

JULIANA FLOR

Óxido de zinco modificado para utilização em protetores solares

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos

Araraquara

2007

DADOS CURRICULARES

Dezembro/2006

DADOS PESSOAIS

Nome Juliana Flor

Filiação Reidine Braz Flor e Jacintha Maria Flor

Nascimento 11/03/1976 - São Paulo/SP - Brasil

Carteira de Identidade 244940551 SSP - SP - 31/07/1992

CPF 26788549818

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2002 -2007 Doutorado em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

Título: Óxido de zinco modificado para utilização em protetores solares.

Ano de obtenção: 2007

Orientador: Marian Rosaly Davolos

Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

1999 - 2001 Mestrado em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

Título: Estudo dos sistemas: Sílica esférica via microemulsão inversa e $Gd_2SiO_5:Ce$ luminescente a partir de precursores esféricos.

Ano de obtenção: 2001

Orientador: Marian Rosaly Davolos

Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

1995 - 1998 Graduação em Bacharelado em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

Título: Alguns métodos alternativos para a preparação do cintilador oxiorossilicato de gadolínio dopado com cério.

Ano de obtenção 1998.

Orientador: Marian Rosaly Davolos

Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

1 Natura Inovação e Tecnologia de Produtos Ltda - NATURA

Vínculo institucional

2006 - Vínculo: Colaborador , Enquadramento funcional: Pesquisadora ,
Carga horária: 40, Regime : Integral

PRÊMIOS E TÍTULOS

1999 Melhor painel apresentado na seção de Química Inorgânica realizada durante a 22^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, em Poços de Caldas, MG, SBQ

PRODUÇÃO EM C, T & A

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. FLOR, J., DAVOLOS, M. R., CORREA, M. A.
Protetores Solares. Química Nova.,v. 30. n.1, p.153-158, 2007.
2. FLOR, J., LIMA, S. A. M., DAVOLOS, M. R.
Influence of reaction time on the particle size of ZnO and ZnO:Ce obtained by a sol-gel method. Progress in Colloid & Polymer Science, v.128, p.239 - 243, 2004.
3. PIRES, A. M., FLOR, J., DAVOLOS, M. R., PAIVASANTOS, C. O., STUCCHI, E. B.
New X- ray powder diffraction data and Rietveld refinement for Gd₂O₃ monodispersed fine spherical particles. Journal Of Solid State Chemistry, v.171, p.420 - 423, 2003.
4. FLOR, J., DAVOLOS, M. R., JAFELICCI JÚNIOR, M.
Estudo de alguns efeitos na precipitação de partículas esféricas de sílica via microemulsão inversa.. Revista Eclética Química. , v.27, p.329 - 351, 2002.
5. FLOR, J., PIRES, A. M., DAVOLOS, M. R., JAFELICCI JÚNIOR, M.
Time-resolved spectroscopy studies of Gd₂SiO₅:Ce³⁺ from spherical particles. Journal of Alloys and Compounds, v.344, p.323 - 326, 2002.

Artigos aceitos para publicação

1. SILVA, Alison Abreu da, FLOR, J., DAVOLOS, M. R.
Rhodamine B-containing silica films from TEOS precursor: substrate surface effects detected by photoluminescence. Surface Science, 2007.

Produção Técnica

Demais produções técnicas

1. FLOR, J., DAVOLOS, M. R., PIRES, A. M., LIMA, S. A.
Fundamentos e Aplicações de Materiais Luminescentes, 2002. (Extensão, Curso de curta duração ministrado)
2. FLOR, J., DAVOLOS, M. R., PIRES, A. M., LIMA, S. A.
Fundamentos e aplicações de Materiais Luminescentes, 2002.
(Desenvolvimento de material didático ou instrucional, Desenvolvimento de material didático ou instrucional)
3. FLOR, J., DAVOLOS, M. R., PIRES, A. M., LIMA, S. A.
Introdução a Materiais Luminescentes, 2002. (Desenvolvimento de material didático ou instrucional, Desenvolvimento de material didático ou instrucional)
4. FLOR, J., DAVOLOS, M. R., PIRES, A. M., LIMA, S. A.
Introdução a Materiais Luminescentes, 2002. (Extensão, Curso de curta duração ministrado)
5. DAVOLOS, M. R., PIRES, A. M., SÍGOLI, F. A., FLOR, J., LIMA, S. A. M.
Materiais luminescentes: dos precursores aos dispositivos, 2001.
(Extensão, Curso de curta duração ministrado)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Nei e Jaça e a minha irmã Fabina

Pelo apoio, incentivo, carinho e, mais do
que tudo, por acreditarem em mim.

Ai está o meu trabalho!!!

Ao meu querido marido Waldemar

Na graduação era apenas um namoro, no mestrado era um
noivado e no doutorado um casamento. Ainda bem!

Por todo amor, carinho, compreensão,
companheirismo, amizade e tudo mais.

Te amo muito

À minha orientadora Marian

Pelos 10 anos de convivência, por tudo que me ensinou,
pela amizade, carinho e por ter se aventurado

comigo neste trabalho

AGRADECIMENTOS

À professora Marian Rosaly Davolos, minha querida orientadora, não apenas pelos ensinamentos, carinho e paciência, mas acima de tudo por ter acreditado em mim e nos meus sonhos.

Aos amigos e colegas do grupo de materiais luminescentes: Aninha, Fernando, Serginho, Jefferson, Agnaldo, Marco Aurélio, Renata, Quick, Alison, Sheila, Higor, Fabíola.

Ao professor Miguel Jafelicci Júnior, por tudo que fez a mim e a este trabalho, discussões, correções, etc, etc.

Ao grupo de materiais magnéticos pelas discussões, amizade e colaboração.

Ao professor Marco Antônio Correa por toda a atenção, paciência e contribuição. Parte desta tese eu devo a você!

À todos os funcionários do I.Q., especialmente aos do Departamento de Química Geral e Inorgânica e aos da biblioteca e da seção de pós-graduação.

A todos os amigos dos outros departamentos pela convivência e vários momentos de descontração.

A todos os amigos da Turma de 98 !!!!

Aos compadres Gisele e ao João não só pela intensa amizade, mas também pelo imenso voto de confiança que deram a mim e ao meu marido.

As meninas dos encontros semanais: Gi, Dani, Re, Lú, Selminha, Renata, e agregadas.

À Natura pela disponibilização do laboratório e do equipamento de UV. Ao Léo pelas medidas de UVA. Aos colegas e amigos pela atenção. E principalmente à Ana Paula e ao Walter pela atenção, colaboração e compreensão na conclusão deste trabalho.

À dona Beth, seu Waldemar, à Luciene e ao Neto pelo carinho, confiança, amizade, etc, etc, etc...

Agradeço à FUNDUNESP por parte do financiamento do projeto e à CAPES pela bolsa concedida.

EPÍGRAFE

*Ando devagar porque já tive pressa
E levo esse sorriso, porque já chorei demais
Hoje me sinto mais forte, mais feliz quem sabe
Eu só levo a certeza de que muito pouco eu sei, eu nada sei
Conhecer as manhãs e as manhas, o sabor das massas e das maçãs,
É preciso o amor pra poder pulsar, é preciso paz pra poder sorrir, é preciso a chuva para
florir.
Penso que cumprir a vida seja simplesmente
Compreender a marcha, e ir tocando em frente
Como um velho boiadeiro levando a boiada,
Eu vou tocando os dias pela longa estrada eu vou,
Estrada eu sou
Todo mundo ama um dia, todo mundo chora,
Um dia a gente chega, no outro vai embora
Cada um de nós compõe a sua história,
E cada ser em si, carrega o dom de ser capaz,
De ser feliz
Ando devagar porque já tive pressa
E levo esse sorriso porque já chorei demais*

Renato Teixeira/Almir Sater

RESUMO

Na busca por protetores solares cada vez mais eficientes tanto o controle de tamanho de partículas como a estrutura eletrônica de íons e/ou moléculas utilizados como filtros solares na formulação são de extrema importância. Nesta tese obteve-se ZnO com diferentes tamanhos de partículas para serem utilizados em protetores solares, avaliando-se o efeito do tamanho das partículas na eficácia dos protetores. Partículas de ZnO com tamanho de 30 a 50 Å foram obtidas pelo método sol gel, onde foi possível avaliar que o tempo de condensação e a adição de um dopante influenciam diretamente o tamanho de partículas e conseqüentemente as propriedades espectroscópicas do ZnO. Através do método Pechini, variando-se o pH da solução Pechini, obteve-se partículas com tamanhos de 68 a 120 nm, sendo que em pH 9 tem-se as menores partículas e em pH 3 e 11 as maiores. Com base no rendimento da amostra obtida optou-se por utilizar o método Pechini para obtenção das amostras de ZnO com diferentes tamanhos de partículas para utilização em protetores solares. Também fez-se a associação do filtro orgânico, ácido p-aminobenzóico (PABA), na superfície das partículas de ZnO obtidas pelo método Pechini em pH 9. Utilizou-se diferentes quantidades de ZnO comercial, ou ZnO obtido pelo método Pechini (pH 3 ou pH 9), ou ZnO com PABA associado para obtenção e caracterização dos protetores. Os protetores solares obtidos apresentaram uma boa estabilidade, podendo ser classificados como um material tixotrópico. Protetores solares contendo 5% de ZnO obtidos pelo método Pechini foram submetidos a testes de eficácia e apresentaram valores de FPS iguais ao protetor obtido com ZnO comercial. Diferentes tamanhos de partículas de ZnO entre 30 e 120 nm, não alteraram significativamente a eficácia dos protetores obtidos. A associação do PABA na superfície do ZnO não foi eficiente para a elevação do FPS do protetor solar mesmo tendo aumentado a % de radiação UVA bloqueada.

Palavras-chaves: ZnO, filtro solar, tamanho de partículas

ABSTRACT

Particle size and the electronic-structure of ions or molecules are extremely important for the formulation of efficient sunscreens. In the present doctorate works Zinc Oxide was obtained in different particle sizes to be used in sunscreens formulations. ZnO particles with size range between 30 to 50 Å were obtained by sol gel method. Condensation time and addition of dopants have direct influence on the particle size and also in the ZnO spectroscopic properties. A wide range of ZnO particle size can be obtained depending on the pHs of the Pechini solution. The results showed that pH 9 smaller particles were formed than pH 3 or 11. Based on the yield of the obtained samples, Pechini method was chosen as the stand method for the preparation of the ZnO with different particle sizes to be used in sunscreens. Also, the association of organic filter, *p*-aminobenzoic acid (PABA), with ZnO particles surface, prepared by Pechini method at pH 9, was investigated. To obtain and characterize the sunscreens, different quantities of commercial ZnO, ZnO from Pechini's method (pH 3 or pH 9) and also ZnO associated with PABA were tested according to standard method. As the developed sunscreens showed a good stability, they can be classified as a tixotropic material. Sunscreens with 5% of ZnO were submitted to efficiency tests showing lower SPF values than recommended ones. Different ZnO particle sizes, between 30 - 120 nm, have not much influenced the efficiency of the sunscreens performance. The association of PABA on the surface of ZnO was not efficient for the elevation of SPF of the sunscreens even increasing the percentage of blocked UVA radiation.

Key words: ZnO, UV filter, particle sizes

LISTA DE FIGURAS

Capítulo I

FIGURA I. 1. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA HEXAGONAL DO ÓXIDO DE ZINCO, ADAPTADA DE GUPTA, T. K., 1990.	4
FIGURA I. 2. CELA UNITÁRIA DE ESTRUTURA HEXAGONAL, GRUPO ESPACIAL P63MC DA ZNO, LIMA, S. A. M., 2005.....	5
FIGURA I. 3. CELA UNITÁRIA DO ZNO COM UMA VACÂNCIA DE UM ÍON OXI, LIMA, S. A. M., 2005.	6
FIGURA I. 4. CELA UNITÁRIA DO ZNO COM UMA VACÂNCIA DE ZINCO (II) E UM ZINCO (0) INTERSTICIAL, LIMA, S. A. M., 2005.	7
FIGURA I. 5. DIVISÃO DA BANDA DE VALÊNCIA SOB AÇÃO DO CAMPO CRISTALINO E DO ACOPLAMENTO SPIN-ORBITA NA ESTRUTURA CRISTALINA WURTZITA. A ESQUERDA A DIVISÃO INDUZIDA SOMENTE PELO CAMPO CRISTALINO; A DIREITA A DIVISÃO INDUZIDA PELO ACOPLAMENTO SPIN-ÓRBITA; E NO MEIO A COMBINAÇÃO DE AMBOS, ADAPTADO DE VOON, L. C. L. Y., ET AL., 1996.	8
FIGURA I. 6. ESQUEMA DAS REAÇÕES NA PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PECHINI.	14
FIGURA I. 7. ESQUEMA DO ACESSÓRIO DE REFLECTÂNCIA DIFUSA UTILIZADO.....	21
FIGURA I. 8. FOTOMICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS (A) ZNO 10 MIN., (B) ZNO 120 MIN, (C) ZNO 300 MIN E (D) ZNO:CE 120 MIN.	23
FIGURA I. 9. ESQUEMA REPRESENTANDO AS POSSÍVEIS EMISSÕES EM NANOPARTÍCULAS DE ZNO. (E) REPRESENTA O DESLOCAMENTO DA BANDA DE CONDUÇÃO EM FUNÇÃO DO RAIO DA PARTÍCULA ($\sim 1/m_e^*R^2$), (H) O DESLOCAMENTO DA BANDA DE VALÊNCIA EM FUNÇÃO DO RAIO DA PARTÍCULA ($\sim 1/m_h^*R^2$), E A LINHA PONTILHADA REPRESENTA A POSIÇÃO ENERGÉTICA DE UM NÍVEL PROFUNDO. ADAPTADO DE VAN DIJKEN, ET AL., 2000A.	26
FIGURA I. 10. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VÍIS DAS AMOSTRAS DE ZNO COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO.	28
FIGURA I. 11. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VÍIS DAS AMOSTRAS DE ZNO:CE COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO.	28
FIGURA I. 12. GRÁFICO DE TAUC PARA DETERMINAÇÃO DO EG ÓPTICO PARA A AMOSTRA SEM DOPANTE COM TEMPO DE REAÇÃO DE 120 MINUTOS.	29
FIGURA I. 13. EG ÓPTICO CALCULADO PELO MÉTODO DE TAUC PARA AS AMOSTRAS DE ZNO E ZNO:CE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO.	30
FIGURA I. 14. DEPENDÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO DAS DIFERENTES AMOSTRAS DE ZNO E ZNO:CE. □ REPRESENTA AMOSTRAS DE ZNO E O REPRESENTA AMOSTRAS DE ZNO:CE.	32
FIGURA I. 15. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PROCESSOS DE RECOMBINAÇÃO ELÉTRON (●) BURACO (O) NA BANDA PROIBIDA. FIGURA ADAPTADA DE LUMB, 1978.....	33
FIGURA I. 16. ESPECTROS DE EXCITAÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE, λ EM 575 NM, DAS AMOSTRAS DE ZNO COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO.	36
FIGURA I. 17. ESPECTROS DE EMISSÃO À TEMPERATURA AMBIENTE, λ EM 280 NM, DAS AMOSTRAS DE ZNO COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO.	37
FIGURA I. 18. ESPECTROS DE EXCITAÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE, λ EM 575 NM, DAS AMOSTRAS DE ZNO:CE COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO.	38

FIGURA I. 19. ESPECTROS DE EMISSÃO À TEMPERATURA AMBIENTE, λ EM 280 NM, DAS AMOSTRAS DE ZNO:CE COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO.	39
FIGURA I. 20. FOTOMICROGRAFIAS DE MET DAS AMOSTRAS DE ZNO OBTIDO EM PH: A) 3,0; B) 5,0 E C) 7,0 CE.	40
FIGURA I. 21. FOTOMICROGRAFIAS DE MET DAS AMOSTRAS DE ZNO OBTIDO EM PH: A) 7,0 SE; B) 9,0 E C) 11,0.	40
FIGURA I. 22. HISTOGRAMA DE TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA DETERMINADO PARA ZNO OBTIDO: A) EM PH 3; B) EM PH 5.	41
FIGURA I. 23. HISTOGRAMA DE TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA DETERMINADO PARA ZNO OBTIDO: A) EM PH 7 CE; B) EM PH 7 SE.	41
FIGURA I. 24. HISTOGRAMA DE TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA DETERMINADO PARA ZNO OBTIDO: A) EM PH 9 ; B) EM PH 11.	42
FIGURA I. 25. RELAÇÃO ENTRE PH E TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA.	45
FIGURA I. 26. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA DAS AMOSTRAS DE ZNO OBTIDAS EM DIFERENTES VALORES DE PH.	46
FIGURA I. 27. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE ZNO OBTIDAS EM DIFERENTES VALORES DE PH.	47
FIGURA I. 28. ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO IV DAS AMOSTRAS DE ZNO OBTIDAS EM DIFERENTES VALORES DE PH.	47
FIGURA I. 29. ESPECTROS DE EMISSÃO OBTIDOS À TEMPERATURA AMBIENTE DAS AMOSTRAS DE ZNO SINTETIZADAS EM DIFERENTES VALORES DE PH.	49
FIGURA I. 30. POTENCIAL ZETA DAS AMOSTRAS DE ZNO OBTIDAS VARIANDO-SE O PH DA SOLUÇÃO PECHINI EM FUNÇÃO DO PH EM ÁGUA MILLIQ.	50
FIGURA I. 31. POSSÍVEIS ESPÉCIES DE SEREM FORMADAS NA SUPERFÍCIE DE PARTÍCULAS DE ZNO VARIANDO-SE O PH DA SUSPENSÃO.	51
FIGURA I. 32. POSSÍVEIS FORMAS DE LIGAÇÃO ENTRE ZINCO DO ZNO E O ÍON CARBONATO.	51

Capítulo II

FIGURA II. 1. PENETRAÇÃO DA RADIAÇÃO UVA E UVB NA PELE.	62
FIGURA II. 2. DIFERENÇA NO ENVELHECIMENTO DA PELE DO ROSTO DE UM TAXISTA DE LONDRES.	62
FIGURA II. 3. FORMULA ESTRUTURAL E ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO FILTRO ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO (PABA), 5,16 MG·L ⁻¹ EM ETANOL, ENCICLOPÉDIA DE ABSORVEDORES DE UV PARA PRODUTOS COM FILTRO SOLAR, 1995.	68
FIGURA II. 4. FORMULA ESTRUTURAL E ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO FILTRO P-DIMETIL-AMINOBENZOATO DE 2-ETIL-HEXILA (OCTILDIMETILPABA), 5,16 MG·L ⁻¹ EM ETANOL, ENCICLOPÉDIA DE ABSORVEDORES DE UV PARA PRODUTOS COM FILTRO SOLAR, 1995.	68
FIGURA II. 5. FORMULA ESTRUTURAL E ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO FILTRO 1-(4-TERC-BUTILFENIL)-3-(4-METOXIFENIL) PROPANO-1,2-DIONA (BUTIL METOXI-DIBENZOIL-METANO), 5,20 MG·L ⁻¹ EM ETANOL, ENCICLOPÉDIA DE ABSORVEDORES DE UV PARA PRODUTOS COM FILTRO SOLAR, 1995.	69
FIGURA II. 6. DIAGRAMAS DE ORBITAIS MOLECULARES: (A) BENZENO SIMPLIFICADO, (B) E (C) O MESMO COM ALTERAÇÕES PELA ADIÇÃO DE GRUPOS DOADORES OU RECEPTORES DE ELÉTRONS, RESPECTIVAMENTE.	70
FIGURA II. 7. ESPECTRO VISÍVEL E ULTRAVIOLETA DO PIGMENTO TiO ₂ , JUDIN, V. P. S; 1993.	74

FIGURA II. 8. EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULA DO ZNO NA ABSORBÂNCIA A 360 NM, LOWE, N. J., ET AL., 1997.	75
FIGURA II. 9. ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO UV-VIS DE PARTÍCULAS FINAS DE ZNO, LOWE, N. J., ET AL., 1997.	76
FIGURA II. 10. FORMULAÇÃO DE UM PROTETOR SOLAR COM ZNO E TiO ₂ NA RAZÃO 1:1, LOWE, N. J., ET AL., 1997.	77
FIGURA II. 11. FORMULAÇÃO DE UM PROTETOR SOLAR COM ZNO E TiO ₂ NA RAZÃO 3:1, LOWE, N. J., ET AL., 1997.	77
FIGURA II. 12. ESQUEMA DO PROCESSO DE ATENUAÇÃO DA RADIAÇÃO UV DOS FILTROS INORGÂNICOS TiO ₂ E ZNO.	79
FIGURA II. 13. INFLUÊNCIA DA VISCOSIDADE A ALTO CISALHAMENTO NO FPS DE UM PROTETORES SOLARES COM FILTROS INORGÂNICOS, LOWE, N. J., ET AL., 1997.	85
FIGURA II. 14. DISTRIBUIÇÃO BOA DE UM PROTETOR SOLAR NA SUPERFÍCIE DA PELE, ADAPTADA DE LOWE, N. J., ET AL., 1997.	86
FIGURA II. 15. DISTRIBUIÇÃO RUIM DE UM PROTETOR SOLAR NA SUPERFÍCIE DA PELE, ADAPTADA DE LOWE, N. J., ET AL., 1997.	86
FIGURA II. 16. AUMENTO DO FPS PELA INCLUSÃO DE CERAS EM FORMULAÇÕES DE PROTETORES SOLARES, LOWE, N. J., ET AL., 1997.	91
FIGURA II. 17. SOLUBILIDADE DO ZNO EM FUNÇÃO DO PH, , LOWE, N. J., ET AL., 1997.	93
FIGURA II. 18. ILUSTRAÇÃO DO AGITADOR SILVERSON (A) E DO TIPO DA HÉLICE UTILIZADA (B)	106
FIGURA II. 19. CURVA DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DA MOLÉCULA PABA DISSOLVIDA EM ÁGUA COM ADIÇÃO DE 30 ML DE UMA SOLUÇÃO 0,01 MOL/L DE HCL.	114
FIGURA II. 20. DIFERENTES FORMAS DO ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO	114
FIGURA II. 21. ESTRUTURA DO ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO.	115
FIGURA II. 22. ESPECTRO VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DA AMOSTRA 1... ..	116
FIGURA II. 23. ESPECTRO VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DA AMOSTRA 2... ..	116
FIGURA II. 24. ESPECTRO VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DA AMOSTRA 3... ..	117
FIGURA II. 25. ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS 1, 2, 3 E DO ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO.	117
FIGURA II. 26. POSSÍVEL LIGAÇÃO FORMADA ENTRE O PABA E ZNO NAS AMOSTRAS 2 E 3.	120
FIGURA II. 27. REPRESENTAÇÃO DOS REOGRAMAS TÍPICOS DE FLUIDOS: NEWTONIANOS (A), PLÁSTICOS (B), PSEUDOPLÁSTICOS (C) E DILATANTES (D).	124
FIGURA II. 28. EXPLICAÇÃO PARA O COMPORTAMENTO DE UM FLUIDO DILATANTE; (A) ANTES E (B) APÓS APLICAÇÃO DE UMA VELOCIDADE DE CISALHAMENTO.	126
FIGURA II. 29. CURVA DA VISCOSIDADE X VELOCIDADE DE CISALHAMENTO DAS AMOSTRAS DOS PROTETORES SOLARES PREPARADOS COM ZNO PECHINI PH 3.....	127
FIGURA II. 30. CURVA DA VISCOSIDADE X VELOCIDADE DE CISALHAMENTO DAS AMOSTRAS DOS PROTETORES SOLARES PREPARADOS COM ZNO PECHINI PH 9.....	128
FIGURA II. 31. CURVA DA VISCOSIDADE X VELOCIDADE DE CISALHAMENTO DAS AMOSTRAS DOS PROTETORES SOLARES PREPARADOS COM ZNO COMERCIAL.	128
FIGURA II. 32. COMPARAÇÃO DAS CURVAS DA VISCOSIDADE X VELOCIDADE DE CISALHAMENTO DAS AMOSTRAS DOS PROTETORES SOLARES PREPARADOS COM ZNO COMERCIAL, PECHINI PH 3 E PECHINI PH 9.....	130
FIGURA II. 33. CURVA DE TIXOTROPIA DOS PROTETORES SOLARES PREPARADOS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE ZNO COMERCIAL.....	132
FIGURA II. 34. CURVA DE TIXOTROPIA DOS PROTETORES SOLARES PREPARADOS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE ZNO PECHINI PH 3.	132

FIGURA II. 35. CURVA DE TIXOTROPIA DOS PROTETORES SOLARES PREPARADOS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE ZNO PECHINI PH 9.	133
FIGURA II. 36. REOGRAMAS VISCOSIDADE X VELOCIDADE DE CISALHAMENTO PARA OS PROTETORES SOLARES OBTIDOS COM 3% DE ZNO (COMERCIAL, PECHINI PH 3 E PECHINI PH 9) MANTIDOS A TEMPERATURA AMBIENTE DURANTE PERÍODO DE ESTABILIDADE.	134
FIGURA II. 37. REOGRAMAS VISCOSIDADE X VELOCIDADE DE CISALHAMENTO PARA OS PROTETORES SOLARES OBTIDOS COM 3% DE ZNO (COMERCIAL, PECHINI PH 3 E PECHINI PH 9) MANTIDOS A TEMPERATURA DE 37 °C AMBIENTE DURANTE PERÍODO DE ESTABILIDADE.	135
FIGURA II. 38. REOGRAMAS VISCOSIDADE X VELOCIDADE DE CISALHAMENTO PARA OS PROTETORES SOLARES OBTIDOS COM 3% DE ZNO (COMERCIAL, PECHINI PH 3 E PECHINI PH 9) MANTIDOS A TEMPERATURA DE 45 °C AMBIENTE DURANTE PERÍODO DE ESTABILIDADE.	136
FIGURA II. 39. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DAS AMOSTRAS DE PROTETORES SOLARES OBTIDAS COM ZNO COMERCIAL.....	137
FIGURA II. 40. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DAS AMOSTRAS DE PROTETORES SOLARES OBTIDAS COM ZNO PECHINI PH 3.....	137
FIGURA II. 41. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DAS AMOSTRAS DE PROTETORES SOLARES OBTIDAS COM ZNO PECHINI PH 9.....	138
FIGURA II. 42. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DAS AMOSTRAS DE PROTETORES SOLARES COM ZNO COMERCIAL COM REGIÃO DO UV AMPLIADA.....	138
FIGURA II. 43. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DAS AMOSTRAS DE PROTETORES SOLARES COM ZNO PECHINI PH 3 COM REGIÃO DO UV AMPLIADA.	139
FIGURA II. 44. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DAS AMOSTRAS DE PROTETORES SOLARES COM ZNO PECHINI PH 9 COM REGIÃO DO UV AMPLIADA.	139
FIGURA II. 45. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DAS AMOSTRAS DE PROTETORES SOLARES COM 3% DE ZNO COMERCIAL, PECHINI PH 3 E PECHINI PH 9.....	141
FIGURA II. 46. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DAS AMOSTRAS DE PROTETORES SOLARES COM 5% DE ZNO COMERCIAL, PECHINI PH 3 E PECHINI PH 9.....	141
FIGURA II. 47. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DAS AMOSTRAS DE PROTETORES SOLARES COM 7% DE ZNO COMERCIAL, PECHINI PH 3 E PECHINI PH 9.....	142
FIGURA II. 48. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DAS AMOSTRAS DE PROTETORES SOLARES COM 10% DE ZNO COMERCIAL, PECHINI PH 3 E PECHINI PH 9.	142
FIGURA II. 49. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DAS AMOSTRAS DE PROTETORES SOLARES COM 12% DE ZNO COMERCIAL, PECHINI PH 3 E PECHINI PH 9.	143
FIGURA II. 50. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DAS AMOSTRAS DE PROTETORES SOLARES COM 15% DE ZNO COMERCIAL, PECHINI PH 3 E PECHINI PH 9.	143
FIGURA II. 51. ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA, EM TRIPLICATA, DA BASE DE PROTETOR SOLAR SEM ZNO.....	147
FIGURA II. 52. ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA, EM TRIPLICATA, DO PROTETOR SOLAR COM ZNO COMERCIAL.	147
FIGURA II. 53. ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA, EM TRIPLICATA, DO PROTETOR SOLAR COM ZNO PECHINI PH 3.....	148
FIGURA II. 54. ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA, EM TRIPLICATA, DO PROTETOR SOLAR COM ZNO PECHINI PH 9.....	148
FIGURA II. 55. ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA, EM TRIPLICATA, DO PROTETOR SOLAR COM ZNO PECHINI PH 9 COM PABA.....	149

LISTA DE TABELAS

Capítulo I

TABELA I. 1. TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULAS CALCULADO A PARTIR DAS FOTOMICROGRAFIAS OBTIDAS POR MET.	24
TABELA I. 2. TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULAS CALCULADOS USANDO UMA RELAÇÃO EXPERIMENTAL ENTRE ABSORÇÃO E RAIOS DE PARTÍCULA DESCRITO POR MEULEMKAMP, E. A., 1998.	31
TABELA I. 3. RESULTADOS DE LUMINESCÊNCIA PARA ÓXIDO DE ZINCO, LIMA, S. A. M., 1999.	34
TABELA I. 4. VALORES DE EG PARA AS AMOSTRAS DE ZNO EM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO, CALCULADOS A PARTIR DOS ESPECTROS DE EXCITAÇÃO.	36
TABELA I. 5. DESLOCAMENTO NO MÁXIMO DA BANDA DE EMISSÃO DO ÉXCITON EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO.	38
TABELA I. 6. VALORES DE TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA, DESVIO PADRÃO E MODA OBTIDOS NO ESTUDO DO EFEITO DO PH NA OBTENÇÃO DE ZNO PELO MÉTODO PECHINI.	43
TABELA I. 7. ATRIBUIÇÕES REFERENTES AOS ESPECTROS VIBRACIONAIS DAS AMOSTRAS DE ZNO.	48

Capítulo II

TABELA II. 1. CARACTERÍSTICAS DE ALGUNS FILTROS ORGÂNICOS UTILIZADOS EM PROTETORES SOLARES, ENCICLOPÉDIA DE ABSORVEDORES DE UV PARA PRODUTOS COM FILTRO SOLAR, 1995.	67
TABELA II. 2. FPS E RAZÃO UVA/UVB PARA ALGUMAS COMBINAÇÕES DOS FILTROS INORGÂNICOS ZNO E TiO ₂	78
TABELA II. 3. EFEITO SINÉRGICO DA UTILIZAÇÃO DE FILTROS ORGÂNICOS COM INORGÂNICOS EM PROTETORES SOLARES.	96
TABELA II. 4. FÓRMULA PERCENTUAL DA PRIMEIRA BASE TESTADA PARA SER USADA NA OBTENÇÃO DOS PROTETORES SOLARES. FORMULAÇÃO 1.	101
TABELA II. 5. FÓRMULA PERCENTUAL DA SEGUNDA BASE TESTADA PARA SER USADA NA OBTENÇÃO DOS PROTETORES SOLARES. FORMULAÇÃO 2.	102
TABELA II. 6. DIFERENÇAS ENTRE AS FORMULAÇÕES UTILIZADAS PARA A ESCOLHA DA MELHOR PARA A OBTENÇÃO DOS PROTETORES SOLARES.	105
TABELA II. 7. ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS OBSERVADAS NOS ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO IV REFERENTES AOS SUBSTITUINTES LIGADOS AO ANEL AROMÁTICO DO ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO, CITADO NA LITERATURA, UTILIZADO NESTE TRABALHO E NAS AMOSTRAS 2 E 3.	118
TABELA II. 8. ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS OBSERVADAS NOS ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO IV REFERENTES AOS ÁTOMOS DO ANEL AROMÁTICO (FIGURA 21) DO ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO CITADO NA LITERATURA E OBTIDO NESTE TRABALHO.	119
TABELA II. 9. RESULTADOS OBTIDOS POR VOLUNTÁRIO DA AMOSTRA DE PROTETOR SOLAR CONTENDO 5% DE ZNO COMERCIAL.	144

TABELA II. 10. RESULTADOS OBTIDOS POR VOLUNTÁRIO DA AMOSTRA DE PROTETOR SOLAR CONTENDO 5% DE ZNO PECHINI PH 3	144
TABELA II. 11. RESULTADOS OBTIDOS POR VOLUNTÁRIO DA AMOSTRA DE PROTETOR SOLAR CONTENDO 5% DE ZNO PECHINI PH 9	144
TABELA II. 12. RESULTADOS OBTIDOS POR VOLUNTÁRIO DA AMOSTRA DE PROTETOR SOLAR CONTENDO 5% DE ZNO PECHINI PH 9 COM PABA ASSOCIADO.	145
TABELA II. 13. RESULTADOS OBTIDOS POR VOLUNTÁRIO DA AMOSTRA DE PROTETOR SOLAR CONTENDO 5% DE ZNO PECHINI PH 9 COM PABA ASSOCIADO.	146
TABELA II. 14. DADOS DA % DE TRANSMITÂNCIA E DA % DA RADIAÇÃO UVA BLOQUEADA PARA A BASE DO PROTETOR SOLAR SEM ZNO E PARA OS PROTETORES PREPARADOS COM OS DIFERENTES TIPOS DE ZNO.....	149

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	1
OBTENÇÃO DE ZNO COM DIFERENTES TAMANHOS DE PARTÍCULAS I.1. INTRODUÇÃO.....	1
I.1. INTRODUÇÃO.....	2
I.1.1. ÓXIDO DE ZINCO (ZNO).....	2
I.1.1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	2
I.1.1.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO ZNO.....	3
I.1.1.3 DEFEITOS ESTRUTURAIS INTRÍNSECOS DO ZNO.....	4
I.1.1.4 PROPRIEDADES LUMINESCENTES DO ZNO.....	7
I.1.2. HISTÓRICO DO ZNO DENTRO DO GRUPO DE PESQUISA.....	8
I.2. METAS E OBJETIVOS.....	16
I.3. MATERIAL E MÉTODOS.....	17
I.3.1. MATERIAIS.....	17
I.3.2. MÉTODOS.....	17
II.3.2.1. PREPARO DA SOLUÇÃO DE CLORETO DE CÉRIO.....	17
II.3.2.2. TITULAÇÃO COMPLEXOMÉTRICA DA SOLUÇÃO DE $CECL_3$	17
II.3.2.3. PREPARO DE ZNO PURO E DE ZNO:CE PELO MÉTODO SOL GEL.....	18
I.3.3. CARACTERIZAÇÃO.....	19
I.3.3.1. ZNO OBTIDO PELO MÉTODO SOL GEL.....	19
I.3.3.2. ZNO OBTIDO PELO MÉTODO PECHINI.....	21
I.4. RESULTADOS.....	23
I.5. CONCLUSÕES.....	53
I.6. REFERÊNCIAS.....	54
CAPÍTULO II.....	59
II.1. INTRODUÇÃO.....	60
II.1.1. ASPECTOS GERAIS.....	60
II.1.2. EFEITOS DA RADIAÇÃO SOLAR.....	60
II.1.3. TIPOS DE FILTROS SOLARES E MECANISMOS DE PROTEÇÃO.....	65
II.1.4. FILTROS ORGÂNICOS.....	66
II.1.5. FILTROS INORGÂNICOS.....	72

II.2. METAS E OBJETIVOS	98
II.3. MATERIAL E MÉTODOS	99
II.3.1. MATERIAIS	99
II.3.2. MÉTODOS	100
II.3.2.1. ASSOCIAÇÃO DO FILTRO ORGÂNICO PABA NA SUPERFÍCIE DAS PARTÍCULAS DE ZNO OBTIDAS PELO MÉTODO PECHINI PH 9.	100
II.3.2.2. OBTENÇÃO DOS PROTETORES SOLARES	101
II.3.3. CARACTERIZAÇÃO	107
II.3.3.1. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)	107
II.3.3.2. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA	107
II.3.3.3. REOLOGIA	107
II.3.3.4. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DOS PROTETORES SOLARES OBTIDOS	107
II.3.3.5. TESTES DE EFICÁCIA	108
II.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	113
II.4.1. ASSOCIAÇÃO DO FILTRO ORGÂNICO PABA NA SUPERFÍCIE DAS PARTÍCULAS DE ZNO OBTIDAS PELO MÉTODO PECHINI	113
II.4.2.1. OTIMIZAÇÃO DA FORMULAÇÃO A SER UTILIZADA COMO PROTETOR SOLAR	121
II.4.2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PROTETORES SOLARES OBTIDOS	122
II.5. CONCLUSÕES	151
II.6. PERSPECTIVAS	152
II.7. REFERÊNCIAS	153

CAPÍTULO I

OBTENÇÃO DE ZnO COM DIFERENTES TAMANHOS DE PARTÍCULAS

I.1. INTRODUÇÃO

As propriedades finais esperadas para um material são dependentes de várias características químicas e físicas dos compostos que o constituem. Estas características provêm principalmente da estequiometria dos produtos utilizados na produção de materiais. O controle estequiométrico permite obter diferentes estruturas, cristalina e eletrônica, e o controle dos processos envolvidos na formação destes compostos com composição previamente definida permite obter partículas com formas e tamanhos dos mais variados, influenciando diretamente nas propriedades físico-químicas dos materiais obtidos. A estequiometria, a forma, o tamanho de partícula, as estruturas cristalinas e eletrônicas podem ser controladas a partir do conhecimento da Química de Estado Sólido, da Química de Soluções e da Química do Estado Coloidal, SIGOLI, F. A., 1997 (a).

As aplicações de materiais com controle de tamanho de partículas ou até mesmo da forma de partículas são muito extensas. Na indústria de cosméticos, por exemplo, óxido de zinco (ZnO) com controle de tamanho de partículas pode ser utilizado em uma grande variedade de produtos, sendo um destes os protetores solares.

I.1.1. Óxido de Zinco (ZnO)

I.1.1.1. Considerações Gerais

A pesquisa em ZnO vem sendo realizada por muitas décadas. Em termos de sua caracterização, dados voltam a 1935. Por exemplo, os parâmetros de rede do ZnO foram investigados por muitas décadas, Bunn, C. W., 1935, Rymer, T. B., et al., 1952, Gray, T. J., et al., 1954, Reeber, R. R., 1970. Similarmente, suas propriedades ópticas e processos, assim como seu índice de refração foram extensivamente estudados muitas décadas atrás, Reynolds, D. C. et al., 1969, Collins, R. J., et al., 1959, Liang, W. Y., et al., 1968, Freeouf, J. L., 1973. Propriedades vibracionais por técnicas como espalhamento Raman, foram também determinadas a muito tempo, Damen, T. C., et al., 1966, Callender, R. H., et al., 1973, Calleja, J. M., et al., 1977. Investigações nas propriedades do ZnO presumem que amostras de ZnO foram obtidas. Métodos de crescimento não muito diferentes dos que já eram empregados

foram explorados, entre os quais estão transporte de vapor químico, Galli, G., et al., 1970, crescimento fase-vapor, Shiloh, M., et al., 1971, crescimento hidrotérmico, Croxal, D. F., et al., 1974.

Devido a suas propriedades elétrica e óptica o ZnO possui diversas aplicações tecnológicas:

- Indústria de borrachas (ZnO diminui o tempo de vulcanização), Matijevic, E., 1992;
- Indústria de tintas;
- Cerâmicas resistentes a altas temperaturas para uso de acendedores ou para engenharia automobilística, Perl, A. S., 1989;
- Produção de porcelanas, vernizes, vidros e varistores, Ocana, M., et al., 1991;
- Aditivos de óleo lubrificantes, em tratamento de água e como fungicida, Perl, A. S., 1989.
- Utilizados em superfícies acústicas transdutoras de ondas, moduladores de luz e sensores ópticos, defletores para lasers e guias de ondas ópticos, na forma de filmes finos, Kashani H., 1996;
- Cosméticos;

As propriedades elétricas e ópticas do óxido de zinco ocorrem devido a sua não estequiometria, Lima, S. A. M., 2005 e são fortemente dependentes da sua morfologia, Koudelka, L., et al., 1994, superfície, Wander, A., et al., 2000 e tamanho de partícula, Meulenkamp, E. A., 1998.

I.1.1.2 Estrutura Cristalina do ZnO

A maioria dos compostos semicondutores binários dos grupos II-VI se cristalizam em estruturas cúbicas ou hexagonais, onde cada ânion está cercado por quatro cátions nos vértices de um tetraedro, e vice e versa. Esta coordenação tetraédrica é típica de ligações covalentes sp^3 , Ozgur, U., et al., 2005. ZnO é um composto semicondutor II-VI. Em condições ambientes, a fase termodinamicamente estável é a wurtzita, sistema cristalino hexagonal com $a = 3,249 \text{ \AA}$, e $c = 5,205 \text{ \AA}$, no qual os átomos de oxigênio formam um empilhamento hexagonal compacto e os átomos de zinco ocupam a metade dos sítios tetraédricos, como ilustrado na figura I.1 .

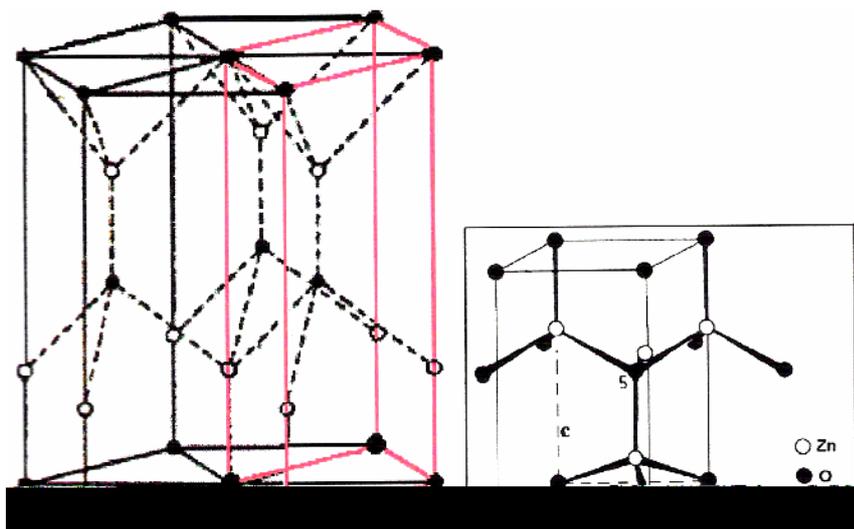


Figura I. 1. Representação esquemática da estrutura hexagonal do óxido de zinco, adaptada de Gupta, T. K., 1990.

I.1.1.3 Defeitos estruturais intrínsecos do ZnO

O ZnO tem uma tendência muito forte a formar um composto não estequiométrico, sendo praticamente impossível observarmos a relação 1:1. Este efeito ocorre devido a dois fenômenos: - facilidade com que os íons oxigênio têm em deixar o sólido na forma de oxigênio molecular e – facilidade com que os íons zinco (II) têm de se reduzir, o que garante a eletroneutralidade da matéria. A configuração do zinco é ${}_{30}\text{Zn}^0$: $[\text{Ar}] 3d^{10}, 4s^2$ estável por apresentar camada preenchida. As configurações dos íons são ${}_{30}\text{Zn}^{2+}$: $[\text{Ar}] 3d^{10}$ e ${}_{30}\text{Zn}^+$: $[\text{Ar}] 3d^{10}, 4s^1$, sendo que o primeiro também possui configuração de camada preenchida sendo bem estável, e o segundo é mais raro, mas também possível por apresentar configuração de camada semi-preenchida. O raio das três espécies diminui com o aumento do estado de oxidação, sendo 1,53 Å (Zn^0), 0,88 Å (Zn^+) e 0,74 Å (Zn^{2+}). Esta diferença de raios permite que o zinco reduzido ocupe um sítio intersticial octaédrico, Lima, S. A. M., 2005.

Na não estequiometria do ZnO cada um dos defeitos estruturais, vacância de zinco (V_{Zn}), zinco intersticial (Zn_i), vacância de oxigênio (V_{O}) e oxigênio intersticial (O_i), é responsável pela criação de pelo menos um defeito eletrônico na banda proibida, isso porque devemos considerar as possibilidades destes defeitos apresentarem diferentes estados de oxidação (cargas), Lima, S. A. M., 2005.

Consideremos a cela unitária do grupo espacial $P6_3mc$, da estrutura hexagonal do ZnO apresentada na figura I.2. A carga formal total desta cela é 0, ou

seja, a neutralidade do material é garantida pela compensação de carga entre os íons de zinco e de oxigênio.

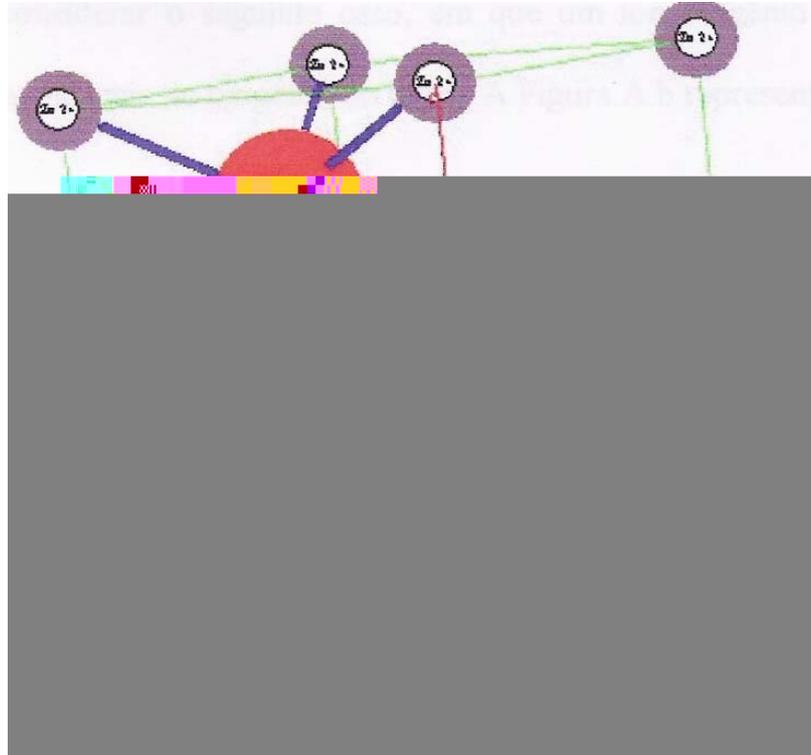


Figura I. 2. Cella unitária de estrutura hexagonal, grupo espacial P63mc da ZnO, Lima, S. A. M., 2005.

