

Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
UNESP

“Nanopartículas de sílica e ácido p-amino benzóico: um estudo de associação para protetores solares”

FABÍOLA MUNHOZ DI LORETO DA CRUZ

Dissertação de Mestrado

Marian Rosaly Davolos
Orientador(a)

Araraquara
2008

Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
UNESP

“Nanopartículas de sílica e ácido p-amino benzóico: um estudo de associação para protetores solares”

FABÍOLA MUNHOZ DI LORETO DA CRUZ

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Araraquara, para obtenção do título de Mestre em Química (Área de Concentração: Química Inorgânica)

Araraquara
2008

Fabiola Munhoz Di Loreto da Cruz

1. Dados Pessoais

- 1.1. Nascimento: 03-12-1982
- 1.2. Nacionalidade: Brasileira
- 1.3. Naturalidade: São Paulo-SP
- 1.4. Estado Civil: Solteiro
- 1.5. Filiação: Jorge Henrique da Cruz e Lúcia Beraldina Di Loreto da Cruz
- 1.6. Profissão: Química
- 1.9. Endereço: Av. Alberto Toloi, 185 Ap. 33 Bl. 3
Araraquara – SP

2. Formação Acadêmica

2.1. Bacharel em Química Tecnológica, concluído em dezembro-2005 no Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

3. Projetos Científicos

3.1. Nome: “Estudo do comportamento térmico de uma zeólita do grupo ANA.”;

Período: 04/2002 a 08/2005; Agência Financiadora: CNPq-Pibic (Iniciação Científica);

Situação: concluído.

3.2. Nome: “Nanopartículas de sílica e ácido p-amino benzóico: um estudo de associação para protetores solares”; Período: 03/03/2006 a 01/06/2008; Agência Financiadora: Capes (Mestrado); Situação: Aguardando apresentação de dissertação.

4. Trabalhos Submetidos e Apresentados em Congressos Científicos.

4.1 CRUZ, F. M. L. ; SILVA A. A. ; CEBIM, M. A. ; DAVOLOS, M. R. ; Síntese de partículas esféricas monodispersas de sílica contendo ácido p-amino benzóico. 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia. Painel, 2007.

4.2. CRUZ, F. M. L. ; RUIZ, M. ; RIBEIRO, C. A. Estudo do comportamento térmico de uma zeólita do grupo ANA. In: *XXXIV Semana da Química, 2004, Araraquara. Resumos, 2004.*

4.3. CRUZ, F. M. L. ; RUIZ, M. ; RIBEIRO, C. A. . Estudo do comportamento térmico de uma zeólita do grupo ANA. In: *XVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2004, Ilha Solteira. Resumos, 2004.*

Dedico à.....

.... meus pais, Sr.
Jorge e D. Lúcia
por me darem o apoio necessário
para chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço inicialmente a Deus por tudo que me proporcionou e pela força nos momentos de descrença...
- Aos meus pais, pelo apoio, paciência e incentivos para que este trabalho fosse concluído.
- Ao grupo de Materiais Luminescentes pelo auxílio, nas inúmeras reuniões onde o tema era o meu trabalho e a amizade compartilhada durante estes dois anos de convívio.
- A Faculdade de Farmácia-Bioquímica na pessoa do Professor Marco Antônio Correa que permitiu a participação na disciplina de cosmetologia e o auxílio para a preparação das formulações de fotoprotetor.
- Aos meus amigos que me incentivaram e auxiliaram para que este trabalho fosse concluído.
- Ao Adriano pelo apoio, carinho, paciência, etc... sem os quais não chegaria ao final deste trabalho.
- A todos os funcionários de Instituto de Química sem os quais este trabalho não seria possível.
- A CNPQ pela bolsa concedida.
- A Marian, minha orientadora, obrigada por TUDO!!!!

O Que é empenho? Qual é a diferença?

Não conheço ninguém que conseguiu realizar seu sonho, sem sacrificar feriados e domingos pelo menos uma centena de vezes. Da mesma forma, se você quiser construir uma relação amigável com seus filhos, terá que se dedicar a isso, superar o cansaço, arrumar tempo para ficar com eles, deixar de lado o orgulho e o comodismo. Se quiser um casamento gratificante, terá que investir tempo, energia e sentimentos nesse objetivo.

O sucesso é construído à noite! Durante o dia você faz o que todos fazem. Mas para obter um resultado diferente da maioria, você tem que ser especial. Se fizer igual a todo mundo, obterá os mesmos resultados. Não se compare a maioria, pois, infelizmente ela não é modelo de sucesso. Se você quiser atingir uma meta especial, terá que estudar enquanto os outros estão tomando um chope com batatas fritas. Terá de trabalhar em quanto os outros tomam sol à beira da piscina.

A realização de um sonho depende da dedicação, há muita gente que espera que o sonho se realize por mágica, mas toda mágica é ilusão, e a ilusão não tira ninguém da onde esta, em verdade a ilusão é o combustível dos perdedores, pois:

“Quem quer fazer alguma coisa, encontra um MEIO. Quem não quer fazer nada, encontra uma DESCULPA”.

Roberto Shinyashiki

Certa vez ao tentar, pela milésima vez fazer a lâmpada funcionar, Edison foi desestimulado a continuar as experiências, pois ‘já tentara mil vezes e não conseguira fazer a lâmpada funcionar’. Resoluto, Edison respondeu: “Amigo, eu acabei de descobrir 1000 maneiras de como não fazer uma lâmpada funcionar.”

Thomas Alva Edson

Resumo:

O estudo de protetores solares, através da obtenção de novos filtros orgânicos, inorgânicos ou híbridos tem atraindo atenção nos últimos anos para a ampliação da faixa de reflexão e absorção da radiação UV. Neste trabalho partículas de sílica com tamanho médio em torno de 100 nm, 150 nm, e 250 nm foram obtidas pelo método sol-gel a partir do precursor tetraetilortossilicato, TEOS e foram feitas tentativas de reação com o filtro orgânico ácido p-amino benzóico, PABA, seguindo diferentes procedimentos. As técnicas de caracterização utilizadas foram espectroscopias de absorção, vibracional no infravermelho e eletrônica na região do visível e ultravioleta, ressonância magnética nuclear de silício, microscopia eletrônica de transmissão e medidas de potencial zeta. Observa-se que quanto maior o diâmetro médio das partículas melhor é sua formação e maior a relação de grupos $\equiv\text{SiOH}$ em relação aos grupos $\equiv\text{SiOSi}\equiv$. Dentre todos os métodos testados para a ligação direta entre PABA e as partículas de sílica, observa-se através de espectroscopias de absorção, eletrônica e vibracional, que mesmo sob refluxo em diferentes tempos e atmosferas, há a presença do PABA apenas nos casos em que o número de lavagens é menor. A funcionalização da sílica com o 3-cloropropil-trimetoxissilano para atuar como ponte entre o PABA e a sílica não ocorreu como observado através da ressonância magnética nuclear de Si, embora de acordo com medidas de potencial zeta as partículas tenham se mostrado reativas em uma faixa grande de pH. Fez-se formulações de foto protetor utilizando PABA e as amostras de sílica com tamanho de aproximadamente 150 nm e 250 nm. Destas formulações fez-se apenas observações qualitativas.

Palavras Chave: sol-gel; sílica; ácido p-amino benzóico; protetores solares.

Abstract:

The sunscreens study, through the acquisition of new organic, inorganic or hybrid filters is attracting attention in recent years to expand the range of reflection and absorption of UV radiation. In this work, silica particles with average size around 100 nm, 150 nm, and 250 nm were obtained by the sol-gel method from the parent tetraethyl orthosilicate, TEOS and attempts have been made to react with the organic p-amino benzoic acid, PABA, filter following different procedures. The techniques, infrared vibrational spectroscopy and electronic spectroscopy in the region of the visible and ultraviolet, nuclear magnetic resonance of silicon, transmission electron microscopy and zeta potential measurement were used to characterize the samples. It appears that the higher the average diameter of the particles is better their training and greater respect for the $\equiv\text{SiOH}$ groups, for $\equiv\text{SiOSi}\equiv$ groups. Among all tested methods for the direct bond between PABA and silica particles, it is seen through the absorption spectroscopy, electronic and vibrational, that even under reflux time and in different atmospheres, there is the presence of PABA only in cases where the number of sample washes is lower. The functionality of silica with the 3-cloropropil-trimetoxissilano to act as a bridge between the PABA and silica did not occur as observed by nuclear magnetic resonance of Si. According to measures of the zeta potential negative charged particles have been shown on a large range pH. There was a picture formulation using protective PABA and the samples of silica with a size of approximately 150 nm and 250 nm. These formulations made up allow only qualitative observations.

Key words : sol-gel; silicon; p-amino benzoic acid; sunscreens.

Lista de Figuras.

Figura 1. Radiação solar não ionizante. (Ribeiro, 2004).....	16
Figura 2. Espectro da radiação Ultravioleta. (Ribeiro, 2004).....	16
Figura 3. Ácido p-amino benzóico (PABA).....	20
Figura 4. Estrutura da pele humana (LÉPORI, 2002)	20
Figura 5. Formação de anéis e de cadeias por monômeros bifuncionais ($f=2$): dímeros, cadeias e anéis. [Brinker,1990]	24
Figura 6. Polímero fractal feito por ramos de monômeros polifuncionais com $f>2$ Simulação computadorizada de 2 dimensões, (Meakin, 1981).	24
Figura 7. Ilustração de uma partícula de sílica gel	26
Figura 8. Partícula de sílica gel mostrando as ligações do tipo siloxanos presentes no seu interior e a presença de grupos silanóis na superfície. [Castro, 2005]	26
Figura 9. Molécula de 3-cloropropil-trimetoxisilano.	28
Figura 10. Estrutura das pontes de siloxanos e dos diferentes tipos de grupos silanóis encontrados na superfície. [Castro 2005.]	29
Figura 11: Tamanhos de partículas de sílica obtidos utilizando 0,28 mol/litro de TEOS e variando as concentrações de H_2O e NH_3	34
Figura 12. Fotomicrografias das partículas de SiO_2 (a) H_2O : $NH_4OH = 2,5$ (b) H_2 : $NH_4OH = 1,5$, (c) H_2O : $NH_4OH = 0,52$	37
Figura 13. Ressonância magnética nuclear da amostra obtida na condição 1, com tamanho médio em torno de 150 nm.	39
Figura 14. Ressonância magnética nuclear da amostra obtida na condição 3, com tamanho médio em torno de 100 nm.	39
Figura 15. Curva de titulação medindo o ponto isoelétrico das partículas na condição 1.	41
Figura 16. Curva de titulação medindo o ponto isoelétrico das partículas na condição 4.	41
Figura 17. Espectros vibracionais no IV (a) SiO_2 , (b) PABA, (c)25% de PABA S.E, (d) 50% de PABA S.E , (e) 50% de PABA S.D, (f) 25% de PABA S.D.....	43

Figura 18: Espectros eletrônicos de absorção das amostras obtidos através da refletância tendo MgO como branco: (A) PABA, (B) 25% de PABA S.D., (C) 50% de PABA S.D., (D)50% de PABA S.E, (E)25% de PABA S.E..	46
Figura 19. Espectros eletrônicos de absorção do PABA medidos através da transmitância tendo utilizando solução etanólica.	47
Figura 20. Espectros eletrônicos de absorção no UV-Vis das amostras, medidos através da transmitância, em escalas diferentes na ordenada: PABA, 25 e 50% S.E. e S.D. e SiO ₂	48
Figura 21. Espectros vibracionais no IV (a) SiO ₂ com PABA, (b) SiO ₂ puro, (c) PABA.	49
Figura 22. Espectros vibracionais no IV, sílica funcionalizada com modificador com pré-hidrolise.....	51
Figura 23. Espectros vibracionais no IV, sílica funcionalizada com modificador sem pré-hidrolise.....	51
Figura 24. Espectro vibracional no IV, sílica funcionalizada com modificador com pré-hidrólise deixada em refluxo por 72 h.	52
Figura 25. Espectro vibracional no IV, da sílica polimerizada com 15% em mol de modificador apenas misturado ao meio reacional.	52
Figura 26. Espectro vibracional no IV, amostra de sílica misturada com 15% em mol de modificador e seca a 100°C.	53
Figura 27. Espectros vibracionais no IV, da sílica funcionalizada com o modificador sob atm de nitrogênio condição 1.	53
Figura 28. Espectros vibracionais no IV, da sílica funcionalizada com o modificador sob atm de nitrogênio. condição 4.	54
Figura 29. Ressonância magnética nuclear da amostra sem pré-hidrolise e sua deconvolução.....	55
Figura 30. Ressonância magnética nuclear da amostra com pré-hidrolise.....	55
Figura 31. Ressonância magnética nuclear da amostra com pré-hidrolise 72h.....	56
Figura 32. Espectro de RMN das partículas de sílica polimerizadas com 15% em mol de modificador apenas misturado ao meio reacional.	56
Figura 33. Espectro de RMN da amostra de sílica misturada com 15% em mol de modificador e seca a 100 °C.....	57

Figura 34. Espectros de RMN das partículas de sílica condição 1 com modificador sob atmosfera inerte.	57
Figura 35. Espectros de RMN das partículas de sílica condição 4 com modificador sob atmosfera inerte	58

Lista de Gráficos

Gráfico 1:Variação dos sítios Q nas condições 1 (150 nm) e 3 (100 nm).....	40
Gráfico 2. Variação de Sítios Q entre as partículas com e sem pré-hidrólise.	58
Gráfico 3. Variação de sítios Q entre as partículas obtidas polimerizadas com o TEOS e as misturas com o modificador.....	59
Gráfico 4. Variação de sítios Q entre as partículas obtidas nas condições 1 e 4.....	59

Lista de Tabelas

Tabela 1: Tamanho médio das partículas obtidas e suas condições.....	37
Tabela 2.Atribuições das bandas observadas nos espectros vibracionais na região do IV referentes ao anel aromático do ácido p-amino benzóico citadas na literatura (Samsonowicz, 2005) e medidas neste trabalho.....	44
Tabela 3. Atribuições das bandas observadas nos espectros vibracionais na região do IV para o agente modificador 3-cloropropil-trimetoxisilano.(Silverstein).....	50

Sumário

I – Introdução.....	15
I.1. Radiação Ultravioleta.....	15
I.2. Fotoprotetores.	18
I.3. Sílica SiO ₂	21
I.4. Processo sol – gel.....	22
I.5. Modificação da superfície da sílica gel.....	25
II – Motivação.....	29
III – Objetivo	30
IV – Experimental	30
IV.1 Obtenção das partículas de sílica	30
IV.2. Obtenção das partículas de SiO ₂ impregnadas de ácido p–amino benzóico (PABA).....	31
IV.2.a - Amostras lavadas com etanol 6 vezes e secas em estufa.	31
IV.2.b - Amostras centrifugadas e secas em dessecador	31
IV.3 - Obtenção das partículas de SiO ₂ funcionalizada.....	31
IV.3.a - Ativação da sílica.	31
IV.3.b - Funcionalização da sílica	31
Sob atmosfera ambiente.....	32
Sob atmosfera inerte - nitrogênio.	32
IV.3.c - Obtenção das partículas de SiO ₂ ligadas diretamente a ácido p–amino benzóico (PABA)	32
IV.4 - Caracterizações	33
A.1 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET).	33
A.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV).....	33
A.3. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta visível. (UV-Vis)	33
A.4. Ressonância magnética nuclear (RMN-Si-MAS).....	33
A.5. Potencial Zeta	33
V - Resultados e discussão	34
V.1- Obtenção das partículas de sílica.	34
V.1.a – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	35
V.1.b – Ressonância Magnética Nuclear (RMN-Si- MAS).	38
V.1.c – Medida de potencial Zeta.....	40
V.2 – Associação direta da sílica com PABA.	42
V.3 - Funcionalização das partículas de sílica com o 3-cloropropil-trimetoxissilano.	49
VI – Conclusões	60

VIII – Referências	61
ANEXO 1 – Estudo da Superfície da Silica	65
ANEXO 2 – Formulação de fotoprotetor	67

I - Introdução

Atualmente a destruição da camada de ozônio e o aumento da incidência de raios UV na superfície da terra têm atraído atenção no que se refere ao uso e a obtenção de filtros solares. Estes podem ser inorgânicos e/ou orgânicos e a associação de ambos para a ampliação da faixa de reflexão e absorção da radiação UV vem sendo uma opção para as indústrias cosméticas. Sabe-se, também, que há problemas quando ocorre a absorção de filtros orgânicos pela pele uma vez que estes podem atuar como hormônios prejudicando assim o funcionamento do organismo bem como a eficiência do foto protetor. Para se evitar este fato, o uso desses filtros associados a filtros inorgânicos é uma alternativa, pois aumenta o tamanho do filtro mantendo-o na superfície da pele. Dentre os filtros inorgânicos utilizados atualmente destacam-se o dióxido de titânio e o óxido de zinco, ambos apresentam problemas, dos quais destaca-se o poder fotoxidativo. Diante destes fatos vem-se buscando novos óxidos que possam ser utilizados. Uma opção é o óxido de silício que pode ter seu tamanho controlado evitando a permeação na pele além de refletir a radiação e absorver na faixa do UVB, para sua eficiência ser completa, como os demais óxidos, precisa ser associado a um filtro orgânico, aumentando assim sua faixa de absorção.

I.1. Radiação Ultravioleta

A radiação eletromagnética emitida pelo sol é uma fonte de energia natural que possui um grande potencial de utilização devido à sua abundância e acessibilidade. Pode ser dividida em regiões de acordo com a capacidade de ionização atômica: radiação ionizante e radiação não-ionizante. A radiação ionizante, por sua vez, é subdividida em raios X e raios gama, enquanto a radiação não-ionizante (Figura 1) subdivide-se em radiação ultravioleta, luz visível e radiação infravermelha. Felizmente a radiação ionizante altamente prejudicial não penetra na atmosfera terrestre (KIRCHOFF, 1995).



Figura 1. Radiação solar não ionizante. (Ribeiro, 2004).

Todo esse espectro de radiação é comumente classificado de acordo com seu comprimento de onda (λ). A radiação UV (Figura 2) é a parte do espectro eletromagnético entre 100 e 400 nm sendo subdividida arbitrariamente em outros componentes de acordo com efeitos biológicos: UVA (bronzante), UVB (eritematosa) e UVC (germicida). Os efeitos adversos dos raios UV no homem incluem eritema, queimadura solar, câncer de pele, envelhecimento precoce, conjuntivite, entre outros. Em contraste, o fenômeno vital da fotossíntese é um exemplo do efeito benéfico da luz solar no meio ambiente.

