia cíclica e a cadeia linear de carbonos (KEDIA e KUMAR, 2012; KOCZUR *et al.*, 2015). O grupo carbonila foi identificado na banda em  $1664\text{ cm}^{-1}$  e o grupo nitrila por meio da banda em  $1293\text{ cm}^{-1}$ . Ainda na identificação de bandas correspondentes ao polímero encontram-se as bandas em  $2954\text{ cm}^{-1}$  associada à ligação  $-\text{CH}_2$  na cadeia linear, e em  $1439\text{ cm}^{-1}$  ao  $-\text{CH}_2$  da cadeia cíclica. No espectro o  $\text{CePO}_4$  apresentam bandas referentes ao grupo  $[\text{PO}_4]^{3-}$  ao redor de  $1075$  e  $611\text{ cm}^{-1}$ :  $953\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ),  $1042$ ,  $1048$  e  $1075\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) e  $611\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) (ASSAAOUDI, 2001).



**Figura 16.** Espectro no Infravermelho da amostra de  $\text{CePO}_4$  em PVP evidenciando as bandas referentes ao  $[\text{PO}_4]^{3-}$  e ao grupo carbonila, nitrila e ao estiramentos de  $-\text{CH}_2$  do polímero.



As bandas entre 3300 a 2600  $\text{cm}^{-1}$ , não observadas nos espectros do  $\text{CePO}_4$  e do PVP, é normalmente atribuída aos sais de amônio onde o íon amônio absorve à esquerda desta faixa (ARAÚJO *et al.*, 2004). O sal de amônio correspondente é o  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , subproduto da síntese. O resultado pode indicar também a presença de isocianato ( $\text{R-N}=\text{C}=\text{O}$ ) como subproduto do PVP em 2300  $\text{cm}^{-1}$ .

De acordo com a literatura (NAKAMOTO, 1986), o fosfato tetraédrico,  $[\text{PO}_4]^{3-}$ , apresenta quatro frequências vibracionais: 938  $\text{cm}^{-1}$  ( $v_1$ ), 420  $\text{cm}^{-1}$  ( $v_2$ ), 1017  $\text{cm}^{-1}$  ( $v_3$ ) e 567  $\text{cm}^{-1}$  ( $v_4$ ). Nos espectros apresentados (Figuras 15 e 16) o fosfato de cério sintetizado apresenta  $v_1$  em frequências maiores,  $v_2$  em bandas fracas que não são observadas no espectro e a região de  $v_3$  é uma banda larga.

A Tabela 3 apresenta os modos ativos e inativos no IR e Raman para diferentes simetrias do  $[\text{PO}_4]^{3-}$  a partir do tetraedro.

**Tabela 3.** Tabela de correlação dos modos ativos e inativos no IR e Raman para diferentes simetrias do  $[\text{PO}_4]^{3-}$  a partir do tetraedro.

	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
<b>T<sub>d</sub></b>	A <sub>1</sub> R	E R	F <sub>2</sub> IR, R	F <sub>2</sub> IR, R
<b>D<sub>2d</sub></b>	A <sub>1</sub> inativo	A <sub>1</sub> + B <sub>1</sub> ambos inativos	B <sub>2</sub> + E IR; IR e R	B <sub>2</sub> + E IR; IR e R
<b>D<sub>2</sub></b>	A inativo	2A inativo	B <sub>1</sub> + B <sub>2</sub> + B <sub>3</sub> todos ativos IR; R	B <sub>1</sub> + B <sub>2</sub> + B <sub>3</sub> todos ativos IR; R
<b>C<sub>2v</sub></b>	A <sub>1</sub> IR, R	A <sub>1</sub> + A <sub>2</sub> IR; IR e R	A <sub>1</sub> + B <sub>1</sub> + B <sub>2</sub> todos ativos IR; R	A <sub>1</sub> + B <sub>1</sub> + B <sub>2</sub> todos ativos IR; R
<b>C<sub>2</sub></b>	A Todos IR, R	2A Todos IR, R	A + 2B Todos IR, R	A + 2B Todos IR, R
<b>C<sub>s</sub></b>	A' Todos IR, R	A' + A'' Todos IR, R	2A' + A'' Todos IR, R	2A' + A'' Todos IR, R
<b>C<sub>1</sub></b>	A Todos IR, R	2A IR, R	3A Todos IR, R	3A Todos IR, R

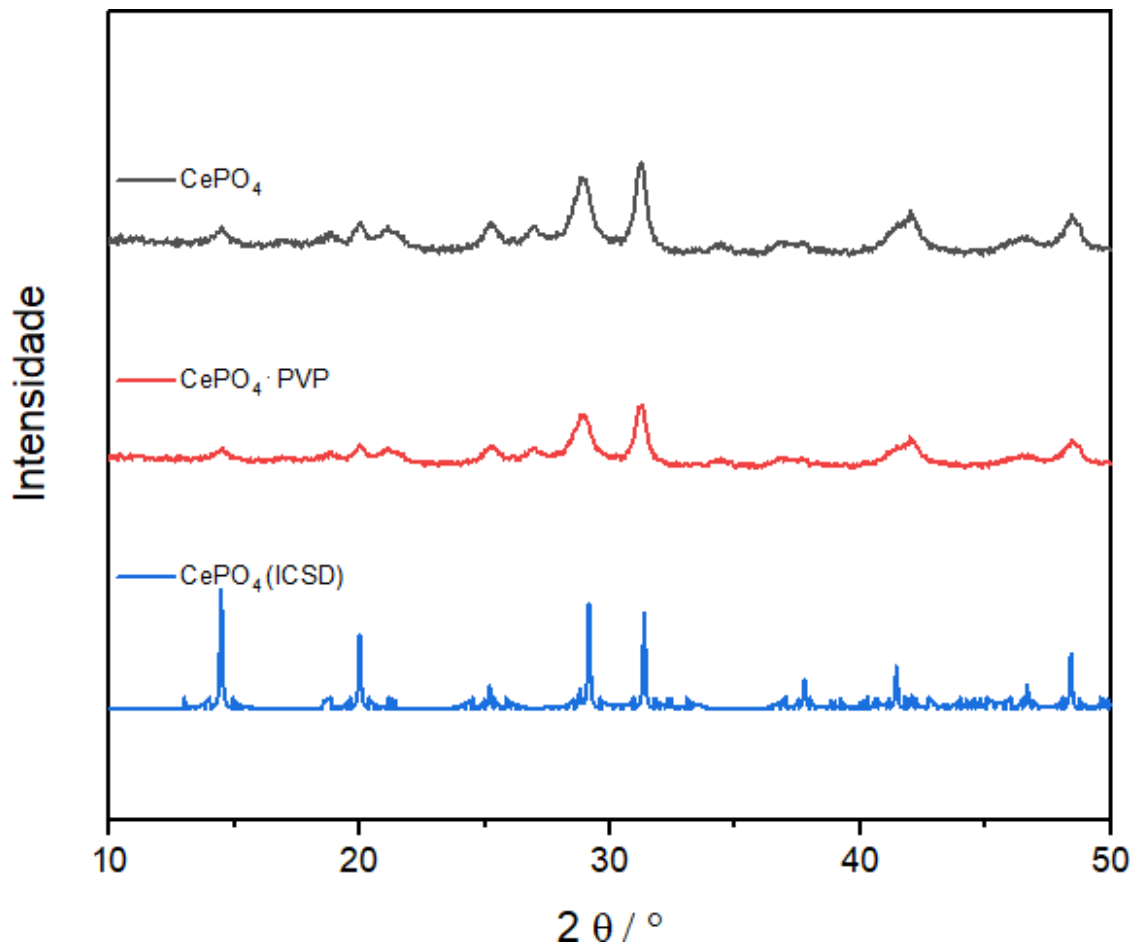
\*Adaptado (HEZEL e ROSS, 1966).

Com base nas bandas encontradas para o  $[\text{PO}_4]^{-3}$  no Infravermelho e sua correlação apresentada pela Tabela 3, o  $\text{CePO}_4$  atribui-se à estrutura do rabdofano cuja simetria é pertencente ao grupo de simetria  $C_2$  (HOLZWARTH e GIBSON, 2011).

### B. Raios – X pelo método de pó (XRD)

Os difratogramas da amostra de  $\text{CePO}_4$  e  $\text{CePO}_4\cdot\text{PVP}$  preparados por síntese hidrotermal apresentam picos de reflexão que indicam a formação de  $\text{CePO}_4$  do tipo rabdofano, em sistema trigonal com grupo espacial  $P 3_121$  ( $Z=3$ ) de acordo com os dados da ficha cristalográfica da ICSD 31563 (MOONEY, 1950).

Figura 17. Difratograma de Raios-X do  $\text{CePO}_4$  (—),  $\text{CePO}_4\cdot\text{PVP}$  (—) e  $\text{CePO}_4$  ICSD 31563 (—).