Se por acaso um íon oxigênio sair do retículo cristalino deixando uma vacância de oxigênio no lugar a carga formal total de cela será 2+, ou seja, um excesso de duas cargas positivas, figura I.3. Como este excesso é devido a ausência íon oxi, em termos de representação dizemos que a carga formal da vacância é 2+: V_O^{2+} . Como no caso de um centro de cor um elétron pode ser capturado pela vacância de oxigênio sendo a carga da vacância agora 1+ no total e a representação V_O^+ . Caso dois elétrons sejam capturados pela vacância, a somatória de cargas será zero novamente e a vacância pode ser representada por V_O^0 , Lima, S. A. M., 2005.

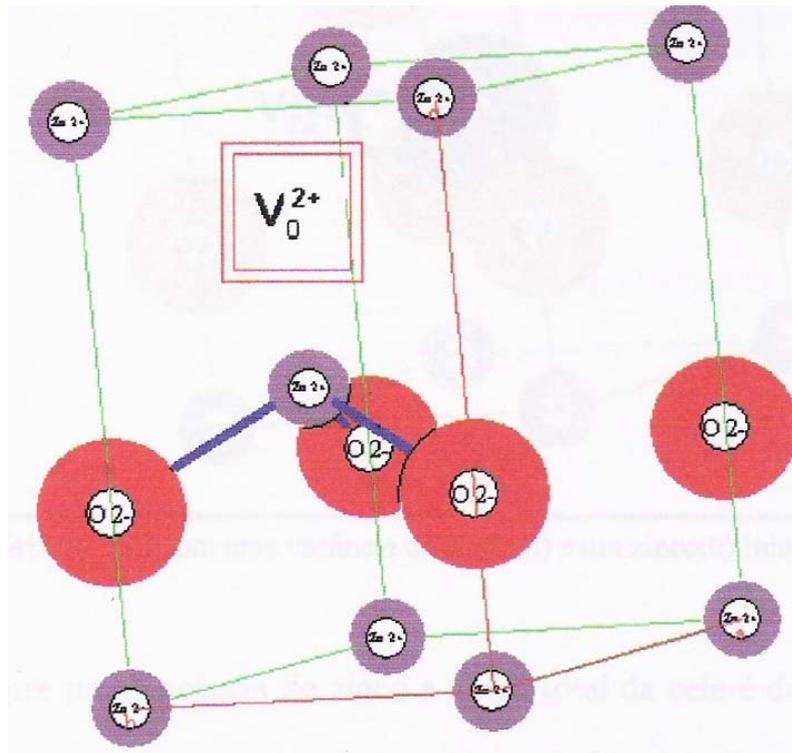


Figura I. 3. Cella unitária do ZnO com uma vacância de um íon oxí, Lima, S. A. M., 2005.

Se considerarmos uma vacância de zinco, como representada na figura I.4, a carga total da cela será $2-$ e representamos a vacância por V_{Zn}^{2-} . Esta vacância de zinco esta associada normalmente a presença de um átomo de zinco ou íon zinco(I) intersticial em um sítio octaédrico Zn_i^0 ou Zn_i^+ , respectivamente. A vacância e zinco pode doar um elétron e se tornar V_{Zn}^- . Se doar dois elétrons se torna uma vacância sem carga V_{Zn}^0 , Lima, S. A. M., 2005.

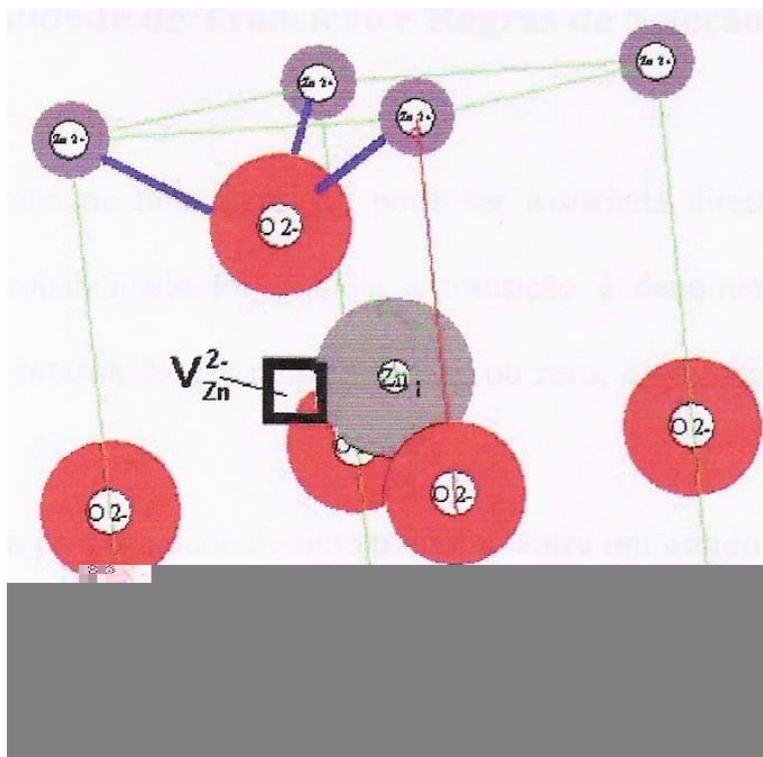


Figura I. 4. Cella unitária do ZnO com uma vacância de zinco (II) e um zinco (0) intersticial, Lima, S. A. M., 2005.

Embora pareça que a neutralidade da matéria não seja mantida no caso da formação de um destes defeitos devemos lembrar que eles não ocorrem isoladamente, uma vacância de oxigênio leva a redução do zinco e a formação de uma vacância de zinco, assim a soma das cargas entre vacâncias de oxigênio e zinco em celas adjacentes ou próximas é zero, o que garante a eletroneutralidade da matéria como um todo, Lima, S. A. M., 2005.

I.1.1.4 Propriedades Luminescentes do ZnO

O óxido de zinco é um material luminescente excitado na região do UV, comprimentos de onda menores de 385 nm, Kouyate, D., et al., 1990. A radiação absorvida é então transformada em outra forma de menor energia, sendo esta na região verde do visível.

A borda e absorção fundamental do ZnO corresponde à transição direta do mais alto nível da banda de valência para o mais baixo nível da banda de condução no ponto Γ da zona de Brillouin da estrutura wurtzita, no entanto, o nível de mais alta energia da banda de valência é dividido em três devido aos acoplamentos spin-

orbital e campo cristalino, resultando em três band gaps denominados A, B e C e conseqüentemente três diferentes níveis excitônicos. Normalmente $E_g^A \sim E_g^B$ e denominado $E_g^{A,B}$ correspondente ao gap do ZnO, já o E_g^C possui energia pouco maior, Tomm, J. W., et al., 2000. Na figura I.5 está representado o desdobramento da banda de valência, Lima, S. A. M., 2005.

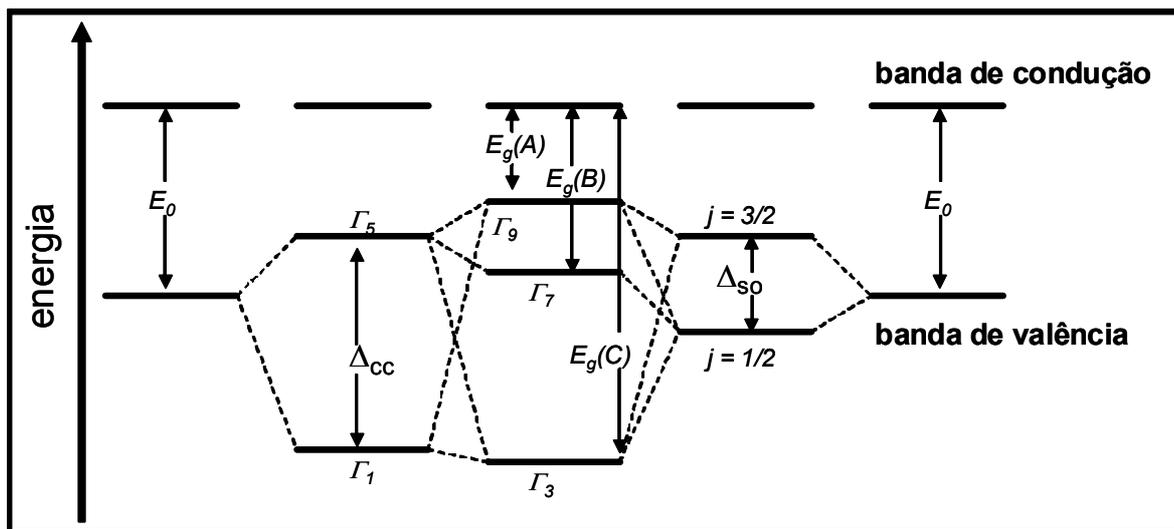


Figura I. 5. Divisão da banda de valência sob ação do campo cristalino e do acoplamento spin-órbita na estrutura cristalina wurtzita. À esquerda a divisão induzida somente pelo campo cristalino; à direita a divisão induzida pelo acoplamento spin-órbita; e no meio a combinação de ambos, Adaptado de Voon, L. C. L. Y., et al., 1996.

Devido a estas propriedades tem-se uma grande variedade de aplicações para o ZnO, muitas delas já citadas anteriormente.

I.1.2. Histórico do ZnO dentro do grupo de pesquisa

Em nosso grupo de pesquisa – Grupo de Materiais Luminescentes – sob a orientação da Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos, vários trabalhos já foram realizados e publicados sobre ZnO visando as mais diversas aplicações.

O primeiro trabalho relacionado ao ZnO foi desenvolvido por Cleidiane Gorete Zamprônio em 1992, no qual estudou-se a otimização no processo de obtenção de hidroxicarbonato de zinco dopado com manganês, para decomposição e posterior preparação de materiais luminescentes. Neste trabalho, preparou-se hidroxicarbonato de zinco puro e dopado com manganês por coprecipitação homogênea a partir de diferentes sais, que reagiriam com produtos da

decomposição da uréia a pH e temperaturas controladas. Da decomposição dos hidroxicarbonatos obteve-se óxidos. Foi realizado também neste mesmo trabalho um estudo sobre o efeito dos ânions cloreto e sulfato na morfologia tanto dos hidroxicarbonatos de zinco puro e dopado quanto dos óxidos de zinco puro e dopados obtidos a partir da decomposição dos anteriores. Observou-se que os ânions influenciam tanto na cristalinidade como na morfologia dos hidroxicarbonatos, e esses se decompõem topotaticamente. Neste trabalho pode-se concluir que os hidroxicarbonatos são bons precursores, pois podem ser obtidos com controle razoável da distribuição de partículas através de precipitação homogênea pela termólise a uréia e que são decompostos a óxidos à temperaturas baixas, próximas a 400 °C. Quanto a luminescência do óxido de zinco dopado com manganês pode-se observar uma larga faixa de emissão abrangendo quase toda a região do visível, com maiores intensidades nas regiões do verde e do vermelho, Zampronio, C. G., 1992. A partir deste trabalho foi publicado o seguinte artigo: Partículas esféricas de óxido de zinco puro e dopado e hidroxicarbonato de zinco, onde é feita uma investigação sobre o efeito dos ânions cloreto e sulfato na morfologia de precursores puros e dopados obtidos por soluções diluídas de sal de zinco na presença de uréia e seus produtos de decomposição térmica, Zampronio, C. G., et al., 1994.

Em sua dissertação de mestrado, no período de 1995 - 1997, Fernando Aparecido Sigoli, estudou a evolução morfológica de hidroxicarbonato e de óxido de zinco. Hidroxicarbonato de zinco foi obtido via precipitação a partir de meio homogêneo em diferentes tempos de precipitação. Óxido de zinco foi produzido a partir da decomposição topotática de hidroxicarbonato precipitado nos diferentes tempos de reação. Agregados esféricos porosos de hidroxicarbonato de zinco foram obtidos em tempos iniciais de precipitação, e a reação de decomposição produziu agregados porosos de óxido com diferentes morfologias em relação aquelas de seu precursor. Em tempos intermediários de precipitação obtiveram-se agregados do tipo esferolita para hidroxicarbonato e óxido de zinco, sugerindo que os agregados esféricos porosos inicialmente precipitados passaram por um processo de mudança de forma. Para tempos finais de precipitação verificou-se a presença de agregados do tipo esferolita e de partículas aciculares espalhadas na amostra, indicando processos de desagregação da esferolita. Pode-se também observar que as partículas aciculares que formam a esferolita são constituídas por sub-unidades com tamanho médio de 15 nm. Para a evolução morfológica no caso do óxido de zinco

observou-se a presença de partículas com forma esférica e acicular. Amostras de ZnO obtidas a 300 °C, apresentaram basicamente duas bandas no espectro de excitação, sendo a principal em torno de 377 nm, e duas bandas no espectro de emissão situadas em torno de 540 e 660 nm. Pode-se observar que o tempo de precipitação de hidroxicarbonato de zinco precursor do óxido de zinco teve influência nos níveis energéticos responsáveis pela excitação em torno de 377 e 405 nm. As bandas de emissão e de excitação mostraram ser dependentes da temperatura de tratamento térmico do óxido, sugerindo mudanças nas concentrações dos defeitos responsáveis por tais fenômenos, Sigoli, F. A., 1997. A partir dos resultados obtidos em sua tese, Fernando Sigoli publicou alguns artigos, entre eles estão:

- Evolução morfológica de ZnO originado de hidroxicarbonato de zinco. Este artigo descreve a relação entre a forma do ZnO e o tempo de precipitação do precursor hidróxido carbonato de zinco. Foi possível mostrar que a caracterização morfológica de amostras não uniformes podem ser avaliadas usando a teoria da constante dielétrica média fazendo cuidadosas análises espectrais por IV e que é possível monitorar a morfologia e a cristalinidade das partículas em função do tempo de precipitação do precursor e assim ter produtos com melhor confiabilidade, Sigoli, F. A., et al., 1997.

- Controle morfológico e propriedades luminescentes do ZnO. Neste trabalho foi relatado os efeitos da morfologia sobre as propriedades óticas do ZnO, mostrando que as condições experimentais para o preparo das amostras influenciam nas propriedades óticas finais do óxido de zinco. Os diferentes tempos de precipitação do precursor tem efeito na forma das partículas e também causam diferentes defeitos de rede no óxido de zinco, Sigoli, F. A., et al., 1998.

- Morfologia e cristalinidade de hidroxicarbonato de zinco obtido via precipitação homogênea: influência dos ânions cloreto e nitrato. Neste trabalho foi possível concluir que as características morfológicas e a cristalinidade do hidroxicarbonato de zinco são dependentes da concentração inicial dos reagentes em solução e do tipo de ânion empregado. No caso específico de precipitações contendo cloreto de zinco, a concentração inicial dos reagentes influencia acentuadamente a forma de partícula e a cristalinidade final dos produtos, sendo um fator decisivo na obtenção da forma desejada, Sigoli, F. A., et al., 2000.

No período de 1997 – 1999, em sua monografia, Sergio Antônio Marques de Lima estudou a influência de tratamentos térmicos nas características estruturais e

ópticas de óxido de zinco obtido topotaticamente. Neste trabalho hidroxicarbonato de zinco com partículas esféricas foi obtido via precipitação homogênea através de termólise a urea na presença de cloreto de zinco. Foi possível observar que as partículas esféricas obtidas se decompõem topotaticamente a óxido de zinco (285 °C). A evolução de alguns defeitos eletrônicos puderam ser acompanhadas pelo estudo espectroscópico de luminescência com base nas energias das transições e em algumas atribuições feitas na literatura, Lima, S. A. M., 1999. A partir desta monografia foi publicado o seguinte artigo:

- Correlação entre propriedades luminescentes e defeitos de rede do óxido de zinco, onde foi demonstrado a correlação entre propriedades luminescentes do ZnO obtido por hidroxicarbonato de zinco e os defeitos cristalinos em função do tratamento térmico, Lima, S. A. M., et al., 2001.

Vale ressaltar que os trabalhos citados anteriormente trouxeram uma imensa contribuição com relação à influência do tipo de síntese, ou de mudanças em parâmetros de síntese como tempo de precipitação, concentração de ânions, etc, na forma das partículas e nas propriedades espectroscópicas do ZnO. Estes trabalhos foram fundamentais para a evolução do grupo no que se diz respeito a obtenção de ZnO para aplicação direta em diferentes áreas.

Em 2000, os estudos se voltaram para propriedades elétricas, ópticas e estruturais do ZnO contendo íons terras raras Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} para a obtenção um luminóforo potencialmente aplicável na construção de dispositivos eletroluminescentes de filmes finos (TFELD). Amostras de ZnO e ZnO contendo diferentes proporções de európio, ou térbio, ou túlio foram preparadas via método dos polímeros precursores (Pechini) ou via método sol-gel. A amostra de ZnO apresentou emissão de banda larga centrada na região do laranja-vermelho, ou verde do espectro eletromagnético, dependendo da temperatura do tratamento térmico. As soluções Pechini ou Sol-gel foram utilizadas como precursoras da camada ativa de circuitos optoeletrônicos integrados do tipo (TFELD) para medidas de eletroluminescência. A intensidade de emissão dos dispositivos obtidos aumentou em função da tensão aplicada, mostrando bons resultados, Lima, S. A. M., 2005. A partir dos resultados obtidos em sua tese, Sergio Antônio Marques de Lima publicou os seguintes artigos:

- Óxido de zinco contendo európio obtido pelo método Pechini. Neste artigo ZnO:Eu^{3+} (0,1 e 3 % mol) com tamanho de partícula médio de 500 nm foram

preparadas pelo método Pechini. Espectroscopia de fotoluminescência destas partículas evidenciaram que não ocorre transferência de energia ZnO e o íon Eu^{3+} . O espectro de emissão a 77 K em mol de Eu^{3+} , Lima, S. A. M, et al. 2002.

- Solução Pechini como precursor para filmes de ZnO contendo Eu(III). Filmes finos foram obtidos a partir de solução Pechini por dip-coating. Filmes verdes foram termicamente tratados a 873 K para se obter filmes finos de ZnO contendo 1% em mol de Eu^{3+} . Como substrato utilizou-se placas de vidro Schott® tratadas hidrotermicamente. Todos os filmes obtidos mostraram um aspecto de mosaico devido a superfície do substrato. As partículas são menores que 250 nm com forma esférica. Os filmes obtidos são pouco transparentes a comprimentos de onda maiores que 300 nm e praticamente opaco a comprimentos de onda menores. Os íons Eu^{3+} foram detectados por espectroscopia de luminescência e pode-se observar transferência de energia da rede ZnO para o európio, Lima, S. A. M, et al. 2003.

- Eletroluminescência de baixa voltagem de filmes de óxido de zinco dopado com Térbio e Túlio. Neste artigo foi reportado que os filmes de ZnO dopado com Térbio e Túlio são adequados para aplicações eletroluminescentes. Dois dispositivos diferentes foram construídos com ITO/LiF/ZnO:TR/LiF/Al ou ITO/SiO₂/ZnO:TR/SiO₂/Al, onde ZnO:TR é um filme de ZnO contendo 10% em mol de Tb^{3+} ou Tm^{3+} . Os espectros de luminescência mostraram uma larga banda de emissão com máximo em 650 nm atribuída ao ZnO além de linhas finas do Tb^{3+} a 484 nm, 543 nm e 589 e do Tm^{3+} em 478 nm, 511 nm. A intensidade de emissão em função da voltagem aplicada foram também discutidas, Lima, S. A. M, et al. 2006.

Em 2003 Agnaldo de Souza Gonçalves iniciou um estudo de preparação de óxido de zinco dopado com gálio na forma de pó que em 2004 evoluiu para a preparação de filmes porosos em sua dissertação de mestrado para sensibilização com complexo de rutênio de filmes de óxido de zinco puro e dopado com gálio com o

Gonçalves, A. S., 2002a e Gonçalves, A. S., 2005. Alguns resultados foram publicados e outros estão em vias de publicação:

- Óxido de zinco dopado com gálio preparado pelo método Pechini, onde ZnO:Ga foi preparado pelo método citado a partir de citrato de zinco e hidróxido de gálio. A utilização do edta na forma ácida facilitou a manutenção dos íons metálicos em solução durante processo e proporcionou obtenção de partículas menores. A obtenção de partículas finas de ZnO:Ga por este método possibilita o uso deste em aplicações que requerem partículas pequenas, como em dispositivos catodoluminescentes, eletroluminescentes, entre outros, Gonçalves, A. S., et al., 2002b.

- Efeitos da formação de $ZnGa_2O_4$ nas propriedades estruturais e ópticas de ZnO:Ga na forma de pó. Neste trabalho observou-se que todas as amostras obtidas (com 1, 2, 3, 4 e 5 % em mol de gálio) apresentaram além da estrutura hexagonal wurtzita do ZnO a estrutura espinélio do galato de zinco, sendo que quantidade de galato de zinco presente aumenta com o aumento da concentração de dopante. A presença do galato de zinco no óxido de zinco dopado com gálio causa efeitos estruturais e ópticos nas propriedades optoeletrônicas do ZnO:Ga, Gonçalves, A. S., et al., 2006.

O trabalho apresentado nesta tese teve início em 2003 e como seu desenvolvimento um novo segmento surgiu dentro do grupo de pesquisa ao se utilizar o ZnO como filtros em protetores solares. Neste caso obteve-se ZnO tanto pelo método sol-gel quanto pelo método Pechini. Devido aos melhores resultados apresentados pelas amostras obtidas pelo método Pechini, utilizou-se ele para obtenção do ZnO a ser utilizado como filtro. Como este método teve uma grande importância no desenvolvimento do trabalho julga-se necessário uma breve descrição.

I.1.3. Método Pechini

O método Pechini é um método químico empregado na obtenção de óxidos inorgânicos na forma de pó, com tamanhos de partículas na ordem de algumas centenas de nanômetros. É muito utilizado na preparação de óxidos mistos, ou dopagem de óxidos, pois se tratando de uma solução como precursor, permite a distribuição uniforme dos cátions.

Este método foi originalmente proposto na década de 60 por Pechini, para a obtenção de óxidos a serem utilizados como capacitores. Este método explora a capacidade que certos ácidos α -hidroxicarboxílicos, entre eles ácidos láctico, cítrico e glicólico, tem para formar quelatos com diversos cátions. Estes cátions podem estar na forma de carbonato, citrato, hidróxido, alcóxido, nitrato e acetato. Na figura I.6 está representado de uma forma geral a complexação de um metal com ácido cítrico. A ligação coordenada se dá através do oxigênio dos grupos alcoólicos. Nesta figura está representada somente uma ligação de coordenação, no entanto, o número de coordenação depende do tamanho e da carga do metal.

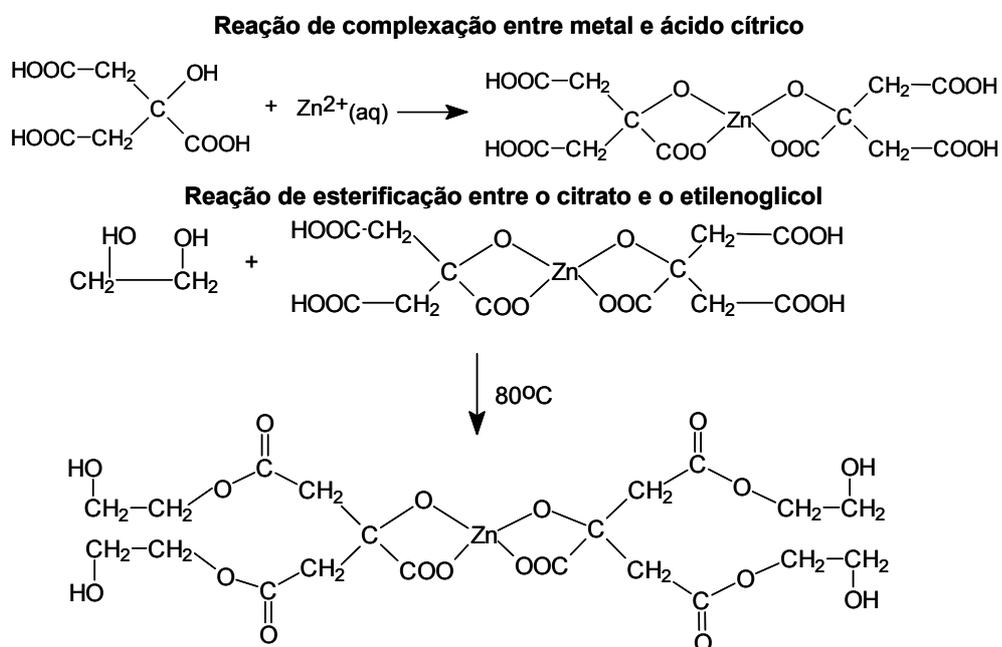


Figura I. 6. Esquema das reações na preparação da solução Pechini.

O quelato, depois de misturado a um álcool poli-hidroxilado (como etilenoglicol), sob aquecimento, poliesterifica-se formando uma resina de alta viscosidade. Durante a decomposição da resina a óxido, uma grande massa orgânica deve ser queimada. Os íons metálicos estão agregados a este material e são mantidos durante a decomposição da resina formando óxidos complexos a temperaturas mais baixas que no processo de obtenção por reações de estado sólido.

As vantagens do método Pechini são: habilidade para preparar composições complexas, boa homogeneidade através da mistura em solução, controle da estequiometria, além das baixas temperaturas para decomposição da resina a óxido,

650 °C para BaTiO₃ comparada com 1000 °C pela reação de estado sólido convencional, Segal, D., 1997.

O método Pechini vem sendo utilizado atualmente para a obtenção de nanopartículas, Maciel, A. P., et al. 2003.

I.2. METAS E OBJETIVOS

A meta deste capítulo é obter ZnO com diferentes tamanhos de partículas para posteriormente serem utilizadas como filtro em protetores solares.

Para a realização da meta citada acima tem-se como objetivos:

Estudar a influência de alguns parâmetros experimentais como tempo de condensação e adição de um dopante no tamanho de partícula e nas propriedades espectroscópicas do ZnO obtido pelo método sol gel.

Estudar o efeito do pH da solução Pechini e a presença ou ausência no reacional do etilenoglicol no tamanho médio e na faixa de distribuição de tamanho de partículas de ZnO e estudar o efeito do tamanho destas partículas na reflectância e na absorção na região do UV.

I.3. MATERIAL E MÉTODOS

I.3.1. Materiais

Acetato de zinco - $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Qeel

Isopropanol P.A.– $(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})$ – Synth

Hidróxido de sódio – (NaOH) – Mallinckrodt

Cloreto de cério III – 99,999% – (CeCl_3) - Aldrich

Ácido clorídrico P.A. - HCl - Synth

Xilenol orange 0,5%

Solução tampão acetato pH 6

Ácido cítrico monohidratado – $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ - Merck

EDTA sal dissódico P.A. – $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ – Synth

Etilenoglicol P.A. – $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$ - Synth

Hidróxido de amônia – (NH_3OH) – Mallinckrodt

Indicador negro de eriocromo

I.3.2. Métodos

II.3.2.1. Preparo da solução de cloreto de cério

Esta solução foi preparada e utilizada como meio para a dopagem do ZnO:Ce pelo método sol gel. Transferiu-se uma massa previamente calculada de cloreto de cério para uma cápsula de porcelana e dissolveu-se com uma pequena quantidade de HCl diluído sob agitação e aquecimento. Transferiu-se então a solução para um balão volumétrico de 250 mL, completando-se o volume com água deionizada. Determinou-se a concentração de íons cério em solução por análise complexométrica com solução de EDTA $0,010 \text{ mol L}^{-1}$.

II.3.2.2. Titulação complexométrica da solução de CeCl_3

Tomou-se três alíquotas de 5 mL de solução CeCl_3 e transferiu-se para três diferentes frascos de erlenmeyers juntamente com 10 mL de solução tampão acetato pH=6, mais o indicador Xilenol Orange e titulou-se as misturas com solução de EDTA $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando-se uma microbureta.

II.3.2.3. Preparo de ZnO puro e de ZnO:Ce pelo método sol gel

Preparou-se suspensões de partículas nanocristalinas de ZnO em isopropanol. Fez-se uma solução de 0,2400 g de acetato de zinco em 320 mL de isopropanol a 60 °C sob agitação por ultra-som. Depois a diluição com mais 600mL de isopropanol, resfriou-se a solução até 0 °C, nesta temperatura adicionou-se 0,0640 g de hidróxido de sódio. Após agitação em ultra-som a 65 °C sob refluxo por 10, 60, 120, 180, 240 e 300 minutos obteve-se suspensões transparentes de partículas de ZnO. As amostras de ZnO dopado com cério (ZnO:Ce) foram preparadas seguindo o mesmo procedimento descrito acima com adição de um volume calculado para dopagem de 3% em mol de CeCl₃ à solução de acetato de zinco.

As amostras obtidas de ZnO e ZnO:Ce em isopropanol foram coletadas após os tempos citados acima, resfriadas e então imediatamente caracterizadas.

II.3.2.4. Obtenção do ácido etilenodiaminotetracético

Obteve-se o ácido etilenodiaminotetracético (edta) por precipitação a partir de solução saturada do sal dissódico (Merck Triplex III, P. A.) ajustando-se o pH em torno de 1,2 utilizando-se ácido clorídrico (Merck, P. A.) 3 molL⁻¹.

II.3.2.5. Preparo da solução de citrato de zinco

Dissolveu-se uma certa massa de acetato de zinco dihidratado em água desionizada sob agitação e aquecimento. Em seguida adicionou-se uma massa de ácido cítrico monohidratado na proporção 1:1,2 em mol de zinco : ácido cítrico. A solução de citrato de zinco foi padronizada por gravimetria e estocada em frasco de vidro.

II.3.2.6. Titulação da solução de citrato de zinco

Para a determinação da concentração exata de zinco na solução de citrato de zinco fez-se uma titulação desta solução com solução de edta 0,01 mol L⁻¹. Para realização desta titulação adicionou-se 1 mL da solução de citrato de zinco em um erlenmeyer juntamente com 10 mL de tampão acetato pH 10 e negro de eriocromo com indicador. Fez-se a titulação utilizando-se uma microbureta com solução de edta 0,01 molL⁻¹, para uma maior certeza do resultado a titulação descrita acima foi realizada em triplicata.

II.3.2.7. Preparação da solução Pechini

A solução Pechini utilizada neste trabalho foi preparada pelo método Pechini modificado pela utilização de um aditivo (edta), obedecendo a relação molar de 1 : 3

: 1 : 16 em mol de zinco / ácido cítrico / edta / etilenoglicol. A quantidade de edta é calculada como sendo a necessária para complexar todos os íons metálicos presentes em solução. Assim, adicionou-se uma massa de ácido cítrico a um volume determinado da solução de citrato de zinco sob agitação. Quando a solução tornou-se límpida uma massa de edta foi adicionada. O acerto do pH da solução para 3, 5, 7, 9, 11 foi feito com hidróxido de amônio e em seguida foi feita a adição do etilenoglicol. A solução permaneceu sob aquecimento para evaporação da água até se obter uma solução viscosa.

Em uma das amostras a solução Pechini foi preparada sem a adição do etilenoglicol com o intuito de observar se na ausência do álcool poliidroxilado (etilenoglicol), ocorrem mudanças no tamanho médio e na faixa de distribuição de tamanho das partículas obtidas.

As diferentes amostras obtidas receberam os seguintes nomes, os quais serão utilizados nesta tese: pH 3, pH 5, pH 7 ce (com etilenoglicol), pH 9 e pH11. A amostra pH 7 se foi a obtida sem etilenoglicol.

II.3.2.8. Obtenção do ZnO a partir da solução Pechini

Para a obtenção do ZnO adicionou-se um certo volume da solução Pechini preparada a barquinhas de alumina, as quais foram submetidas a tratamento térmico a 300 °C por 30 minutos e a 900 °C por 4 horas.

Após o tratamento térmico citado acima, as amostras de ZnO foram mantidas em dessecador e submetidas a diferentes tipos de caracterizações

I.3.3. Caracterização

I.3.3.1. ZnO obtido pelo método sol gel

I.3.3.1.1. Microscopia

As características morfológicas tais como forma e tamanho foram caracterizados através de análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em um microscópio tipo Phillips CM200 com voltagem de aceleração de 135 kV. Para estas medidas as grades de cobre utilizadas como porta amostra foram submersas nas suspensões de ZnO, logo após os tempos de reação de 10, 120 e 300 minutos, sendo então secas e analisadas.

I.3.3.1.2. Espectoscopia de absorção

O espectrofotômetro Perkin Elmer-Lambda 14P foi utilizado para as medidas dos espectros eletrônicos de absorção de todas as suspensões em célula de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Amostras de ZnO e ZnO:Ce foram coletadas em tempo de reação de 10, 60, 120, 180, 240 e 300 minutos e submetidas imediatamente a medida de absorção.

I.3.3.1.3. Espectroscopia de luminescência

Na espectroscopia de luminescência utilizou-se o Espectrofluorímetro Spex 212L com lâmpada de xenônio contínua de 450 W, e fotomultiplicadora Hamamatsu R 298 refrigerada a água. Utilizou-se para tais experimentos fendas de 1 mm para a emissão e para a excitação, incremento de 1 nm com tempo de integração de 1 segundo e modo de aquisição *front face*. Como as amostras obtidas encontravam-se na forma de suspensão em isopropanol utilizou-se célula de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

I.3.3.1.4. Determinação do gap óptico

O gap de materiais semicondutores pode ser determinado opticamente através do espectro de absorção na região do UV-Vis por diferentes métodos. O método de Tauc tem sido largamente empregado desde quando foi proposto pela primeira vez por Wood, D. L., et al., 1972. Consiste basicamente na determinação do intercepto no eixo da abscissa de uma reta tangente à curva em um gráfico do quadrado do coeficiente de absorção óptica em função da energia de absorção dada em elétron-volts. Sendo assim, determinou-se o gap óptico das amostras obtidas em diferentes tempos de reação.

I.3.3.1.5. Contagem de tamanho de partícula

A determinação do tamanho médio de partículas foi feita de duas formas para comparação: 1) Calculou-se manualmente utilizando-se as fotomicrografias obtidas por MET e os programas computacionais Paint e Origin, 2) Utilizou-se uma relação experimental entre absorção e raio de partícula descrito por Meulenkamp, E. A., 1998.

I.3.3.2. ZnO obtido pelo método Pechini

I.3.3.2.1. Microscopia

As características morfológicas tais como forma e tamanho foram caracterizados através de análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em um microscópio tipo Phillips CM200 com voltagem de aceleração de 135 kV. Para estas medidas as amostras em pó foram suspensas em querosene e as grades de cobre utilizadas como porta amostra foram submersas nestas suspensões e então secas.

I.3.3.2.2. Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas em difratômetro Rigaku com ânodo rotatório de cobre, utilizando-se radiação $k\alpha_1$ do cobre (1,5418Å), com passo de 0,02°/10s de 30 a 140° em 2θ e monocromador curvo de grafite.

I.3.3.2.3. Espectroscopia de reflectância difusa

As medidas de reflectância difusa foram realizadas em espectrofotômetro CARY, modelo 500 Scan, UV-Vis-NIR, com acessório HARRICK para reflectância difusa. Para realização das medidas as amostras na forma de pó foram colocadas em suporte apropriado com o cuidado de manter a superfície das amostras o mais homogênea possível. Na figura I.7 esta um esquema do acessório de reflectância difusa utilizado.

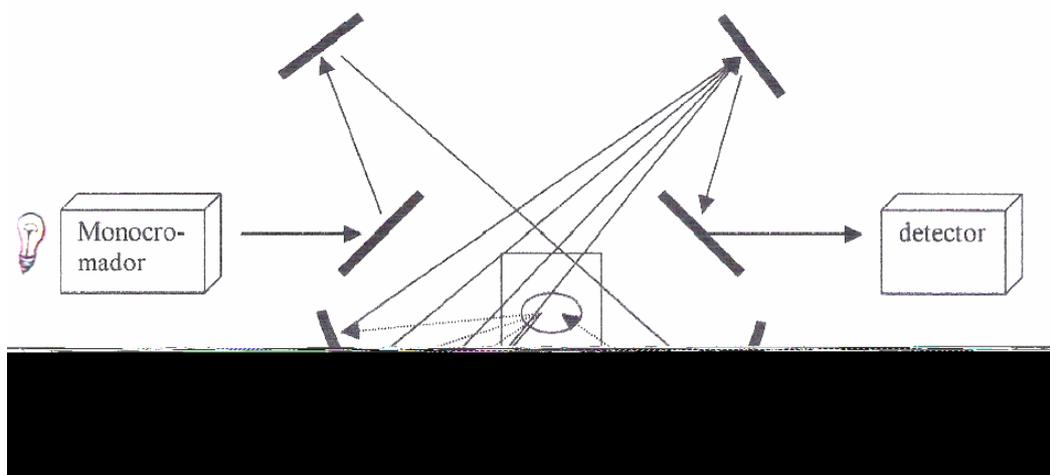


Figura I. 7. Esquema do acessório de reflectância difusa utilizado

I.3.3.2.4. Espectroscopia vibracional na região do IV

Os espectros vibracionais foram obtidos em espectrômetro Perkin Elmer FT-IR Spectrum 2000. As amostras na forma de pó foram diluídas em KBr para a realização das medidas.

I.3.3.2.5. Espectroscopia de luminescência

Na espectroscopia de luminescência utilizou-se o Espectrofluorímetro Spex 212L com lâmpada de xenônio contínua de 450 W, e fotomultiplicadora Hamamatsu R 298 refrigerada a água. Utilizou-se para tais experimentos fendas de 1 mm para a emissão e para a excitação, incremento de 1 nm com tempo de integração de 1 segundo e placas de quartzo como suporte.

I.3.3.2.6. Potencial zeta

As medidas de potencial zeta foram realizadas em equipamento Zeta Potencial Analyser – Zeta Plus – Brookhaven Instruments Corporation no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC).

I.3.3.2.7. Contagem de Tamanho de partículas

A contagem do tamanho médio de partícula foi feita utilizando-se as fotomicrografias obtidas por MET e os programas computacionais Paint e Origin. As fotomicrografias obtidas foram digitalizadas e utilizadas na contagem e medida do tamanho médio das partículas. A estimativa do tamanho médio das partículas foi feita da seguinte forma: as fotomicrografias foram digitalizadas, ampliadas 800 vezes do seu tamanho original e, através da sobreposição de uma grade, mediu-se o tamanho de cada partícula. Como este é um estudo comparativo, qualquer distorção que ocorra na imagem (oriunda da fotomicrografia original ou não) incorre em um erro mínimo, uma vez que todas foram analisadas da mesma maneira. Os dados coletados foram analisados através da construção de histogramas de frequência (%) em função do tamanho de partícula (nm).

I.4. RESULTADOS

I.4.1. ZnO obtido pelo método sol gel

Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Na figura I.8 estão representadas as fotomicrografias das amostras de ZnO obtidas. As amostras foram preparadas coletando-se o material diretamente da suspensão mãe no porta amostras, após os intervalos de 10, 120 e 300 minutos para ZnO e 120 minutos para ZnO:Ce. Depois de coletadas as amostras foram secas imediatamente para evitar qualquer outro efeito sobre o crescimento das partículas.

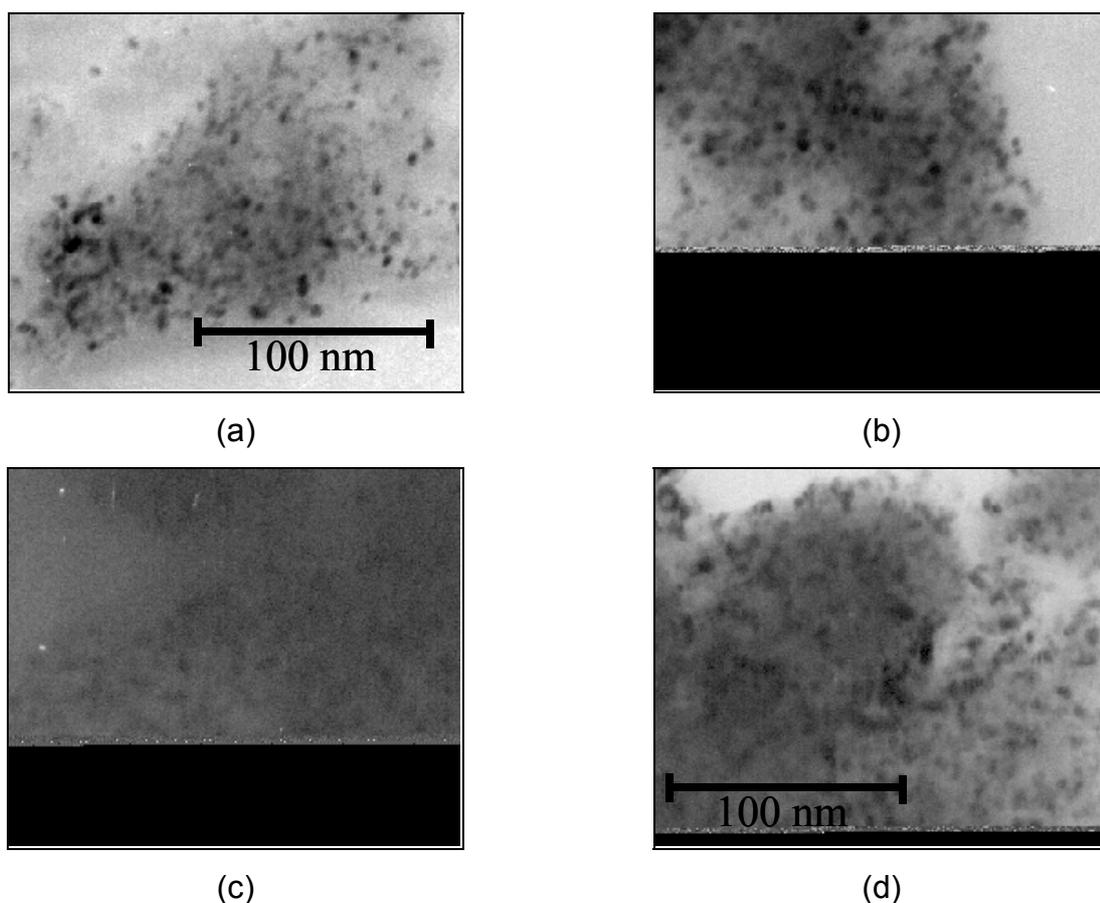


Figura I. 8. Fotomicrografias das amostras (a) ZnO 10 min., (b) ZnO 120 min, (c) ZnO 300 min e (d) ZnO:Ce 120 min.

Analisando-se as fotomicrografias apresentadas na figura I.8 é impossível observar se ocorreram mudanças no tamanho de partículas em função do tempo de reação, uma vez que a qualidade das fotos não é muito boa e que as partículas são muito pequenas para serem observadas a olho nu com o aumento utilizado. Sendo assim, realizou-se contagem de tamanho de partículas ampliando o tamanho das fotomicrografias, os resultados obtidos são apresentados na Tabela I.1.

Tabela I. 1. Tamanho médio de partículas calculado a partir das fotomicrografias obtidas por MET.

Alíquota/Tempo (minutos)	ZnO/10	ZnO/120	ZnO/300	ZnO:Ce/120
Diâmetro / Å	33 ($\pm 3,5$)	40 ($\pm 4,7$)	45 ($\pm 5,6$)	50 ($\pm 6,1$)

A partir dos resultados apresentados na tabela I.1 observa-se que o tamanho médio de partículas aumenta com o aumento do tempo de reação. Uma variação maior parece ocorrer na etapa inicial da reação, enquanto que para tempos maiores a taxa de crescimento parece ser menor. Esta observação é perfeitamente concordante com os valores de Eg e de tamanho de partículas calculados a partir dos espectros de absorção, os quais serão apresentados a seguir. Também a adição de cério ao sistema acelera o processo de crescimento das partículas, após 2 h de reação na presença dos íons cério as partículas são maiores do que após 5 h de reação na ausência deste dopante.

Espectroscopia de absorção na região do UV-Vís.

Mudanças no tamanho médio de partículas podem ocasionar mudanças nas propriedades espectroscópicas, como absorção e luminescência, uma vez que o regime de tamanho quântico seja atingido.

Partículas muito pequenas (nanocristalitos), menores que o raio de Bohr do exciton, não apresentam os mesmos espectros eletrônicos do que partículas maiores (macrocrystalitos). Isto porque nos nanocristalitos, quando a ligação é formada a deslocalização dos elétrons ainda não ocorreu. Mesmo para alguns nanocristalitos contendo milhares de átomos, o *band gap* observado é maior do que o dos macrocrystalitos, van Dijken, et al., 2000a.

Da teoria de bandas, o *band gap* é definido como a energia mínima necessária para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução (BV→BC), também desta teoria é o conceito de completa deslocalização dos elétrons nas bandas. A probabilidade de localização de um determinado elétron é maior nas nanopartículas devido ao confinamento quântico e é potencialmente aumentada se houver defeitos pontuais eletrônicos na superfície, Brus, L., 1986.