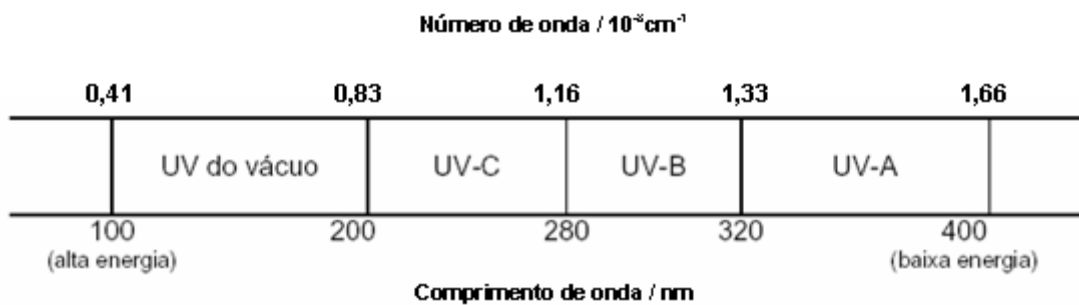


Figura 2. Espectro da radiação Ultravioleta. (Ribeiro, 2004)

Contudo, a radiação solar é atenuada ao atravessar as camadas atmosféricas, não permitindo que uma parte substancial atinja a superfície terrestre. Esse fenômeno deve-se à absorção, dispersão e reflexão na estratosfera, com sua fina camada de ozônio, e troposfera, onde se formam as nuvens e as manifestações climáticas (EPSTEIN, 1997; ROY, 1998).

Mesmo sendo um pré-requisito para a vida, a luz do sol pode ser extremamente nociva à saúde humana. Apesar de não penetrar profundamente no organismo, ela atinge as partes externas do corpo (pele, olhos e mucosas) e exposição excessiva ao sol

favorecem o aparecimento de câncer de pele, fotoenvelhecimento, cataratas e outras doenças oftalmológicas. Pode também afetar o sistema imune, comprometendo a eficácia dos programas de vacinação, por exemplo. (MURPHY, 2002;).

A exposição excessiva resulta em severo estresse oxidativo nas células da pele por: (a) interações com cromóforos intracelulares e fotosensibilizador resultando em danos genéticos transitórios e permanentes; e (b) pela ativação de sinalizadores citoplasmáticos de vias de tradução de sinais relacionadas com o crescimento, a diferenciação, o envelhecimento e a degradação do tecido conectivo. O fotoenvelhecimento da pele é um processo biológico complexo que afeta várias camadas da pele, sendo que o maior dano é observado no tecido conectivo da derme (WLASCHECK, 2001). As pessoas ficam com a aparência mais velha, quando a pele perde a firmeza e tonicidade, aparecendo rugas. (LEYDEN, 2001, GIES, 1998; MURPHY, 2002)

A incidência do câncer de pele aumenta a cada ano e há evidências que os três principais tipos (carcinoma da célula basal, carcinoma da célula escamosa) são causados pela exposição solar (muitas vezes, à exposição recreativa que leva a eritemas ou queimaduras). Os raios UV são capazes de danificar o DNA celular diretamente e indiretamente, causando mutações nos genes, possibilitando o desenvolvimento do câncer. É observada uma relação epidemiológica entre o aparecimento da doença com alguns parâmetros como latitude, resistência pessoal, origem étnica e frequência de exposição etc. Há também uma evidência que o risco ao melanoma esteja relacionado à exposição intermitente ao UV especialmente na infância (ARMSTRONG, 2001; MURPHY, 2002; BRIDGES, 1998; BERG, 2004).

A exposição do olho humano ao UV depende de muitos fatores: reflexão causada pela superfície, claridade do céu, reflexão atmosférica, e o não uso de óculos protetores. Os efeitos agudos dessa incidência incluem o desenvolvimento de fotoqueratite, fotoconjuntivite, que é parecido com uma queimadura solar nos tecidos mais delicados da pele, causada na córnea e na pálpebra. Apesar de doloroso, esse processo é reversível e facilmente prevenido com o uso de óculos escuros. Os efeitos crônicos incluem a possibilidade do desenvolvimento de câncer no tecido conjuntivo e catarata. (CLYDESDALE 2001).

Para o sistema imunológico, os raios UV podem ser nocivos por modificar a atividade e distribuição das células responsáveis para o disparo da resposta imune. A radiação ultravioleta gera uma resposta negativa (*downregulation*) da imunidade que acaba por gerar uma falha na resposta imune do indivíduo. (NORVAL, 2001; CLYDESDALE, 2001; MOYAL, 1997).

I.2. Fotoprotetores.

Os protetores solares surgiram quando se observou que existiam substâncias capazes de prevenir o eritema e a queimadura da pele pelos raios solares. No início do século era observado que sulfato de quinina acidificado e, mais tarde, o antilux (2-naftol-6,8-dissulfonato de sódio) evitava as queimaduras (URBACH, 2001). Ao longo do século XX, muitas substâncias surgiram com eficácia na prevenção de eritema solar e seu uso se tornou mais popular após a Segunda Guerra Mundial, com o ácido *p*-amino benzóico (PABA). (SHAATH, 1997)

Os filtros solares são substâncias capazes de absorver a energia do espectro eletromagnético na faixa denominada ultravioleta e dissipá-la sob outra forma (geralmente na faixa do infravermelho) gerando sensação de calor. Sua utilização reduz os efeitos nocivos devido à penetração cutânea dessa radiação, o que permite maior tempo de exposição ao sol o que pode prevenir as reações fototóxicas, como o câncer de pele e o envelhecimento precoce da pele (OZER, 2001; UITTO, 1997). A eficácia dos filtros solares é dependente da sua capacidade de absorção da energia radiante, essa capacidade esta relacionada com a absorvidade molar (ϵ) dos filtros presentes na formulação.

A absorção esta relacionada à lei de Lambert-Beer, ilustrada pela equação abaixo:

$$A = \epsilon b c$$

Onde A é a absorção do material.
b é o caminho óptico.
c é a concentração do material.
 ϵ é a absorvidade molar do material.

Analisando-se a equação de Lambert-Beer, observa-se que a quantidade de radiação absorvida será maior quando a absorvidade (ϵ) e a concentração do material

forem maiores. Mas isso deve obedecer a limites, pois, ao se colocar uma grande quantidade de filtros numa formulação podem ocorrer efeitos indesejados.

Por isso a associação de diferentes filtros com absorvidade diferentes em formulações também é um recurso para eficácia ampliando seu espectro de absorção sem, contudo aumentar na quantidade de filtro colocado. (DE PAOLA, 1998).

Além do uso contínuo de protetores solares, alguns autores defendem ainda que seja imprescindível a conscientização dos efeitos danosos da radiação UV para que outros hábitos sejam adotados, como uso de óculos, roupas apropriadas e menor tempo de exposição. (DIFFEY, 1997).

Os filtros utilizados em fotoprotetores podem agir de duas maneiras: absorvendo a radiação incidente ou refletindo-a. As substâncias que refletem a radiação são denominadas protetores físicos, mais corretamente denominados filtros INORGÂNICOS, pois são como uma barreira física que não permite a passagem da radiação (exemplo: dióxido de titânio e óxido de zinco). Os filtros inorgânicos convencionais são ZnO e TiO₂ não produzem um filme transparente em formulações de protetores solares, ou seja, quando aplicados sobre a pele, causam aparência esbranquiçada, o que é especialmente problemático para pessoas de tons de pele mais escuros. O aspecto opaco é causado pela reflexão da radiação do espectro visível (400-700 nm) (Aikens,2006).

Para o uso em protetores solares, o diâmetro da partícula do filtro inorgânico constituído de óxidos metálicos deve ser reduzido de mais de 500nm pra menos de 200 nm, e então são chamadas de nanopartículas. Partículas de ZnO e TiO₂ menores que este tamanho são capazes de refletir radiação UVA e UVB, a partir de 290 nm até aproximadamente 370 nm, e permitem que comprimentos de onda mais longos não sejam afetados por sua presença. Isso leva à formação de um filme transparente sobre a pele esteticamente aceitável, no lugar do indesejável efeito branco ou e muitas vezes com reflexo azulado (Aikens, 2006).

Já os filtros químicos, atualmente são denominados ORGÂNICOS, são aqueles que possuem como característica a absorção de um ou mais comprimentos de onda específicos, transformando-os em outro tipo de energia. Por exemplo, tem-se o ácido p-amino benzóico (PABA), foi o primeiro filtro ultravioleta patenteado e foi imensamente utilizado nas décadas de 50 e 60. Ele possui absorção em 296 nm. Sua estrutura

molecular plana (Figura 3) mostra a presença de dois grupos funcionais reativos substituindo em posição *para* no núcleo benzênico (SHAATH, 1997).

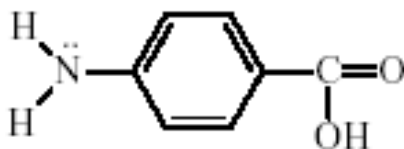


Figura 3. Ácido p-amino benzóico (PABA).

Partículas microfinas ou nanopartículas de óxidos (filtros inorgânicos) quando são pequenas o suficiente para permitir a transmissão da luz no ultravioleta sem com tudo permear a pele (Figura 4) ou mesmo reagir com a superfície da mesma causando reações alérgicas. (Aikens, 2006).

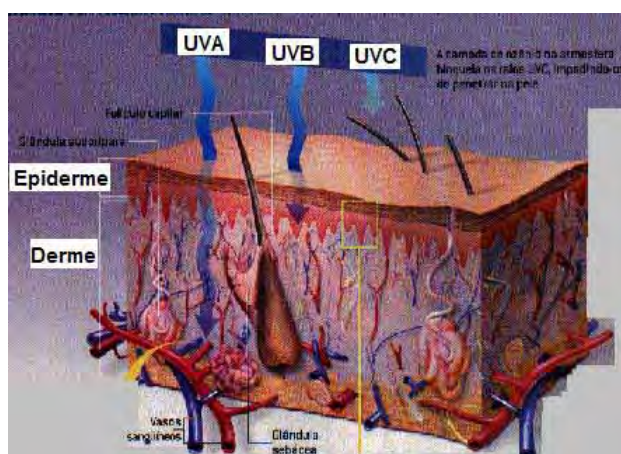


Figura 4. Estrutura da pele humana (LÉPORI, 2002)

Um problema muito sério vem chamando a atenção da indústria de cosméticos na utilização de TiO_2 . Por ser um semicondutor e um material fotocondutor ao ser aplicado sobre a pele e exposto a luz solar ele induz a fotoxidação das moléculas de gorduras existentes na pele. Por este mesmo motivo, a utilização do TiO_2 em filtros solares mistos inorgânico – orgânico, pode levar a fotoxidação do filtro orgânico, fazendo com que o efeito de proteção diminua ou até mesmo deixe de existir. Por estes motivos a indústria de cosméticos vem tentando substituir o TiO_2 .

O ZnO também é um material fotocondutor, porém os efeitos oxidativos causados por ele são bem mais brandos que os efeitos causados por TiO_2 . O ZnO é um

mineral essencial, o íon zinco divalente é um dos componentes de pelo menos 70 metaloenzimas e é necessário para síntese de proteínas, DNA e RNA. O ZnO também tem sido usado em centenas de tratamentos de doenças de pele, e tem efeito antimicrobiano, (MITCHNICK, 1992). É utilizado em pomadas para queimaduras e quando utilizado em fotoprotetores tende a causar o efeito branco sobre a pele.

Outra opção a ser considerada, é o uso da sílica (óxido de silício) como matriz inorgânica, pois, além de não ser fotocondutora, não apresenta efeitos oxidativos. A sílica como os demais óxidos pode ser utilizada como filtro em protetores solares quando tiver seu tamanho de partículas menores que 400 nm para evitar a aparência esbranquiçada na pele.

1.3. Sílica SiO₂

A sílica é uma substância muito abundante, com inúmeras aplicações e amplamente estudada desde sua descoberta pelos Egípcios na fabricação de vidro até os dias atuais.

Para cada possível aplicação ela deve ter características específicas que dependem do processo e/ou do precursor através do qual ela é obtida. As principais características consideradas envolvem parâmetros morfológicos, como forma e tamanho das partículas, superfície específica e porosidade. Características químicas como pureza e reatividades entre outros. É constituída de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, e de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície.

Atualmente novas maneiras de se obter nanopartículas de sílica estão despertando interesse de pesquisadores. Dentre as mais recentes está a síntese das nanopartículas de SiO₂ em reator de plasma com frequência de rádio (RF) que permite controlar a morfologia e o tamanho das nanopartículas além de se controlar os níveis de agregação das partículas. (GOORTANI, 2007).

A utilização de SiO₂ como matrizes de filmes finos também é uma importante utilização deste material. Um exemplo disso está na formação de filmes finos dopados com prata que podem ser utilizados em sistemas ópticos. (BABAPOUR, 2006).

O SiO₂ também é utilizado como revestimento de outras partículas, por exemplo, partículas de TiO₂ diminuindo suas propriedades fotocatalíticas (FUJIMOTO, 2005).

A possibilidade de modificação da superfície do material proporciona uma variedade muito grande de propriedades abrangendo um campo vasto de aplicações como em catálise, cromatografia e preparação de materiais luminescentes. (Nasser, 2002).

Outro estudo que vem sendo realizado, utilizando nanopartículas de sílica funcionalizadas, é a sua habilidade em se ligar, condensar e proteger eletrostaticamente o DNA do plasmídeo. Por isso essas partículas podem ser utilizadas como protetores do DNA em reações químicas. (KNEUER, 2000).

Novas possibilidades de utilizações deste material estão sendo pesquisadas como as citadas anteriormente e sua utilização em foto protetores através da funcionalização de sua superfície e sua ligação com filtros orgânicos que é o objetivo deste trabalho.

A seguir estão descritos métodos utilizados para a obtenção de partículas de SiO_2 e para a funcionalização das mesmas.

I.4. Processo sol – gel.

Um colóide é uma suspensão na qual a fase dispersa é tão pequena ($\approx 1-1000$ nm) que as forças gravitacionais são desprezíveis e as interações são dominadas por forças a curta distância, como atrações van-der-Waals. Um sol é uma suspensão coloidal de partículas sólidas em líquido. Um aerossol é uma suspensão coloidal de partículas em um gás e uma emulsão é uma suspensão de um líquido em outro líquido. Estes colóides podem ser usados para gerar polímeros ou partículas das quais materiais cerâmicos podem ser preparados (Brinker, 1990).

No processo sol-gel, o precursor (composto de partida) para a preparação do colóide consiste de um metal ou elemento metalóide cercado por vários ligantes. Por exemplo, precursores comuns para óxido de alumínio incluem sais inorgânicos como $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e compostos como $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, sendo este último um exemplo de alcóxido e a classe dos precursores mais utilizados na pesquisa sol-gel. Um alcóxido contém ligantes formados removendo-se um próton do grupo hidroxil de um álcool, como o metóxi ($-\text{OCH}_3$) ou etóxi ($-\text{OC}_2\text{H}_5$). (Brinker, 1990).

Alcóxidos metálicos são membros da família dos compostos metalorgânicos, o qual tem um ligante orgânico ligado a um átomo metálico. O exemplo mais estudado é

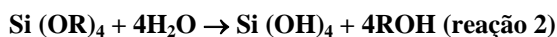
o tetraetoxissilano ou tetraetilortossilicato, TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Compostos organometálicos são definidos como tendo ligações diretas Metal-C e nenhuma ligação Metal-O-C como no caso dos alcóxidos metálicos. Assim, alcóxidos não são compostos organometálicos, mas podem ser chamados de metalorgânicos. (Brinker, 1990).

Alcóxidos metálicos são precursores populares porque reagem rapidamente com H_2O . A reação é chamada hidrólise, porque um íon hidroxil é adicionado ao átomo do metal, liberando um álcool, como mostrado a seguir:

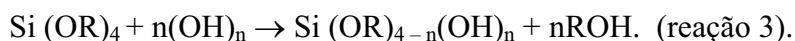


se R = grupo alquil, então -OR é um grupo alcoxi e ROH é um álcool.

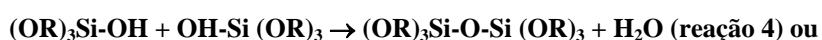
Dependendo da quantidade de água e catalisador presente, a hidrólise pode ser completa (então todos os grupos OR são trocados por grupos OH).



Quando o metal é parcialmente hidrolisado temos:



2 moléculas parcialmente hidrolisadas podem se juntar em uma reação de condensação:



Por definição, condensação libera uma molécula como H_2O ou álcool. Este tipo de reação pode continuar formando cadeias cada vez maiores através do processo de polimerização da sílica. (Brinker, 1990).

Um polímero é uma molécula (macromolécula) formada por centenas ou milhares de unidades chamadas monômeros, os quais são capazes de formar pelo menos 2 ligações. Um oligômero é uma molécula de tamanho intermediário, muito maior que monômero, mas menor que a macromolécula. O número de ligações que um monômero pode formar é chamado de funcionalidade, f. Monômeros dos tipos óxidos são bifuncionais (f=2), trifuncionais (f=3) ou tetrafuncionais (f=4), alguns dos quais podem ser chamados polifuncionais (f arbitrário), (Brinker, 1990).

Um composto coordenado M, com 4 ligantes, $\text{MR}_2(\text{OH})_2$, no qual 2 são grupos não reativos e 2 são grupos hidroxil reativos poderá então polimerizar somente em cadeias lineares ou anéis, como mostrado na (Figura 5).

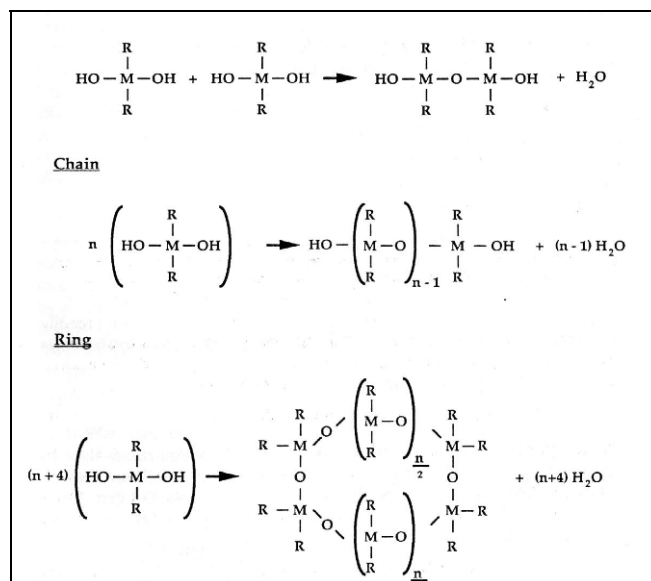


Figura 5. Formação de anéis e de cadeias por monômeros bifuncionais ($f=2$): dímeros, cadeias e anéis. [Brinker,1990]

Se uma unidade polifuncional com $f > 2$ esta presente, as cadeias podem ser formadas por ligações cruzadas para formar uma estrutura tridimensional. Por outro lado, polimerização de alcóxidos de silício pode levar a formação de polímeros complexos ramificados (Figura 6), devido ao monômero $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ totalmente hidrolisado serem tetrafuncional. Por outro lado, sobre certas condições (baixa concentração de água) menos que 4 ligantes serão capazes de condensar, assim ramificações relativamente pequenas irão ocorrer, (Brinker, 1990).