O tamanho das partículas podem ser estimados pela equação de Scherrer (Equação 5) o qual relaciona o comprimento da radiação incidente,  $\lambda_{\text{CuK}}$  (0,1541 nm), a largura integrada dos picos de difração ( $\beta$ ) em radianos, o cosseno de  $\theta$ , onde  $\theta$  é a medida em radianos da intensidade máxima dos picos de difração, e pela constante K (0.9), fator relacionado com o formato da partícula (HOLZWARTH e GIBSON, 2011).

$$B = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 5}$$

A equação de Scherrer é bastante utilizada na caracterização de amostras policristalinas e o seu cálculo é baseado na teoria cinemática de raios- X encontrando-se um limite na própria teoria, uma vez que há um limite de tamanho dos cristalitos na qual a teoria cinemática pode ser aplicada, além dela não considerar os fenômenos de múltiplo espalhamento e absorção (MIRANDA, 2017). Estimando-se o valor médio do cristalito pela equação de Scherrer encontra-se o valor aproximado de 9 nm. O valor foi calculado manualmente sem a utilização de softwares.

Devido à limitação da equação de Scherrer e dos ruídos presentes nos difratogramas decorrentes da presença do PVP que podem induzir a erros de estimativa do tamanho dos cristalitos, foi realizado um refinamento pelo método de Rietveld pelo software MAUD<sup>®</sup> (Tabela 4). O método de Rietveld é uma alternativa ao método das intensidades integradas que considera os picos difratados individualmente. Ele baseia-se no método matemático dos mínimos quadrados capaz de ajustar a curva teórica da experimental minimizando suas diferenças (KINAST, 2000).

**Tabela 4.** Parâmetros de rede A e C em Å e tamanho do cristalito (nm) para CePO<sub>4</sub> e CePO<sub>4</sub>.PVP hidrotermais em comparação com os valores de referência do software MAUD® e do banco de dados da ICSD.

<b>Amostra</b>	<b>A (Å)</b>	<b>C (Å)</b>	<b>Tamanho do cristalito (nm)</b>
CePO <sub>4</sub> *	7,055	6,439	-
CePO <sub>4</sub>	7,048 ± 0,006	6,448 ± 0,006	20,61 ± 1,56
CePO <sub>4</sub> .PVP	7,069 ± 0,004	6,450 ± 0,005	12,68 ± 0,68
CePO <sub>4</sub> **	7,055 ± 0,003	6,439 ± 0,005	100,1 ± 8,8

\*Referência: CIF 9015938

\*\* ICSD 31563

Os picos de difração indicam estruturas nanocristalinas, o que foi confirmado pelo refinamento. Os valores dos parâmetros de rede (Å) para o CePO<sub>4</sub> e CePO<sub>4</sub>.PVP preparados pela síntese hidrotermal apresentam pequeno desvio quando comparado com o do CePO<sub>4</sub> da ICSD 31563. Com relação ao tamanho dos cristalitos, os valores encontrados foram de 20,61 nm e 12,68 nm para CePO<sub>4</sub> e CePO<sub>4</sub>.PVP, respectivamente. Os valores encontrados indicam que o polímero é um fator limitante do crescimento da nanopartícula, os parâmetros de rede, no entanto, não foram drasticamente alterados, o que indica que não houve alterações na célula unitária.

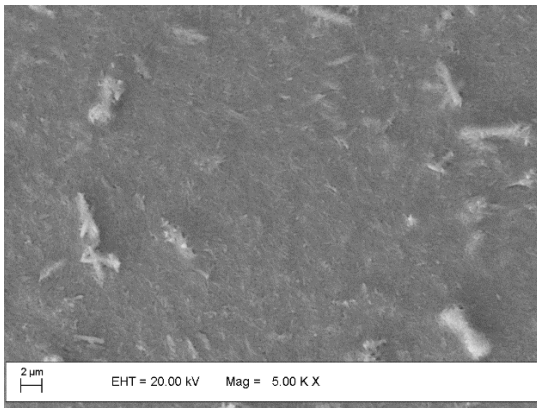
Os resultados obtidos através do difratogramas de Raios-X corroboram com os obtidos através da espectroscopia de absorção no infravermelho, mostrando que em todas as sínteses foram obtidos ortofosfatos de cério de simetria C<sub>2</sub> e estrutura rabdofano.

### **C. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)***

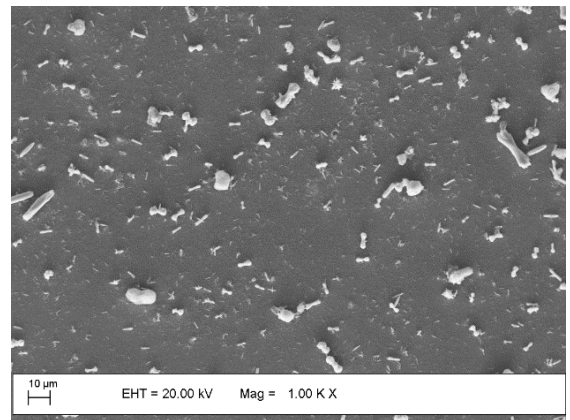
A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV - Zeiss EVO 50) foi utilizada para obtenção de imagem para a análise do tamanho e da morfologia das partículas. Devido à grande quantidade de material orgânico presente na amostra referente à presença do PVP, a amostra passou por um pré-tratamento antes de ser submetida à técnica de caracterização visando retirar o excesso de material orgânico. Um volume correspondente a 0,5 mL da amostras sintetizada foi colocado em um Eppendorf de 2,0 mL completos com água deionizada e submetido a um processo de agitação seguido de sonicação por 5 minutos e 14,5 rpm. O sobrenadante é descartado e posteriormente é realizado três lavagens seguidas de um novo processo de sonificação (5 minutos e 14,5 rpm).

As fotomicrografias estão representadas na Figura 18. A análise revelou a formação de microagregados com aspecto de bastão com tamanhos que variaram de 65,89 nm a 409,2 nm. Através da análise das imagens é possível observar que as partículas são formadas por estruturas de tamanhos menores conforme mostrado e discutido no próximo tópico com auxílio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão.

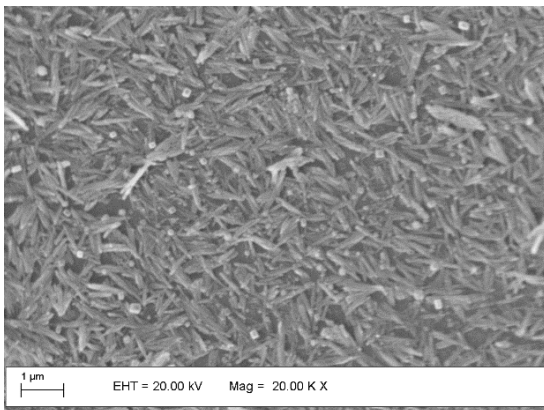
**Figura 18.** Micrografias obtidas de Microscopia Eletrônica de Varredura para CePO<sub>4</sub> em PVP por via hidrotermal.



