

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



MONOGRAFIA DE CONCLUSÃO DE CURSO (MCC)

TÍTULO: Estudo do potencial de associações de ZnO com os produtos naturais ácido cafeico e ferúlico como filtros solares híbridos.

Monografista: Daniele Geni Fernandes

Orientador: Dr. Marco Aurélio Cebim

Co-orientadora: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos

BAURU - SP

DEZEMBRO / 2009

DANIELE GENI FERNANDES

**ESTUDO DO POTENCIAL DE ASSOCIAÇÕES DE ZnO
COM OS PRODUTOS NATURAIS ÁCIDO CAFEICO E
FERÚLICO COMO FILTROS SOLARES HÍBRIDOS.**

**Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de Química
da Faculdade de Ciências de Bauru/Unesp,
como parte dos requisitos para obtenção
do título de Licenciado em Química, sob
orientação do Dr. Marco Aurélio Cebim¹.**

BAURU

2009

¹ Laboratório de Materiais Luminescentes, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química de Araraquara – UNESP. R. Francisco Degni s/n. CEP 14800-900.

DANIELE GENI FERNANDES

**ESTUDO DO POTENCIAL DE ASSOCIAÇÕES DE ZnO
COM OS PRODUTOS NATURAIS ÁCIDO CAFEICO E
FERÚLICO COMO FILTROS SOLARES HÍBRIDOS.**

Comissão Examinadora

Dr. Marco Aurélio Cebim

Prof. Dr. Aguinaldo Robinson de Souza

Dra. Alejandra Hortencia Miranda González

Bauru, 9 de dezembro de 2009

BAURU

2009

DADOS CURRICULARES

DANIELE GENI FERNANDES

1. DADOS PESSOAIS

1.1. Nascimento: 06/03/1979 – 30 anos

1.2. Naturalidade: Jaú

1.3. Nacionalidade: brasileira

1.4. Estado Civil: Solteiro

1.5. Filiação

1.5.1. Pai: Wilson Fernandes

1.5.2. Mãe: Marilda Aparecida Marquesan Fernandes

1.6. Profissão: estudante

1.7. Documento de identidade: 29.910.857-0

1.8. Cadastro de Pessoa Física: 286.448.178-25

1.9. Endereço Pessoal: Rua Edgar Caldas nº 134, Jardim Alvorada – Jaú/SP. CEP 17210-420.

1.10. Endereço Profissional: Laboratório de Materiais Luminescentes (LML), Departamento de Química Geral e Inorgânica (DQGI), Instituto de Química de Araraquara – UNESP, Rua Professor Francisco Degni, s/n Bairro Quitandinha – Araraquara/SP.

2. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS NA FORMA DE PAINÉIS

FERNANDES, D. G.; CEBIM, M. A.; BIZARI, M.; PASQUALOTTO, S.; DAVOLOS, M. R. “Obtenção e Caracterização de Associações de Produtos Naturais com Óxido de Zinco para Aplicação em Protetores Solares Como Filtros Híbridos.” Congresso de Iniciação Científica, São José do Rio Preto, Outubro, 2009.

CEBIM M. A.; FERNANDES, D. G.; BIZARI, M.; PASQUALOTTO, S.; DAVOLOS, M. R.; FLOR, J., FERNANDES, D. C., SILVA, D. H. S. S. “Obtenção e estudo do potencial de híbridos orgânico-inorgânicos para aplicações como filtros em protetores solares.” 17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – Regional Interior Paulista “Waldemar Saffioti, Araraquara, Outubro, 2009.

DEDICATÓRIA

Dedico aos meus pais, Wilson Fernandes e Marilda Aparecida Marquesan, as minhas irmãs Daniara Cristina Fernandes e Daniane Maria Fernandes e ao meu orientador Marco Aurélio Cebim, pelo apoio incondicional durante esta jornada.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer ao meu melhor amigo... Jesus e a minha mãe Nossa Senhora. Sem eles, eu não teria meus outros amigos, minha família, as serpentes, a serra do mar ou a mim mesmo. Obrigada, meus amigos pelo dom da vida.

Em segundo lugar, quero agradecer a minha cachorrinha por ser um anjo que veio ao mundo ensinar amor, dando amor incondicional, amizade sem pedir nada em troca, afeição sem esperar retorno, proteção sem ganhar nada e fidelidade 24h por dia.

A meus pais Wilson Fernandes e Marilda Aparecida Marquesan Fernandes, que não mediram esforços na minha educação e sempre me apoiaram em minhas atividades acadêmicas e em tudo na minha vida.

As minhas irmãs Daniara Cristina Fernandes e Daniane Maria Fernandes, por me dizer, algumas vezes, o que eu realmente precisava ouvir e por serem tudo em minha vida.

A minha tia Francisca Fernandes Richieri, por segurar as pontas na loja quando precisei estudar, e por tudo o que ela representa para mim.

A minha prima Débora Gisele Caramono, por me ajudar em tudo, sem medir esforços.

A meus primos Eduardo Fernandes Richieri e Roberto Fernandes Richieri, por saber que posso contar com eles em qualquer momento.

Aos meus avôs, Sétimo Fernandes e Carmen Fernandes, que são exemplo de força e perseverança.

A meu tio, Batista Richieri Filho, por me ensinar muitas coisas.

A meu cunhado Leandro Tanganelli, por tudo o que ele representa para mim.

A todos os colegas do Laboratório de Materiais Luminescentes (LML), Renata Danielle Adati, Flávia Cagnin, Jorge Henrique Santos Klier Monteiro, Sheila Pasqualotto,

Higor Henrique de Souza Oliveira, Mariana Bizari, João Henrique Saska Romero, e Mike de Oliveira Krauser.

Agradeço minha co-orientadora Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos pela confiança e ensinamentos neste tempo de trabalho.

Aos Profs Dr. Aguinaldo Robinson de Souza, Dr. Manoel Lima de Menezes, Dra Sandra Regina Rissato de quem sempre lembrarei como profissionais e amigos dos mais sensatos e ponderados que conheci.

A todos os meus professores que me ajudaram nesta caminhada. Posso dizer que, sem muitos deles, esse trabalho não teria sido concluído.

Também agradeço imensamente aos professores Dr. Aguinaldo Robinson de Souza Alejandra Hortencia Miranda González pela participação na banca.

Finalmente e acima de tudo, meu agradecimento mais especial vai para meu orientador Dr. Marco Aurélio Cebim, por acreditar no meu trabalho quando percebi ser difícil acreditar em mim mesma. Por sempre ser honesto comigo, ser gentil e sempre presente quando necessito. Por ser um amigo e tanto de tantas diferentes e significativas formas.

*“A mente que se abre a uma nova idéia jamais
voltará ao seu tamanho original.”*

(Albert Einstein)

Fernandes, Daniele Geni. Estudo do potencial de associações de ZnO com os produtos naturais ácido cafeico e ferúlico como filtros solares híbridos. 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso Licenciatura em Química – Universidade Estadual Paulista, UNESP, Bauru. 2009.

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas associações de ZnO com os ácidos cafeico e ferúlico, ambos produtos naturais. Foram utilizados dois métodos para a preparação das associações, isto é, o método sol-gel e o método do refluxo. No método sol-gel, ZnO resulta da hidrólise básica de precursores na presença dos filtros orgânicos (ácidos cafeico e ferúlico), formando partículas de ZnO de aproximadamente 30 nm (ou menos) de diâmetro com os ácidos na forma dissociada ligados à superfície das partículas. No método do refluxo, ZnO comercial foi mantido sob refluxo (50°C/3h) na presença dos ácidos orgânicos numa mistura água/etanol. As partículas de ZnO comercial são maiores, mas resultaram em produtos associados similares. Apesar da diferença de cristalinidade das amostras, as associações resultaram em produtos semelhantes no que diz respeito à interação filtros orgânico/inorgânico. As associações obtidas com ácido cafeico têm baixa fotoestabilidade. As demais associações apresentaram resultados satisfatórios. A associação entre os filtros foi confirmada pela espectroscopia de infravermelho e a natureza da ligação formada comparada com ligações Zn-O presentes e complexos envolvendo Zn^{2+} e o filtro ácido ferúlico. Os filtros separados e híbridos foram analisados por espectroscopia de reflectância difusa e espectroscopia de absorção no UV-vis. As bordas de absorção e comprimentos de onda crítico nos filtros foram analisados e o efeito de ligação das moléculas de ácido ferúlico na superfície do ZnO descrito em função da variação das posições relativas do conjunto π/π^* do filtro orgânico. Finalmente, o desempenho dos filtros híbridos foi analisado em termos da absorção de radiação UVA e UVB, bem como na razão UVA/UVB, parâmetro de eficiência amplamente utilizado na formulação de filtros e protetores solares.

Fernandes, Daniele Geni. Estudo do potencial de associações de ZnO com os produtos naturais ácido cafeico e ferúlico como filtros solares híbridos. 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso Licenciatura em Química – Universidade Estadual Paulista, UNESP, Bauru. 2009.

ABSTRACT

In this work were studied associations of ZnO with the natural products caffeic and ferulic acids. Two preparation methods were used, that is, the sol-gel and a reflux procedure. In the sol-gel method, ZnO is produced by the basics hydrolysis of precursors in the presence of the organic filters (caffeic and ferulic acids), which results in 30 nm (or less) ZnO particles with the organic filters (in dissociated form) bonded to the surface of ZnO. In the reflux method, a dispersion of ZnO in a water/ethanol mixture was kept under reflux (50°C/4h) in the presence of the organic acids. The ZnO particles used in the reflux method have a higher diameter than sol-gel ZnO particles, but the prepared associated product ZnO/Organic acids were similar. Despite of the difference in relation to crystallinity between the products, the preparation methods resulted in analogous associations with respect to the interaction of the organic filters with the ZnO surface. The caffeic/ZnO associations presented low photostability, which lead to the degradation of the organic filter. The other associations (ferulic acid/ZnO) presented satisfactory results. The FT-IR spectroscopy confirmed the formation of the association, and the nature of the bond formed compared with the Zn-O bond in Zn^{2+} /Ferulic acid complexes. The isolated organic and inorganic filters, along with the associations were analyzed by diffuse reflectance spectroscopy and Uv-vis spectroscopy. The absorption edges and the critical wavelengths were analyzed and the effects of Zn-O bonds in ferulic acid/ZnO associations described as a function of the relative position of the π/π^* system of the organic filter. Finally the performance of the hybrid filters were investigated in terms of the absorption of UVA and UVB radiations, with the UVA/UVB ratio, an efficiency parameter largely used in the description of solar filters, sunscreen and suncare products.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática da profundidade de penetração da radiação UV nas camadas da pele baseada no trabalho de DRANSFIELD (2000). A linha cheia na parte superior da ilustração é o início do estrato córneo e a linha pontilhada seu fim. Na parte inferior, a linha tracejada delimita a fronteira entre epiderme e derme.	16
Figura 2: Exemplos de alguns filtros orgânicos: (a) benzofenona, (b) Uvinul-A-Plus [®] , (c) antranilato, (d) Tinosorb [®] S, (e) dibenzoilmetano e, (e) Eusolex [®] 9020.	20
Figura 3: Esquema com a rota retrosintética simplificada da (a) quercetina. Em (b) um derivado da chalcona, com as unidades fundamentais separadas pela linha tracejada: (b1) parte formada por 3 unidades de acetato (ou malonato) e (b2) um derivado do ácido cinâmico. No esquema (c) o ácido cinâmico e seus derivados: (d) ácido cumárico, (e) ácido cafeico e (f) ácido ferúlico.	22
Figura 4: Fluxograma representando as etapas de preparação da associação entre ZnO e os ácidos orgânicos pelo método sol-gel. a) Solução diluída de acetato de zinco em etanol. b) Ácidos cafeico e ferúlico. c) Associação ZnO/Ácidos Orgânicos.	27
Figura 5: Fluxograma com o procedimento de preparação da associação entre o óxido de zinco e os ácidos orgânicos pelo método do refluxo. a) ZnO comercial tratado a 900°C / 4h. b) Ácidos cafeico e ferúlico. c) Ácidos Orgânicos / H ₂ O / Etanol Anidro. d) Associação ZnO/Ácidos Orgânicos.	28
Figura 6: Obtenção do complexo de Zn ²⁺ com os ácidos orgânicos cafeico e ferúlico.	29
Figura 7: Representação das dissociações dos ácidos cafeico e ferúlico em meio aquoso. As letras C, FI e FII representam os pK _a 's carboxílico, fenólico I e fenólico II respectivamente.	32
Figura 8: Curvas de titulação dos ácidos cafeico (a) e ferúlico (b).	33
Figura 9: Espectros de reflectância difusa (a) e absorção (b) dos ácidos orgânicos. Em ambos os espectros são representados os comprimentos de onda e energia associados à absorção crítica (λ_c , linha tracejada) e do bandgap (E_g , linha pontilhada).	35
Figura 10: Representação esquemática da interação da luz com a camada de protetor solar e as camadas da pele.	36
Figura 11: Razões UVA, UVB e UVA/UVB para os filtros orgânicos ácido cafeico e ácido ferúlico. No intervalo de 280-350 nm os espectros foram propagados com o valor de reflectância observado em 360 nm.	37
Figura 12: Difratoograma de raios X das amostras de ZnO obtidas por sol gel: (a) com tratamento térmico a 600°C / 4h, (b) sem tratamento térmico	40
Figura 13: Difratoogramas de raios X da amostra de (a) tratado a 900°C / 4h e (b) ZnO comercial (Galena, 99,5%).	40
Figura 14: Potencial zeta em função do pH para o ZnO obtido pelo método sol-gel (curva preta, linha cheia) e função inversa do pH em função do volume de base adicionado para a construção da curva de titulação dos ácidos orgânicos (curvas vermelhas, linha cheia = ácido cafeico e linha pontilhada = ácido ferúlico). O gráfico foi dividido em quadrantes A, B, C e D pelas linhas tracejadas preta e vermelha, em que a primeira indica o limiar para se atingir o ponto isoelétrico do ZnO e a segunda um dos pK _a 's dos ácidos orgânicos.	42
Figura 15: Fotos ilustrativas do aspecto das amostras obtidas pela associação do ácido cafeico com o ZnO, obtido pelo método sol-gel. Os produtos obtidos pelo método do refluxo (usando ZnO comercial) e o complexo de Zn ²⁺ /Ácido cafeico apresentam as mesmas características. Ao lado da foto, é apresentado o mecanismo de fotodegradação do ácido cafeico.	43
Figura 16: Difratoograma de raios X das associações de ácido ferúlico obtido por sol-gel e pelo método do refluxo.	45
Figura 17: Ligante na forma livre felurato (a) e três possíveis formas de complexação: monodentada – M – (b), bidentada tipo quelato – Q – (c) e bidentada tipo ponte – P – (d). A carga global das espécies	

é obtida pela soma da carga de cada espécie coordenante. A quantidade Δ refere-se à diferença entre o número de onda da deformação $\delta(\text{COO}^-)$ assimétrico e $\delta(\text{COO}^-)$ simétrico.....	46
Figura 18: Representação esquemática da associação entre a superfície do ZnO e o ácido ferúlico na forma dissociada. É apresentada uma partícula associada, a forma dissociada do ácido e os tipos de ligação do grupo carboxilato na superfície do ZnO: (a) monodentado, (b) bidentado tipo quelato e (c) bidentado tipo ponte.....	47
Figura 19: Espectro de infravermelho (IV) do ZnO (comercial), do ácido ferúlico e das associações entre ZnO e ácido ferúlico. O espectro IV do ZnO obtido pelo método sol-gel é semelhante ao espectro do ZnO comercial.	49
Figura 20: Ampliação do espectro de infravermelho (IV) na região de $2000\text{--}435\text{ cm}^{-1}$ do ZnO (comercial), do ácido ferúlico e das associações entre ZnO e ácido ferúlico. O DRX para o ZnO obtido pelo método sol-gel é semelhante ao espectro do ZnO comercial.	49
Figura 21: Espectros de reflectância difusa do ZnO comercial tratado $900^\circ\text{C} / 4\text{h}$, ácido ferúlico e associação ZnO/Ácido ferúlico obtido pelo método do refluxo	52
Figura 22: Espectro de absorção do ZnO comercial tratado a $900^\circ\text{C} / 4\text{h}$, Ácido ferúlico e associação ZnO/Ác. Ferúlico obtido pelo método do refluxo. As linhas verticais representam os bandgaps do ZnO (3,1 eV) e da associação ZnO/Ác. Ferúlico (2,69 eV).	53
Figura 23: Espectros de reflectância difusa do ZnO obtido pelo método sol-gel, ácido ferúlico e associação ZnO/Ác. Ferúlico obtido pelo método sol-gel.	54
Figura 24: Espectros de absorção obtidos pela aproximação de Kubelka-Munk a partir dos espectros de reflectância difusa do ZnO obtido pelo método sol-gel, do ácido ferúlico e da associação ZnO/Ác. Ferúlico obtida pelo método sol-gel.....	55
Figura 25: Diagrama de energia representando a diminuição do espaçamento de energia entre os orbitais π e π^* do ácido 3-(3-hidróxi-2-metoxibenzil)-propanóico, do ácido ferúlico e parte do complexo entre Zn^{2+} e o ácido ferúlico.....	57
Figura 26: Razões UVA, UVB e UVA/UVB para os filtros solares: (a) ZnO tratado a $900^\circ\text{C} / 4\text{h}$, (b) ZnO obtido pelo método sol-gel, (c) Ácido ferúlico, (d) Ácido Cafeico, (e) Associação ZnO/Ác. ferúlico obtida pelo método do refluxo, e (f) Associação ZnO/Ác. ferúlico obtida pelo método sol-gel.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: pK_a 's dos ácidos cafeico e ferúlico.	33
Tabela 2: Atribuição das bandas de IV das amostras de ZnO comercial, do ácido ferúlico e das associações entre ZnO e ácido ferúlico obtidas pelo método sol-gel e refluxo (NAKAMOTO, 1997).	50
Tabela 3: Posição (em cm^{-1}) das deformações assimétrica e simétrica do grupo carboxilato presentes no ácido ferúlico e nas associações obtidas pelo método sol-gel e método do refluxo. O valor de Δ refere-se à diferença entre a posição das deformações.	51

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	25
3. EXPERIMENTAL	26
3.1. Preparo das soluções de ácidos orgânicos e padronização com solução de hidróxido de sódio (NaOH).	26
3.2. Obtenção das curvas de titulação dos ácidos cafeico e ferúlico e determinação dos seus pK_a 's.	26
3.3. Obtenção das associações entre ZnO e os ácidos cafeico e ferúlico pelo método sol-gel.	26
3.4. Obtenção das associações entre ZnO e os ácidos cafeico e ferúlico pelo método do refluxo....	27
3.5. Medidas de potencial zeta das partículas de ZnO comercial e obtido pelo método sol-gel.....	28
3.6. Obtenção dos complexos de Zn^{2+} usando os ácidos cafeico e ferúlico como ligante.	28
3.7. Difractometria de raios X (DRX).	29
3.8. Espectroscopia vibracional no infravermelho (FT-IR).	29
3.9. Espectroscopia de reflectância difusa (RD).	30
3.10. Medidas de razão UVA/UVB.	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 Filtros orgânicos: ácidos cafeico e ferúlico.....	31
4.2. Os filtros inorgânicos (ZnO)	37
4.3. Associações entre os filtros orgânicos e inorgânicos	41
5. PERSPECTIVAS E TRABALHOS FUTUROS	59
6. CONCLUSÕES	60
7. REFERÊNCIAS.....	62

1. INTRODUÇÃO

A pele é um órgão do corpo humano que está em contato com o ambiente externo, sendo que sua função é proteger os órgãos internos de diferentes tipos de malefícios, sejam eles mecânicos, químicos, de temperatura, ópticos, etc (POPOV et al., 2009). É o maior órgão do corpo humano (MOSTELLER, 1987), que ocupa uma área de aproximadamente 2 m² e com um peso ~3 kg até 20 kg em indivíduos adultos, se o tecido adiposo for levado em consideração.