Figura 6. Polímero fractal feito por ramos de monômeros polifuncionais com $f > 2$ Simulação computadorizada de 2 dimensões, (Meakin, 1981).

I.5. Modificação da superfície da sílica gel.

Sílica Gel

A sílica gel é uma forma de sílica não cristalina, altamente porosa e parcialmente hidratada a qual é formada por dois dos átomos mais abundantes da crosta terrestre, silício e oxigênio, na forma de silicatos combinados com alguns óxidos de metais e como dióxido de silício (SiO₂). A maior parte da sílica encontrada naturalmente não está significativamente hidratada, embora possa existir tanto na forma cristalina ou não, e é encontrada usualmente como cristais tridimita, cristobalita e quartzo. Atualmente, é aplicada em diversas áreas sendo que uma das suas maiores utilizações está relacionada com o desenvolvimento de fases estacionárias para cromatografia líquida, pois, permitem que sua superfície seja modificada suportando fases orgânicas sobre seu esqueleto e desta forma, as propriedades químicas e físicas da sílica gel desempenham um importante papel no comportamento dessas colunas.

A descoberta da sílica gel é atribuída ao Sr. Thomas Graham (1861), que preparou a sílica gel após diálise da sílica obtida de solos, a partir da mistura de uma solução aquosa diluída de silicato de sódio e ácido clorídrico. Atualmente a sílica gel é produzida de forma semelhante (Patrick's Process) e pode ser representada pela seguinte equação:



Entretanto, os ácidos livres rapidamente começam a condensar eliminando água e dando origem aos dímeros, trímeros, e aos polímeros esféricos, também chamados de partículas primárias de sílica. (Castro, 2005).

Modificação química da sílica gel.

A sílica gel é produto da condensação do ácido silícico, Si(OH)₄. Seu interior é formado por átomos de silício unidos por ligações com átomos de oxigênio, pontes siloxano (= Si-O-Si=), constituindo-se num material com características amorfas, duro e poroso, formando partículas irregulares, mas controlando-se seu preparo podem-se obter partículas esféricas e com granulometria controlada.

Na superfície de cada partícula primária está presente uma quantidade significativa de grupos silanóis, que são grupos hidroxil residuais do processo de condensação, os quais conferem ao material propriedades polares tornando possível reações dessa superfície com outras moléculas. (Figura 7).

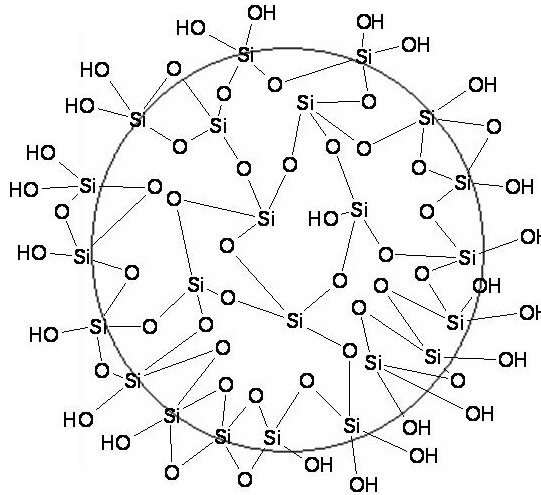


Figura 7. Ilustração de uma partícula de sílica gel

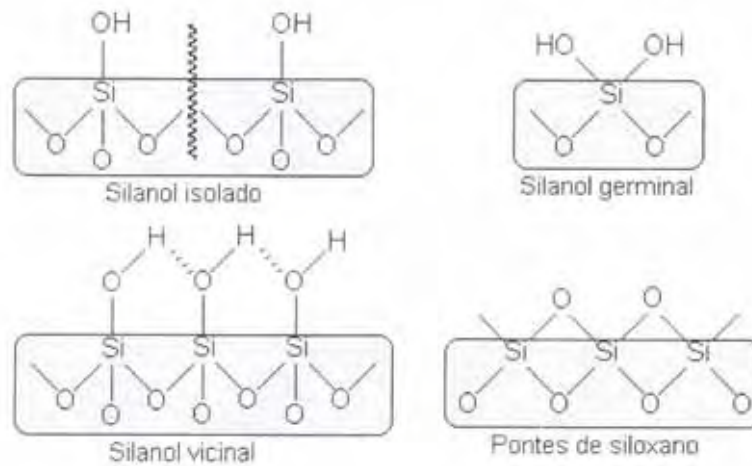


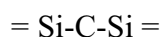
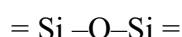
Figura 8. Partícula de sílica gel mostrando as ligações do tipo siloxanos presentes no seu interior e a presença de grupos silanóis na superfície. [Castro, 2005]

As atividades de adsorção na superfície da sílica, são dependentes da natureza, distribuição e acessibilidade dos grupos silanóis e da distribuição dos tamanhos de poros. Existem três diferentes tipos de grupos silanóis na superfície da sílica, (Figura 8). Os grupos silanóis isolados consistem em um simples grupo hidroxil ligado a um átomo de silício da superfície e longe o bastante de qualquer grupo vizinho para formar

ligações de hidrogênio. Os silanóis germinais são aqueles formados por dois grupos hidroxil ligados ao mesmo átomo de silício desta forma, estão muito próximos para formar ligações de hidrogênio entre si. Os silanóis vicinais são formados por um grupo hidroxil ligado a um átomo de silício estando perto o bastante para formar ligação de hidrogênio. Em temperaturas elevadas, acima de 190°C, os grupos silanóis se condensam eliminando água e formando pontes siloxanos similares àquelas encontradas no interior da sílica.

Devido principalmente à reatividade dos grupos silanóis presentes na sua superfície, a sílica gel permite modificações químicas na superfície via reações com grupos organofuncionalizados, o que modifica inteiramente as propriedades físico químicas do polímero original. (Iler, 1979)

Os principais tipos de ligações entre a superfície da sílica gel e as moléculas ligadas monomericamente são:



Devido à maior resistência à hidrólise, maior estabilidade térmica e por ocorrer em condições brandas, à ligação do tipo Si-C é preferida para ancorar grupos ligantes à superfície da sílica gel.

Um dos métodos mais usados para modificar a superfície da sílica gel obtendo o tipo de ligação Si-C, consiste na reação de silanização de organoclorosilanos ou organoalcoxissilanos. Por tanto o conhecimento da concentração de grupos silanóis da superfície do material pode ser muito importante pois, são esses grupos que reagirão com os organoclorosilanos como por exemplo o 3-cloropil trimetoxissilano (**Figura 9**). Na literatura existem diversos métodos propostos para o cálculo da concentração de grupos silanóis na superfície da sílica, um deles envolve a reação de metil lítio com sílica seca a 120°C e conseqüente liberação de metano, como mostrado na reação 7.



A sílica reage com o excesso de metilítio e o metano é determinado por cromatografia a gás. No entanto, métodos como análise termogravimétrica também tem se mostrado útil na determinação da concentração de grupos silanóis (Scott, 1993 e

Airoldi, 2000). Na Figura 10 são mostrados esquemas de reação mono, di- e tricloro-organosilanos ou organoalcóxidos com sílica gel. O símbolo X representa Cl, -OCH₃, ou qualquer outro grupo facilmente hidrolisável. Tal como -OR, -NH₂ ou -OCOR. As reações podem ser feitas a temperatura relativamente baixas e em uma só etapa. (Airoldi, 2000. Unger, 1972. Burwell, 1974).

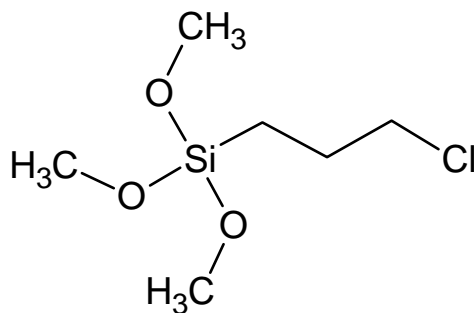


Figura 9. Molécula de 3-cloropropil-trimetoxissilano.

A modificação química da superfície da sílica gel, por alterar as propriedades específicas da superfície do adsorvente, permite diversas aplicações, tais como suporte de catalisadores, imobilização de enzimas, aplicações analíticas em cromatografia, pré-concentração de espécies metálicas (BOEHM, 1966) e como absorvedor de radiação UV.

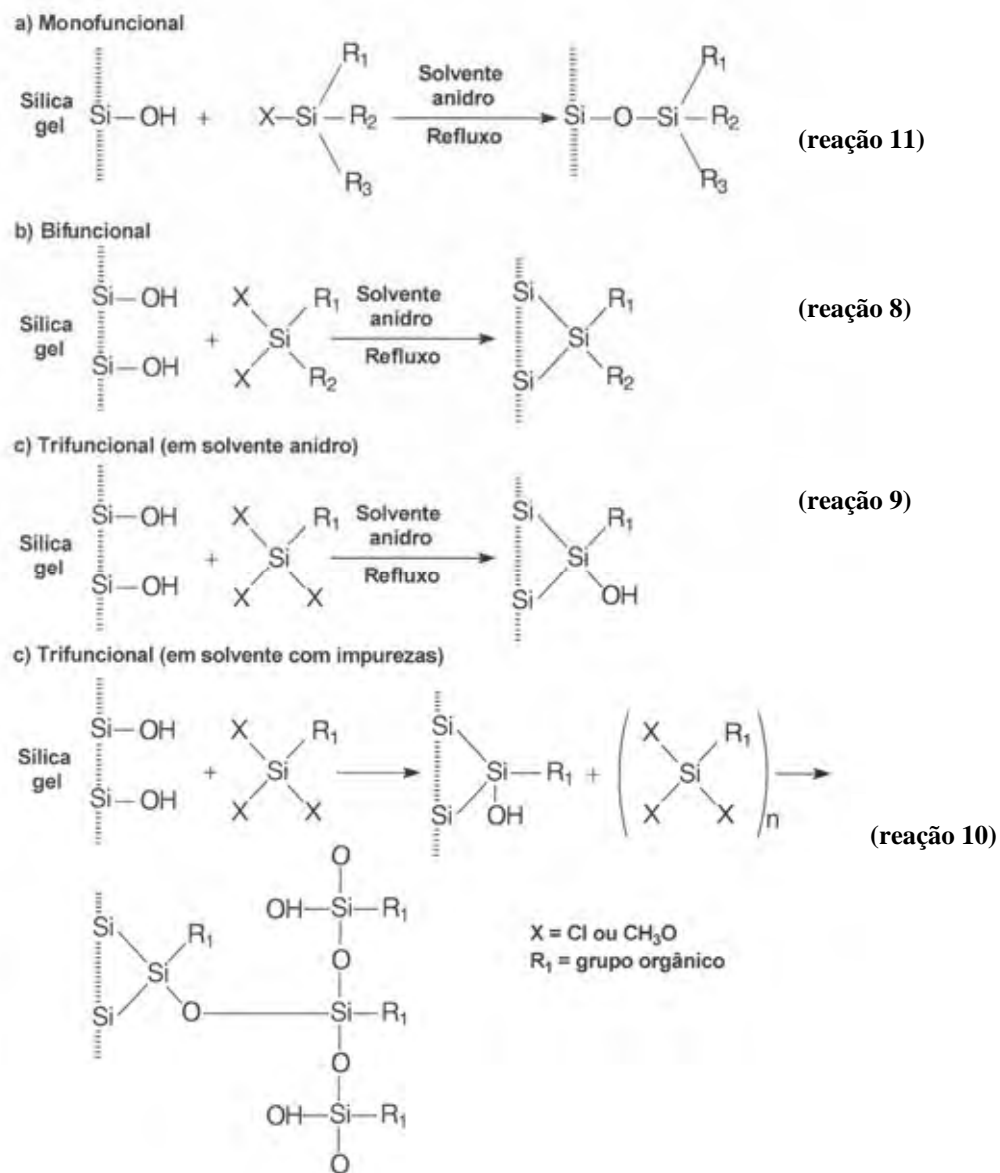


Figura 10. Estrutura das pontes de siloxanos e dos diferentes tipos de grupos silanóis encontrados na superfície. [Castro 2005.]

II – Motivação

O estudo de protetores solares, através da obtenção de novos filtros orgânicos, inorgânicos ou híbridos tem aumentado nos últimos anos. A preferência por filtros híbridos está relacionada com a necessidade de se ampliar à faixa de radiação

ultravioleta absorvida e/ou refletida além de evitar reações alérgicas devido à possível permeação e irritações cutânea dos filtros orgânicos, se usados separadamente. Híbridos formados por óxidos de zinco e titânio têm sido estudados, no entanto, o TiO_2 pode oxidar componentes da formulação prejudicando a eficácia do produto. Já a associação de ZnO a determinados filtros, como por exemplo o ácido p-amino benzóico, PABA, diminui a faixa de absorção do filtro orgânico devido à ligação ocorrer entre carbonila da molécula e a superfície do ZnO .

III - Objetivo

Estudar a interação da sílica com o filtro ácido p-amino benzóico (PABA):

- Obtenção de SiO_2 com tamanho médio entre 100 nm e 300 nm.
- Associação de forma direta com partículas de sílica
- Associação utilizando 3-cloropropil-trimetoxissilano,

IV - Experimental

IV.1 Obtenção das partículas de sílica

As partículas de SiO_2 foram obtidas utilizando 4 condições diferentes mantendo o volume final em 35 mL e suas relações, em mol, são: (STOBER 1968)

1. $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{OH} : \text{TEOS} = 5 : 1 : 0,3$
2. $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{OH} : \text{TEOS} = 2,5 : 2,5 : 0,3$
3. $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{OH} : \text{TEOS} = 5 : 0,5 : 0,3$
4. $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{OH} : \text{TEOS} = 5 : 1,5 : 0,3$

Definidas as condições colocou-se em béquer de polietileno, parte do etanol (J. T. Baker , 99,9%), seguido da água destilada, hidróxido de amônio (Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda., P.A), tetraetilortossilicato, TEOS (Fluka, 98%) completou-se o volume com etanol e deixou-se sob agitação por 120 min a 28 C. Secaram-se as amostras em estufa por aproximadamente 3 horas a 100°C. Uma vez secas manteve-se as amostras em dessecador.

IV.2. Obtenção das partículas de SiO₂ impregnadas de ácido p-amino benzóico (PABA)

As partículas de SiO₂ contendo PABA (DEG, Importação de Produtos Químicos Ltda) foram obtidas utilizando a condição 1 (H₂O : NH₄OH : TEOS = 5 : 1 : 0,3) e adicionando-se etanol contendo 25 e 50% em mol de filtro em relação à sílica durante a polimerização.

IV.2.a - Amostras lavadas com etanol 6 vezes e secas em estufa.

Neste procedimento após os 120 min. necessários para a polimerização lavou-se as amostras com etanol por 6 vezes e centrifugou-se, sendo o sobrenadante descartado. As amostras foram secas em estufa por mais 3 h.

IV.2.b - Amostras centrifugadas e secas em dessecador

Neste outro procedimento após os 120 min. necessários para a polimerização transferiu-se as amostras para tubo de centrifuga, lavadas 4 vezes com etanol sendo o sobrenadante descartado em todas às vezes. Após este procedimento colocou-se as amostras em placa de Petri em dessecador com cloreto de cálcio por aproximadamente 4 horas com pressão reduzida.

Para facilitar a identificação das amostras utilizaram-se as siglas:

S.E -Amostras secas em estufa;

S.D -Amostras secas em dessecador;

IV.3 - Obtenção das partículas de SiO₂ funcionalizada.

IV.3.a - Ativação da sílica.

Nos testes para modificação da superfície à temperatura ambiente, secou-se a pressão reduzida, à temperatura de 150°C durante 4 horas.amostras de 5g de sílica (obtida nas condições 1= H₂O : NH₄OH : TEOS = 5 : 1 : 0,3 e 3 = H₂O : NH₄OH : TEOS = 5 : 0,5 : 0,3)

Nos testes realizados com atmosfera inerte para ativação secou-se por 6 horas as amostras em Abderhalden com água como solvente,.

IV.3.b - Funcionalização da sílica.

Sob atmosfera ambiente.

Para obtenção de partículas de sílica funcionalizadas com o agente modificador 3-cloropropil-trimetoxissilano (Fluka, 97%) foi utilizado 2 condições diferentes:

1. 1g da amostra de SiO₂ obtida na condição 1(5 : 1 : 0,3) adicionou-se 0,34 mL de 3-cloropropil-trimetoxissilano e 15 mL de xilol, 1,4 dimetil benzeno (Labsynth produtos para laboratório Ltda, 98,5%), deixou-se sob refluxo com agitação por 30h a 145°C que é a temperatura de ebulição do xilol. Decorrido o tempo lavou-se a suspensão com acetona e etanol em centrifuga.

2. Neste outro procedimento fez-se uma pré-hidrolise do agente modificador. Utilizou-se 0,34mL de reagente sendo misturado em solução de ácido clorídrico (Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda,) 0,01mol/L (pH 2) e deixou-se em repouso por duas horas. A essa solução adicionou-se 1g de sílica, obtida na condição 1(5 : 1 : 0,3), e 15 mL de xilol, deixou-se sob refluxo com agitação por 30 h e 72 h a aproximadamente 145°C. Decorrido o tempo à suspensão foi lavada com acetona e etanol em centrifugada.

Secou-se em dessecador e caracterizaram-se os precipitados obtidos em ambos os casos

Sob atmosfera inerte - nitrogênio.

Neste teste utilizaram-se as amostras obtidas nas condições 1 e 4 (C1= 5 : 1 : 0,3 e C4 = 5 : 1,5 : 0,3), adicionou-se 0,34 ml de 3-cloropropil-trimetoxissilano e 15 mL de xilol e deixou-se sob refluxo com agitação em atmosfera de nitrogênio por 72 h a aproximadamente 145°C. Decorrido o tempo centrifugou-se a suspensão e lavou-se com acetona e etanol e descartou-se o sobrenadante.

IV.3.c - Obtenção das partículas de SiO₂ ligadas diretamente a ácido p-amino benzóico (PABA)

Utilizaram-se amostras de SiO₂ condição 1(5 : 1 : 0,3) para funcionalização direta na qual adicionou-se 0,2 g de PABA e 15 mL de xilol, deixou-se sob refluxo por 30 h. Decorrido o tempo lavou-se a amostra com acetona e etanol em centrifuga.

Secou-se o precipitado em dessecador com cloreto de cálcio como secante á pressão reduzida.

IV.4 - Caracterizações

A.1 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET).

As fotomicroscopias das amostras nas condições de 1 a 3 foram obtidas em um microscópio tipo Philips CM200 usando suporte polimérico de carbono sintetizado pelo próprio operador tipo o FORMVAR.

A.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais no IV das amostras de sílica foram obtidos a partir de pastilhas de KBr no intervalo espectral de $(4000-400) \text{ cm}^{-1}$ com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando o espectrômetro FT-IR PERKIN ELMER 2000.