Um dos defeitos eletrônicos mais comuns na banda proibida é o exciton, com energia pouco menor do que o *band gap*, formado pela interação coulômbica entre um elétron promovido à BC e o buraco deixado na BV. Um exciton pode ser representado por um elétron "orbitando" um buraco e pode ser descrito por um modelo hidrogeniônico onde a carga móvel descreve um grande orbital 1s de raio a_{exc} chamado de raio de Bohr do exciton:

$$a_{exc} = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_0e^2} \epsilon_\infty \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) = a_0\epsilon_\infty \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad \text{(equação 1)}$$

onde, a_0 é o raio de Bohr do hidrogênio, 0,529 Å, ϵ_∞ a constante dielétrica relativa do meio a alta frequência, m_e^* e m_h^* são as massas efetivas do elétron e do buraco respectivamente, ambas em unidades de m_0 (massa real do elétron). Normalmente as massas efetivas dos portadores de carga são somente frações de m_0 . Isto combinado ao fato de que a interação coulômbica entre elétron e buraco é fortemente blindada pela alta constante dielétrica ($\epsilon_\infty \sim 5$), resulta em um raio de Bohr do exciton relativamente grande (~ 19 Å para o ZnO). Com a aproximação do raio da partícula ao raio do exciton de Bohr, o par elétron-buraco fica confinado espacialmente e assume um estado de alta energia cinética. Assim, considerando efeitos de confinamento quântico de tamanho em partículas de semicondutores, o raio de Bohr do exciton nos dá um indicativo das dimensões nas quais estes efeitos começam a se tornar relevantes.

A dependência do *gap óptico*, E^* , com o tamanho de partícula pode ser representado pela equação 2:

$$E^* = Eg + \frac{\hbar^2}{8\mu R^2} - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty R} \quad \text{(equação 2)}$$

Eg é o *gap* do material macrocristalino, μ a massa efetiva do exciton ($1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$), ϵ_∞ é a constante dielétrica em alta frequência, e R o raio da partícula. Nesta

equação duas correções são feitas em relação ao *gap*. O primeiro termo é uma correção de confinamento ($\propto R^{-2}$) e o segundo, ($\propto R^{-1}$) um termo de interação coulômbica. Embora esta equação não seja adequada para cálculo absoluto de E^* , a dependência do E^* em função do R pode descrever os resultados experimentais de deslocamento espectral dos máximos em função do tamanho das partículas, como mostra a figura I.9.

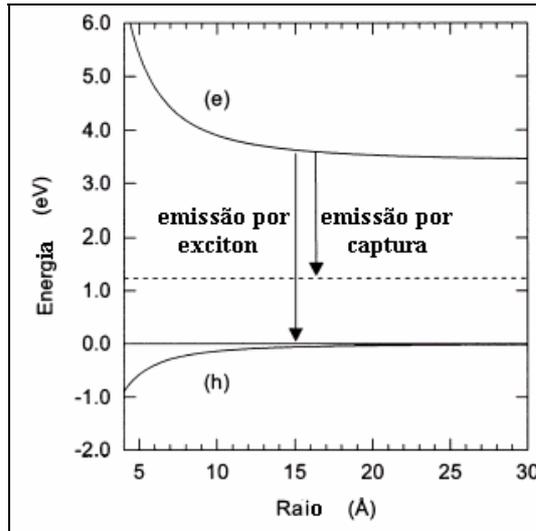


Figura I. 9. Esquema representando as possíveis emissões em nanopartículas de ZnO. (e) representa o deslocamento da banda de condução em função do raio da partícula ($\sim 1/m_e^*R^2$), (h) o deslocamento da banda de valência em função do raio da partícula ($\sim 1/m_h^*R^2$), e a linha pontilhada representa a posição energética de um nível profundo. Adaptado de van Dijken, et al., 2000a.

$$(e) = E_g + \frac{h^2}{8m_e^*R^2} - \frac{0,9e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty R} \quad \text{(equação 3)}$$

$$(h) = \frac{h^2}{8m_h^*R^2} - \frac{0,9e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty R} \quad \text{(equação 4)}$$

(e) é a borda da banda de condução e (h) é a borda da banda de valência. A mudança na banda de condução é uma função do tamanho da partícula e é determinada pela massa efetiva do elétron (m_e^*), que é $0,28 m_0$ para o ZnO. Para o deslocamento da borda da banda de valência a massa efetiva do buraco deve ser usado (m_h^*) que tem um valor de $0,50 m_0$ para o ZnO, van Dijken, et al. 2000a. Estas diferenças nas massas efetivas dos portadores de carga levam a um deslocamento diferente dependente do tamanho nas bordas de ambas as bandas.

Observando-se então a figura I.9 pode-se notar que partículas de ZnO com tamanho de partícula inferiores a aproximadamente 18 Å apresentam deslocamento da banda de condução, ou seja, irão ocorrer mudanças em suas propriedades espectroscópicas.

Assim, desde que o tamanho de partícula desloca a banda de absorção quando o regime de tamanho quântico é obtido e o tamanho de partícula depende do tempo de reação, um deslocamento da banda de absorção para comprimentos de onda maior em função do tempo de reação é esperado. No regime de tamanho quântico o gap de energia (E_g) é modulado em função do raio da partícula. Então, mudanças nos parâmetros experimentais, os quais mudam o tamanho de partícula, irão deslocar o E_g . Uma vez que o E_g é a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução, um deslocamento das bandas de absorção é esperado.

Na figura I.10 estão representados os espectros de absorção para as diferentes amostras de ZnO. Nesta figura pode-se observar que as bandas de absorção, atribuídas à transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução, deslocam para comprimentos de onda maior com o aumento do tempo de reação. Considerando-se que essa comparação pode ser melhor analisada para os 3 tempos menores já que a linha base e a absorção de maior intensidade são as mesmas pode-se dizer que este resultado sugere mais uma vez que o tamanho de partícula está crescendo com o aumento do tempo de reação. Uma vez que o aumento no tamanho dos nanocristalitos resulta na aproximação das bandas de valência e de condução, a energia absorvida por um elétron para que possa ser promovido fica menor em função do aumento do diâmetro da partícula.

O mesmo comportamento é observado na figura I.11 para as amostras dopadas com cério. Nenhuma absorção de energia menor que $\sim 3,7$ eV (~ 335 nm) referente à transição envolvendo íon cério foi observada. No entanto, as transições BV \rightarrow BC do ZnO dopado aparecem nos espectros deslocadas para energias menores quando comparadas com as observadas para a amostra não dopada, o que sugere um crescimento das partículas causado pela presença dos íons cério. Esta observação é coerente com os resultados de MET apresentados no item anterior.

Vale ressaltar que apesar de os tamanhos de partículas obtidos (33 a 50 Å) serem um pouco maiores que o raio de Bohr do exciton para o ZnO (~ 19 Å),

observa-se deslocamento das bandas de absorção. Os deslocamentos observados são bem mais evidentes para os tempos de reação menores, 10 e 60 minutos, ou seja para os menores tamanhos de partículas obtidos.

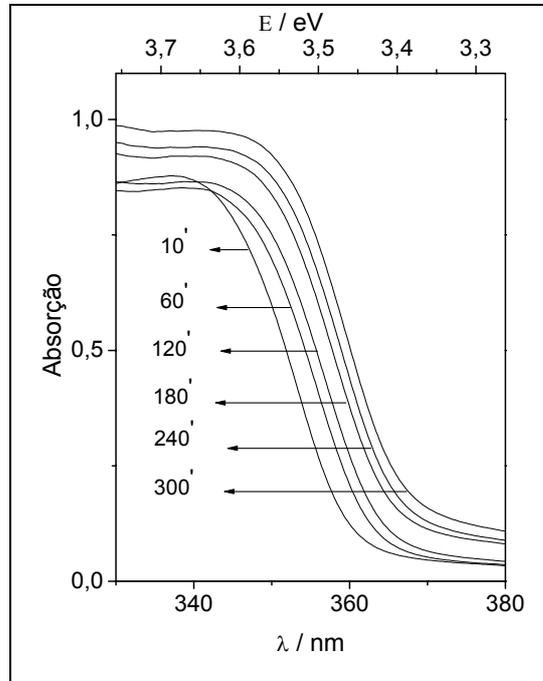


Figura I. 10. Espectros de absorção na região do UV-Vís das amostras de ZnO com diferentes tempos de reação.

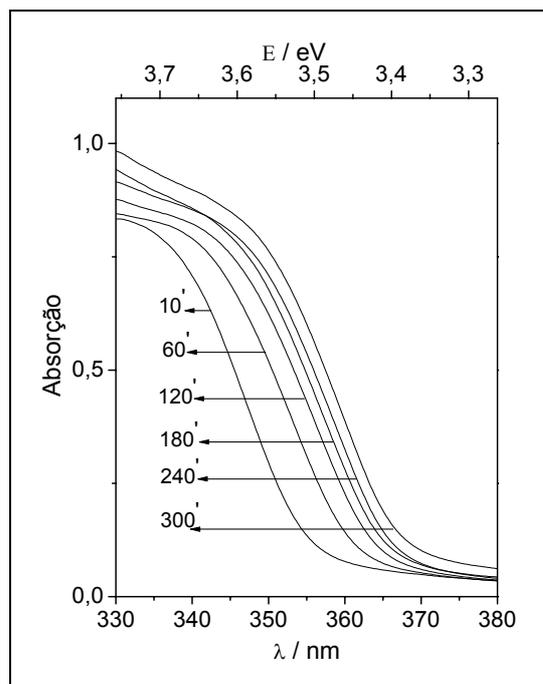


Figura I. 11. Espectros de absorção na região do UV-Vís das amostras de ZnO:Ce com diferentes tempos de reação.

Como já descrito anteriormente, os E_g das amostras de ZnO e ZnO:Ce foram determinados pelo método de Tauc, como exemplificado na figura I.12 para a alíquota da amostra pura retirada após 120 minutos do início da reação. O círculo no gráfico indica o E_g óptico determinado experimentalmente.

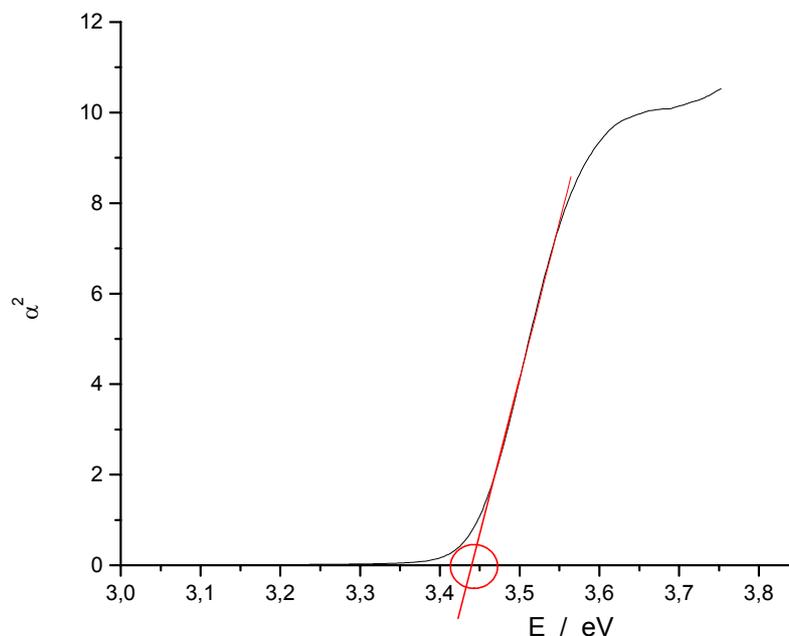


Figura I. 12. Gráfico de Tauc para determinação do E_g óptico para a amostra sem dopante com tempo de reação de 120 minutos.

Na figura I.13 estão representados os E_g das soluções puras e dopadas com cério em função do tempo de reação. Para ambas, o E_g decresce em função do tempo de reação, sugerindo que o tamanho de partícula aumenta com o aumento do tempo de reação.

Segundo descrito por van Dijken, et al., 2000a a reação que estamos estudando tem duas etapas: uma rápida de nucleação onde os núcleos são formados logo após a adição da base e uma segunda etapa mais lenta e fortemente dependente da temperatura que é o crescimento das partículas formadas na primeira etapa. Na figura I.13 vemos que os íons cério não afetam muito a primeira etapa da reação, formação dos núcleos. No entanto, como o E_g experimental é sempre menor para a amostra dopada com cério nos mesmos tempos de reação, concluímos que a etapa de crescimento das partículas sofre grande influência da presença dos íons cério. Sendo o E_g relacionado ao tamanho das partículas pela equação 2, podemos dizer que as partículas são maiores na presença dos íons cério

para os mesmos tempos de reação e que a velocidade de crescimento é também maior na presença dos íons cério, pois o coeficiente angular da reta sem cério é de $-1,7 \times 10^{-4}$ e com cério é de $2,50 \times 10^{-4}$, ver figura 13.

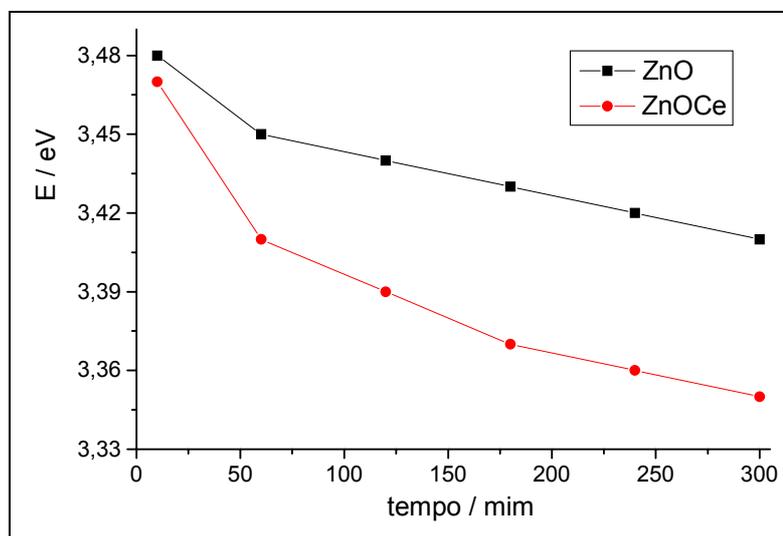


Figura I. 13. Eg óptico calculado pelo método de Tauc para as amostras de ZnO e ZnO:Ce em função do tempo de reação.

Usando uma relação experimental entre absorção e raio de partícula descrito por Meulemkamp, E. A., 1998, também foi possível determinar o tamanho das partículas, os quais estão mostrados na tabela I.2. Este método tem a limitação de somente permitir determinar diâmetros na faixa de 25-65 Å. Para partículas maiores que 65 Å a posição energética do Eg quase não varia com o tamanho de partícula e o erro nos valores de tamanho médio calculado é relativamente grande.

Tabela I. 2. Tamanho médio de partículas calculados usando uma relação experimental entre absorção e raio de partícula descrito por Meulemkamp, E. A., 1998.

Amostras / Tempo minutos	Diâmetro (Å)
ZnO/10	43
ZnO/60	48
ZnO/120	50
ZnO/180	52
ZnO/240	55
ZnO/300	56
ZnO:Ce/10	42
ZnO:Ce/60	53
ZnO:Ce/120	65

Os tamanhos de partículas determinados por este método estão entre 43-63 Å, já os determinados por MET estão entre 33-50 Å. A diferença entre os tamanhos médios de partículas determinados pelos dois métodos podem ser devido a erros na determinação do Gap de energia dos espectros de absorção e/ou à amostragem na determinação através das fotomicrografias. Os resultados indicam que o tamanho médio de partículas aumenta com o aumento do tempo de reação. A amostra de ZnO:Ce com 60 minutos de reação, 53 Å, tem praticamente o mesmo tamanho da amostra de ZnO com 300 minutos de reação, 57 Å. A amostra de ZnO:Ce com 120 minutos de reação apresenta partículas maiores (65 Å) que as amostras de ZnO com 300 minutos de reação (56 Å). Estes dados confirmam menores valores de E_g para as amostras de ZnO:Ce quando comparados com as amostras de ZnO.

Um gráfico do tamanho de partícula, calculado dos espectros de absorção, em função do tempo de reação é apresentado na figura I.14. Nota-se nesta figura que a dependência do crescimento das partículas com o tempo de reação é linear à temperatura constante de 65 °C. Pode-se observar, das duas curvas, que um

crescimento rápido ocorre até 60 minutos e então a razão de crescimento decresce mostrando uma dependência linear com o tempo de reação.

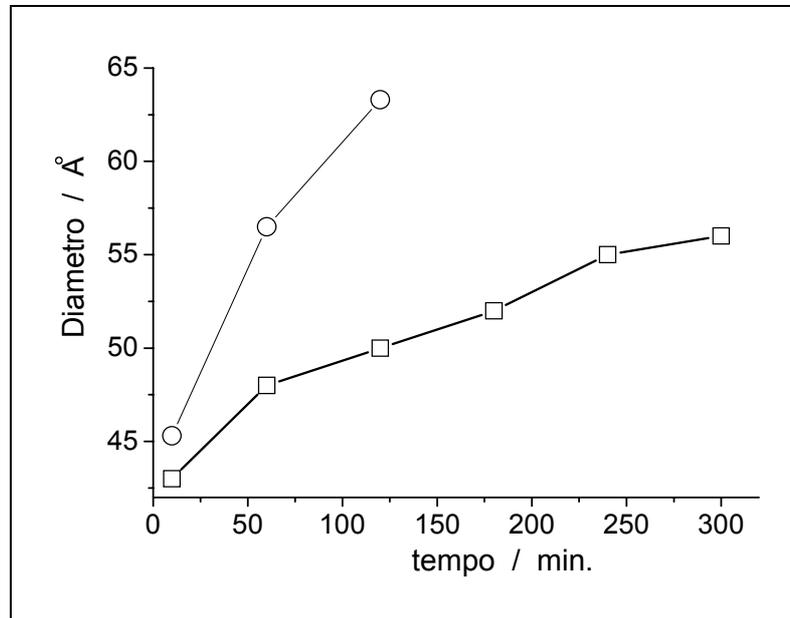


Figura I. 14. Dependência do tamanho de partícula em função do tempo de reação das diferentes amostras de ZnO e ZnO:Ce. □ representa amostras de ZnO e ○ representa amostras de ZnO:Ce.

Espectroscopia de luminescência

O óxido de zinco apresenta banda larga de emissão característica provocada pela recombinação do par elétron-buraco originada pela ativação do semicondutor. Como estamos tratando de um sólido, a teoria de bandas é muito útil para traçarmos um modelo que explique este fenômeno. Na figura I.15 estão representadas algumas transições possíveis entre as bandas e os níveis eletrônicos que podem existir dentro da banda proibida (defeitos eletrônicos).

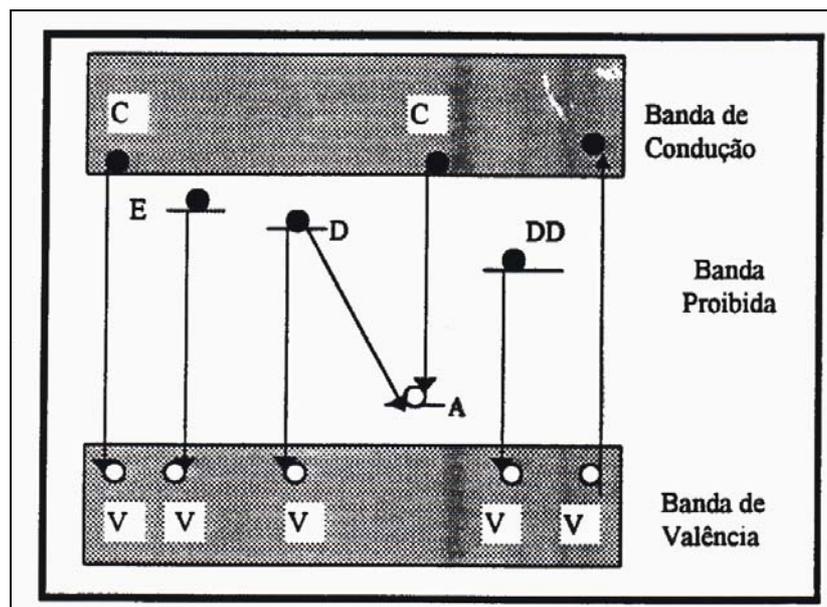


Figura I. 15. Representação esquemática dos processos de recombinação elétron (•) buraco (o) na banda proibida. Figura adaptada de Lumb, 1978.

A recombinação eletrônica correspondente à banda de condução – banda de valência (C-V) pode ser detectada à temperatura ambiente, porém o decaimento radiativo do exciton a banda de valência (E-V) somente é detectado em materiais com alto grau de pureza e à baixas temperaturas. O decaimento do nível doador (D) à banda de valência pode ocorrer com energia próxima à energia da banda proibida, quando o nível doador estiver energeticamente próximo a banda de condução (nível raso), e pode ocorrer com energia menor quando o nível doador é profundo (DD). O processo (C-A) ocorre quando o elétron situado na banda de condução de um semicondutor intrínseco decai radiativamente a um estado receptor (A) ionizando-o. Quando os estados doadores e receptores estão presentes no semicondutor, transições radiativas (D-A) podem ocorrer se o elétron decai do estado doador ao estado receptor, Lumb, M. D., 1978.

Se uma destas diferenças de energia se situar próxima ou na região do visível, o material então apresentará cor, como por exemplo, a cor branco-amarelada que o óxido de zinco pode apresentar, Weller, M. T., 1994.

Os defeitos eletrônicos surgem devido à presença de impurezas (dopantes ou contaminantes) ou como no caso do óxido de zinco, por exemplo, estes defeitos são auto gerados por processos de migração do zinco para espaços intersticiais seguido de redução do metal e conseqüente perda de oxigênio, como descrito na introdução.

Apesar de vários trabalhos existirem na literatura sobre o assunto, ainda não são claras as reações de formação dos defeitos em função da temperatura e nem os mecanismos que descrevem as absorções e emissões do óxido de zinco.

Quanto as atribuições às bandas, Lima, S. A. M., 1999, fez uma tabela reportando alguns trabalhos encontrados na literatura relacionados a luminescência do ZnO, estes dados se encontram na tabela I. 3.

Tabela I. 3. Resultados de luminescência para óxido de zinco, Lima, S. A. M., 1999.

PARÂMETROS	ESTUDOS E RESULTADOS	LITERATURA
Luminescência	Estudo da luminescência em função da concentração de dopantes	Liu, 1992 e Garcia, 1987
Posição energética das emissões	São observadas duas emissões principais: verde (530 nm) e amarela (570 nm). A emissão verde foi detectada em óxido de zinco puro e dopado com Mn e Bi. O λ aumenta com o aumento da temperatura do tratamento térmico.	Riehl, 1981, Liu, 1992 e Garcia, 1987. Shakahara, 1992
Posição energética da excitação	ZnO obtido pelo método sol gel é excitado com λ maiores com o aumento da concentrações de ZnO e desloca para λ menores com a diminuição do tamanho de partícula.	Shakahara, 1992
Intensidade da luminescência em função do tipo de dopante	Supressão da emissão verde por transferência de energia para o metal dopante ou reabsorção da luz emitida pelo metal	Kouyate, 1990
Intensidade da luminescência com a temperatura de tratamento térmico	Diminuição das intensidades de ambas emissões (verde e amarela) com o aumento da temperatura até 800 °C e aumento da emissão no verde a temperaturas de 900 °C para amostras de ZnO dopadas	Garcia, 1987 e Ramanachalan, 1995
Foto e catodoluminescên	Banda com máximo em 505 nm (verde) atribuída a recombinação elétron-fónon	Nikitenko, 1993

cia e espectros de reflectância de exciton		
Emissão Verde	Excesso de zinco (Zn_i) ^{a,b} e ou vacâncias de, oxigênio (V_o) ^c	(a) Liu, 1992 (b) Ramanachalan, 1995, (c) (c) Riehl, 1981
Emissão Amarela	Excesso de oxigênio (O_i) e ou vacâncias de zinco	Riehl, 1981, Liu, 1992, Hayashi, 1995 e Ramanachalan, 1995

Dados mais atuais indicam que a emissão no visível também pode ser observada na região do laranja, Li, D., 2004, devido a recombinação elétron/buraco fotogerados.

É possível que a emissão no visível tenha diferentes origens em diferentes amostras, Lima, S. A. M., 2005. Resultados de estudo de nanopartículas de ZnO obtidos por van Dijken, 2000a, indicam que devido a alta razão superfície/volume das partículas de ZnO, capturas eficientes e rápidas dos buracos fotogerados em sítio na superfície são esperados. Um provável candidato para esta captura são os íons O^{2-} na superfície.

Espectros de excitação e de emissão:

Todas as soluções estudadas apresentaram luminescência, mesmo as primeiras alíquotas retiradas após 10 minutos do início da reação, o que nos permitiu seguir esta cinética através da espectroscopia de luminescência. Na figura I.16 são apresentados os espectros de excitação das amostras de ZnO. Nota-se que há grande concordância com os espectros de absorção apresentados na figura I.10. A banda com máximo em torno de 350 nm é atribuída à transição $BV \rightarrow BC$. O deslocamento dos máximos das bandas aqui como na absorção também é atribuído ao efeito quântico de tamanho, seguindo a mesma ordem: para maiores tempos

ocorre crescimento das partículas e o máximo de excitação é deslocado para energia menor.

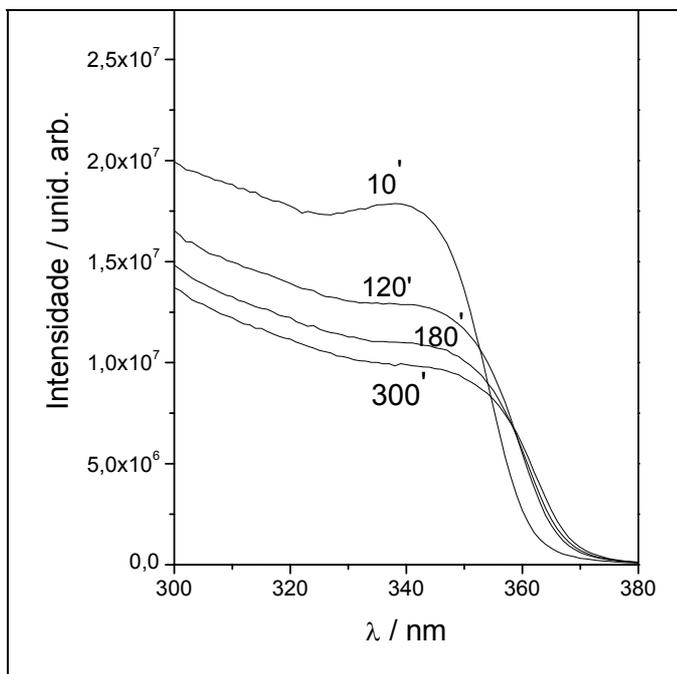


Figura I. 16. Espectros de excitação à temperatura ambiente, λ em 575 nm, das amostras de ZnO com diferentes tempos de reação.

Calculou-se também a partir dos espectros de excitação das amostras de ZnO os valores de E_g , utilizando-se novamente o método Tauc, os quais estão apresentados na tabela I.4.

Tabela I. 4. Valores de E_g para as amostras de ZnO em diferentes tempos de reação, calculados a partir dos espectros de excitação.

Amostra	E_g calculado (eV)
10 min.	3,27
60 min.	3,34
120 min.	3,35
180 min	3,37
240 min.	3,37

Comparando-se os valores e E_g calculados a partir dos espectros de absorção com os calculados a partir dos espectros de excitação nota-se uma

pequena diferença entre os valores. Esta diferença pode estar associada ao espalhamento de luz pelas partículas de ZnO, espalhamento Rayleigh

Com excitação fixa em torno de 345 nm é possível observar duas bandas de emissão como mostra a figura I.17. Uma na região do UV, fina e de menor intensidade, com máximo em torno de 360 nm (3,44 eV) atribuída a emissão excitônica do ZnO e a outra larga e intensa centrada em torno de 570 nm (2,18 eV) atribuída a decaimentos da BC ou de níveis rasos para níveis profundos na banda proibida, esses atribuídos por van Dijken et al. 2000b como sendo vacâncias de oxigênio $V_{O\bullet\bullet}$. Também nos espectros de emissão o deslocamento em função do tempo de reação é observado tanto para a banda no UV como no visível. Como a emissão do exciton está intimamente relacionada ao E_g , observa-se um comportamento de deslocamento muito semelhante à variação encontrada para o E_g , a alíquota em 10 min está muito mais deslocada para energia maior do que as outras. Na tabela I.5 estão apresentados os valores de λ dos máximos de emissão observados para a banda do éxciton.

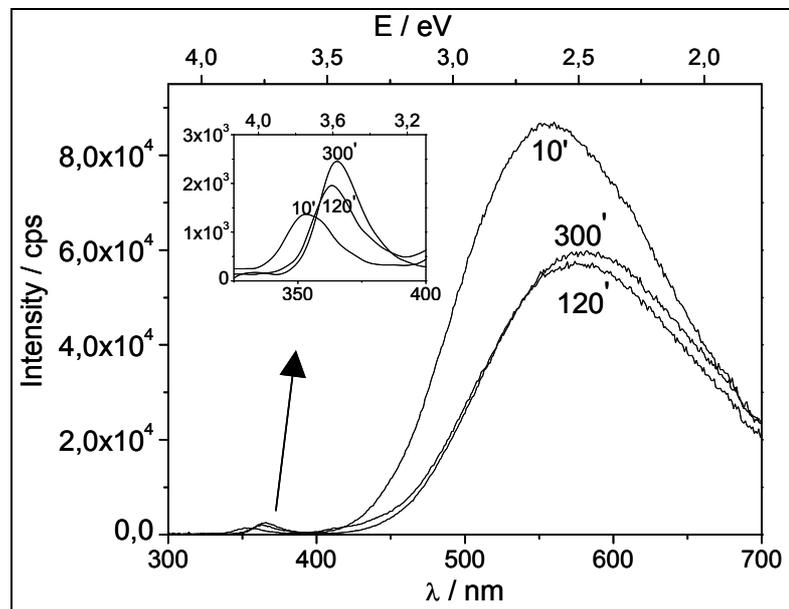


Figura I. 17. Espectros de emissão à temperatura ambiente, λ em 280 nm, das amostras de ZnO com diferentes tempos de reação.

Tabela I. 5. Deslocamento no máximo da banda de emissão do éxciton em função do tempo de reação.

Tempo (minutos)	Posição do λ máximo (nm)
10	353
120	363
300	365

Nas figuras I.18 e I.19 são apresentados os espectros de excitação e de emissão, respectivamente nos diferentes tempos da solução dopada com cério. Os mesmos perfis da solução sem dopante são observados aqui, inclusive as mesmas seqüências de deslocamento, que concordam com os espectros de absorção apresentados na figura I.11. Nota-se nestes espectros que não é observada nenhuma emissão característica do íon cério. Esta não emissão pode estar ocorrendo porque as medidas foram realizadas em solução e como o íon cério esta presente em uma quantidade muito pequena (dopante) sua emissão é muito fraca para ser detectada, ou ainda por o íon cério estar em solução sua emissão pode estar sendo desativada através de multifonons ou multivibração. No entanto, considerando que não foi observada a absorção referente ao cério, também não se esperava observar a emissão.

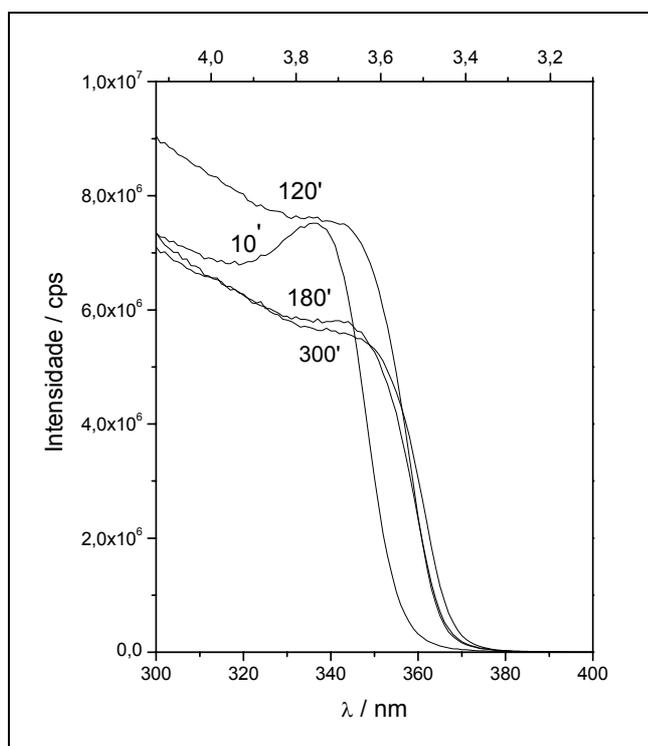


Figura I. 18. Espectros de excitação à temperatura ambiente, λ em 575 nm, das amostras de ZnO:Ce com diferentes tempos de reação.

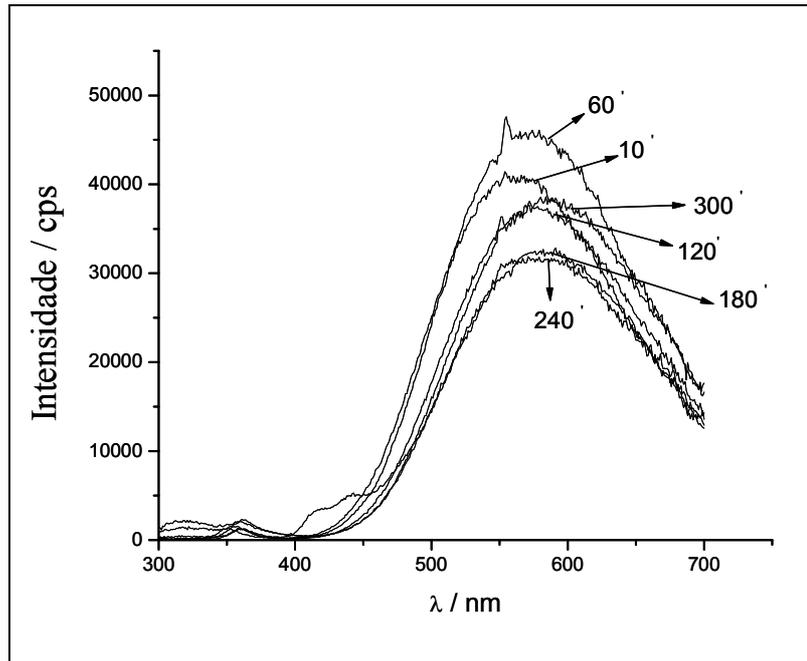


Figura I. 19. Espectros de emissão à temperatura ambiente, λ em 280 nm, das amostras de ZnO:Ce com diferentes tempos de reação.

Com os resultados apresentados acima, referentes ao ZnO obtido pelo método sol gel, publicou-se o artigo Influência do tempo de reação nos tamanhos de partículas de ZnO e ZnO:Ce pelo método sol gel, Flor, J., et al., 2004.

I.4.2. ZnO obtido pelo método Pechini

Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As fotomicrografias eletrônicas de transmissão de ZnO obtido em pH 3, pH 5 e pH 7 ce estão na figura I.20 e as do ZnO obtido em pH 7 se , pH 9 e pH 11 estão na figura I.21. Todas as barras de escala referentes às micrografias equivalem a 500 nm.

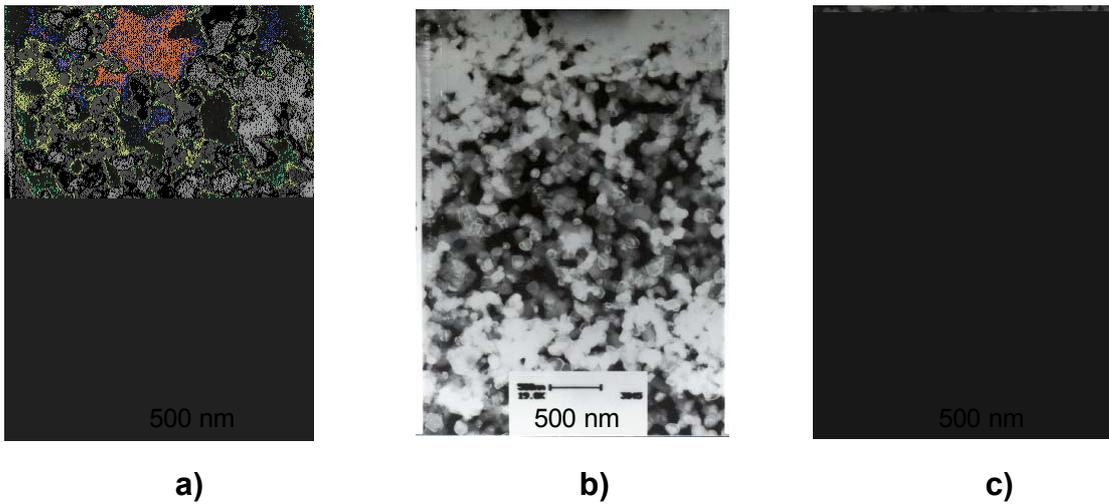


Figura I. 20. Fotomicrografias de MET das amostras de ZnO obtido em pH: a) 3,0; b) 5,0 e c) 7,0 ce.

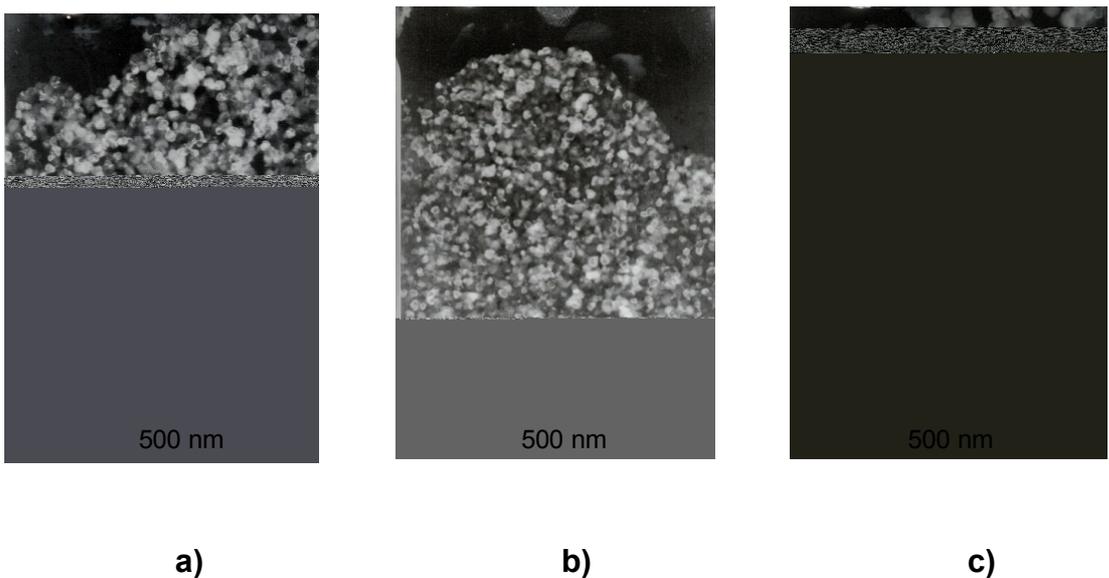
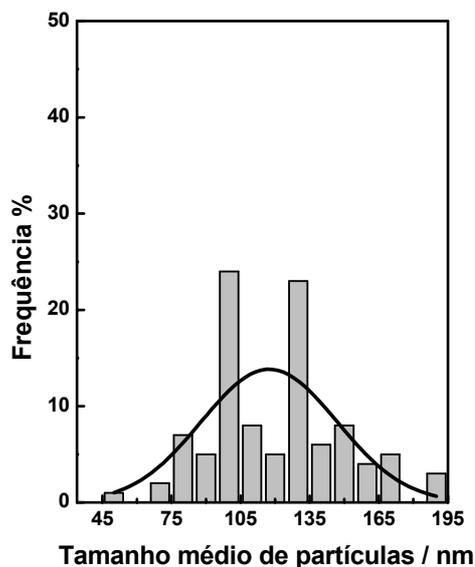
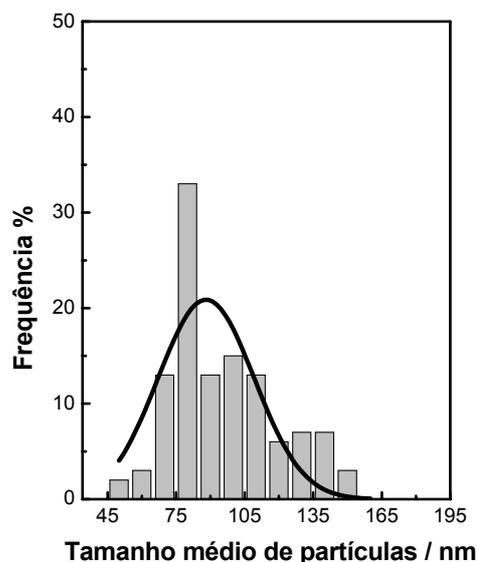


Figura I. 21. Fotomicrografias de MET das amostras de ZnO obtido em pH: a) 7,0 se; b) 9,0 e c) 11,0.

A partir das fotomicrografias obtidas por MET foram construídos histogramas de frequência a partir dos resultados obtidos da contagem de tamanho das partículas com o objetivo de estudar o efeito do pH no tamanho de partícula. Os histogramas de frequência referentes ao ZnO obtido em diferentes valores de pH estão representados nas figuras I.22, I.23 e I.24.

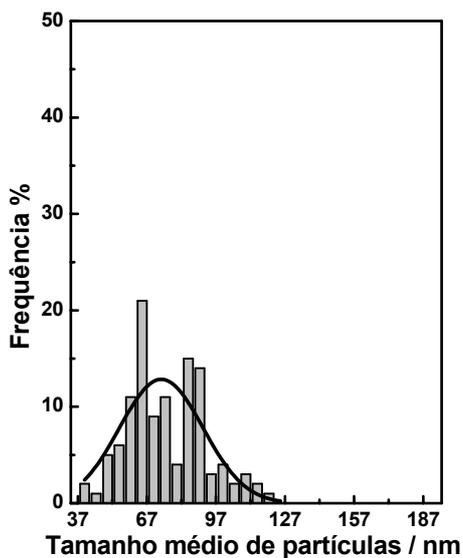


a)

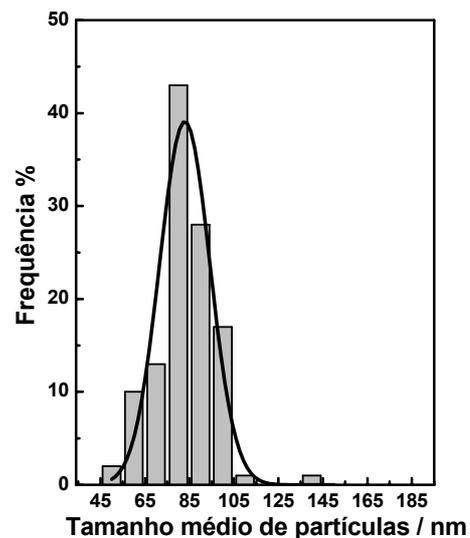


b)

Figura I. 22. Histograma de tamanho médio de partícula determinado para ZnO obtido: a) em pH 3; b) em pH 5.



a)



b)

Figura I. 23. Histograma de tamanho médio de partícula determinado para ZnO obtido: a) em pH 7 ce; b) em pH 7 se.

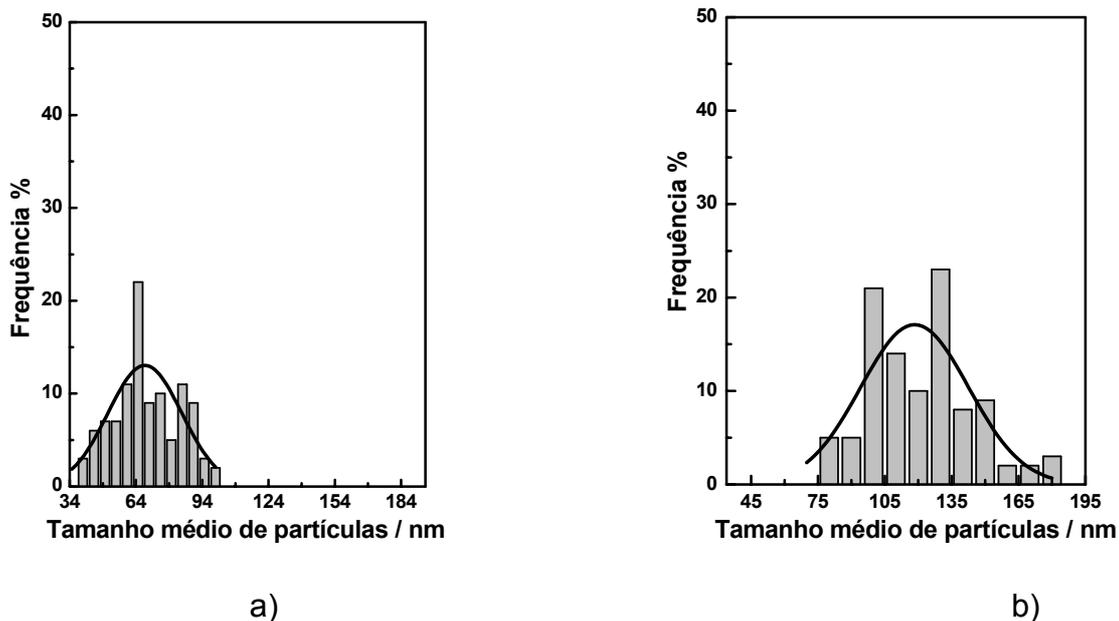


Figura I. 24. Histograma de tamanho médio de partícula determinado para ZnO obtido: a) em pH 9 ; b) em pH 11.