A espessura da pele depende da região onde está localizada no corpo humano (POPOV et al., 2009) e varia entre 1,5 e 4,0 mm. As camadas da pele são a epiderme, a derme e uma camada de gordura subcutânea. A parte mais externa da epiderme é chamada de camada córnea (estrato córneo), que é formada por células mortas sem núcleo. Os dados publicados sobre a espessura dessa camada diferem: de 6-40 µm em locais comuns como o abdômen, braços e costas (ANDERSON, CASSIDY, 1973; HOLBROOK, ODLAND, 1974); entretanto nas palmas das mãos e solas dos pés, a espessura pode ser de 5 a 10 vezes maior (SCHAEFER, REDELMEIER, 1996).

Durante a evolução da raça humana, diferenças significativas foram desenvolvidas entre os vários grupos étnicos de tipos de pele. Estas diferenças surgiram como resultado da adaptação da pele as condições ambientais e climáticas (STRID, STROBEL, 2005; TEICHMAN et al., 2006; VISSCHER et al., 2001). Do ponto de vista da dermatologia, os diferentes tipos de pele são divididos em seis grupos (I-VI), seguindo a classificação de Fitzpatrick et al. (1988). Indivíduos do grupo I possuem pele muito clara, cabelos vermelhos/loiros e olhos azuis. O grupo com o tipo de pele VI possui pele negra escura, cabelos pretos e olhos castanhos escuros. Todos os outros tipos de pele estão entre os grupos I e VI.

As diferenças de tonalidade da pele humana são causadas por diferentes concentrações e distribuições do pigmento da pele, a melanina. Este composto é um pigmento escuro produzido pelos melanócitos (KONIG et al., 2006; NOBLESSE et al., 2006), que representa uma proteção natural da pele contra a radiação ultravioleta (UV) do sol².

A terra recebe radiação solar e parte desta é responsável pela manutenção da vida no planeta. Dentre os vários tipos de radiações que atingem o globo, a radiação UV, a luz visível e radiação infravermelha, tem papel de destaque no dia-a-dia dos seres vivos.

A radiação UV é convenientemente dividida em UVC, UVB e UVA. A radiação UVC compreende a faixa de comprimentos de onda de 100-290 nm, sendo que praticamente 100% deste tipo de radiação são absorvidas pela camada de ozônio e atmosfera da terra. O UVB define a faixa de radiações com comprimentos de onda compreendidos entre 290-320 nm e cerca de 1-10% dessa radiação atinge a superfície da terra. O UVA (320-400 nm) é a radiação que atinge a superfície da terra em maior quantidade relativa, cerca de 90-99%, e pode ser subdividida em UVA1 (320-340 nm) e UVA2 (340-400 nm).

A radiação UVB primeiramente causa fotocarcinogênese devido a sua interação direta com o DNA e subsequente formação de glicóis de timina e dímeros de ciclobutano pirimidina. No entanto, existem várias razões pelas quais a investigação dos efeitos da radiação UVA na pele humana é relevante. A maior consequência da exposição cumulativa a radiação UVA é a geração de espécies reativas de oxigênio, que podem, portanto, gerar bases derivadas de DNA oxidadas, como o 8-hidroxideoxiguanosina e genes supressores de tumor alterados, como o p53 (SEITÉ, 2000; HEINRICH et al., 2004; VIELHABER et al. 2006, VELASCO et al 2008a).

Por serem as radiações presentes em maior quantidade, UVA e UVB são responsáveis pelos danos mais graves na pele humana. Com faixas de energia (E) diferentes, cada tipo de

² Outra forma de proteção natural do corpo humano contra os raios UV é a hiperqueratose, isto é, um aumento da espessura da camada mais externa da epiderme (SMITH et al., 2007).

radiação é capaz de criar tipos diferentes de lesão na pele. A penetrabilidade de cada radiação é que define a lesão de cada radiação. A penetrabilidade da radiação UV em função do comprimento de onda está ilustrada na **Figura 1**. Na ilustração, baseada no trabalho de DRANSFIELD (2000), é possível observar que a penetrabilidade da radiação na pele é diretamente proporcional ao seu comprimento de onda ($\propto 1/E$), o que confere ao UVA um maior caminho livre médio em relação ao UVB. Ou seja, a radiação UVB causa lesões mais superficiais, enquanto que a radiação UVA pode causar lesões mais profundas.

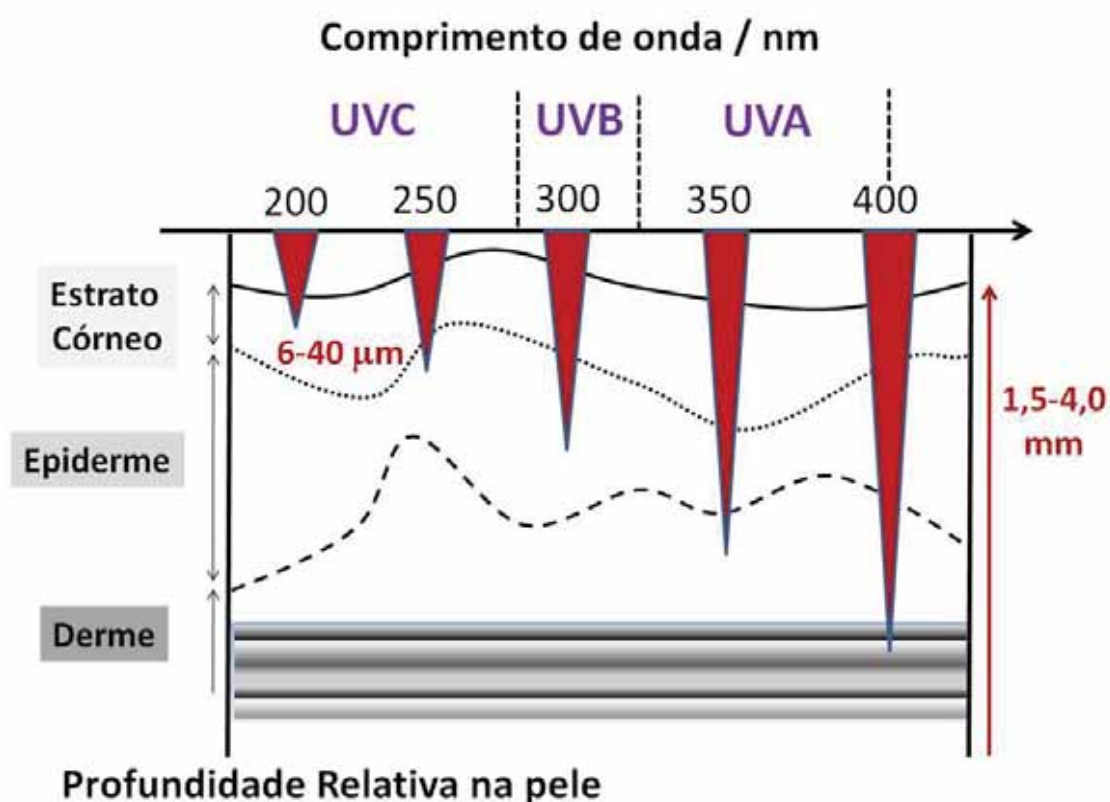


Figura 1: Representação esquemática da profundidade de penetração da radiação UV nas camadas da pele baseada no trabalho de DRANSFIELD (2000). A linha cheia na parte superior da ilustração é o início do estrato córneo e a linha pontilhada seu fim. Na parte inferior, a linha tracejada delimita a fronteira entre epiderme e derme.

Embora os efeitos da radiação UVB estejam restritos basicamente a epiderme, a radiação UVA afeta o compartimento dérmico e é, portanto, considerado o maior responsável pelo foto-envelhecimento da pele. A radiação UVA1 causa efeitos danosos no fibroblasto dermal humano, como a indução de citosinas, metaloproteinase de matriz e mutações do mtDNA. De todos estes efeitos, a indução da colagenase (metaloproteinase de matriz 1;

MMP-1), que degrada o colágeno do tipo I, sendo este o maior constituinte dos tecidos conectivos, é de grande importância, já que a extensão da redução do colágeno I se correlaciona com a fotodeterioração da pele humana (PERSSON et al., 2002; VIELHABER et al., 2006).

A proteção solar pode ser feita de diversas maneiras. O primeiro fator de proteção solar está associado às roupas, que protegem as partes cobertas do corpo. Para os olhos, óculos escuros podem oferecer proteção contra a radiação UV. Vários cosméticos podem conter substâncias capazes de absorver radiação UV, provendo proteção para os lábios no caso de batons, para os cabelos no caso de xampus e condicionadores. Entretanto, a principal proteção contra os raios UV são os protetores solares. Para evitar queimaduras de pele e proteger as pessoas de diversas lesões, os protetores solares devem possuir vários atributos.

Os protetores devem ser fotoestáveis (100%, idealmente) e fornecer caminhos fotoquímicos e fotofísicos para a dissipação eficiente da energia absorvida, que excluam a formação de oxigênio singlete, outras espécies reativas de oxigênio e demais espécies químicas prejudiciais a pele (SERPONE, DONDI, ALBINI, 2007). Além disso, os protetores não podem penetrar na pele, e também não podem ser transportados para as células, onde podem causar danos permanentes no DNA. Finalmente, também precisam minimizar a extensão de radiação UVB e UVA que possam atingir o DNA no núcleo celular.

Apesar de serem considerados cosméticos, os protetores solares apresentam efeitos profiláticos e podem ser definidos como formulações que contém filtros solares. Existem dois tipos de filtros solares, os inorgânicos e os orgânicos e geralmente os protetores solares contêm ambos. Erroneamente, os filtros orgânicos são chamados de filtros químicos e tendem a absorver UVB em maior quantidade, enquanto que os filtros inorgânicos são chamados de filtros físicos (como por exemplo, TiO_2 , ZnO e SiO_2) e ditos bloqueadores de radiação UVB/UVA através de reflexão e espalhamento (SERPONE, DONDI, ALBINI, 2007). Se isso

é verdade, o termo filtros físicos UV são adequados. No entanto, foi mostrado que os filtros inorgânicos absorvem quantidades importantes de radiação UV (SALINARO et al., 1999).

Compostos minerais tais como TiO_2 e ZnO são extensivamente utilizados em formulações de protetores solares. As propriedades requeridas para um filtro inorgânico são filtro/bloqueio de radiação UV sobre o intervalo completo UVB/UVA (290-400 nm) através de absorção, espalhamento e reflexão que são definidas pelo índice de refração intrínseco, o tamanho de partícula, a dispersão na base da emulsão e pela espessura do filme. A habilidade de filtros inorgânicos em formulações de protetores solares é determinada por duas características principais: as propriedades de absorção/espalhamento e sua aceitabilidade cosmética.

Um protetor solar mineral inorgânico que funciona bem na reflexão de luz, tende, no entanto, a ser opaco e branco na pele, o que conseqüentemente, torna-se inaceitável para o uso cosmético. A aceitação cosmética de protetores solares contendo óxidos de metais requer que as partículas de TiO_2 e ZnO (entre outros, como a sílica, alumina, ceria e zirconia) tenham em torno de 20-50 nm de diâmetro. Ocasionalmente, Fe_2O_3 pode ser incorporado como pigmento ao cosmético para produzir um efeito de coloração marrom a fim de melhorar a aparência do produto de proteção solar.

As partículas de metais micronizados são usadas em produtos (MURPHY, 1999), pois são facilmente incorporadas em emulsões, são transparentes a luz visível, reflexões a partir da superfície são mínimas e em alguns casos (TiO_2 e ZnO) a absorção é maximizada. A atenuação parcial da luz por essas partículas pequenas é principalmente conseqüência do espalhamento Rayleigh, com a intensidade da luz espalhada seguindo a lei $I_s = \lambda^{-4}$ (com λ o comprimento de onda da luz espalhada). Assim, tais partículas espalham mais comprimentos de onda de radiação UVB e UVA do que radiações com comprimentos de onda na região do visível.

É comum reportar o TiO_2 como um agente de proteção solar que é seguro, opaco e que provém uma barreira para indivíduos sensíveis ao sol contra queimaduras, pois ele reflete e espalha radiações UVA e UVB, ao invés de absorvê-las. No entanto, o dióxido de titânio é um absorvedor mais eficiente do que um espalhador de radiações UVA e UVB (SALINARO et al., 1999; SERPONE et al., 1997). Tamanhos de partículas que são dez vezes maiores que os semicondutores micronizados (200-500 nm) são melhores na reflexão de luz visível, os quais após aplicação na pele têm a desvantagem de serem opacos, embora atuem como bloqueadores solares verdadeiros.

O dióxido de titânio existe nas formas cristalinas do tipo rutilo, anatase e brookita, além de uma forma amorfa. Apenas as fases rutilo, que possui energia de bandgap de 3,0 eV, e anatase (energia de bandgap de 3,2 eV) têm aplicabilidade em loções de protetores solares, além de fotocatalise heterogênea. A principal diferença entre as duas está na maior fotoatividade da fase anatase, mas a fase mais comum é a rutilo, ainda que a anatase seja a fase de maior estabilidade por 8-12 kJ.mol^{-1} (COTTON, WILKINSON, 1988).

O óxido de zinco pode existir em três formas a wurtzita, blenda de zinco e tipo-NaCl (*rocksalt*). A temperatura ambiente, a forma termodinamicamente estável do ZnO é a wurtzita. Seu bandgap é de ~3,4 eV tendo diversas aplicações, como a proteção solar, cosmetologia, células solares e fotocatalise heterogênea (ÖZGÜR et al., 2005)

Os filtros solares orgânicos são classificados tanto como filtros UVA, isto é, aqueles derivados da benzofenona, antranilato e dibenzoilmetano, quanto como filtros UVB, tais como os derivados do ácido *p*-aminobenzóico (PABA), de salicilatos, cinamatos e da cânfora. As estruturas de alguns filtros orgânicos estão representadas na **Figura 2**. Devido à fotoinstabilidade e de uma possível interação sinérgica desfavorável existem restrições para o uso combinado dos filtros orgânicos (SERPONE, DONDI, ALBINI, 2007). As combinações

de filtros orgânicos muitas vezes são interessantes do ponto de vista da formulação, pois geram protetores chamados de absorvedores amplos nas regiões do UVA e UVB.

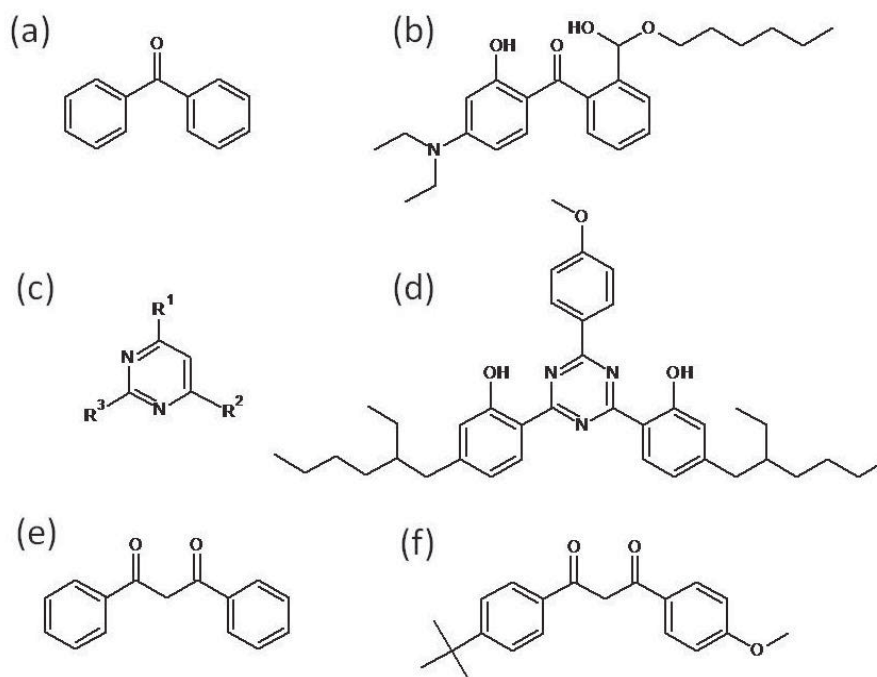


Figura 2: Exemplos de alguns filtros orgânicos: (a) benzofenona, (b) Uvinul-A-Plus®, (c) antranilato, (d) Tinosorb® S, (e) dibenzoilmetano e, (f) Eusolex® 9020.

Uma tendência na formulação de protetores solares é o uso de maiores quantidades de filtros inorgânicos, principalmente para crianças e pessoas com peles sensíveis. Isto está associado ao fato do filtro inorgânico possuir um baixo potencial de irritabilidade da pele, frente ao filtro orgânico. A irritabilidade da pele muitas vezes acontece devido à permeação da formulação, ou seja, a passagem do filtro solar orgânico através da epiderme. A interação entre os filtros orgânicos e inorgânicos já foi reconhecida (EGERTON et al., 2008), no entanto, é fruto de interação casual entre esses dois constituintes da associação, que pode levar ao deslocamento da absorção do filtro orgânico para maiores comprimentos de onda.

O problema da permeação do filtro pode ser resolvido pela associação do filtro inorgânico com o orgânico, resultando num filtro híbrido, que poderá contar com as características de ambos os filtros num composto orgânico/inorgânico para efetuar a proteção solar.

Com o aumento da quantidade de filtro inorgânico na formulação do protetor solar, exigisse uma menor quantidade de filtro orgânico presente no protetor, embora se deva preservar a magnitude de absorção e proteção (VELASCO et al., 2008b). Os produtos naturais tem sido foco de diversos estudos devida a sua presumível utilização segura, questões ecológicas como a sustentabilidade e impacto ambiental mínimo (TRABIZI, MORTAZAVI, KAMALINEJAD, 2003). Voltado para a aplicação em proteção solar, o uso de matérias primas naturais que possuem absorção de UV e proteção da pele contra radiações UVA e UVB são de grande interesse devido aos benefícios que estes produtos podem trazer e finalmente a confiança do consumidor ao “nome” produto natural (BANOV et al., 2006; ROLIM et al., 2005; ROLIM et al., 2006; VELASCO et al., 2008b).

Compostos polifenólicos exibem um grande número de propriedades biológicas, resultado do seu mecanismo de atuação *in vivo*. Dentre suas várias potencialidades estão as atividades antialérgicas, antitoxicológicas, antioxidante, antitumoral, antiprotozoária (Movileanu et al 2000, Baby et al 2006). Os flavonóides são compostos polifenólicos derivados da chalcona, que possuem grande atividade antioxidante. Alguns estudos apontam o uso desses compostos em proteção solar, tais como a quercetina (CHOQUENET et al., 2008), mas o uso conjunto ou associações de flavonóides com óxidos inorgânicos ainda não foram descritas na literatura.