A.3. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta visível. (UV-Vis)

Os espectros de absorção no UV-Vis foram obtidos em espectrofotômetro Cary UV-Vis-NIR 500 equipado com acessório que permite obtenção de espectros através da reflexão de amostras sólidas.

Espectros de absorção no UV-Vis em suspensão etanólica foram obtidos em espectrofotômetro UV Vis Perkin Elmer- Lambda 14P.

A.4. Ressonância magnética nuclear (RMN-Si-MAS)

Os espectros de RMN-Si-MAS das amostras de sílica pura e com o 3-cloropropil-trimetoxissilino foram obtidos utilizando o espectrômetro de ressonância magnética nuclear “Varian” Mercury Plus 300. As medidas foram feitas utilizando a amostra sólida.

A.5. Potencial Zeta

Os gráficos de potencial Zeta foram obtidos no equipamento “Malvern”-série nano ZF. As amostras tiveram como eletrólito nitrato de sódio (Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda)

V - Resultados e discussão

V.1- Obtenção das partículas de sílica.

As proporções de água, hidróxido de amônio e TEOS para obtenção de sílica com partículas de tamanho controlado foram escolhidas de acordo com a literatura (Stober, 1968 e Leo Chau-Kuang Liao, 2006) como pode ser observado no Figura 11. Observa-se que ao adicionar concentrações maiores de NH_4OH que, atua como catalisador, as partículas obtidas possuem um diâmetro médio maior do que quando se utiliza concentrações menores.

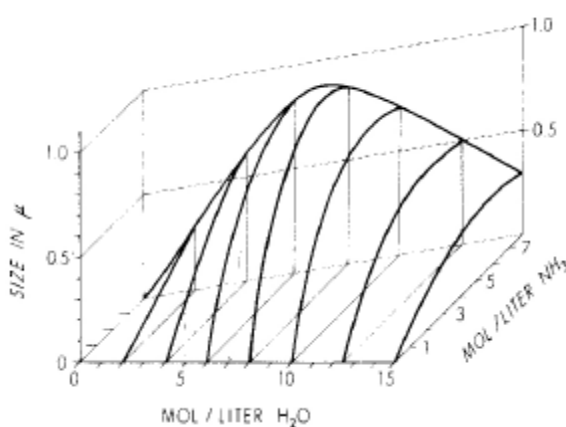
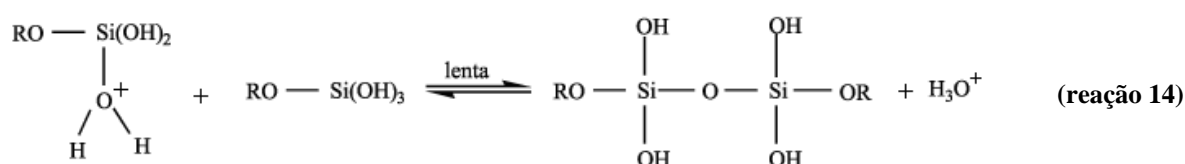
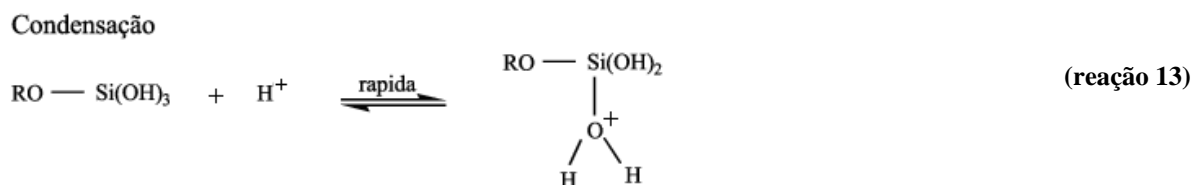
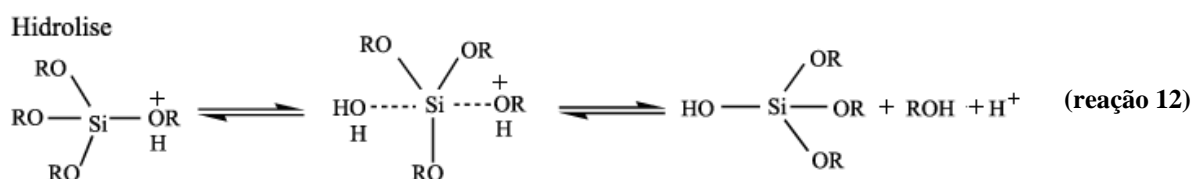


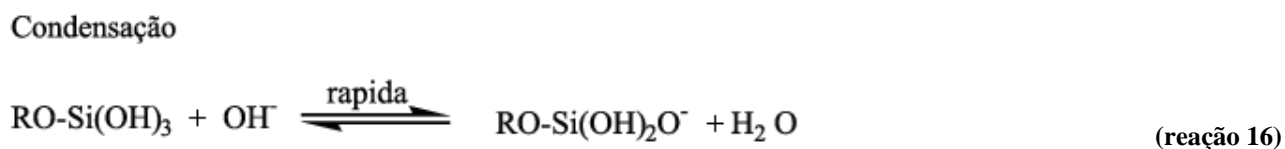
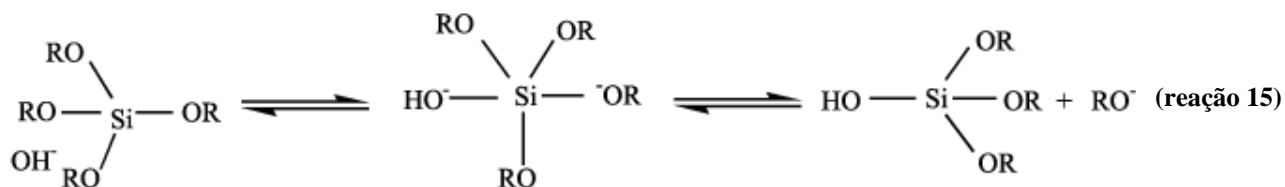
Figura 11: Tamanhos de partículas de sílica obtidos utilizando 0,28 mol/litro de TEOS e variando as concentrações de H_2O e NH_3

Na obtenção de partículas de sílica pode-se utilizar 2 métodos de catalise:

- A catálise ácida: onde a condensação ocorre preferencialmente entre os grupos silanóis localizados em monômeros ou no final de cadeias poliméricas. Isto leva à formação de géis compostos de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas, as quais, após secagem formam uma matriz de baixo volume de poro e mais densa. (Alfaya et al, 2002).As equações das reações estão descritas a seguir:

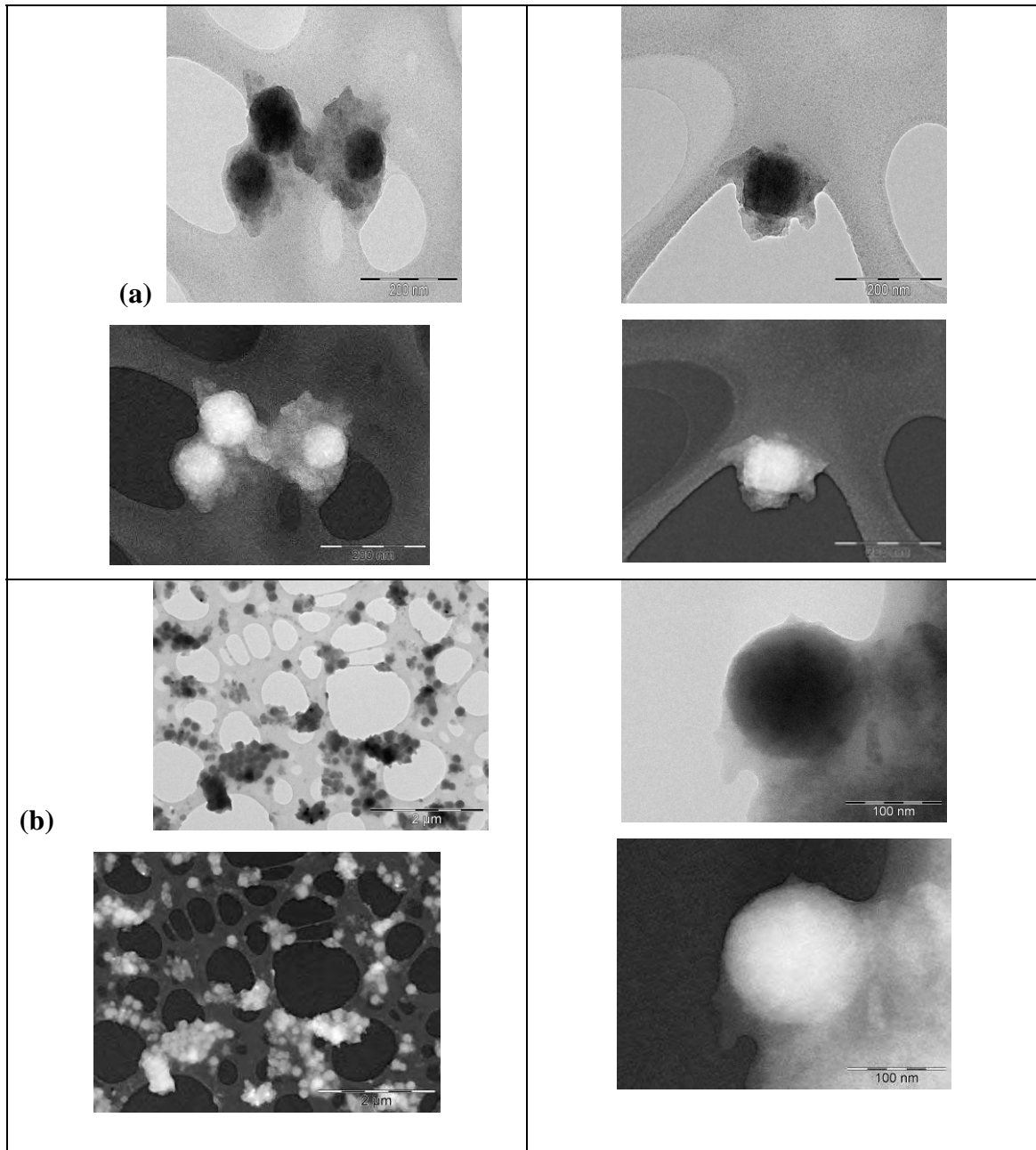


- A catálise básica: onde a condensação ocorre preferencialmente entre oligômeros altamente ramificados, os quais levam à formação de géis particulados que, após secagem, produzem materiais com alta porosidade. (Alfaya, 2002). As reações envolvidas estão a seguir:



V.1.a – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Na Figura 12, estão as fotomicrografias das amostras obtidas variando-se a razão entre a água e o hidróxido de amônio em campos claro e escuro. Pode-se constatar as partículas com forma esféricas e a presença de uma camada diferenciada que envolve as partículas o que pode ser uma evidencia da continuação da polimerização após a formação das partículas esféricas.



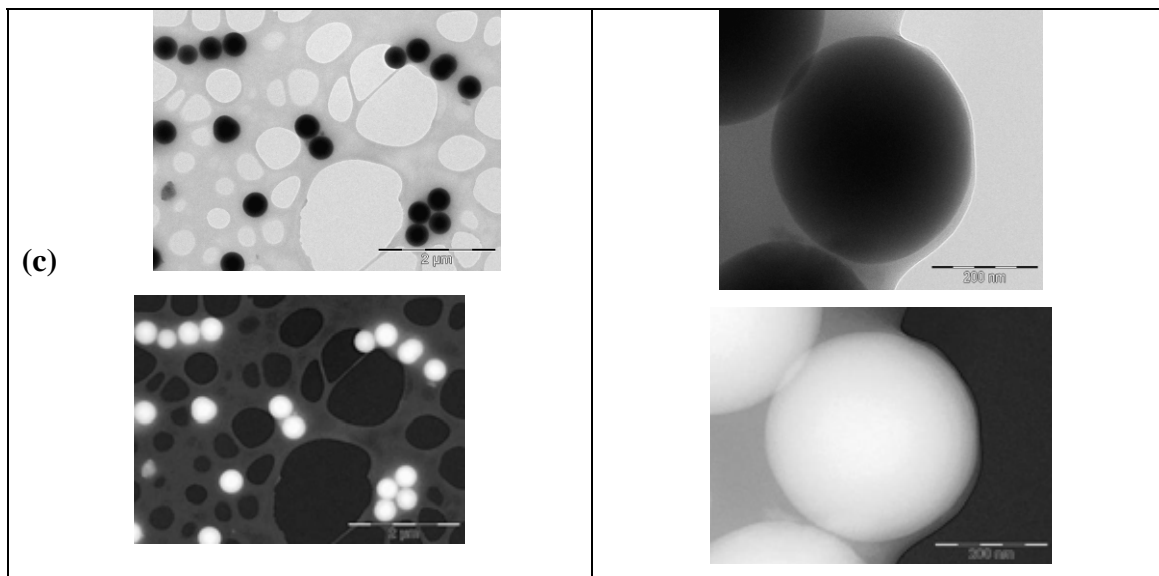


Figura 12. Fotomicrografias das partículas de SiO₂ (a) H₂O: NH₄OH = 2,5 (b) H₂O : NH₄OH = 1,5, (c) H₂O : NH₄OH = 0,52

Observa-se também, que o aumento da proporção de hidróxido de amônio auxilia na hidrólise completa, fazendo com que a sílica tenha seu tamanho médio maior e formação mais homogênea. Já quando se utiliza quantidades menores de base não ocorre a hidrólise completa do TEOS e as partículas de sílica obtidas apresentam aparência disforme e tamanho menor. Essa relação pode ser observada na tabela abaixo que ilustra o tamanho médio das partículas obtidas e suas razões de reagentes:

Tabela 1: Tamanho médio das partículas obtidas e suas condições.

Proporção em mol H₂O: NH₄OH:TEOS	Tamanho literatura(Stober)/ nm	Tamanho médio obtido/ nm	Razão entre H₂O: NH₄OH
5 : 0,5 : 0,3	100	~120	10
5: 1: 0,3	150	~170	5
5 : 1,5 : 0,3	250	~270	3,33
2,5 : 2,5 : 0,3	450	~480	1

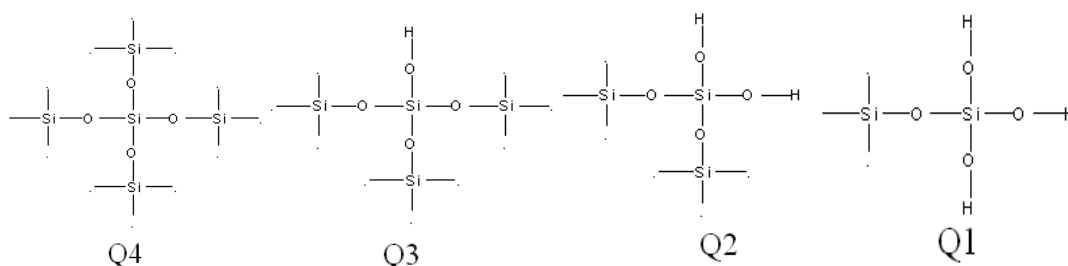
Observa-se vazios nas fotomicrografias correspondentes a tela polimérica utilizada como suporte, isso ocorre, pois, ela foi sintetizada no próprio laboratório e

possui essa característica vazada ao contrario da Formovax, tela comercial utilizada que é homogênea.

A condição 1 ($H_2O : NH_4OH : TEOS = 5 : 1 : 0,3$) com tamanho médio de 150 nm foi escolhida para ser funcionalizada com agente modificador em todos os testes e para reagir com o PABA diretamente. A condição 4 ($H_2O : NH_4OH : TEOS = 5 : 1,5 : 0,3$) foi utilizada para medidas de potencial zeta e para a funcionalização sob atm inerte, juntamente com a condição 1 e a condição 3 ($H_2O : NH_4OH : TEOS = 5 : 0,5 : 0,3$) apenas para medidas de RMN-MAS das partículas sem funcionalização.

V.1.b – Ressonância Magnética Nuclear (RMN-Si- MAS).

Foi utilizado o RMN para caracterizar as amostras de sílica obtidas. Os grupos silanóis podem estar presentes de 4 formas diferentes na superfície da sílica:



Nestas representações observa-se a denominação “Q” e seu índice que indicam o numero de ligações -Si-O-Si no fragmento considerado da sílica

Nos espectros de RMN essas espécies Q₁, Q₂, Q₃, Q₄ e apresentam picos em aproximadamente -85, -90, -103, -112 Hz respectivamente.

Nos espectros das amostras obtidas nas condições 1 e 3 com tamanho de partícula entre 150 nm (cond. 1), Figura 13, e 100 nm (cond. 3), Figura 14, observou-se que há picos correspondentes a Q₄, em -103 Hz e Q₃, em -112 Hz .

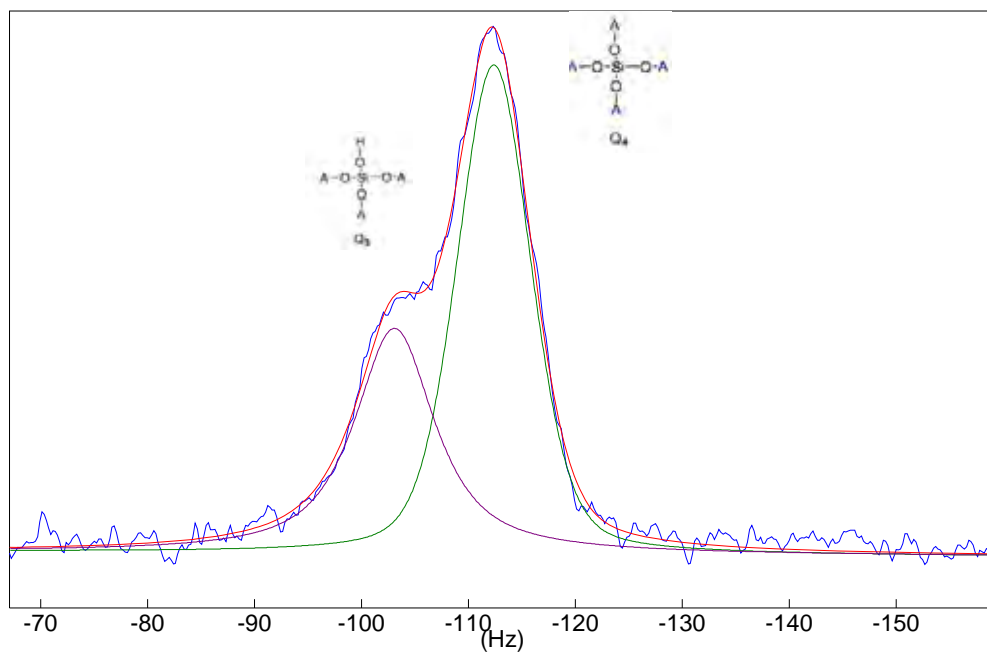


Figura 13. Ressonância magnética nuclear da amostra obtida na condição 1, com tamanho médio em torno de 150 nm.