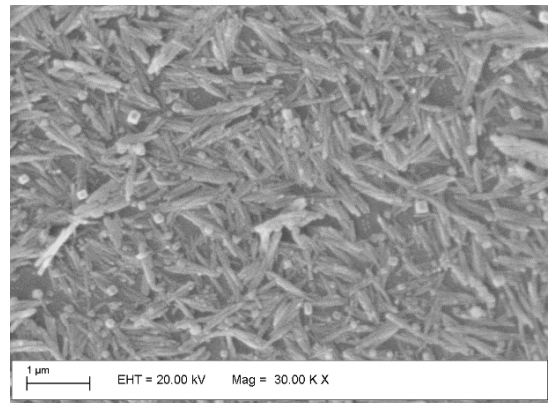
**A)**



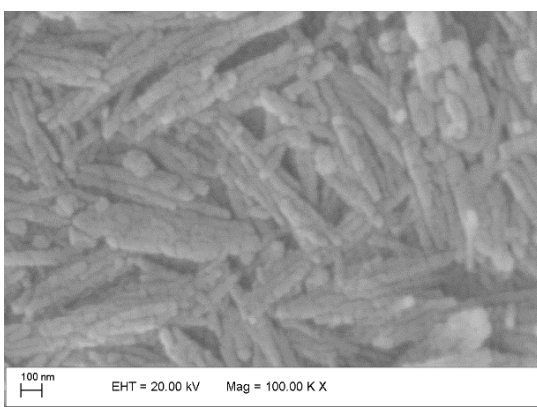
**B)**



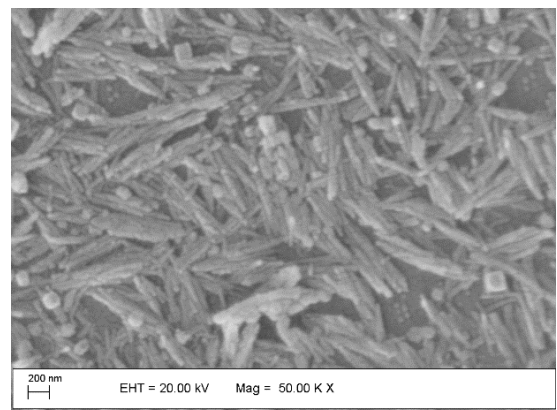
**C)**



**D)**



**E)**

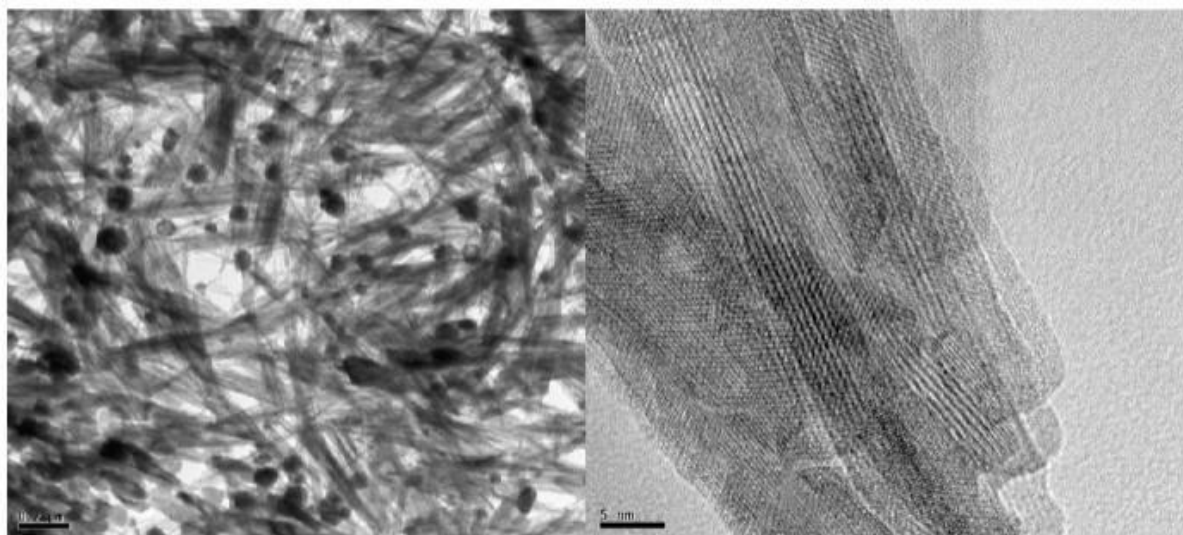


**F)**

#### D. *Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)*

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (FEI Tecnai G<sup>2</sup> F20) foi utilizada para obtenção de imagem para a análise do tamanho e da morfologia das partículas verificando se houve ou não a formação de partículas de dimensões menores das apresentadas pelo MEV (65,89 nm a 409,2 nm). A amostra passou pelo mesmo pré-preparo do que as amostras de MEV de modo a retirar o excesso de material orgânico não prejudicando, desse modo, a visualização das micrografias (Figura 19).

**Figura 19.** Micrografias obtidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão para CePO<sub>4</sub> em PVP por via hidrotermal.



Comparando as micrografias apresentadas pela análise de MEV com as de TEM verifica-se que os microagregados são formados por estruturas menores. A análise por TEM revela que as nanopartículas de CePO<sub>4</sub> em meio ao polímero PVP crescem em duas morfologias diferentes: alongada e esférica, provavelmente resultado do PVP como template. Os tamanhos obtidos para a morfologia alongada variou de 6 a 10 nm enquanto que as de morfologia esférica apresentaram variação de 54 a 138 nm. Os valores obtidos para o CePO<sub>4</sub> de morfologia alongada assemelhou-se ao valor previamente previsto na Difração de Raios-X.



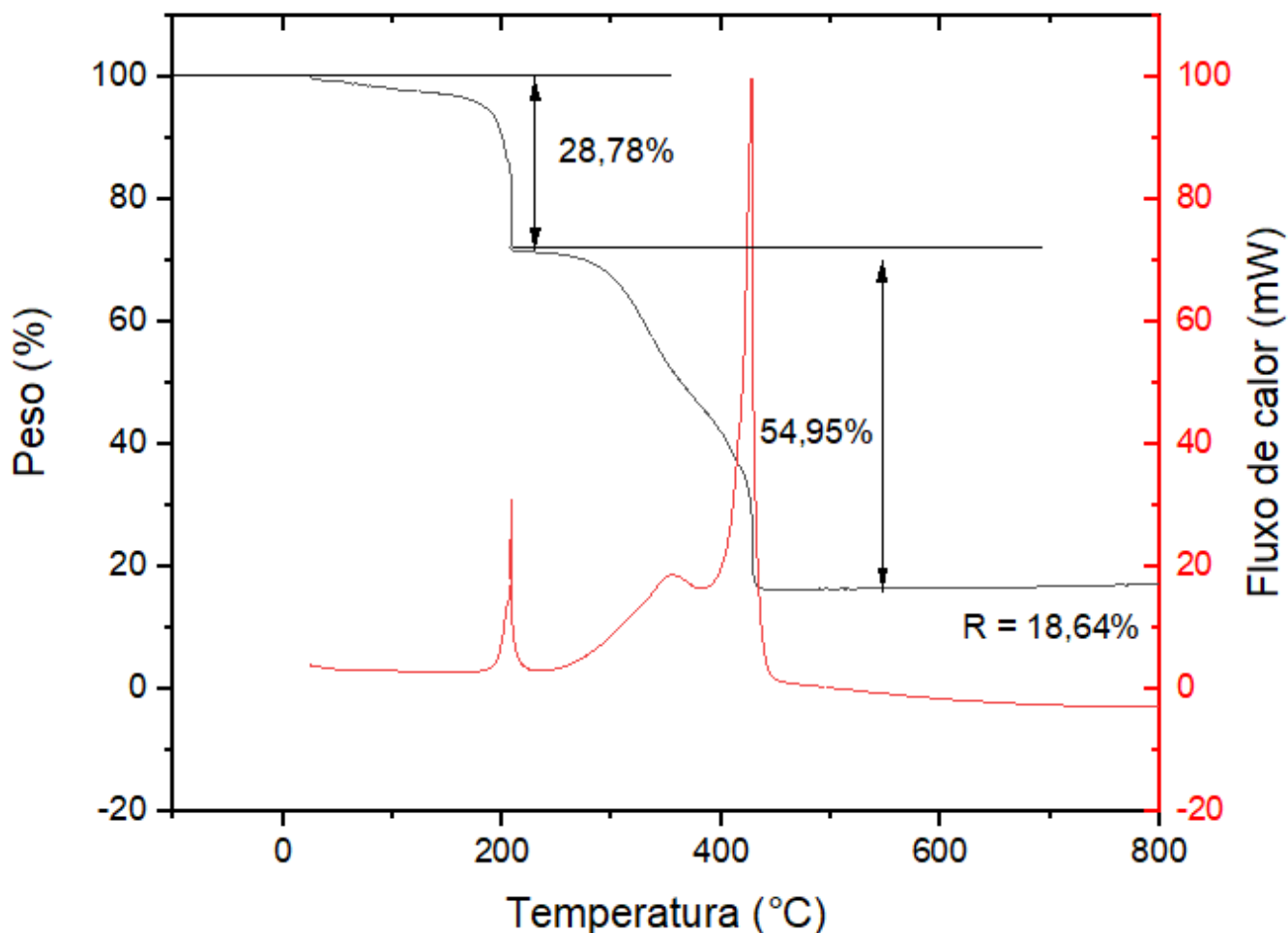
### ***E. Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)***

A análise termogravimétrica é uma técnica de análise térmica no qual a variação da massa de um composto é mensurada em função da temperatura ou tempo à medida em que é submetida a um programa de temperatura controlado. A análise térmica (TGA/DSC) foi realizada no equipamento TA - SDT Q600 V20.9 Build 20 com aquecimento até 800 °C onde foi mensurada a perda de massa da amostra e fluxo térmico durante o seu aquecimento.

Esta técnica é útil para se investigar as alterações que o aquecimento provoca nas substâncias e assim determinar, por exemplo, a temperatura em que começam a se decompor ou o momento em que adquirem composição fixa. A curva de TGA é apresentada como uma relação da massa da amostra em função do aumento gradual de temperatura.