As propriedades ácido/base de flavonóides muitas vezes podem ser complicadas (MIELCZAREK, 2005), dificultando o estudo da formação de suas associações com óxidos inorgânicos e/ou a formação de complexos com cátions metálicos, devido à presença de vários grupos fenólicos. Cabe lembrar que derivados do ácido cinâmico (cinamato) são utilizados em formulações de protetores solares. Considerando que os flavonóides³ possuem parte de sua estrutura comum à chalcona, isto é, um núcleo fundamental de 1,3-diarilpropano

³ Os flavonóides são derivados da rota Biosintética do ácido chiquimico e maiores detalhes sobre sua formação podem ser obtidos (CROTEAU, KUTCHAN, LEWIS, 2000).

modificado pela presença de uma ligação olefínica, de um grupamento cetona e/ou de um grupo hidroxila, é possível conceber estruturas constituintes da quercetina, que são semelhantes ao ácido cinâmico. Os ácidos cafeico e ferúlico estão entre estes compostos, são comerciais e comumente encontrados em produtos naturais. A **Figura 3** apresenta as fórmulas estruturais dessas substâncias e esboça a determinação de tais estruturas para a utilização em formulações de protetores solares por meio de uma rota retrobiossintética simplificada da quercetina.

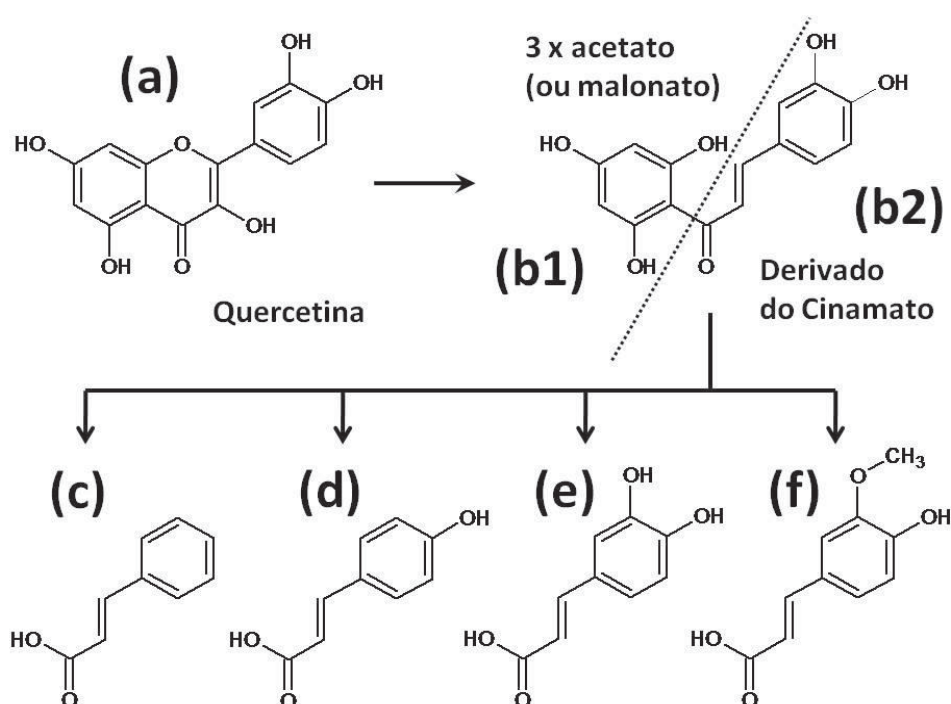


Figura 3: Esquema com a rota retrosintética simplificada da (a) quercetina. Em (b) um derivado da chalcona, com as unidades fundamentais separadas pela linha tracejada: (b1) parte formada por 3 unidades de acetato (ou malonato) e (b2) um derivado do ácido cinâmico. No esquema (c) o ácido cinâmico e seus derivados: (d) ácido cumárico, (e) ácido cafeico e (f) ácido ferúlico.

Na tentativa de maximizar o potencial de absorção destes filtros, é possível associar o filtro orgânico, como produto natural, ao filtro inorgânico e criar um filtro híbrido utilizando moléculas de absorção de amplo espectro. O dióxido de titânio e o óxido de zinco são utilizados em fotocatalise heterogênea. Em alguns casos a presença de moléculas orgânicas frente aos semicondutores inorgânicos, pode levar a degradação do filtro orgânico, inutilizando a formulação para a proteção solar. Uma possível solução é a utilização de SiO_2

como filtro inorgânico. A associação entre SiO_2 e o ácido *p*-amino benzóico (PABA) já foi estudada por Da Cruz (2008), utilizando o 3-cloropropil-trimetoxissilano para ligar o filtro orgânico à superfície da sílica. No entanto, um produto pouco satisfatório foi obtido, com baixa quantidade de filtro orgânico.

Como as partículas de SiO_2 utilizadas tinham diâmetro inferior a 100 nm, tornou-se difícil o controle de sua superfície e subsequente ligação do PABA. A utilização de partículas porosas de SiO_2 pode aumentar consideravelmente a superfície disponível para a ligação do filtro orgânico. Já que a ligação do PABA com o agente 3-cloropropil-trimetoxissilano não foi bem sucedida, uma alternativa são interações do tipo eletrostáticas, dipolos permanentes e ligações de hidrogênio. Assim o produto obtido pode ter grande quantidade do filtro inorgânico e uma quantidade menor do filtro orgânico, que ainda é um produto natural.

Finalmente, uma alternativa inédita a utilização de filtros híbridos é a obtenção de complexos entre cátions metálicos como Ti^{4+} e Zn^{2+} com os filtros orgânicos como, por exemplo, os apresentados na **Figura 2**. Apesar de complexos poderem permear na pele, ainda que com maior dificuldade, dado o seu maior volume por fórmula unitária, pode haver um ganho de absorção de radiação UV, aumento da razão UVA/UVB e do Fator de Proteção Solar (FPS). Os óxidos inorgânicos absorvem radiação UV pela transição $\text{BV} \rightarrow \text{BC}$ que tem em geral força de oscilador $f \sim 0,5$ (CEBIM, 2008). Complexos combinam cátions metálicos com ligantes orgânicos, e que absorvem luz UV através de transições de natureza semelhante as dos ligantes orgânicos, isto é, transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Nesses compostos, a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ possui força de oscilador de várias ordens de grandeza maior que o valor- f da transição $\text{BV} \rightarrow \text{BC}$ ($f \sim 10 - 10^4$). Esse aumento da força de oscilador implica numa maior absortividade molar do composto utilizado como filtro solar e conseqüentemente trará maior razão UVA/UVB e um maior FPS ao protetor solar, tornando-o um produto derivado de uma potencial formulação de alto desempenho.

Além disso, como podem ser lipofílicos, terão aplicações em formulações transparentes, as quais não necessitam de óxidos inorgânicos e evitam problemas de branqueamento da pele, causados pela aplicação da formulação.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é o estudo das propriedades estruturais e espectroscópicas de associações entre o óxido de zinco (ZnO) e produtos naturais tais como o ácido cafeico e o ácido ferúlico, além de complexos entre Zn^{2+} e os produtos naturais, a fim de avaliar o potencial de tais materiais como filtros híbridos e/ou filtros inorgânicos em formulações de protetores solares.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Preparo das soluções de ácidos orgânicos e padronização com solução de hidróxido de sódio (NaOH).

Certa massa dos ácidos cafeico e ferúlico foi dissolvida em etanol anidro num balão volumétrico para o preparo de 250 mL de solução $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. As soluções foram padronizadas com solução $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de hidróxido de sódio, usando uma solução 10% de fenolftaleína.

3.2. Obtenção das curvas de titulação dos ácidos cafeico e ferúlico e determinação dos seus pK_a 's.

Para a obtenção das curvas de titulação dos ácidos orgânicos, 10 mL das soluções padronizadas foram adicionadas a um béquer de forma alta de 250 mL. Alíquotas de 1 mL da solução de NaOH $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ foram adicionados as soluções dos ácidos orgânicos e a cada adição eram feitas leituras da variação do pH usando uma pH-metro digital Digimed, modelo DM-22 com faixa de medição de pH -2 a 20. A partir das curvas de titulação foram determinados os pK_a 's dos ácidos orgânicos.

3.3. Obtenção das associações entre ZnO e os ácidos cafeico e ferúlico pelo método sol-gel.

Na tentativa de associação de ZnO com filtro orgânico por sol-gel partiu-se de certa massa de acetato de zinco em 100 mL de etanol anidro e uma certa massa de Filtro orgânico em 50 mL também em etanol anidro. Essas soluções foram vertidas em um balão de fundo chato e a solução resultante deixada em refluxo numa temperatura de aproximadamente 50°C por 3 horas. A proporção em mols entre os reagentes foi de 1:1. Terminado o refluxo, adicionou-se ao balão etanol e água e este foi deixado em banho de ultra-som por 150 min.,

para que ocorresse a hidrólise. Na **Figura 4** encontra-se o procedimento experimental detalhado da obtenção da amostra.

3.4. Obtenção das associações entre ZnO e os ácidos cafeico e ferúlico pelo método do refluxo.

Em um béquer contendo ZnO tratado a 900° C adicionou-se uma mistura de etanol e água, o qual foi deixado em banho de ultra-som por 30 minutos. Logo após, foram adicionadas a esta suspensão gotas de NH_4OH 0,1 mol.L⁻¹ até atingir o pH de aproximadamente 7. Paralelamente, foi preparada uma solução etanólica de filtro orgânico com adição de pequena quantidade de água devido à baixa solubilidade deste filtro em meio aquoso. Ajustou-se o pH dessa solução com adição de NH_4OH 0,1 mol.L⁻¹ até obter pH ~ 8,5. Esta suspensão e/ou solução foi vertida sobre a suspensão de ZnO, a qual foi mantida sob refluxo a 50° C por 3 horas. Na **Figura 5** encontra-se o procedimento experimental detalhado da obtenção da amostra.

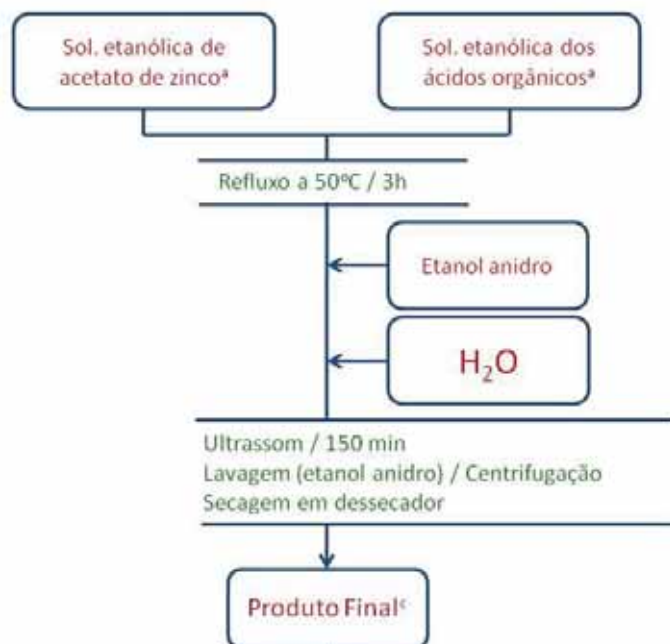


Figura 4: Fluxograma representando as etapas de preparação da associação entre ZnO e os ácidos orgânicos pelo método sol-gel. a) Solução diluída de acetato de zinco em etanol. b) Ácidos cafeico e ferúlico. c) Associação ZnO/Ácidos Orgânicos.

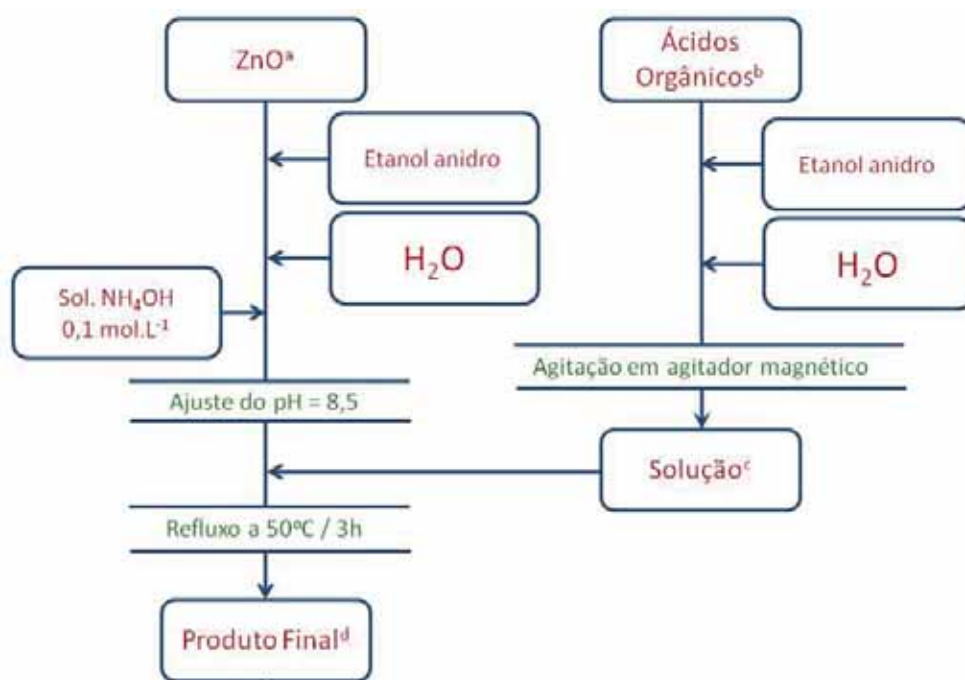


Figura 5: Fluxograma com o procedimento de preparação da associação entre o óxido de zinco e os ácidos orgânicos pelo método do refluxo. a) ZnO comercial tratado a 900°C / 4h. b) Ácidos cafeico e ferúlico. c) Ácidos Orgânicos / H₂O / Etanol Anidro. d) Associação ZnO/Ácidos Orgânicos.

3.5. Medidas de potencial zeta das partículas de ZnO comercial e obtido pelo método sol-gel.

As medidas de potencial zeta foram realizadas em equipamento Malvern ZS (zetasiser), modelo HPPS (High Performance Particle Size). As amostras foram suspendidas em solução de KNO₃ 0,1 mol.L⁻¹, o potencial foi medido variando-se o pH em 0,5 no intervalo de 4 a 12. Para ajustar o pH foi utilizado HCl 0,1 mol.L⁻¹, e NaOH 0,01 e 0,1 mol.L⁻¹.

3.6. Obtenção dos complexos de Zn²⁺ usando os ácidos cafeico e ferúlico como ligante.

Dissolveu-se filtro orgânico em etanol e com adição de base (NH₄OH 0,1 mol.L⁻¹ e NH₄OH concentrado), ajustou-se o pH = 10. Adicionou-se à solução nitrato de zinco sólido mantendo a mistura sob refluxo a 50 °C por 3 horas. Foram utilizadas as proporções em mol

Zn^{2+} /Ác. orgânicos de 1:2 respectivamente. Na **Figura 6** encontra-se o procedimento experimental detalhado da obtenção do complexo.

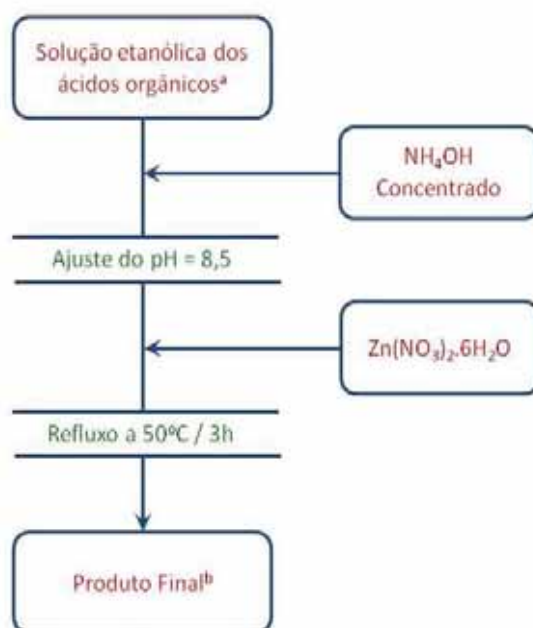


Figura 6: Obtenção do complexo de Zn^{2+} com os ácidos orgânicos cafeico e ferúlico.

3.7. Difractometria de raios X (DRX).

As caracterizações por DRX foram feitas utilizando um Difrátômetro de marca SIEMENS, modelo D-5000, com radiação de Cu ($K_{\alpha 1}$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), passo de varredura $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$, em uma faixa de 2θ de 10 a 70° .

3.8. Espectroscopia vibracional no infravermelho (FT-IR).

Para as caracterizações das amostras, os espectros foram obtidos utilizando pastilhas destas em KBr (aproximadamente 1:90, com pressão de cerca de 10 kbar no pastilhador) na região entre 400 a 4000 cm^{-1} , num espectrofotômetro infravermelho Perkin Elmer Spectrum 2000.

3.9. Espectroscopia de reflectância difusa (RD).

As medidas de reflectância (RD) difusa foram feitas num espectrômetro Cary 300 com acessório para medidas em sólidos. Nesse equipamento foi utilizado MgO como padrão de 100% de reflectância, com aquisição dos espectros registrada na região espectral de 200-800 nm. Também foi utilizado um colorímetro portátil Kônica-Minolta CM 2500d utilizando os padrões de fábrica Kônica-Minolta como 0 (zero) e 100% de reflectância difusa respectivamente e a aquisição dos espectros registrada entre 360-750 nm.

3.10. Medidas de razão UVA/UVB.

No cálculo da razão UVA/UVB foram consideradas as regiões espectrais ($\Delta\lambda$) UVC, UVB e UVA como compreendidas entre 100-280, 290-320 e 320-400 nm respectivamente (VELASCO et al., 2008b). A área compreendida nas regiões UVA e UVB é numericamente igual à área dos retângulos delimitados por $\Delta\lambda$ (no UVB = 30 nm e no UVA = 80 nm) e pela variação da reflectância difusa (ΔRD), que em ambos os casos é igual a 100%. Assim, na região do UVA a área total é numericamente igual a 4000 e enquanto que no UVB igual a 8000. A área coberta pelo espectro de reflectância difusa de uma determinada amostra na região do UVA ou UVB é a diferença entre a área total e a área abaixo do espectro de RD no intervalo $\Delta\lambda$ considerado. A razão UVA/UVB ($R_{UVA/UVB}$) é definida como o quociente entre a áreas cobertas pelos espectros de RD no UVA e UVB e a área total de cada região (VELASCO et al., 2008b), isto é,

$$R_{UVA/UVB} = \frac{\int_{320}^{400} RD(\lambda) d\lambda / \int_{320}^{400} d\lambda}{\int_{290}^{320} RD(\lambda) d\lambda / \int_{290}^{320} d\lambda}, \quad (1)$$

na qual $RD(\lambda)$ é a reflectância difusa no comprimento de onda λ .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Filtros orgânicos: ácidos cafeico e ferúlico

Os ácidos cafeico e ferúlico são produtos naturais derivados do ácido cinâmico (**Figura 3**). Todos eles possuem estruturas semelhantes, com o mesmo esqueleto básico, isto é, do ácido 3-fenil-2-propenóico (ácido cumárico), diferindo apenas nos substituintes presentes no radical fenil. No ácido cafeico, dois grupos hidroxila estão presentes nas posições 3 e 4 do anel aromático em relação a cadeia alifática do ácido. No ácido ferúlico, a hidroxila na posição 3 do anel aromático é substituída por um grupo metóxi ($-O-CH_3$).