Nos histogramas apresentados nas figuras I.22, I.23 e I.24 observa-se uma alta dispersão nos tamanhos das partículas, sendo que cada amostra apresentou uma distribuição diferente. No histograma apresentado na figura I.22 (a), referente à amostra obtida em pH 3, observa-se uma faixa de distribuição de tamanho de partícula de 45 a 195 nm, com tamanho médio de partícula de 120,5 nm e moda, família mais populosa (com maior frequência), de 96,8 a 104 nm. Vale ressaltar que outra família com frequência alta também é observada de 126,4 a 134 nm, ou seja, para a amostra com pH 3 a maioria das partículas obtidas está nestas faixas de tamanho. Já para a amostra obtida em pH 5, figura I.22 (b), nota-se que existe apenas uma família mais populosa com moda de 76,5 a 84,0 nm, tamanho médio de partícula calculado igual a 95,3 nm e faixa de distribuição de 45 a 165 nm. Na figura I.23 (a) encontra-se o histograma referente à amostra obtida em pH 7 ce, onde se observa uma distribuição de tamanho de partícula de 37,5 a 128 nm, tamanho médio de partícula de 75,2 nm e moda de 63,3 a 67 nm. Para a amostra com pH 7 se, a partir do histograma apresentado na figura I.23 (b) pode-se observar tamanho médio de partícula de 82,3 nm, com distribuição de tamanho de partícula de 45 a 155 nm e moda de 76,2 a 84 nm. Nas figuras I.24 (a) e (b) encontram-se os histogramas referentes às amostras com pH 9 e pH 11, respectivamente. Para a amostra com pH

9 determinou-se uma faixa de distribuição de tamanho de partícula de 32,5 a 103 nm, moda de 63,1 – 67 nm e tamanho médio de partícula de 63,8 nm. Já para a amostra de ZnO obtida em pH 11, faixa de distribuição de tamanho de partícula de 65 a 185 nm, moda de 126,1 – 134,1 nm e tamanho médio de partícula de 120,4 nm foram encontrados.

Para uma melhor comparação das diferentes informações obtidas a partir dos histogramas de freqüência, os dados de tamanho médio de partícula, desvio padrão e moda estão reunidos na tabela I.6.

Tabela I. 6. Valores de tamanho médio de partícula, desvio padrão e moda obtidos no estudo do efeito do pH na obtenção de ZnO pelo método Pechini.

pH	Tamanho médio de partículas (nm)	Moda (nm)	Desvio Padrão	Tamanho mínimo (nm)	Tamanho máximo (nm)
3,0	120,5	96,8 - 104,0	27,5	45,0	195,0
5,0	95,3	76,5 – 84,0	23,3	45,0	165,0
7,0 ce	75,2	63,3 – 67,0	17,1	37,5	128,0
7,0 se	82,3	76,2 – 84,0	13,3	45,0	155,0
9,0	68,3	63,1 – 67,0	14,7	32,5	103,0
11,0	120,4	126,1 – 134,0	22,8	65,0	185,0

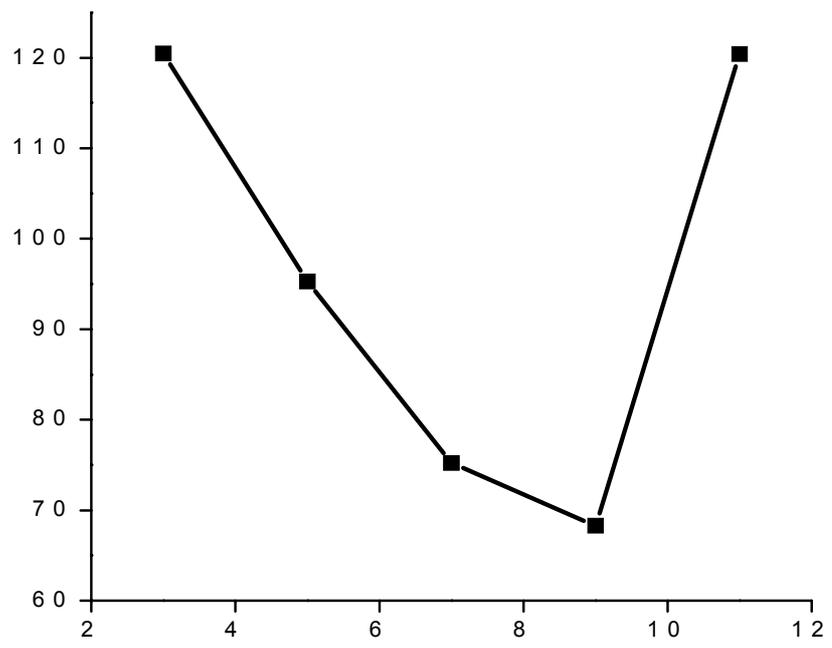
A amostra com pH 3 apresentou maior faixa de distribuição e tamanho médio de partícula. Com o aumento do pH observa-se que há uma diminuição tanto no tamanho médio de partícula quanto na faixa de distribuição de tamanho de partícula até o pH 9, acima do qual o tamanho médio de partícula e a faixa de distribuição aumentam. A amostra de ZnO obtida em pH 9 apresentou o menor tamanho médio de partícula e a menor faixa de distribuição de tamanho de partícula. A seguir será apresentada uma proposta para tentar explicar a diminuição no tamanho de partículas em função do aumento do pH.

Em pH 3 o edta (forma ácida será representada por H_4Y) existe predominantemente na forma H_3Y^- , ou seja, possui apenas três pontos de coordenação, Flaschka, H. A., 1964, limitando assim a ramificação da cadeia durante a polimerização. Desta forma, as entidades Zn – O estarão mais próximas,

favorecendo a agregação e aumentando o tamanho de partículas. Assim, o ZnO obtido em pH 3 apresenta maior tamanho de partículas que o obtido em pH 5 devido a limitação na polimerização, aumentando o tamanho médio de partículas. Em pH 7 o edta possui de 4 a 5 pontos de coordenação (H_2Y^{2-} e HY^{3-} , Flaschka, 1964), proporcionando condições para que uma polimerização de forma mais ramificada que em pHs 3 e 5. Para pHs maiores, como pH 9, podem existir quatro possibilidades para a poliesterificação envolvendo o ácido cítrico e de 5 a 6 pontos de coordenação pelo edta (HY^{3-} e Y^{4-} , Flaschka, H. A., 1964), resultando na formação de cadeias poliméricas mais ramificadas. A ramificação da cadeia possibilita um maior distanciamento entre os quelatos, desfavorecendo a agregação de entidades Zn – O e, portanto, diminuindo o tamanho de partículas. Quando a quantidade de íons OH^- é muito grande, como por exemplo em pH 11, pode ocorrer a total desprotonação do ácido cítrico, do etilenoglicol e do edta. Desta forma, a probabilidade da ocorrência da poliesterificação será muito baixa, favorecendo a agregação de entidades Zn – O e, portanto, o aumento do tamanho de partículas.

Comparando-se agora o efeito da adição ou não do etilenoglicol observa-se que a amostra sem etilenoglicol apresenta um tamanho médio de partícula praticamente igual ao da amostra com etilenoglicol, considerando-se o desvio padrão. Nota-se, porém, que a amostra com pH 7 se apresenta uma faixa de distribuição de tamanho de partícula um pouco maior que as partículas da amostra pH 7 ce. Este efeito pode ser observado através da largura da curva Gaussiana apresentada no histograma da figura I.23 (b), que é mais estreita quando comparada não somente com a amostra com pH 7 ce (figura I.23 a), mas com todas as demais amostras. Desta forma, para um mesmo valor de pH, a ausência do etilenoglicol faz com que ocorra uma diminuição na faixa de distribuição de tamanho de partícula, pois a presença do mesmo representa uma forma a mais para que a polimerização ocorra. A ausência do etilenoglicol, por diminuir as possibilidades pelas quais a polimerização pode ocorrer, proporciona a obtenção de cadeias poliméricas mais uniformes, ou seja, uma menor faixa de distribuição de tamanho de partícula.

Na figura I.25 está representada a relação entre o pH e o tamanho médio de partícula de ZnO obtido pelo método Pechini.



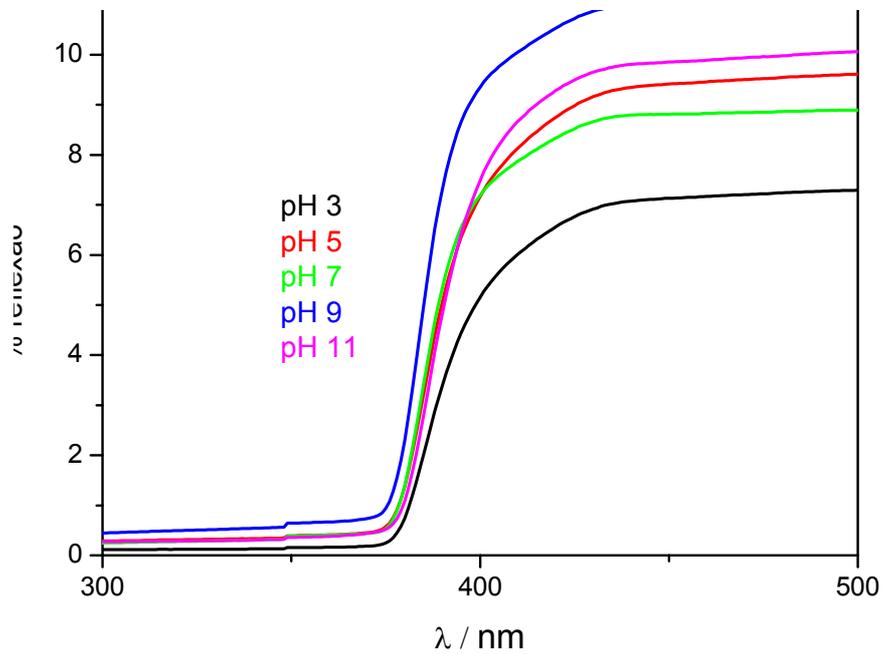
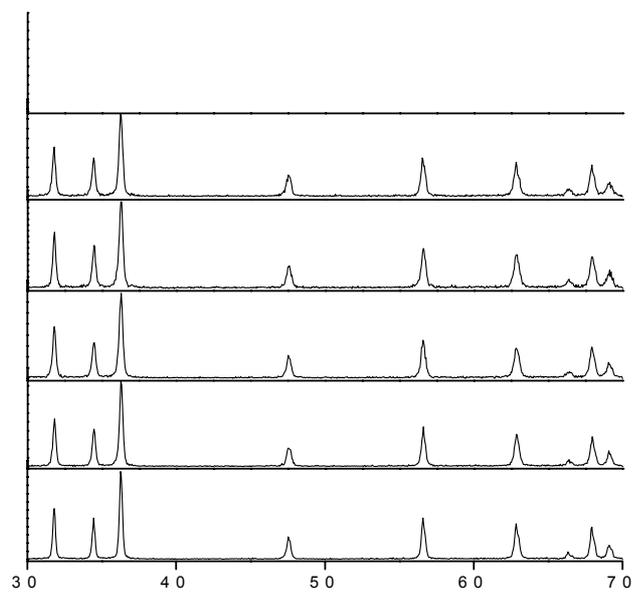


Figura I. 26. Espectros de reflectância difusa das amostras de ZnO obtidas em diferentes valores de pH.

Difratometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras de ZnO obtidas em diferentes pH estão representados na figura I.27. Pode-se notar a presença fase wurtzita (JCPDF 36-1451) para todas as amostras. Nota-se também a alta cristalinidade das mesmas como pode ser observado pelos perfis de difração.



Pode-se observar que todas as amostras apresentaram o mesmo perfil. As atribuições das bandas observadas nos espectros estão representadas na tabela I.7.

Verifica-se nestes espectros a presença de uma banda larga em torno de 3450 e de outra em 1640 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas ao estiramento do grupo OH e à deformação de H_2O , respectivamente, de moléculas de água possivelmente adsorvidas na superfície das partículas de ZnO. A deformação da água livre ocorre em 1625 cm^{-1} e essa transição é deslocada para região de maior energia quando há ligação de hidrogênio. A presença de bandas características do íon carbonato se deve a matéria orgânica residual (não totalmente decomposta no tratamento térmico) e/ou à absorção de gás carbônico do ar durante o resfriamento da amostra após o tratamento térmico. Em 438 cm^{-1} observa-se a banda referente às vibrações da rede cristalina do ZnO.

Tabela I. 7. Atribuições referentes aos espectros vibracionais das amostras de ZnO.

Número de onda (cm^{-1}) (literatura) *	Número de onda (cm^{-1}) (deste trabalho)	Atribuição
≈ 450	≈ 438	Zn - O
1021 – 969	968	$\nu(\text{CO})$ e/ou $\delta(\text{OCO})$
1660 – 1590	1640	$\delta(\text{HOH})$
2350 – 1100	2357	$\nu(\text{CO})$
3600 – 3000	3447	$\nu_{\text{as}}(\text{OH})$ da água

* Gatehouse, B. M., 1958; Lutz, D. H., 1988.

Espectroscopia de Luminescência

Os espectros de emissão das amostras de ZnO obtidas em diferentes valores de pH estão representados na figura I.29. Observa-se uma banda larga centrada em torno de 530 nm nos espectros emissão para todas as amostras obtidas. Esta banda pode ser atribuída à transição de um elétron da banda de condução para um buraco aprisionado, nível profundo (deep trap), van DIJKEN, 2000a. Apesar da mudança no tamanho das partículas de ZnO para as diferentes amostras obtidas nenhum tipo de deslocamento na banda de emissão é observado, o que esta de perfeito acordo, uma vez que o regime quântico de tamanho não foi atingido.

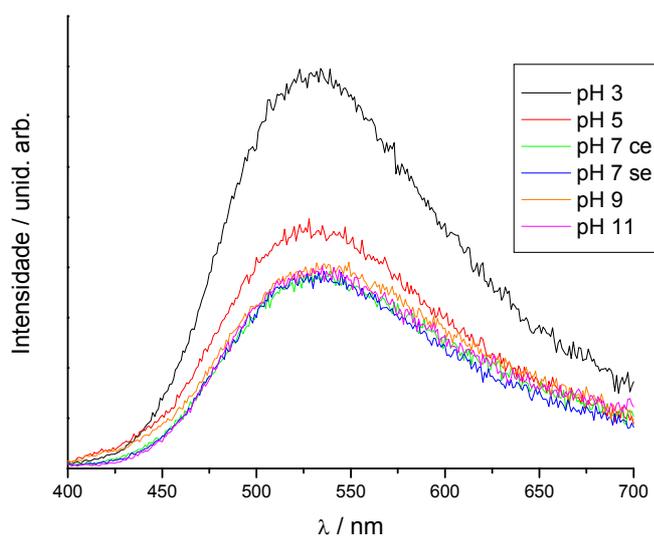


Figura I. 29. Espectros de emissão obtidos à temperatura ambiente das amostras de ZnO sintetizadas em diferentes valores de pH.

Medidas de potencial zeta

Na figura I.30 estão representados os valores de potencial zeta obtidos variando-se o pH das suspensões analisadas.

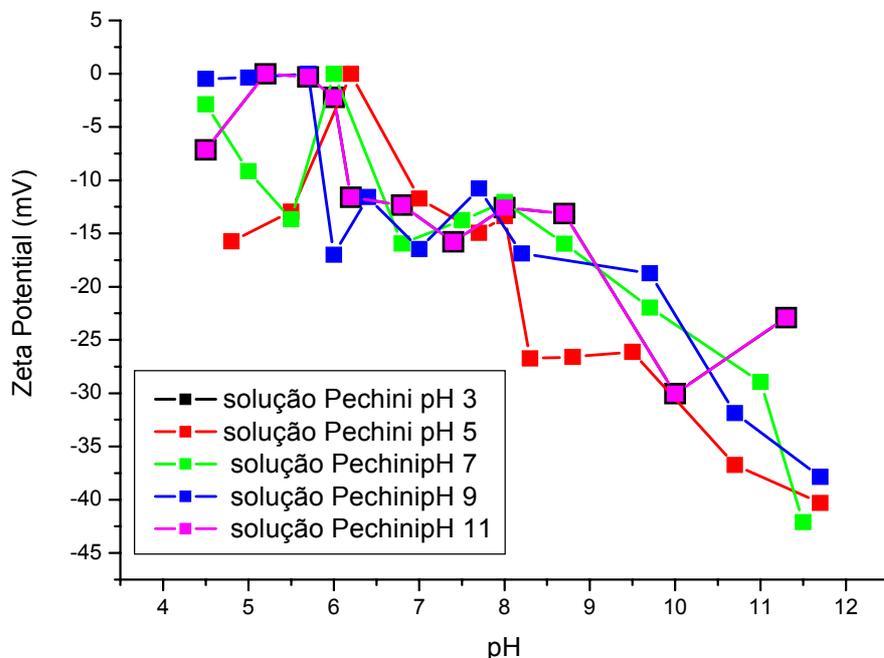


Figura I. 30. Potencial zeta das amostras de ZnO obtidas variando-se o pH da solução Pechini em função do pH em água MilliQ.

As partículas obtidas pelo método Pechini em diferentes valores de pH possuem apenas superfícies carregadas negativamente, ou seja, não é observada a presença da espécie $ZnOH^+_2$. As amostras tendem ao ponto isoelétrico (PI) na faixa de pH de 4,5 a 6 onde os potenciais zeta estão próximos de zero. Na literatura, o comportamento do potencial zeta em função do pH para amostras de ZnO comerciais varia de potenciais zeta positivos para $pH < PI$ a negativos para $pH > PI$ sendo que o PI está entre 9 – 10. As possíveis espécies de serem formadas variando-se o pH das suspensões estão representadas na figura I.31.

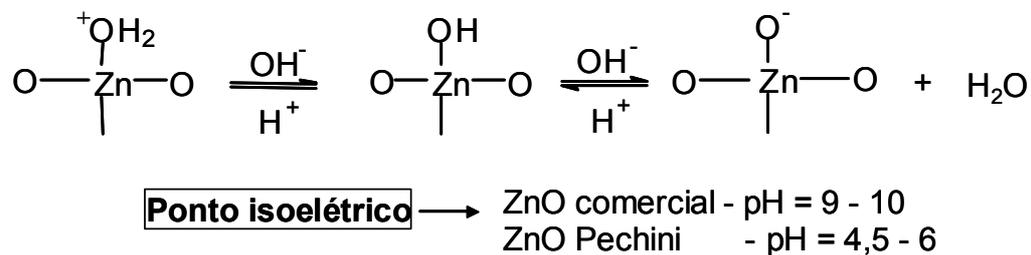


Figura I. 31. Possíveis espécies de serem formadas na superfície de partículas de ZnO variando-se o pH da suspensão.

O fato de em nossos resultados as amostras apresentarem potencial zeta diferentes dos citados em literatura sugere modificação da superfície das partículas de ZnO com o envelhecimento, formando a espécie ZnOH. A formação deste hidróxido pode estar sendo favorecida pela presença de íon carbonato proveniente de matéria orgânica residual (não totalmente decomposta no tratamento térmico), na superfície do ZnO.

O íon carbonato pode se ligar ao zinco do ZnO de três formas diferentes: monodentada, bidentada e em ponte, conforme ilustrado na figura I.32.

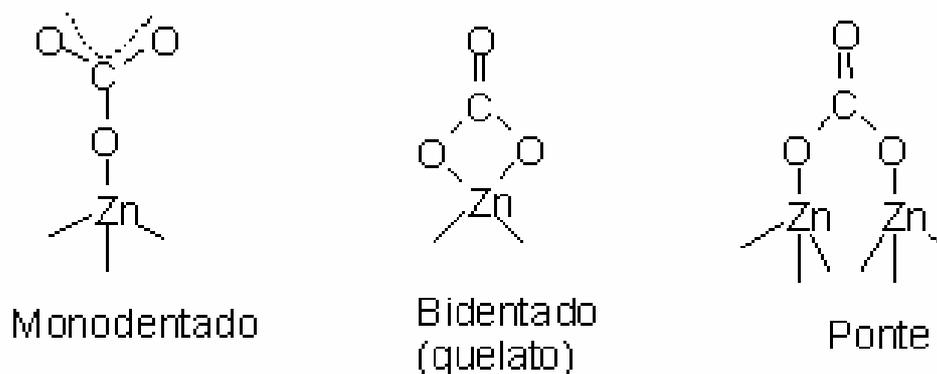
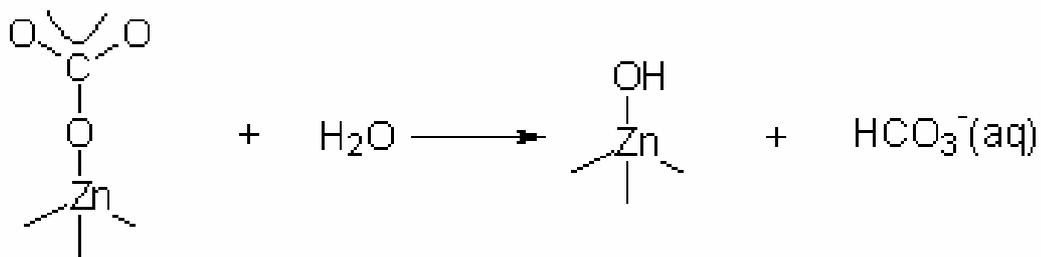


Figura I. 32. Possíveis formas de ligação entre zinco do ZnO e o íon carbonato

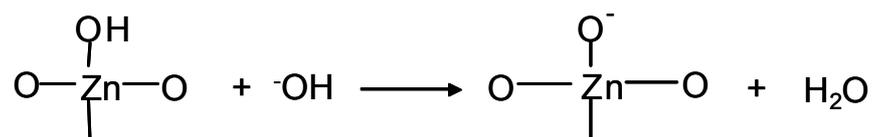
Quando se fez a suspensão das partículas de ZnO em água para as medidas de potencial zeta, devem ter ocorrido as seguintes reações:



Assim, temos a superfície das partículas com espécies de ZnOH e por isso o ponto isoelétrico inferido pelos resultados apresentados na figura 31 é diferente dos citados na literatura.

O fato de que abaixo de pH 6 as medidas de potencial são próximas de zero pressupõe que a superfície das partículas está se modificando constantemente em soluções ácidas devido a dissolução do ZnO e assim a superfície deve estar sem cargas.

Acima de pH 6 observa-se que os valores dos potenciais são sempre negativos. Neste caso, a adição de base para o aumento do pH favorece a formação da espécie negativa Zn – O⁻, conforme mostrado na reação abaixo.



I.5. CONCLUSÕES

O método sol gel utilizado para obtenção das nanopartículas de ZnO foi eficiente para estudarmos o efeito quântico de tamanho. Foi possível demonstrar que a partir de uma análise simples de valores de E_g óptico calculado pelo método Tauc, é possível prever mudanças no tamanho de partícula. À temperatura constante, o tempo de reação favorece o crescimento das partículas, este por sua vez está relacionado ao E_g de absorção, que diminui em função do crescimento das partículas. A presença de íons cério apesar de não influenciar na fase de formação das partículas, induz maior crescimento das nanopartículas numa velocidade também maior. Os valores de tamanho de partículas obtidos através dos resultados de E_g para as amostras puras e dopadas com cério corroboram com os resultados obtidos por MET.

Para as amostras obtidas pelo Método Pechini pode-se concluir que mudanças no valor do pH das soluções Pechini influenciam diretamente no tamanho médio e na faixa de distribuição de tamanho das partículas de ZnO. Sendo assim, variando-se o valor do pH é possível obter partículas com tamanhos médios diferentes, objetivo muito importante do plano de pesquisa deste trabalho. A presença de edta aumenta a faixa de distribuição de tamanho de partícula uma vez que a amostra obtida sem o edta apresentou a faixa de distribuição mais estreita. As amostras de ZnO obtidas em diferentes valores de pH tendem ao ponto isoelétrico (PI) na faixa de pH de 4,5 a 6 onde os potenciais zeta estão próximos de zero. O fato de em nossos resultados as amostras apresentarem somente potencial zeta negativo sugere uma alteração na superfície das partículas de ZnO, com a presença de ZnOH favorecido devido a presença de íons carbonato nas amostras obtidas, o qual deve ser proveniente da não eliminação efetiva durante o processo de decomposição térmica da solução Pechini. Esses defeitos superficiais se tornam muito mais relevantes quando as partículas são nanométricas.

O método Pechini foi o escolhido para se obter amostras de ZnO para utilização em protetores solares por apresentar as seguintes vantagens: 1) Possibilidade de obter uma maior quantidade de amostra, 2) Possibilidade de obtenção de partículas com diferentes tamanhos utilizado um só método.

I.6. REFERÊNCIAS

BUNN, C. W. Lattice dimensions of zinc oxide. **Proceedings of the Physical Society**, v. 47, p. 835–842, 1935.

BRUS, L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 12, p. 2555-2560, 1986.

CALLEJA, J. M.; CARDONA, M. Resonant Raman scattering in zincite (ZnO). **Physical Review B: Solid State**, v. 18, n. 8, p. 3753–3761, 1977.

CALLENDER, R. H.; SUSSMAN, S. S.; SELDERS, M.; CHANG, R. K. Dispersion of Raman cross section in cadmium sulfide and zinc oxide over a wide energy range. **Physical Review B: Solid State**, v. 7, n. 8, p. 3788–3798, 1973.

COLLINS, R. J.; KLEINMAN, D. A. Infrared reflectivity of zinc oxide. **Physics and Chemistry of Solids**, v. 11, p. 190–194, 1959.

CROXALL, D. F.; WARD, R. C. C.; WALLACE, C. A.; KELL, R. C. Hydrothermal growth and investigation of lithium-doped zinc oxide crystals of high purity and perfection. **Journal of Crystal Growth**, v. 22, n. 2, p. 117–124, 1974.

DAMEN, T. C.; PORTO, S. P. S.; TELL, B. Raman effect in zinc oxide. **Physical Review**, v. 142, n. 2, p. 570–574, 1966.

FLASCHKA, H. A. Edta. The acid, its salts and complexes. In: _____. **EDTA titrations**. 2nd ed. Oxford: Pergamon Press, 1964. cap. 2, p. 16–18.

FLOR, J. et al. Effect of reaction time on the particle size of ZnO and ZnO:Ce obtained by a sol-gel method. **Progress in Polymer Science**, v. 128, p. 239-243, 2004.

FREEOUF, J. L. Far-ultraviolet reflectance of II-VI compounds and correlation with the Penn-Phillips gap. **Physical Review B: Solid State**, v. 7, n. 8, p. 3810–3830, 1973.

GALLI, G.; COKER, J. E. Epitaxial zinc oxide on sapphire. **Applied Physics Letters**, v. 16, n. 11, p. 439–441, 1970.

- GATEHOUSE, B. M. et al. The infrared spectra of some simple and complex carbonates. **Journal of the Chemical Society**, v. 3, p. 3137-3142, 1958.
- GONÇALVES, A. S. **Preparação e propriedades de óxido de zinco dopado com gálio**. 2002. 78 f. Monografia (Bacharelado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2002.
- GONÇALVEZ, A. G. et al. Óxido de zinco dopado com gálio preparado pelo método Pechini. **Eclética Química**, v. 27, p. 293-304, 2002.
- GONÇALVES, A. S. **Estudo da sensibilização de filmes de óxido de zinco puro e dopado com gálio preparados pelo método Pechini**. 2005. 126 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.
- GONÇALVES, A. S. et al. The effect of ZnGa₂O₄ formation on structural and optical properties of ZnO:Ga powders. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, p. 1330-1334, 2006.
- GRAY, T. J. Sintering of zinc oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 37, p. 534–539, 1954.
- GUPTA, T. K. Application of zinc oxide varistors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 7, p. 1817-1840, 1990.
- KASHANI, H. The effect of parallel electric fields on the orientation of polycrystalline zinc oxide thin films produced by reactive evaporation and oxidation of zinc. **Journal of Materials Science – Materials in Electronics**, v. 7, n. 2, p. 85-90, 1996.
- KOULDELKA, L. et al. Morphology of polycrystalline ZnO and its physical properties. **Journal of Material Science**, v. 29, n. 6, p. 1497-1500, 1994.
- KOUYATE, D. et al. Quenching of zinc oxide photoluminescence by d- and f-transition metal ions. **Journal of Luminescence**, v. 46, n. 5, p. 329-337, 1990.
- LI, D. et al. Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 9, p. 1601-1603, 2004.
- LIANG, W.; YOFFE, A. D. Transmission spectra of zinc oxide single crystals. **Physical Review Letters**, v. 20, n. 2, p. 59–62, 1968.

LIMA, S. A. M. **Fotoluminescência de óxido de zinco e óxido de zinco contendo európio. Eletroluminescência de dispositivos de óxido de zinco e de óxido de zinco contendo európio ou térbio ou túlio.** 2005. 252 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

LIMA, S. A. M. **Influência de tratamentos térmicos nas características estruturais e ópticas de óxido de zinco obtido topotaticamente.** 1999. 68 f. Monografia (Bacharelado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.

LIMA, S. A. M. et al. Luminescent properties and lattice defects correlation defects on zinc oxide. **Internacional Journal of Inorganic Materials**, v. 3, n. 7, p. 749-754, 2001.

LIMA, S. A. M. et al. Europium (III) containing zinc oxide from Pechini method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, n. 1/2, p. 280-284, 2002.

LIMA, S. A. M. Pechini's solution as precursor for Eu(III)-coating ZnO films. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, n. 1/2, p. 287-290, 2003.

LIMA, S. A. M. et al. Low voltage electroluminescence of terbium-and thulium-doped zinc oxide films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 418, p. 35-38, 2006.

LUMB, M. D. **Luminescence spectroscopy.** 2nd ed. London: Academic Press, 1978. 375 p.

LUTZ, D. H. Bonding and structure of water-molecules in solid hydrates – correlation of spectroscopic and structural data. **Structure and Bonding**, v. 69, p. 97-125, 1988.

MACIEL, A. P. et al. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 855-862, 2003.

MATIJEVIC, E. Monodispersed inorganic colloids: achievements and problems. **Pure and Applied Chemistry**, v. 64, n. 11, p. 1703-1707, 1992.

MEULENKAMP, E. A. Synthesis and growth nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 29, p. 5566-5572, 1998.

OCANA, M. et al. Preparation and properties of uniform-coated colloidal particles.6. titania on zinc-oxide. **Langmuir**, v. 7, n. 12, p. 2911-2916, 1991.

OZGUR, U. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 413011-41301103, 2005.

PERL, A. S. Zinc oxide. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1071-1072, 1989.

REEBER, R. R. Lattice parameters of zinc oxide from 4.2.deg. to 296.deg.K. **Journal of Applied Physics**, v. 41, n. 13, p. 5063–5066, 1970.

REYNOLDS, D. C.; COLLINS, T. C. Excited terminal states of a bound exciton-donor complex in zinc oxide. **Physical Review**, v. 185, n. 3, p. 1099–1102, 1969.

RYMER, T. B.; ARCHARD, G. D. Lattice constants of zinc oxide. **Research**, v. 5, p. 292–296, 1952.

SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Material Chemistry**, v. 7, n. 8, p. 1297-1305, 1997.

SHILOH, M.; GUTMAN, J. Growth of zinc oxide single crystals by chemical vapor transport. **Journal of Crystal Growth**, v. 11, n. 2, p. 105–109, 1971.

SIGOLI, F. A. **Evolução morfológica de hidroxicarbonato e de óxido de zinco**. 1997. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1997.

SIGOLI, F. A. et al. Morphological evolution of zinc oxide originating from zinc hydroxide carbonate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 262-263, p. 292-295, 1997.

SIGOLI, F. A. et al. Morphological control and luminescence properties of zinc oxide. **Advances in Science and technology**, v. 27, p. 45–52, 1998.

SIGOLI, F. A. et al. Morfologia a cristalinidade de hidroxicarbonato de zinco obtido por precipitação homogênea: Influência dos íons clorato e nitrato. **Química Nova**, v. 23, n. 5, p. 627-631, 2000.

TOMM, J. et al. Optical and photoelectrical properties of oriented ZnO films. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 4, p. 1844-1848, 2000.

VAN DIJKEN, A. et al. A. Identification of the transition responsible for the visible emission in ZnO using quantum size effects. **Journal of Luminescence**, v. 90, n. 3/4, p. 123-128, 2000a.

VAN DIJKEN, A. et al. The luminescence of nanocrystalline ZnO particles: the mechanism of the ultraviolet and visible emission. **Journal of Luminescence**, v. 87-89, n. 3/4, p. 454-456, 2000b.

VOON, L. C. L. Y. et al. Terms linear in k in the band structure of wurtzite-type semiconductors. **Physical Review B**, v. 53, n. 16, p. 10703-10714, 1996.

WANDER, A. et al. An ab initio study of ZnO (1010). **Surface Science**, v. 457, n. 1/2, p. L342-L346, 2000.

WELLER, M. T. **Inorganic materials chemistry**. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 1994. 92 p.

WOOD, D. L. et al. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.

ZAMPRONIO, C. G. **Obtenção, caracterização e decomposição de hidroxicarbonato de zinco dopado com manganês, precursor para materiais luminescentes**. 1992. 80 f. Monografia (Bacharelado em Química) – Instituto de Química, Universidade estadual Paulista, Araraquara, 1992.

ZAMPRONIO, C. G. et al. Spherical particles of pure and manganese doped zinc oxide and zinc hidroxicarbonato. **Material Research Society**, v. 372, p. 69-74, 1995.

CAPÍTULO II

PREPARAÇÃO DE PROTETORES SOLARES

II.1. INTRODUÇÃO

II.1.1. Aspectos Gerais

A necessidade do uso de protetores solares, também denominados fotoprotetores, é uma realidade indiscutível e acompanhando esta tendência o mercado oferece sua resposta. Estima-se que em 1992 o mercado nacional de protetores solares tenha comercializado 650 toneladas de produtos, Dossiê especial sobre o sol; 2003. Dez anos mais tarde, em 2002, este mesmo mercado atingiu a produção de aproximadamente 4.200 toneladas, Dossiê especial sobre o sol; 2003. Tais números não somente revelam a crescente importância deste segmento, como também sugerem o enorme potencial de crescimento para os próximos anos. Reforça esta potencialidade o fato de o mercado global ter movimentado, em 2002, US\$3,45 bilhões e deste total a América Latina tenha contribuído com apenas US\$247,6 milhões, Dossiê especial sobre o sol; 2003. Além do aspecto mercadológico, o grande enfoque para este setor baseia-se indiscutivelmente na real necessidade da fotoproteção. Neste sentido, e com o objetivo de oferecer preparações com maior eficácia (produtos com melhor eficiência de proteção, maior estabilidade química e mais acessíveis à população), o segmento tem exigido dos formuladores grande aperfeiçoamento técnico e dos fabricantes de matéria-prima, pesquisa e desenvolvimento de novos filtros solares. Além disto, é necessária uma melhor compreensão do comportamento físico-químico tanto das novas quanto das tradicionais moléculas utilizadas como filtros solares. Nesta introdução apresentamos alguns itens importantes para o entendimento dos fenômenos que envolvem protetores solares tais como: efeitos da radiação solar, filtros solares orgânicos e inorgânicos e mecanismos de proteção, formulações e fator de proteção solar. Neste trabalho os protetores solares foram obtidos com filtro inorgânico (ZnO), por isso vamos dar um enfoque maior neste tipo de filtro durante a introdução.

II.1.2. Efeitos da radiação solar

O Sol é essencial para a vida na Terra e seus efeitos sobre o homem dependem das características individuais da pele exposta, intensidade, frequência e tempo de exposição, que por sua vez dependem da localização geográfica, estação do ano, período do dia e condição climática. Estes efeitos trazem benefícios ao ser

humano, como sensação de bem estar físico e mental, estímulo à produção de melanina com conseqüente bronzeamento da pele, tratamento de icterícia (cor amarela da pele e do branco dos olhos de bebês que é causada pelo excesso de bilirrubina no sangue), etc. Porém, a radiação solar também pode causar prejuízos ao organismo, caso não se tome os devidos cuidados quanto à dose de radiação solar recebida, De Paola, M.V.R.V.; et al., 1998.

O espectro solar que atinge a superfície terrestre é formado predominantemente por radiações ultravioletas (100–400 nm), visíveis (400–800 nm) e infravermelhas (acima de 800 nm). Nosso organismo percebe a presença destas radiações do espectro solar de diferentes formas. A radiação infravermelha (IV) é percebida sob a forma de calor, a radiação visível (Vis) através das diferentes cores detectadas pelo sistema óptico e a radiação ultravioleta (UV) através de reações fotoquímicas. Tais reações podem estimular a produção de melanina cuja manifestação é visível sob a forma de bronzeamento da pele, ou pode levar desde a produção de simples inflamações até graves queimaduras. Também, há a possibilidade de ocorrer mutações genéticas e comportamentos anormais das células, cuja freqüência tem aumentado nos últimos anos, Osterwalder, U.; et al., 2000.

A energia da radiação solar aumenta com a redução do comprimento de onda, assim a radiação UV é a de menor comprimento de onda e, conseqüentemente, a mais energética, ou seja, a mais propensa a induzir reações fotoquímicas. Outra consideração importante diz respeito à capacidade desta radiação permear a estrutura da pele. A radiação UV de energia menor penetra mais profundamente na pele e ao atingir a derme é responsável pelo fotoenvelhecimento, Osterwalder, U.; et al., 2000.

A faixa da radiação UV (100 a 400 nm), Thomas, M., 2000, pode ser dividida em três partes:

UVA (320 a 400 nm): Freqüentemente a radiação UVA não causa eritema. Dependendo da pele e da intensidade da radiação recebida o eritema causado é mínimo. Quando comparada à radiação UVB, sua capacidade em induzir eritema na pele humana é aproximadamente mil vezes menor, porém penetra mais profundamente na derme, figura 1. Induz pigmentação da pele promovendo o bronzeamento por meio do escurecimento da melanina pela fotoxidação da leucomelanina, localizada nas células das camadas externas da epiderme, Thomas,

M.,2000. É mais abundante do que a radiação UVB na superfície terrestre (UVA 95%, UVB 5%). Histologicamente causa danos ao sistema vascular periférico e induz o câncer de pele, dependendo do tipo de pele e do tempo, frequência e intensidade de exposição, Ruvolo Júnior, E.C.; 1997 e Steiner, D.; 1995. A radiação UVA também pode agir de maneira indireta formando radicais livres, Osterwalder, U.; et al., 2000. É a principal responsável pelo fotoenvelhecimento da pele. A figura 2 mostra uma foto de um taxista de Londres onde se pode observar um maior envelhecimento da pele do lado esquerdo do rosto, lado mais exposto a radiação solar.

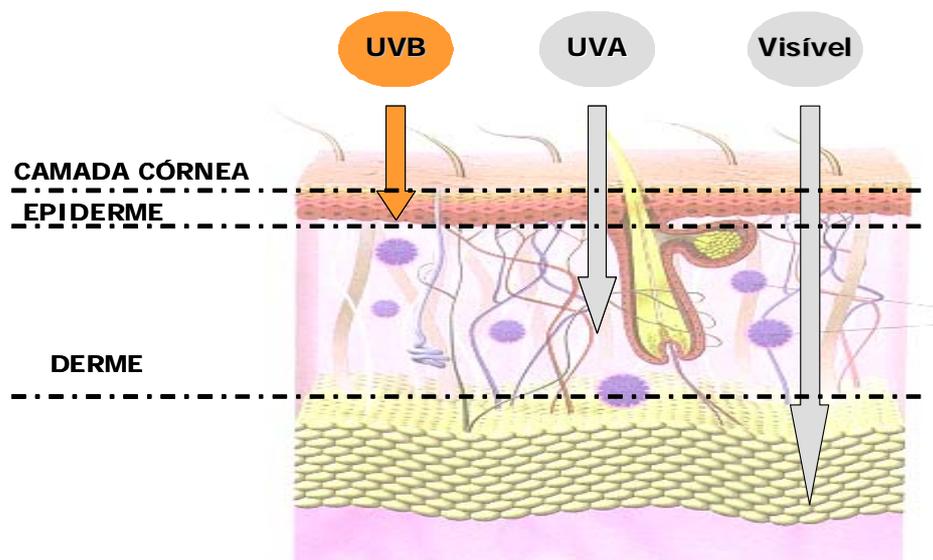


Figura II. 1. Penetração da radiação UVA e UVB na pele.

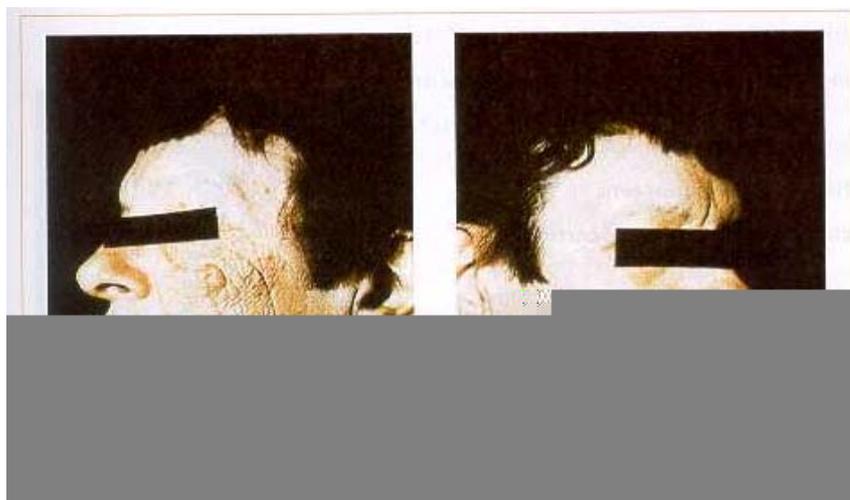


Figura II. 2. Diferença no envelhecimento da pele do rosto de um taxista de Londres.

UVB (280 a 320 nm): A radiação UVB atinge toda a superfície terrestre após atravessar a atmosfera. Possui alta energia e, com grande frequência, ocasiona queimaduras solares. Também induz o bronzeamento da pele, sendo responsável pela transformação do ergosterol epidérmico em vitamina D, e causa o envelhecimento precoce das células, Ruvolo Júnior, E.C.; 1997 e Steiner, D.; 1995. A exposição freqüente e intensa à radiação UVB pode causar lesões no DNA, além de suprimir a resposta imunológica da pele. Desta forma, além de aumentar o risco de mutações fatais, manifestado sob a forma de câncer de pele, sua atividade reduz a chance de uma célula maligna ser reconhecida e destruída pelo organismo, Streilein, J.W., et al., 1994.

UVC (100 a 280 nm): A radiação UVC é portadora de elevadas energias, característica que a torna extremamente lesiva aos seres vivos, Steiner, D., 1995 e Streilein, J.W., et al., 1994.

Devido à absorção pelo oxigênio e pelo ozônio na estratosfera, nenhuma radiação UVC e somente pequena fração de UVB chegam à superfície da Terra. Fatores ambientais têm reduzido a camada de ozônio e permitido um aumento da radiação UVB na superfície da Terra, ocasionando uma maior incidência de queimaduras e, conseqüentemente, câncer de pele, Roy, C.R.; et al., 1995. A Austrália vem tendo grandes problemas com os níveis de radiação ultravioleta devido a sua localização e à destruição em larga escala da camada de ozônio na Antártica, Roy, C.R.; et al., 1995, provocando maior incidência de câncer de pele, Giles, G., 1995 e Marks, R., 1995. Fatores como estes justificam a preocupação com a destruição da camada de ozônio.

Os perigos à saúde, relacionados à radiação UV, podem ser minimizados pelo emprego de protetores solares, Taylor, C.R.; et al., 1990, os quais estão no mercado há mais de 60 anos. Inicialmente, eles foram desenvolvidos para proteger a pele contra queimaduras do sol, isto é, preferencialmente contra a radiação UVB, permitindo bronzeamento por meio de UVA. Com o crescente conhecimento a respeito de UVA, ficou evidente que a pele precisaria ser protegida de toda faixa UVA/UVB, Ziegler, A.; et al., 1994 e Ananthaswamy, H.N., et al., 1997, e não apenas da radiação UVB, para reduzir o risco de câncer de pele causado por exposição ao sol. Em conseqüência, nasceu um novo conceito: um protetor solar eficiente deve prevenir não apenas uma possível queimadura, mas também reduzir o acúmulo de

todas as lesões induzidas pela radiação UV, que podem aumentar o risco de alterações fatais, Schueller, R., et al., 2000.

A eficácia de um protetor solar é medida em função de seu fator de proteção solar (FPS), o qual indica quantas vezes o tempo de exposição ao sol, sem o risco de eritema, pode ser aumentado com o uso do protetor, Mansur, J.S.; et al., 1986.

Considerando, por exemplo, as mesmas localizações geográficas, estação do ano, condições climáticas e período do dia, uma pessoa de pele clara que pode ficar vinte minutos exposta ao sol sem protetor solar poderá ficar trezentos minutos exposta ao sol com um protetor de FPS = 15, pois: $20 \times 15 = 300$. Quanto maior o FPS maior será a proteção, ou seja, maior será o tempo que a pele ficará protegida frente à radiação UVB. Ressalta-se que o FPS é definido em função da radiação UVB causadora de eritemas.

O valor do FPS é calculado através da seguinte equação:

$$FPS = \frac{DME(\textit{pele com proteção})}{DME(\textit{pele sem proteção})} \quad (\textit{equação 1})$$

onde DME = dose mínima eritematosa, ou seja, dose mínima necessária para ocorrer o eritema, Mansur, J.S.; et al., 1986.

Para a medida do FPS deve ser dada atenção especial sobre a necessidade da aplicação correta do produto sobre a pele. Segundo Diffey, Diffey, B.L.; 1996, o padrão quantitativo de protetor solar por unidade de pele necessária para medir o FPS em humanos é $2\text{mg}/\text{cm}^2$. Assim, a cada aplicação deverá ser usada a quantidade de 30 a 40 g do produto considerando-se um indivíduo adulto, de tamanho e peso normais. Estudos mostraram também que aplica-se normalmente dois terços do protetor com filtro inorgânico quando comparado aos protetores com filtros orgânicos, devido ao fato de os protetores solares a base de filtros inorgânicos serem mais difíceis de espalhar na pele, Diffey, B.L.; et al., 1997. Considerações deste tipo, reforçadas por alguns estudos realizados com o consumidor, indicam que o FPS obtido sem seguir o procedimento quantitativo citado acima resulta em valores que podem chegar à um terço do valor proposto, Autier P.; et al., 2001.

