

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANA CRISTINA TRINDADE CURSINO

**COMPOSTOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÂNIONS POSSUINDO FUNÇÃO
DE PROTEÇÃO SOLAR**



CURITIBA

2010

ANA CRISTINA TRINDADE CURSINO

**COMPOSTOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÂNIONS POSSUINDO FUNÇÃO
DE PROTEÇÃO SOLAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química – Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA

2010

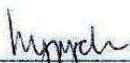
TERMO DE APROVAÇÃO

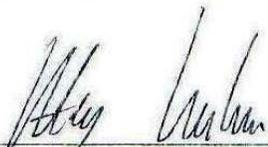
COMPOSTOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÂNIONS POSSUINDO FUNÇÃO DE
PROTEÇÃO SOLAR

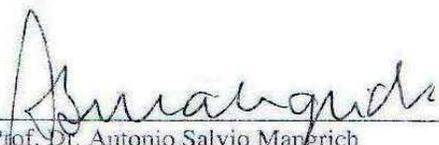
por

ANA CRISTINA TRINDADE CURSINO

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador: 
Prof. Dr. Fernando Wypych
Dep. de Química – UFPR


Prof. Dr. Adley Forti Rubira
Dep. de Química – UEM


Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 13 de agosto de 2010.

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial aos meus pais, Paulo Alves Cursino e Rita de Cássia Trindade Cursino, que são os meus maiores exemplos de superação, agradeço por todo apoio e por se preocuparem tanto com minha educação. Ao meu irmão, Paulo César T. Cursino, pelo amor e por completar minha vida. E ao meu namorado, Emir B. Saad, pela ajuda para a metodologia de análise cromatográfica, discussões químicas e, principalmente, pelo amor e paciência durante esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Fernando Wypych pela excelente orientação desde a iniciação científica, pela paciência, incentivo, compreensão e amizade.

Aos professores Dr. Antônio Salvio Mangrich e Dr^a. Shirley Nakagaki pelas contribuições durante o processo de qualificação deste trabalho e por terem aceitado compor a banca de defesa desta dissertação, contribuindo de forma significativa para a conclusão deste trabalho.

Aos professores Dr. Adley Forti Rubira e Dr. Carlos Maurício Lepiensi por terem aceitado participar da banca de defesa desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Alfredo Ricardo Marques de Oliveira pela orientação durante a iniciação científica, pela amizade e pelas contribuições na análise de cromatografia.

Ao professor Dr. Ney Mattoso pela análise de difração de elétrons em área selecionada e por toda sua ajuda para interpretação dos resultados.

Ao Dr. José Eduardo Ferreira da Costa Gardolinski (LAMIR/UFPR) pelas medidas de TGA/DTA.

A todos os colegas e amigos de Laboratório de Química do Estado Sólido pelos anos de convivência e amizade: Ademir Zimmermann, Aline Hara, Antônio Marangon, Gregório Arizaga, Leandro Keiji, Marco Woehl, Marlon da Silva, Raphael Furlan, Rubiane Bortollato, Swami Maruyama e Vanderléia Assmann, pela amizade e momentos de distração durante todo esse tempo. Em especial ao José Luis Guimarães que me acompanhou durante a iniciação científica e muito me ensinou, ao Fabio Lisboa, pelas análises de DRX, ao Leandro Zatta, pela ajuda com a formatação e nas peculiaridades do origin, à professora Dra. Fabiana Gonçalves e ao Dr. Rafael Marangoni por toda ajuda e colaboração durante este trabalho.

À Kelly Castro pela amizade, tardes de trabalho e tardes de distração.

A todos que colaboraram para esse trabalho direta ou indiretamente. Em especial a Carolina Kovalski e Talita Santos pela ajuda na análise de cromatografia líquida de alta

eficiência e pelas boas risadas. À Carolina Matos pelos dias de estudo e ajuda no fluorímetro. Ao Rodrigo Palmer pela análise de Raman.