Os ácidos possuem hidrogênios que podem se dissociar de naturezas diferentes. O mais ácido é o hidrogênio do grupo carboxílico, enquanto que os menos ácidos provêm dos grupos fenólicos. Em princípio, o ácido cafeico possui 3 pK_a 's; sendo dois deles associados ao grupo catecol (3,4-dihidroxi). Como a estrutura do ácido cafeico não é simétrica, os grupos fenólicos apresentam pK_a 's ligeiramente diferentes. Já no ácido ferúlico, dois pK_a 's são esperados, um associado à dissociação do hidrogênio do grupo carboxílico e outro do hidrogênio fenólico. Considerando os pK_a 's de produtos naturais, a primeira dissociação dos ácidos cafeico e ferúlico deve ocorrer em pK_a na faixa de 1-3, enquanto que os hidrogênios fenólicos devem se dissociar na faixa de 4-7 (MIELCZAREK, 2005). Assim espera-se para o ácido cafeico até 3 dissociações (que estão representadas na **Figura 7**) e para o ácido ferúlico apenas 2. No caso do ácido ferúlico, apenas as duas primeiras etapas devem ser consideradas.

Na primeira dissociação dos ácidos, ocorre a formação de um íon carboxilato. Levando em conta a estrutura de ressonância deste grupo no íon e a dupla ligação presente no esqueleto alifático, o primeiro íon formado possui diversas estruturas canônicas de ressonância, conferindo estabilização. O mesmo efeito deve estar presente nos demais íons, o que sugere efeitos de deslocamento no máximo de absorção da molécula orgânica.

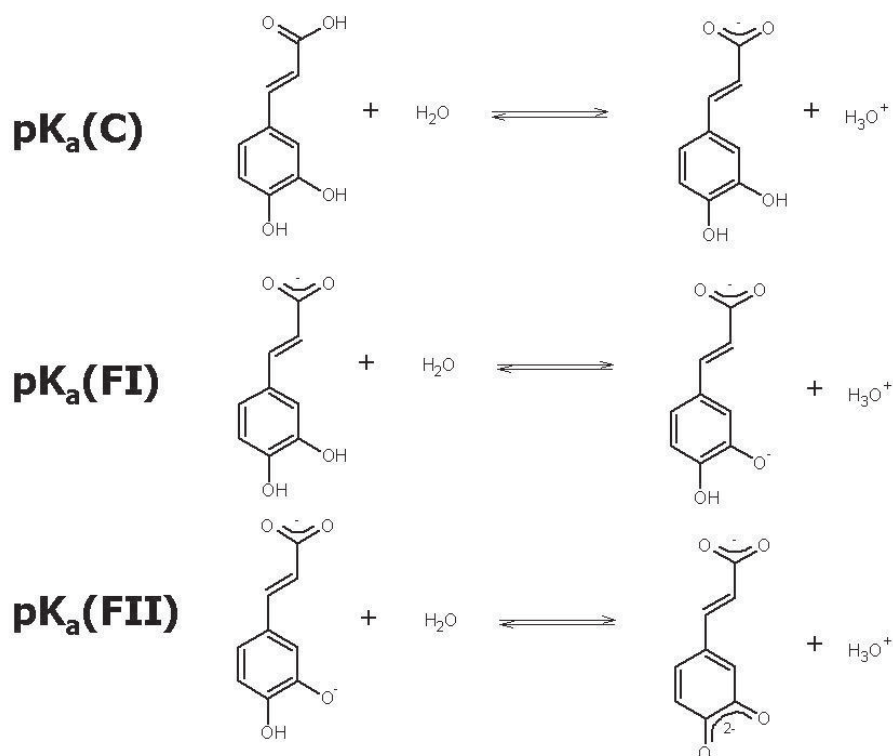


Figura 7: Representação das dissociações dos ácidos cafeico e ferúlico em meio aquoso. As letras C, FI e FII representam os pK_a 's carboxílico, fenólico I e fenólico II respectivamente.

Nas associações dos ácidos orgânicos com ZnO ou na formação do complexo entre esses ligantes com Zn^{2+} , o pH no qual se preparam os produtos é muito importante. Assim, a determinação das curvas de titulação dos ácidos orgânicos fornece as informações necessárias para a preparação dos produtos. As curvas de titulação dos ácidos cafeico e ferúlico estão representadas na **Figura 8**. Utilizando as curvas de titulação, foi possível se determinar os pK_a 's dos ácidos (**Tabela 1**). A primeira dissociação dos ácidos orgânicos, referentes aos grupos carboxílicos tem pK_a inferior a 3,0. A primeira dissociação dos hidrogênios fenólicos têm pK_a 's 4,60 e 4,26; respectivamente. No ácido cafeico a terceira dissociação tem pK_a 5,42.

É importante reconhecer que em $pH > 5,0$ garante-se que todo o ácido orgânico apresenta-se na forma de carboxilato. Para que ocorram as associações, pelo menos um dos hidrogênios deve ter se dissociado, garantindo assim, um ponto de coordenação dos ácidos

orgânicos com a superfície dos filtros inorgânicos (ZnO , SiO_2) ou com cátions de metais (Zn^{2+}).

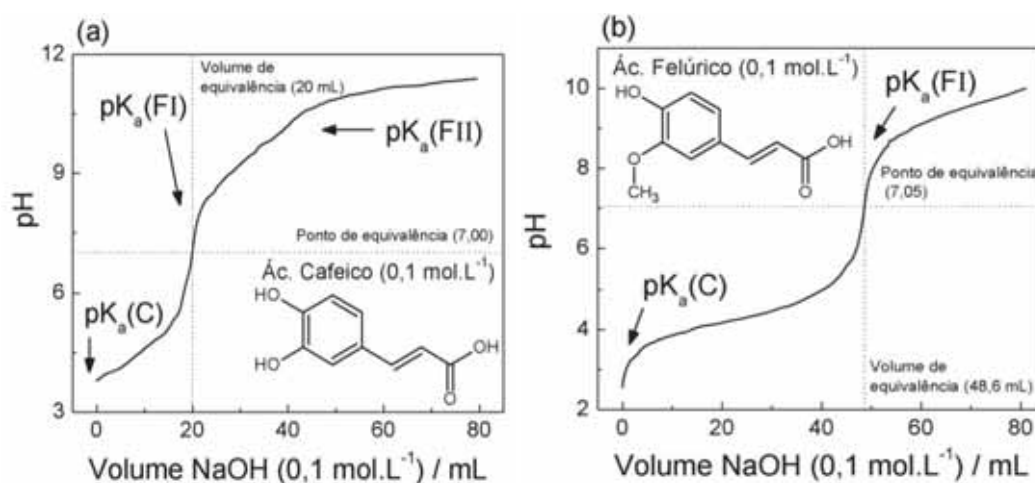


Figura 8: Curvas de titulação dos ácidos cafeico (a) e ferúlico (b).

Tabela 1: pK_a 's dos ácidos cafeico e ferúlico.

Ácido	pK_a (carboxílico)	pK_a (fenólico I)	pK_a (fenólico II)
Cafeico	< 3,0	4,60	5,42
Ferúlico	< 3,0	4,26	-

Nos ácidos cafeico e ferúlico a absorção de radiação UV ocorre devido à transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Nestas estruturas a conjugação do anel prolonga-se pelo esqueleto propenólico devido a dupla ligação na posição 2 e a carbonila do grupo carboxílico. De fato, todos os grupos cromóforos presentes nos ácidos orgânicos possuem uma absorção associada à transição $\pi \rightarrow \pi^*$, além de prováveis transições $n \rightarrow \pi^*$ na mesma região.

No benzeno, a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ está localizada em torno de 250-270 nm. No ácido cumárico (ácido 3-fenil-2-propenólico) essa transição sofrerá deslocamento associado ao efeito de ressonância causado pelas conjugações estendida ao anel aromático. Esse efeito deve causar uma diminuição da distância entre os níveis, levando a um deslocamento batocrômico, isto é, deslocamento do máximo de absorção dos compostos para maiores comprimentos de onda.

Além do esqueleto alifático, os grupos hidroxila e metóxi que substituem o anel aromático devem levar ao mesmo efeito batocrômico, o que trás os compostos absorções nas regiões do UVA e UVB. Outro efeito que também deve ser ressaltado é o aumento da absorção dos compostos em relação ao benzeno, isto é, o efeito hiperocrômico. Neste caso, os ácidos orgânicos apresentam maior absortividade molar, resultando em uma maior razão UVA/UVB e em maiores fatores de proteção solar (FPS).

Na **Figura 9** estão representados os espectros de reflectância difusa e absorção dos ácidos orgânicos, além do comprimento de onda crítico e energia crítica⁴, bem como o bandgap (E_g) dos compostos.⁵ O espectro de absorção foi obtido a partir do espectro de reflectância difusa usando a aproximação de Kubelka-Munk (LOYALKA, RIGGS, 1995). A função de Kubelka-Munk é definida por $F(R)$ segundo,

$$F(R) \equiv \frac{(1-R)^2}{4R}, \quad (2)$$

na qual R é a reflectância difusa. A função de Kubelka-Munk é igual à razão entre os coeficientes de absorção (k) e espalhamento (s), isto é $F(R) = k/s$ e se conhecida a natureza do espalhamento de luz para a amostra, representa o espectro real de absorção.

A pele é um órgão do corpo humano que em sua superfície externa apresentam irregularidades que causam o espalhamento em todas as direções da luz que a atingem. Como a sua espessura (e) é superior a 1,0 mm; essa estrutura torna-se ideal para a aplicação das equações de Kubelka-Munk. Para isso, deve haver propagação da luz do ar para a pele, espalhamento sem direção preferencial e um caminho óptico suficientemente grande a fim de

⁴ O comprimento de onda crítico é aquele no qual a absorção, ou no caso da reflectância difusa, a porcentagem de reflectância onde se atinge 90% de bloqueio. Está quantidade é representada por λ_c . No caso da energia, a conversão de λ_c numa energia crítica é simplesmente $E_c = 1240 / \lambda_c$ (em unidade de eV).

⁵ O bandgap (E_g) é definido pelo tamanho d banda proibida, isto é, o espaçamento unidades de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). No caso de sólidos compostos por moléculas orgânicas, o nível π deve contribuir em maior porcentagem em BV e π^* em maior porcentagem para BC. Deste modo a transição $BV \rightarrow BC$ é essencialmente de natureza $\pi \rightarrow \pi^*$.

se evitar transmissão ($e \rightarrow \infty$). Todas essas condições são verificadas quando se trabalha com a irradiação de luz UV e visível na pele.

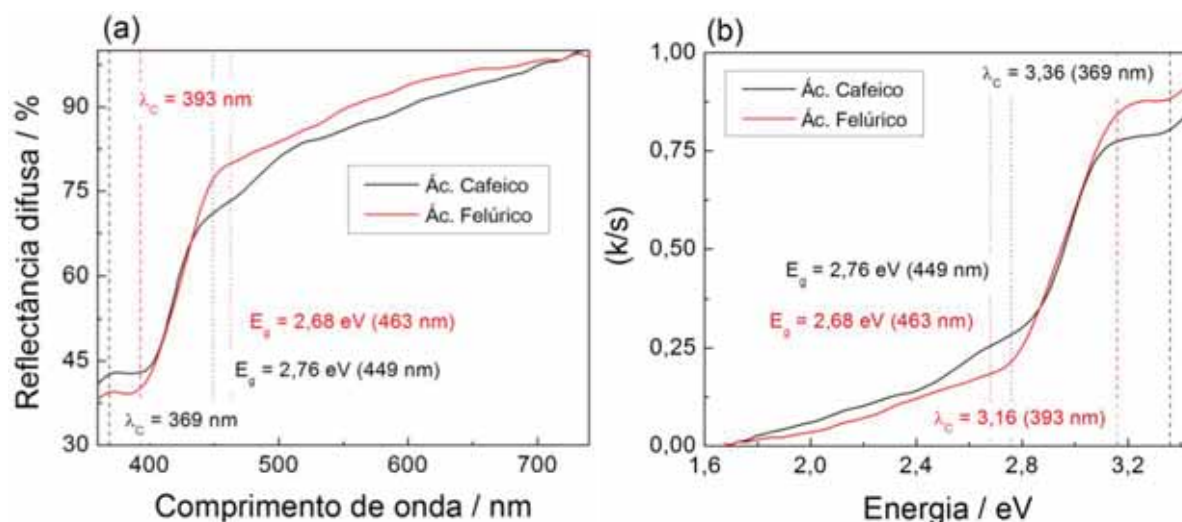


Figura 9: Espectros de reflectância difusa (a) e absorção (b) dos ácidos orgânicos. Em ambos os espectros são representados os comprimentos de onda e energia associados à absorção crítica (λ_c , linha tracejada) e do bandgap (E_g , linha pontilhada).

A representação esquemática da pele juntamente com o protetor solar recobrindo o estrato córneo está ilustrada na **Figura 10**. É importante ressaltar que a luz transmitida é extinta antes de atravessar a pele, sendo absorvida.

O bandgap (E_g) foi obtido a partir da linearização de Tauc (CEBIM, 2008). Se o bandgap do material é direto (ZnO é um exemplo de material com E_g direto), a função de Kubelka-Munk é multiplicada pela energia (em eV) e o resultado é elevado a 0,5, ou seja, $[F(R)E]^{0,5}$. A função resultante é representada em função da energia. Na região do bandgap haverá uma região linear. O intercepto da reta tangente a região linear do gráfico $[F(R)E]^{0,5} \times E$ define o bandgap do material. Já para o caso de materiais com bandgap indireto (como por exemplo, o TiO_2) é adotado o mesmo procedimento, mas a função que gerará o bandgap é $[F(R)E]^2 \times E$. É interessante estabelecer uma relação entre o comprimento de onda crítico e o bandgap, pois o bandgap é uma característica físico-química mais marcante do material, representado o início da borda de absorção do material.

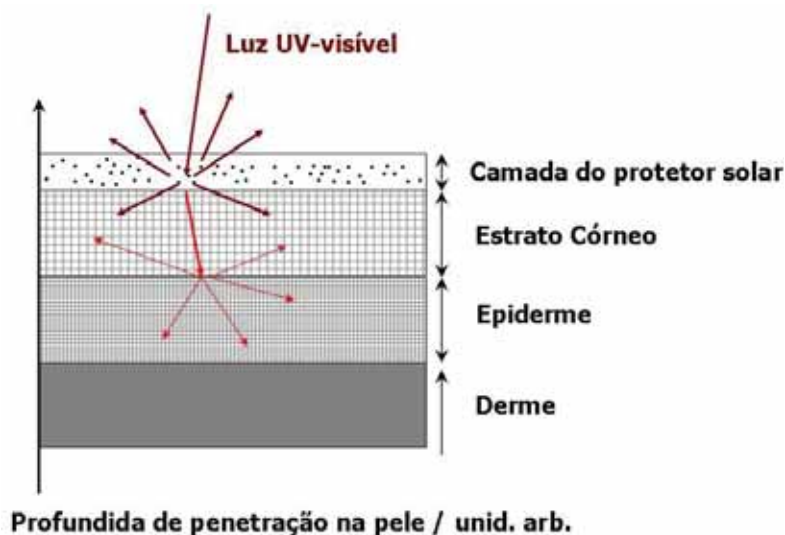


Figura 10: Representação esquemática da interação da luz com a camada de protetor solar e as camadas da pele.

Os espectros de reflectância difusa e absorção dos ácidos cafeico e ferúlico são semelhantes. O perfil espectral de ambos apresenta as mesmas bandas e até a mesma dependência de espalhamento de luz. A borda de absorção dos ácidos, indicada pelo bandgap, está em 2,76 eV (449 nm) e 2,68 eV (463 nm), mostra um deslocamento maior para o vermelho da banda de absorção $\pi \rightarrow \pi^*$, devido à substituição de um grupo hidroxila por um grupo metóxi. Os comprimentos de onda crítico observados foram de 369 e 393 nm (ácidos cafeico e ferúlico respectivamente). É importante notar que no caso do ácido ferúlico, a um corte da radiação UV mais próximo ao limiar que delimita o UVA2 (400 nm). Portanto, o ácido ferúlico deve ter um desempenho superior ao ácido cafeico em termos de razão UVA/UVB.

As medidas das razões UVA/UVB dos filtros orgânicos estão representadas na **Figura 11**. Para o cálculo da razão UVA/UVB, uma estimativa do espectro de reflectância difusa foi obtida, a partir da interpolação linear do espectro de RD em função do comprimento de onda, na região de 280-360 nm. Em cada região está representada a fração bloqueada pelo filtro orgânico. Como previsto o desempenho de absorção do ácido ferúlico é ligeiramente superior ao ácido cafeico quando comparadas as regiões do UVA e UVB. A razão obtida para o ácido

cafeico foi de 0,985, enquanto para o ácido ferúlico 0,989.

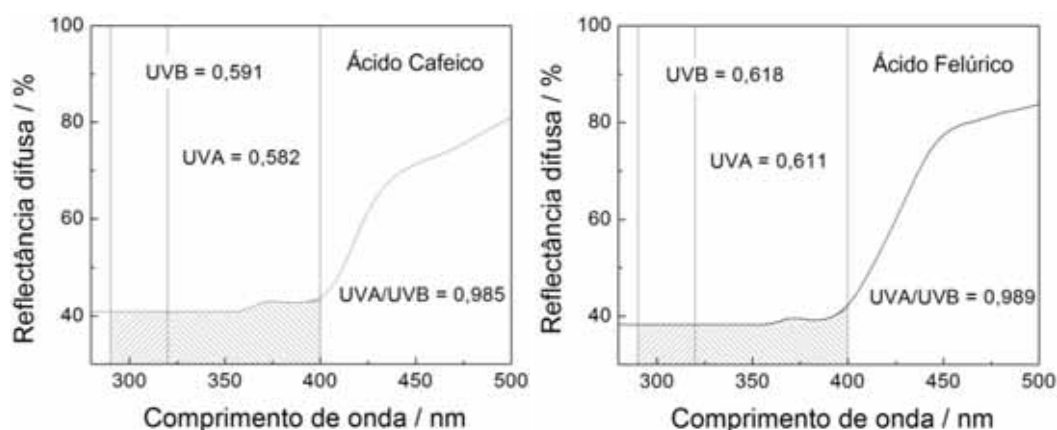


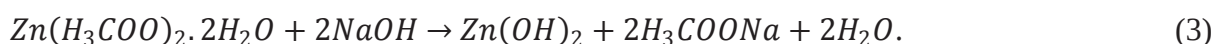
Figura 11: Razões UVA, UVB e UVA/UVB para os filtros orgânicos ácido cafeico e ácido ferúlico. No intervalo de 280-350 nm os espectros foram propagados com o valor de reflectância observado em 360 nm.

4.2. Os filtros inorgânicos (ZnO)

O chamado “Processo sol-gel” descreve uma rota química para a preparação de materiais sólidos a partir de hidrólise e condensação de precursores líquidos e tem se tornado cada vez mais importante devido à diversidade de produtos que podem ser preparados (BRINKER, 1990).

Dois tipos principais de precursores metálicos podem ser utilizados: alcóxidos e inorgânicos (sais como cloretos, nitratos, acetatos, etc.) O processo é iniciado pela hidrólise controlada dos precursores. O resultado é um sistema coloidal, uma suspensão de óxidos/hidróxidos metálicos o “sol”. Portanto o termo sol pode ser aplicado para definir uma dispersão de partículas coloidais (tamanho entre 1 e 100 nm) em um fluido. Reações subseqüentes de condensação dos “sois” podem levar a “géis”, definido como um sistema formado pela estrutura rígida tridimensional de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico), que imobiliza o solvente formando um estado intermediário entre um sólido e um líquido.