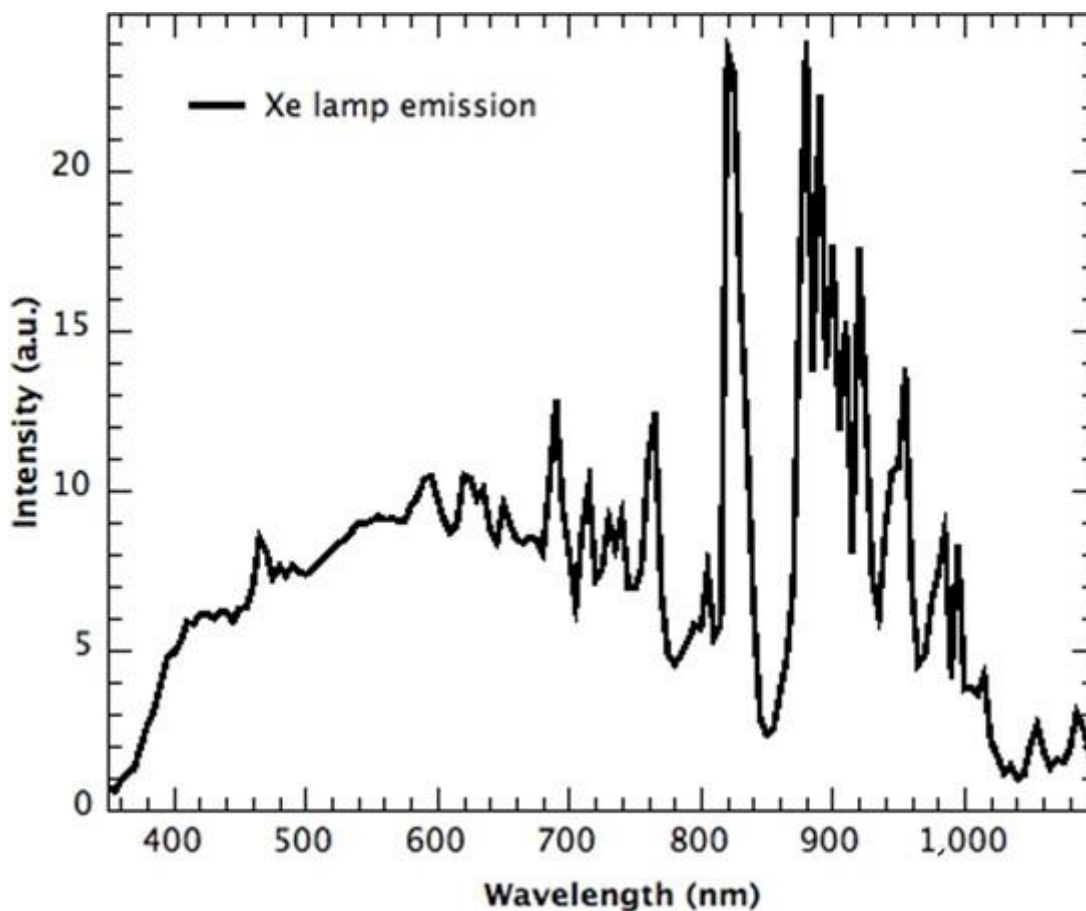
O DSC é uma medida acoplada com o TGA que é utilizada para medir a diferença de energia entre uma amostra e um material de referência em função de um programa de temperatura controlado. Em DSC é possível se observar dois tipos de transições: os de primeira ordem que apresentam variações de entalpia a dão origem à picos e transições de segunda ordem relativos à variação da capacidade calorífica porém sem alteração de entalpia apresentando-se como deslocamento da linha de base (DENARI, 2012).

A curva de TGA (Figura 20) mostra duas perdas de massa, uma próxima a 200°C e outra próxima a 400°C. As análises de DSC sinalizam que essas perdas estão associadas à transições de primeira ordem por processos exotérmicos que podem ser interpretados como perdas de massa da amostra, no primeiro caso (200°C) devido ao subproduto  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e no segundo devido ao PVP (400°C). O resíduo resultante é o  $\text{CePO}_4$  (18,64% ) composto por  $\text{CePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

**Figura 20.** Curva termogravimétrica (TGA) e DSC do  $\text{CePO}_4$  em PVP sintetizado via hidrotermal.

#### F. Avaliação da Atividade Fotocatalítica

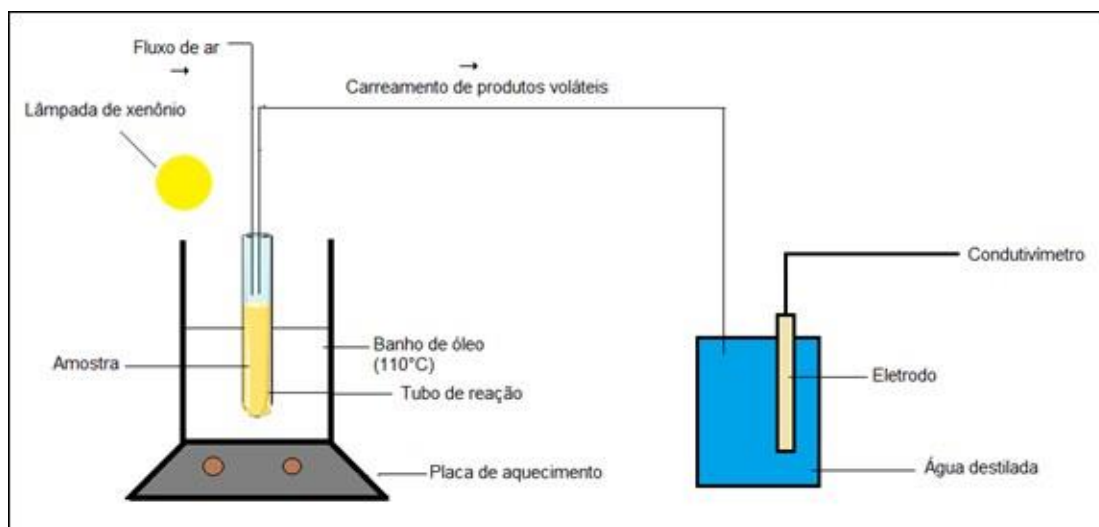
Com a finalidade de se medir a atividade fotocatalítica (AF) dos compostos sintetizados fez-se uma avaliação condutométrica através do método de Rancimat<sup>®</sup>, já bastante utilizado na estimativa de atividade catalítica de pigmentos inorgânicos em cosméticos. Neste método o óleo de rícino (OR) na ausência e na presença da amostra, é submetido a aquecimento à 110°C com fluxo contínuo de ar e exposição a uma fonte de luz de xenônio (Xenarc D – H4R – 35 W), cuja emissão é na região do ultravioleta (Figura 21).

**Figura 21.** Espectro de emissão de uma lâmpada de xenônio.

Fonte: Reprodução direta do site Research Gate (Xenom Lamp Spectrum).

Nestas condições ocorrem dois processos de degradação do óleo: a foto oxidação promovida essencialmente pela radiação UV e que envolve reações radiculares; e a termólise responsável pela formação de produtos voláteis por termodecomposição. Essas espécies radiculares e voláteis de baixa massa molar são carregadas através do fluxo de ar e coletadas na água desionizada onde se encontra o eletrodo acoplado a um condutivímetro que mede as variações de condutância que cresce na proporção das espécies formadas (Figura 22).

**Figura 22.** Esquematização da avaliação condutimétrica por meio do método de Rancimat®.



Fonte: Própria.

O óleo de rícino foi escolhido como carreador da fase óleo, apresentando excelente estabilidade e estocagem em temperatura ambiente. Na presença de  $\text{CePO}_4$  espera-se que o aumento da condutância seja menos intenso do que na ausência do mesmo, isto porque o  $\text{CePO}_4$  possui alta absorção na faixa da radiação UV, minimizando, portanto, os efeitos da foto oxidação.

Para a medida da atividade fotocatalítica foram utilizados 3,00 mL do óleo de rícino e, em sequência, 0,060 g do  $\text{CePO}_4$  em PVP em forma de pó e previamente seco. Foi avaliada também a atividade fotocatalítica do  $\text{ZnO}$  e  $\text{TiO}_2$  rutilo comerciais (0,011 g) que atualmente são os dois principais filtros inorgânicos utilizados para fins de proteção solar.

O cálculo do índice de atividade fotocatalítica ( $A_F$ ) é realizado conforme a Equação 6 onde a  $t$  é a medida de condutância no tempo  $t$  e  $a_0$ , a medida de condutância inicial.