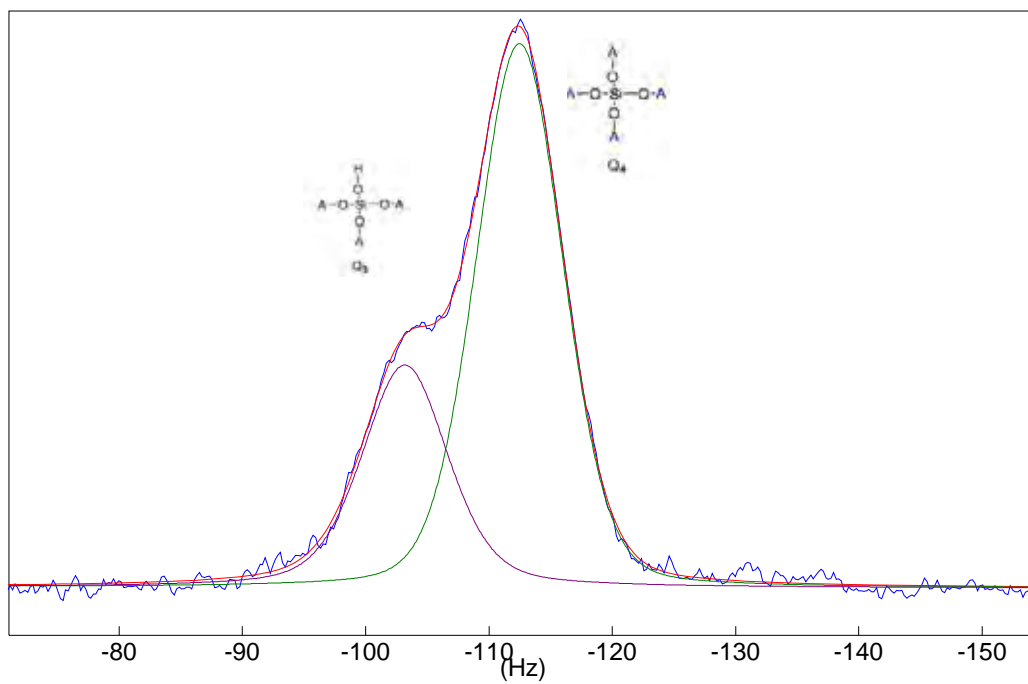


Figura 14. Ressonância magnética nuclear da amostra obtida na condição 3, com tamanho médio em torno de 100 nm.

No Gráfico 1 observa-se que ao diminuir o tamanho da partícula a quantidade de sítios Q_4 aumenta e em relação a Q_3 . Esse fato está relacionado com a quantidade de base presente no meio pois, a base atua na formação de radicais que favorecem o crescimento da partícula aumentando assim a quantidade de sítios presentes

Na catálise básica é favorecida a formação de partículas e ao adicionar-se menos base a formação de sítios Q_4 é favorecida, já quando se adiciona uma quantidade maior NH_3 o tamanho obtido das partículas é maior aumentando-se a relação de sítios Q_3/Q_4 podendo ser consequência de porosidade de partículas.

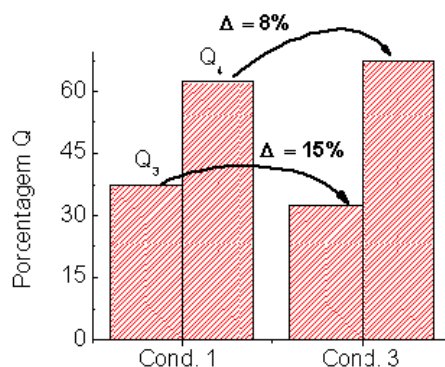


Gráfico 1: Variação dos sítios Q nas condições 1 (150 nm) e 3 (100 nm).

V.1.c – Medida de potencial Zeta.

Essa técnica foi utilizada para identificar em qual pH os grupos silanóis estariam desprotonados, ou seja, com carga negativa sendo assim aptos para reagir com o modificador. Foi escolhida essa técnica, pois ela permite que utilizando soluções tampões com eletrólitos específicos estes protonem e desprotonem a partícula de forma similar a um meio aquoso e ao se aplicar um potencial esses eletrólitos migram indicando qual pH e consequentemente pela sua migração sabe-se qual a carga da superfície. Neste caso utilizou-se o nitrato de sódio como eletrólito de referência.

A medida de potencial Zeta obtida utilizando partícula nas condições 1, com tamanho médio em torno de 150 nm e condição 4, com tamanho médio em torno de 250 nm estão exibidas nas das curvas presente na Figura 15 para partícula na condição 1 e na Figura 16 para condição 4. Nestes gráficos observa-se que as partículas apresentam carga negativa entre os pHs de 3 a 11 e seu ponto isoelétrico, ou seja, o ponto em que a partícula está neutra ocorre em pH 2,63, para condição 1 e em pH 2,37 para condição 4.

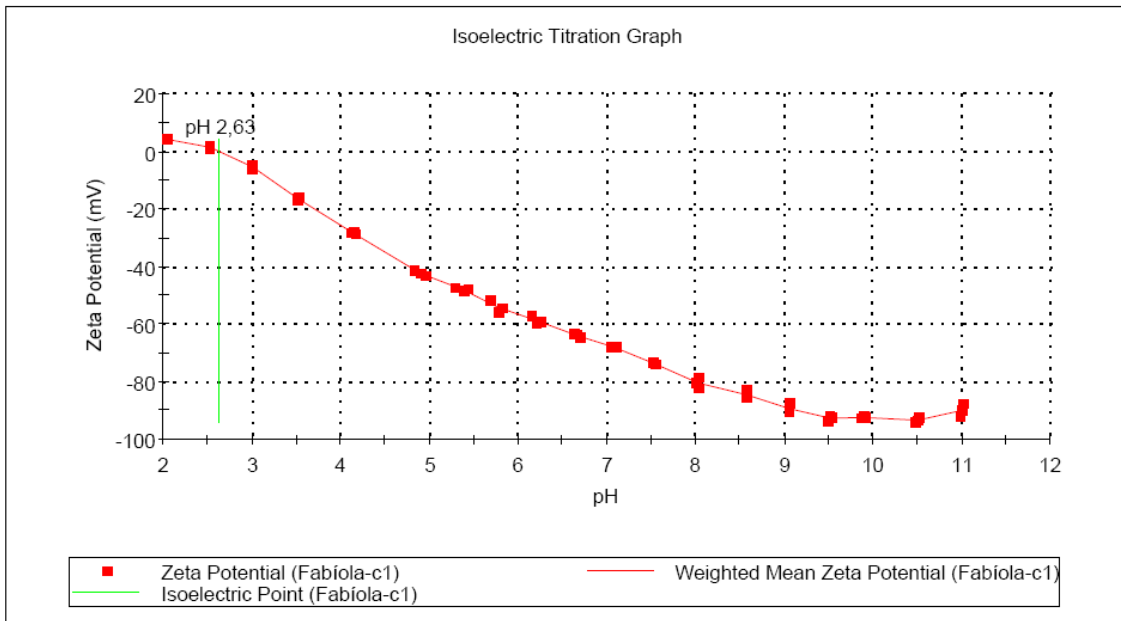


Figura 15. Curva de titulação medindo o ponto isoeletrico das partículas na condição 1.

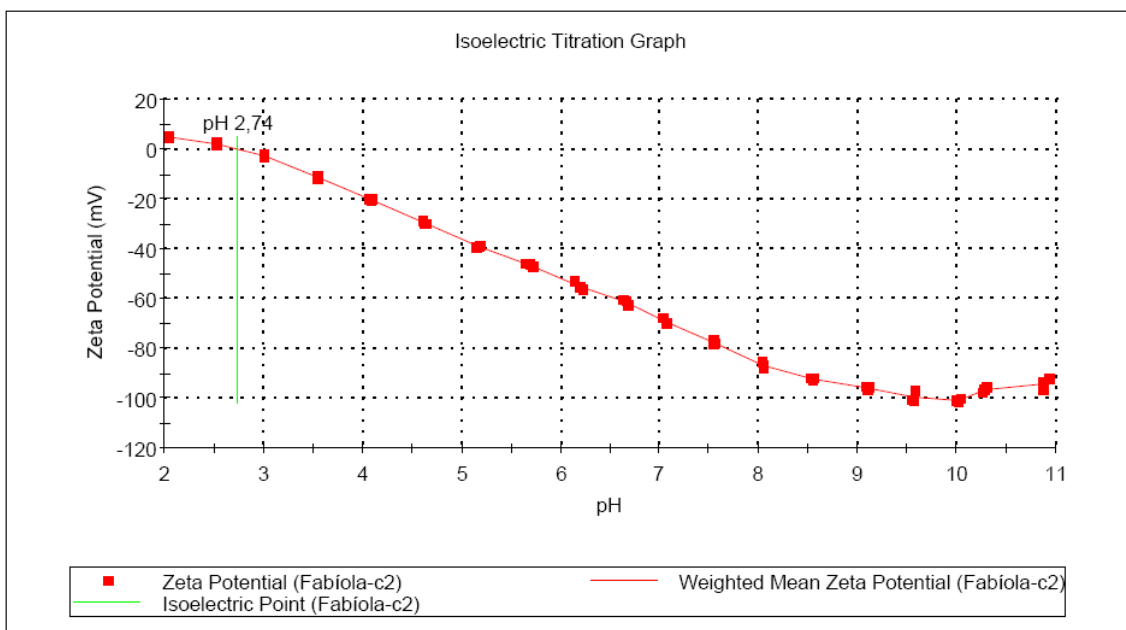
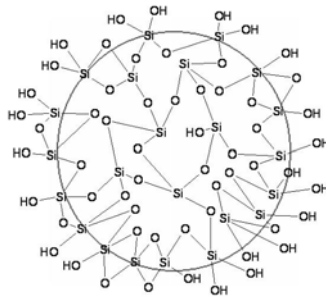


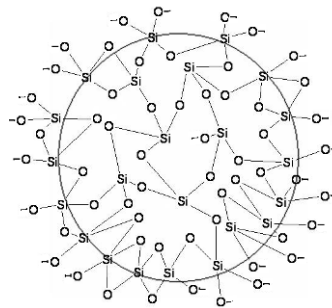
Figura 16. Curva de titulação medindo o ponto isoeletrico das partículas na condição 4.

Diante desta característica as partículas de sílica deveriam ser muito reativas facilitando a sua funcionalização.

Com os potenciais fez-se uma proposição de como estão essas partículas:



Essa seria a estrutura de uma partícula de sílica no seu ponto isoelétrico, carga nula, no qual todos os silanóis estão protonados.



Essa é uma representação da partícula de sílica abaixo do ponto isoelétrico, no qual os silanóis estão desprotonados, carga negativa.

V.2 – Associação direta da sílica com PABA.

- Método de impregnação.

Este método utilizou razões de 25 e 50% em mol de PABA em duas condições diferentes de lavagem e secagem, nas amostras denominadas S.D após a polimerização a amostra é lavada 2 vezes e secas em dessecador, já as amostras S.E são lavadas 6 vezes e secas em estufas.

Os espectros vibracionais de IV obtidos para as amostras de SiO₂ contendo PABA estão representados na (Figura 17) e na Tabela 2 estão às atribuições referentes às bandas observadas do PABA, além das amostras secas em dessecador (S.D). As amostras S.E apresentaram apenas bandas referentes aos estiramentos da sílica. É provável que o filtro tenha sido removido do meio durante a lavagem do sólido.

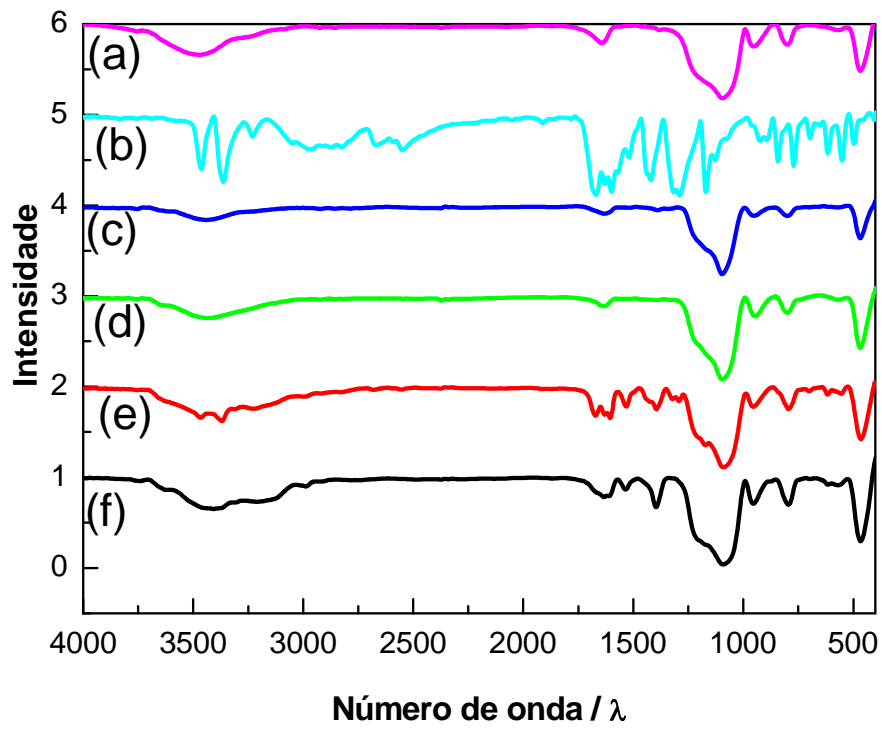


Figura 17. Espectros vibracionais no IV (a) SiO₂, (b) PABA, (c)25% de PABA S.E, (d) 50% de PABA S.E , (e) 50% de PABA S.D, (f) 25% de PABA S.D.

Tabela 2. Atribuições das bandas observadas nos espectros vibracionais na região do IV referentes ao anel aromático do ácido p-amino benzóico citadas na literatura (Samsonowicz, 2005) e medidas neste trabalho

Atribuições	Posição / cm^{-1}			
	PABA (literatura)	PABA neste trabalho	25% de PABA (S.D)	50% de PABA (S.D)
ν C-N	1351	—	—	—
ν C-OH	1296	1301	—	1301
ν C=O	1686	1672	1675	1675
ν C=O	618	618	—	—
ν OH	3090-2550	2970	-----	-----
β OH	1422	1425	1423	1423
γ OH	920	920	908	910
ν_s NH ₂	3376	3377	-----	----- -
ν_{as} NH ₂	3461	3468	3490	3490
β_s NH ₂	1626	1606	-----	----- -
β_{as} NH ₂	1079	1170	—	—
γ_s NH ₂	552	552	—	-----
ν_{as} COO-	—	—	1552	1552

No espectro do ácido p-amino benzóico observa-se uma banda intensa em 1678 cm^{-1} e outra em 618 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos do grupo C=O. Já nas amostras de sílica 25 e 50% S.D observa-se apenas a banda referente ao estiramento em 1678 cm^{-1} do mesmo grupo. A banda em 3490 cm^{-1} atribuída ao estiramento NH_2 é observada nas amostras S.D sendo mais definida na proporção de 50% de PABA. A baixa intensidade observada nos espectros pode estar relacionada à pequena quantidade do filtro presente.

Observa-se também o efeito da lavagem com etanol na presença do filtro nas amostras. As amostras S.D que foram lavadas apenas 2 vezes apresentam estiramentos correspondentes ao PABA enquanto que as S.E que foram lavadas 6 vezes possuem apenas estiramentos correspondentes a sílica.

Fizeram-se também medidas da absorção no ultravioleta e visível através da refletância das amostras sólidas (Figura 18). Na literatura (Whitehead, 1983) a absorção do PABA no ultravioleta ocorre a partir de 325 nm. Nota-se que neste trabalho a banda está deslocada para a região do UV, iniciando-se em aproximadamente 375 nm. As amostras lavadas (S.E) apresentam pequena ou nenhuma presença de filtro como observou se na Figura 17 (espectros de IV) e amostras secas em dessecador (S.D) apresentam um comportamento semelhante ao do filtro, porém com deslocamentos para menores comprimentos de onda devido a uma possível interação com a partícula ter ocorrido pelo caboxilato (reação 18) justificando essa diminuição uma vez que a absorção do PABA é composta pelas transições π e π^* do anel aromático e as transições η e π^* da carboxila e esta ao interagir com a sílica pode deslocar a absorção para o ultravioleta.

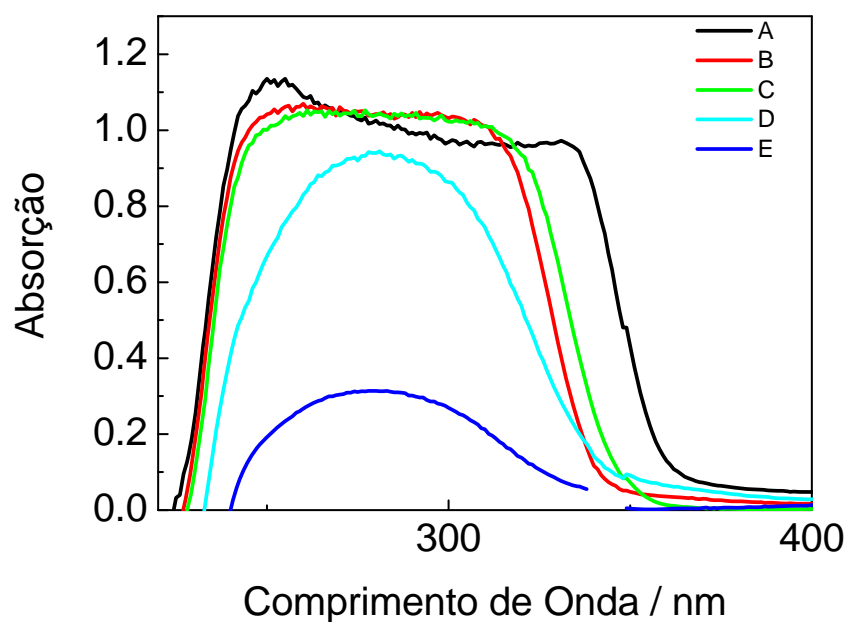
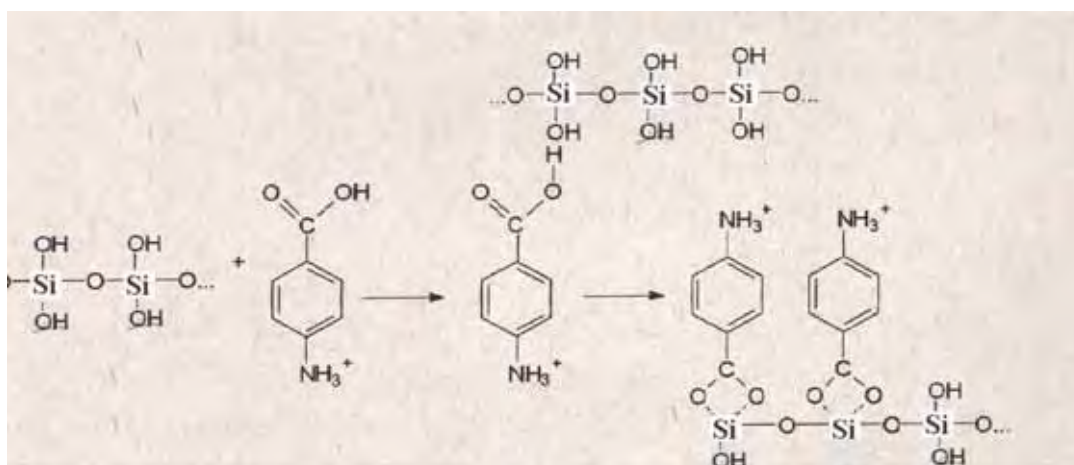


Figura 18: Espectros eletrônicos de absorção das amostras obtidos através da refletância tendo MgO como branco: (A) PABA, (B) 25% de PABA S.D., (C) 50% de PABA S.D., (D) 50% de PABA S.E, (E) 25% de PABA S.E..