A produção de ZnO a partir de acetato de zinco di-hidratado em etanol como precursor para o processo sol-gel, geralmente passa por quatro estágios quando o acetato é dissolvido a temperatura ambiente: solvatação, hidrólise, polimerização e transformação para ZnO. O precursor acetato de zinco é primeiro solvatado em etanol, e então hidrolisado, considerado como remoção dos íons acetato intercalado e resultando em um gel coloidal de hidróxido de zinco (3).



As dimensões das moléculas do solvente e sua atividade têm influência sobre o produto. Sendo o etanol uma molécula pequena, não há tanta interação entre o restante dos grupos orgânicos, obtendo assim partículas mais dispersas. Se ao contrário, fosse utilizado como solvente uma molécula grande, tal como o isopropanol, como há maior interação entre o restante dos grupos orgânicos, o pó não pode separar completamente, apresentando-se na forma de aglomerados, embora o tamanho das partículas tanto com solventes de moléculas pequenas como grandes são semelhantes (ZHU et al., 2000). Assim, o etanol pode reagir mais facilmente para formar um precursor polimérico com um maior grau de polimerização, que é necessária para converter em sol-gel (RANI et al., 2008).

Há polimerização da hidroxila para formar complexos do tipo Zn-O-Zn e finalmente se transformar em ZnO Eqs. (4) e (5).



Quando a concentração de OH⁻ é pequena (pH baixo), o crescimento de partículas de ZnO pode não ocorrer devido a baixa quantidade de Zn(OH)₂ na solução. Portanto na técnica de sol-gel não existe um pH mínimo na qual a nanoestrutura possa ser formada, desde que se tenha na solução concentração suficiente de OH⁻ para a formação do ZnO. Assim, entende-se

que quanto maior a quantidade de OH⁻ na solução, maior será a quantidade de ZnO que pode ser obtida, lembrando que a quantidade de ZnO obtida pode influenciar no crescimento e forma das partículas.

Não há na literatura muitos relatos a respeito dos intermediários que podem ser formado quando acetato de zinco é refluxado em etanol. No entanto, (TOKUMOTO et al., 2003) sugerem a formação de um precursor: Zn₄O(Ac)₆. O sal acetato de zinco é convertido a Zn₄O(Ac)₆ (oxi-acetato também chamado de acetato de zinco básico) acompanhado pela liberação de água e ácido acético, Eq. (6).



O solvente também influencia na formação do precursor, o oxi-acetato é formado na presença de etanol e em 1-propanol em temperatura aproximada de 50°C (SPANHEL, 2006). As partículas de ZnO são então formadas por hidrólise e condensação do precursor oxi-acetato.

Primeiramente foi realizada a análise por DRX apenas das amostras de ZnO sem tratamento térmico obtidas por sol-gel térmico e com razão [base]/[Zn²⁺] = 0,1. Analisando-se os difratogramas dessas amostras, apesar de apresentar reflexões referentes à fase cristalográfica do ZnO, pode-se concluir que essas são predominantemente amorfas, devido às baixas intensidades das reflexões referentes à fase cristalográfica wurtizita do ZnO (**Figura 12**). O tratamento térmico a 600°C/4h aumenta consideravelmente a cristalinidade do pó obtido, com um aumento do tamanho de partícula. Usando a equação de Scherrer, o tamanho médio de cristalito está em torno de 30 nm para o pó tratado a 600°C. Para o pó não tratado, o cálculo do tamanho médio de cristalito apresenta muitos desvios, devido à baixa cristalinidade da amostra, no entanto a melhor estimativa é de ~ 10 nm.

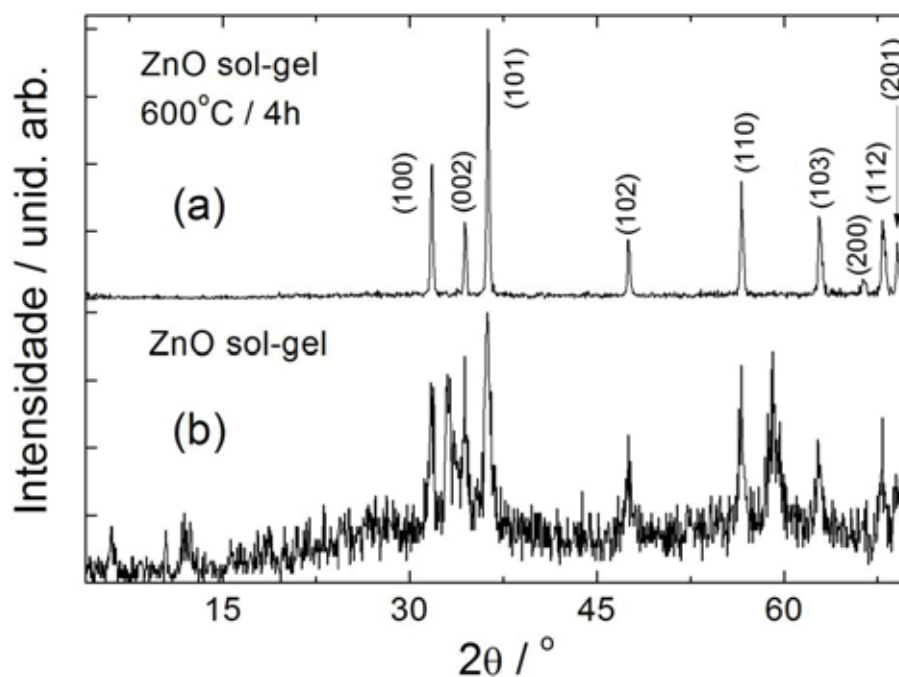


Figura 12: Difratoograma de raios X das amostras de ZnO obtidas por sol gel: (a) com tratamento térmico a 600°C / 4h, (b) sem tratamento térmico

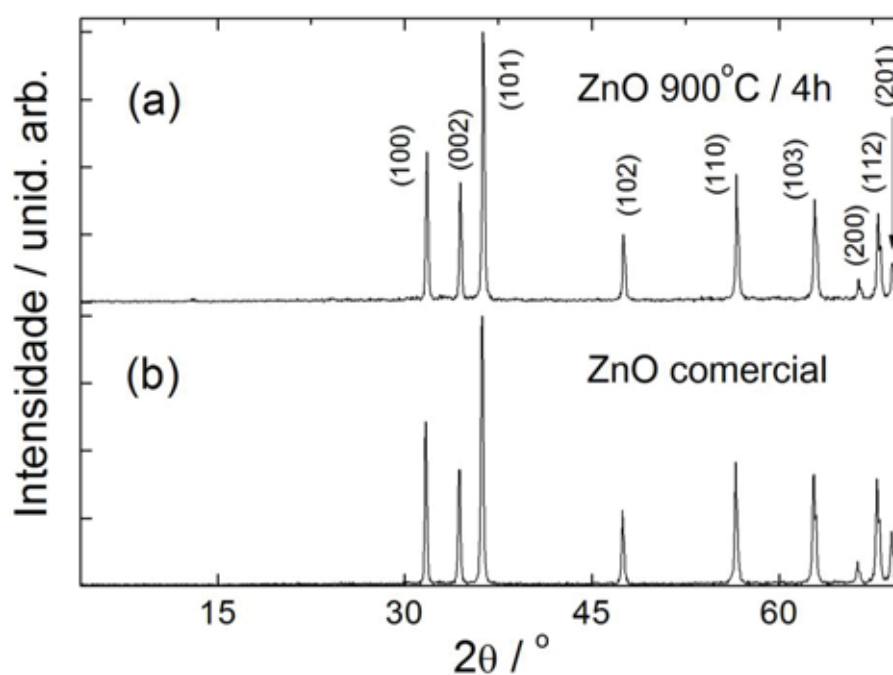


Figura 13: Difratoogramas de raios X da amostra de (a) tratado a 900°C / 4h e (b) ZnO comercial (Galena, 99,5%).

Em comparação com o ZnO obtido pelo método sol-gel, o ZnO comercial possui cristalinidade mais elevada e tamanho de partícula médio maior (**Figura 13**). Além disso, as partículas são revestidas por uma camada de silicone. Para eliminar este revestimento, o ZnO

foi tratado a 900°C/4h (**Figura 13**). As duas amostras de ZnO podem ser comparadas na associação com os filtros orgânicos, pois além da diferença de tamanho, serão utilizados dois métodos de associação. Como as partículas obtidas pelo método sol-gel têm tamanho médio menor que as partículas de ZnO comercial, estas apresentam uma maior superfície disponível para a associação de filtros orgânicos. Outro fator de comparação é a forma como a associação se dará. No método sol-gel as partículas de ZnO são precipitadas e simultaneamente o orgânico é associado às partículas. Para o ZnO comercial, a associação é feita por refluxo, pela adição de ambos num rota-evaporador.

4.3. Associações entre os filtros orgânicos e inorgânicos

A obtenção das associações entre os filtros orgânicos e o ZnO depende em princípio de dois fatores: **(i)** pK_a 's dos ácidos orgânicos; **(ii)** ponto isoelétrico do ZnO (pI). Como se visa a ligação dos ácidos orgânicos na superfície das partículas a partir de um ponto de coordenação dos filtros orgânicos, uma interação mais efetiva se dará na forma dissociada do ácido orgânico, assim, durante a associação, o pH do meio reacional deve permanecer com valores superiores a pelo menos um dos pK_a 's dos ácidos cafeico ferúlico. Já a superfície das partículas do ZnO deve ter carga contrária à carga do grupo pertencente ao ácido orgânico que se ligará a superfície. Portanto, a superfície deve possuir carga positiva, sendo obtida em dispersões das partículas, no qual o meio reacional possua pH inferior ao ponto isoelétrico do ZnO.

A **Figura 14** apresenta a curva de potencial zeta em função do pH para o ZnO obtido pelo método sol-gel e a função inversa das curvas de titulação dos ácidos orgânicos. Uma linha tracejada preta indica o potencial zeta igual à zero, isto é, o limiar que indica se a carga na superfície da partícula é negativa (abaixo da linha, valores negativos de potencial) e

positiva (acima da linha, valores positivos de potencial). Também foi traçada uma linha vertical na cor vermelha que representa o valor de um dos pK_a 's dos ácidos orgânicos, isto é ~ 7 . Estas duas linhas delimitam quadrantes que indicam situações diversas da superfície do ZnO e da dissociação dos hidrogênios dos grupos carboxilato e fenol dos ácidos orgânicos.

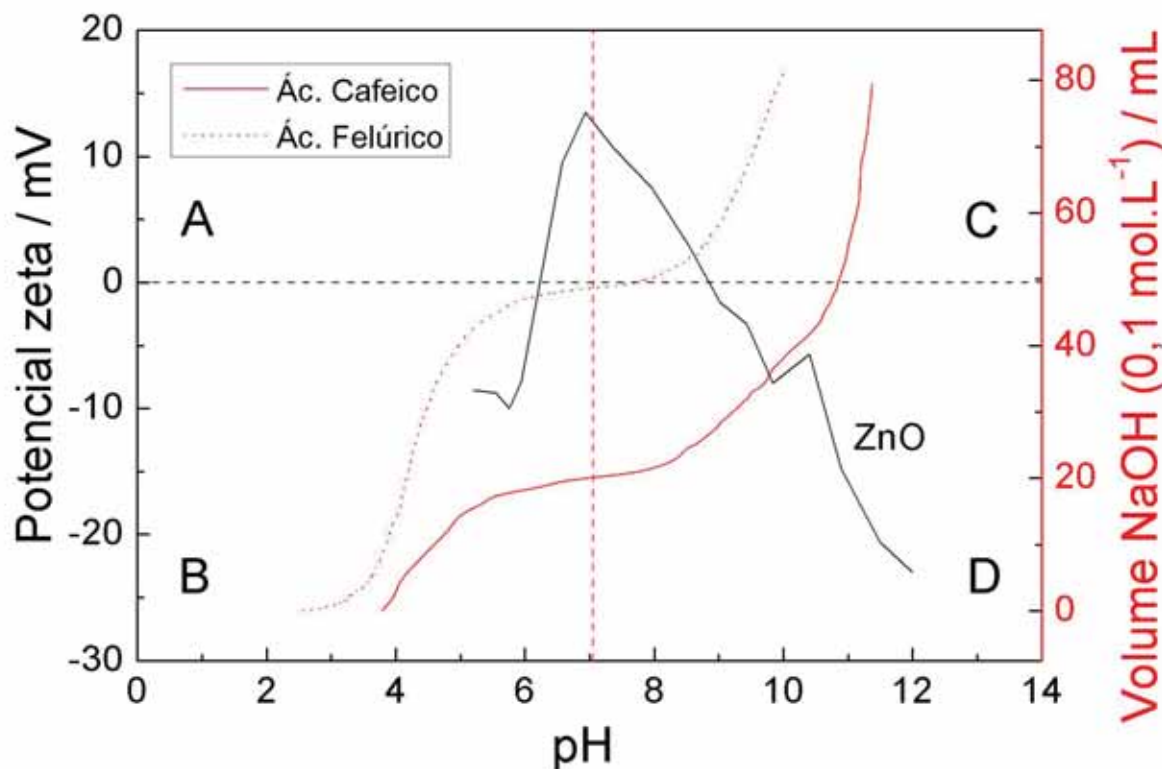


Figura 14: Potencial zeta em função do pH para o ZnO obtido pelo método sol-gel (curva preta, linha cheia) e função inversa do pH em função do volume de base adicionado para a construção da curva de titulação dos ácidos orgânicos (curvas vermelhas, linha cheia = ácido cafeico e linha pontilhada = ácido ferúlico). O gráfico foi dividido em quadrantes A, B, C e D pelas linhas tracejadas preta e vermelha, em que a primeira indica o limiar para se atingir o ponto isoelétrico do ZnO e a segunda um dos pK_a 's dos ácidos orgânicos.

Os quadrantes A e B apresentam os ácidos na forma de carboxilato, enquanto que o ZnO pode ter cargas positivas e negativas, definindo um primeiro ponto isoelétrico (~ 6). Geralmente nesse pH, as partículas podem estar sendo dissolvidas, o que leva a valores negativos de potencial zeta. Assim, medidas mais confiáveis são realizadas em pH que estabilizam dispersões das partículas, sem que haja dissolução das mesmas. Os quadrantes C e D apresentam o verdadeiro ponto isoelétrico do ZnO ($pI = 9$) e os ácidos orgânicos com o hidrogênio do grupo carboxilato e parte dos hidrogênios fenólicos dissociados. Logo,

analisando as curvas, o pH ideal para a associação do ZnO com os ácidos orgânicos está na faixa compreendida entre 7-9. Segundo o procedimento descrito na parte experimental, em ambos os casos, isto é, método sol-gel e do refluxo, o pH escolhido foi 8,5: suficientemente ácido (baixo) para garantir uma superfície positiva do ZnO e suficientemente básico para garantir a dissociação dos ácidos orgânicos.

As associações entre o ZnO e o ácido cafeico não apresentaram resultados satisfatórios. Invariavelmente, as associações do ácido cafeico com as amostras de ZnO resultaram na decomposição do ácido orgânico. As amostras obtidas apresentaram inicialmente coloração verde-escura, sendo levadas a coloração preta quando expostas a luz ambiente. Na **Figura 15** são apresentadas fotos das amostras resultantes da associação do ZnO com o ácido cafeico. Como o efeito de degradação foi o mesmo para as duas amostras, tanto utilizando ZnO obtido pelo método sol-gel quanto ZnO comercial (método do refluxo), a degradação deve ser preferencialmente uma função da estrutura do ácido cafeico e das condições utilizadas na preparação da associação.

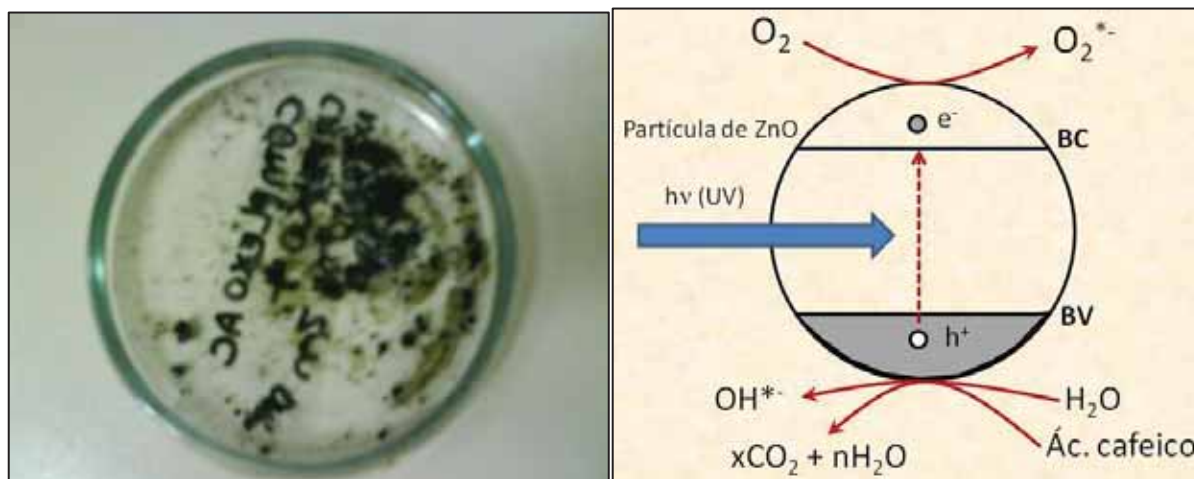


Figura 15: Fotos ilustrativas do aspecto das amostras obtidas pela associação do ácido cafeico com o ZnO, obtido pelo método sol-gel. Os produtos obtidos pelo método do refluxo (usando ZnO comercial) e o complexo de Zn^{2+} /Ácido cafeico apresentam as mesmas características. Ao lado da foto, é apresentado o mecanismo de fotodegradação do ácido cafeico.

É interessante notar que o ZnO atua como um catalisador para a fotodegradação do ácido cafeico. O mecanismo pode envolver a oxidação do ácido orgânico, levando a

formação de água, CO₂ (e/ou CO). Além disso, o ZnO pode produzir radicais livres, tais como o radical hidróxido e degradar o produto natural (**Figura 15**).

As associações de ZnO com ácido ferúlico apresentaram os melhores resultados. As amostras apresentaram uma coloração amarelada, que é um indicativo da interação entre os filtros (EGERTON et al., 2008). No caso do ácido ferúlico não há indicativo de sua degradação, indicando em princípio que o método utilizado foi eficaz para a obtenção do filtro híbrido. Outros casos de associação entre filtros orgânicos, isto é, o Eusolex 9020[®] e Uvinul-A-Plus[®], que são filtros comerciais extensamente utilizados em formulações de protetores solares, com o filtro inorgânico ZnO já foram produzidas pelos mesmos métodos de preparação (PASQUALOTTO, 2009).

A análise do difratograma de raios X (**Figura 16**) da associação ácido ferúlico/ZnO é que estes possuem cristalinidade semelhante ao ZnO utilizado no método de preparação, indicando que a natureza das partículas foi mantida. É provável que haja dissolução de parte das partículas, reduzindo o seu diâmetro médio. Este fato só beneficia a formação do produto associado, pois uma diminuição do tamanho médio de partícula levará a uma maior superfície disponível para a interação entre o filtro orgânico e o ZnO. Estas reflexões estão relacionadas a distâncias interplanares grandes, características de compostos orgânicos e complexos. Assim, é possível que parte do ácido orgânico cristalize ou complexe com íon Zn²⁺.