Aos amigos e companheiros do Departamento de Química, Agne, Alisson (Café), Ana (Paula), Ana (Mineira), Carol (RMN), Cláudio, Daiane, Dani, Denis, Dive, Diogo, Erika, Flávia, Guilherme, Juliana, Lucho, Mayara, Murilo, Pati, Pedro Braga, Rafael (Janjão), Regiane Strapasson, Sérgio (Foz) e às amigas de Bauru, Clara, Débora, Dhyana, Mariana, Nati (Prima), Noelle, Reche, Talita, That; pelos bons momentos, desabafos, viagens, jogatina (especial para “mulherada” da tranca), conversas e risadas.

Aos órgãos de fomento CAPES, UFPR, Fundação Araucária e FINEP pelo apoio financeiro, especialmente à CNPq, pela bolsa de estudos concedida para realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as interações entre matrizes inorgânicas lamelares, sendo estas os hidroxissais lamelares, com ânions derivados de ácidos orgânicos absorvedores de radiações ultravioleta, usados como filtro solar. Esses compostos orgânicos (filtros orgânicos) têm uma capacidade de penetração muito alta no extrato córneo. Logo, o intuito deste trabalho foi desenvolver um componente para proteção solar que concilie a proteção física e química e reduza significativamente a absorção desses compostos pela pele, evitando assim dermatites de contato e outras patologias desencadeadas por esses. Para isso foram desenvolvidos compostos de intercalação inorgânicos-orgânicos. Os hidroxissais foram sintetizados por precipitação alcalina e os compostos de intercalação foram sintetizados a partir dos métodos de troca-iônica e/ou co-precipitação. Os ácidos utilizados neste trabalho são os ácidos 2-aminobenzóico, 4-aminobenzóico, 2-mercaptobenzóico, 4-metóxi-benzóico, 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-dissulfônico, 4-metóxicinâmico e N-acetil-antranílico. Para não limitar este trabalho - visto que muitas moléculas orgânicas absorvedoras de radiações UV, não possuem carga formal - utilizou-se, também, o princípio da adsolubilização, que consiste em intercalar um surfactante em uma matriz lamelar, para que o mesmo possa reter moléculas neutras, por exemplo, a benzofenona. Como matriz foi utilizado um hidróxido duplo lamelar intercalado com ânions dodecilsulfato. Para a adsolubilização da benzofenona duas técnicas foram empregadas, sendo uma os compostos colocados em um reator de teflon e aquecidos em uma mufla e a outra com a utilização de um forno de micro-ondas. Os compostos de intercalação e adsolubilização foram caracterizados por técnicas analíticas instrumentais de XRD, FTIR, TGA/DTA, DRUV-Vis, SEM, XPS e SAED. Os resultados obtidos, através das técnicas utilizadas, indicam que o hidroxissal obtido apresentou boa cristalinidade e após submetido a reações de troca-iônica e/ou co-precipitação foi passível de ser intercalado pelos ânions orgânicos absorvedores de radiação ultravioleta, exceto pelo N-acetil-antranilato, mantendo-se a estrutura básica do hidroxinitrato de zinco. Também se obteve sucesso nas reações de adsolubilização. Todos os materiais obtidos mostraram absorções significativas na região do ultravioleta e apresentaram boa estabilidade em água.

Palavras-chave: Hidroxissais lamelares. Hidróxidos duplos lamelares. Intercalação. Adsolubilização. Moléculas orgânicas absorvedoras de radiações ultravioleta. Filtro solar.

ABSTRACT

In the present work, the interactions between inorganic layered hosts (matrix) of the Layered Hydroxide Salts, with anions derived from UV absorber organic acids were studied. These organic compounds have a high penetration capacity in the stratum corneum. Therefore, the purpose of this study was to develop a component for sunscreens that reconciles the physical and chemical protection and significantly reduces the absorption of these compounds through the skin, avoiding contact dermatitis and allergic reactions. Inorganic-organic intercalation compounds were developed for this purpose. The Layered Hydroxide Salts were synthesized by alkaline precipitation and the intercalation compounds were synthesized by the anionic exchange reactions and/or the co-precipitation method. The acids used in this work are 2-aminobenzoic acid, 4-aminobenzoic acid, 2-mercaptobenzoic acid, 4-methoxybenzoic acid, 4,4'-Diaminostilbene-2,2'-disulfonic acid, 4-methoxycinnamic acid and N-acetyl anthranilic acid. Since many ultraviolet ray absorber molecules, do not have formal charge - for no restrict this work – it was used the principle of adsolubilization. This method consisting in intercalating surfactants in a layered matrix, so that can retain for example, benzophenone. A layered double hydroxide intercalated with dodecylsulfate anion was used as a matrix. Two techniques were used for the adsolubilization reaction, one being the compounds placed in a Teflon reactor and heated in a furnace and the other with the use of a microwave oven. The intercalation compounds and adsolubilization products were characterized by several analytical techniques XRD, FTIR, TGA/DTA, DRUV-Vis, SEM, XPS and SAED. The tests obtained with the zinc hydroxide nitrate indicated the synthesis of a layered hydroxide salts host with good crystallinity, after the LHS was submitted to co-precipitations and/or anionic exchange reactions with organic anions, with the possibility of intercalation almost all the anions, excepted N-acetyl anthranilate. In the adsolubilization reactions good results were also obtained. All materials showed significant absorption in the ultraviolet region and good stability in water.