A determinação do FPS de um protetor solar é feita com testes *in vivo*. Alguns testes *in vitro* já foram propostos para auxiliar na determinação do FPS. Mansur e colaboradores, Mansur, J.S.; et al., 1986, correlacionaram a determinação do FPS

em seres vivos aos obtidos por espectrofotometria. Para obter os dados por espectrofotometria os protetores solares foram dissolvidos em álcool na concentração de 0,2 µL/mL, e os espectros de absorção medidos. Para a obtenção do FPS foi utilizada a seguinte equação:

$$FPS \text{ espectrofotométrico} = FC \cdot \sum_{290}^{320} EE(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot Abs(\lambda) \quad (\text{equação 2})$$

onde: FC = fator de correção (=10) determinado de acordo com dois protetores solares de FPS conhecidos, de tal forma que um creme contendo 8% de homossalato desse 4 de FPS.

$EE(\lambda)$ = efeito eritemogênico da radiação de comprimento de onda λ

$I(\lambda)$ = Intensidade do sol no comprimento de onda λ

$Abs(\lambda)$ = absorvância da solução no comprimento de onda λ

Os resultados *in vivo* e *in vitro* (espectrofotometria) apresentaram boa correlação para os protetores com filtros orgânicos. Segundo Mansur, Mansur, J.S.; et al., 1986, não há maneira mais precisa de se avaliar um protetor solar do que testes em voluntários humanos sob luz natural do sol. Porém, métodos *in vitro* por espectrofotometria podem apresentar larga aplicação na previsão do FPS antes de se realizar os testes em seres humanos, reduzindo assim os riscos de queimaduras nos voluntários submetidos aos testes *in vivo*.

Proteger a pele frente às manifestações produzidas pela radiação UV significa converter a energia desta em outra forma de energia e ter garantias de que esta outra forma não seja prejudicial à pele. Tais objetivos podem ser atingidos pelo uso de filtros UV que para serem empregados em formulações de protetores solares necessitam ser química e fotoquimicamente inertes, Osterwalder, U.; et al., 2000.

II.1.3. Tipos de filtros solares e mecanismos de proteção

Existem duas classes de filtros solares: Orgânicos e Inorgânicos, classificados rotineiramente e respectivamente como filtros de efeito químico (filtros químicos) e filtros de efeito físico (filtros físicos), Diffey, B.L.; et al., 1997. Tal classificação, na realidade, apresenta apenas um caráter comercial e necessita ser reavaliada. Os processos de absorção e reflexão de radiação são considerados fenômenos físicos desde que não haja uma reação química. Assim, uma molécula absorvedora de radiação UV não necessariamente deve ser

chamada de filtro químico. A classificação de filtros orgânicos e inorgânicos torna-se mais sensata uma vez que nos filtros orgânicos temos a presença de compostos orgânicos e nos inorgânicos temos a presença de óxidos metálicos. Geralmente os compostos orgânicos protegem a pele pela absorção da radiação e os inorgânicos pela reflexão da radiação. Existem no mercado, atualmente, filtros orgânicos que, além de absorver, refletem a radiação UV. A Ciba Especialidades Químicas disponibilizou ao mercado o *Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutyl-phenol – MBBT*, Tinossob[®] M, que, mesmo sendo orgânico, apresenta a capacidade de reflexão e dispersão da radiação, além da capacidade de absorção das radiações UV, comportando-se, desta forma, como um filtro também de efeito físico. Ressalta-se que os fenômenos reflexão e espalhamento dependem do tamanho de partículas do filtro inorgânico, entre outros fatores e não do fato de ser composto orgânico ou inorgânico.

II.1.4. Filtros Orgânicos

Os filtros orgânicos são constituídos por moléculas orgânicas capazes de absorver a radiação UV (alta energia) e transformá-la em radiações com energias menores e inofensivas ao ser humano. Estas moléculas são, essencialmente, compostos aromáticos com grupos carboxílicos. No geral, apresentam um grupo doador de elétrons, como uma amina ou um grupo metoxila, na posição orto ou para do anel aromático. Ao absorver a radiação UV, os elétrons situados no orbital π HOMO (orbital molecular preenchido de mais alta energia) são excitados para orbital de maior energia, orbital π^* LUMO (orbital molecular vazio de mais baixa energia), e, ao retornarem para o estado inicial, o excesso de energia é liberado em forma de calor. As transições eletrônicas que estão envolvidas durante a absorção da luz UV ocorrem entre a diferença de energia HOMO – LUMO.

Diversos são os filtros solares orgânicos presentes no mercado. Na tabela 1 estão representados alguns deles com suas propriedades físicas, químicas, características UV e toxicidade, Enciclopédia de Absorvedores de UV para Produtos com Filtro Solar, 1995.

Tabela II. 1. Características de alguns filtros orgânicos utilizados em protetores solares, Enciclopédia de Absorvedores de UV para Produtos com Filtro Solar, 1995.

Filtro nome INCI	Benzofe- nona 3	Butil-Metoxi- dibenzoil- metano	Octildimetil PABA	PABA	Gliceril PABA
Filtro nome IUPAC	(2-hidroxi- 4-metoxi- fenila) fenil- metanona	4-4-Butil-4'- metóxi- dibenzoil- metano-ona	p-Dimetil- aminobenzoa- to de 2-etil- hexila	Ácido p- aminobezói co	1-(4- Aminobenz o-ato) de 1, 2, 3 propanotriol
Massa Molar / g.mol ⁻¹	228	310	277	137	211
Ponto de Fusão / °C	62 - 64	83 ± 2	—	186-189	110 ± 2
Solubilidade Solúvel em	ACETO, AE, AcET, AI	ADIP, MIP	AE, AI, MIP, OM	A, AE, AcEt, AI	G, AE, AI, PPG
Solubilidade Insolúvel em	A, OM	A, G, AE, AI, OM, ADIP	A, G	G, OM, MIP	A, OM
λ _{MÁX} absorção / nm	288 e 325	358	311	283	297
Toxicidade DL ₅₀ (oral)	> 5 g/Kg	> 5 g/Kg	> 5 G/KG	> 5 g/Kg	> 5 g/Kg
Regulamen- tação Brasil	10 %	5 %	8%	15% expresso como ácido	5%

INCI - *International Nomenclature of the Cosmetic Ingredients*

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

A – água, AcEt – acetato de etila, ACETO – acetona, ADIP – adipato de isopropila, AE – álcool etílico, AI – álcool isopropílico, G – glicerina, MIP – miristato de isopropila, OM – óleo mineral.

DL₅₀ – dose letal oral

Regulamentação Brasil – Proporção em massa máxima permitida.

Nas figuras 3, 4 e 5 são apresentados 3 filtros orgânicos juntamente com suas fórmulas estruturais e seus espectros de absorção.

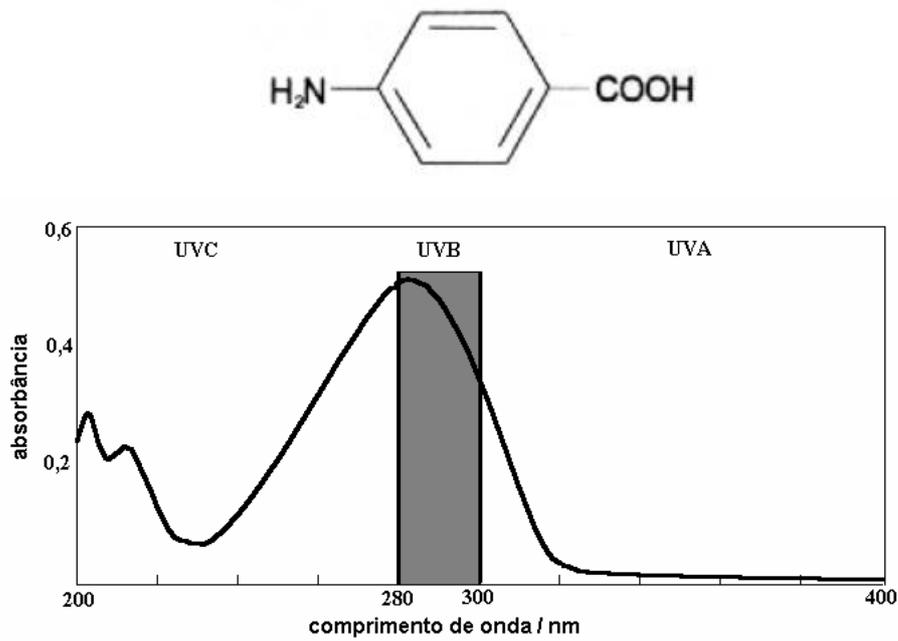


Figura II. 3. Formula estrutural e espectro de absorção do filtro ácido p-aminobenzoico (PABA), 5,16 mg·L-1 em etanol, Enciclopédia de Absorvedores de UV para Produtos com Filtro Solar, 1995.

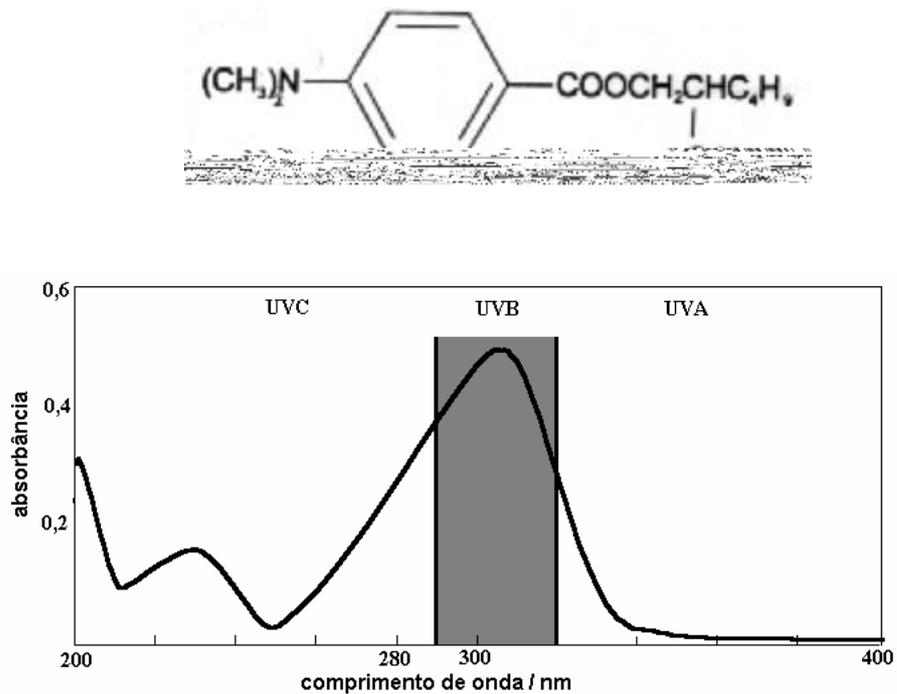


Figura II. 4. Formula estrutural e espectro de absorção do filtro p-Dimetilaminobenzoato de 2-etil-hexila (OctildimetilPABA), 5,16 mg·L-1 em etanol, Enciclopédia de Absorvedores de UV para Produtos com Filtro Solar, 1995.

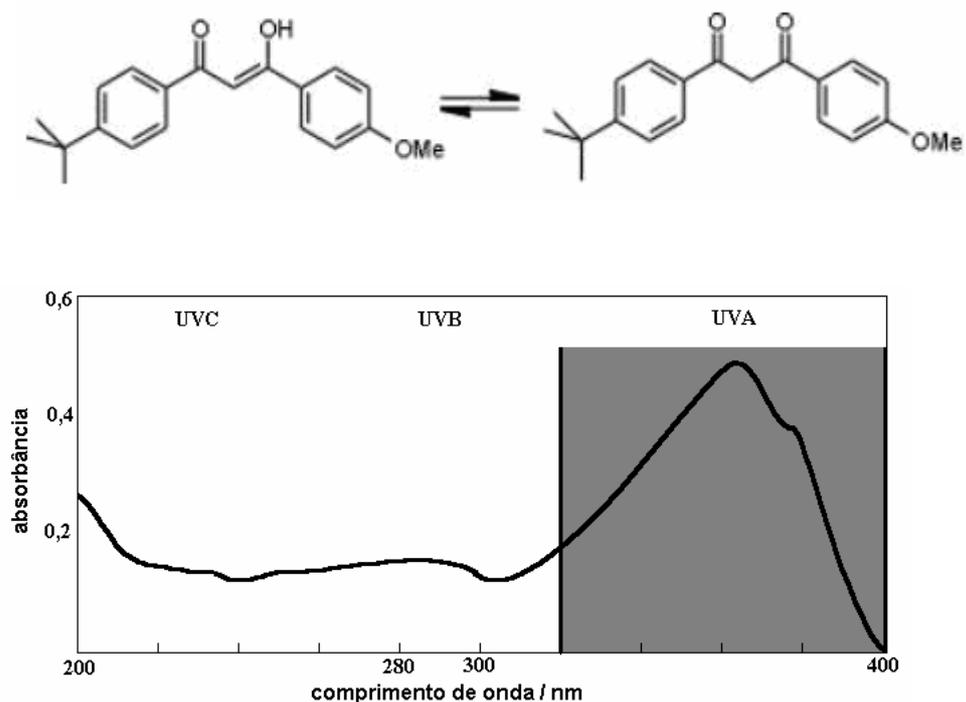


Figura II. 5. Fórmula estrutural e espectro de absorção do filtro 1-(4-terc-butilfenil)-3-(4-metoxifenil) propano-1,2-diona (Butil Metoxi-dibenzoil-metano), 5,20 mg·L⁻¹ em etanol, Enciclopédia de Absorvedores de UV para Produtos com Filtro Solar, 1995.

Observando os espectros de absorção obtidos pela solubilização dos filtros em etanol, nota-se uma grande diferença na região de absorção. No caso do ácido p-aminobenzóico (PABA) observa-se o máximo de absorção em 283 nm, sendo que o espectro cobre parte da região do UVC e toda a região do UVB. Já o seu derivado, OctildimetilPABA, apresenta deslocamento do máximo de absorção para 311 nm e o espectro de absorção cobre apenas a região do UVB. No caso do Butil Metoxi-dibenzoil-metano observa-se o máximo de absorção em 358 nm, sendo que o espectro cobre toda a região UVA.

Para entendermos essas diferenças nos máximos de absorção podemos utilizar de maneira simplificada a teoria de orbitais moleculares (TOM), Huheey, J.E.; et al., 1993 e Santos Filho, P.F.; 1999. Na figura 6a temos uma ilustração simplificada dos orbitais moleculares do benzeno. Inserindo no anel uma espécie doadora de elétrons aumenta-se a possibilidade de ressonância e a estabilidade do anel. Sendo mais estável, a energia dos orbitais ligantes diminui e, conseqüentemente, a dos antiligantes aumenta, elevando assim a diferença de energia entre os orbitais HOMO e o LUMO, figura 6b. Por outro lado, a adição de uma espécie receptora de elétrons ao anel aromático diminui a estabilidade do

sistema. Desta forma, a energia dos orbitais ligantes aumenta e a dos antiligantes diminui, reduzindo a diferença de energia entre os orbitais HOMO e o LUMO, figura 6c,

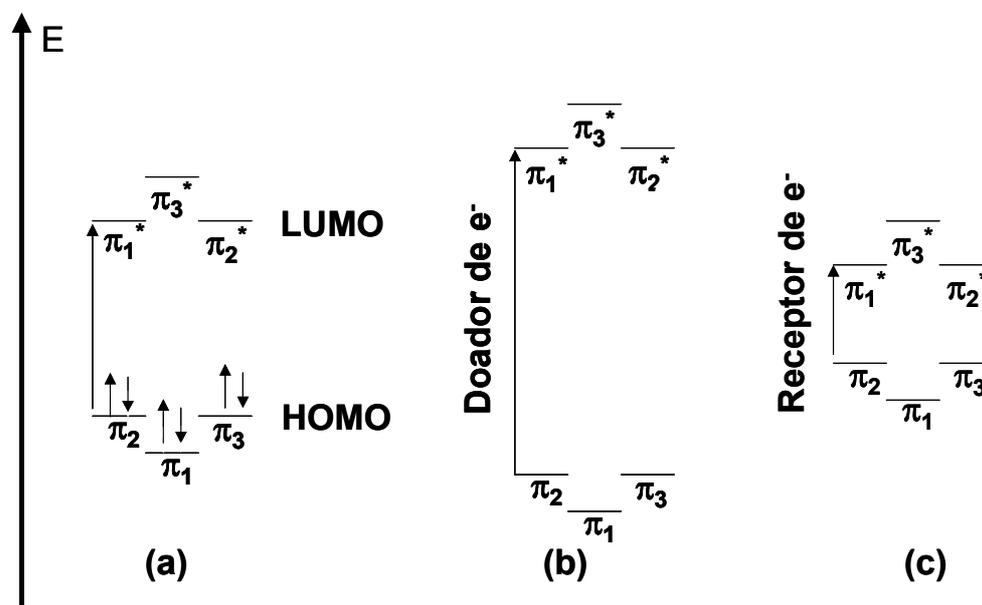


Figura II. 6. Diagramas de orbitais moleculares: (a) benzeno simplificado, (b) e (c) o mesmo com alterações pela adição de grupos doadores ou receptores de elétrons, respectivamente.

Considerando o que foi relatado e as estruturas dos filtros, observa-se que na estrutura eletrônica do PABA estão presentes o grupo doador de elétrons NH_2 e o grupo receptor de elétrons COOH e no caso do OctildimetilPABA tem-se o grupo doador de elétrons $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ e o grupo receptor de elétrons COOR . Já no Butil Metoxi-dibenzoil-metano tem-se apenas a presença do grupo receptor de elétrons $\text{COCH}_2\text{COHAr}$. Comparando o PABA com o OctildimetilPABA, apesar de termos a presença de grupos doadores de elétrons em ambos os casos, o grupo receptor de elétrons do OctildimetilPABA é mais eletronegativo, desestabilizando mais a estrutura do anel e diminuindo assim a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO. Como o comprimento de onda é inversamente proporcional à energia, a diminuição na diferença de energia leva a um aumento no comprimento de onda de absorção. Já para o caso do Butil Metoxi-dibenzoil-metano, além de não estar presente nenhum grupo doador de elétrons, o grupo $\text{COCH}_2\text{COHAr}$ é o grupo mais eletronegativo quando comparado com os grupos receptores de elétrons presentes no PABA e no OctidimetilPABA. Assim, o Butil Metoxi-dibenzoil-metano apresenta a

menor diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO e, como consequência, sua banda de absorção é a que ocorre em maiores comprimentos de onda, região UVA., Flor, J., et al., 2007.

Como os filtros solares absorvem apenas parte da região do ultravioleta (UVA ou UVB), para se ter uma proteção completa deve-se fazer uma combinação entre estes filtros. Por outro lado, a combinação de diferentes tipos de filtros pode causar alto grau de irritabilidade quando aplicada à pele.

Especulações não comprovadas, publicadas em revista popular (Saúde é Vital. 2005, março, 43), discute o possível comportamento de alguns filtros solares orgânicos como hormônio sexual feminino. Essa hipótese partiu de um trabalho desenvolvido na Faculdade de Farmácia da Universidade de São Paulo, que tabulou os resultados de vários testes realizados em institutos de pesquisa no Japão, Estados Unidos e Suíça. A partir destes dados, é informado que os filtros orgânicos podem penetrar na pele, entrar na circulação sangüínea e difundir-se pelo corpo. Uma vez dentro do organismo agem como hormônio sexual feminino. Nas usuárias, este falso hormônio pode alterar o ciclo menstrual e causar males como endometriose e o crescimento anormal da parede uterina. Já nos homens pode causar uma diminuição na quantidade de espermatozóides e atrofia dos testículos. Em ambos os casos, não se descartam a hipótese de câncer. Nessa mesma reportagem um outro químico, da Associação Brasileira de Cosmetologia, diz não concordar com essa hipótese uma vez que resultados de experiências realizadas por todo o mundo apontam que os filtros orgânicos não oferecem perigo à saúde. Vale ressaltar que a reportagem não é publicação científica e não cita nenhuma referência científica sobre as afirmações que levaram a essas conclusões, portanto trata-se apenas de especulações. Em trabalho recente, Janjua, N. R., et al., 2004 estudaram, a partir de experiências *in vivo*, a permeação dos filtros orgânicos 3-(4-metilbenzilideno), benzofenona 3 e octilmetoxicinamato na pele e seus efeitos nos níveis dos hormônios reprodutivos em seres humanos. Neste trabalho, concluiu-se que há uma penetração substancial destes filtros para o interior do nosso organismo. Após aplicação destes filtros, os mesmos foram detectados tanto na urina quanto no sangue dos voluntários. Porém, nenhuma alteração nos níveis do hormônio sexual feminino foi observado dentro do tempo fixado para o controle.

Uma nova tecnologia promete ser solução para contornar o problema da penetração dos filtros orgânicos para o interior do nosso organismo: a utilização de

esferas de silicone contendo os filtros solares. As estruturas de silicone devem dificultar a penetração das moléculas de filtros solares na pele. A Merck já possui no mercado o filtro octilmetoxicinamato encapsulado em sílica. A concentração do filtro orgânico é baixa na matéria prima, cerca de 30-40%, e para se alcançar um FPS alto é necessário usar uma quantidade alta da matéria prima, o que por enquanto agrega um alto custo a formulação.

II.1.5. Filtros Inorgânicos

Os filtros solares inorgânicos são representados por dois óxidos, ZnO e TiO₂. Estes filtros solares representam a forma mais segura e eficaz para proteger a pele, Schueller, R., et al., 2000 e Schrader, A. et al., 1994, pois apresentam baixo potencial de irritação, sendo, inclusive, os filtros solares recomendados no preparo de fotoprotetores para uso infantil e pessoas com peles sensíveis.

Dióxido de titânio, como um produto de pigmento, tem uma longa e bem conhecida história, mais ou menos 70 anos. Dois principais processos são utilizados para se obter este material, um deles baseado em fase gasosa, oxidação a altas temperaturas (processo “cloreto”) ou outro baseado em precipitação-cristalização de fase líquida m(processo “sulfato”), Whitehead, J. K., 1983. Ambos os processos são destinados a purificar o TiO₂ de ocorrência natural (forma mineral) para dar um produto final de alta pureza. Uma vez que o material puro é obtido, ambos os processos são desenvolvidos para levar a um produto que tenha as propriedades físicas para o uso final como pigmento, especificamente com um tamanho de partícula e com uma distribuição de tamanho de partícula definidos. Isto é acompanhado pelo uso de várias técnicas, como controle do tamanho do cristal na precipitação, calcinação, ou micronização. O tamanho de partícula ótimo é calculado usando o índice de refração do TiO₂ e o comprimento de onda da luz visível (500-800 nm). Uma vez que o tamanho de partícula correto é obtido, um recobrimento pode ser adicionado ao TiO₂ conferindo a propriedade de ser facilmente disperso, Lowe, N. J., et al., 1997.

ZnO é mais limitado em suas aplicações como pigmento, pela sua baixa opacidade como resultado de um menor índice de refração quando comparado ao TiO₂, sendo 2,01 - 2,03 para ZnO e 2,4 - 2,7 para TiO₂. O pigmento ZnO é algumas vezes conhecido como “branco chinês” e é produzido por dois métodos diferentes,

Brown, H.E., 1976: 1) Oxidação de vapor de zinco (processo Americano, no qual resíduos de ZnO são reduzidos a vapor de zinco e então oxidados, ou pelo processo Francês baseado na oxidação do metal zinco puro vaporizado). 2) Rota química na qual sais de zinco (carbonatos ou hidrosulfetos) são precipitados e então calcinados para obtenção do óxido.

Novamente o controle do tamanho de partículas é essencial para a eficácia do produto final, e isto é conseguido pelo controle de parâmetros nos processos durante a manufatura (tempo, temperatura, concentração).

O primeiro propósito destes pigmentos é oferecer um alto grau de brancura (agir como corante) e dar uma boa opacidade (agir como uma barreira à luz visível) enquanto permanece inerte no meio no qual é usado. Mas suas aplicações não se restringe apenas a indústria de tintas e plásticos, mas também às indústrias de alimentos, farmacos e cosméticos. Nesta última tem sido utilizado em protetores solares.

O consumidor de protetores solares necessita de uma faixa de atenuação da radiação UV que promova uma proteção frente esta radiação, além de serem inertes e seguros para o uso. Para preencher estas necessidades, a indústria de pigmentos tem desenvolvido ZnO e TiO₂ “microparticulados”, os quais são obtidos usando modificações nos processos padrões usados normalmente. Estes materiais são especificamente designados para atenuar o UVB e UVA do espectro eletromagnético, enquanto minimiza as interações com a porção visível (permanece transparente na pele). Esta mudança nas propriedades ópticas destes materiais é conseguida puramente por modificações no tamanho das partículas. Estes materiais são conhecidos como partículas finas, subpigmento, ultrafino, micronizado entre outras descrições, Lowe, N. J., et al., 1997.

O maior requerimento para garantir segurança e efetividade destes produtos atenuadores de UV são sua pureza e o controle do tamanho de partícula.

PUREZA – Deve ser controlada para permitir que se encontrem as especificações relevantes em farmacopéias. Isto é conseguido pelo uso de materiais de qualidade assegurada, pela utilização de uma rota de fabricação designada para minimizar a inclusão de impurezas, e pela aplicação de testes de monitoramento para assegurar a pureza e consistência do produto, Lowe, N. J., et al., 1997.

TAMANHO DE PARTÍCULA – É controlado por processos eficientes de controle termodinâmico de crescimento do cristal, mantendo a dispersão efetiva

estável da partícula na fórmula e quando aplicado à pele do consumidor, Lowe, N. J., et al., 1997.

O TiO_2 na forma de pigmento tem tamanho de partícula entre 150 e 300 nm, Bohren, C.F., et al, 1983. Interage com a luz visível (espalha), então, aparece branco e opaco. O tamanho de partícula é crítico na determinação de seu espectro de eficácia, e estudos teóricos levaram ao desenvolvimento do gráfico mostrado na figura 7, onde tem-se a relação entre tamanho de partícula e espalhamento, Judin, V. P. S; 1993.

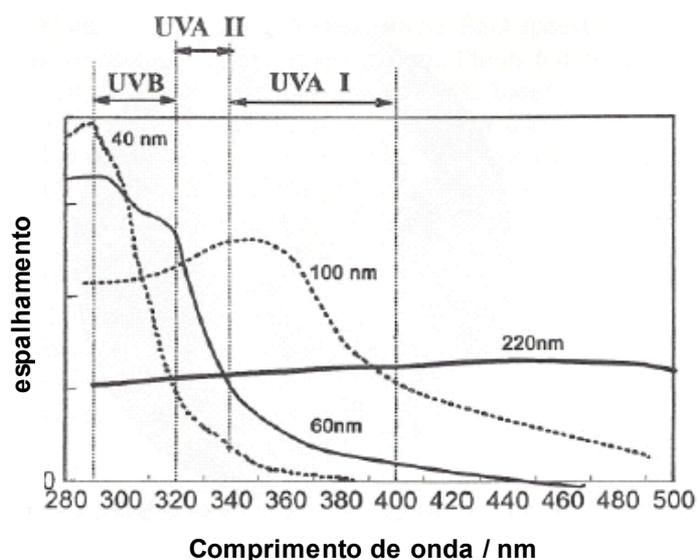


Figura II. 7. Espectro visível e ultravioleta do pigmento TiO_2 , Judin, V. P. S; 1993.

Partículas finas de dióxido de titânio, designadas para atenuar UVB, têm um tamanho de cristal médio na faixa entre 20 e 150 nm, Judin, V. P. S; 1993. A manutenção deste tamanho de partícula é crítica para a eficácia do protetor solar. Como aglomerações podem ocorrer, o material reverte seu comportamento para um material pigmentante, perdendo assim eficácia de absorção da radiação UV e aumentando a interação com a luz visível, dando o efeito branco. Materiais de partículas finas têm uma tendência em formarem aglomerados e as indústrias têm desenvolvido várias tecnologias para minimizar este efeito: recobrimentos, técnicas de dispersão e métodos de formulação.

A indústria produtora de ZnO microparticulado vem se desenvolvendo usando a mesma tecnologia de controle de tamanho de partículas usada na obtenção de TiO_2 . A figura 8 ilustra o efeito de tamanho de partícula na diminuição da atenuação do UV, baseado no comprimento de onda de 360 nm, Lowe, N. J., et al., 1997.

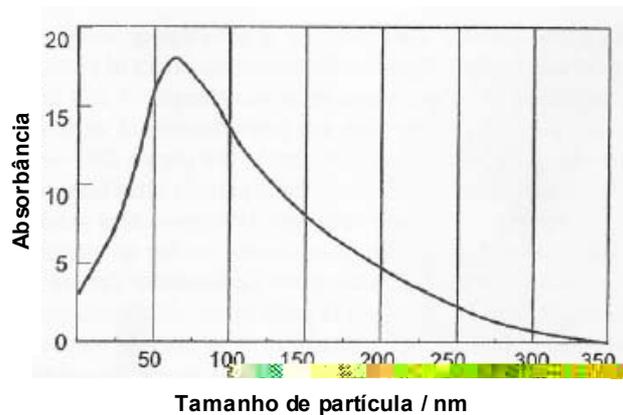


Figura II. 8. Efeito do tamanho de partícula do ZnO na absorbância a 360 nm, Lowe, N. J., et al., 1997.

Assim como com o TiO_2 , a manutenção do tamanho de partícula e a minimização de aglomerados são essenciais. O pigmento ZnO apresenta um tamanho médio de partículas na região entre 200-400 nm, por outro lado partículas finas capazes de atenuar a radiação UV apresenta tamanho de partícula entre 40 e 100 nm, Mitchnik, M.A., 1992. Uma comparação de ZnO pigmentante e partículas finas atenuantes de UV mostra um efeito significativo do controle de tamanho de partícula na atenuação da luz visível e UV. O objetivo de partículas finas de ZnO é promover um grau de atenuação na região UVA do espectro eletromagnético para complementar atenuadores UVB ou promover um produto de largo espectro de proteção para uso diário (em cosméticos e produtos decorativos). Na figura 9 tem-se o espectro de absorção de partículas finas de ZnO.

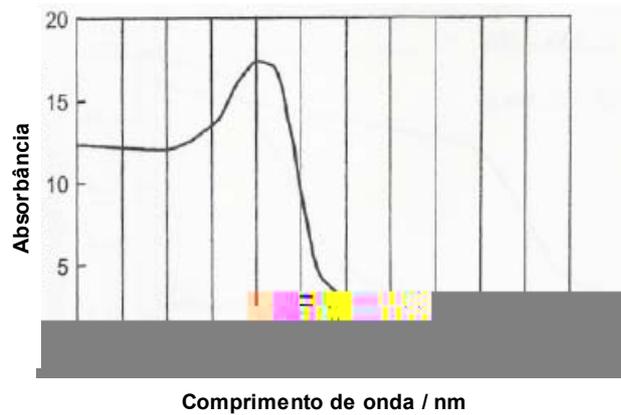


Figura II. 9. Espectro de absorção da radiação UV-Vis de partículas finas de ZnO, Lowe, N. J., et al., 1997.

Para disponibilizar um filtro solar ao consumidor é necessário que o mesmo esteja incorporado a um veículo. A esta associação filtro solar/veículo denomina-se protetor solar ou fotoprotetor.

Protetores solares não são usados somente em produtos específicos para sol, há um crescimento na demanda do consumidor por proteção em produtos como batons, maquiagens, cremes anti-envelhecimento, etc. O critério principal de escolha para estes produtos não é apenas FPS, mas também uma ampla proteção UVA-

(significativamente maior que a razão UVA/UVB do TiO_2 sozinho; 0,59 - 0,6, Lowe, N. J., et al., 1997.).

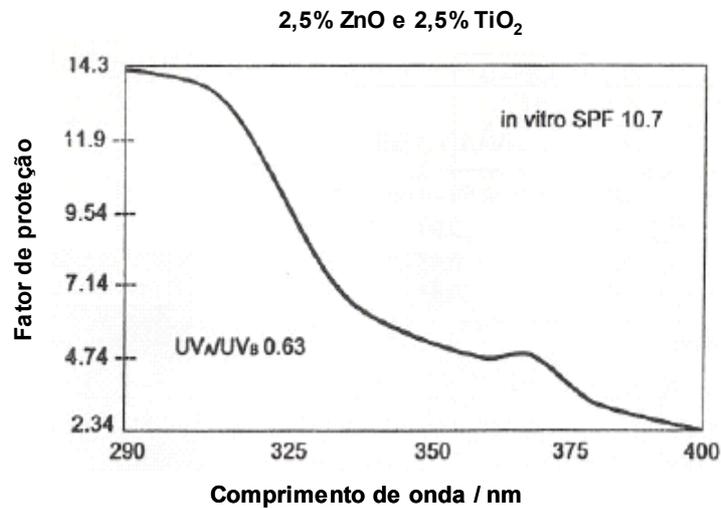


Figura II. 10. Formulação de um protetor solar com ZnO e TiO_2 na razão 1:1, Lowe, N. J., et al., 1997.

A formulação usada na figura 11 contém 7,5% ZnO e 2,5% de TiO_2 dando um FPS de 18,5 e razão UVA/UVB de 0,81 – talvez uma das mais altas curvas de proteção de largo espectro com alto FPS disponível.

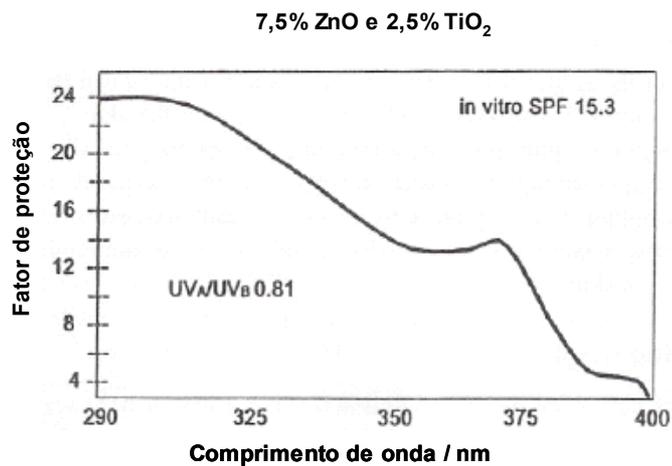


Figura II. 11. Formulação de um protetor solar com ZnO e TiO_2 na razão 3:1, Lowe, N. J., et al., 1997.

A possibilidade de mistura de filtros físicos oferece ao formulador um campo de ação muito amplo e podem resultar em produtos de proteção únicos para atender as necessidades dos consumidores.

Os valores de FPS e razão UVA/UVB das formulações discutidas estão mostrados na tabela 2.

Tabela II. 2. FPS e razão UVA/UVB para algumas combinações dos filtros inorgânicos ZnO e TiO₂.

% TiO ₂	% ZnO	FPS (in vivo)	Razão UVA/UVB
7,5	0	20	0,59-0,6
0	6	6	0,9
2,5	2,5	12	0,63
2,5	7,5	20	0,81

Dentro da indústria cosmética, foi inicialmente considerado que a classe de partículas finas de TiO₂ e ZnO agiam puramente espalhando a luz UV, assim como a versão dos pigmentos faz com a luz visível. Sabe-se agora que esta consideração é falsa e que a atenuação da radiação UV ocorre através da combinação do espalhamento e da absorção em ambos os produtos. A absorção UV ocorre com as classes tanto de pigmentos como de partículas finas para ZnO e TiO₂.

A figura 12 mostra que em um sistema de filtros físicos a radiação incidente (I_0) sofre várias interações durante seu caminho através do protetor solar na pele. Inicialmente 4% da radiação é perdida por reflexão difusa (I_r) para a superfície do protetor antes do raio incidente ser refratado dentro da camada do protetor. Neste ponto, a radiação é atenuada pela interação com as partículas do filtro físico por espalhamento (I_s) e por absorção (I_a), com o resíduo sendo transmitido para dentro da camada da pele (I_t). A equação (1) descreve este efeito, onde o raio residual transmitido deve ser igual ao raio incidente menos todos os processos designados para a atenuação da luz.

$$I_t = I_0 - (I_r + I_s + I_a) \quad \text{equação 3}$$

A componente da radiação espalhada será espalhada adiante e transmitida para a pele, e I_t será o total de toda a radiação que penetra na pele. I_s , na equação,

representa a componente atenuada, não penetrando então na pele, Lowe, N. J., et al., 1997.

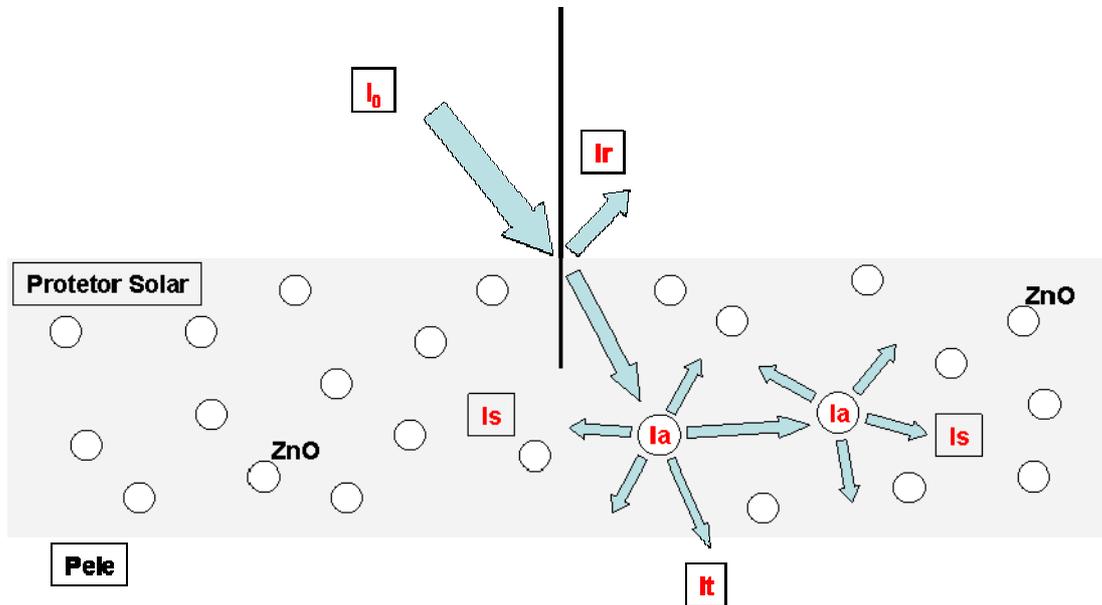


Figura II. 12. Esquema do processo de atenuação da radiação UV dos filtros inorgânicos TiO_2 e ZnO .

O objetivo na fabricação de filtros físicos com tamanho e distribuição de tamanho específicos é otimizar a quantidade da radiação UV espalhada e absorvida, e em consequência disto, maximizar a quantidade total da atenuação minimizando a transmissão para a pele.

Várias teorias têm sido desenvolvidas para descrever o espalhamento de luz produzido por micropartículas. As mais citadas são as teorias de Mie e de Rayleigh. Estas teorias descrevem que o espalhamento de um dado comprimento de onda pode ser otimizado usando um material com tamanho de partícula apropriado (Rayleigh relata o espalhamento sendo proporcional a $1/\lambda^4$). O tamanho de partícula ótimo é também dependente do índice de refração do material, o qual varia com o comprimento de onda. Este último fato explica por que o tamanho de partícula ótimo para um dado comprimento de onda é diferente para ZnO e TiO_2 . Tentativas têm sido feitas para melhorar estas teorias, mas ainda não foi possível definir com exatidão a situação prática, que é altamente complexa, Lowe, N. J., et al., 1997.

Óxido de zinco e o dióxido de titânio são materiais semicondutores. Os mecanismos de absorção e de desativação envolvem transições entre bandas de valência e de condução do sólido.

Em ambos os casos os elétrons são excitados da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), absorvendo a energia de excitação, que para estes materiais é a na forma de luz ultravioleta.

O GAP de energia, quantidade de energia requerida para promover os elétrons da BV para a BC, é 3,06 eV para a fase rutila do TiO₂ e 3,23 eV para o ZnO. Usando a teoria quântica, equação 2, estes gaps são calculados e correspondem a 405 nm e 385 nm, respectivamente. Pode-se notar que estes valores de comprimento de onda correspondem à radiação UV.

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad \text{equação 4}$$

onde: λ = comprimento de onda, h = constante de Plank, C = velocidade da luz e E = gap de energia.

Isto significa que todos os comprimentos de onda menores que 405 e 385 nm para TiO₂ e ZnO, respectivamente (maior energia), serão capazes de serem absorvidos. Radiações de comprimentos de onda maiores que estes valores serão atenuados por espalhamento, e não absorvidas. Vale ressaltar que quanto menor o tamanho das partículas maior a área superficial e maior o número de defeitos. Isto geralmente leva à formação de níveis na banda proibida e a absorção se inicia em energia menor do que do gap do sólido puro cristalino e de maior tamanho.

A energia absorvida é então liberada em outras formas de menor energia, ou maior comprimento de onda. Os elétrons excitados voltam ao estado de menor energia, este processo é extremamente rápido, sendo completado em menos de 10⁻⁶ s.

O TiO₂ na forma de pigmentos ou de partículas finas (filtro inorgânico) devem ser fotoestáveis. Depois de muitos anos de produção de TiO₂ pigmento a indústria tem desenvolvido várias tecnologias para aumentar sua estabilidade. Incluindo o uso preferencial da fase Rutila do que a Anatase e o desenvolvimento de sistemas de recobrimentos específicos para minimizar sua fotocondutividade. Estas tecnologias

têm feito tanto sucesso que sistemas modernos de tintas, as quais contêm mais de 50% em peso de TiO_2 disperso em resinas orgânicas, agora tem tempo de vida medidos por vários anos quando exposto as mais rigorosas condições ambientais. Os recobrimentos usados são geralmente baseados em óxidos inorgânicos (ex. SiO_2 ou Al_2O_3) e são feitos com o propósito de aumentar a dispersão do TiO_2 em sistemas orgânicos ou aquosos, Lowe, N. J., et al., 1997.

O TiO_2 na forma de filtro inorgânico também empregam estas tecnologias, e tem apresentado fotoestabilidade compavel ou ainda melhor que os tipos de TiO_2 empregado como pigmento no setor alimentício e ou cosmético.

O ZnO por sua vez apresenta maior fotoestabilidade sem a necessidade de recobrimento. Na indústria cosmética, em fotoprotetores, partículas finas de ZnO são utilizadas sem recobrimento, o que não é válido para TiO_2 .

A princípio, filtros inorgânicos podem ser incorporados a quaisquer veículos comumente usados os para filtros orgânicos; por exemplo, emulsões, óleos, géis e batons. A escolha do veículo é influenciada por vários fatores, técnicos e comerciais. Contudo, com a tendência atual de aumentar os valores de FPS, uma das mais importantes considerações a se fazer direciona-se no sentido de se obter o máximo de eficácia possível de um ingrediente ativo do protetor solar (filtros inorgânicos, por exemplo), de modo a obter-se alto valor de FPS, mantendo-se porém a segurança e elegância estética do produto.

A seguir serão apresentados os principais veículos utilizados na fotoproteção, suas vantagens e desvantagens.

EMULSÕES

Assim como para os filtros orgânicos, emulsão é o veículo mais popular para os filtros inorgânicos. As emulsões oferecem grande flexibilidade para o formulador em termos de viscosidade do produto (loção ou creme), FPS, estética, e incorporação de outras matérias primas auxiliares, como emolientes, humectantes, e hidratantes. Devido ao fato de tanto o TiO_2 quanto o ZnO serem eficazes tanto na forma hidrofílica quanto na lipofílica, estes agentes ativos, podem ser colocados em qualquer uma das fases da emulsão, ou até mesmo em ambas as fases. Tanto o sistema água em óleo, quanto o óleo em água pode ser usado, permitindo ao formulador encontrar o sensorial desejado. Outros ingredientes, incluindo filtros orgânicos, podem ser incorporados com facilidade. Também, devido ao fato de a água normalmente constituir 50% da composição da emulsão, este veículo oferece

um menor custo. A maior desvantagem dos sistemas de emulsão é a dificuldade de estabilização e a introdução de quantidades significativas de materiais particulados pode oferecer mais complexidade. A estabilização da emulsão, mantendo a eficácia do filtro inorgânico é um grande desafio para o formulador.

ÓLEOS

Tem sido tradicionalmente o veículo mais fácil de formular, devido ao sistema possuir apenas uma fase, e isto também inclui os filtros inorgânicos. Se o filtro inorgânico é adequadamente disperso no óleo, a estabilidade do produto é relativamente fácil de conseguir. Aqui, para uma dispersão adequada deve-se ter um recobrimento lipofílico, ou usar um agente dispersor para garantir que as partículas fiquem envolvidas pelo óleo prevenindo assim a floculação ou agregação. A principal desvantagem dos sistemas oleosos com filtros orgânicos ou inorgânicos é sua baixa eficácia. As propriedades reológicas dos óleos mostram que é possível obter uma excelente propriedade de espalhabilidade na pele, porém o óleo tende a escorrer da pele dando uma cobertura não uniforme e por isso um baixo FPS. Esta situação pode ser remediada pela adição de aditivos reológicos capazes de oferecer estrutura ao sistema, criando assim um produto do tipo pomada. Além das propriedades inestéticas do ponto de vista aplicação, outro potencial barreira para a aceitação deste tipo de preparação é que a presença de um filtro inorgânico como agente ativo torna o produto final opaco ou translúcido na embalagem. O consumidor espera que óleos protetores sejam transparentes.