Já a associação obtida pelo método sol-gel leva a um produto de baixa cristalinidade. Apenas duas reflexões do ZnO são observadas no difratograma e as reflexões com baixo ângulo Bragg estão presentes. Associações com outros filtros orgânicos, tais como Eusolex 9020[®] e Uvinul-A-Plus[®] (PASQUALOTTO, 2009), indicaram que o produto majoritário é de ZnO/Filtro orgânico, mas a formação de complexos e nesse caso, contraditoriamente, há excesso de filtro orgânico no produto. Além disso, a presença do filtro orgânico durante a

hidrólise do precursor que leva ao ZnO pode ocasionar a formação de partículas menores, e que de fato têm cristalinidade baixa.

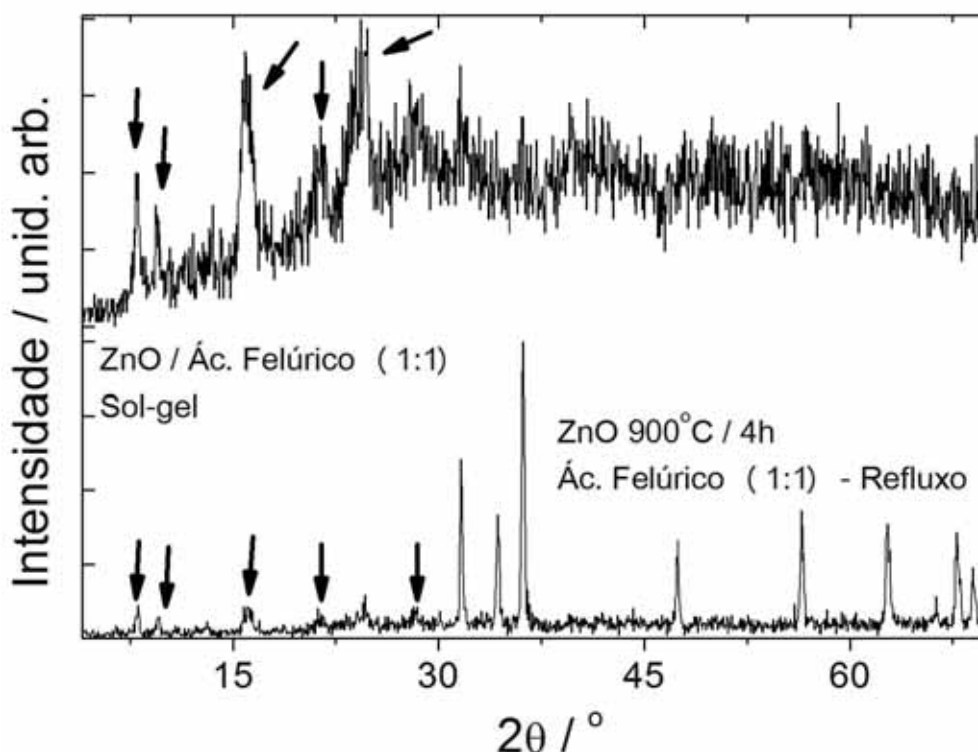


Figura 16: Difratoograma de raios X das associações de ácido ferúlico obtido por sol-gel e pelo método do refluxo.

A maior indicação da interação entre a forma dissociada do ácido ferúlico (felurato) e a superfície do ZnO vem dos espectros de absorção no infravermelho (IV). Antes de analisar o perfil espectral IV das associações, é conveniente estabelecer uma representação esquemática (**Figura 18**) da associação entre o ácido ferúlico e a superfície do ZnO baseado no trabalho de Pasqualotto et al. (2009). Segundo Pasqualotto et al. (2009), as associações entre os filtros orgânico/inorgânico, geram partículas com pelo menos três regiões distintas. Como se trata de um ácido, a tendência é o desgaste das partículas, formando partículas e agregados menores. Todas as partículas são rodeadas por camadas de associações, complexos de Zn^{2+} com o ácido orgânico e moléculas isoladas do ácido.

Havendo a formação de complexos de Zn^{2+} /Felurato, podem ocorrer diversos tipos de coordenação do grupo carboxilato com íons Zn^{2+} e com a superfície do ZnO. Como a complexação ou ligação através do grupo carboxilato é altamente favorecida, é provável que outro ponto de complexação na molécula não favoreça a formação de ligação Zn-O (a partir do grupo fenolato). Deste modo, analisando apenas a coordenação pelo grupo carboxilato, esta pode ocorrer de forma monodentada, bidentada tipo quelato e bidentada tipo ponte. Os três tipos de coordenação estão representados na **Figura 17**.

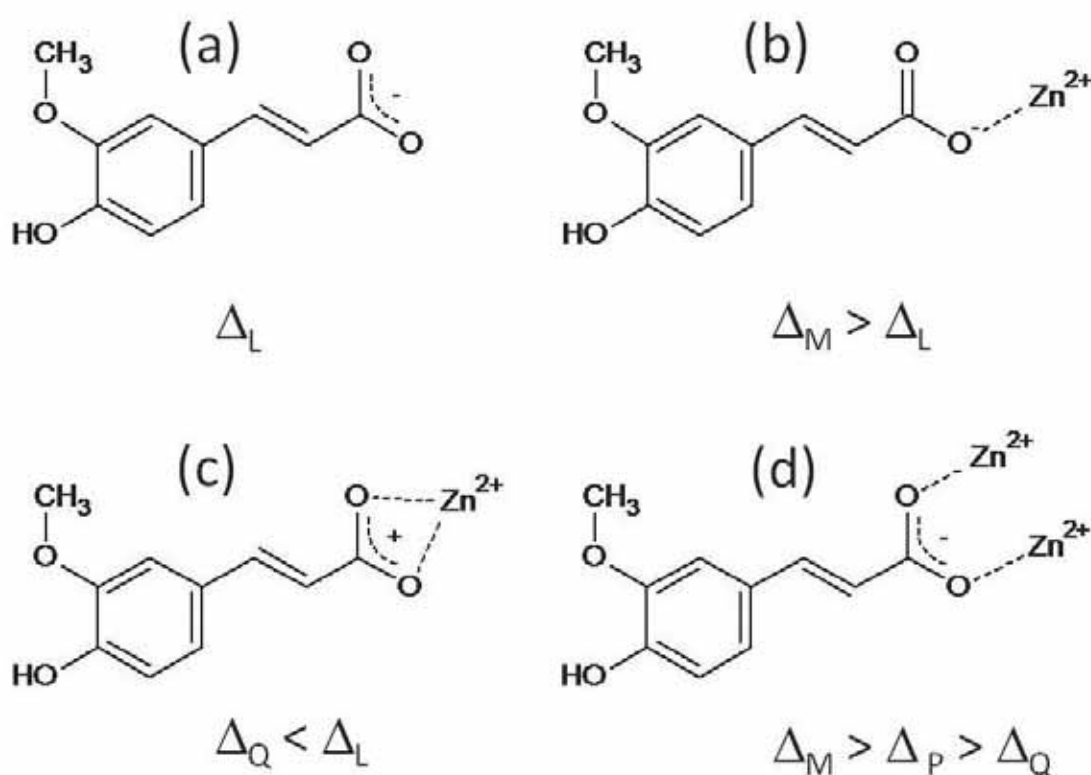


Figura 17: Ligante na forma livre felurato (a) e três possíveis formas de complexação: monodentada – M – (b), bidentada tipo quelato – Q – (c) e bidentada tipo ponte – P – (d). A carga global das espécies é obtida pela soma da carga de cada espécie coordenante. A quantidade Δ refere-se à diferença entre o número de onda da deformação $\delta(\text{COO}^-)$ assimétrico e $\delta(\text{COO}^-)$ simétrico.

Segundo Nakamoto (1997), é possível atribuir o modo de coordenação do ligante com o metal através das bandas de deformação do grupo carboxilato. A diferença (Δ) entre a posição das deformações assimétrica e simétrica indica se o metal se coordenou de forma

monodentada ou bidentada. Na coordenação monodentada, Δ é maior para a espécie coordenada em relação ao ligante isolado. Já na forma bidentada do tipo quelato, Δ é menor em relação ao ligante. Finalmente, para a forma bidentada em ponte, Δ é intermediário aos valores de Δ para a forma monodentada e bidentada tipo quelato.

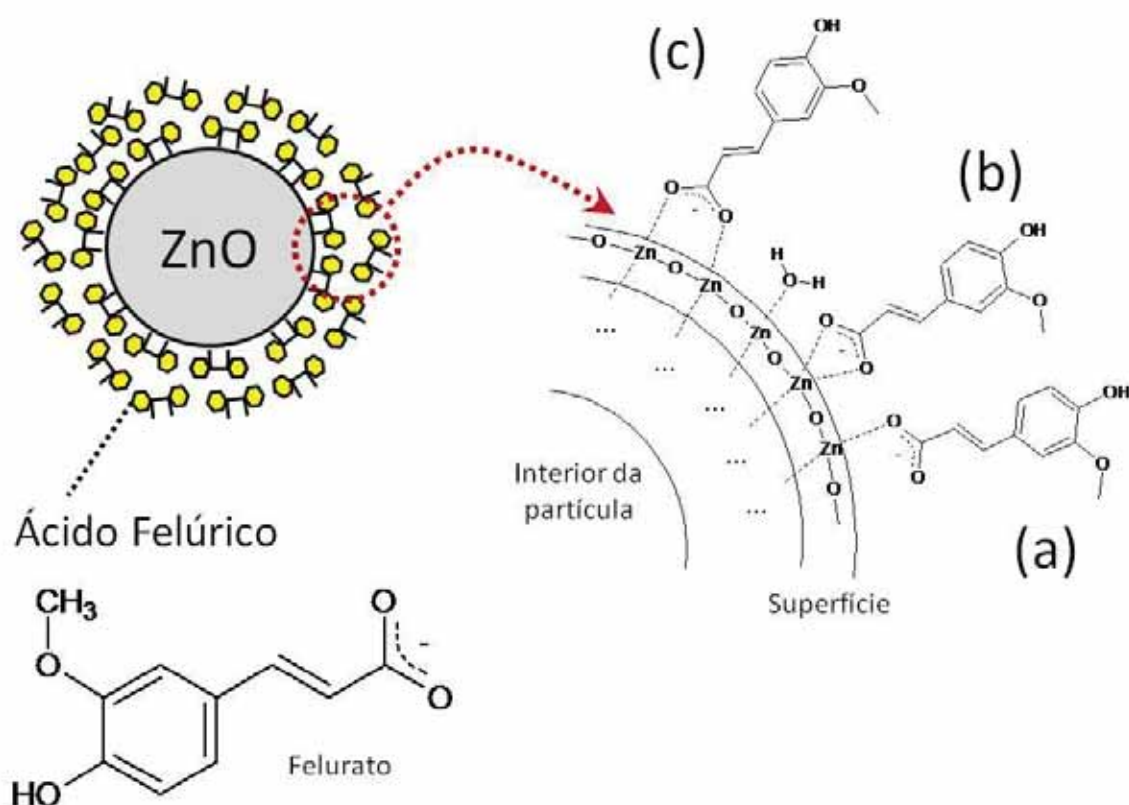


Figura 18: Representação esquemática da associação entre a superfície do ZnO e o ácido felúrico na forma dissociada. É apresentada uma partícula associada, a forma dissociada do ácido e os tipos de ligação do grupo carboxilato na superfície do ZnO: (a) monodentado, (b) bidentado tipo quelato e (c) bidentado tipo ponte.

Como resultado das considerações estabelecidas, é possível representar a associação do ZnO com o ácido ferúlico segundo a ilustração da **Figura 18**. Na representação da associação, foram apresentadas as três formas de ligação do ácido ferúlico com a superfície do ZnO. Também deve ser considerada a formação de interações tipo dipolo permanente-dipolo permanente, ligações de hidrogênio e puramente eletrostáticas. No entanto, a maior contribuição deve ser da formação de ligações Zn-O, semelhantes as que ocorrem em

complexos entre o Zn^{2+} e ácido ferúlico. Aparentemente, a formação do complexo deve dar informações valiosas sobre a natureza da ligação do felurato na superfície do ZnO.

Outra evidência da formação da ligação entre o grupo carboxilato do ácido ferúlico e o ZnO, está relacionada com a tensão superficial das partículas de ZnO. Por estarem da superfície, os íons óxido e Zn^{2+} compartilham de maior força exercida, já que estão diretamente ligados apenas às outras espécies do retículo cristalino do ZnO, em relação a íons contidos no interior da partícula. Assim, pode ocorrer uma maior estabilização destes íons, com a formação da ligação entre os cátions Zn^{2+} presentes na superfície e o filtro orgânico.

Os espectros IV do ZnO (comercial), ácido ferúlico e associações obtidas pelo método sol-gel e do refluxo estão representados na **Figura 19**. De início, deve ser observado que o ZnO comercial e o ZnO obtido pelo método sol-gel apresentam perfis espectrais semelhantes. Sendo assim, apenas o ZnO comercial foi apresentado na **Figura 19**. Comparando as curvas do ácido ferúlico com as associações, é fácil notar que os espectros possuem bandas diferentes, isto é, diversas bandas presentes nos espectros do ácido somem ou desdobram-se. Esta é a primeira indicação da formação de ligação entre a superfície do ZnO e o ácido ferúlico. As principais bandas e suas atribuições foram indicadas na **Tabela 2**.

A primeira banda a ser analisada é referente ao estiramento Zn-O. Esta ligação tem um caráter iônico grande, e consequentemente aparecerá em valores de número de onda baixos. Para o ZnO, a banda está centrada em torno de 446 e 486 cm^{-1} . As mesmas bandas⁶ (444 e 469 cm^{-1}) estão presentes no espectro da associação obtido pelo método sol-gel e contraditoriamente, ausente no espectro da associação obtida pelo método do refluxo.

⁶ A incerteza no número de onda dos espectros registrados é de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$.

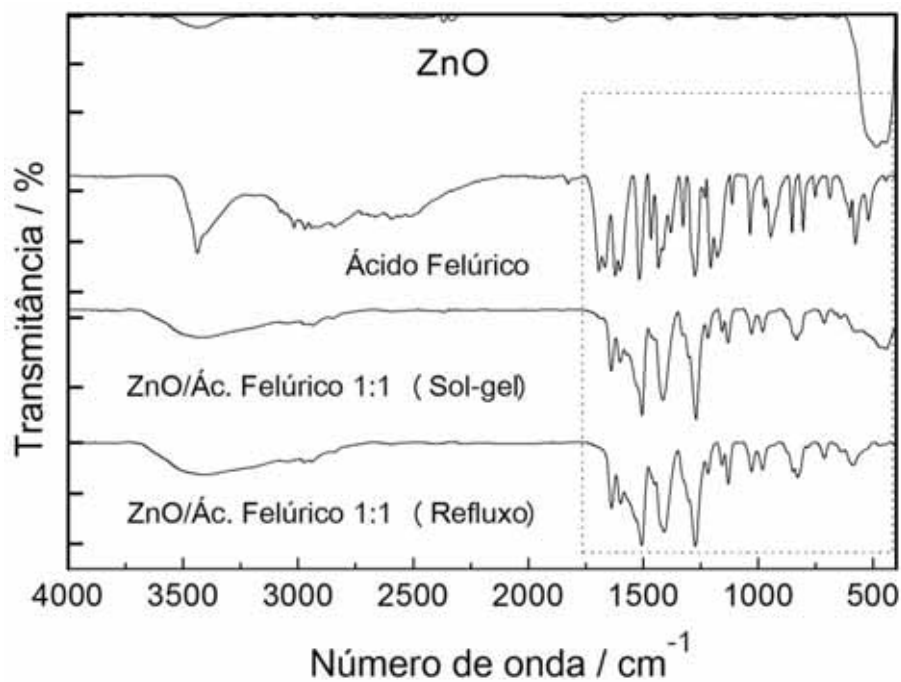


Figura 19: Espectro de infravermelho (IV) do ZnO (comercial), do ácido ferúlico e das associações entre ZnO e ácido ferúlico. O espectro IV do ZnO obtido pelo método sol-gel é semelhante ao espectro do ZnO comercial.

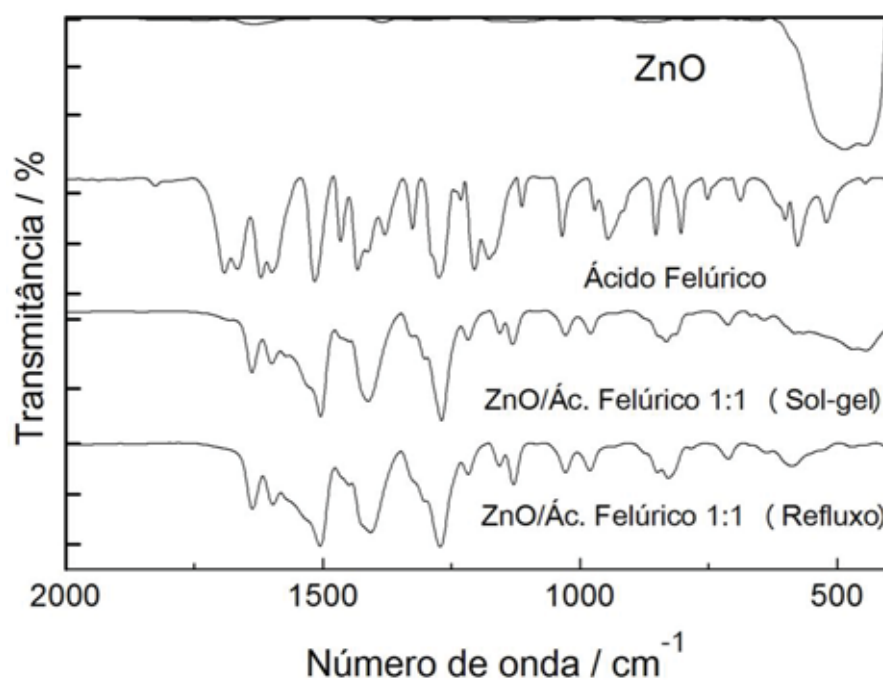


Figura 20: Ampliação do espectro de infravermelho (IV) na região de 2000-435 cm^{-1} do ZnO (comercial), do ácido ferúlico e das associações entre ZnO e ácido ferúlico. O DRX para o ZnO obtido pelo método sol-gel é semelhante ao espectro do ZnO comercial.

Tabela 2: Atribuição das bandas de IV das amostras de ZnO comercial, do ácido ferúlico e das associações entre ZnO e ácido ferúlico obtidas pelo método sol-gel e refluxo (NAKAMOTO, 1997).

Atribuição	cm ⁻¹			
	ZnO	Ác. Ferúlico	Sol-gel*	Refluxo**
v(Zn-O)	446		444	
v(Zn-O)	486		469	
		521		
		577	587	588
		601		
δ(C=C-H)		688	712	711
δ(C=C-H)		752		
		803	815	828
δ(O-C=O)		854	832	850
δ(O-H:::O) dím.		945		
		971	975	980
		1035	1028	1028
		1113	1131	1131
		1177	1156	1157
		1205	1218	1217
v(C-O)		1232		
v(C-O) dímero		1275	1269	1272
			1302	1304
v(C=C)		1326	1326	1328
		1379		
δ(COO⁻)_{sim}		1412	1412	1407
		1433	1430	1429
		1465	1467	
v(C=C)		1516	1504	1505
			1574	
v(COO⁻)_{sim} +		1600	1600	1597
v(C=O)_{ass} +		1620	1638	1637
v(C=C)_{ass}		1666		
δ(COO⁻)_{ass}		1691		

*Associação ZnO/Ácido Ferúlico (1:1) obtida pelo método sol-gel.