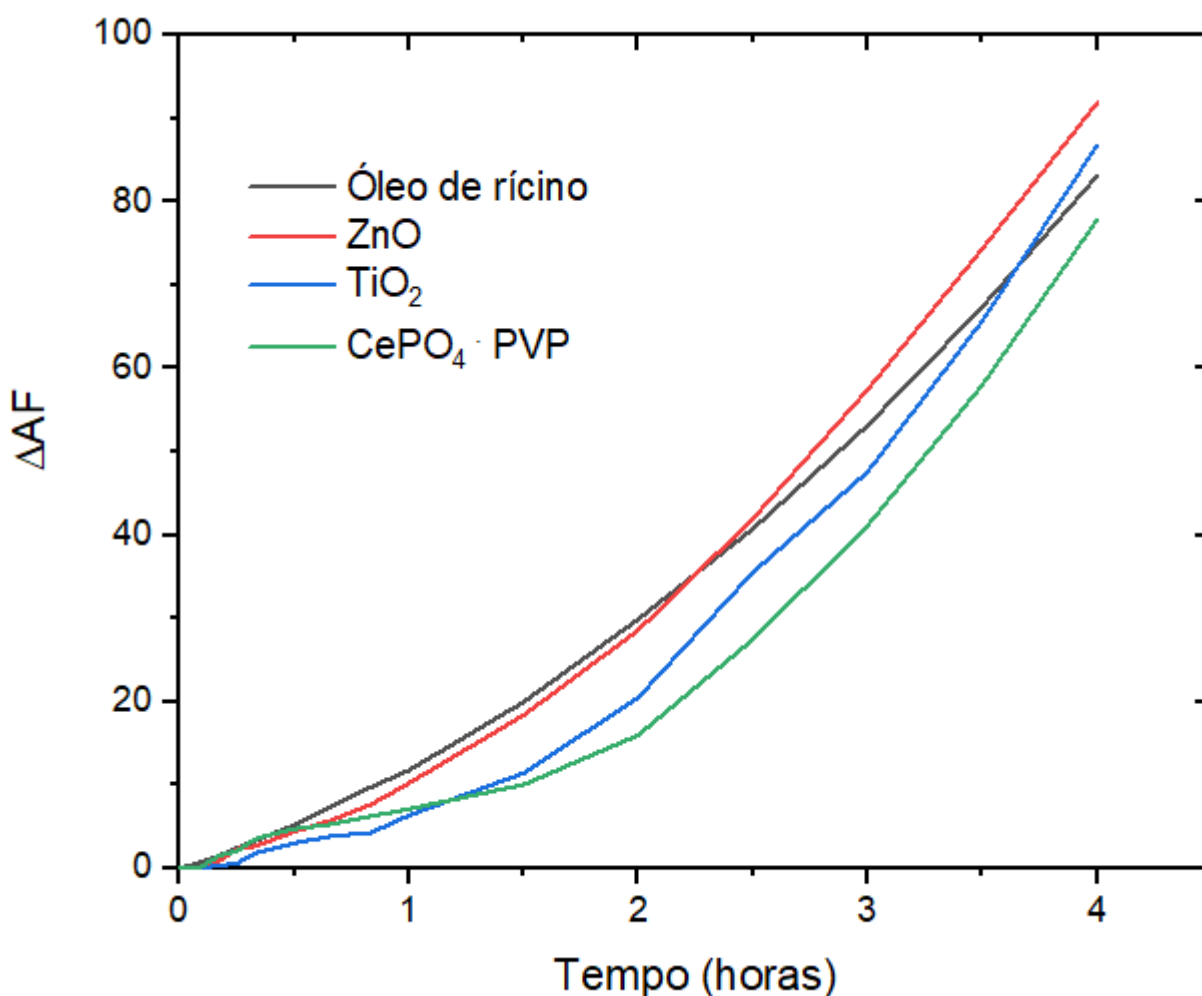
$$\Delta A_F = \left( \frac{at \times 100}{a_0} \right) - 100 \quad \text{Equação 6}$$

Admite-se que no tempo  $t_0$  o óleo não sofreu degradação, não havendo portanto a formação de produtos voláteis. À medida que se prossegue com o experimento o incremento do valor da condutividade é relacionado com a degradação do óleo.

As medidas foram realizadas por um período total de quatro horas nas quais as medidas foram realizadas a cada dez minutos até completar uma hora e, em seguida, a cada trinta minutos até completar quatro horas. A constante de célula do condutivímetro utilizada para todos os experimentos foi de  $K=1,0706052$ .

Nos momentos iniciais do experimento as variações da AF foram semelhantes para todas as amostras e, em seguida, observa-se uma atividade superior do OR até 2,5 horas, momento em que a atividade fotocatalítica do ZnO torna-se maior e segue assim até o fim do período de do experimento . O  $\text{TiO}_2$  apresenta os melhores resultados até a primeira 1 hora e sua atividade ultrapassa os valores do OR em 3,5 horas. O  $\text{CePO}_4$  apresenta os menores índices de atividade fotocatalítica em praticamente todo o período (4 horas) (Figura 23).

**Figura 23.** Atividade fotocatalítica à 110 °C em função do tempo através do método de Rancimat® para as amostras de óleo de rícino (—); ZnO (—) e  $\text{TiO}_2$  rutilo (—) comerciais e  $\text{CePO}_4$  (—) em OR.

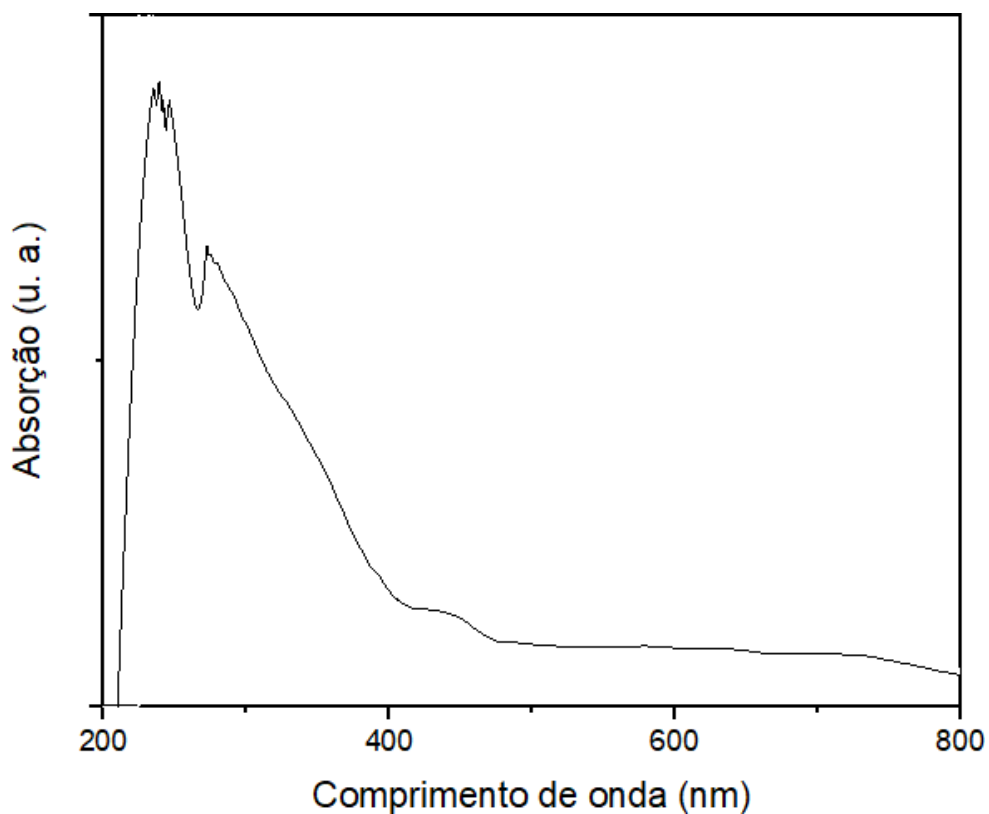


Os óxidos mostraram-se mais fotocatalíticos e por vezes com atividade superior ao próprio óleo de rícino. O  $\text{CePO}_4$ , por sua vez, comporta-se como não-oxidante no tempo transcorrido do experimento. Comparando-se os filtros atualmente utilizados no mercado com o  $\text{CePO}_4$  revestido com PVP, este apresenta melhor efeito como antioxidante uma vez que em sua presença a degradação do óleo de rícino é atenuada o que era esperado uma vez que devido à absorção do  $\text{CePO}_4$  na região UV, os efeitos da foto oxidação são amenizados. A incorporação deste material à base de cério em protetores solares, além do seu potencial de absorção, mostra-se útil quanto à geração de uma quantidade menor de radicais livres quando comparados aos óxidos usualmente utilizados para este mesmo fim.

### G. Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A espectroscopia no Ultravioleta-Visível foi realizada no Espectrômetro DH-2000- Ball Ocean Optics por meio de matrizes sólidas obtidas pela secagem do material à 70°C na estufa à vácuo com o intuito de se verificar a absortividade do composto sintetizado na região de 200 a 800 nm.

**Figura 24.** Espectro de absorção no UV-Vis do  $\text{CePO}_4\cdot\text{PVP}$  sintetizado por via hidrotermal.



Os espectros revelam alta absorção na região ultravioleta com máxima absorção na região UVB (280 a 320 nm) e absorção na região UVA (320 a 400 nm). No espectro de absorção do  $\text{CePO}_4$  observa-se a presença de bandas de absorção no ultravioleta (região 200 – 300 nm) relativos às transições  $4f \rightarrow 5d$  ( $^2D \leftarrow ^2F_{5/2}$  e  $^2D \leftarrow ^2F_{3/2}$ ) do íon  $\text{Ce}^{3+}$  (Figura 24). O  $\text{Ce}^{3+}$  pode ser oxidado a  $\text{Ce}^{4+}$  quando exposto à radiação UV, este íon tem características de ser receptor de elétrons favorecendo transições por transferência de carga (TC) do ligante para a TR. As transições  $4f \rightarrow 5d$  e as transições TC são permitidas por spin e por paridade.



## 5. CONCLUSÕES

---

Compostos a base de cério vêm sendo estudado com a finalidade de serem incluídas como filtros em formulações cosméticas, dentre os compostos destaca-se o fosfato de cério,  $\text{CePO}_4$ , devido às características de sua partícula e sua capacidade absorvedora. Apesar dessas propriedades o  $\text{CePO}_4$  é um material denso e tende a formar aglomerados prejudicando sua aplicabilidade e eficiência. Para contornar o problema propusemos a síntese de  $\text{CePO}_4$  em meio ao polímero polivinilpirrolidona, PVP, de modo a evitar a sua precipitação, promovendo desse modo, maior estabilidade ao composto. O PVP foi escolhido devido à sua atuação como dispersante, estabilizador e seu uso em formulações cosméticas. Optou-se pela síntese hidrotermal dando continuidade aos estudos desenvolvidos no Laboratório de Terras Raras nos últimos anos em relação ao de  $\text{CePO}_4$  hidrotermal, pois além de apresentarem partículas com características desejáveis a síntese hidrotermal possui atrativos como baixo custo, baixo consumo de energia e rapidez de síntese.