GÉIS

O maior apelo dos produtos de protetores solares em gel é sua transparência. Infelizmente isto é praticamente impossível de se conseguir quando quantidades significativas de TiO_2 ou ZnO for incorporada a este tipo de veículo. Parece ser possível formular um protetor solar transparente usando este veículo com TiO_2 se o tamanho de partícula for extremamente pequeno (<15 nm), porém como partículas de tamanhos muito pequenos resultam em uma diminuição na atenuação na região do UVB e virtualmente nenhuma atenuação na região do UVA, tal alternativa torna-se inviável por comprometer a proteção pretendida. As inerentes dificuldades na formulação de vários tipos de sistemas em géis são bem conhecidas e a introdução de filtros físicos adiciona mais complicações. O meio mais popular para obter um gel aquoso é pelo uso de polímeros (carbômeros). Contudo, nos níveis requeridos para se obter um gel de estrutura rígida ($> 0,5\%$ em massa), os carbômeros são

frequentemente incompatíveis com filtros físicos. Eventualmente se este fator puder ser superado, os valores de FPS conseguidos tendem a ser baixos, devido ao fato de os géis de carbômero não proporcionarem uma boa estrutura para suportar os filtros físicos depois de o protetor ser aplicado na pele. A evaporação da água ou do álcool do gel tende a ser rápida, levando a formação de agregados de filtro físico, além da formação de um filme não homogêneo na pele, resultando então em uma baixa efetividade além de um aspecto branco na pele. Dentro dos sistemas hidroalcolicos há um problema adicional, pois versões micronizadas de TiO_2 frequentemente formam agregados na presença de etanol.

Poucos trabalhos têm sido realizados com o uso de filtros inorgânicos em géis de microemulsões. Novamente é improvável que produtos transparentes possam ser obtidos, mas é possível que este tipo de sistema possa oferecer produtos com alta efetividade. As maiores desvantagens são relatadas ao fato de altas quantidades de emulsificantes serem requeridas, gerando problemas de custos, segurança e resistência a água.

BATONS

Filtros inorgânicos são facilmente incorporados em formulações de batons, resultando em produtos efetivos e resistentes à água. Infelizmente, partículas pequenas podem inibir a recristalização de algumas (mas certamente não todas) ceras, e muitas ceras variam consideravelmente suas propriedades de acordo com suas origens, então se deve ter cuidado na seleção das ceras para se obter um produto adequadamente sólido.

De acordo com o que foi descrito acima, as emulsões são frequentemente os veículos de escolha no uso de filtro inorgânicos, e é por esta razão que grande parte desta introdução será dispensada a formulações de sistemas de emulsão contendo partículas finas de ZnO e/ou TiO_2 .

A efetividade de algumas preparações fotoprotetoras são criticamente dependente da formulação, da continuidade do filme formado sobre a pele, e da distribuição homogênea do filtro inorgânico no filme formado. Desta forma, o comportamento reológico da formulação tem um grande efeito no FPS, Lowe, N. J., et al., 1997.

Para um entendimento profundo dos fatos que influenciam a eficácia do TiO_2 ou ZnO como filtro solar, é necessário considerar o que acontece quando a emulsão

é aplicada na pele. Para uma emulsão água em óleo (w/o), pode-se discutir isso em termos das propriedades da emulsão porque a evaporação da água é relativamente lenta. Contudo, com um sistema óleo em água (o/w), a água da fase externa evapora muito rapidamente, e então devemos considerar que a propriedade do todo é perdida.

O processo de aplicar um creme ou loção cosmética na pele envolve alta força de cisalhamento (razão de cisalhamento da ordem de $10^3 - 10^4 \text{ s}^{-1}$), Lowe, N. J., et al., 1997, e será o comportamento do produto durante e após este processo de alto cisalhamento que irá definir as propriedades do filme formado sobre a pele. Há dois parâmetros principais que afetam a eficácia de um produto baseado em filtros inorgânicos.

Viscosidade a alto cisalhamento: Tempo de recobrimento (tempo levado para um produto retornar a sua estrutura depois de ter sido quebrada sob alto cisalhamento).

Tixotropia: Para espalhar bem sobre a superfície da pele, um produto deve ter uma baixa viscosidade a alto cisalhamento. Isto é refletido nos dados mostrados na figura 13. Esta figura mostra valores de FPS obtidos “*in vitro*” plotado junto com a viscosidade a alto cisalhamento para uma série de amostras baseadas na mesma formulação o/w, porém obtidas por diferentes processos de preparo. O produto foi preparado com 5% de uma dispersão aquosa a 40% de TiO_2 , e 5% de uma dispersão oleosa a 40% de TiO_2 , o que representa uma aplicação total de 4% de TiO_2 , na formulação final. Valores de FPS *in vitro* foram medidos pelo método de Diffey e Robson, Diffey, B. L., et al., 1994, usando fita Transpore como substrato. Pode ser claramente visto que uma diminuição na viscosidade a alto cisalhamento leva a um aumento no valor de FPS, devido a maior espalhabilidade da formulação, Lowe, N. J., et al., 1997.

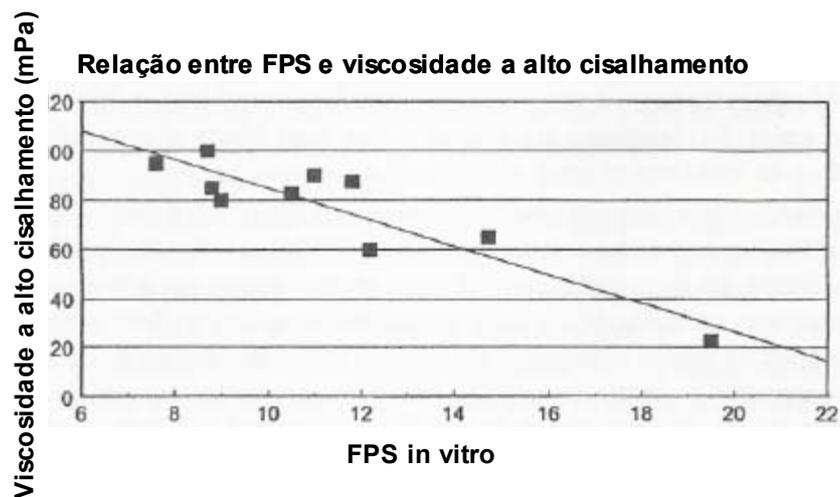


Figura II. 13. Influência da viscosidade a alto cisalhamento no FPS de protetores solares com filtros inorgânicos, Lowe, N. J., et al., 1997.

Contudo, após o produto ter sido espalhado sobre a pele, ele deve retornar a sua estrutura rapidamente de modo a manter um filme homogêneo. Se a viscosidade permanece baixa, o produto irá fluir entre as rugas da pele, resultando em um recobrimento não homogêneo.

A relação entre FPS e tixotropia é mais complexa, porque tixotropia, por sua vez, depende de outros parâmetros, incluindo a viscosidade a alto cisalhamento e tempo de recobrimento. Deve ser lembrado que muitos aspectos do comportamento reológico estão interligados, e que a modificação de uma formulação de modo a obter um valor ótimo de um parâmetro, estabelecer-se a, inadvertidamente, mudanças em outro, e o aumento esperado no FPS pode não ocorrer.

Outro fator que influencia a eficácia de protetores com filtros inorgânicos é a localização das partículas do filtro depois da aplicação do produto. Para uma eficácia ótima uma grande quantidade do filtro inorgânico deve permanecer incorporada ao filme formado na pele após sua aplicação e secagem. As figuras 14 e 15 mostram esquematicamente produtos com distribuições boa e ruim na pele. Com uma boa distribuição, há um filme oleoso uniforme, com partículas homogeneamente distribuídas por toda a extensão do filme formado. Um filme descontínuo de óleo, com algumas partes sem filtro físico, com a presença de agregados será menos eficiente, resultando em um baixo valor de FPS. Um experimento simples demonstra esta situação: quando uma dispersão aquosa de ZnO é aplicada a uma fita Transpore e um teste para avaliação do FPS é realizada “*in vitro*”, o FPS obtido é

aproximadamente igual a 1 (oferecendo assim, praticamente nenhuma proteção). A explicação plausível baseia-se na evaporação da água. Em tal situação as partículas de ZnO simplesmente agregaram-se em pequenas áreas, deixando grande parte da superfície sem cobertura. Se um experimento similar for realizado com uma dispersão oleosa, um alto FPS pode ser conseguido, porque neste caso o meio não evapora, e as partículas permanecem dispersas na pele, Lowe, N. J., et al., 1997.

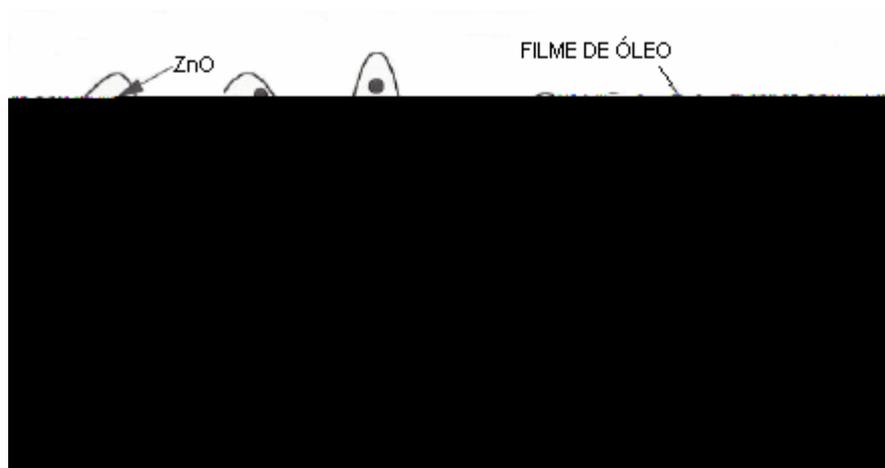


Figura II. 14. Distribuição boa de um protetor solar na superfície da pele, adaptada de Lowe, N. J., et al., 1997.

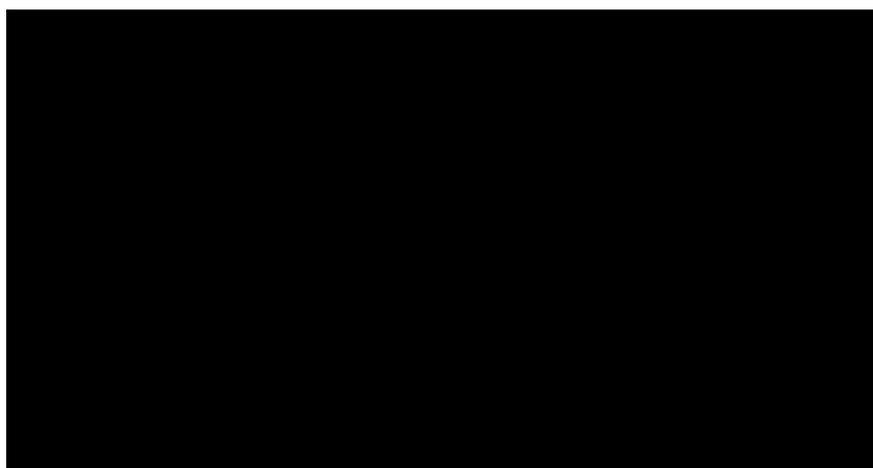


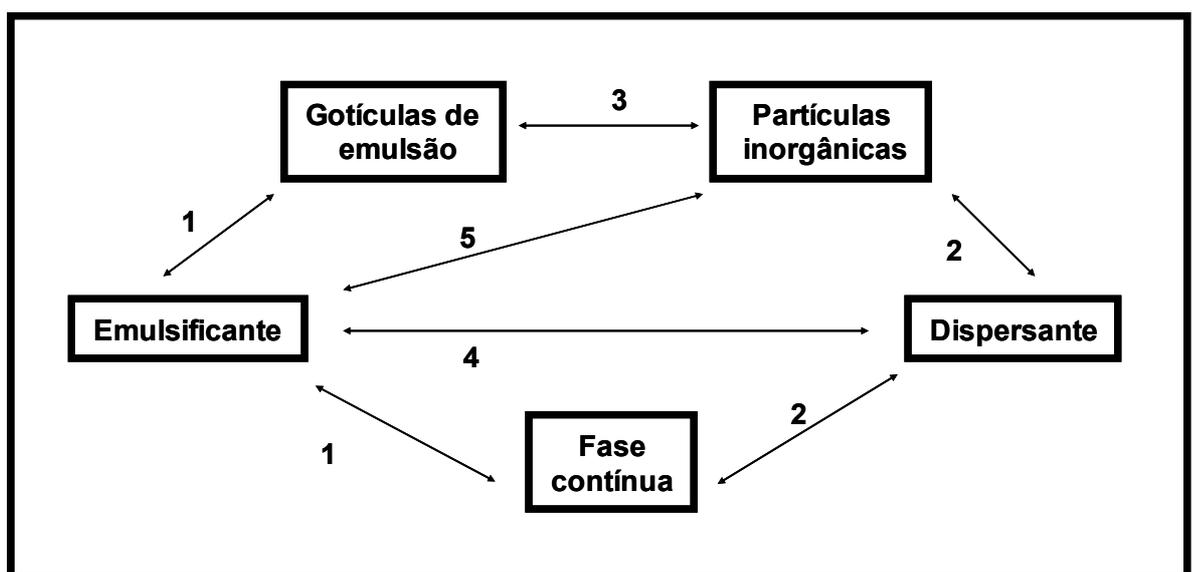
Figura II. 15. Distribuição ruim de um protetor solar na superfície da pele, adaptada de Lowe, N. J., et al., 1997.

Desta forma, podemos concluir que para uma melhor eficácia de um protetor solar, os filtros inorgânicos devem ser inseridos na fase oleosa da emulsão. Contudo, outros fatores devem ser considerados, o que torna a situação bem mais complexa.

Primeiro, o filme depositado sobre a pele não consiste somente de óleo, tem-se também a presença de emulsificantes, humectantes e outros componentes ativos. Os emulsificantes, em particular, podem afetar a distribuição das partículas dos filtros inorgânicos no filme pela formação de estruturas cristalinas.

Segundo, o TiO_2 e o ZnO são ambos hidrofílicos. O ZnO , de fato, mostra solubilidade significativa em água em valores de pH abaixo 6,0. Desta forma, quando colocado na fase oleosa de uma emulsão, ambos irão tender a migrar da fase oleosa para a fase aquosa e desta forma tenderão a formar agregados após a aplicação do produto. Esta tendência pode ser reduzida fazendo um recobrimento hidrofóbico na superfície das partículas ou pela incorporação de um dispersante para manter as partículas dispersas na fase oleosa. De qualquer forma, a possibilidade de migração é um fator que o formulador deve estar prevenido para propor formulações efetivas, Lowe, N. J., et al., 1997.

Várias interações podem ocorrer em sistemas nos quais se tem emulsão com partículas sólidas (filtros inorgânicos) dispersas. As várias interações presentes dentro deste tipo de sistema são representadas no esquema seguinte.



Interações Positivas

Emulsificação: Ação de um emulsificante em estabilizar as gotículas da emulsão no interior da fase contínua.

Dispersão: Ação de um agente dispersor em estabilizar partículas inorgânicas no interior da fase contínua (neste contexto, fase contínua significa a fase na qual as partículas inorgânicas são dispersas, podendo ser tanto a fase interna quanto a fase externa de uma emulsão).

Interações Negativas

Floculação: se as partículas do filtro físico flocularem em volta das gotículas da emulsão, pode-se ter como resultado uma redução no FPS, devido a agregação das partículas do filtro inorgânico. Em alguns casos, contudo, esta interação tem um efeito positivo na estabilidade da emulsão. Neste caso as partículas sólidas estariam aumentando a barreira para a coalescência das gotículas da emulsão.

Outros

Networking: A interação das partículas inorgânicas com a estrutura líquida cristalina formada pelo emulsificante pode ser positiva ou negativa, dependendo da natureza da estrutura formada.

Claramente, o objetivo dos formuladores deve ser maximizar as interações positivas pela simples escolha do emulsificante e do dispersante, enquanto minimiza as interações negativas.

Ambos os filtros TiO_2 e ZnO estão disponíveis como pó ou pré-dispersões. Qual deve então ser a escolha do formulador? Há vantagens e desvantagens em ambos, o tipo e a escolha final dependerão de quais fatores são mais importantes em circunstâncias particulares, Lowe, N. J., et al., 1997.

Pré-dispersões têm a vantagem em termos do manuseio e facilidade no uso porque são ingredientes líquidos que podem ser rapidamente misturados na fase apropriada da emulsão. Alguns agregados já devem ter sido quebrados, de tal forma que a dispersão contém o filtro inorgânico com um tamanho ótimo de partículas. Pós são propensos à agregação, e processos com alta energia são requeridos para quebrar os agregados. O uso de pó usualmente necessita da adição de um dispersante na fórmula, o tipo e a concentração deste dispersante devem ser

cuidadosamente selecionados para manter a eficácia do filtro inorgânico, enquanto evita interações negativas com o emulsificante.

A principal vantagem do pó é em termos de flexibilidade de formulação, quando uma dispersão é usada, incorporando uma quantidade de agente ativo automaticamente é fixada uma quantidade mínima do meio que o filtro foi disperso (óleo ou água) que também será incluído na formulação. Isto não é usualmente um problema em dispersões aquosas, porque muitas emulsões cosméticas contêm pelo menos 50% de água, mas este fato pode ser um problema com dispersões oleosas.

Devido ao fato do TiO_2 ser atualmente mais utilizado como filtro inorgânico do que ZnO , na literatura encontra-se mais dados referentes ao TiO_2 e por isso, apesar de termos usado nesta tese o filtro inorgânico ZnO , neste tópico iremos retratar o TiO_2 .

Desconsiderando emulsões múltiplas ou sistemas multifases, há 2 tipos de emulsões usadas em produtos de *personal care*: óleo em água (o/w) e água em óleo (w/o). Os filtros solares com dióxido de titânio estão disponíveis em ambas as formas, hidrofílico e lipofílico. Desta forma, pode-se ter 4 tipos de sistemas com o uso de TiO_2 :

- (1) Emulsões óleo em água contendo TiO_2 na fase aquosa;
- (2) Emulsões óleo em água contendo TiO_2 na fase oleosa;
- (3) Emulsões água em óleo contendo TiO_2 na fase oleosa;
- (4) Emulsões água em óleo contendo TiO_2 na fase aquosa.

Todos os tipos citados acima produzem emulsões eficazes e estáveis, mas os tipos 1 e 3 (nos quais o TiO_2 está na fase externa da emulsão) tendem a ser mais fáceis de se formular, fornecendo sistemas mais versáteis com valores de FPS maiores. Também é possível incorporar TiO_2 em ambas as fases da emulsão, e há evidências que isto dá ocasionalmente melhores valores de FPS, Lowe, N. J., et al., 1997.

(1) *Emulsões óleo em água contendo TiO_2 na fase aquosa*

Este é o tipo mais versátil de sistema e tende a ser o mais fácil de trabalhar. Devido ao fato de emulsões cosméticas o/w conter normalmente mais do que 70% de água, há uma abundância de espaços para a inclusão de altas concentrações de

um TiO_2

(3) Emulsões água em óleo contendo TiO_2 na fase oleosa

Na teoria este deve ser o sistema mais eficiente de todos: o TiO_2 esta presente na fase oleosa, e por esta ser a fase externa, a formação de um filme homogêneo e contínuo na pele será conseguido com facilidade.

Neste caso em particular, a reologia da formulação tem um papel determinante no FPS do produto. A figura 16 mostra dados de FPS para emulsões simples w/o, contendo diferentes doadores de consistência apresentando porém, em comum o fato de apresentarem 4% de TiO_2 . Pode ser visto que o FPS pode ser aumentado de valores relativamente baixos (7 – 8) para valores 15, 20, ou maiores, e isto pode ser diretamente relatado pela modificação das propriedades reológicas da emulsão.

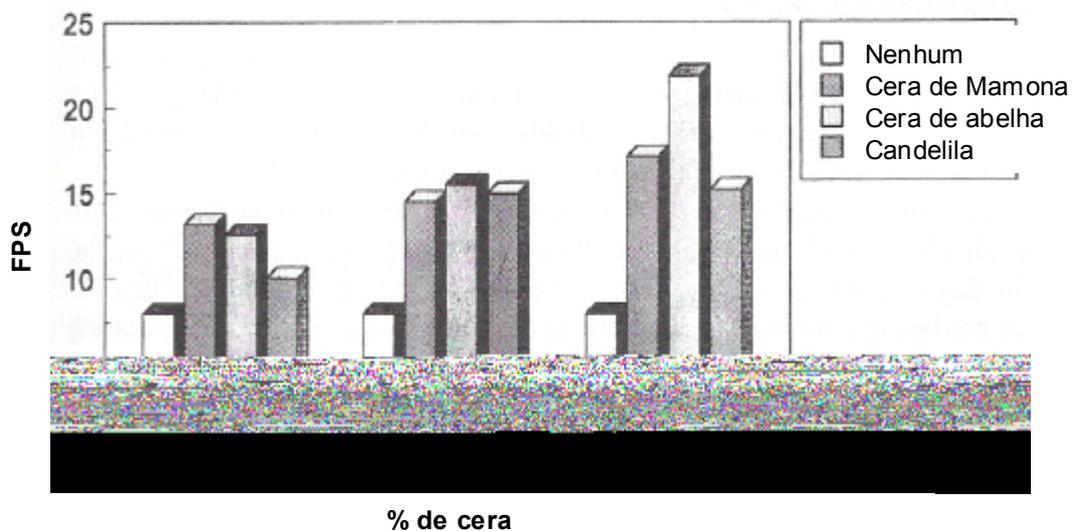


Figura II. 16. Aumento do FPS pela inclusão de ceras em formulações de protetores solares, Lowe, N. J., et al., 1997.

A estabilidade de uma emulsão w/o depende basicamente dos seguintes parâmetros:

- Razão fase/volume
- Concentração de emulsificante
- Concentração de eletrólito

A razão fase/volume é a razão da fase interna (água) para a fase externa (óleo). A razão ótima fase/volume depende da estrutura do emulsificante, polaridade da fase oleosa e concentração de ceras. Deve-se lembrar que se TiO_2 esta presente, a quantidade de TiO_2 também irá afetar a razão fase/volume.

A concentração de emulsificante é crítica. Instabilidade pode afetar muito ou pouco os emulsificantes. Produtos contendo partículas finas de TiO_2 requerem concentrações menores de emulsificantes quando comparados às emulsões w/o. De fato, freqüentemente a inclusão de partículas finas de TiO_2 apresenta um efeito positivo na estabilidade de emulsões w/o. Existem algumas vantagens ao se reduzir a quantidade de emulsificantes: redução do custo, melhora na elegância cosmética, redução no potencial irritante.

(4) Emulsões água em óleo contendo TiO_2 na fase aquosa

Ainda que seja possível se estabilizar, a efetividade deste tipo de formulação geralmente não é recomendada. Um eletrólito normalmente é requerido em uma formulação w/o e isto é próprio a causar aglomeração do TiO_2 , reduzindo assim o FPS do produto.

Alguns dos princípios das formulações com partículas finas de TiO_2 também se aplicam a formulações com partículas finas de ZnO , particularmente em emulsões w/o. Contudo, há algumas diferenças significantes as quais os formuladores precisam considerar.

ZnO é muito mais hidrofílico que TiO_2 , de tal forma que mantê-lo na fase oleosa para se obter uma eficácia máxima é uma tarefa muito mais difícil. Além disto, a solubilidade do ZnO em pH menor de 6 deve ser levada em consideração, figura 17. O ZnO necessita ser disperso na fase oleosa e para lá permanecer deve ser previamente recoberto com material lipofílico, ou ser previamente disperso adequadamente na fase oleosa. Se ocorrer migração significativa do ZnO , um aumento no pH será observado. Tal fato deve-se a formação de espécies protonadas de zinco (ZnOH), ou seja, ocorrerá uma diminuição na quantidade de H^+ da fase aquosa.

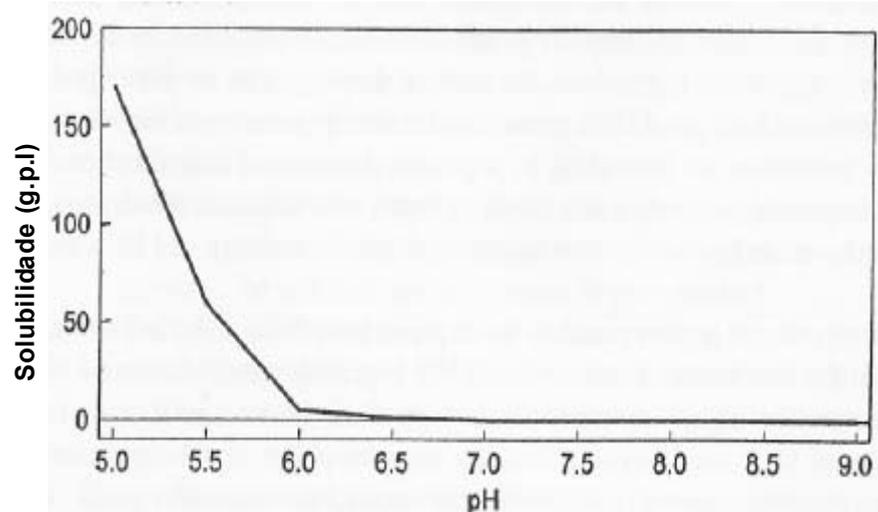


Figura II. 17. Solubilidade do ZnO em função do pH, , Lowe, N. J., et al., 1997.

O uso de uma forma pré-dispersa de ZnO é um recurso para de evitar a migração, mas ainda assim uma migração limitada pode ser observada. Outros recursos podem ser empregados com o objetivo de reduzir ou eliminar a ainda possível migração:

- Emprego de óleos menos polares, aumentando assim a tensão interfacial entre as fases óleo e água.
- Incorporação de uma pequena quantidade (0,5 – 1,5 %) de um emulsificante hidrofóbico w/o (ex: monoestearato de sorbitano). Com o objetivo de aumentar de aumentar a viscosidade interfacial, com conseqüente e possível redução no processo de migração.
- Manter o pH maior que 6, para evitar dissolução significativa do ZnO.
- Evitar o uso de ácido esteárico em sistemas o/w. Este ácido fraco por ser reativo pode prejudicar tanto a estabilidade quanto a eficácia do produto.

Dentre os espessantes hidrofílicos, a goma Xantana parece ser o melhor agente de viscosidade para formulações contendo ZnO. Os carbômeros devem ser usados somente em pequenas concentrações (< 0,2%) e devem ser neutralizados antes da adição do ZnO.

O TiO_2 e o ZnO são complementares em termos de seus efeitos de proteção contra a radiação UV. O TiO_2 apresenta proteção de largo espectro (UVA-UVB). Já o ZnO fornece uma proteção menor que TiO_2 na região do UVB, porém, apresenta

espectro mais abrangente e é primariamente estendido para proteção UVA. Assim, o uso destes dois filtros inorgânicos juntos pode proporcionar uma ampla cobertura frente às radiações UVA-UVB, além de altos valores de FPS.

O caminho mais efetivo para obtenção de protetores solares eficientes a base dos dois filtros inorgânicos é através de emulsões w/o. Tanto ZnO quanto TiO₂ podem ser dispersos na fase oleosa e contanto que a reologia correta possa ser desenvolvida, altos valores de FPS combinado com boa proteção UVA são facilmente conseguidos. Contudo, ainda que as emulsões w/o estejam aumentando em popularidade devido aos seus benefícios funcionais e melhorando esteticamente como resultado do emprego de melhores tecnologias de emulsificação, tais emulsões o/w permanecem sendo o veículo menos popular do ponto de vista estético sensorial, dado a seu elevado caráter gorduroso, Lowe, N. J., et al., 1997.

Em um sistema o/w também é possível dispersar TiO₂ e ZnO na fase oleosa, quando os mesmos forem dispersos em baixas concentrações. Contudo, o emprego de altas concentrações de filtros inorgânicos pode conduzir a uma série de problemas. A migração de agentes ativos, particularmente ZnO, para a fase aquosa é estimulado e pode resultar não apenas no comprometimento da estabilidade da emulsão, o que é perfeitamente visível, mas fundamentalmente pode provocar uma redução na efetividade da proteção. Para os sistemas emulsionados com capacidade de produzirem cristais líquidos, pode ser possível dispersar ambos os filtros na fase aquosa, mas a solubilidade do ZnO a baixos valores de pH e as propriedades de superfície dos dois materiais torna o sistema difícil de se estabilizar. Os problemas surgem com os diferentes pontos de carga zero (PCZ) dos dois materiais. O PCZ para um pó inorgânico depende de suas propriedades de superfície e então, de algum recobrimento presente. Mas se os dois filtros inorgânicos tiverem diferenças significativas no PCZ, então o valor de pH entre os dois PCZ deve ser evitado. Neste intervalo de pH os dois filtros irão carregar cargas opostas. Este fator levará a uma atração eletrostática, favorecendo agregação. Por exemplo, o PCZ para um ZnO não recoberto é 9,5 e para um TiO₂ fino usado como filtro em proteção solar é 7. Para este sistema o pH deve ser menor de 7 para que os dois filtros fiquem com cargas positivas, mas ao mesmo tempo deve-se manter o pH acima de 6 para evitar a dissolução do ZnO. Isto cria uma faixa estreita na qual o formulador pode trabalhar, Lowe, N. J., et al., 1997.

O sistema de escolha, então, frequentemente é dispersar o TiO_2 na fase aquosa, e o ZnO na fase oleosa. Isto evita problemas de aglomeração e deve dar boa cobertura da radiação UV na pele. Contudo, se houver migração significativa do ZnO , então as dificuldades citadas acima irão aparecer. Uma boa alternativa é o emprego de tipos de ZnO e TiO_2 com PCZ iguais ou próximos.

Não há nenhuma razão para que filtros inorgânicos não sejam combinados com filtros orgânicos na mesma formulação, uma vez que não ocorre reação entre

observado, para a mesma quantidade de TiO₂ (4%) são apresentados diferentes valores de FPS, provavelmente devido ao fato do filtro ter sido incorporado em diferentes bases.

Tabela II. 3. Efeito sinérgico da utilização de filtros orgânicos com inorgânicos em protetores solares.

Filtro inorgânico	Filtro orgânico	FPS (in vitro)
4% TiO ₂	-----	6,8
-----	3% Octil triazona	1,5
4% TiO ₂	3% Octil triazona	14,8
-----	3% Octil dimetil PABA	4,7
4% TiO ₂	-----	7,2
4% TiO ₂	3% Octil dimetil PABA	16,2
-----	3% Benzofenona-4	5,4
4% TiO ₂	-----	5,2
4% TiO ₂	3% Benzofenona-4	20,1

Uma possível explicação para o efeito sinérgico é que a ocorrência do espalhamento de luz pelo filtro inorgânico aumenta o comprimento do caminho óptico através do filme, aumentando a absorção da luz pelo filtro orgânico. Contudo, mais investigações e trabalhos serão necessários para elucidar completamente este mecanismo e otimizar este efeito, Lowe, N. J., et al., 1997.

Os valores de FPS obtidos e referidos na tabela II.3, representando o possível efeito de sinergismo, indicam um grande potencial para o desenvolvimento de produtos com altos valores de FPS empregando-se quantidades relativamente pequenas de filtros.

Algumas características são exigidas para que os protetores solares sejam comercializados. Além de química, fotoquímica e termicamente inertes os protetores devem apresentar características como:

- ser atóxico, não ser sensibilizante, irritante ou mutagênico,
- não ser volátil,
- possuir características solúveis apropriadas,

não ser absorvido pela pele,
não alterar sua cor,
não manchar a pele e vestimentas,
ser incolor,
ser compatível com a formulação e material de acondicionamento,
ser estável no produto final.

A partir dos dados apresentados nesta introdução é possível afirmar que a Química tem um papel fundamental na formulação de protetores solares. O grau de proteção atingido pelos protetores está diretamente associado ao maior conhecimento das estruturas com capacidade de absorver e/ou dispersar a radiação solar e de como essas estruturas se comportam frente a um determinado veículo, ou seja, suas interações e modificações espectrais. As mesmas concentrações de filtro solar incorporadas a diferentes tipos de veículos oferecerão diferentes FPS. O conhecimento das estruturas e das possíveis interações com os diferentes veículos ou matérias-primas propostas para estes veículos são de fundamental importância para o sucesso dos resultados.

Tendo estes desafios em mente, a parte experimental deste capítulo foi desenvolvida.

II.2. METAS E OBJETIVOS

Obter protetores solares contendo ZnO obtidos a partir do método Pechini.

Para a realização da meta citada acima tem-se como objetivos:

Associar o filtro orgânico ácido p-aminobenzóico (PABA) na superfície das partículas de ZnO obtidas pelo método Pechini em pH 9.

Otimizar e caracterizar formulações de protetores solares a base do filtro físico óxido de zinco ultra-fino comercial (H&H - Galena).

Obter protetores solares utilizando-se como filtro inorgânico o ZnO obtido pelo método Pechini (pH 3 e pH 9).

Estudar a influência do tamanho das partículas de ZnO (comercial, Pechini pH 3 e Pechini pH 9) nas propriedades reológicas e no fator de proteção solar dos protetores obtidos.

Obter e caracterizar um protetor solar utilizando-se como filtro o ZnO com PABA associado.

Avaliar a influência da associação do PABA na superfície do ZnO no FPS do protetor obtido.

II.3. MATERIAL E MÉTODOS

II.3.1. Materiais

Ácido clorídrico P.A. – (HCl) – Merck

Triglicerídeos do ácido cáprico-caprílico

Adipato de dibutila – ácido hexanedioico

Álcool cetosteárico – 1 octadecanol/1 hexadecanol

Fosfato de dicetila – 1 hexadecanol

Fosfato de cetearila etoxilado – Polioxietileno (10) cetil eter

Dimeticone – Dimetilpolisiloxano

Isonanoato de cetosteárico – 1-2 propanodiol

Propilenoglicol

Metilparabeno – 4 hidroxi metil ester ácido 4 hidroxibenzóico

Propilparabeno - 4 hidroxi propil ester ácido 4 hidroxibenzóico

Monoesteárico de glicerila

Cera autoemulsionável aniônica (mistura de álcool cetosteárico, fosfato de dicetila e fosfato de cetearila etoxilado) - Crodaphós CES

Cera autoemulsionável (mistura de álcool cetosteárico e álcool cetosteárico etoxilado) - Cosmowax J

Palmitato de isopropila – Ácido hexadecanóico

Goma Xantana

Polissorbato 20– Polioxietileno (20) Sorbitan Monolaurato - Tween 20

PABA –Ácido p-aminobenzóico

Álcool isopropílico

EDTA sal dissódico P.A. – ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)

Óxido de zinco comercial ultrafino revestido com dimeticone /copolímero de meticone – Gallena (tamanho de partícula de 30 nm)

Óxido de zinco obtido pelo método Pechini em pH 3 (120 nm)

Óxido de zinco obtido pelo método Pechini em pH 9 (68 nm)

II.3.2. Métodos

II.3.2.1. Associação do filtro orgânico PABA na superfície das partículas de ZnO obtidas pelo método Pechini pH 9.

No intuito de obter protetores solares mais eficientes do que os obtidos apenas com ZnO mantendo sua segurança, fez-se a associação do filtro orgânico PABA, ácido p-aminobenzóico, na superfície do ZnO obtido pelo método Pechini em pH 9, para ser então adicionado na base do protetor solar.

Antes da realização da associação determinou-se o ponto de carga zero para o filtro solar orgânico PABA através de titulação potenciométrica.

Primeiramente preparou-se uma solução 0,01 mol/L de PABA em H₂O. A esta solução adicionou-se 30 mL de uma solução de HCl 0,01 mol/L. Mediu-se o pH desta solução e em seguida adicionou-se frações de 0,5 mL de NaOH 0,01 mol/L. A cada adição mediu-se o valor do pH. Foi adicionado um total de 80 mL de base. A seguir construiu-se uma curva da qual foi possível determinar o ponto de carga zero do PABA. O ponto de carga zero do ZnO (pH 4,5 a 6) foi determinado e discutido no capítulo 1.

A associação do PABA na superfície das partículas do ZnO foi realizada de 3 formas diferentes:

1) Em um béquer preparou-se uma suspensão de 0,14 g de ZnO em 80 mL de isopropanol sob agitação de ultra-som. Em outro béquer fez-se uma solução de 0,014 g de PABA em 10 mL de isopropanol. A solução de PABA foi adicionada sobre a suspensão de ZnO sob forte agitação. A esta mistura foi adicionado HCl 0,1 mol/L para diminuição do pH até 3,5. A mistura foi deixada sob refluxo por 3 horas a 800 °C. Em seguida fez-se a separação do pó através de centrifugação o qual foi seco em dessecador. Amostra 1.

2) Idem a amostra 1, porém o isopropanol foi substituído na preparação da suspensão do ZnO por água. Amostra 2.

3) Em um béquer fez-se uma suspensão de 4,0 g de ZnO em 400 mL de água e 400 mL de isopropanol sob agitação de ultra-som. Adicionou-se a esta suspensão 50 mL de HCl diluído para diminuição do pH da solução e para garantir que as partículas estivessem carregadas negativamente. Em outro béquer fez-se outra suspensão de 6,72 g de PABA em 400 mL de água e 400 mL de isopropanol. Adicionou-se a esta suspensão HCl 0,1 mol/L para diminuição do pH, até pH 3,5,

garantindo que as moléculas estivessem carregadas positivamente. A suspensão de PABA foi adicionada sobre a suspensão de ZnO e mantida sob forte agitação em refluxo a 70 °C durante 3 horas. Em seguida fez-se a separação do pó através de centrifugação. O pó foi então lavado com isopropanol, centrifugado e mantido em dessecador até a secagem. Amostra 3.

II.3.2.2. Obtenção dos protetores solares

Os protetores solares foram obtidos com a colaboração do Prof. Dr. Marcos Antonio Correa no Laboratório de Cosmetologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Araraquara – UNESP.

Primeiramente fez-se a otimização da formulação que viria a ser utilizada como base para a incorporação do ZnO obtido pelo método Pechini. Duas formulações base foram testadas utilizando-se o ZnO comercial, ver tabelas 4 e 5.

Tabela II. 4. Fórmula Percentual da primeira base testada para ser usada na obtenção dos protetores solares. Formulação 1.

Material	Função	Conc. % ¹
Triglicerídeos do ácido cáprico-caprílico	Emoliente, toque seco, deslizante	4,00
Adipato de dibutila	Emoliente	4,00
Crodaphós CES	Cera auto-emulsionável aniônica	6,00
Dimeticone	Modificador de sensorial	0,5
Isonanoato de cetosteáril	Emoliente	0,5
Propilenoglicol	Umectante / solubilizante p/ parabens	5,00
Metilparabeno	Conservante antimicrobiano	0,18
Propilparabeno	Conservante antimicrobiano	0,02
EDTA Na4	Agente complexante (sequestrante)	0,05
Água destilada	QSP ²	100

Tabela II. 5. Fórmula Percentual da segunda base testada para ser usada na obtenção dos protetores solares. Formulação 2.

Material	Função	Conc. %¹
Álcool Cetoestearílico	Emoliente, toque seco, deslizante	2,00
Monoestearato de glicerila	Agente de consistência – co-emulsionante	2,00
Cosmowax J	Cera automulsionante, não iônica	6,00
Isonanoato de cetoestearila	Emoliente	0,8
Palmitato de isopropila	Emoliente	0,6
Propilenoglicol	Umectante / solubilizante p/ parabens	5,00
Metilparabeno	Conservante antimicrobiano	0,18
Propilparabeno	Conservante antimicrobiano	0,02
EDTA Na4	Agente complexante (sequestrante)	0,05
Goma Xantana	Agente de consistência	0,20
Água	QSP ²	100

¹ Quantidades em massa

² QSP – quantidade suficiente para 100 g, ou seja, soma-se todos os reagentes e subtrai-se de 100, o resultado é a quantidade de água a ser adicionada.

A formulação 1 foi preparada da seguinte forma: Em um béquer pesou-se a fase aquosa com 5 g de propilenoglicol, 0,18 g de metilparabeno, 0,02 g de propilparabeno, 0,05 g de EDTA e 79,75 g de água. Em outro béquer pesou-se a fase oleosa com 4 g de triglicerídeos do ácido cáprico-caprílico, 4 g de adipato de dibutila, 6 g de Crodaphós CES, 0,5 g de dimeticone e 0,5 g de isonanoato de cetoestearila. As duas fases, aquosa e oleosa foram aquecidas separadamente a 70-75 °C. Ao atingir esta temperatura, a fase aquosa foi adicionada sobre a fase

oleosa sob agitação vigorosa (manual). Ainda sob agitação a mistura foi resfriada em banho com água até formar um creme com alta viscosidade.

Para a formulação 2, em um béquer pesou-se 5 g de propilenoglicol, 0,18 g de metilparabeno, 0,02 g de propilparabeno e 0,05 g de EDTA. A mistura obtida foi adicionada lentamente em outro béquer contendo 0,20 g de goma xantana (para a total solubilização da goma sem a formação de grumos). A esta mistura juntou-se lentamente sob agitação 83,15 g de água. A fase oleosa foi preparada pesando-se em outro bequer 2 g de álcool cetosteárilico, 2 g de monoestearato de glicerila, 6 g de cosmowax J, 0,8 g de isonanoato de cetosteárilico e 0,6 g de palmitato de isopropila. As duas fases, aquosa e oleosa, foram aquecidas separadamente a 70-75 °C. Ao atingir esta temperatura, a fase aquosa foi adicionada sobre a fase oleosa sob agitação vigorosa. Ainda sob agitação a mistura foi resfriada em banho com água até formar um creme com alta viscosidade.

Após preparar as formulações 1 e 2, as quais serviram como branco (sem ZnO), obteve-se outras formulações com a adição de ZnO ultra fino comercial da marca H&H – Galena.

A formulação 3 foi preparada da mesma forma que a formulação 1 com uma pequena modificação. Adicionou-se na fase oleosa 3 g de ZnO, a fim de se obter um protetor solar contendo 3% em massa de ZnO, para garantir a estequiometria da formulação a quantidade de água foi diminuída em 3 g. Devido a separação de fases com a adição do ZnO descartou-se a base da formulação 2 para a preparação dos protetores solares.

A formulação 4 foi preparada da mesma forma que a formulação 2 porém adicionou-se 3 g de ZnO na fase oleosa, a fim de se obter um protetor solar contendo 3% em massa de ZnO. Para garantir a estequiometria da formulação, a quantidade de água foi diminuída em 3 g.

A formulação 5 foi preparada da mesma forma que a formulação 4 com uma quantidade maior da cera autoemulsionante Cosmowax J, 8 g. Este procedimento foi realizado com o intuito de aumentar a viscosidade final do creme obtido, uma vez que a adição do ZnO diminuiu esta viscosidade. Devido a presença de agregados de ZnO visíveis a olho nu, a formulação 5 foi descartada.

A formulação 6 foi preparada da mesma forma que a formulação 5, porém para tentar evitar a formação de agregados de ZnO eliminou-se a goma xantana da formulação, uma vez que este composto poderia estar favorecendo a agregação das

partículas do ZnO. Com ainda estava ocorrendo agregação entre as partículas de ZnO, a forma de adição do ZnO foi mudada. Em vez de se adicionar o ZnO na forma de pó, fez-se a adição na forma de suspensão.

Desta forma, primeiramente foi preparada uma suspensão contendo 1% de polissorbato 20, 30% de ZnO e 69% de H₂O.

A formulação 7 foi preparada da mesma forma que a formulação 5 porém após a mistura da fase aquosa sobre a fase oleosa, adicionou-se 10 g da suspensão preparada, equivalente e 3 g de ZnO. Vale ressaltar que com a adição de 10 g da suspensão, diminuiu-se este valor da quantidade de água. Esta formulação apresentou viscosidade adequada sem a formação de agregados de ZnO (visíveis), assim foi escolhida como partida para a obtenção dos protetores solares com diferentes quantidade de ZnO (na forma de suspensão).

Para uma melhor visualização das diferenças entre as formulações citadas acima a tabela 6 foi construída.

Tabela II. 6. Diferenças entre as formulações utilizadas para a escolha da melhor para a obtenção dos protetores solares

Composição	% em massa das matérias primas						
	Fórmula 1	Fórmula 2	Fórmula 3	Fórmula 4	Fórmula 5	Fórmula 6	Fórmula 7
Triglicerídeos do ácido cáprico-caprílico	4	----	4	----	----	----	----
Adipato de dibutila	4	----	4	----	----	----	----
Crodaphós CES	6	----	6	----	----	----	----
Dimeticone	0,5	----	0,5	----	----	----	----
Isonanoato de cetosteáril	0,5	0,8	0,5	0,8	0,8	0,8	0,8
Propilenoglicol	5	5	5	5	5	5	5
Metilparabeno	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
Propilparabeno	0,002	0,02	0,002	0,02	0,02	0,02	0,02
EDTA	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Água destilada	79,75	83,15	76,75	80,15	78,15	78,35	71,15
Álcool	----	2	----	2	2	2	2
Cetosteárilico							
Monoestearato de glicerila	----	2	----	2	2	2	2
Cosmowax J	----	6	----	6	8	8	8
Palmitato de isopropila	----	0,6	----	0,6	0,6	0,6	0,6
Goma Xantana	----	0,2	----	0,2	0,2	----	0,2
ZnO (pó)	----	----	3	3	3	3	----
ZnO (suspensão)	----	----	----	----	----	----	10

Uma vez escolhida a base da formulação 7 como sendo a melhor, protetores solares foram obtidos com 3, 5, 7, 10, 12 e 15% de ZnO comercial, ou Pechini pH 3 ou Pechini pH 9.

Uma vez que os diferentes ZnO citados acima possuem diferentes tamanhos de partículas, será possível avaliar a influência do tamanho de partícula do filtro ZnO nas propriedades dos protetores solares obtidos.

Após a caracterização dos protetores solares obtidos com diferentes tipos de quantidades de ZnO, teve-se a oportunidade de obter novos protetores utilizando-se um sistema de agitação mais eficiente com o equipamento Silverson. Neste equipamento é obtida uma velocidade de agitação de 9000 rpm. Durante a agitação o protetor passa por uma “peneira” garantindo que os agregados de ZnO formados sejam quebrados. Na figura 18 tem-se uma ilustração referente ao equipamento utilizado.



Figura II. 18. Ilustração do agitador Silverson (a) e do tipo da hélice utilizada (b)

Novos protetores solares, contendo 5% de ZnO (comercial, Pechini pH 3, Pechini pH 9 e Pechini pH 9 com PABA incorporado), foram então obtidos utilizando-se o Silverson para agitação. Estas novas amostras foram submetidas aos testes de eficácia de % UVA (*in vitro*) e FPS (*in vivo*).