**Associação ZnO/Ácido Ferúlico (1:1) obtida pelo método do refluxo.

A ausência da banda de estiramento Zn-O na associação obtida por refluxo não implica na ausência de ZnO no produto, pois esta foi apontada pelo DRX. Outra explicação para a ausência da banda no espectro é seu deslocamento para números de onda inferiores a 430 cm⁻¹.

Há um deslocamento de 17 cm⁻¹ para o estiramento Zn-O de maior energia (486 e 469 cm⁻¹). Como se trata de um deslocamento para menores valores de número de onda, a banda em 469 cm⁻¹ indica um enfraquecimento da ligação Zn-O, indicando interação do [Zn] com outra espécie química. A espécie química que se coordena deve ser o grupo carboxilato, um

dos pontos de coordenação do ácido ferúlico na forma dissociada. Este composto apresenta um conjunto de duas bandas, em cada conjunto é formado por duas outras bandas, isto é: 1691 e 1666; e 1620 e 1600 cm^{-1} . O primeiro conjunto, em maiores números de onda, é referente à deformação assimétrica do grupo carboxilato. Nas associações, esta vibração não está presente, aparecendo apenas o segundo conjunto, com bandas centradas em 1638 e 1600; e 1637 e 1597 cm^{-1} , para a associação obtida por sol-gel e refluxo respectivamente. Nessa região ocorrem sobreposições de diversas bandas, tais como componentes da deformação simétrica e assimétrica do grupo carboxilato, além de estiramentos assimétricos da carbonila (C=O) e da ligação dupla (C=C). Um deslocamento de $\sim 18 \text{ cm}^{-1}$ para o primeiro componente do segundo conjunto.

Existe mais um componente da deformação do grupo carboxilato, que fica em torno de 1433 e 1412 cm^{-1} na forma dissociada do ácido ferúlico. Nas associações apenas a banda de 1412 (associação pelo método sol-gel) e 1407 (associação pelo método do refluxo) estão presentes. Fazendo a diferença entre essas bandas e deformação assimétrico do grupo carboxilato, é possível atribuir o tipo de ligação entre esse grupo e a superfície do ZnO. Os valores dessa diferença, como mostrados na **Figura 17**, estão na **Tabela 3**.

Tabela 3: Posição (em cm^{-1}) das deformações assimétrica e simétrica do grupo carboxilato presentes no ácido ferúlico e nas associações obtidas pelo método sol-gel e método do refluxo. O valor de Δ refere-se à diferença entre a posição das deformações.

Composto	$\delta(\text{COO}^-)_{\text{ass}} / \text{cm}^{-1}$	$\delta(\text{COO}^-)_{\text{sim}} / \text{cm}^{-1}$	Δ / cm^{-1}
Ácido ferúlico	1691	1433	258
Sol-gel*	1638	1430	208
Refluxo**	1637	1429	208

*Associação ZnO/Ácido Ferúlico (1:1) obtida pelo método sol-gel.

**Associação ZnO/Ácido Ferúlico (1:1) obtida pelo método do refluxo.

As associações possuem os mesmos valores de Δ , isto é, 208 cm^{-1} . Valores de Δ para as associações que sejam menores que Δ do ligante, sugerem coordenação bidentada do tipo quelato. No entanto, este tipo de complexação ocorre com valores de Δ superiores aos

observados nos espectros de IV das associações, fato que pode indicar um valor intermediário aos das complexações tipo monodentada e bidentada tipo quelato. Assim, apesar do difratogramas de raios X não terem suas estruturas analisadas por refinamento de Rietveld, existem indicações de que a ligação do ligante felurato ocorra de maneira bidentada tipo ponte com a superfície do ZnO (CAGNIN, DAVOLOS, 2009). Existem outras bandas que indicam a ocorrência da associação, mas todos de menor importância em relação ao grupo carboxilato. Ainda deve ser ressaltado o estiramento (C-O) presente em 1232 cm^{-1} no ácido ferúlico e ausente no espectro de IV das associações. Todas as demais bandas de IV estão atribuídas na **Tabela 3**.

Para finalizar a parte espectroscópica, faltam serem analisados os espectros de reflectância difusa e absorção das associações, bem como o comportamento do bandgap e comprimento de onda crítico para absorção de radiação UV pelos produtos. Os espectros de reflectância difusa do ZnO, ácido ferúlico e da associação entre ambos, obtida pelo método do refluxo estão representadas na **Figura 21**.

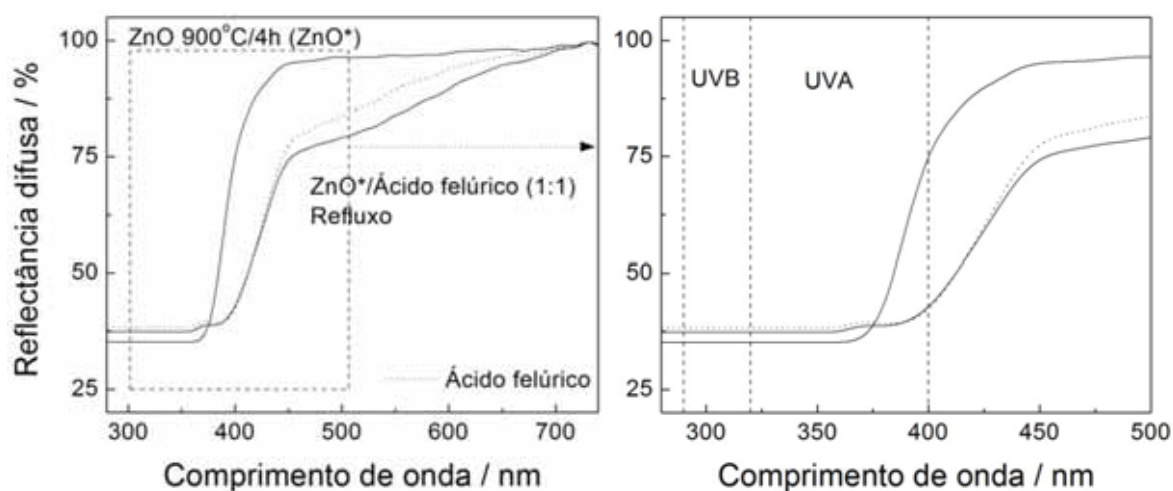


Figura 21: Espectros de reflectância difusa do ZnO comercial tratado 900°C / 4h, ácido ferúlico e associação ZnO/Ácido ferúlico obtido pelo método do refluxo

A região de 280-350 nm foi obtida pela interpolação do valor de reflectância em 360 nm. Os espectros do ácido ferúlico e da associação obtida pelo método do refluxo são semelhantes, com uma inclinação mais suave da borda de absorção da associação e maiores valores de espalhamento de luz na região do visível. Apesar da semelhança entre os espectros, o deslocamento da borda de absorção do ZnO em relação à associação é considerável. Além disso, dadas as evidências de formação da associação pelo espectro de IV, há um deslocamento para o vermelho da borda de absorção da associação, a qual é responsável por um aumento da região de absorção de radiação UV. Esse deslocamento cobre praticamente todo o UVA (limite superior de λ de 400 nm), tornando a associação um possível absorvedor espectral amplo e um candidato a filtro híbrido em formulações de protetores solares.

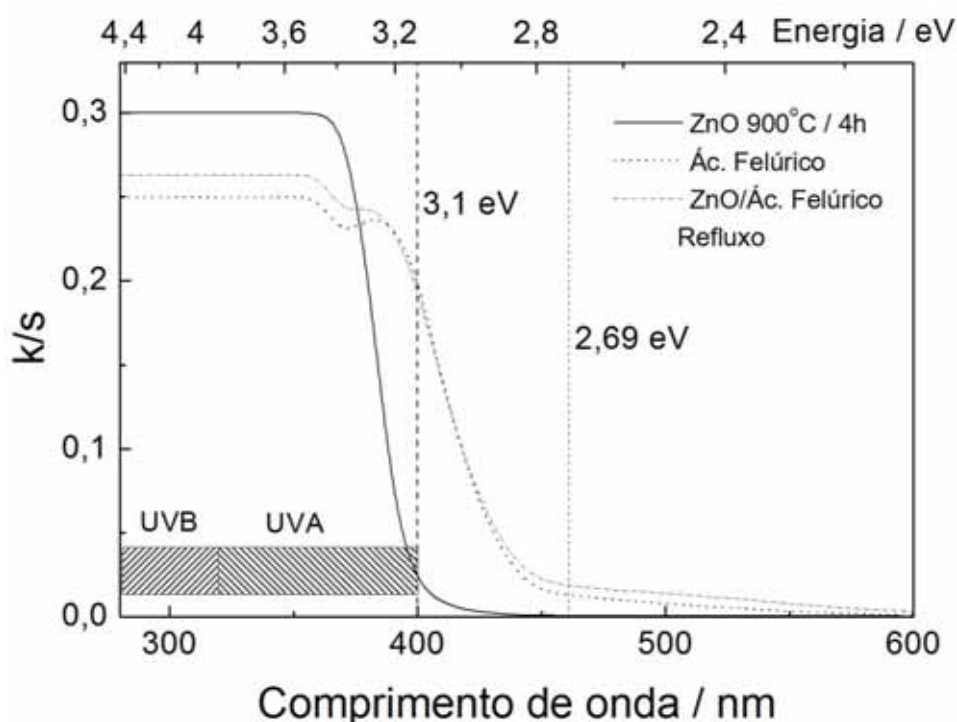


Figura 22: Espectro de absorção do ZnO comercial tratado a 900°C / 4h, Ácido ferúlico e associação ZnO/Ác. Ferúlico obtido pelo método do refluxo. As linhas verticais representam os bandgaps do ZnO (3,1 eV) e da associação ZnO/Ác. Ferúlico (2,69 eV).

Para a análise da evolução do bandgap da associação em relação aos filtros inorgânicos e orgânicos separados, foram obtidos os espectros de absorção segundo a aproximação de Kubelka-Munk, seguida da linearização de Tauc. Os espectros de absorção, juntamente com bandgap estão representados na **Figura 22**. Os valores de bandgap obtidos para o ZnO e o ácido ferúlico foram de 3,10 e 2,69 eV respectivamente. O bandgap do composto associado é ligeiramente menor que do ácido ferúlico, ou seja, 2,66 eV.

Com relação à associação entre o ZnO e o ácido ferúlico obtido pelo método sol-gel, os espectros de reflectância difusa estão representados na **Figura 23**.

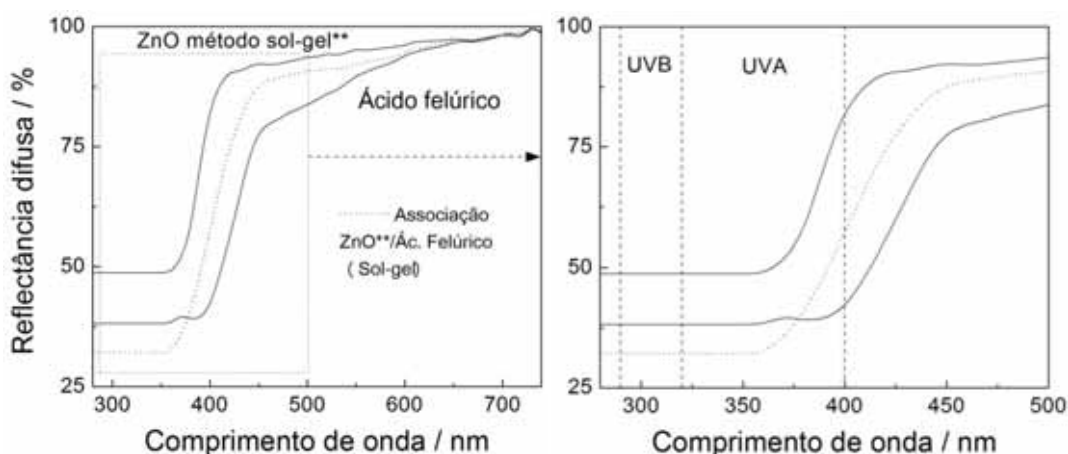


Figura 23: Espectros de reflectância difusa do ZnO obtido pelo método sol-gel, ácido ferúlico e associação ZnO/Ác. Ferúlico obtido pelo método sol-gel.

A associação entre o ácido ferúlico e ZnO obtida pelo método sol-gel apresenta um bandgap intermediário ao ZnO e ao ácido ferúlico. Apesar de apresentar um resultado inferior a associação obtida pelo método do refluxo, há um deslocamento significativo da borda de absorção do produto em relação ao ZnO. Além disso, há um aumento da absorção da associação em relação ao ácido ferúlico. Os espectros de absorção obtidos pela aproximação de Kubelka-Munk a partir dos espectros de reflectância difusa estão representados na **Figura 24**. Juntamente com os limites do UVB e UVA, os espectros foram representados com o bandgap da associação e do ácido ferúlico. Ambos foram obtidos a partir da linearização de

Tauc, considerando uma transição $BV \rightarrow BC$ direta. O valor do bandgap da associação é de 2,85 eV.

Em relação à associação obtida pelo método do refluxo (2,66 eV), o bandgap da associação ZnO/Ác. Ferúlico obtida por sol-gel apresenta maior valor, o que indica um menor deslocamento para o vermelho. Este fato pode ser explicado de duas maneiras. Na primeira é uma associação menos efetiva em relação ao método do refluxo, o que seria pouco provável, já que tamanho médio de partícula obtida no método sol-gel é menor. No entanto, o próprio tamanho de partícula pode influenciar o bandgap da associação. Partículas nanométricas podem apresentar um efeito de confinamento quântico da função de onda do par e^-h^+ pelas próprias fronteiras da partícula. Sendo o tamanho de partícula da mesma ordem de grandeza do raio de Bohr do éxciton formado a partir do par e^-h^+ e o bandgap do material tende a aumentar (FLOR, 2007). No caso do ZnO, o raio de Bohr do éxciton está próximo de 30 nm, isto é, da mesma ordem de grandeza do tamanho de partícula obtido pelo método sol-gel (FLOR, 2007). Assim o deslocamento para o vermelho devido à associação compete com o deslocamento para o azul causado pela diminuição do tamanho de partícula.

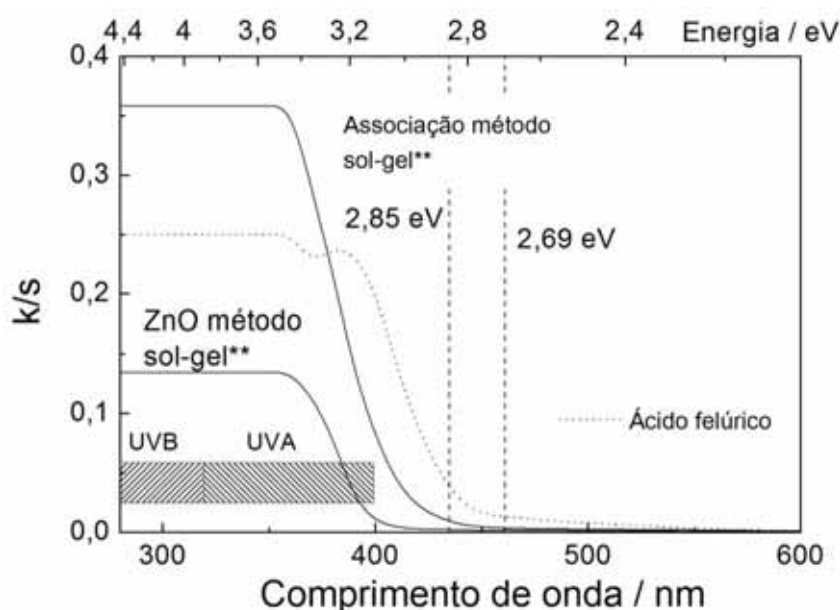


Figura 24: Espectros de absorção obtidos pela aproximação de Kubelka-Munk a partir dos espectros de reflectância difusa do ZnO obtido pelo método sol-gel, do ácido ferúlico e da associação ZnO/Ác. Ferúlico obtida pelo método sol-gel.

O deslocamento para o vermelho causado pela associação entre o ácido ferúlico e a superfície do ZnO pode ser explicada pela formação do complexo entre Zn^{2+} e ácido ferúlico. Com o intuito de estudar a natureza da ligação presente na associação, foram estudados os complexos de $\text{Zn}^{2+}/\text{Ác. orgânicos}$ (ácido cafeico e ácido ferúlico) nas proporções 1:2 e 1:3. Como apenas as associações com ácido ferúlico resultaram em produtos satisfatórios, apenas os complexos $\text{Zn}^{2+}/\text{Ác. Ferúlico}$ serão discutidos, embora os mesmos argumentos também sejam válidos para o complexo $\text{Zn}^{2+}/\text{Ác. Cafeico}$. O comportamento do espectro de absorção do complexo em relação ao ZnO e ou ao ácido ferúlico é semelhante ao das associações, com deslocamento da borda de absorção para maiores valores do comprimento de onda.

Para explicar tal efeito, é necessário entender qual o efeito da formação da ligação Zn-O no grupo carboxilato e seu efeito na transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ácido ferúlico na forma dissociada. A análise cuidadosa da estrutura do ácido ferúlico revela que todos os carbonos que formam a molécula são sp^2 , com exceção do carbono metílico do grupo metoxila. Na forma dissociada, os orbitais π e π^* distribuem-se por toda a estrutura do ânion. O efeito de ressonância gera uma maior estabilização do orbital π^* , já que nessa situação, o caráter antiligante é consideravelmente diminuído. Assim, a energia deste orbital diminui, tornando menor o espaçamento π/π^* - causando um efeito batocrômico (**Figura 25**).

A formação da ligação Zn-O a partir do grupo carboxilato tem um efeito semelhante ao descrito anteriormente, mas agora, o efeito atinge o orbital π . Apesar de elétrons ocupando orbitais não-ligantes localizados nos átomos de [O] do grupo carboxilato, a ligação formada tem caráter iônico elevado, o que induz grande densidade eletrônica na direção do ponto de complexação. Este efeito indutivo tende a enfraquecer as ligações de todo o sistema π , levando a uma desestabilização do orbital π . Assim, a uma diminuição do espaçamento de energia do sistema π/π^* - causando um efeito batocrômico adicional (**Figura 25**).