(reação 18)

Deslocamentos da banda de absorção no UV-Vis observado para o PABA, 375 nm quando comparado com o valor da literatura (Whitehead, 1993), que é de 325 nm, é devido à medida ter sido realizada utilizando a amostra em estado sólido não

apresentando assim a diluição e as interações causadas pelo solvente e podendo ser interpretada com teoria de bandas e não de níveis de energias discretos .

Diante deste fato, fez se novas medidas de absorção, primeiramente tentou-se a técnica de suspensão em Nujol, mas os espectros obtidos não foram comparativos. Então dissolveu-se o PABA em etanol e obteve-se o espectro de absorção da solução através da transmitância e o espectro obtido (Figura 19) é comparável com aquele apresentado na literatura.

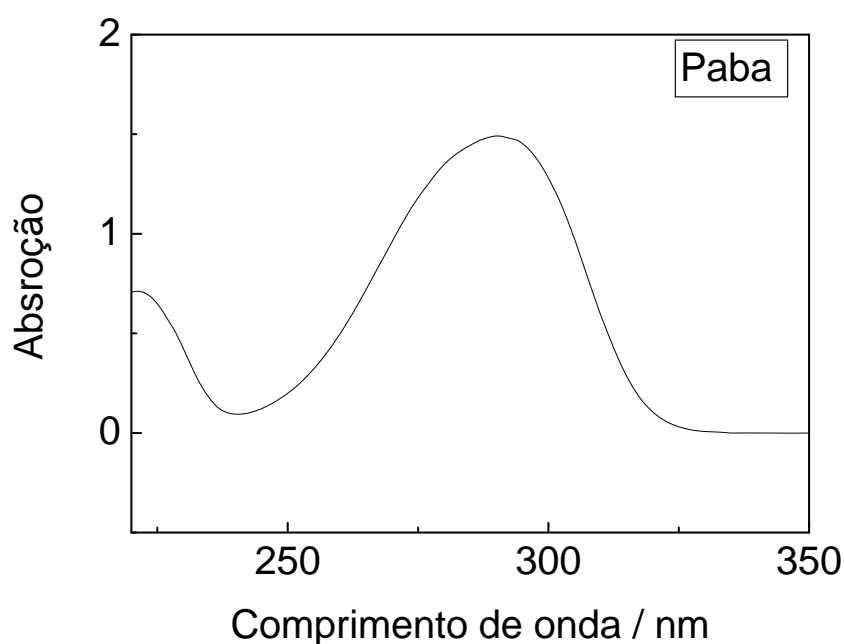


Figura 19. Espectros eletrônicos de absorção do PABA medidos através da transmitância tendo utilizando solução etanólica.

Por este motivo realizou-se outras medidas suspendendo as amostras (SiO₂, PABA, 25 e 50% S.E e S.D) em meio aquosa já que se obtém uma suspensão estável (Figura 20) e obteve-se o espectro de absorção por transmitância.

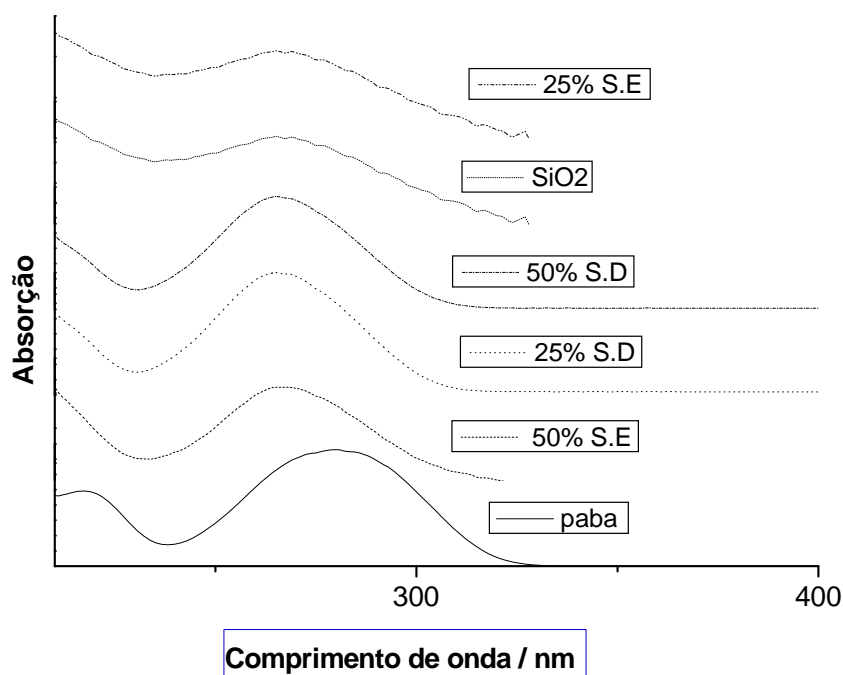


Figura 20. Espectros eletrônicos de absorção no UV-Vis das amostras, medidos através da transmitância, em escalas diferentes na ordenada: PABA, 25 e 50% S.E. e S.D. e SiO₂.

Observa-se que os espectros obtidos são composições dos espectros de espalhamento das partículas com os de absorções sobrepostos, portanto tratando-se apenas de espectros qualitativos. No espectro do filtro observa-se que a absorção iniciou em aproximadamente 325nm o que está de acordo com o espectro obtido em solução de etanol. A comparação com os outros espectros fica prejudicada devido à baixa intensidade de luz que atinge o detector e ao alto espalhamento das suspensões. Os espectros das amostras contendo PABA são muito semelhantes ao espectro da sílica.

- **Utilizando refluxo.**

Tentou-se funcionalizar a sílica diretamente com o PABA após refluxo de 30 h. O objetivo foi reagir o nitrogênio presente na molécula do PABA com o silanol da superfície da sílica em meio não aquoso. Através do espectro vibracional no IV obtido,

Figura 21, não se notou qualquer indicio da presença do filtro na amostra, tendo este sido solubilizado e eliminado durante as lavagens indicando que não ocorreu a reação.

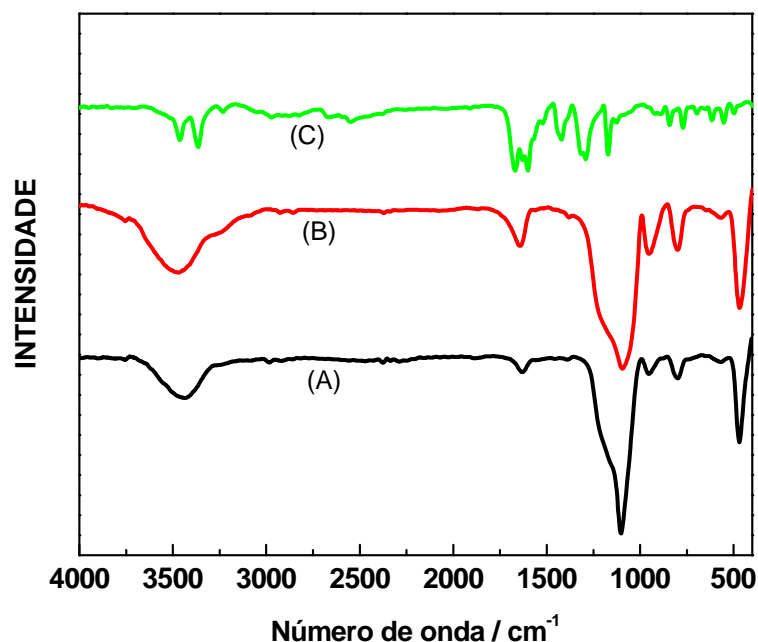


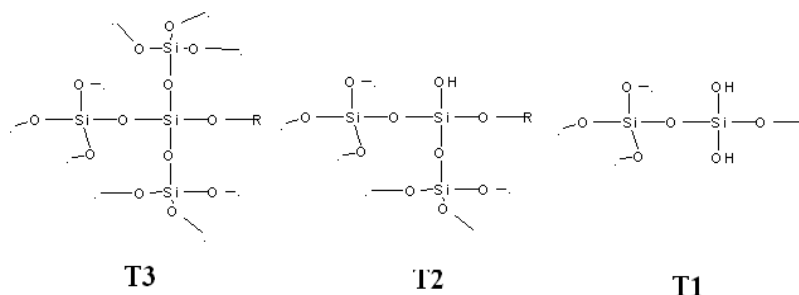
Figura 21. Espectros vibracionais no IV (a) SiO₂ com PABA, (b) SiO₂ puro, (c) PABA.

V.3 - Funcionalização das partículas de sílica com o 3-cloropropil-trimetoxissilano.

Para funcionalizar a sílica com agentes modificadores, precisa-se saber aproximadamente qual a quantidade de grupos OH disponíveis. Diante desta necessidade foram feitos cálculos para determinar, aproximadamente, qual a quantidade de agente modificador necessário para funcionalizar a superfície das partículas utilizando a razão entre os sítios Q obtidas através do espectro de RMN. Estes cálculos estão presentes no anexo 1.

A sílica reage com o modificador liberando moléculas de metanol e o modificador fica ancorado na superfície da partícula através de ligações siloxanos (-Si-O-Si-).

Esta funcionalização pode ser comprovada pela análise de RMN uma vez que esta indica a presença de átomos de silício ligados a carbono(do modificador) em relação às ligações siloxanos (da partícula). O pico proveniente desta ligação Si-C é denominado de pico “T” e ele é acompanhado de um índice que indica a quantidade relativa das ligações -Si-O-Si para Si-OH presentes como pode ser observado na representação abaixo:



Esses picos ocorrem nos espectros de RMN em -68, -58, e -48 Hz e são denominados respectivamente de T₁, T₂, T₃.

A funcionalização da sílica foi feita utilizando os seguintes métodos:

- Sob Refluxo: com e sem pré-hidrolise do modificador, diferentes tempos e atmosferas;
- Sem refluxo: adição do modificador durante a polimerização da sílica e mistura do modificador com a sílica previamente obtida;

Em todos os casos testados utilizou-se para caracterização espectrometria vibracional de absorção na região do infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear de silício – MAS (RMN-Si-MAS).

Através da comparação entre os espectros vibracionais no IV obtidos, Figura 22 a Figura 28, com as atribuições das bandas características no IV do modificador puro que estão relacionados na Tabela 3 observam-se estiramentos assimétrico (va) e simétricos (vs) de baixa intensidade que poderiam ser atribuídos aos grupos (CH₂) do agente modificador em 2983 e 2918 cm⁻¹.

Outras bandas características do agente modificador aparecem em 1388 e 1454 cm⁻¹, atribuídas ao modo de deformação (δCH₂) do grupo propil.

Tabela 3. Atribuições das bandas observadas nos espectros vibracionais na região do IV para o agente modificador 3-cloropropil-trimetoxisilano.(Silverstein)

Atribuições	Literatura	Amostra sem P.H	Amostra com P.H
Si-CH ₂	1200-1400	1388 1454	1386 1454
CH ₂ -Cl	750-1250	-----	-----
CH ₃	2872-2924	2923	-----
CH ₂	v _a 2962 v _{as} 2872	2977 2858	2983 2918

As informações obtidas para caracterização de grupos funcionais quimicamente ligados a superfície da sílica gel são limitados devido às absorções da matriz que se sobrepõem às absorções do agente modificador em algumas regiões do espectro como, por exemplo, em 3500 cm^{-1} referentes aos estiramentos OH da sílica pura.

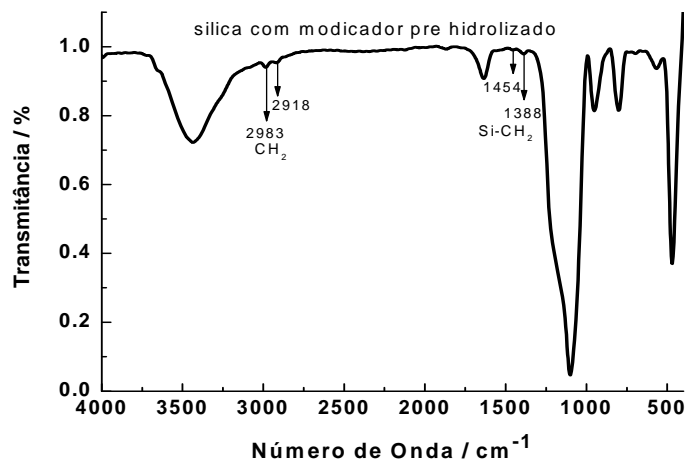


Figura 22. Espectros vibracionais no IV, sílica funcionalizada com modificador com pré-hidrolise.

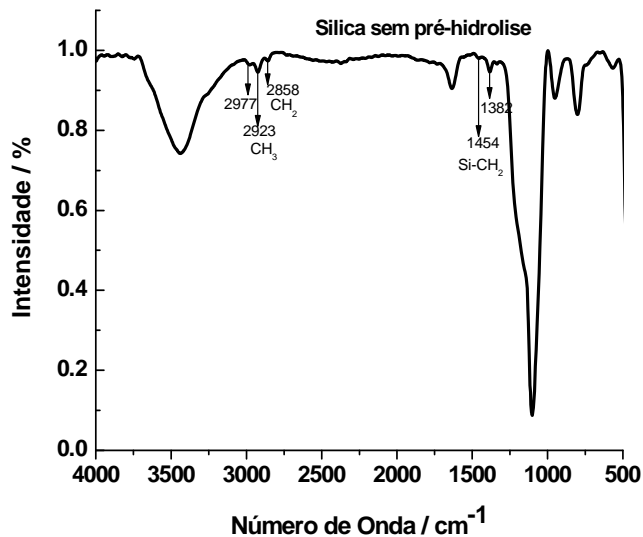


Figura 23. Espectros vibracionais no IV, sílica funcionalizada com modificador sem pré-hidrolise.

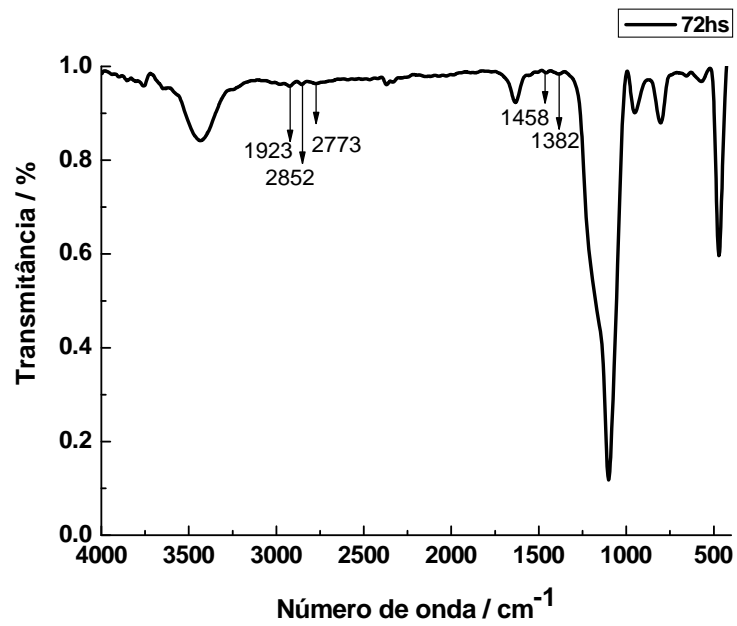


Figura 24. Espectro vibracional no IV, sílica funcionalizada com modificador com pré-hidrólise deixada em refluxo por 72 h.

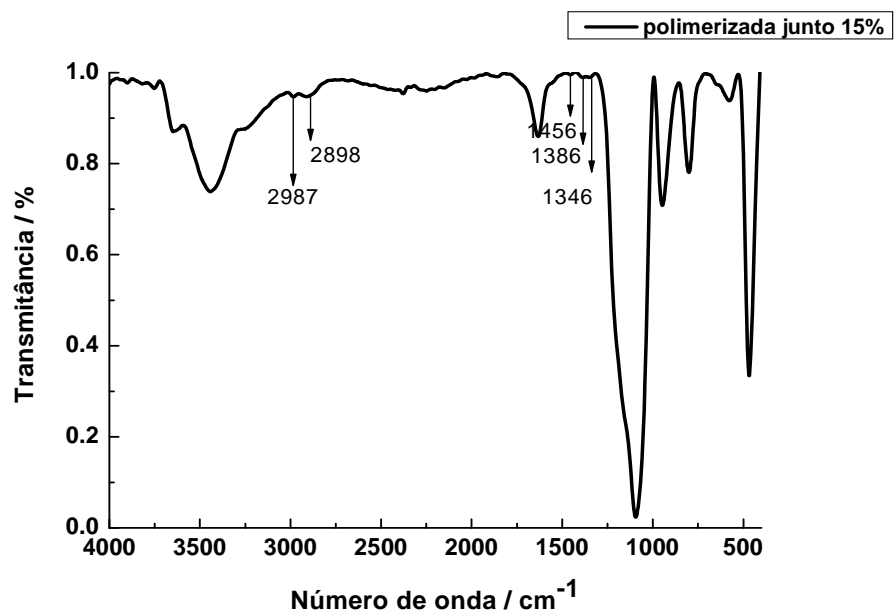


Figura 25. Espectro vibracional no IV, da sílica polimerizada com 15% em mol de modificador apenas misturado ao meio reacional.

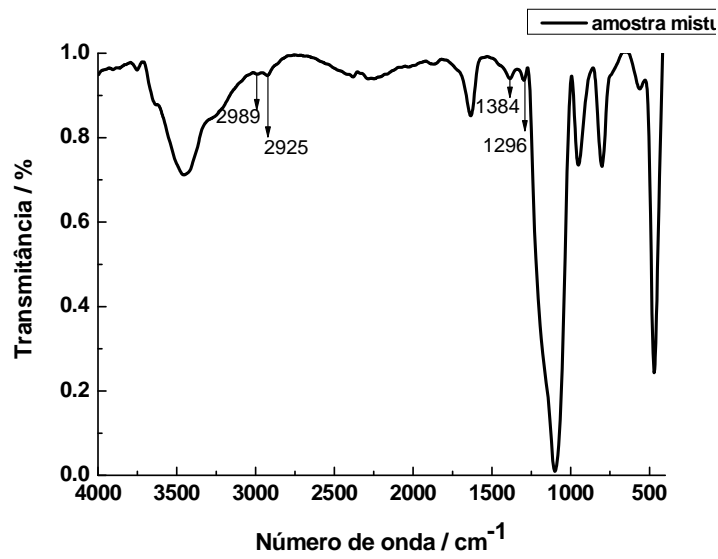


Figura 26. Espectro vibracional no IV, amostra de sílica misturada com 15% em mol de modificador e seca a 100°C.