As análises de absorção no UV-Vis mostram que o  $\text{CePO}_4$  possui alta absorção na região do ultravioleta sobretudo na região UV-B (280 a 320 nm) e absorção considerável na região UV-A (320 a 400 nm) e superior aos filtros inorgânicos usualmente empregados,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ . Os resultados da avaliação da atividade fotocatalítica revelam que o  $\text{CePO}_4 \cdot \text{PVP}$  atuam como supressores da oxidação do óleo de rícino uma vez que a atividade fotocatalítica do óleo é menor quando na presença de fosfato de cério e gerando uma quantidade menor de radicais livres frente aos óxidos,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ . A propriedade de absorção do  $\text{CePO}_4$  na região desejado é devido às transições  $^2D \leftarrow ^2F_{5/2}$  do  $\text{Ce}^{3+}$  e às transições por transferência de carga (TC) do  $\text{Ce}^{4+}$ .

As caracterizações por espectroscopia no infravermelho, difração de raios-X e TGA estão em congruência quanto à estrutura do  $\text{CePO}_4$  sintetizado. O FTIR indicado pelos modos ativos do fosfato tetraédrico,  $[\text{PO}_4]^{3-}$ , e sua correlação com as frequências apresentadas que revelam a formação de  $\text{CePO}_4$  rabdofano e de simetria  $C_2$ , o DRX pelos picos de difração em concordância com os dados da ficha cristalográfica utilizada que indicaram a formação de  $\text{CePO}_4$  do tipo rabdofano com grupo espacial  $P 3_121$  e o TGA pelo cálculo do resíduo de composição  $\text{CePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . As técnicas de FTIR e TGA detectaram a formação do subproduto de síntese,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pelas bandas características de sais de amônio presentes no espectro de  $\text{CePO}_4\text{PVP}$  e pela perda de massa em  $200^\circ\text{C}$ , respectivamente.

A técnica de MEV revelou a formação de microagregados na forma de bastões que variaram de 65,89 a 409,2 nm, esses microagregados são formados por partículas menores de estrutura alongada (6 a 10 nm) e de forma esférica (54 a 138 nm) conforme mostrado por TEM. Os tamanhos encontrados para a forma alongada estão em concordância ao que foi encontrado pelo refinamento dos picos de difração de raios-X (12,68 nm).

Os resultados revelam que o PVP além de atuar como agente estabilizador é capaz também de limitar o crescimento das partículas conforme evidenciado pela técnica de DRX onde o  $\text{CePO}_4\text{PVP}$  apresentou diminuição de tamanho quando comparado com  $\text{CePO}_4$  e de servir como template para a morfologia das nanopartículas. Os materiais sintetizados em meio polimérico através do procedimento hidrotermal deu origem à suspensões estáveis e que mantiveram as propriedades esperadas para as nanopartículas de  $\text{CePO}_4$  para aplicação como filtros de absorção da radiação UV conforme demonstrado pelas técnicas de caracterização.

A fim enriquecer o trabalho e dar continuidade aos estudos da aplicabilidade de compostos à base de cério em fotoproteção são feitas as seguintes sugestões:

- Estudo de estabilidade através de Potencial Zeta e DLS;
- Estudos de estabilidade envolvendo mudanças nas concentrações de cério e PVP no meio;
- Realização de XRD com o resíduo do material obtido do TGA a fim de verificar mudança de fases e a real interferência do PVP nas análises de XRD;
- Adaptação da síntese via Continuous Flow.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

ABRÃO, A. *Ocorrência/ Abundância em Química e Tecnologia das Terras Raras*. Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, 1ª edição (1994).

APALLA, Z.; NASHAN, D.; WELLER, R.B.; CASTELGUÉ, X. *Skin Cancer: Epidemiology, Disease Burden, Pathophysiology, Diagnosis, and Therapeutic Approaches*. *Dermatologic Therapy*, 7 (2017) 5–19.

ARAÚJO, S. S.; PAIVA, G. P.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L. *Nanocompósitos PP/Betonita empregando uma betonita de Wyoming tratada com três diferentes tipos de sais quaternários de amônios*. *Revista Matéria*, 9 (2004) 426-436.

ARAÚJO, T. S.; de SOUZA, S. O. *Protetores solares e os efeitos da radiação ultravioleta*. *Scientia Plena* 4 (2008) 1-7.

ATKINS, P. W.; JONES, L. *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Bookman, Porto Alegre, 4ª Edição (2001).

AWFA, D.; ATEIA, M.; FUJII, M.; JOHNSON, M. S.; YOSHIMURA, C. *Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products in water treatment using carbonaceous-TiO<sub>2</sub> composites: A critical review of recent literature*. *Water Research*, 142 (2018) 26-45.

BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. *Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até a sua conformação à nanoescala*. *Química Nova*, 41 (2018) 326-339.

BACCARO; A. L. B.; GUTZ; I. G. R. *Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala*. *Química Nova*, 41 (2018) 326-339.

BAHIA, M.F. *Proteção solar atualizada*. 1ª ed. Porto: Editora Universidade do Porto, 2003.

BAILLO, V. P.; LIMA, A. C. *Nanotecnologia aplicada à fotoproteção*. *Brazilian Journal of Pharmacy* 93 (2012) 271-278.

BALOGH, T. S.; VELASCO, M. V. R.; PEDRIALI, C. A.; KANEKO, T. M.; BABY, A. R. *Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção*. Anais Brasileiros de Dermatologia, 86 (2011) 732-42.

BATISTA, T.S.A. ‘*Desenvolvimento de nanomateriais absorvedores no ultravioleta para aplicação em filtros solares*’. 111f. Tese (Doutorado em Física) – Setor de Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2010.

BINKS, B. P.; FLETCHER, P.; JOHNSON, A. J.; MARINOPOULOS, I.; CROWTHER, J.; THOMPSON, M. A. *How the sun protection factor (SPF) of sunscreens films change during solar irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 333 (2017) 186-199.

BRITTO, S.; RAMASAMY, V.; MURUGESAN, P.; NEPPOLIAN, B.; KAVINKUMAR, T. *Graphene based ceria nanocomposite synthesized by hydrothermal method for enhanced supercapacitor performance*. Diamond and Related Materials, 105 (2020) 1-9.

BURNETT, M. E.; WANG, S. Q. *Current sunscreens controversies: a critical review*. Photodermatol, Photoimmunol Photomed, 27 (2011) 58–67. CAO, G. *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, University of Washington, USA, 1ª Edição (2004).

CHEN-YANG, Y. W. L.; CHEN, Y. T.; LI, C.C.; YU, H. C.; CHUENG, Y. C.; SU, J. H.; LIN, Y. T. *Preparation of UV-filter encapsulated mesoporous silica with high sunscreen ability*. Materials Letters, 65 (2011) 1060-1062.

CHIARELLI NETO, O. ‘*Efeitos da luz UVA e visível em células da pele e do cabelo*’. 186 p. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Bioquímica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

COHEN, L. E.; GRANT, R. T. *Sun Protection: Current Management Strategies Addressing UV Exposure*. Clinics in Plastic Surgery, 43 (2016) 605-610.

COLEMAN, V.A.; JAGADISH, C. *Basic Properties and Applications of ZnO. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*. Elsevier Science Ltd, Oxford, p.1-20, 2006.

CONNELY, L. G.; DAMHUS, T.; HARTSHORN, R. M.; HUTTON, A. T. *Nomenclature of Inorganic Chemistry - IUPAC Recommendation*. RCS Publishing, Cambridge (2005).

CONSTANTINO, M. G. *Química Orgânica - Curso Básico Universitário* v.3. LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S. A, Rio de Janeiro, 1ª Edição (2008).

COSTA, H. N. R. "*Marcadores genéticos de previsão de fenótipos em contexto forense*" Dissertação (Mestre em Biologia Molecular e Celular), Universidade de Aveiro, Aveiro (2011).

CRAVO, M.; MORENO, A.; TELLECHEA, O.; CORDEIRO, M. R.; FIGUEIREDO, A. *Fotoproteção na criança*. Acta Pediátrica Portuguesa, 4 (2008) 158-162.

DE LIMA, I. B.; LEAL FILHO, W. *Rare Earths Industry: Technological, Economic and Environmental Implications*. Elsevier (2015).

DE SOUSA FILHO, P. C. "*Estudo sobre síntese, propriedades estruturais e espectroscópicas de oxossais de Terras Raras para aplicação como luminóforos de ultravioleta de vácuo*". Tese (Doutorado em Ciências), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto (2013).

DE SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. *Liquid phase synthesis methodologies for the obtainment of rare earth-based inorganic nanomaterials*. Química Nova, 38 (2015) 679 - 696.