Keywords: Layered Hydroxide Salts. Layered Double Hydroxide. Intercalation. Adsolubilization. Ultraviolet Ray Absorber Molecules. Sunscreen.

LISTA DE ABREVIATURAS

1,25(OH)₂D₃	1,25-DIHIĐROXICOLECALCIFEROL (CALCITRIOL)
25-OH-D₃	25-HIĐROXICOLECALCIFEROL (CALCIDIOL)
DDS	ÂNION DODECILSULFATO
DRUV-Vis	ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL DE REFLECTÂNCIA DIFUSA
EPR	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA
FPS	FATOR DE PROTEÇÃO SOLAR
FTIR	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER
HDL	HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES
HDL-DDS	HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR INTERCALADO COM ÂNION DODECILSULFATO
HDSBZ	HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR INTERCALADO COM ÂNION DODECILSULFATO ADSOLUBILIZADO COM BENZOFENONA (SÍNTESE SÓLIDO-SÓLIDO)
HDSBZE	HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR INTERCALADO COM ÂNION DODECILSULFATO ADSOLUBILIZADO COM BENZOFENONA (SÍNTESE COM BENZOFENONA SOLUBILIZADA EM ÉTER)
HDSBZM	HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR INTERCALADO COM ÂNION DODECILSULFATO ADSOLUBILIZADO COM BENZOFENONA (SÍNTESE NO FORNO MICRO-ONDAS)
HNZ	HIDROXINITRATO DE ZINCO

HNZ-2AB	HIDROXINITRATO DE ZINCO INTERCALADO COM O ÂNION 2-AMINOBENZOATO
HNZ-2TS	HIDROXINITRATO DE ZINCO INTERCALADO COM O ÂNION 2-MERCAPTобенZOATO
HNZ-4AB	HIDROXINITRATO DE ZINCO INTERCALADO COM O ÂNION 4-AMINOBENZOATO
HNZ-4CN	HIDROXINITRATO DE ZINCO INTERCALADO COM O ÂNION 4-METÓXICINÂMATO
HNZ-4MB	HIDROXINITRATO DE ZINCO INTERCALADO COM O ÂNION 4-METÓXIBENZOATO
HNZCu	HIDROXINITRATO DE ZINCO DOPADO COM COBRE
HNZCu-2AB	HIDROXINITRATO DE ZINCO DOPADO COM COBRE INTERCALADO COM O ÂNION 2-AMINOBENZOATO
HNZ-EST	HIDROXINITRATO DE ZINCO INTERCALADO COM O ÂNION 4,4'-DIAMINOESTILBENO-2,2'-DUSSULFONATO
HNZ-NAA	HIDROXINITRATO DE ZINCO ADSORVIDO COM O ÂNION N-ACETILANTRANILATO
HOMO	ORBITAL MOLECULAR PREENCHIDO DE MAIS ALTA ENERGIA
HSL	HIDROXISSAIS LAMELARES
LUMO	ORBITAL MOLECULAR NÃO-PREENCHIDO DE MAIS BAIXA ENERGIA
NMR	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR
PABA	ÁCIDO p-AMINOBENZÓICO

PPD	PERSISTENT PIGMENT DARKENING
SAED	DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS EM ÁREA SELECIONADA
SEM	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
TGA/DTA	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL
UV	RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA
XDR	DIFRAÇÃO DE RAIOS X
XPS	ESPECTROCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X