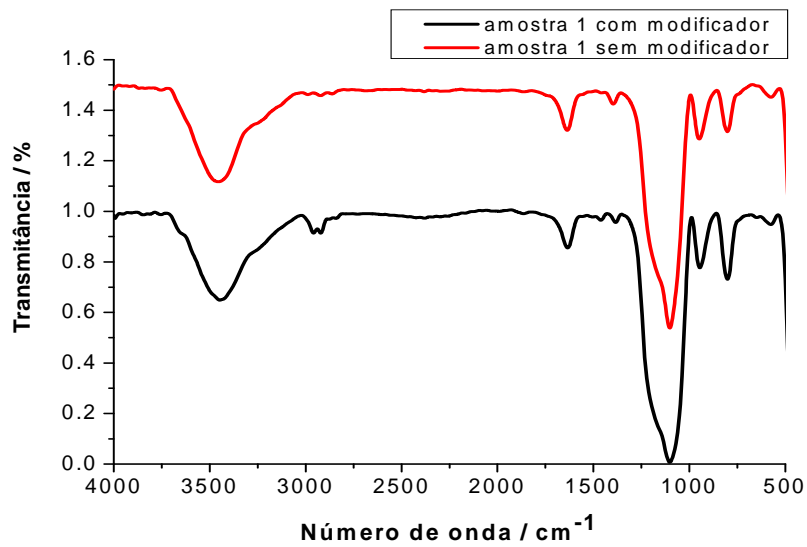


Figura 27. Espectros vibracionais no IV, da sílica funcionalizada com o modificador sob atm de nitrogênio condição 1.

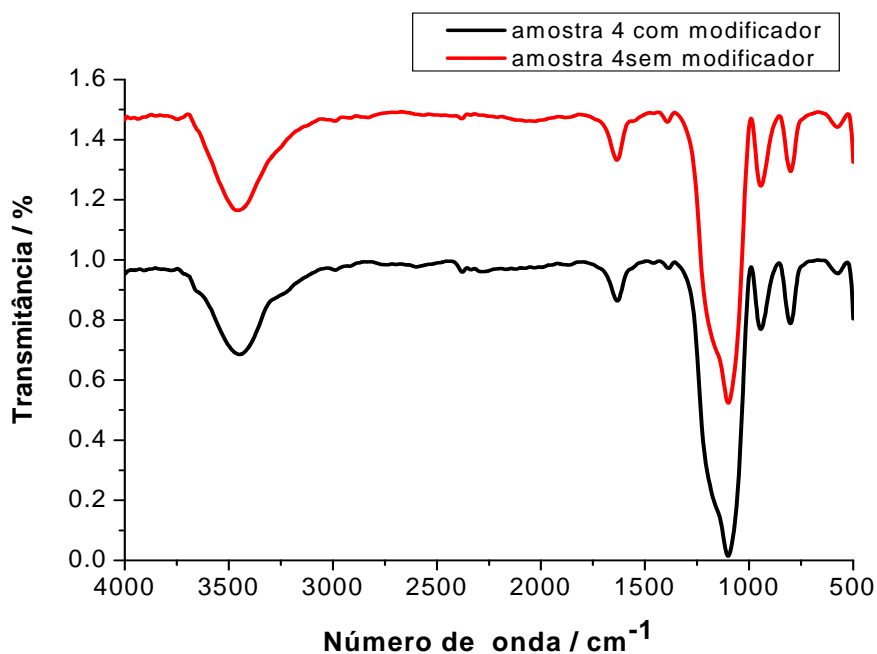


Figura 28. Espectros vibracionais no IV, da sílica funcionalizada com o modificador sob atm de nitrogênio. condição 4.

Devido estas limitações foram obtidos os espectros de RMN-Si-MAS, sendo esta técnica mais sensível e que poderia indicar se este modificador estava apenas misturado às partículas ou ligado a superfície, presença ou não de picos T.

Como pode ser observado nas figuras de Figura 29, que está representada com as deconvoluções que permitiram estabelecer as razões de sítios Q, a Figura 35, a única variação presente é a quantidade de sítios Q_4 , Q_3 e Q_2 . Os sítios T que corresponderia à ligação entre carbono e o átomo de silício do modificador não foram observados em nenhum dos casos. Isso ocorreu provavelmente devido a presença de água na superfície, embora a sílica tenha sido seca antes de cada reação.

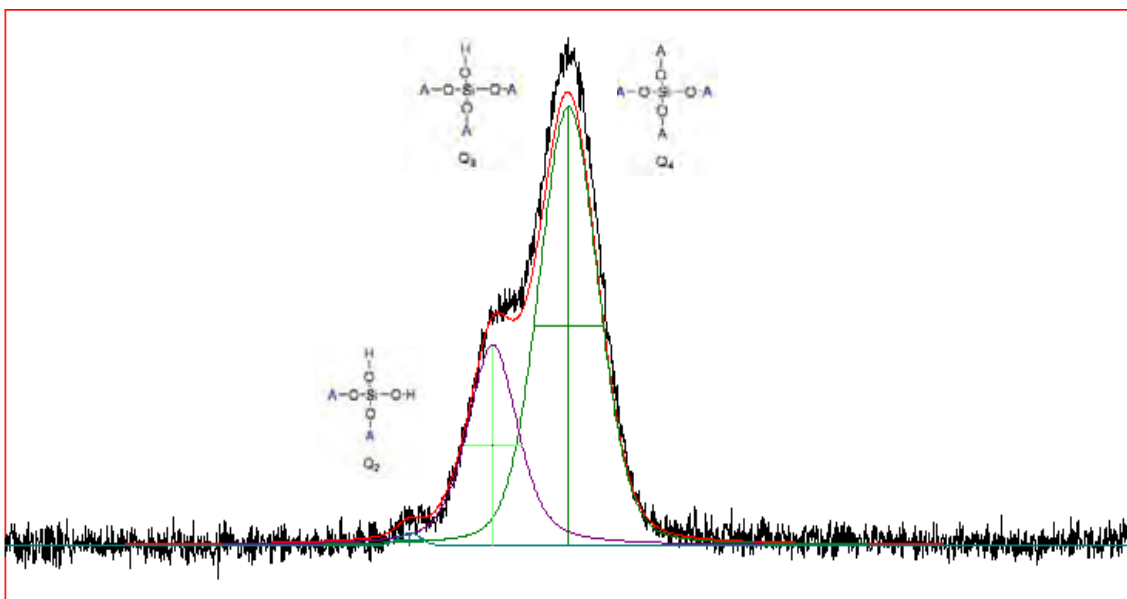


Figura 29. Ressonância magnética nuclear da amostra sem pré-hidrolise e sua deconvolução.

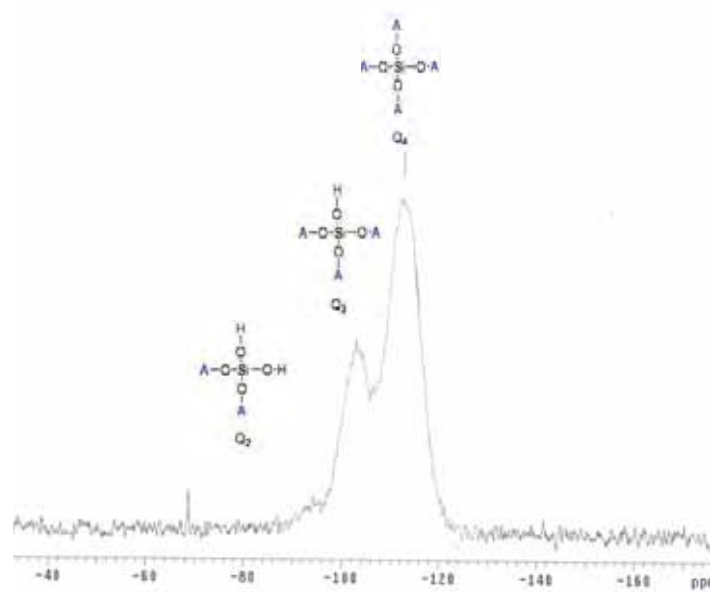


Figura 30. Ressonância magnética nuclear da amostra com pré-hidrolise.

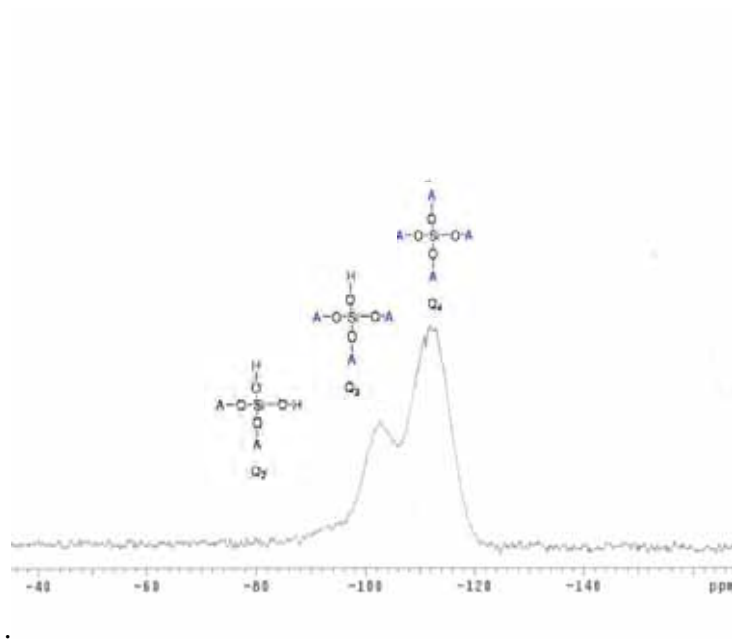


Figura 31. Ressonância magnética nuclear da amostra com pré-hidrolise 72h.

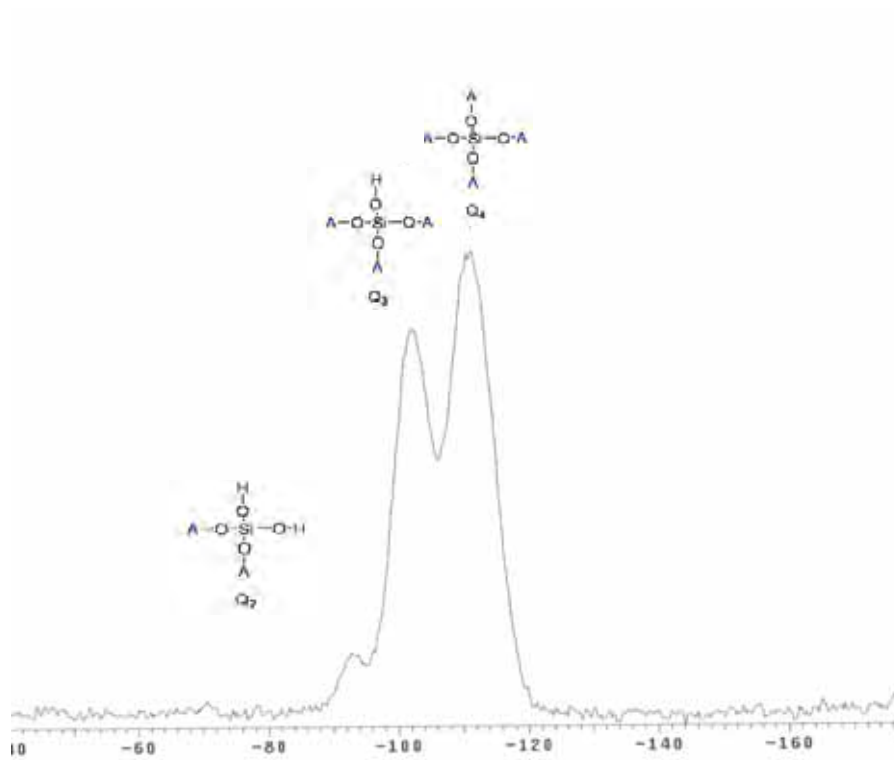


Figura 32. Espectro de RMN das partículas de sílica polimerizadas com 15% em mol de modificador apenas misturado ao meio reacional.

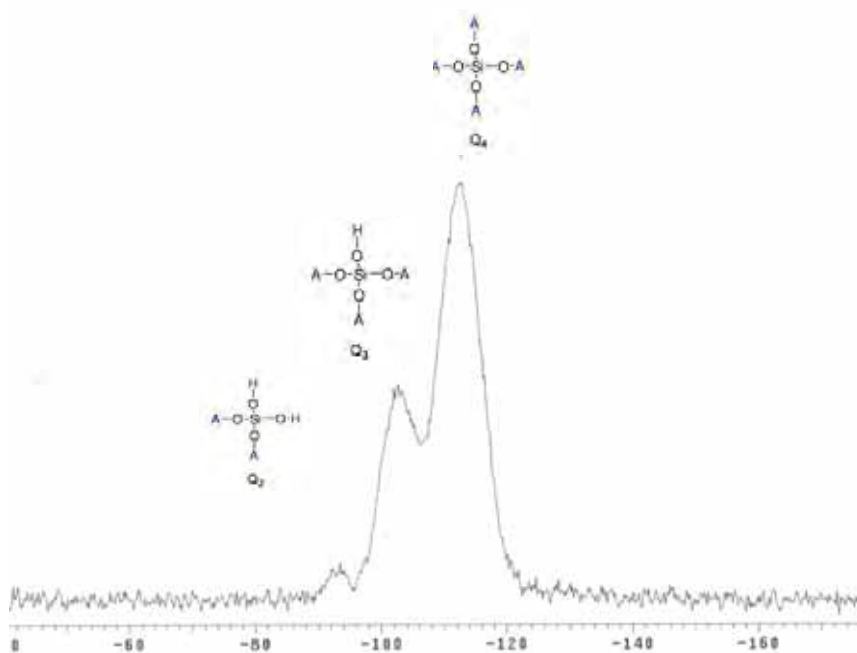


Figura 33. Espectro de RMN da amostra de sílica misturada com 15% em mol de modificador e seca a 100 °C

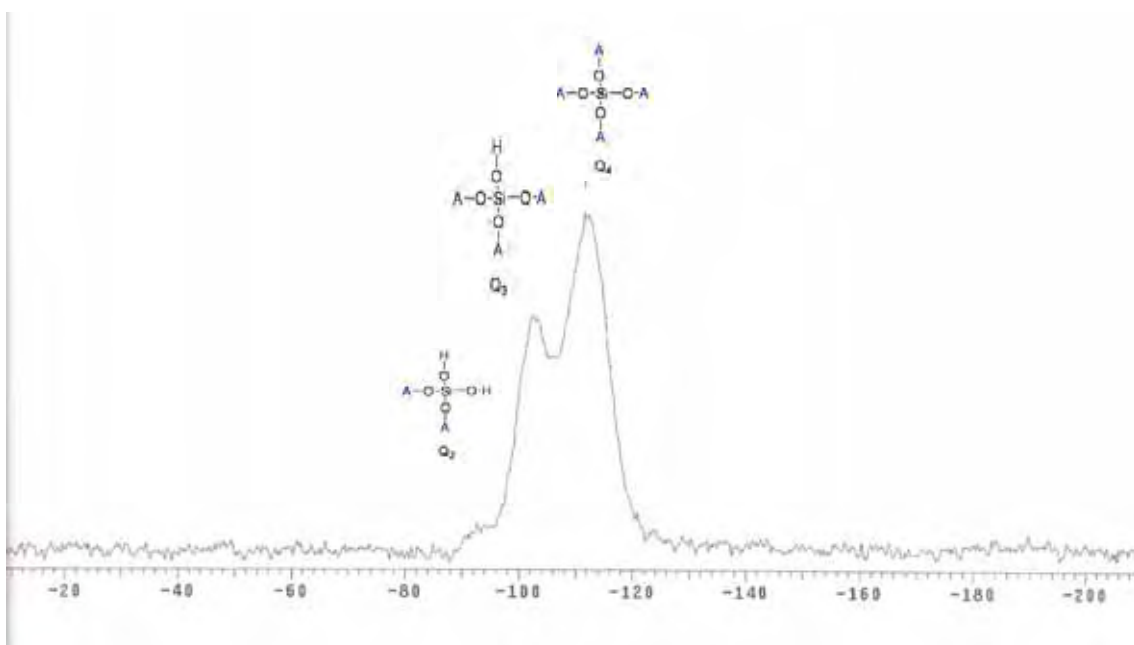


Figura 34. Espectros de RMN das partículas de sílica condição 1 com modificador sob atmosfera inerte.

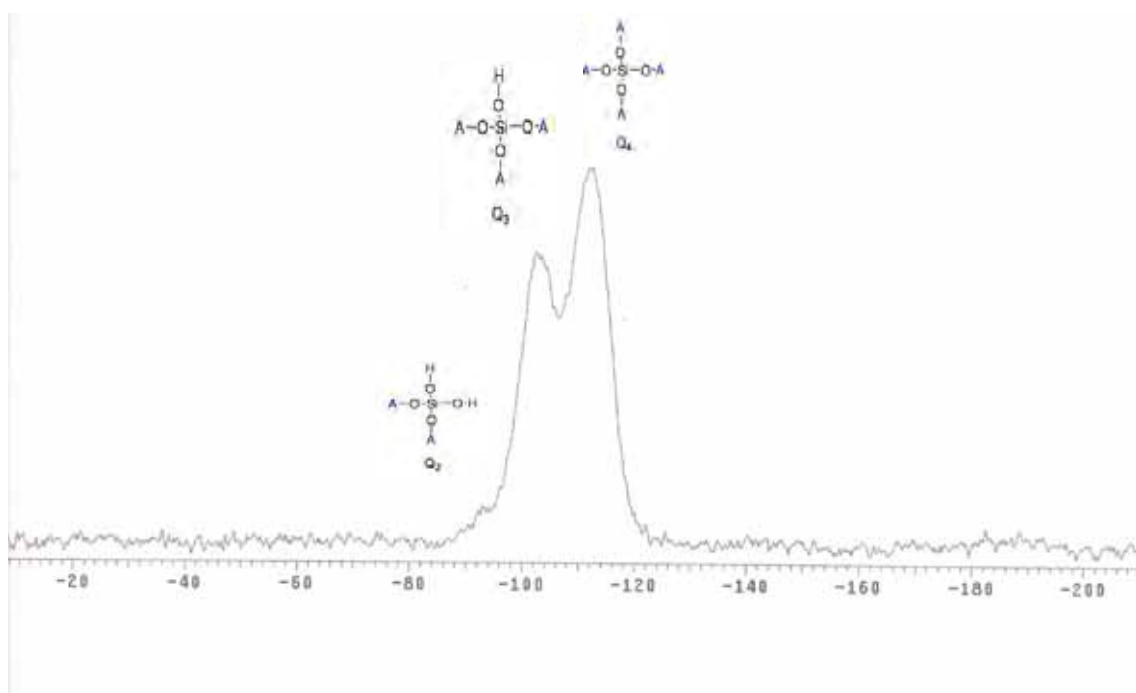


Figura 35. Espectros de RMN das partículas de sílica condição 4 com modificador sob atmosfera inerte

A comparação feita entre os sítios Q presentes nas amostras com e sem pré hidrólise mostraram que utilização da pré hidrólise aumentou a quantidade de sítios Q₄ e diminuiu a proporção dos sítios Q₃ e Q₂ que eram observados nos espectros sem pré hidrólise.