II.3.3. Caracterização

II.3.3.1. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)

Para avaliar a incorporação do filtro orgânico PABA na superfície as partículas de ZnO foi utilizada a espectroscopia de absorção na região do IV em espectrofotômetro FTIR-8300 da SHIMADZU, com transformada de Fourier. A região analisada foi de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} por modo de transmissão. As amostras foram diluídas em KBr e foram feitas partilhas com pressão aproximada de 10 kbar.

II.3.3.2. Espectroscopia de reflectância difusa

Os protetores solares obtidos com diferentes quantidades e tipos de ZnO foram submetidos a medidas de reflectância difusa em espectrofotômetro CARY, modelo 500 Scan, UV-Vis-NIR, com acessório HARRICK para reflectância difusa. Para realização das medidas as amostras foram colocadas em suporte apropriado com o cuidado de manter a superfície das amostras o mais homogênea possível.

II.3.3.3. Reologia

As propriedades reológicas dos protetores solares obtidos foram avaliadas utilizando-se Reômetro Brookfield Modelo DV-III +, com spindle LV4.

Curvas de viscosidade x razão de cisalhamento e tixotropia foram obtidas no intuito de avaliar a influência tanto da quantidade de ZnO quanto do tamanho das partículas nas propriedades reológicas dos protetores.

II.3.3.4. Avaliação da estabilidade dos protetores solares obtidos

As amostras de protetores solares com 3% de ZnO (comercial, Pechini pH 3 e Pechini pH 9), obtidas com agitação manual, foram mantidas a temperatura ambiente, $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 25 dias para avaliação de suas estabilidades. Foram realizadas avaliações após 1, 4, 8, 15 e 25 dias após a preparação das amostras. As avaliações foram realizadas através de análise visual (aparência) e acompanhamento reológico.

II.3.3.5. Testes de Eficácia

A eficácia dos protetores solares obtidos com 5% de ZnO (comercial, pH 3, pH 9 e pH 9 com PABA) foi avaliada com teste *in vivo*(FPS) e *in vitro* (% de radiação UVA bloqueada).

II.3.3.5.1. Fator de Proteção Solar (FPS)

O teste de FPS (*in vivo*) foi realizado no Instituto da Pele MEDCIN - Pesquisa Clínica e conceitos em dermatologia e avaliado utilizando-se a metodologia descrita abaixo.

Protetor Solar Padrão

A formulação padrão de filtro solar contendo Benzefonona-3 e Octil Dimetil PABA (Padrão CTFA / JCIA), correspondente a valores de FPS de 11,5 a 13,9, foi usada como protetor solar padrão.

Fonte Emissora de Luz

Utilizou-se como fonte de luz, simulador solar com luz de arco de Xenônio 601/300W, Produzido pela Ligth CO.

O equipamento promove uma contínua emissão de luz no espectro de UVB e UVA, variando entre 290 a 400 nm. Há um conjunto de lentes e filtros capazes de absorver ou dispersar radiações inferiores a 290 nm ou superiores a 400nm.

A radiação é dada através de um conjunto de 6 feixes de fibra ópticas denominadas “portas”, programadas para aplicarem doses individuais pré estabelecidas de radiação.

O monitoramento da irradiação foi realizado por equipamento denominado Sistema Controlador de Dose (DCS), composto por detector de irradiação UVB e monitor eletrônico.

Cálculo da Dose Eritematosa Mínima

Após seleção dos voluntários e assinatura ao termo de consentimento, procedeu-se a:

Demarcação da área do teste: A área submetida ao teste situa-se no dorso, entre a linha da cintura pélvica e escapular, lateralmente à linha medial da coluna vertebral.

Cada uma das áreas do teste, destinadas à aplicação do produto ou de protetor solar padrão tem 50 cm² (10 x 5 cm) foram demarcados com caneta para marcação de pele e molde. A delimitação, assim como a aplicação, foram feitas na posição horizontal.

Em cada uma das áreas, houve ainda uma subdivisão com geração de 6 subsítios de 1 cm² (1x1cm) cada, que foi submetido a uma dose específica de radiação UV, conforme metodologia, descrita posteriormente.

Foi gerada uma área para determinação da Dose Eritematosa Mínima (DEM) de pele não protegida, duas áreas para determinação de DEM de pele protegida pelo protetor solar padrão e duas áreas para determinação de DEM de pele protegida para cada um dos protetores solares em teste.

Aplicação dos produtos do teste (protetor solar padrão e protetor solar teste):

Os produtos em teste e padrão foram aplicados na proporção de 2 microlitros /cm² ou no valor total de 100 microlitros (área de 50 cm²).

Os produtos foram espalhados com o auxílio de uma dedeira, que foi substituída na aplicação de cada área.

Após aplicação os voluntários aguardam um período de 15 minutos antes do início da exposição à fonte de luz.

Área não protegida:

Uma série de seis exposições foi aplicada a pele não protegida, para determinação da DEM_{np} sendo que cada uma delas foi 12% superior a anterior, numa progressão geométrica. A dose mediana foi definida previamente ao estudo, numa exposição para definição da dose eritematosa mínima de controle (DEM_{np-co}).

Existem, para cada voluntário, duas medições da área não protegida (DEM_{np}). A realizada na introdução do voluntário no banco de dados, designada Dose Eritematosa Mínima da pele não protegida – controle (MED_{npco}), utilizada para cálculo da dose na área protegida e a dose Eritematosa Mínima da pele não protegida real (DEM_{np-re}), realizada conjuntamente com a aplicação dos produtos, utilizada para cálculo do fator de proteção solar.

Área protegida:

Uma série de 6 exposições foi aplicada a pele protegida, para determinação da DEMpps (Dose eritematosa mínima da pele protegida área seca) sendo que cada uma delas foi 12% superior a anterior, numa progressão geométrica. A dose mediana foi definida como Exposição Mediana (EM), calculada através da multiplicação do fator de Proteção Solar esperado (FPSe) e a dose eritematosa mínima de controle (DRMnp – co).

As doses selecionadas constituíram uma progressão geométrica onde a dose mediana foi ajustada para o FPS esperado (FPSe) e as demais ajustadas duas a duas, simetricamente em torno da exposição mediana, variando conforme o FPS esperado do produto, na seguinte maneira :

EM = Exposição Mediana

EPSe = Fator de proteção Solar esperado

EM = FPSe x DEMnpco.

Leitura de Eritema:

Inicialmente, após a aplicação, o voluntário aguardou ainda 15 minutos para observação de eventuais reações imediatas a radiação ultra violeta. Eventuais reações deveriam ser devidamente anotadas na ficha de controle.

O voluntário foi então dispensado, sendo orientado a retornar no dia seguinte sem ter tido qualquer exposição à radiação ultravioleta.

Após 16 a 24 horas da exposição à radiação UV o voluntário retornou para leitura.

O pesquisador que aplicou a irradiação procedeu à leitura com o voluntário na posição vertical, mantendo a iluminação e a distância padronizada (450 a 550 lux) para reduzir a interferência externa na leitura.

A Dose Eritematosa Mínima foi definida como a menor dose de radiação ultravioleta (UV) que produziu eritema nítido e de contornos bem definidos no sítio de exposição.

Assim sendo, foi necessário que houvesse subsítios que não apresentassem eritema como critério para avaliação do teste.

Caso isto não ocorresse, novas aplicações deveriam ser realizadas para determinação da DEM.

Também foi necessário verificar se a dose de exposição máxima não ultrapassou duas vezes a dose de exposição mínima.

O pesquisador identificou a Dose Eritematosa Mínima na pele não protegida pelo Protetor Solar Padrão, e na pele protegida pelo Protetor Solar em estudo, anotando os valores determinados na planilha de controle, conforme demonstrado nas tabelas 9, 10, 11 e 12.

Determinação do Fator de Proteção Solar Individual

O Fator de Proteção Solar individual (FPSi) foi calculado através da seguinte equação:

$$\text{FPSi} = \text{DEMpp} / \text{DEMnp}$$

Onde

DEMpp = Dose Eritematosa Mínima da pele protegida.

DEMnp = Dose Eritematosa Mínima da pele não protegida.

Este valor foi então anotado na planilha de controle individual e na planilha de cálculo de FPS.

Determinação do Fator de Proteção Solar do Produto

Cálculo do FPS médio:

$$\text{FPSm} = \sum \text{fpsi} / n$$

Onde n é o número de voluntários.

Cálculo do desvio padrão:

$$S = \sqrt{\left[\sum (fpsi^2) - \left(\sum fpsi^2 / n \right) / (n - 1) \right]}$$

Cálculo do FPS final

$$\text{FPS final} = \text{FPSm}$$

II.3.3.5.2. % de Radiação UVA Bloqueada

O teste de % de radiação UVA bloqueada foi realizado na Natura pelo pesquisador Leonardo de Paula usando a metodologia Australiana.

Preparação dos substratos das amostras

Primeiramente foi delimitada uma área de 2 cm² sob uma placa de quartzo. Sob esta área foi pesada uma quantidade de 1,6 mg de produto. Espalhou-se com uma dedeira por toda a extensão da área delimitada de maneira homogênea. Após aplicação do produto, aguardou-se 15 minutos antes da medida no espectrofotômetro com detecção via esfera de integração SPF – 290 Analyzer (Optometrics)

Medidas Espectrofotométricas

Após o tempo de secagem, a lâmina de quartzo foi colocada sobre um suporte de Teflon[®] e outra lâmina de quartzo foi colocada sobre a lâmina contendo a amostra. Introduziu-se o porta-amostra no equipamento e realizou-se a leitura de reflectância de 290 a 420 nm.

Pela definição do padrão Australiano, amostras que possuem transmitância menor que 10% entre 320 e 360 nm, apresentam proteção UVA satisfatório.

II.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

II.4.1. Associação do filtro orgânico PABA na superfície das partículas de ZnO obtidas pelo método Pechini.

Titulação potenciométrica do filtro orgânico PABA

Através de titulação potenciométrica foi possível observar o comportamento da molécula PABA em diferentes valores de pH e determinar o ponto de carga zero para a molécula PABA.

Na figura 19 esta representada a curva de titulação para a molécula de PABA. Conforme descrito na parte experimental, preparou-se uma solução de PABA em água destilada. O pH inicial desta solução foi 3,65. Em seguida adicionou-se 30 mL de uma solução 0,01 mol/L de HCl e o valor do pH diminuiu para 2,11. A adição do HCl foi feita para promover a protonação do grupo NH_2 do PABA, formando o grupo (NH_3^+). Uma vez protonada a molécula irá apresentar então carga positiva.

Observa-se na figura 19 que próximo ao pH 4 tem-se um ponto de inflexão no qual a molécula perde o hidrogênio da carbonila. Com esta perda, além da carga positiva do grupo NH_3^+ , a molécula irá apresentar também uma carga negativa do grupo O^- . Neste ponto a molécula terá carga zero, pois as cargas opostas irão se anular. A partir do valor de pH 4 até aproximadamente pH 6 a molécula permanece com carga zero. A partir do pH 6 pode-se perceber a presença de um outro ponto de inflexão que provavelmente se deve a perda do H do grupo NH_3^+ . Assim voltamos a ter o grupo NH_2 e a molécula agora irá apresentar carga total negativa, referente ao grupo O^- formado pela perda do hidrogênio da carbonila.

Na figura 20 é apresentado as três diferentes formas do ácido p-aminobenzóico citadas acima.

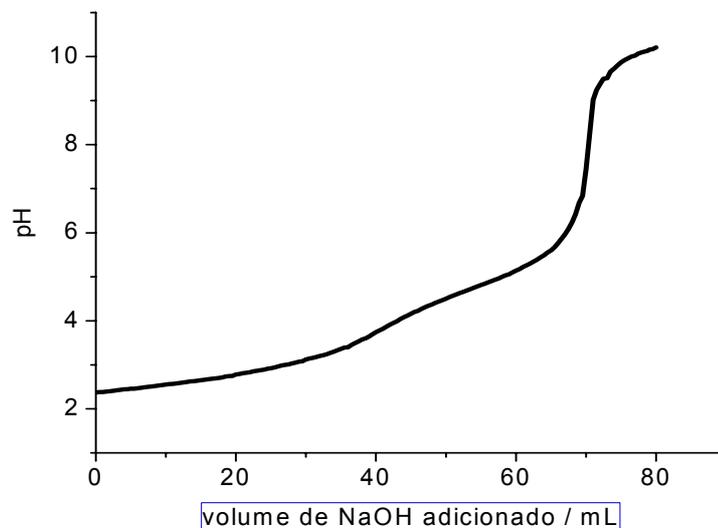


Figura II. 19. Curva de titulação potenciométrica da molécula PABA dissolvida em água com adição de 30 ml de uma solução 0,01 mol/L de HCl.

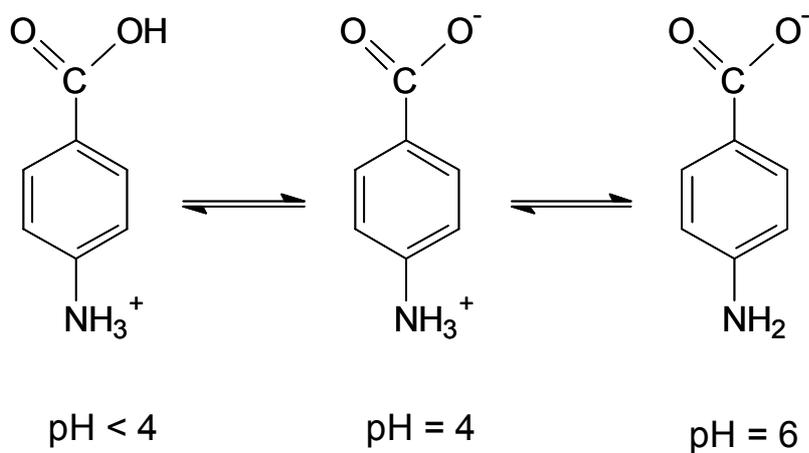


Figura II. 20. Diferentes formas do ácido p-aminobenzóico

Uma vez visto o comportamento da molécula PABA em função do pH da solução, tentativas de associação entre PABA e ZnO foram realizadas conforme descrito na parte experimental.

Associação do filtro orgânico PABA na superfície das partículas de ZnO obtidas pelo método Pechini pH 9.

A figura 21 mostra a estrutura do ácido p-aminobenzóico com a numeração dos átomos, o que nos auxiliará nas atribuições das bandas do anel aromático observadas nos espectros vibracionais na região do IV.

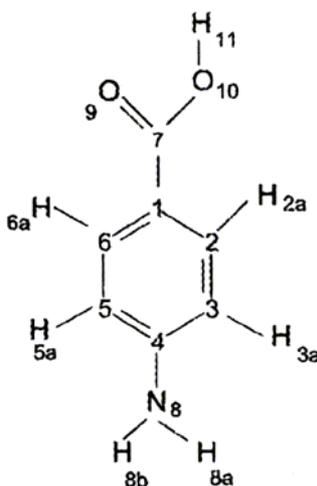


Figura II. 21. Estrutura do ácido p-aminobenzóico.

Nas figuras 22, 23 e 24 estão representados os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras 1, 2 e 3, respectivamente e na figura 25 estão representados os mesmos espectros para as 3 amostras juntamente com o espectro do ácido p-aminobenzóico.

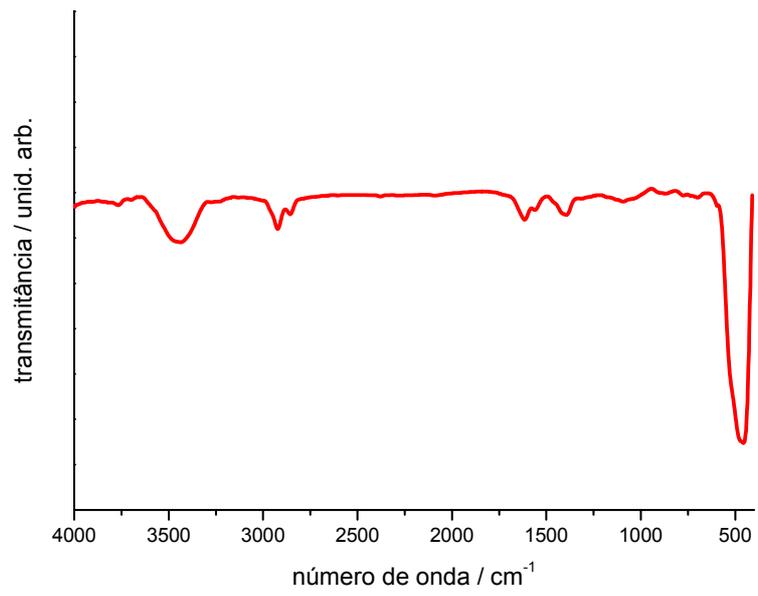


Figura II. 22. Espectro vibracional na região do infravermelho da amostra 1.

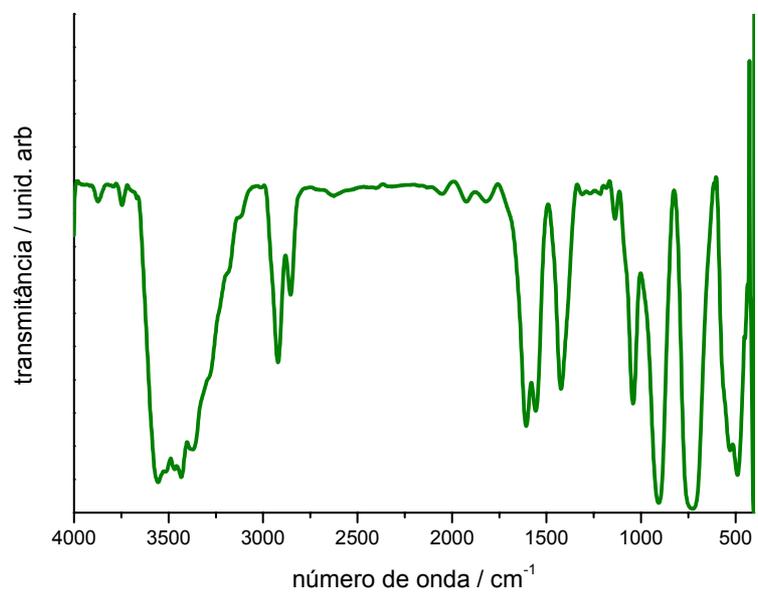


Figura II. 23. Espectro vibracional na região do infravermelho da amostra 2.

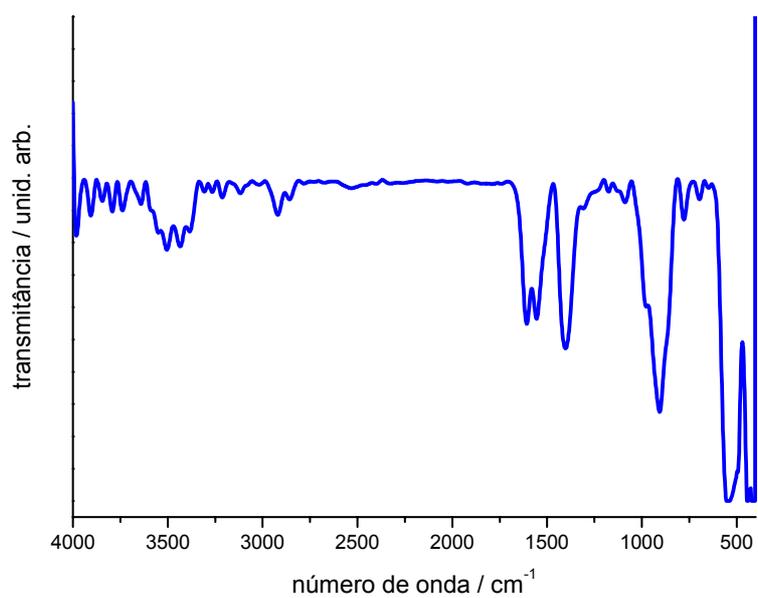


Figura II. 24. Espectro vibracional na região do infravermelho da amostra 3.

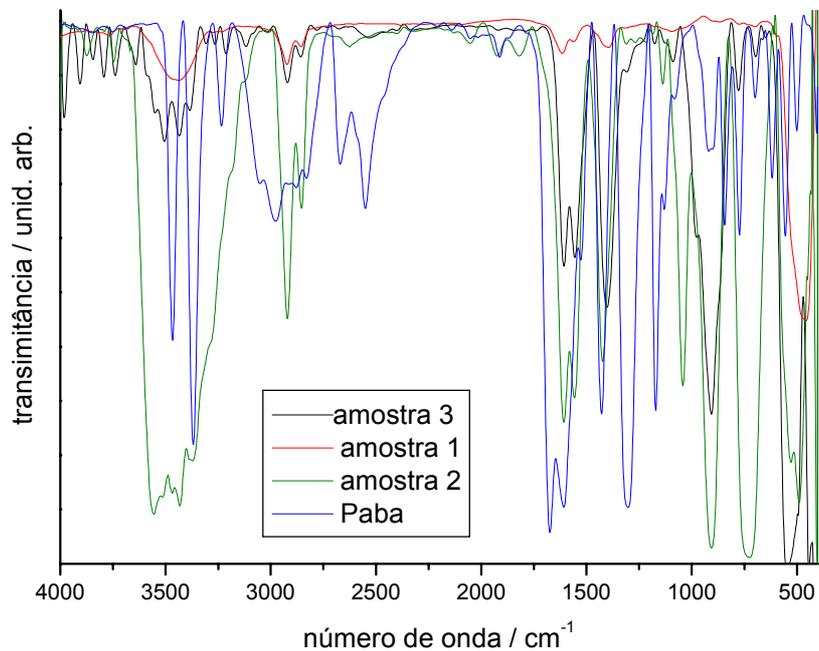


Figura II. 25. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras 1, 2, 3 e do ácido p-aminobenzóico.

Nas tabelas 7 e 8 tem-se as atribuições referentes às bandas observadas nos espectros vibracionais na região do IV, figuras 22 - 25.

Tabela II. 7. Atribuições das bandas observadas nos espectros vibracionais na região do IV referentes aos substituintes ligados ao anel aromático do ácido p-aminobenzóico, citado na literatura, utilizado neste trabalho e nas amostras 2 e 3.

Atribuições	Posição / cm ⁻¹			
	PABA (literatura) *	PABA neste trabalho	Amostra 2	Amostra 3
v C-N	1351	—	—	—
v C-OH	1296	1301	—	—
v C=O	1686	1672	—	—
v C=O	618	618	—	—
v OH	3090-2550	2970	2920	2918
β OH	1422	1425	1423	1406
γ OH	920	920	908	910
v _s NH ₂	336	3377	3369	3381
v _{as} NH ₂	3461	3468	3431	3431
β _s NH ₂	1626	1606	1606	1606
β _{as} NH ₂	1079	1170	—	—
γ _s NH ₂	552	552	—	551
v _{as} COO ⁻	—	—	1552	1552

* Samsonowicz, 2005

v_s – estiramento simétrico, v_{as} – estiramento assimétrico, β_s – deformação angular simétrica no plano, β_{as} – deformação angular assimétrica no plano, γ_s - deformação angular simétrica fora do plano.

Tabela II. 8. Atribuições das bandas observadas nos espectros vibracionais na região do IV referentes aos átomos do anel aromático (figura 21) do ácido p-aminobenzóico citado na literatura e obtido neste trabalho.

Posição / cm⁻¹	Atribuições
773	1
698	4
898	5
634	6b
1130	7 ^a
1602	8 ^a
1573	8b
825	10 ^a
1314	14
500	16b
962	17 ^a
844	17b
1529	19 ^a
1452	19b

Nos espectros vibracionais das amostras 2 e 3, figura 25, é possível observar a presença das bandas características do ácido p-aminobenzóico, o que indica a presença desta molécula no ZnO. No entanto, para saber se o ácido p-aminobenzóico esta apenas impregnado na superfície ZnO ou se houve a formação de uma ligação entre os oxigênios da molécula com o ZnO devemos avaliar as bandas referentes aos estiramentos do grupo -COOH e -NH₂. No espectro do ácido p-aminobenzóico observa-se uma banda bem intensa em 1678 cm⁻¹ e outra em 618 cm⁻¹, atribuídas aos estiramentos do grupo C=O. Nas

amostras 2 e 3 estas bandas estão deslocadas e nota-se a presença de uma nova banda em 1552 cm^{-1} , atribuída ao estiramento assimétrico do grupo COO^- . O deslocamento das bandas referentes ao grupo C=O e a presença da banda do grupo $-\text{COO}^-$ é um indicativo que a molécula do ácido p-aminobenzóico não está mais na sua forma livre, podendo ter sido formada ligação entre o zinco da superfície das partículas e os oxigênios do grupo COO^- do PABA, estando esta ligação em ressonância.

Na figura 26 esta representada uma proposta da ligação que pode ter sido formada entre as moléculas do ácido p-aminobenzóico e os átomos de zinco da superfície das partículas de ZnO. Devemos lembrar que conforme descrito nos resultados referentes às medidas de potencial zeta no capítulo 1, tem-se na superfície das partículas de ZnO a presença de ZnOH. Assim, a reação ocorrerá entre o grupo $-\text{OH}$ da superfície das partículas de ZnO e o grupo $-\text{COOH}$ do PABA, com a liberação de H_2O .

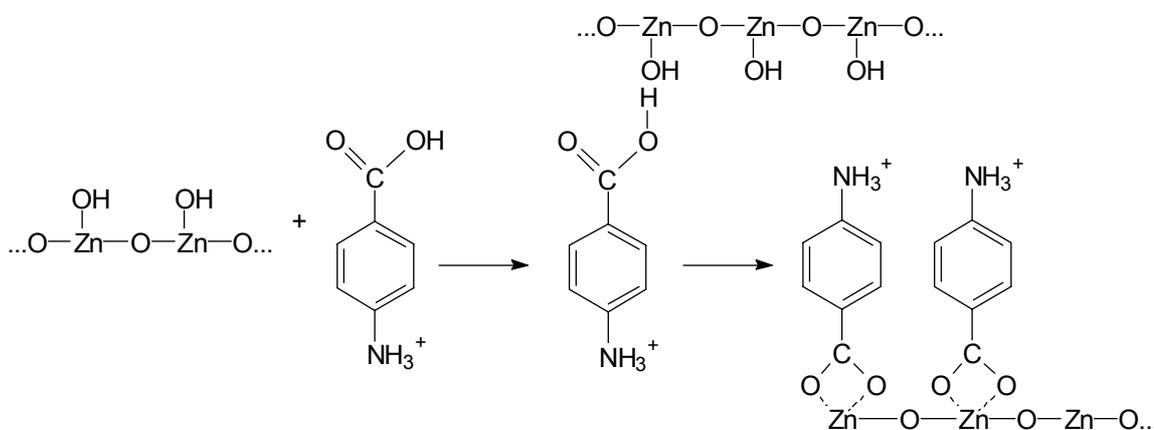


Figura II. 26. Possível ligação formada entre o PABA e ZnO nas amostras 2 e 3.

Outra observação que nos chama a atenção nos espectros é a mudança na intensidade das bandas referentes aos estiramentos do anel aromático. No espectro do ácido p-aminobenzóico pode-se observar que estas bandas, em números de onda menor que 1000 cm^{-1} , estão com baixas intensidades enquanto que para as amostras 2 e 3 estas mesmas bandas estão com intensidades relativas mais altas. As intensidades das bandas estão relacionadas com a

simetria do grupo pontual, geralmente se a simetria do grupo diminui a intensidade da banda de vibração aumenta. Com a interação do ácido p-aminobenzóico ao ZnO, a simetria do anel se mantém, porém ocorre uma mudança em sua densidade eletrônica que pode estar ocasionando as mudanças nas intensidades.

A formação de uma ligação entre o zinco do ZnO e o nitrogênio do PABA também pode ocorrer. Para verificar se houve a formação deste tipo de ligação neste trabalho será necessário maiores investigações.

Como pode ser observado no espectro da amostra 1 as bandas estão com intensidades muito baixas e com a ampliação do eixo da intensidade de transmissão nota-se a ausência de várias bandas referentes ao ácido p-aminobenzóico. Estes fatores podem indicar que a associação das moléculas no ZnO não ocorreu tão eficientemente quanto para as amostras 2 e 3. A amostra 1 foi preparada apenas em meio de isopropanol enquanto que as amostras 2 e 3 foram preparadas em meio de uma mistura de isopropanol e água. Devido à alta solubilidade do ácido p-aminobenzóico em isopropanol, na amostra 1 provavelmente a maior parte das moléculas ficou solubilizada no isopropanol e não se ligou ao ZnO. Já nas amostras 2 e 3 a mistura do isopropanol em água diminuiu a solubilidade das moléculas o que facilitou sua interação com o ZnO.

II.4.2. Protetores Solares

II.4.2.1. Otimização da formulação a ser utilizada como protetor solar

Conforme descrito na parte experimental, diferentes formulações foram obtidas com o objetivo de se chegar à melhor formulação base.

Primeiramente foram testadas duas formulações com diferentes ceras autoemulsionantes (formulações 1 e 2). Estas duas formulações foram obtidas sem a presença do filtro inorgânico ZnO, ou seja, serviram como branco.

Em seguida duas novas formulações foram obtidas com a adição de 3%, em massa, de ZnO em pó, incorporado na fase oleosa da emulsão durante seu preparo. Sendo a formulação 3 obtida a partir da 1 e a formulação 4 a partir da 2. A adição do

ZnO causou uma desestabilização na emulsão designado como formulação 3, provocando separação de fases. Desta forma, descartou-se a opção da base proposta como formulação 1 para a preparação dos protetores. A formulação 4 resultou em uma emulsão estável, porém com menor viscosidade quando comparada com a formulação 2, ou seja, sem ZnO.

Para tentar corrigir a baixa viscosidade obtida na formulação 4, preparou-se a formulação 5, cuja diferença para as demais é possuir menor quantidade de cera autoemulsionável. A formulação 5 apresentou viscosidade adequada. Porém observou-se a presença de agregados de ZnO no protetor, o que o torna esteticamente desfavorável comercialmente.

A presença da goma Xantana na formulação poderia estar causando a agregação das partículas de ZnO, sendo assim, obteve-se a formulação 6, de igual composição à formulação 5, porém, sem a presença da goma xantana. Nesta nova formulação agregados de ZnO ainda estavam presentes, o que nos revelou que a presença da goma Xantana não era a responsável por esta agregação.

Para solucionar o problema da agregação fez-se uma suspensão do ZnO em uma solução aquosa de polissorbato 20 (Tween 20). Obteve-se então a formulação 8, a partir da formulação 5, na qual adicionou-se a suspensão do ZnO. A formulação preparada mostrou-se isenta de agregados de ZnO visíveis, porém apresentou baixa viscosidade. Esta última situação reverteu-se após 24 horas.

A partir destes resultados pode-se concluir que a melhor formulação para a preparação de um protetor solar contendo ZnO é a seguinte: Utilizar a cera autoemulsionável cosmowax J em uma quantidade um pouco maior que a habitual e adicionar o ZnO em forma de suspensão.

II.4.2.2. Caracterização dos protetores solares obtidos

REOLOGIA

O termo reologia vem do grego: rheo (escoar) e logos (ciência) e foi sugerido por Bingham e Crawford para descrever o escoamento de líquidos e a deformação de sólidos, Martin, A. N., et al., 1969. A importância da reologia, do ponto de vista tecnológico, pode ser exemplificada nos mais diversos ramos industriais, como

borrachas, plásticos, alimentos, produtos têxteis, tintas, cosméticos, entre outros materiais. Nestes casos, o desempenho dos produtos é avaliado, em grande parte, tendo em vista suas propriedades mecânicas.

Do ponto de vista acadêmico dois comportamentos reológicos extremos podem ser distinguidos: o de um fluido viscoso Newtoniano e o de um sólido elástico Hookeano. Os líquidos viscosos não possuem forma geométrica definida e escoam irreversivelmente quando submetidos a forças externas. Por outro lado, os sólidos elásticos apresentam forma geométrica bem definida; e se deformam pela ação de forças externa, assumindo outra forma geométrica de equilíbrio. Após a remoção da força mecânica, o sólido recupera exatamente sua forma original. Em outras palavras, o sólido armazena toda a energia associada ao trabalho envolvido na deformação. Essa energia não é dissipada, e é empregada na recuperação da forma original do corpo quando a força externa é removida. Entretanto, muitos materiais, principalmente os de natureza coloidal, apresentam um comportamento mecânico intermediário entre estes dois extremos, evidenciando tanto características viscosas como elásticas, e são conhecidos como viscoelásticos, Ward, I. M., et al., 1994.

A lei de Newton para o escoamento pode ser compreendida ao se considerar um bloco hipotético de líquido que é constituído por placas paralelas de moléculas onde o plano inferior é fixo e o plano superior move-se sob a ação de uma força (F) a uma velocidade constante (v). A diferença de velocidade (dv) entre dois planos de líquido, separados por uma distancia dx, é o gradiente de velocidade de cisalhamento ou gradiente de cisalhamento $\gamma = dv/dx$. A força por unidade de área (F/A) requerida para o escoamento é chamada de tensão de cisalhamento, τ , Martin, A. N., et al., 1969.

Newton foi o primeiro a estudar quantitativamente as propriedades de escoamento de um líquido. Ele verificou que a velocidade de cisalhamento deve ser diretamente proporcional à tensão de cisalhamento, de modo que a lei de Newton pode ser escrita como:

$$\tau = \eta \cdot \gamma \quad (\text{equação 5})$$

onde η (Pa.s) é o coeficiente de viscosidade, ou simplesmente viscosidade. Esta explicação é análoga a várias leis empregadas para descrever fenômenos de

transporte, como por exemplo a lei de Ohm para a resistividade elétrica. Esta analogia permite interpretar fisicamente a viscosidade como sendo a resistência ao escoamento de um sistema submetido a uma tensão mecânica. Desse modo, quanto maior a viscosidade de um líquido, maior a tensão de cisalhamento requerida para produzir uma certa velocidade de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), ou seja, a viscosidade é uma expressão da resistência de um fluido ao escoamento; portanto, quanto maior a viscosidade, maior a resistência. A curva da tensão de cisalhamento em função da velocidade de cisalhamento, ou seja, o reograma τ versus $\dot{\gamma}$, para fluidos Newtonianos é uma linha reta que passa pela origem, figura 27.

Sistemas reais, isto é, dispersões líquidas ou sólidas, suspensões coloidais e emulsões, entre outros, não obedecem ao comportamento linear previsto pela equação de Newton para o escoamento. Estes sistemas não-Newtonianos podem ser classificados em: plásticos, pseudoplásticos e dilatantes, Martin, A. N., et al., 1969; Ward, I. M., et al., 1994.

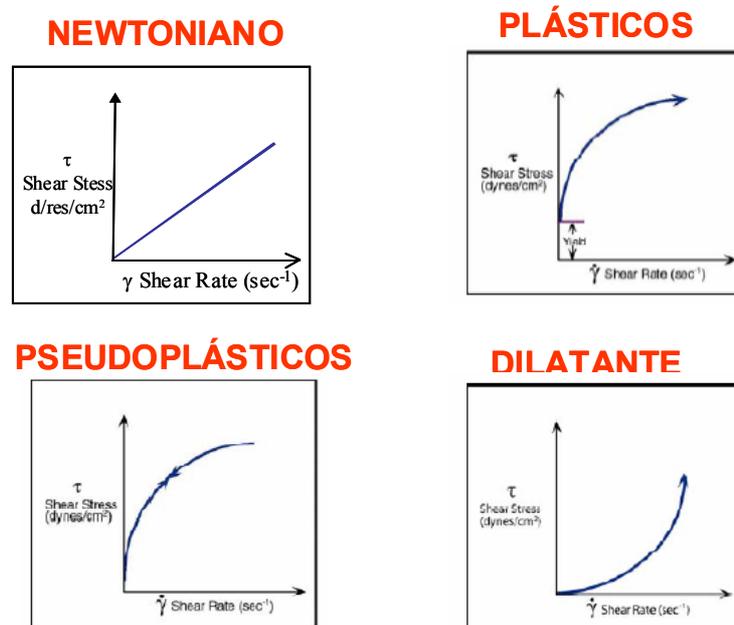


Figura II. 27. Representação dos reogramas típicos de fluidos: Newtonianos (a), plásticos (b), pseudoplásticos (c) e dilatantes (d).

A curva típica para o escoamento de um fluido plástico está representada na figura 27b. Este tipo de material também é conhecido como fluido de Bingham, em

homenagem ao pioneiro da reologia moderna e primeiro pesquisador a estudar substâncias plásticas de forma sistemática, Martin, A. N., et al., 1969. O escoamento plástico está associado à presença de partículas floculadas em suspensões concentradas, resultantes de uma estrutura contínua e organizada do sistema.

A curva de escoamento plástico apresenta uma região de comportamento linear, mas não passa pela origem. O prolongamento da região linear desta curva corta o eixo da tensão de cisalhamento em um ponto conhecido como ponto de escoamento (τ_0). O comportamento deste tipo de fluido pode ser bem descrito pela equação da reta:

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{equação 6})$$

O ponto de escoamento está associado aos contatos entre partículas adjacentes (ocasionados por forças do tipo Van der Waals), que devem ser quebradas antes que o escoamento possa ocorrer. Conseqüentemente, o ponto de escoamento é uma indicação da força de floculação: quanto mais floculada a suspensão, maior o ponto de escoamento. As forças de fricção entre partículas em movimento em suspensões concentradas também podem contribuir para o ponto de escoamento, Martin, A. N., et al., 1969.

A figura 27c apresenta uma curva típica de fluidos pseudoplásticos. O escoamento pseudoplástico é observado para polímeros em soluções. A curva de um material pseudoplástico não é linear e passa pela origem; conseqüentemente, não apresenta ponto de escoamento. Portanto, a viscosidade de um material pseudoplástico não pode ser expressa por um único valor. Os reogramas de materiais pseudoplásticos resultam de uma ação de cisalhamento sobre materiais de cadeia longa. Conforme a tensão de cisalhamento aumenta, as moléculas alinham-se na direção de escoamento do fluido, reduzindo a resistência interna do material para cada tensão de cisalhamento sucessiva. Assim, pode-se dizer que o fluido “afina-se” sob ação da tensão de cisalhamento.

O escoamento dilatante é encontrado em certas suspensões com alta porcentagem de sólido disperso, que exibem um aumento na resistência ao escoamento com o aumento da velocidade de cisalhamento. Este tipo de sistema

apresenta um aumento no volume quando é submetido ao cisalhamento e seu comportamento esta ilustrado na figura 27d. Os materiais que possuem propriedades de escoamento dilatante são, invariavelmente, suspensões contendo uma concentração alta (>50%) de partículas pequenas defloculadas. Entre os exemplos clássicos encontram-se as gomas, colas, e pastas de amido e de argila. Seria de se esperar que sistemas particulados como estes exibissem comportamento plástico. A explicação para o comportamento dilatante é que, em repouso as partículas apresentam um empacotamento compacto, figura 28a, com uma quantidade mínima de volume interpartículas, ou vazios. Entretanto, a quantidade de solvente é suficiente para preencher este volume e permitir o movimento relativo das partículas quando a amostra é submetida a baixas velocidades de cisalhamento. Conforme a tensão de cisalhamento aumenta, o sistema expande-se, pois as partículas movem-se rapidamente umas sobre as outras assumindo um empacotamento mais aberto. Conseqüentemente, o volume interpartículas aumenta e, como a quantidade de solvente permanece constante, a resistência ao escoamento aumenta porque as partículas não estão suficientemente lubrificadas. Eventualmente, a suspensão pode tornar-se uma pasta rígida; quando a tensão é removida, este sistema retorna ao seu estado original, Martin, A. N., et al., 1969. Note que este tipo de escoamento é o inverso do pseudoplástico, pois o fluido “engrossa-se” com o cisalhamento.



Figura II. 28. Explicação para o comportamento de um fluido dilatante; (a) antes e (b) após aplicação de uma velocidade de cisalhamento.

Após a explicação sobre diferentes tipos de comportamento reológicos a seguir estão os resultados reológicos dos protetores solares obtidos.

Nas figuras 29, 30 e 31 são apresentados os gráficos de viscosidade x razão de cisalhamento para os protetores solares preparados com os três tipos de ZnO: Pechini pH 3, Pechini pH 9 e comercial. Pode-se observar que em todos os casos a medida que a razão de cisalhamento aumenta a viscosidade dos protetores solares diminui. Este comportamento é chamado de cisalhamento restrito, o que significa que a resistência do material a escoar diminui e a energia requerida para sustentar o escoamento a altas razões de cisalhamento é reduzida. Devido a este comportamento podemos dizer que os protetores solares obtidos não possuem um comportamento Newtoniano.

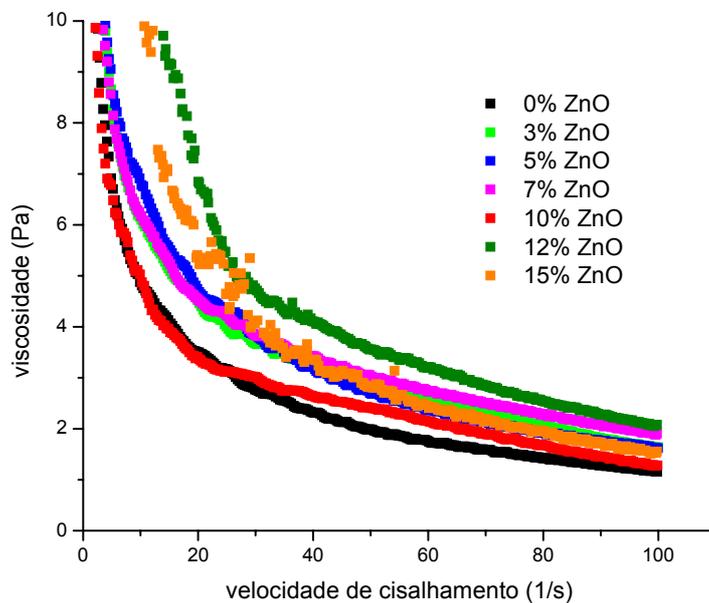
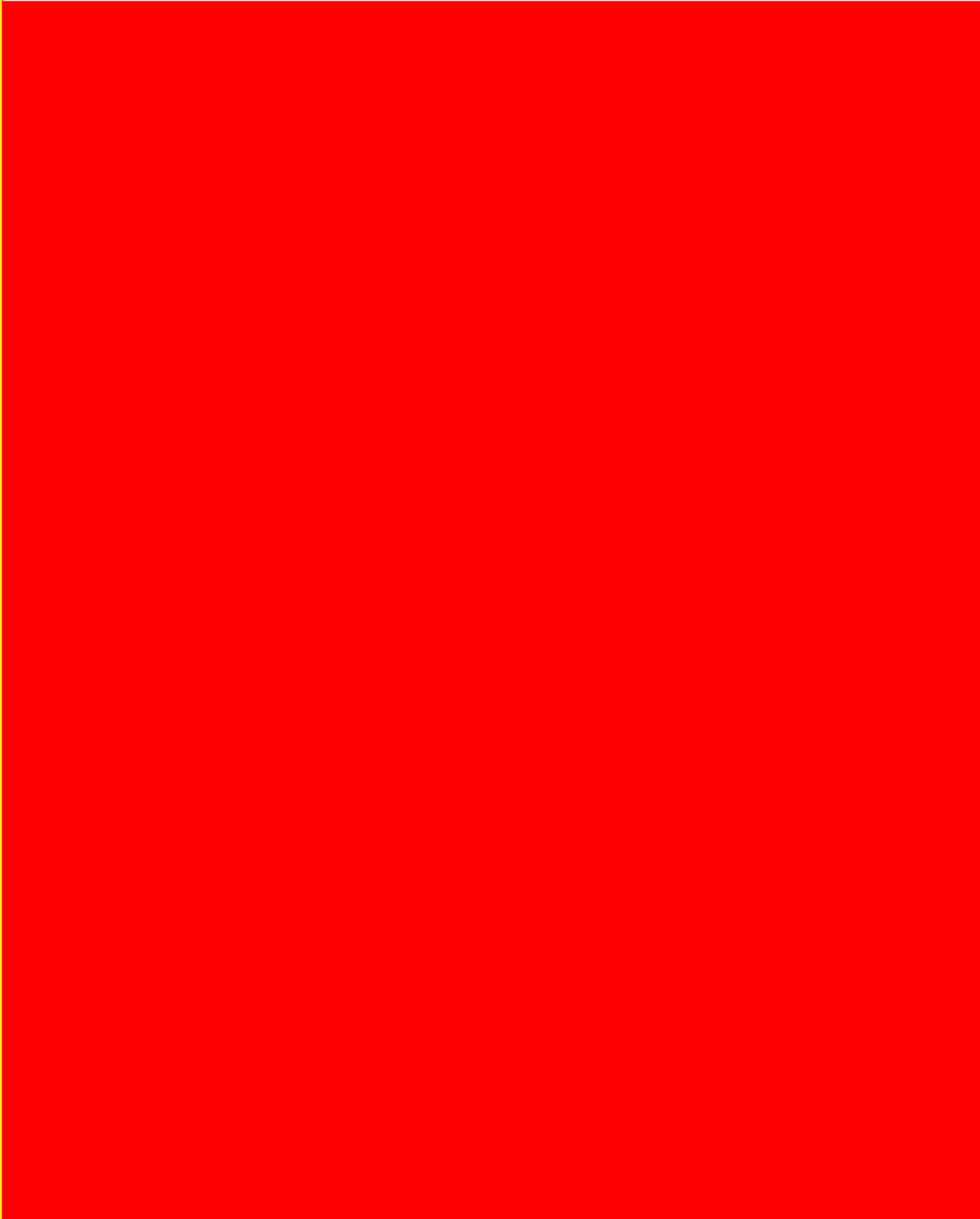
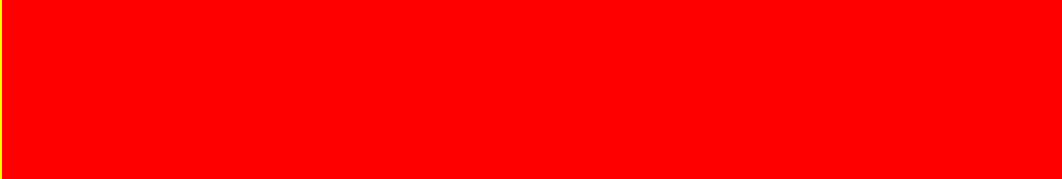
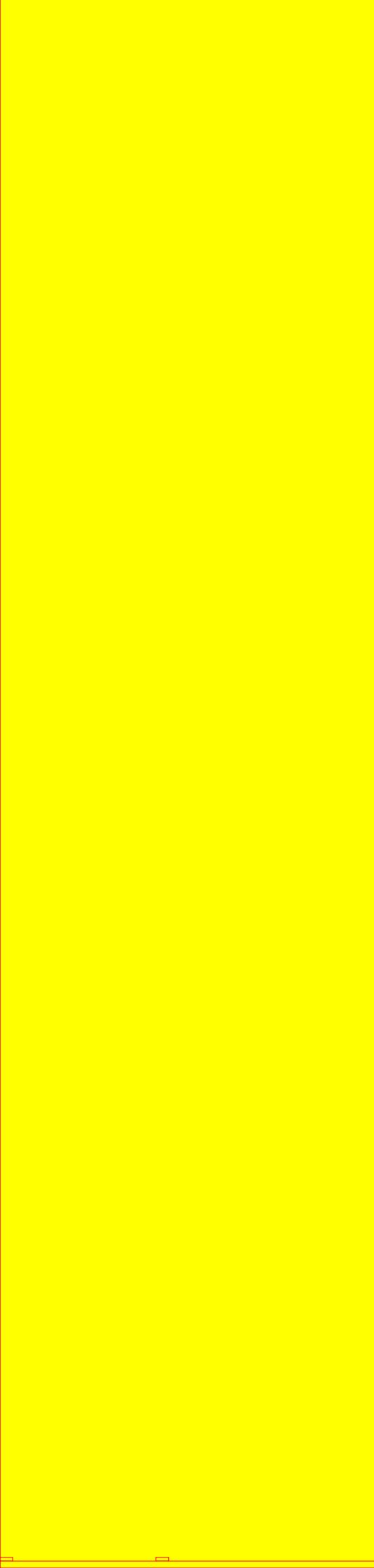


Figura II. 29. Curva da viscosidade x velocidade de cisalhamento das amostras dos protetores solares preparados com ZnO Pechini pH 3.