LISTA DE SIGLAS

ABIHPEC	ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS
ANVISA	AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA
FDA	FOOD AND DRUG ADMINISTRATION
INCA	INSTITUTO NACIONAL DO CÂNCER
INMETRO	INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL
JCPDS	JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS
OMS	ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURA DA BRUCITA: VISÃO LATERAL (a), VISÃO SUPERIOR DA LAMELA (b). OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM REMOVIDOS DA ESTRUTURA, PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.....	2
FIGURA 2 - ESTRUTURA DE UM HDL GENÉRICO. OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO E MOLÉCULAS DE ÁGUA FORAM REMOVIDOS DA ESTRUTURA, PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.....	3
FIGURA 3 - ESTRUTURAS DO HIDROXINITRATO DE ZINCO (A) E HIDROXINITRATO DE COBRE (B): VISÃO LATERAL (a) e VISÃO SUPERIOR DA LAMELA (b). OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM REMOVIDOS DA ESTRUTURA, PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.....	4
FIGURA 4 – ESTRUTURA DO ÁCIDO UROCÂNICO.....	8
FIGURA 5 – TRANSFORMAÇÃO DO 7-DESIDROCOLESTOROL EM VITAMINA D3 (COLECALCOFEROL) E CALCITRIOL, O HORMÔNIO ATIVO. (ADAPTADA DA REFERÊNCIA [STRYER, 1996]).....	10
FIGURA 6 - DIAGRAMAS DE ORBITAIS MOLECULARES: (A) BENZENO SIMPLIFICADO, (B) E (C) O MESMO COM ALTERAÇÕES PELA ADIÇÃO DE GRUPOS DOADORES OU RECEPTORES DE ELÉTRONS, RESPECTIVAMENTE (Flor, 2007)..	14
FIGURA 7 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DO TETRAEDRO DE ZINCO: DOS COMPRIMENTOS E ÂNGULOS DE LIGAÇÃO (A) E DO TRIANGULO RETÂNGULO UTILIZADO PARA O CÁLCULO DA ALTURA (B).....	25
FIGURA 8 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS SÓLIDOS: HNZ (a), HNZCu (b), ÁCIDO 2-AMINOBENZÓICO (c), 2-AMINOBENZOATO DE SÓDIO (d), HNZ-2AB (e) E HNZCu-2AB (f).....	26
FIGURA 9 – ESQUEMA DE INTERCALAÇÃO DO ÂNION 2-AMINOBENZOATO ENTRE AS LAMELAS DO HIDROXINITRATO DE ZINCO (A) COM FORMAÇÃO DE ESTÁGIOS E FASE HIDRATADA (B). ÍONS NITRATO RESTANTES FORAM REMOVIDOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.....	27
FIGURA 10 – ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS: HNZ (a), ÁCIDO 2-AMINOBENZÓICO (b), 2-AMINOBENZOATO DE SÓDIO (c), HNZ-2AB (d) E HNZCu-2AB (e).	29
FIGURA 11 – TIPOS DE COORDENAÇÃO POSSÍVEIS DO GRUPO CARBOXILATO COM O CENTRO METÁLICO [NAKAMOTO, 1986].....	30