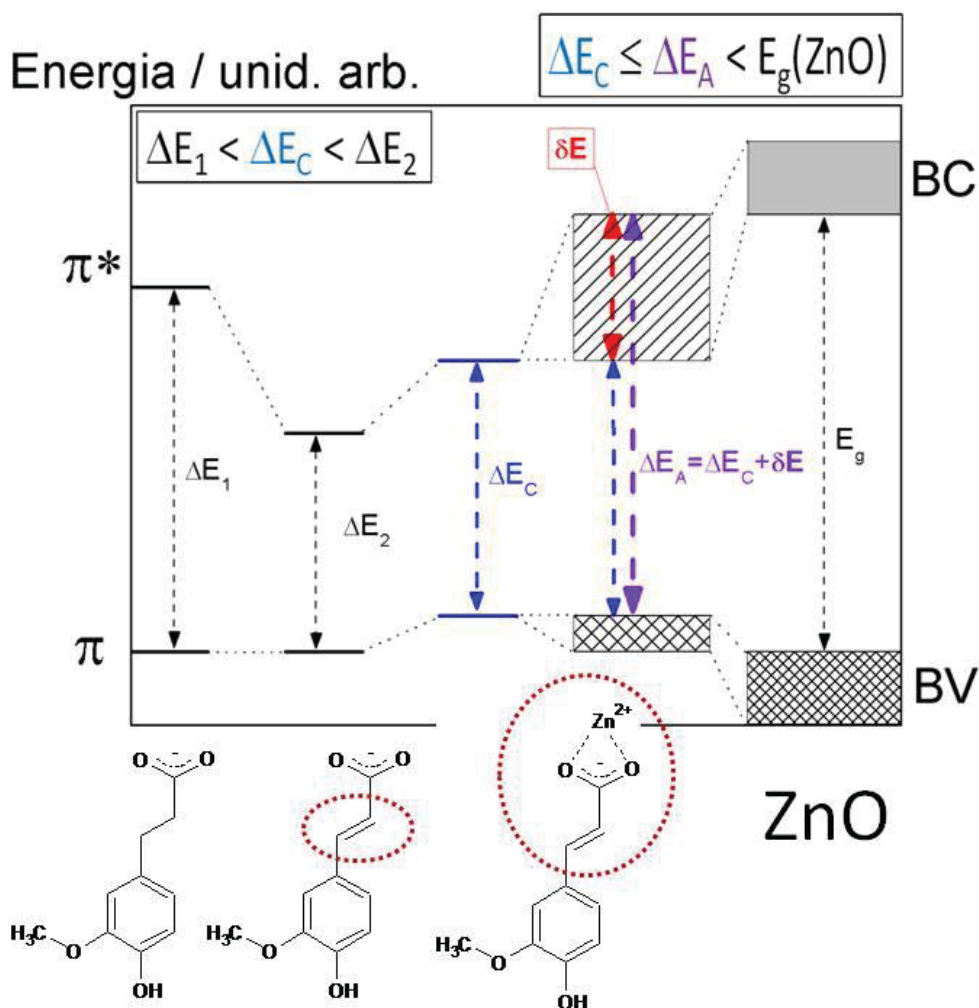


Figura 25: Diagrama de energia representando a diminuição do espaçamento de energia entre os orbitais π e π^* do ácido 3-(3-hidróxi-2-metoxibenzil)-propanóico, do ácido ferúlico e parte do complexo entre Zn^{2+} e o ácido ferúlico.

O desempenho das atividades no bloqueio da radiação UV também é de grande importância. Para tal, serão analisadas as razões UVA/UVB dos filtros solares orgânicos e inorgânicos, bem como das associações. A razão UVA/UVB indica o desempenho relativo dos filtros solares no UVA e UVB, sendo um parâmetro amplamente utilizado na descrição da eficiência dos filtros e protetores solares.

As razões UVA, UVB e UVA/UVB estão representadas na **Figura 26**. Todos os filtros apresentam valores satisfatórios para a razão UVA/UVB. Os filtros orgânicos isolados apresentam as maiores razões UVA/UVB, no entanto, o desempenho absoluto em uma dada

região é relativamente baixo. Os filtros inorgânicos apresentam maior variação em termos da absorção absoluto em cada região (UVA e UVB) e consequentemente na razão UVA/UVB. Por outro lado, os filtros associados apresentam melhores desempenhos tanto nas regiões UVA e UVB isoladas, quanto razões UVA/UVB similares aos filtros orgânicos.

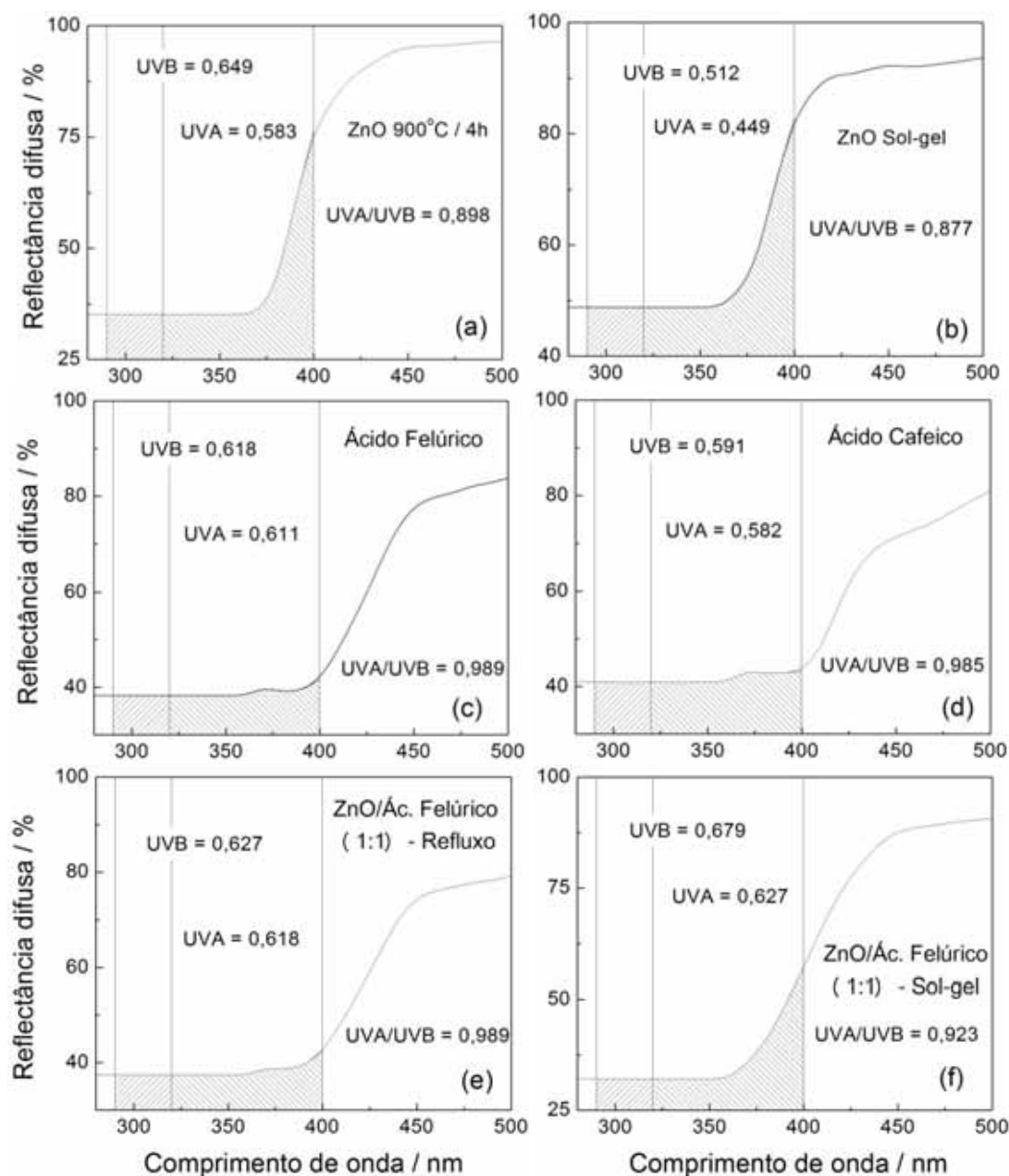


Figura 26: Razões UVA, UVB e UVA/UVB para os filtros solares: (a) ZnO tratado a 900°C / 4h, (b) ZnO obtido pelo método sol-gel, (c) Ácido ferúlico, (d) Ácido Cafeico, (e) Associação ZnO/Ác. ferúlico obtida pelo método do refluxo, e (f) Associação ZnO/Ác. ferúlico obtida pelo método sol-gel.

Comparativamente as associações têm razões UVA/UVB semelhantes, no entanto aquela obtida pelo método do refluxo apresentou melhores parâmetros de absorção, pois apresenta um menor valor de bandgap em relação à associação obtida pelo método sol-gel. Além disso, cabe ressaltar que na utilização de associações, o uso de um efeito indesejado (coloração amarelada derivada da interação filtro inorgânico/filtro orgânico), como descrito por Egerton (2008), se controlado para evitar absorções elevadas em comprimentos de onda maiores que 400 nm, podem fornecer filtros híbridos com desempenho superior ao de formulações com misturas de filtros solares e absorção de amplo espectro na região do UV.

Essa tendência de melhora dos parâmetros de absorção de radiação no UVA, UVB e no desempenho relativo UVA/UVB torna as associações de filtros inorgânicos com filtros orgânicos derivados de produtos naturais candidatos em potencial para a aplicação em formulações de protetores solares.

5. PERSPECTIVAS E TRABALHOS FUTUROS

Os filtros híbridos estão sendo utilizados em formulações de protetores solares e estudos relacionados ao fator de proteção solar estão em andamento. Estes filtros híbridos, que combinam ZnO e produtos naturais, servirão de base para o desenvolvimento de filtros solares híbridos contendo moléculas mais complexas e de maior ação antioxidante, tais como os flavonóides, biflavonóides e xantonas.

Os estudos de filtros híbridos utilizando ácido cafeico também estão em andamento, com a utilização de novas rotas de preparação, com o intuito de se evitar a fotodegradação do filtro orgânico. Já foi constatado que o pH tem grande influência no processo oxidativo do ácido cafeico e associações mais estáveis com esse produto natural estão sendo obtidas.

Apesar de não terem sido relatadas nesta monografia, as associações dos ácidos orgânicos com sílica também resultaram em produtos com características interessantes para

aplicação em protetores solares. Dentre outras características, as associações com SiO_2 possuem fotoestabilidade muito maior que os filtros com ZnO , pois a sílica apresenta um baixo potencial para a formação de radicais livres. Além disso, são utilizadas quantidades menores de filtros orgânicos, fato que recentemente tem despertado o interesse de estudos farmacológico, e se faz o uso do grande espelhamento de luz causado pela sílica.

Futuramente propõe-se estudar formulações de protetores a base de filtros híbridos de SiO_2 /produtos naturais para a produção protetores que apresentam baixa fotodegradação e poder antioxidante elevado, características fundamentais para protetores solares de alto desempenho.

6. CONCLUSÕES

Foram obtidas associações de ZnO com os produtos naturais ácido cafeico e ácido ferúlico. As associações foram preparadas por dois métodos, relacionados ao filtro inorgânico: sol-gel e do refluxo. No método sol-gel, ZnO é preparado pela hidrólise básica de precursores derivados do acetato de zinco ao mesmo tempo em que se espera a associação com os filtros orgânicos. Já pelo método de refluxo, ZnO comercial tratado a 900°C por 4h é mantido sob refluxo ($50^\circ\text{C}/3\text{h}$) a fim de obter o filtro associado.

As associações que utilizaram ácido cafeico resultaram em produtos pouco satisfatórios devido ao alto grau de fotodegradação desse filtro quando alocado na superfície das partículas de ZnO . Esse efeito foi atribuído a características estruturais da molécula, sendo fortemente dependente do pH de preparação das associações.

Com ácido ferúlico os resultados obtidos são promissores, levando a filtros híbridos com grande potencial para aplicação em formulações de protetores solares. As associações $\text{ZnO}/\text{Ác. Ferúlico}$ (1:1) obtidas pelo método sol-gel e de refluxo apresentaram características estruturais diferentes. As partículas de ZnO obtidas por sol-gel apresentaram baixa

cristalinidade quando comparadas ao ZnO comercial. A associação obtida pelo método de refluxo indicou diretamente a formação da ligação entre um ponto de coordenação do ácido na forma dissociada e a superfície do ZnO. A associação obtida pelo método sol-gel apresentou formação de fases adjacentes, provavelmente ligadas a complexos constituídos pelo ácido orgânico e Zn^{2+} .

A natureza da ligação entre o grupo carboxilato do ácido ferúlico e a superfície do ZnO foi descritas pela comparação com as ligações Zn-O (metal-oxigênio) do complexo Zn^{2+} /Felurato e explicações para o deslocamento da borda de absorção do complexo baseados na desestabilização das ligações π e π^* presentes na estrutura do ácido ferúlico. Os orbitais π e π^* distribuem-se por toda a molécula, sendo que a formação da ligação Zn-O leva a um efeito indutivo grande para o orbital π , resultando num efeito batocrômico.

Finalmente, o desempenho dos filtros híbridos em relação à absorção de luz nas regiões do UVA e UVB foi comparado com a absorção de radiação UV pelos filtros isolados. As razões UVA/UVB foram obtidas, sendo concluído que nas associações, além do ganho na absorção absoluta de radiação UV (UVA e UVB) há um aumento desse parâmetro, tornando os produtos obtidos em fortes candidatos para utilização em formulação de protetores solares.

7. REFERÊNCIAS

- ANDERSON, R. L.; CASSIDY, J. M. **J. Invest. Dermatol.** v. 61, p. 30, 1973.
- BANOV, D. et al. "Caracterização do extrato seco de *Ginkgo biloba* L. em formulações de uso tópico." **Acta Farm. Bonaerense**, v. 25, p. 219–224, 2006.
- BRINKER, C. J.; SHERER, G. W. *Sol-Gel Science*. New York: Academic Press. 1990
- CAGNIN, F.; DAVOLOS, M.R. "Synthesis and structural characterization of a new polymeric zinc(ii) complex with thiophene-2-carboxylic acid." **Journal of Coordination Chemistry**. Submetido (2009)
- CEBIM, M. A. Parâmetros espectroscópicos teóricos e experimentais do cintilador $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$, 2008. 265 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- COTTON, F. A.; WILKINSON, G. "Advanced Inorganic Chemistry" 5a ed. Wiley-Interscience, New York, 1988.
- DA CRUZ, F. M. L. Nanopartículas de sílica e ácido p-amino benzóico: um estudo de associação para protetores solares, 2008. 67 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- DRANSFIELD, G. P. "Inorganic Sunscreens" **Radiation Protection Dosimetry**, v. 91, p. 271-273, 2000.
- EGERTON, T. A. et al. "Interaction of TiO_2 nano-particles with organic UV absorbers." **Journal of Photochemistry and Photobiology A - Chemistry**, v. 193, n. 1, p. 10-17, 2008.
- FITZPATRICK, T. B., "The validity and practicality of sunreactive skin type-I through type-VI. **Archives of Dermatology Research**, v. 124, p. 869-871, 1988.
- FLOR J. Óxido de zinco modificado para utilização em protetores solares, 2007. 155 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- HEINRICH, U. et al. "Comparison of sun protection factors determined by an *in vivo* methodologies: a study with 58 different commercially available sunscreen products. **Int. J. Cosmet. Sci.** v. 26, p. 79-89, 2004.
- HOLBROOK, K. A., ODLAND, G. F. **J. Invest. Dermatol.** v. 62, p. 415, 1974.
- SCHAEFER, H.; REDELMEIER, T. E. "Skin Barrier." v. 1, p. 5, Ed. Karger, Basel, 1996.

KONIG, K. et al. "In vivo drug screening in human skin using femtosecond laser multiphoton tomography." **Skin Pharmacology and Physiology**, v. 19, p. 78-88, 2006.

MIELCZAREK, C. "Acid-base properties of selected flavonoid glycosides." **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 25, p. 273-279, 2005.

MOSTELLER, R. D. **N. Engl. J. Med.**, v. 317, p. 1098-, 1987.

MURPHY, G. "**Photodermatol. Photoimmunol. Photomed.**", v. 15, p. 34, 1999.

NAKAMOTO, K. Infrared and raman spectra of inorganic compounds. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997

NOBLESE et al. "Skin ultrastructure in senile lentigo. **Skin Pharmacology and Physiology**, v. 19, p. 95-100, 2006.

PERSSON et al. "The mutagenic effect of ultraviolet-A1 on human skin demonstrated by sequencing the p53 gene in single keratinocytes. **Photodermatol. Photoimmunol. Photomed.**", v. 18, p. 287-293, 2002.

Özgür, Ü. et al. "A comprehensive review of ZnO materials and devices." **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 041301-1-041301-103 (2005).

PASQUALOTTO, S.; CEBIM, M. A.; FLOR, J.; DAVOLOS M. R. "Association of organic-inorganic filters and its potential as a hybrid sunscreen." **Inorganica Chimica Acta**. Submetido (2009).

POPOV, A. P. et al., "Biophysical mechanisms of modification of skin optical properties in the wavelength range with nanoparticles." **Journal of Applied Physics**, v. 105, p. 102035-1-102035-6, 2009.

RANI, S. et al. Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 12, p. 1639-1645, 2008.

ROLIM, A. et al. "Validation assay for total flavonoids (as rutin equivalents) from *Trichilia catigua* Adr. Juss (Meliaceae) (and) *Ptychopetalum olacoides* Benth (Olacaceae) commercial extract." **J. AOAC Int.**, v. 88, p. 1015-1019, 2005.

ROLIM, A., et al. "Total flavonoids quantification from O/W emulsion with extract of Brazilian plants." **Int. J. Pharm.**, v. 308, p. 107-114, 2006.

SALINARO et al. **Pure Appl. Chem.** v. 71, p. 321, 1999.

SEITÉ et al. "Accumulated p53 protein and UVA protection level of sunscreens. **Photodermatol. Photoimmunol. Photomed.**", v. 16, p. 3-9, 2000.

SERPONE et al. (Eds.) **Solar Engineering 1998**, ASME, New York, 1998, pp. 287-298.

SERPONE, N.; DONDI, D.; ALBINI, A. "Inorganic and organic UV filters: their role and efficacy in sunscreens and suncare products." **Inorganic Chimica Acta**, v. 360, p. 794-802, 2007.

SMITH, K. et al. "Does imiquimod historically rejuvenate ultraviolet radiation-damaged skin?" **Dermatol. Surg.**, v. 33, p. 1419-1429, 2007.

SPANHEL, L. Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings: A survey. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 39, n. 1, p. 7-24, 2006.

STRID, J.; STROBEL, S. "Skin barrier dysfunction and systemic sensitization to allergens through the skin." **Curr. Drug. Targets Inflamm. Allergy**, v. 4, p. 531-541, 2005.

TEICHMAN, A. et al. "An in vivo model to evaluate the efficacy of barrier creams on the level of skin penetration of chemicals." **Contact dermatitis** v. 54, p. 5-13, 2006.

TOKUMOTO, M. S. et al. Catalysis and temperature dependence on the formation of ZnO nanoparticles and of zinc acetate derivatives prepared by the sol-gel route. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 2, p. 568-574, 2003.

TRABIZI, H.; MORTAZAVI, S. A.; KAMALINEJAD, M. "An *in vitro* evaluation of various Rosa damascena flower extracts as natural antisolar agent." **Int. J. Cosmet. Sci.**, v. 25, p. 259-265, 2003.

VELASCO, M. R. V. et al. "Associação da rutina com p-metoxicinamato de octila e benzofenona-3: avaliação *in vitro* da eficácia fotoprotetora por espectrofotometria de reflectância." **Lat. Am. J. Pharm.**, v. 27, n. 23-27, 2008a.

VELASCO, M. V. R. et al. "Broad spectrum bioactive sunscreens." **International Journal of Pharmaceutics**, v. 363, p. 50-57, 2008b.

VIELHABER, G. et al. "Sunscreens with an absorption maximum of ≥ 360 nm provide optimal protection against UVA1-induced expression of matrix metalloproteinase-1, interleukin-1, and interleukin-6 in human dermal fibroblast." **Photochem. Photobiol. Sci.**, v. 5, p. 275-282, 2006.

VISSCHER, M. et al. "Effects of semi-permeable membranes on skin barrier repair following tape stripping." **Archives of Dermatology Research**, v. 293, p. 491-499, 2001.

ZHU, Y. F. et al. The synthesis of nanosized TiO₂ powder using a sol-gel method with TiCl₄ as a precursor. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 16, p. 4049-4054, 2000.