Nas figuras 29 e 30, referente aos protetores solares preparados com ZnO obtido pelo método Pechini, pH 3 e pH 9, respectivamente, pode-se notar que o protetor sem a presença do ZnO possui uma menor viscosidade quando comparado com os protetores com diferentes quantidades de ZnO. Assim, podemos concluir que a presença do ZnO reflete em um pequeno aumento na viscosidade dos protetores solares. Este aumento da viscosidade deve estar associado às interações entre as partículas de ZnO e as moléculas da formulação. Estas interações dificultam o movimento das camadas das moléculas do protetor tornando-o mais viscoso.

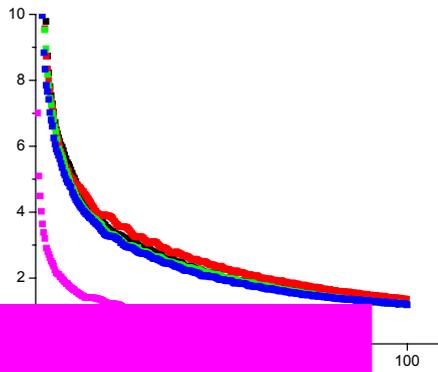
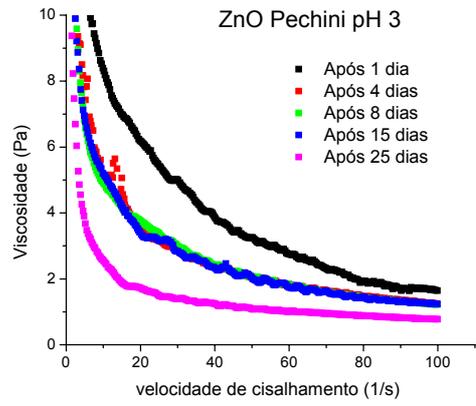
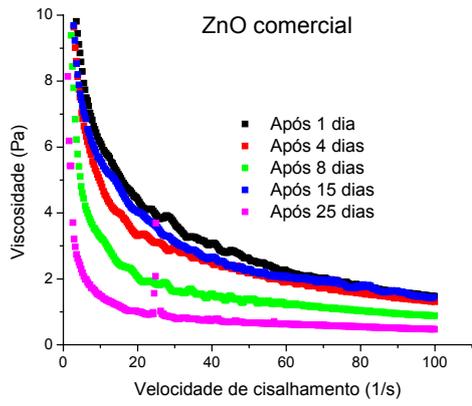
Na figura 31, referente aos protetores solares preparados com ZnO comercial,

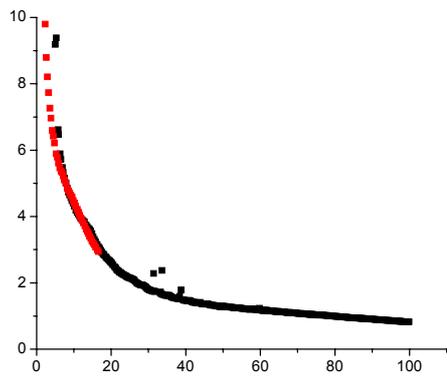
ZnO obtidos pelo método Pechini. Conforme explicado anteriormente pelo fato de no ZnO comercial as partículas estarem recobertas a interações com as moléculas da formulação diminui, levando a um decréscimo na viscosidade. Já os protetores com ZnO obtido pelo método Pechini em pH 3 e pH 9 apresentaram uma maior viscosidade quando comparado ao protetor sem ZnO. Em ambos a possível interação das partículas dos óxidos com as moléculas da fórmula levam a um aumento da viscosidade. Os protetores com ZnO obtidos em pH 3 apresentaram as maiores viscosidades independente da concentração do óxido.

Alguns materiais podem apresentar a propriedade de afinar-se com a aplicação de velocidades de cisalhamento crescentes. Quando a velocidade é removida, as tensões de cisalhamento são relaxadas e o sistema tenderá a readquirir a estrutura inicial, de tal forma que as curvas de subida e descida do reograma estarão deslocadas, resultando em uma histerese. Este fenômeno é conhecido como tixotropia. Uma utilização prática de tixotropia aparece na indústria de tintas, pois deseja-se que a tinta escoe enquanto está sendo aplicada à superfície (alta velocidade de cisalhamento), e imediatamente após a aplicação, reconstitua sua “estrutura” original deixando de escoar, Martin, A. N., et al., 1969.

Nas figuras 33, 34 e 35 estão apresentadas as curvas de tixotropia dos protetores obtidos com os três tipos de ZnO. Para todos os casos pode-se observar o mesmo comportamento: uma diminuição da viscosidade com o aumento da razão de cisalhamento, seguido de um aumento na viscosidade quando a razão de cisalhamento é diminuída. A recuperação da viscosidade ocorre sempre com uma viscosidade menor que a inicial. Devido a este comportamento podemos caracterizar os protetores solares obtidos como sendo tixotrópicos. Esta característica é essencial para um protetor solar, pois ao se aplicar uma pequena força no tubo do protetor a viscosidade do produto deve diminuir um pouco para fluir mais facilmente, porém esta viscosidade deve aumentar logo em seguida para que o protetor não escorra. Esta mesma idéia deve ser considerada durante a aplicação do produto no corpo. A viscosidade do protetor diminui um pouco durante a aplicação no corpo quando esfregamos o produto com a mão, facilitando a sua aplicação. Quando paramos de esfregar o produto a viscosidade aumenta um pouco para que o produto não escorra formando um filme homogêneo.







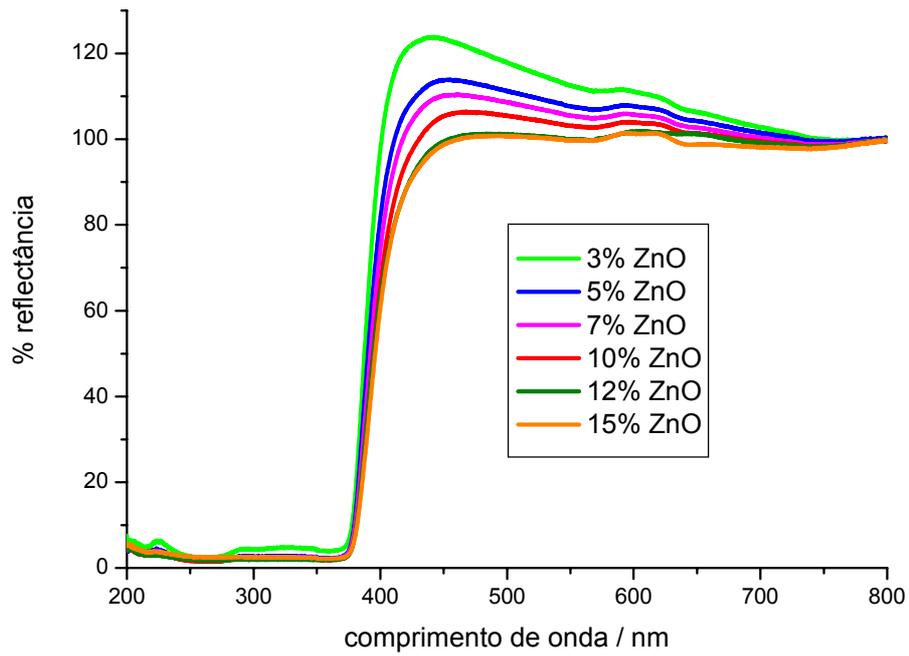


Figura II. 39. Espectros de reflectância das amostras de protetores solares obtidas com ZnO comercial

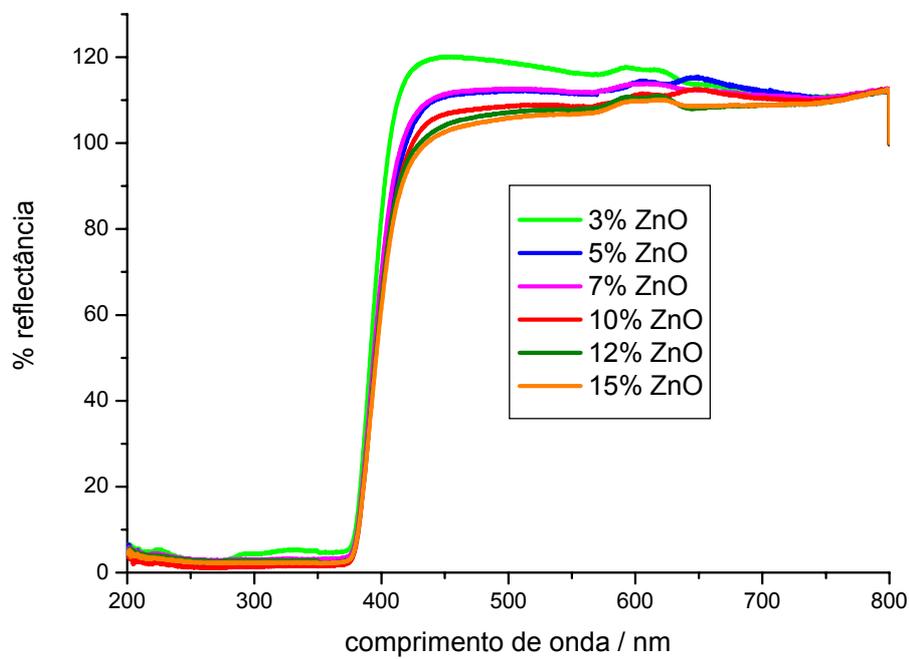


Figura II. 40. Espectros de reflectância das amostras de protetores solares obtidas com ZnO Pechini pH 3

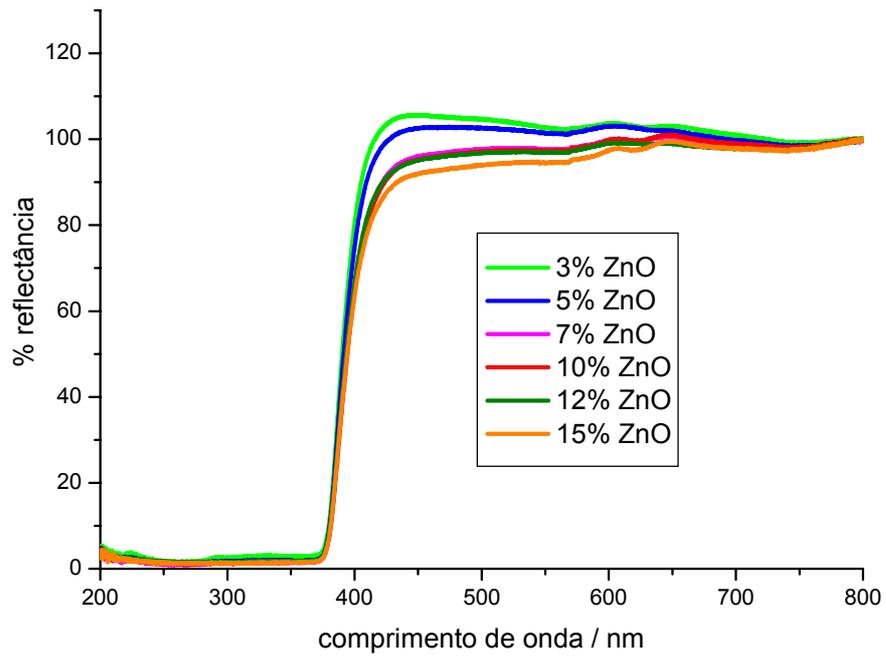


Figura II. 41. Espectros de reflectância das amostras de protetores solares obtidas com ZnO Pechini pH 9

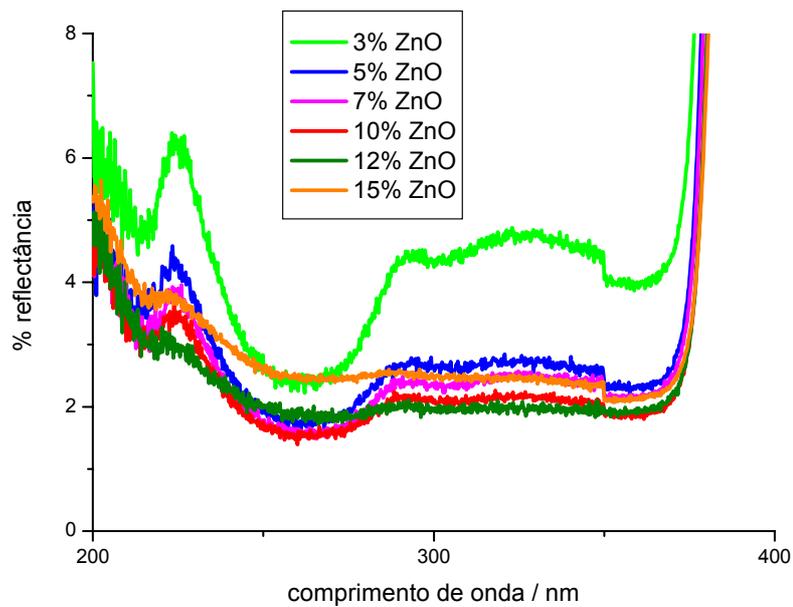
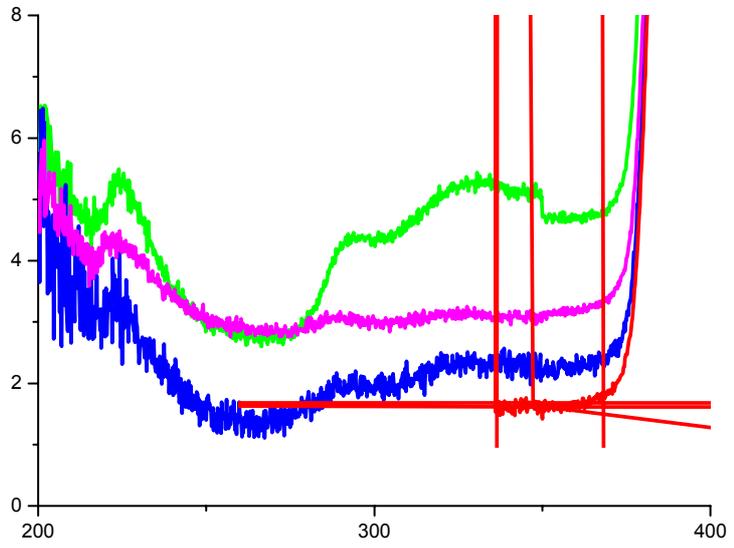


Figura II. 42. Espectros de reflectância das amostras de protetores solares com ZnO comercial com região do UV ampliada.

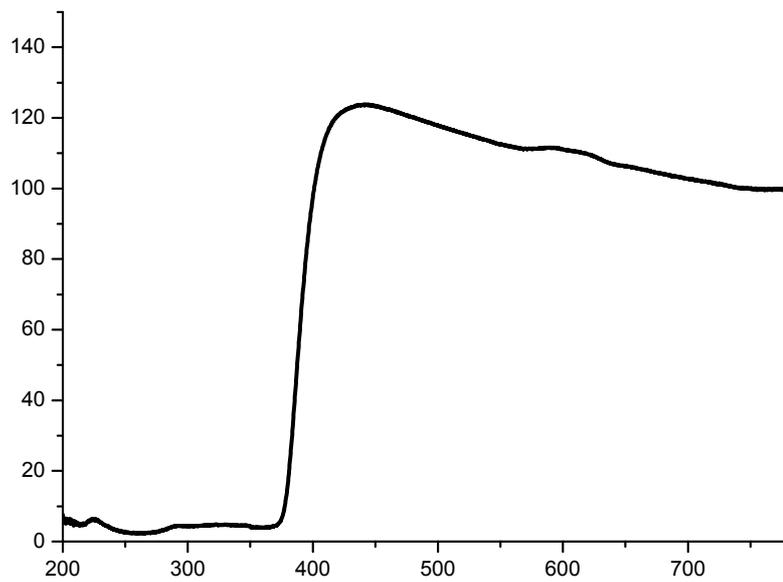


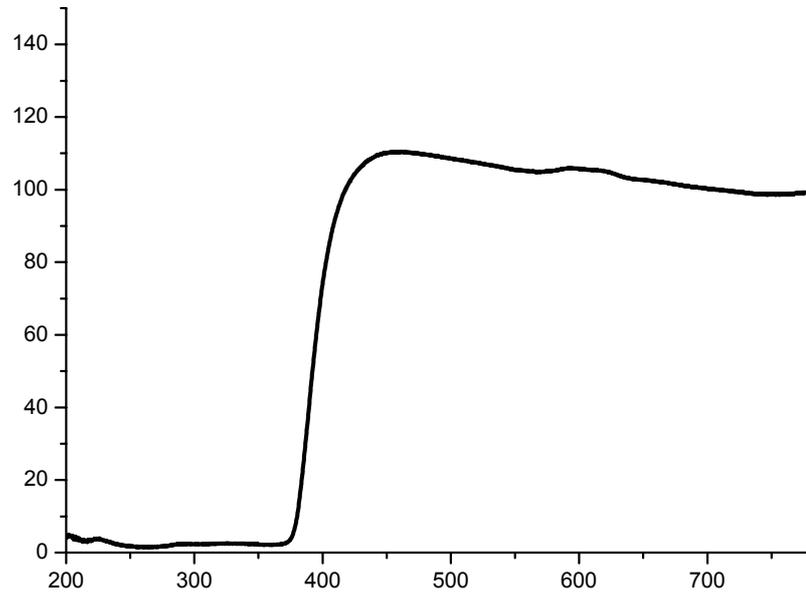
Nos espectros de reflectância difusa das amostras dos protetores solares, apresentados nas figuras 39, 40 e 41, observa-se que a reflectância é muito alta na região do visível, pois nesta região não ocorre absorção. Para radiações menores que 400 nm (ultravioleta) nota-se que a reflectância diminui muito devido a absorção desta radiação pelo ZnO presente nos protetores.

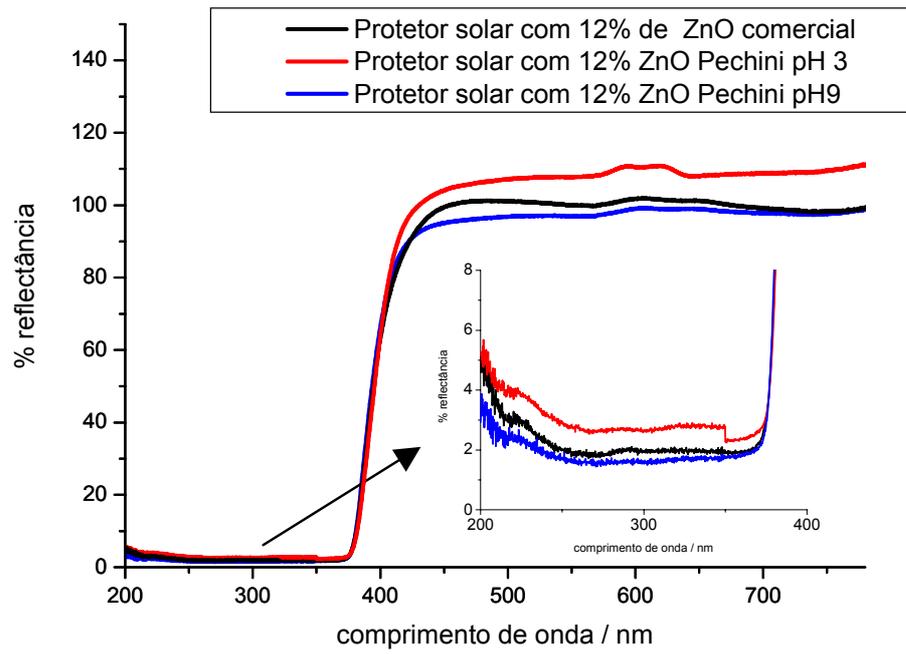
Comparando-se as intensidades de reflexão para as diferentes amostras é possível notar que na região do visível os protetores solares obtidos com 3% de ZnO possuem a maior porcentagem de reflectância enquanto que os obtidos com 15% apresentaram % de reflectância menor nesta, figuras 39, 40 e 41. Uma menor reflexão na região do visível significa uma menor probabilidade de se ter a formação de uma película branca sobre a pele ao se aplicar o protetor. Já na região do UV quanto menor a porcentagem de reflexão maior a absorção desta radiação pelo protetor. Como pode ser observado nos espectros com a região do UV ampliada, figuras 42, 43 e 44, os protetores solares preparados com maiores porcentagens de ZnO apresentaram menor reflectância, ou seja, maior absorção desta radiação. Desta forma, a partir das medidas de reflectância difusa pode-se concluir que os protetores solares preparados com maiores % de ZnO, tanto comercial quanto aquele obtido por Pechini pH 3 e 9, apresentaram as melhores propriedades de reflexão e absorção, pois refletem menos a radiação visível e absorvem mais a radiação UV.

Nas figuras de 45 a 50 tem-se a comparação da % de reflectância em função do tipo de ZnO utilizado (comercial, Pechini pH 3 e Pechini pH 9).

Em todos os casos, independentemente da porcentagem de ZnO, observa-se que os protetores com o ZnO obtido em pH 9 apresentaram uma menor % de reflectância na região do visível, resultado que os torna promissores por favorecer menos a formação da película branca sobre a pele. Ao mesmo tempo, estes protetores apresentaram uma menor % de reflectância na região do UV, ou seja uma maior absorção desta radiação, o que deve contribuir para uma proteção mais eficiente desta radiação. A partir destes resultados espera-se que o protetor obtido a partir do ZnO Pechini pH 9, menor tamanho de partícula, apresente maior fator de proteção solar (FPS).







FATOR DE PROTEÇÃO SOLAR (FPS)

Conforme descrito na parte experimental, três voluntários foram avaliados para cada amostra no cálculo do FPS. Nas tabelas 9, 10, 11 e 12 estão representados os resultados obtidos para cada voluntário, das amostras com ZnO comercial, ZnO Pechini pH 3, ZnO Pechini pH 9 e ZnO Pechini pH 9 com PABA associado, respectivamente. Avaliando os resultados pode-se observar que todos os dados estão coerentes, ou seja, nenhum voluntário apresentou valores de DEM e MED muito diferentes para uma mesma amostra.

Tabela II. 9. Resultados obtidos por voluntário da amostra de protetor solar contendo 5% de ZnO comercial

Número do voluntário	DEM pele não protegida	DEM pele protegida MED	FPS individual
1	1,38	4,13	2,99
2	1,30	5,22	4,02
3	1,58	4,04	2,56

Tabela II. 10. Resultados obtidos por voluntário da amostra de protetor solar contendo 5% de ZnO Pechini pH 3

Número do voluntário	DEM pele não protegida	DEM pele protegida MED	FPS individual
1	0,96	2,55	2,66
2	0,93	2,54	2,73
3	0,88	2,33	2,65

Tabela II. 12. Resultados obtidos por voluntário da amostra de protetor solar contendo 5% de ZnO Pechini pH 9 com PABA associado.

Número do voluntário	DEM pele não protegida	DEM pele protegida MED	FPS individual
1	1,36	4,27	3,14
2	1,00	2,82	2,82
3	1,18	3,66	3,10

Na tabela 13 estão representados os resultados finais do estudo de FPS in vivo. Devido aos baixos valores de FPS observados pode-se concluir que para a base utilizada a quantidade de 5% de ZnO não é suficiente para a produção de protetores solares eficientes. Algumas bases contribuem um pouco para o FPS final, assim para outra base valores um pouco maiores de FPS podem ser obtidos, porém ainda estariam longe do valor ideal (FPS 30).

Pode-se observar também que os valores de FPS não variaram muito de amostra para amostra. A maior variação observada foi de 0,51, entre amostras ZnO comercial e ZnO Pechini pH 3. As variações apresentadas estão dentro do erro da técnica e por isso não são significativas. Assim podemos concluir que o ZnO obtido pelo método Pechini em pH 3 ou pH 9 são tão eficientes quanto o ZnO comercial, apresentando potencial para serem utilizados como filtros. A partir dos dados apresentados é possível afirmar que não houve influência do tamanho de partículas no FPS das amostras dos protetores solares preparadas. É importante salientar que estes resultados foram observados para amostras com diferenças de tamanhos de partículas na faixa de 30 a 120 nm, ou seja, dentro desta faixa a mudança do tamanho de partículas não afetou a absorção nem a reflexão da luz UV.

Nenhuma variação nos valores do FPS foi observada quando comparamos os protetores solares obtidos utilizando-se ZnO puro com ZnO com PABA associado. Apesar dos dados de infravermelho mostrarem que moléculas de PABA foram incorporadas a superfície das partículas de ZnO não houve um acréscimo no valor do FPS, como era de se esperar. Provavelmente a quantidade de PABA associado ao ZnO tenha sido pequena e insuficiente para elevar o valor do FPS.

Tabela II. 13. Resultados obtidos por voluntário da amostra de protetor solar contendo 5% de ZnO Pechini pH 9 com PABA associado.

AMOSTRA	VALOR DE FPS OBTIDO
5% ZnO comercial	3,19
5% ZnO obtido pelo método Pechini em pH 3	2,68
5% ZnO obtido pelo método Pechini em pH 9	2,89
5% ZnO obtido pelo método Pechini em pH 9 com o filtro orgânico PABA associado	3,02

% DE RADIAÇÃO UVA BLOQUEADA

Nas figuras 51, 52, 53, 54 e 55 estão representados os espectros de transmitância obtidos da base sem o ZnO e dos protetores preparadas com 5% de ZnO comercial, ZnO Pechini pH 3, ZnO Pechini pH 9 e ZnO Pechini pH 9 com PABA, respectivamente. A região destacada pelo retângulo vermelho se refere ao intervalo considerado pela Metodologia Australiana para o cálculo da % de radiação UVA bloqueada.

Como pode ser observado para cada amostras foram realizadas medidas em triplicata. Pode-se observar uma boa concordância entre os 3 espectros da mesma amostra, o que mostra uma boa reprodutibilidade das medidas. Para o cálculo da % de radiação UVA bloqueada utilizou-se a média das três medidas.

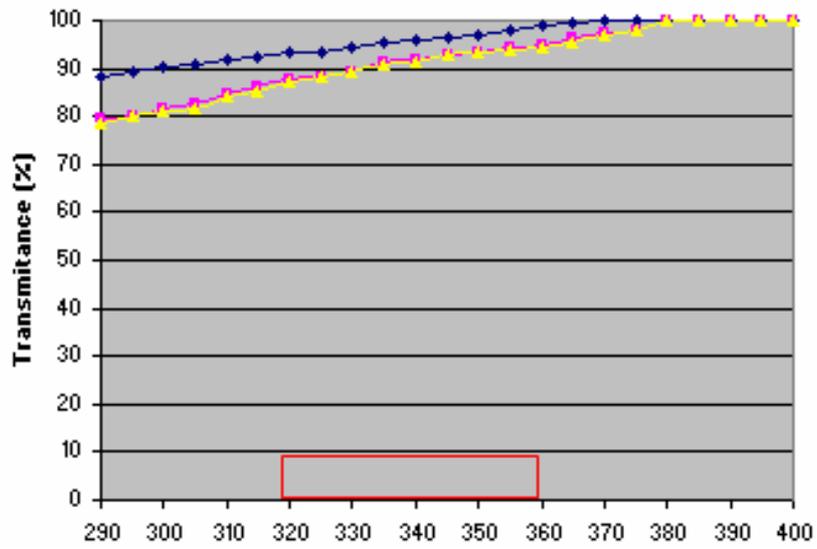


Figura II. 51. Espectros de transmitância, em triplicata, da base de protetor solar sem ZnO.

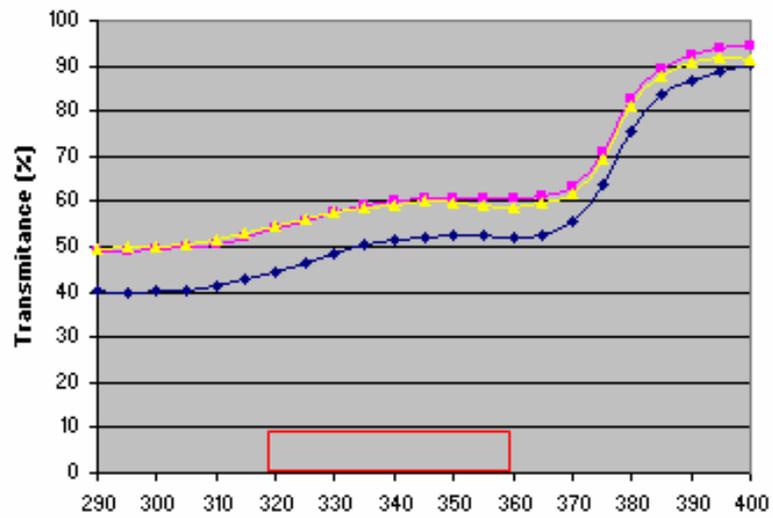


Figura II. 52. Espectros de transmitância, em triplicata, do protetor solar com ZnO comercial.

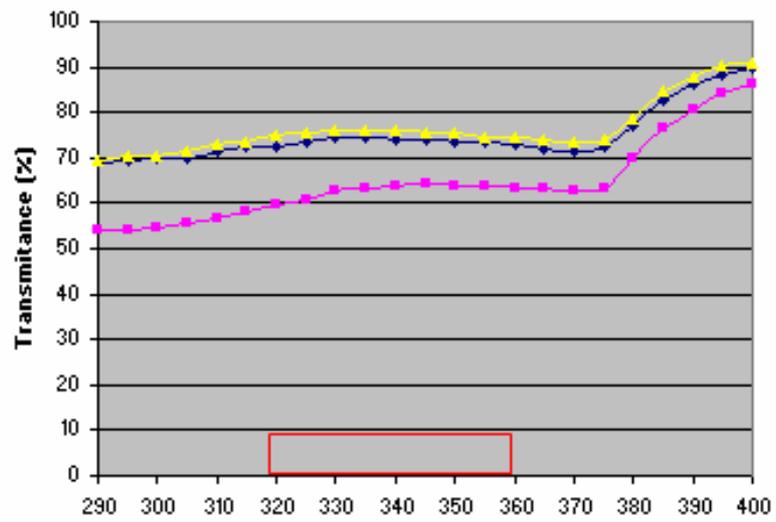


Figura II. 53. Espectros de transmitância, em triplicata, do protetor solar com ZnO Pechini pH 3.

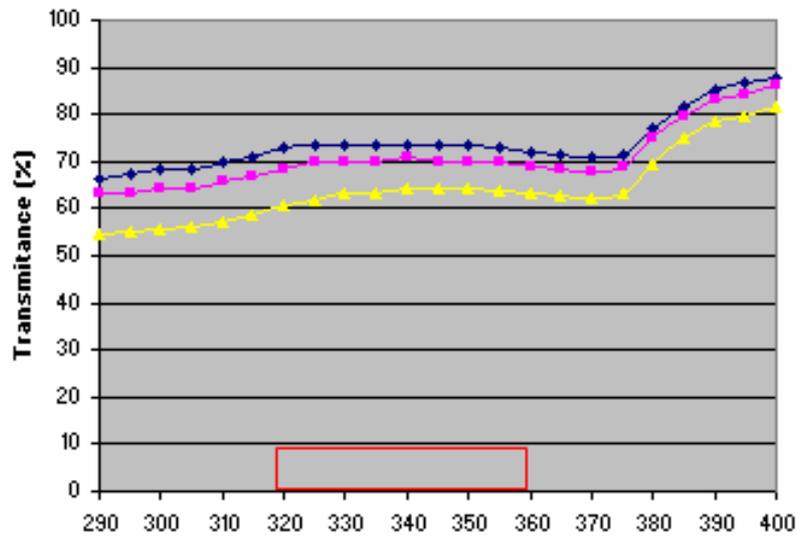


Figura II. 54. Espectros de transmitância, em triplicata, do protetor solar com ZnO Pechini pH 9.

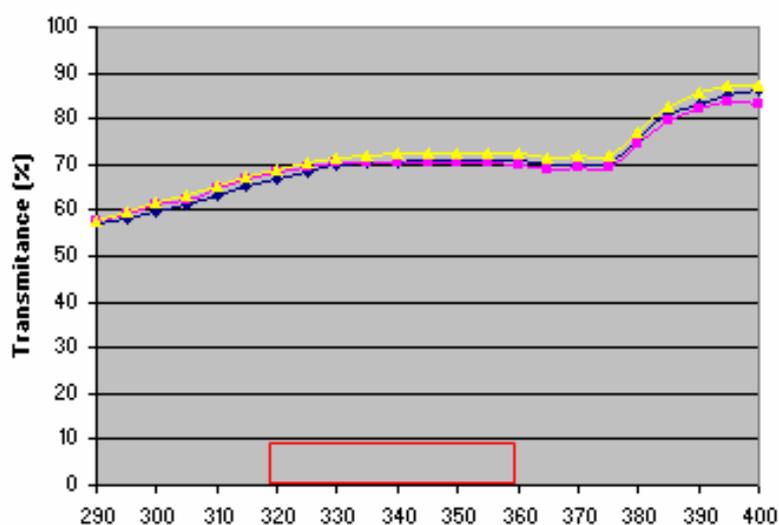


Figura II. 55. Espectros de transmitância, em triplicata, do protetor solar com ZnO Pechini pH 9 com PABA.

Na tabela 14 estão apresentados os resultados da % de radiação UVA bloqueada pelos protetores solares obtidos.

Tabela II. 14. Dados da % de transmitância e da % da radiação UVA bloqueada para a base do protetor solar sem ZnO e para os protetores preparados com os diferentes tipos de ZnO.

Amostra de Protetor Solar	Média da % de transmitância na região de 320 a 360 nm	Média da % da radiação bloqueada na região de 320 a 360 nm
Sem ZnO	92,95	7,05
ZnO comercial	55,67	44,33
ZnO Pechini pH 3	70,54	29,46
ZnO Pechini pH 9	70,61	29,39
ZnO Pechini pH 9 com PABA	68,72	31,28

Observando-se a figura 51 e os dados mostrados na tabela 14 é possível observar que a base do protetor solar sem o ZnO não apresenta praticamente nenhum bloqueio da radiação UVA, o que já era de se esperar uma vez que nesta amostra não temos a presença do filtro ZnO.

Já nas figuras 52 a 55, referentes as amostras dos protetores solares contendo 5% dos diferentes tipos de ZnO, nota-se uma diminuição na % de transmitância, ou seja, um aumento na % de radiação bloqueada.

A partir dos dados da tabela 14 é possível comparar a eficiência da % de radiação UVA bloqueada em função do tipo de ZnO utilizado.

O protetor solar obtido com ZnO comercial apresentou o melhor resultado, seguido da amostra com ZnO Pechini pH 9 com PABA. Já os protetores preparados com ZnO Pechini pH 3 e pH 9 apresentaram resultados semelhantes entre si mas inferiores aos protetores com ZnO comercial e ZnO Pechini pH 9 com PABA. Vale salientar que o ZnO comercial possui o menor tamanho de partículas e que as mesmas são recobertas por dimeticone. Ao contrário dos testes de FPS *in vivo* o protetor solar obtido com ZnO Pechini pH 9 com PABA apresentou resultados de % bloqueio de radiação UVA mais efetivos, mostrando a contribuição do PABA e a importância da associação deste filtro orgânico nas partículas de ZnO.

Nenhum dos protetores solares apresentou % de transmitância menor que 10%, não passando pela metodologia Australiana. O aumento na quantidade de ZnO ou de PABA incorporado no ZnO nos protetores seria uma boa alternativa para se obter melhores resultados.

II.5. CONCLUSÕES

Para a realização da associação do PABA na superfície das partículas de ZnO é necessário a adição de ácido na solução reacional para a diminuição do pH da solução, além de usar um meio reacional com uma mistura entre isopropanol e água. A partir dos dados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi possível confirmar a associação do PABA através de uma possível ligação com o ZnO.

A otimização das condições de preparação da formulação do protetor solar contendo ZnO é extremamente importante para a obtenção da melhor formulação possível, tanto com relação a estabilidade quanto ao sensorial. A melhor formulação para a preparação de um protetor solar contendo ZnO, com as matérias primas utilizadas, é a seguinte: Utilizar a cera autoemulsionável cosmowax J em uma quantidade um pouco maior que a habitual e adicionar o ZnO em forma de suspensão.

Os protetores solares obtidos apresentaram uma boa estabilidade. A partir dos resultados obtidos para os protetores com diferentes quantidades de ZnO pode-se concluir que quanto maior a quantidade de ZnO adicionada no protetor solar menor é a reflexão da radiação visível e maior é a absorção da radiação UV. Os protetores solares obtidos possuem um comportamento não Newtoniano, podendo ser classificadas como um material tixotrópico. A variação da quantidade de ZnO nos protetores leva a variações muito pequenas em suas viscosidades. Uma pequena diferença de viscosidade também é observada entre os protetores preparados com os três tipos de ZnO. Os protetores solares preparados com ZnO obtidos pelo método Pechini em pH 3 ou em pH 9 apresentaram os mesmo resultados de FPS que os preparados com ZnO, mostrando que o ZnO obtido neste trabalho tem grande potencial para ser utilizados como filtro solar. Protetores solares contendo apenas 5% de ZnO como filtro apresentam valores de FPS muito abaixo dos valores recomendados. Uma variação do tamanho de partícula de ZnO entre 30 e 120 nm não causa alterações na eficácia dos protetores obtidos. A associação do PABA na superfície do ZnO não foi eficiente para a elevação do FPS do protetor solar apesar de ter aumentado a % de radiação UVA bloqueada.

Dentro da faixa de tamanho de partículas estudada, 30 a 120 nm, pode-se concluir que o tamanho de partícula do ZnO não influencia no FPS dos protetores. Apesar de não melhorar o valor do FPS, a associação do PABA na superfície das partículas de ZnO é útil para se conseguir melhorias na % de radiação UVA bloqueada pelo protetor.

II.6. PERSPECTIVAS

Conforme já mencionado nesta tese os filtros orgânicos são fundamentais para a obtenção de protetores solares eficientes, porém apresentam alto grau de alergenicidade e possível efeito estrogênico. Assim, como perspectivas para a continuação deste trabalho iremos investir na associação de diferentes filtros orgânicos na superfície das partículas do filtro inorgânico ZnO, tanto o comercial quanto o produzido pelo método Pechini. Para a associação ao ZnO comercial será necessário utilizar um tipo não recoberto ou então tratar o ZnO recoberto termicamente. Em seguida será essencial estudar a superfície das partículas do ZnO comercial através de medidas de potencial zeta para fazer a associação do filtro orgânico da melhor forma possível. Acreditamos que a associação de filtros orgânicos à superfície das partículas de ZnO seja uma ótima alternativa para a produção de protetores solares eficientes e seguros e por isso iremos investir nestas associações.

Outra opção será a tentativa de precipitar ZnO na presença de filtros orgânicos. Como os filtros orgânicos se decompõem em temperaturas relativamente baixas (~120 °C) os métodos para a precipitação do ZnO ficam mais limitados, uma vez que altas temperaturas não poderão ser utilizadas.

II.7. REFERÊNCIAS

ANANTHASWAMY, H. N. et al. Sunlight and skin cancer: inhibitions of p53 mutations in UV-irradiated mouse skin by sunscreens. **Nature Medicine**, v. 3, p. 510-514, 1997.

BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R. **Adsorption and scattering of light by small particles**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1983.

DE PAOLA, M. V. R. V. et al. Interação entre filtros solares. **Cosmetics and Toiletries**, v. 10, p. 41-50, 1998.

DE PAOLA, M. V. R. V. Princípios de formulação de protetores solares. **Cosmetics and Toiletries**, v. 10, p. 74-82, 2001.

DIFFEY, B. L. et al. A new substrate to measure sunscreen protection factors throughout the ultraviolet spectrum. **Journal of the Society Cosmetic Chemists**, v. 40, p. 127-133, 1994.

DIFFEY, B. L. et al. The influence of sunscreen type on photoprotection. **British Journal of Dermatology**, v. 137, n. 1, p. 103-107, 1997.

FLOR, J. et al. Protetores solares. **Química Nova**. No prelo.

GILES, G. Report of the National health and medical research council, Australian Government Printing Service, Canberra, 1989, p. 82-95. APUD ROY, C. R. et al. The solar UV radiation environment measurement techniques and results. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 31, n. 1/2, p. 21-27, 1995.

HUHEEY, J. E. et al. **Inorganic chemistry**: principles of structure and reactivity. 4th ed. New York: Harper Collins College, 1993. 964 p.

JANJUA, N. R. et al. Systemic absorption of the sunscreens benzophenone-3, octyl-methoxycinnamate, and 3-(4-methyl-benzylidene) camphor after whole-body topical application and reproductive hormone levels in humans. **The Journal of Investigative Dermatology**, v. 23, n. 1, p. 57-61, 2004.

JUDIN, V. P. S. The lighter side of TiO₂. **Chemistry in Britain**, v. 29, n. 6, p. 503-505, 1993.

LOWE, N. J. et al. **Sunscreens suns**: development evaluation and regulatory aspects. 2nd ed. New York: Marsel Dekker, 1997. 792 p.

MANSUR, S. M. et al. Correlação entre a determinação do fator de proteção solar em seres humanos e por espectroscopia. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 61, n. 4, p. 167-172, 1986.

MARKS, R. Report of the National health and medical research council, Australian Government Printing Service, Canberra, 1989, p. 70-81. APUD ROY, C. R. et al. The solar UV radiation environment measurement techniques and results. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 31, n. 1/2, p. 21-27, 1995.

MARTIN, A. N.; SWARBRICK, C. A. **Physical pharmacy**. 2nd ed. Filadelfia: Lea and Febiger, 1969.

MITCHNICK, M. Zinc oxide, an old friend to the rescue. **Cosmetics and Toiletries**, v. 107, p. 111-116, 1992.

OSTERWALDER, U. et al. Novo protetor UVA. **Cosmetics and Toiletries**, v. 12, p. 52-59, 2000.

ROY, C. R. et al. The solar UV radiation environment measurement techniques and results. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 31, n. 1/2, p. 21-27, 1995.

RUVOLO JÚNIOR, E. C. Fator de proteção solar – Comparação por determinação por testes em humanos (*in vivo*). **Cosméticos On Line**, v. 19, n. 5, p. 37-46, 1997.

SANTOS FILHO, P. F. **Estrutura atômica & ligação química**. Campinas: UNICAMP, 1999. 357 p.

SCHRADER, A. et al. Photochemical studies on trans-3-methylbutyl 4-methoxycinnamate. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v. 45, n. 1, p. 43-52, 1994.

SCHUELLER, R. et al. Introdução aos produtos fotoprotetores. **Cosmetics and Toiletries**, v. 12, p. 60-67, 2000.

STEINER, D. Envelhecimento cutâneo. **Cosmetics and Toiletries**, v. 10, n. 4, p. 29-32, 1995.

STREILEIN, J. W. et al. Immune surveillance and sunlight induced skin cancer. **Immunology Today**, v. 15, n. 4, p. 174-179, 1994.

TAYLOR, C. R. et al. Photoaging/photodamage and photoprotection. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 22, n. 1, p. 1-15, 1990.

THOMAS, M. J. K. **Ultraviolet and visible spectroscopy**. 2nd ed. John Wiley & Sons: New York, 1996. 229 p.

WARD, I. M. et al. **An introduction to the mechanical properties of solid polymers**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1993. 334 p.

WHITEHEAD, J. K. **Encyclopedia of chemistry technology**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1983. 426 p.

ZIEGLER, A. et al. Sunburn and p53 in the onset of skin cancer. **Nature**, v. 372, n. 6508, p. 773-776, 1994.