DE SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. *Terras Raras no Brasil: Histórico, produção e perspectivas*. Química Nova, 37 (2014) 753-760.

DENARI, G. *Princípios e aplicações de análise térmica*. São Carlos, IQSC, 2012.

DIDONA, D.; PAOLINO, G.; BOTTONI, U.; CANTISANI, C. *Non Melanoma Skin Cancer Pathogenesis Overview*. Biomedicines, 1 (2018) 6.

DIFFEY, B. L. *Sources and measurement of ultraviolet radiation*. Methods, 28 (2002) 4-13.

DRANSFIEL, G. P. *Inorganic Sunscreens*. Radiation Protection Dosimetry, 91(2009) 271-273.

*Fatores de risco*. Disponível em: <[https://www.melanomabrasil.org/new-fatores\\_risco/](https://www.melanomabrasil.org/new-fatores_risco/)>. Acesso em 31 de outubro de 2020.

FINKLEA, H. O. *Semiconductor Electrodes*; Elsevier: New York, 1988, pp. 1-18

FLOR, J.; DAVOLOS, M. R.; CORREA, M. A. *Sunscreens*. Química Nova, 30 (2007) 153-168.

GASPAR, L.R., CAMPOS, P.M.B.G. *Photostability and efficacy studies of topical formulations containing UV-filters combination and vitamins A, C and E*. International Journal of Pharmaceutics, 343 (2007) 181-189.

GIACOMONI, P. N. *Sun Protection in Man*. Elsevier Science, 1 (2001).

GIANETI, M.D.; WAGEMAKER, T.A.L.; SEIXAS, V.C.; MAIA CAMPOS, P.M.B.G.M. *The Use of Nanotechnology in Cosmetic Formulations: The Influence of Vehicle in the Vitamin A Skin Penetration*. Current Nanoscience, 8 (2012) 1.

GIL, J. M.; SÁNCHEZ, M. B.; NAVARRO, S. H.; LEBEÑA, E. P.; RAMOS, P. M.; RUFINO, C. A.; MATEI, P. M.; CASTRO, I. S. *Composite with anti-microbial activity, comprising two self-assembled components of natural origin, and optionally a component of nanometric size*. Patente WO 2016/066876 A1 (2015).

GONTIJO, T. G.; PUGLIESI, M.C.C; ARAÚJO, F.M. *Fotoproteção*. Surgical e Cosmetic Dermatology, 1 (2009) 186-192.

GONZALEZ, H.; WAHLBERG, N.T.; STROMADAHL, B.; JUZENIENE, A.; MOAN, J.; LARKO, O.; ROSÉN, A.; WENNBERG, A. M. *Photostability of commercial sunscreens upon sun exposure and irradiation by ultraviolet lamps*. BMC Dermatology, 7 (2007) 1-9.

GONZÁLEZ, S.; LORENTE, F, M.; CALZADA, Y, G. *The latest on skin photoprotection*. Clinics in Dermatology, 26 (2008) 614-626.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *The Lanthanide Elements*. In *Chemistry of the Elements*; School of Chemistry, University of Leeds, Leeds, 2<sup>a</sup> Edição (1997).

GUARATINI, T., MEDEIROS, M. H. G., COLEPICCOLO, P. *Antioxidantes na Manutenção do Equilíbrio Redox Cutâneo: Uso e Avaliação da sua Eficácia*. Química Nova, 30 (2007) 206-213.

GUYONNET, D.; PLANCHON, M.; ROLLAT, A.; ESCALON, V.; TUDURI, J.; CHARLES, N.; VEXELAIRE; DUBOIS, D.; FARGIER, H. *Materials flow analysis applied to rare earth elements in Europe*. Journal of Clean Production, 107 (2015) 215-228.

HAXEL, G. B.; HEDRICK, J. B.; ORRIS, G. J. *Rare Earth Elements – Critical Resources for High Technology*. United States Geological Survey Fact Sheet, 87 (2002). Disponível em: <http://geopubs.wr.usgs.gov/fact-sheet/fs087-02/>. Acesso em 20 de Abril de 2020.

HEZEL, A.; ROSS, A. D. *Forbidden transitions in the infra-red spectra of tetrahedral anions-III. Spectra structure correlations in perchlorates, sulphates and phosphates of the formula MXO<sub>4</sub>*. Spectrochimica Acta, 22 (1966) 1949-1961.

HIRATA, L. L.; SATO, M. E. O.; Santos, C. A. M. *Radicais livres e envelhecimento cutâneo*. Acta Farmacéutica Bonaerense, 23 (2004) 418-424.

HOLZWARTH, U.; GIBSON, N. *The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation*. Nature Nanotechnology, 6 (2011) 534.

HOSHINO, T.; KURATA, Y.; TERASAKI, Y., SUSAKI, K. *Mechanism of polishing of SiO<sub>2</sub> thin films by CeO<sub>2</sub> particles*. Journal of Non-Crystalline Solids, 283 (2011) 129-136.

JAIM, S.K.; JAIM, N.K. *Multiparticulate carriers for sun-screening agents*. International Journal of Cosmetic Science, 32 (2010) 89-98.

JONES, D. L. *Sunscreens composition*. Patente EP 2326301 A2, 2008.

KAMMERT, J.; MOON, J.; WU, Z. *A review of the interactions between ceria and H<sub>2</sub> and the applications to selective hydrogenation of alkynes*. Chinese Journal of Catalysis, 41 (2020) 901-914.

KEDIA, A.; KUMAR, P. S. *Solvent-Adaptable Poly(vinylpyrrolidone) Binding Induced Anisotropic Shape Control of Gold Nanostructures*. The Journal of Physical Chemistry, 116 (2012) 23721-23728.

KHANOLKAR, A.; KINDT-LARSEN, T.; SORENSEN, J.; YEWY, G. L. *Methods for forming stabilized metal salt particles*. Patente US 2009/0092538 A1, 2009.

KIM, H. J.; LEE, H. J.; KIM, D. *Hollow TiO<sub>2</sub>flake prepared from TiO<sub>2</sub> coated glass flake for solar heat protection and their thermal performance*. Materials and Design, 150 (2018) 188-192.

KINAST, E. J. *Refinamento estrutural com método Rietveld: implementação e ensaio com o programa FULLPROF*. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (2000).

KIRCHOFF, V.W.J.H. *Ozônio e radiação UV-B*. São José dos Campos: Transtec, 1995.

KOCKLER, J.; OELGEMÖLLER, M.; ROBERTSON, S.; GLASS, B. D. *Photostability of sunscreens*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 13 (2012) 91-110.

KOCZUR, K. M.; MOURDIKOU DIS, S.; POLAVARAPU, L.; SKRABALAK, S. E. *Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis*. Dalton Transactions, 44 (2015) 17883-17905.

KOKHANOBSKY, A. A. *Light Scattering Reviews: Single and Multiple Light Scattering*. Spring, Chichester, 1<sup>a</sup> Edição (2006)

KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. *Zinc-Oxide - From Synthesis to Application: A Review*. Materials, 7 (2014) 2833-2881.

KULLAVANIJAYA, P.; LIM, H.W. *Photoprotection*. Journal of the American Academy of Dermatology, 52 (2005) 937-95.

LABILLE, J.; FENG, J.; BOTTA, C.; BORSCHNECK, D.; SAMMUT, M.; CABIE, M.; AUFFAN, M.; ROSE, J.; BOTTERO, J-Y. *Aging of TiO<sub>2</sub> nanocomposites used in sunscreen. Dispersion and fate of the degradation products in aqueous environment*. Environmental Pollution, 158 (2010) 3482-3489.

LEITE, D. O.; PRADO, R. J. *Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio*. Revista brasileiro de ensino em física, 34 (2012) 2504.

LETTNIN, A. P.; SALGADO, M. T. S. F.; CRUZ; C. G.; SILVA Jr; F. M. R.; GONZALEZ, V. C.; VOTTO, A. P. S.; TRINDADE, G. S.; FILGUEIRA, D. M. V. B. *Protective effect of*



*Infrared-A radiation against damage induced by UVB radiation in the melanoma cell line.* Journal of Photochemistry & Photobiology, 163 (2016) 125-132.

LI, J.; INUKAI, K.; TAKAHASHI, Y.; TSURUTA, A.; SHIN, W. *Effect of PVP on the synthesis of high-dispersion core-shell barium-titanate-polyvinylpyrrolidone nanoparticles.* Journal of Asian Ceramic Society, 5 (2017) 216-225.

LIMA, J. F.; “*Nanocompostos à base de cério com aplicações na absorção da radiação ultravioleta*”. Tese (Doutorado em Ciências), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, São Paulo (2013).

LIMA, J. F.; DE SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. *Single crystalline rhabdophane-type CePO<sub>4</sub> nanoparticles as efficient UV filters.* Ceramics International, 42 (2016) 7422-7431.

LIMA, J. F.; MARTINS, R. F.; SERRA, O. A. *Transparent UV-absorbers thin films of zinc oxide: Ceria system synthesized via sol-gel process.* Optical Materials, 35 (2012) 56-60.