FIGURA 12 – ESPECTRO DE DRUV-VIS DOS SÓLIDOS: HNZ (a), HNZCu (b), ÁCIDO 2-AMINOBENZÓICO (c), 2-AMINOBENZOATO DE SÓDIO (d), HNZ-2AB (e), HNZ-2AB APÓS 2 HORAS SOB AGITAÇÃO EM ÁGUA (f) E HNZCu-2AB (g).....	31
FIGURA 13 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO COMPOSTO HNZ-2AB.	33
FIGURA 14 – (A) ESPECTRO NO UV-VIS E (B) CURVA PADRÃO DO 2-AMINOBENZOATO DE SÓDIO EM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES, E DO SOBRENADANTE DO HNZ-2AB APÓS 30 MINUTOS (i), 1 HORA (ii) E 2 HORAS (iii), DE AGITAÇÃO EM ÁGUA.	34
FIGURA 15 – IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO SÓLIDO HNZ.	35
FIGURA 16 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS SÓLIDOS: HNZ (a) e HNZ-2AB (B).....	35
FIGURA 17 – ESTRUTURA DOS ÁCIDOS: 2-MERCAPTOBENZÓICO (a) E 4-METÓXIBENZÓICO (b).	36
FIGURA 18 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS SÓLIDOS: HNZ (a), HNZ-2TS (b), ÁCIDO 2-MERCAPTOBENZÓICO (c), 2-MERCAPTOBENZOATO DE SÓDIO (d), HNZ-4MB (e), ÁCIDO 4-METÓXIBENZÓICO (f) E 4-METÓXIBENZOATO DE SÓDIO (g).....	36
FIGURA 19 – ESQUEMA DE INTERCALAÇÃO DO ÂNION 2-MERCAPTOBENZOATO ENTRE AS LAMELAS DO HIDROXINITRATO DE ZINCO. ÍONS NITRATO RESTANTES FORAM REMOVIDOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.....	37
FIGURA 20 – ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS: ÁCIDO 2-MERCAPTOBENZÓICO (a), 2-MERCAPTOBENZOATO DE SÓDIO (b), HNZ (c) E HNZ-2TS (d).....	39
FIGURA 21 – ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS: ÁCIDO 4-METÓXIBENZÓICO (a), 4-METÓXIBENZOATO DE SÓDIO (b), HNZ (c) E HNZ-4MB (d).	40
FIGURA 22 – RESSONÂNCIA DE ELÉTRONS NO ÁCIDO 2-MERCAPTOBENZÓICO..	41
FIGURA 23 – ESPECTRO DE DRUV-VIS DOS SÓLIDOS: ÁCIDO 2-MERCAPTOBENZÓICO (a), 2-MERCAPTOBENZOATO DE SÓDIO (b), HNZ (c) E HNZ-2TS (d).....	42
FIGURA 24 – ESPECTRO DE DRUV-VIS DOS SÓLIDOS: ÁCIDO 4-METÓXIBENZÓICO (a), 4-METÓXIBENZOATO DE SÓDIO (b), HNZ (c) E HNZ-4MB (d).	42
FIGURA 25 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DOS PRODUTOS: HNZ-2TS (A) E HNZ-4MB (B).	43

FIGURA 26 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO HNZ-2TS.	44
FIGURA 27 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS SÓLIDOS: ÁCIDO 4-AMINOBENZÓICO (a), 4-AMINOBENZOATO DE SÓDIO (b), HNZ (c), HNZ-4AB (TROCA IONICA) (d) E HNZ-4ABc (CO-PRECIPITAÇÃO) (e).	45
FIGURA 28 – ESQUEMA DE INTERCALAÇÃO DO ÂNION 4-AMINOBENZOATO ENTRE AS LAMELAS DO HIDROXINITRATO DE ZINCO. ÍONS NITRATO RESTANTES FORAM REMOVIDOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.	46
FIGURA 29 – ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS: ÁCIDO p-AMINOBENZÓICO (a), AMINOBENZOATO DE SÓDIO (b), HNZ (c), HNZ-4AB (d) E HNZ-4ABc (e).	47
FIGURA 30 – ESPECTRO DE DRUV-VIS DOS SÓLIDOS: ÁCIDO p-AMINOBENZÓICO (a), AMINOBENZOATO DE SÓDIO (b), HNZ (c), HNZ-4AB (d), HNZ-4ABc (e) E HNZ-4ABc APÓS DUAS HORAS DE AGITAÇÃO EM ÁGUA (f).	48
FIGURA 31 – ESPECTRO DE DRUV-VIS DOS SÓLIDOS: ÁCIDO o-AMINOBENZÓICO (a), ÁCIDO p-AMINOBENZÓICO (b), HNZ-2AB (c), HNZ-4AB (d) E O ESQUEMA DE RESSONÂNCIA DOS ÁCIDOS o-AMINOBENZÓICO (i) E p-AMINOBENZÓICO (ii).	48
FIGURA 32 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO COMPOSTO HNZ-4ABc.	49
FIGURA 33 – IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS SÓLIDOS: HNZ (A) E HNZ-4ABc (B).	50
FIGURA 34 – ESTRUTURA DOS ÁCIDOS: 4,4'-DIAMINOESTILBENO-2,2'-DISSULFÔNICO (a) E 4-METÓXICINÂMICO (b).	51
FIGURA 35 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS SÓLIDOS: ÁCIDO 4,4'-DIAMINOESTILBENO-2,2'-DISSULFÔNICO (a), 4,4'-DIAMINOESTILBENO-2,2'-DISULFONATO DE SÓDIO (b), HNZ-EST (c), ÁCIDO 4-METOXICINÂMICO (d), P-METOXICINAMATO DE SÓDIO (e) E HNZ-4CN (f).	51
FIGURA 36 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS SÓLIDOS: HNZ (a), HNZ-EST (b) E HNZ-4CN (c).	52
FIGURA 37 - TIPOS CARACTERÍSTICOS DE IMAGENS DE DIFRAÇÃO: A) REGIÃO MONOCRISTALINA; B) REGIÃO POLICRISTALINA; C) REGIÃO AMORFA (Padilha-EPUSP).	53
FIGURA 38 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DOS SÓLIDOS: HNZ (a), HNZ-EST (b) E HNZ-4CN (c), COM AS SUAS RESPECTIVAS INDEXAÇÕES.	53
FIGURA 39 – ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS: ÁCIDO 4,4'-DIAMINOESTILBENO-2,2'-DISSULFÔNICO (a), 4,4'-DIAMINOESTILBENO-2,2'-DISULFONATO DE SÓDIO (b), HNZ (c) E HNZ-EST (d).	54