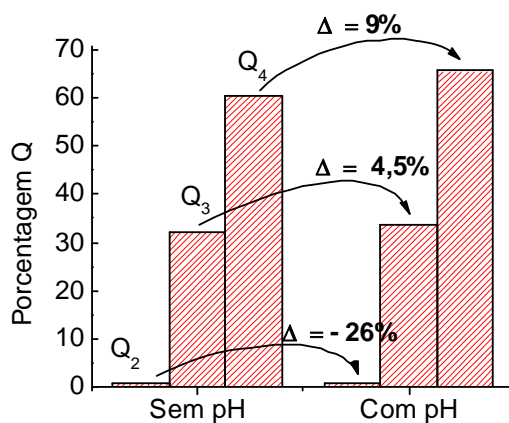


Gráfico 2. Variação de Sítios Q entre as partículas com e sem pré-hidrólise.

De acordo com Gráfico 3 a polimerização TEOS com o modificador originou uma quantidade maior de sítios Q₃, sítios OH presentes, quando comparado com a simples mistura do modificador e sílica previamente obtida. Na mistura simples observa-se uma maior quantidade de sítios Q₂ quando comparado com o polimerizado podendo ser atribuído ao modificador presente no meio.

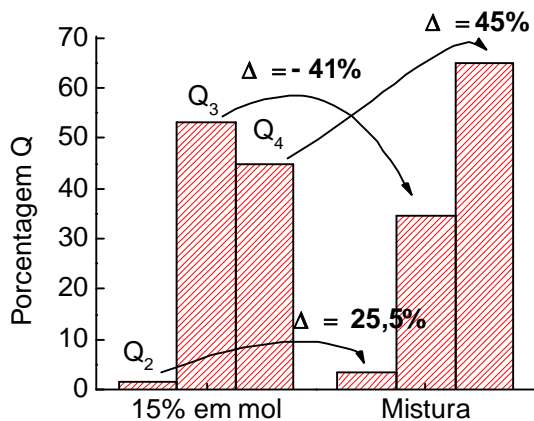


Gráfico 3. Variação de sítios Q entre as partículas obtidas polimerizadas com o TEOS e as misturas com o modificador.

A utilização de atmosfera inerte durante o refluxo, Gráfico 4, indicou apenas um aumento de sítios Q₂ nas partículas menores (cond. 1 ~150nm) e um ligeiro aumento nos sítios Q₃ nas partículas maiores (cond. 4 ~250nm).

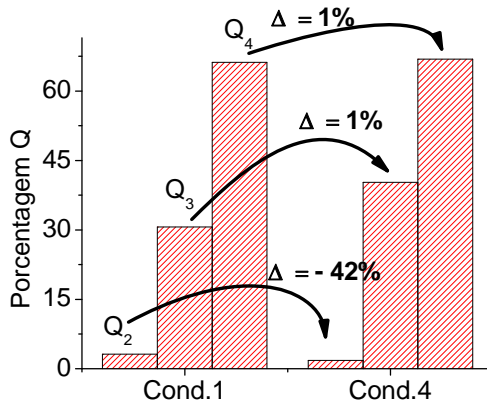


Gráfico 4. Variação de sítios Q entre as partículas obtidas nas condições 1 e 4.

VI – Conclusões.

As proporções, em concentração mol/L, escolhidas entre H₂O e NH₄OH de acordo com o método proposto por Brinker para obter sílica com tamanho controlado de partículas levam a obtenção de partículas entre 100 e 450 nm como observado através das fotomicrografias. As partículas obtidas com tamanho médio entre 150 nm e 250nm mostram-se reativas através das medidas de potencial Zeta para uma ampla faixa de pH.

Menores proporções de NH₄OH na polimerização geram partículas com tamanhos menores e a relação entre as ligações siloxanos, Si-O-Si, e silanóis, Si-OH, é maior.

Dentre todos os métodos testados para a ligação direta entre o ácido p-amino benzóico e as partículas de sílica, observa-se através de espectroscopias de absorção, eletrônica e vibracional, a presença do PABA nos casos em que o numero de lavagens foi menor. A utilização do refluxo não resulta na ligação direta do PABA com a sílica.

A ligação entre o modificador 3-cloropropil-trimetoxissilano e as partículas de sílica não ocorrem em nenhuma das condições estudadas observando-se apenas o aparecimento de maior proporção de grupos silanóis, sítios Q₂, e Q₃ principalmente quando polimerizado junto com TEOS.

VIII – Referências

- AIKENS, P. Nanomateriais proporcionam proteção solar de amplo espectro. **Cosm. & Toil.**, v. 18, p. 60-64, 2006.
- AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. O uso da sílica gel como agente seqüestraste de metais. **Quim. Nova**, v. 23, n. 4, p. 496-503, 2000.
- ARMSTRONG, B. K.; KRICKER, A. The epidemiology of UV induced skin cancer. **J. Photochem. Photobiol. B**, v. 63, p. 8-18, 2001.
- BABAPOUR, A.; AKHAVAN, O.; MOSHFEGH, A. Z. E.; HOSSEINI, A. A. Size variation and optical absorption of sol-gel Ag nanoparticles doped SiO₂ thin film., **Thin Sol. Fil.**, v. 515, n. 2, p. 771-774, 2006.
- BALAYAN, M. A.; BALEKAEV, A. G.; LAKLAKYAN, S. A.; PILOYAN, A. A.; AVETISYNA, K. H. R. S. C.; KHACHATRYAN, A. G. Preparation and physicochemical properties of silicon oxide doped with europium oxide. **Inorg. Mater.** v. 18, n. 1, p. 33-49, 1982.
- BERG, A. O. Counseling to prevent skin cancer: recommendations and rationale. **Am J. Nurs.**, v. 104, n. 4, p. 87-90, 2004.
- BOEHM, H. P. Funcional groups on the surface of solids. **Ang. Chem. Int. Ed.**, v. 196, p. 344-346, 1966.
- BRIDGES, B. A. UV-induced mutations and skin cancer: how important is the link. **Mutation Res.**, v. 422, p. 23-30, 1998.
- BRINKER, C. J. The physics and chemistry of sol-gel processing. In: BRINKER, C. J. **Sol-gel science**. San Diego: Academic Press, 1990. p. 1-91.
- BURWELL, R. Modified silica gels as adsorbents and catalysts. **Chem. Tech.**, v. 4, p. 370-377, 1974.
- CARLISLE, J. A. ; DONGOL, M. ; GERMANENKO, I. N. ; PITHAWALLA, Y. B.; EL-SHALL, M. S. Evidence for changes in the electronic and hotoluminescence properties of surface-oxidized silicon nanocrystals induced by shrinking the size of the silicon core. **Chem. Phy. Let.**, v. 326, p. 335-340, 2000.
- CASTRO, G. R. **Caracterização e aplicação da sílica gel preparada via sol gel e organofuncionalizada com o ligante 2- aminotiazol na pré- concentração de Cd, Cu, Ni em amostras aquosas para posterior quantificação por ICP OES**. 2005. 86 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.
- CLYDESDALE, G. J.; DANDIE, G.W.; MULLER, H. K. Ultraviolet light induced injury: immunological and inflammatory effects. **Immunol. Cell. Biol.**, v. 79, p. 547-568, 2001.

DE PAOLA, M. V. R. V.; RIBEIRO, M. E. Interação entre filtros solares. **Cosm. & Toil.**, v. 10, p. 40-50, 1998.

DIFFEY, B. L. Indices of protection from *in vitro* assay of sunscreens. In: LOWE, N. J.; SHAATH, M. A.; PATHAK, M. A. **Sunscreens development, evaluation, and regulatory aspects**. New York : Marcel Dekker, 1997. p. 589-600.

EPSTEIN, J. H. Biological effects of sunscreens. In: LOWE, N. J.; SHAATH, M. A.; PATHAK, M. A. **Sunscreens development, evaluation, and regulatory aspects**. New York: Marcel Dekker, 1997. p. 320-480.

ERCHEPARE, J. Interpretation des specters de diffusion raman de verres de silice binaries. **Spectrochim. Acta**, v. 26A, p. 2147-2154, 1970.

FLOR, J.; DAVOLOS, M. R.; CORREA, M. A. Protetores solares . **Quim. Nova**, v. 30, p. 153-158, 2007.

FUJIMOTO, M.; OHNO, T.; SUZUKI, H.; KOYAMA, H.; TANAKA, J. Nanostructure of TiO₂ Nano-Coated SiO₂ Particles. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 88, n. 11, p. 3264–3266, 2005.

GIES, P. H.; ROY, C. R.; TOOMEY, S. A. Protection against solar ultraviolet radiation. **Mutation Res.**, v. 422, p. 15-22, 1998.

GOORTANI, B. M.; PROUL, X. P.; XUE, S.; GONZALEZ, N. Y. M. Controlling nanostructure in thermal plasma processing: moving from highly aggregated porous structure to spherical silica nanoparticles. **Pow. Tech.**, v. 175, n. 1, p. 22-32, 2007.

GRUIJL, F. R.; VAN KRANEN, H. J.; MULLENDERS, L. H. F. UV-induced DNA damage, repair, mutations and oncogenic pathways in skin cancer. **J.Photochem. Photobiol. B**, v. 63, p. 19-27, 2001.

ILER, R. K. **The chemistry of sílica**: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. New York : John Wiley & Sons, 1979.

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

KNEUER, C.; SAMETI, M.; HALTNER, E. G.; SCHIESTEL, T.; SCHIRRA, H.; SCHMIDT, H.; LEHR, C. M. Silica nanoparticles modified with aminosilanes as carriers for plasmid DNA. **Int. J. Pharm.**, v. 196, n. 2, p. 257-261, 2000.

LÉPORI, L. R. **Miniatlas** : a pele. São Paulo: Soriak, 2002. p. 74-77.

LEYDEN, J. What is photoaged skin? **Eur. J. Dermatol.**, v. 11, n. 2, p. 165-167, 2001.

- LIAU, L. C. K.; CHEM, Y. T. Process optimization of preparing silica particles with uniform distribution in sub-micron sizes using artificial neural networks. **Colloids Surf. A.**, v. 286, p. 138–143, 2006.
- MEAKIN, P. Models for colloidal aggregation. **Ann. Rev. Phys. Chem.**, v. 39, p. 237- 267, 1988.
- MITCHNICK, M. Zinc oxide, Na old friend to the rescue. **Cosm. & Toil.**, v. 107, p. 111-116, 1992.
- MOYAL, D.; COURBIERE, C.; LE CORRE, Y. Immuno suppression induced by chronic solar-simulated irradiation in humans and its prevention by sunscreens. **Eur. J. Dermatol.**, v. 7, n. 3, p. 223-225, 1997.
- MURPHY, G. M. An update on photoprotection. **Photoder. Photoim. Photomed.**, v. 18, p. 1-4, 2002.
- NASSAR, E. J. Influência da catalise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol- gel. **Quim. Nova.**, v. 25, p. 27-31, 2002.
- NORVAL, M. Effects of solar radiation on the human immune system. **J. Photochem. Photobiol. B**, v. 63, p. 28-40, 2001.
- OZER, O.; MENEMENLIOGLU, D.; ERTAN, G. Photostability of menthyl anthranilate in different formulations. **Cosm. & Toil.**, v. 116, p. 67-72, 2001.
- RIBEIRO, R. P. **Desenvolvimento e validação da metodologia de análise do teor de filtros solares e determinação do fps *in vitro* em formulações fotoprotetoras comerciais.** 2004. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas)- Faculdade de Farmácia, Universidade Federal Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.
- SAMSONOWICZ, M.; HRYNASZKIEWICZ, T.; ŚWISŁOCKA, R.; REGULSKA, E.; LEWANDOWSKI, W. Experimental and theoretical IR, Raman, NMR spectra of 2-, 3- and 4-amino benzoic acids. **J. Mol. Struct.**, v. 744-747, p. 345-352, 2004.
- SATO, S. E.; SWIHART, M. T. Propionic-Acid-Terminated silicon nanoparticles: synthesis and optical characterization. **Chem. Mater.**, v. 18, p. 4083-4088, 2006.
- SCOTT, R. P. W. **Sílica gel and bonded phases: their production, properties and use in LC.** Chichester: John Wiley & Sons, 1993.
- SHAATH, M. A.; PATHAK, M. A. **Sunscreens development, evaluation, and regulatory aspects.** New York : Marcel Dekker, 1997.
- SILVA, A. A.; FLOR, J.; DAVOLOS, M. R. Rhodamine B-containing silica films from TEOS precursor: substrate surface effects detected by photoluminescence. **Surf. Scien.**, v. 601, p. 1118–1122, 2007.
- SILVERSTEIN, M. R.; WEBSTER, F. X. **Identificação de espectrométrica de compostos orgânicos.** 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. p. 85-151.

- SLINEY, D. H. Photoprotection of the eye: UV radiation and sunglasses. **J. Photochem. Photobiol. B**, v. 64, p. 166-175, 2001.
- STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **J. Coll. Interf. Sci.**, v. 26c , p. 62-69,1968.
- UITTO, J.; BROWN, D. B.; GASPARRO, F. Molecular aspects of photoaging. **Eur. J. Dermatol.**, v. 7, n. 3, p. 210-214, 1997.
- UNGER, K. Structure of porous adsorbents. **Ang. Chemie Intern. Ed.**, v. 11, n. 4, p. 267-278, 1972.
- URBACH, F. The historical aspects of sunscreens. **J. Photochem. Photobiol. B.**, v. 64, p. 99–104, 2001.
- WHITEHEAD, J. K. **Encyclopedia of chemistry technology**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1983. p. 334.
- WLASCHEK, M.; TANTCHEVA-POÓR, I.; NADERI, L. Solar UV irradiation and dermal photoaging. **J. Photochem. Photobiol. B**, v. 63, p. 41-51, 2001.

ANEXO 1 – Estudo da Superfície da Sílica

Descrição sucinta sobre a superfície da sílica e os tipos de grupo que podem existir, mesmo que no texto já tenha falado sobre isso. E também explicar porque só existem grupos Q_3 e Q_4 na sílica. Adicionar uma explicação de duas linhas sobre o porquê a área abaixo da banda indica a quantidade total de Si e grupos Q.

Para se estimar quantidade de grupos silanóis presentes nas amostras e saber a quantidade aproximada de modificador a ser colocado para que o modificador reaja com o maior número de grupos silanóis possível fez-se utilizando o espectro de RMN-Si algumas considerações:

Como na superfície há apenas grupos do tipo Q_3 e Q_4 , pode-se considerar que para cada mol de Q_i , há um mol de Si, na qual $i = 3,4$.

Número de mols total de sílica (n_{Si}) presente será o somatório dos números de mols de grupos Q_3 (n_3) e Q_4 (n_4). Assim,

$$n_3 + n_4 = n_{Si}.$$

Dividindo-se a Eq. (1) pelo número total de mols de Si, então,

$$\frac{n_3}{n_{Si}} + \frac{n_4}{n_{Si}} = 1. \quad (2)$$

As razões n_i / n_{Si} são as frações molares (q_i) dos grupos Q_3 e Q_4 na sílica. Deste modo,

$$q_3 + q_4 = 1. \quad (3)$$

A partir do espectro de espectro de RMN-Si tem-se a razão das áreas dos espectros e estas são proporcionais ao número de mols de OH na superfície e ao numero de mols dos grupos Si-O-Si, ou seja,

$$\frac{q_4}{q_3} = \frac{A(Q_4)}{A(Q_3)} = a, \quad (4)$$

na qual $A(Q_i)$ são as áreas das bandas no espectro de RMN-Si associadas ao grupos Q_3 e Q_4 . Logo,

$$q_4 = a q_3, \quad (5)$$

e substituindo a Eq. (5) na Eq. (3),

$$q_3 = \frac{1}{(a+1)}, \quad (6)$$

e,

$$q_4 = \frac{a}{(a+1)}. \quad (7)$$

Agora, com a relação $q_3 = (n_3 / n_{Si})$, o número de mols de grupos do tipo Q_3 é,

$$n_3 = \left[\frac{1}{(a+1)} \right] n_{Si}. \quad (8)$$

A quantidade que agente modificador a ser colocado supondo que todos os silanóis reajam será:

$$m = MM_{TMOSCl} * n_3$$

Sabe-se que cada molécula de modificador pode se ligar a no máximo 3 grupos silanóis se estes forem vicinais, então o volume a ser usado será em torno de 0.15mL para cada grama.

ANEXO 2 – Formulação de fotoprotetor.

Para a preparação de protetor utilizou-se amostras de sílica obtida na condição 1 (5 : 1 : 0,3) com tamanho em torno de 150 nm e na condição 4 (5 : 1,5 : 0,3) com tamanho médio em torno de 350 nm, e prepararam-se as formulações segundo as condições estabelecidas na Tabela abaixo.

Condições de preparação de fotoprotetores.

Componentes	Branco	PABA	C1 (~150 nm)	C4 (~350 nm)	C1+PABA	C4+PABA
Quantidade em gramas para 50g de protetor						
Álcool cetoestearílico	1	1	1	1	1	1
Monoestearato de glicerila	1	1	1	1	1	1
Cosmovax J	4	4	4	4	4	4
Adipato de diisopropila	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Triglicerídeo	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Filtro	-----	1,00	----	----	0,50	0,50
Propilenoglicol	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
Metilparabeno	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
Propilparabeno	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Água purificada	39,8	34,8	34,8	34,8	34,8	34,8
EdtaNa₂	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
Água purificada	----	3,95	3,95	3,95	3,95	3,95
Tween 20	-----	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Sílica	-----	-----	1,00	1,00	0,50	0,50

Tween 20 = mono laurato de polioxietilenosorbiano.

Cosmovax J = álcool cetoestearílico/álcool cetoestearílico etoxilado 20 OE

Observou-se de maneira qualitativa que:

-As amostras de sílica C1 e C4 formaram dispersões nas condições da formulação;

- A adição de PABA na formulação diminui a viscosidade das suspensões.

Utilizou-se 2 medidas de água em separado, pois uma pequena fração foi utilizada para dissolver o mono laurato de polioxietilenosorbitano que auxilia na dispersão da sílica na formulação.

Medidas de reologia e de porcentagem de radiação UV- B bloqueada devem complementar esse tipo de estudo.