LIMA, J.F.; NERI, C.R.; SERRA, O.A. *Processo de obtenção de nanopartículas de fosfato de cério e formulações contendo o mesmo.* Patente PI0801782-4 A2, 2008.

LIMA, J.F.; SERRA, O.A. *Cerium phosphate nanoparticles with low photocatalytic activity for UV light absorption application in photoprotection.* Dyes and Pigments, 97 (2013) 291-296.

LIVRAGHI, S.; CORAZZARI, I.; PAGANINI, M. C.; CECCONE, G.; GIAMELLO, E.; FUBINI, B.; FENOGLIO, I. *Decreasing the oxidative potential of TiO<sub>2</sub> nanoparticles through modification of safe UV filters.* Chemical Communications, 46 (2010) 8478-8480.

LORCA, B. S. S. ‘*Desenvolvimento de Formulação Fotoprotetora Contendo Nanopartículas Poliméricas Com Filtro Solar*’. 153 P. Tese (doutorado)- Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2012).

LU, H.; FEI, B.; XIN, J. H.; WANG, R.; LI, L. *Fabrication of UV-blocking nanohybrid coating via miniemulsion polymerization.* J. Colloid. Interface Sci, 300 (2006) 111-116.

MAM, G.S.; WOCHNOWSKI. M. *Protection by sunscreens.* In: HOFFMANN K, STÜCKERM. Skin Cancer and UV-radiation. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlog, 4 (1997) 296-313.

MANCEK, B.; PEACAR, S. *Radicals and protection against radical damage in biological systems*. Farm Vestn, 52 (2001) 133-44.

MANCHERI, N. A.; SPRENCER, B; BAILEY, G.; GE, J.; TUKKER, A. *Effects of Chinese policies on rare earth supply chain resilience*. Resources, Conservation & Recycling, 142 (2019) 101-112.

MARTINS, S.; TEREZA, C.; ISOLANI, P. *Terras Raras: aplicações industriais e biológicas*. Química Nova, 28 (2005) 111-117.

MCLEMORE, V. T. *Rare Earth Elements (REE) deposits in New Mexico: Update*. New Mexico Geology, 37 (2015) 59-69.

MIRANDA, M. A. R. *O limite de aplicação da equação de Scherrer*. Tese (Doutorado em Física) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza (2017).

MONTEIRO, M. S. de S. de B. “*Filtros Solares em Nanocosméticos: Desenvolvimento e Avaliação da Segurança e Eficácia*”. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas), Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2008).

MOONEY, R. C. L. *X-ray diffraction study of cerous phosphate and related crystals. I. Hexagonal modification*. Acta Crystallographica, 3 (1950) 337–340.

NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4 ed. Milwaukee, Wisconsin, May 1986.

NEWMAN, M.D.; STOTLAND, M.; JEFFREY, E. *The safety of nanosized particles in titanium dioxide and zinc oxide-based sunscreens*. Journal American Academy of Dermatology, 61 (2009) 685- 692.

ONODA, H.; TANAKA, R. *Synthesis of cerium phosphate white pigments from cerium carbonate for cosmetics*. Journal of Materials Research and Technology, 8 (2019) 5524-5528.

ONODA, H; SAKAMURA, T. *Synthesis and catalytic properties of iron - cerium phosphates with surfactants*. Cerâmica, 59 (2013) 165-169.

PEVARI, C. “*Compostos de Terras raras com alta absorvidade no ultravioleta, como agentes de proteção da radiação UV-A e UV-B*”. Tese (Doutorado em Ciências), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, São Paulo (2007).

PFEIFER, G. P.; BESARATINIA, A. *UV wavelength-dependent DNA damage and human non-melanoma and melanoma skin cancer*. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 11 (2012) 90-97.

PODDA, M.; TRABER, M.G.; WEBER, C.; YAN, L.J.; PACKERS, L. *UV-irradiation depletes antioxidants and causes oxidative damage in a model of human skin*. *Free Radical Biology and Medicine*, 24 (1998) 55-65.

RIBEIRO, C. *Cosmetologia Aplicada a Dermoestética*. São Paulo: Pharmabooks, 2006.

SACHWEH, B.; KOBAN, W.; WOHLLEBAN, W.; PEUKERT, W. *Metal oxide nanocomposite for UV protection*. Patente US 2013/0022655 A1 (2013).

SAMBANDAN, D. R.; RATNER, D. *Sunscreen: an overview and update*. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 64 (2011) 748-758.

SCHIMID, G. *Nanoparticles: From Theory to Application*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2<sup>a</sup> Edição (2010).

SEIXAS, V. C. “*Desenvolvimento e avaliação da estabilidade e eficácia de formulações cosméticas contendo fosfato de cério com propriedades fotoprotetoras*” 154 p. Tese (Doutorado em Ciências), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto (2014).

SERPONE, N.; DONDI, D.; ALBINI, A. *Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreen and suncare products*. *Inorg Chimica Acta.*, 360 (2007) 794-802.

SERRA, O. A. *Rare Earths - Brazil x China*. *Journal of the Brazilian Chemistry Society*, 22 (2011) 811-812.

SHI, L.; SHAN, J.; JU, Y.; AIKENS, P.; PEUDHOME, R. K. *Nanoparticles as delivery vehicles for sunscreen agents*. *Colloid Surface*, 396 (2012) 122-129.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. *Inorganic Chemistry* Oxford University Press, New York, 4<sup>a</sup> Edição (2006).

Skin Cancer Foundation - Facts and Statistics. Disponível em: <<https://www.skincancer.org/skin-cancer-information/skin-cancer-facts/>>. Acesso em 26 de março de 2020.

SOHN, S.; KWON, Y.; KIM, D. *Synthesis and characterization of near-monodisperse yttria particles by homogeneous precipitation method*. Powder Technology, 142 (2004) 136-153.

SONDERNHEIMER, K.; KRUTMANN. *Novel Means for Photoprotection*. Frontiers in Medicine, 5 (2018) 1-5.

SOUZA, V. M. *Ativos dermatológicos*. São Paulo: Tecnopress, 2004. v. 1.

SUBBIAH, D. K.; KULANDAISAMY, A.J.; GEORGE, R. B.; SHANKAR, P.; MANI, G. K.; BABU, K. J.; RAYAPPAN, J. B. *Nano ceria as xylene sensor - Role of cerium precursor*. Journal of Alloys and Compounds, 753 (2018) 771-780.

TORBATI, T. V.; JAVANBAKTH, V. *Fabrication of TiO<sub>2</sub>/Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>/Ag nanocomposite for synergic effects of UV radiation protection and antibacterial activity in sunscreen*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 187 (2020) 110652.

URBACH, F. *The historical aspects of sunscreens*. Journal of Photochemistry and Photobiology, 64 (2001) 99-104.

VOCKEN, J. H. L. *The Rare Earth Elements: An Introduction*. Elsevier (2016).

WALL, F. *Rare Earth Elements*. Critical Metals Handbook (2014) 312-339.

WANG, I.; LIANG, T. *Anomalous abundance and redistribution patterns of rare earth elements in soils of a mining area in Inner Mongolia, China*. Environmental Science and Pollution Research, 23 (2016) 11330-11338.

WHO - World Health Organization - Sun protection. Disponível em: <[https://www.who.int/uv/sun\\_protection/en/](https://www.who.int/uv/sun_protection/en/)>. Acesso em 26 de março de 2020.

World Health Organization. *Ultraviolet radiation: global solar UV index* Fact sheet N°271, August, 2002.

WRIEDT, T. *A Review of Elastic Light Scattering Theories*. Part. Pat. Syst. Charact. 15, 57-67 (1998).

WU, X.; ZHAO, Y.; YANG, C.; HE, G. *PVP-assisted synthesis of shape-controlled CuFeS<sub>2</sub> nanocrystals for Li-ion batteries*. Journal of Materials Science, 50 (2015) 4250-4257.

Xenon Lamp Spectrum. Disponível em <[https://www.researchgate.net/profile/Francesco\\_Asdubali/publication/266322165/figure/fig1/AS:392186542739468@1470515966799/Xenon-lamp-spectrum.png](https://www.researchgate.net/profile/Francesco_Asdubali/publication/266322165/figure/fig1/AS:392186542739468@1470515966799/Xenon-lamp-spectrum.png)>. Acesso em 1 de setembro de 2020.

YANG, G., PARK, S. *Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review*. Materials, 12 (2019) 1177-1195.

YEAGER, D. G.; LIM, H. W. *What's New in Photoprotection: A Review of New Concepts and Controversies*. Dermatol Clinics, 37 (2019) 149-157.

YOU, B.; ZHOU, D.; YANG, F.; REN, X. *Synthesis and characterization of core-shell polyacrylate particles containing hindered amine light stabilizers*. Colloids Surface A-Physicochemistry Engineering Aspects, 392 (2011) 365-370.

ZAYAT, M.; GARCIA-PAREJO, P.; LEVY, D. *Preventing of UV-light damage of light sensitive materials using a highly protective UV-absorbing coating*. Chemical Society Reviews, 36 (2007) 1270-1281.

ZONGSEN, Y.; MINBO, C. *Rare Earth Elements and their Applications*, Metallurgical Industry Press, Beijing (1995).