FIGURA 40 – ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS: ÁCIDO 4-METOXICINÂMICO (a), 4-METOXICINAMATO DE SÓDIO (b), HNZ (c) E HNZ-4CN (d).55

FIGURA 41 – ESPECTRO DE DRUV-Vis DOS SÓLIDO: ÁCIDO 4,4'-DIAMINOESTILBENO-2,2'-DISSULFÔNICO (a), 4,4'-DIAMINOESTILBENO-2,2'-DISULFONATO DE SÓDIO (b), HNZ (c), HNZ-EST (d) E HNZ-EST APÓS DUAS HORAS SOB AGITAÇÃO EM ÁGUA (e). 56

FIGURA 42 – ESPECTRO DE DRUV-Vis DOS SÓLIDO: ÁCIDO 4-METOXICINÂMICO (a), 4-METOXICINAMATO DE SÓDIO (b), HNZ (c), HNZ-4CN (d) E HNZ-4CN APÓS DUAS HORAS SOB AGITAÇÃO EM ÁGUA (e). 58

FIGURA 43 – ESTRUTURA DE RESSÔNANCIA DO 4-METÓXICINAMATO LIVRE (a) E DO 4-METÓXICINAMATO LIGADO EM PONTE AOS ÁTOMOS DE ZINCO DA LAMELA DO HNZ (b). 58

FIGURA 44 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DOS SÓLIDOS: HNZ-EST (A) E HNZ-4CN (B). 59

FIGURA 45 – ESQUEMA DE INTERCALAÇÃO DOS ÂNIONS 4,4'-DIAMINOESTILBENO-2,2'-DISULFONATO..... 60

FIGURA 46 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS SÓLIDOS: HNZ-EST (A) E HNZ-4CN (B). 60

FIGURA 47 – ESTRUTURA DO ÁCIDO 2-ACETAMIDOBENZÓICO (N-ACETILANTRANÍLICO). 61

FIGURA 48 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS SÓLIDOS: ÁCIDO N-ACETILANTRANILICO (a), N-ACETILANTRANILATO DE SÓDIO (b), HNZ (c) E HNZ-NAA (d). 61

FIGURA 49 – ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS: ÁCIDO N-ACETILANTRANILICO (a), N-ACETILANTRANILATO DE SÓDIO (b), HNZ (c) E HNZ-NAA (d). 62

FIGURA 50 – ESPECTRO DE DRUV-Vis DOS SÓLIDOS: ÁCIDO N-ACETILANTRANILICO (a), N-ACETILANTRANILATO DE SÓDIO (b), HNZ (c) E HNZ-NAA (d). 64

FIGURA 51 – CURVAS DE TGA/DTA DOS SÓLIDOS: ÁCIDO N-ACETILANTRANILICO (A), HNZ (B) E HNZ-NAA (C). 65

FIGURA 52 – IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO PRODUTO HNZ-NAA 66

FIGURA 53 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO HDL-DDS, COM A SUA RESPECTIVA INDEXAÇÃO..... 67

FIGURA 54 – CURVA PADRÃO DA VARIAÇÃO DO PARÂMETRO DE REDE a (Å) e FRAÇÃO MOLAR DE ALUMÍNIO.	68
FIGURA 55 – ESPECTRO DE XPS DE BAIXA RESOLUÇÃO DO HDL-DDS. TEORES DOS ELEMENTOS INDICADOS NA TABELA.	68
FIGURA 56 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO COMPOSTO HDL-DDS	69
FIGURA 57 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X: BENZOFENONA (a), HDL-DDS (b), HDSBZ (c), HDSBZE (d) E HDSBZM (e).....	70
FIGURA 58 – PROPOSTA DE ARRANJOS ESQUEMÁTICOS DAS MOLÉCULAS DE DODECILSULFATO INTERCALADAS NO HDL: (a) PARALELO ENTRE AS LAMELAS E (b) COM GRAU DE INCLINAÇÃO. (ADAPTADA DA REFERÊNCIA [ZHAO, 2004]).	71
FIGURA 59 – ESPECTROS NO INFRAVERMELHO: BENZOFENONA (a), HDL-DDS (b), HDSBZ (c), HDSBZE (d) E HDSBZM (e).....	72
FIGURA 60 – ESPECTROS DE DRUV-VIS DOS SÓLIDOS: BENZOFENONA (A), HDL-DDS (B), HDSBZ (C), HDSBZE (D) E HDSBZM (E).....	73
FIGURA 61 – CURVAS DE TGA DOS SÓLIDOS: BENZOFENONA (a), HDL-DDS (b), HDSBZE (c) e HDSBZM (d).	74
FIGURA 62 – CROMATOGRAMA DO COMPOSTO HDSBZM.....	76

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - DISTÂNCIAS CALCULADAS A PARTIR DOS PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO HIDROXINITRATO DE ZINCO E DE SEUS PRODUTOS DE INTERCALAÇÃO..... 38

TABELA 2 – VALORES DE NÚMERO DE ONDA DOS MODOS VIBRACIONAIS EM CM^{-1}
..... 56

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – MATERIAIS LAMELARES.....	1
1.2 – PROTETOR SOLAR.....	6
1.2.1 – Radiações Solares.....	6
1.2.2 – Filtro Solar.....	11
1.2.3 – Fator de Proteção Solar.....	17
1.2.4 – Ácidos Utilizados como Filtro Solar.....	18
1.2.4.1 - Aminobenzoatos.....	18
1.2.4.2 – Tiosalicilatos.....	19
1.2.4.3 – Cinamatos.....	20
1.2.4.4 – Benzofenona.....	21
2– OBJETIVOS	21
2.1 - OBJETIVO GERAL.....	21
2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 – SÍNTESE DOS HIDROXISSAIS.....	22
3.1.1 - Síntese do hidroxinitrato de zinco ($Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$).....	22
3.1.2 - Síntese do hidroxinitrato de zinco dopado com Cu^{2+}	22
3.2 – REAÇÕES DE TROCA IÔNICA, CO-PRECIPITAÇÃO E ADSSOLUBILIZAÇÃO.....	22
3.2.1 – Reações de troca iônica do HNZ e HNZ-Cu com ácidos absorvedores de radiações ultravioleta.....	22
3.2.2 – Reações de co-precipitação de nitrato de zinco hexahidratado e ácidos absorvedores de radiações ultravioleta.....	23
3.2.3 – Adssolubilização de benzofenona em HDL-DDS.....	23
3.3 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO.....	24
4.1 - REAÇÕES DE TROCA IÔNICA DO HNZ E HNZ-Cu COM ÁCIDO 2- AMINO BENZÓICO.....	25
4.2 - REAÇÕES DE TROCA IÔNICA DO HNZ COM OS ÁCIDO 2- MERCAPTOBENZÓICO E 4-METÓXIBENZÓICO.....	36
4.3 - REAÇÕES DE TROCA IÔNICA E CO-PRECIPITAÇÃO DO HNZ COM O ÁCIDO 4-AMINO BENZÓICO (PABA).....	44
4.4 - REAÇÕES DE CO-PRECIPITAÇÃO DOS COM OS ÁCIDOS 4,4'- DIAMINOESTILBENO-2,2'-DISSULFÔNICO E 4-METÓXICINÂMICO.....	50
4.5 - REAÇÕES DE TROCA IÔNICA DO HNZ COM ÁCIDO N- ACETILANTRANILICO.....	61
4.6 – HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR INTERCALADO COM ÂNIONS DODECILSULFATO UTILIZADO PARA ADSOLUBILIZAÇÃO DE MOLÉCULAS ABSORVEDORAS DE RADIAÇÕES ULTRAVIOLETA.....	66
4.6.1 – Interação do HDL-DDS com benzofenona.....	69
5- CONCLUSÕES	77
6 –SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
7 – REFERÊNCIAS.....	78
ANEXOS	88

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – MATERIAIS LAMELARES

Os compostos lamelares devem seu nome às unidades estruturais que os compõem, sendo que as lamelas normalmente possuem ligações covalentes ao longo das direções cristalográficas “a” e “b”, e se empilham na direção “c” (direção basal). As lamelas empilhadas se mantêm unidas através de interações fracas, sendo do tipo de van der Waals para o caso de lamelas neutras ou forças eletrostáticas, para o caso de lamelas carregadas (Lerf, 2004). As estruturas deste tipo são utilizadas em reações de intercalação, porque os espaços entre as lamelas podem alocar espécies químicas (cátions, ânions, átomos, moléculas neutras e até macromoléculas) mantendo a integridade estrutural após a reação, porém, expandindo ou contraindo a estrutura lamelar ao longo do eixo basal (direção do empilhamento das lamelas na estrutura) (Kryszewski, 2000).

Com base na natureza elétrica das lamelas pode ser feita uma classificação dos compostos lamelares em: i) os que possuem lamelas carregadas negativamente, portanto, passíveis de sofrerem reações de troca catiônica, por exemplo, os calcogenetos e alguns argilominerais do grupo 2:1 (Julien, 2003; Okada, 2005; Lagaly, 2001); ii) os que possuem lamelas neutras, como a grafite e os hidróxidos simples lamelares (Ouvrard, 1996; Rosenqvist, 2003; Radha, 2003); iii) os que possuem lamelas carregadas positivamente, as quais são compensadas pela presença de ânions como ocorre nos hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e hidroxissais lamelares (HSLs) (Wypych, 2004; Newman, 1999; Rajamathi, 2001).

Dentro do grupo de compostos com lamelas de cargas positivas ou trocadores aniônicos, os hidróxidos duplos lamelares são os mais conhecidos e estudados, sendo diversos os trabalhos que detalham a síntese, propriedades físico-químicas, modificação química superficial e aplicações como agentes de reforço em polímeros, suportes de enzimas, agentes para remoção de poluentes em águas, liberadores controlados de medicamentos, pesticidas, etc. (Wypych, 2004; Carlino, 1997; Crepaldi, 1998). Outro grupo com lamelas carregadas positivamente são os hidroxissais lamelares. Sobre eles, recentemente uma série de trabalhos têm sido publicados, relacionados com a síntese, caracterização, resolução estrutural por difração de raios X (Newman, 1999; Stählin, 1971) e decomposição térmica (Petrov, 1985; Markov, 1990). A capacidade de troca

iônica dos HSLs foi descrita, em 1993 (Meyn, 1993) e a partir dessa data têm surgido mais estudos de intercalação utilizando os HSLs como matrizes hospedeiras. Contudo ainda são escassos, os trabalhos que propõem aplicações dos HSLs ou de seus derivados.

A estrutura dos hidróxidos duplos lamelares e dos hidroxissais lamelares são consideradas como derivadas do hidróxido de magnésio, conhecido como brucita, a qual pertence a um grupo de hidróxidos simples, comum para os hidróxidos de cálcio, manganês (II), ferro (II), cobalto (II) e níquel (II) (Radha, 2003; Ramesh, 2003).

A estrutura da brucita consiste de lamelas formadas de octaedros levemente distorcidos cujo centro é ocupado por cátions Mg^{2+} , coordenados por seis grupamentos hidroxila situados nos vértices e, cada hidroxila é coordenada a três cátions magnésio, gerando uma estrutura chamada de tri-octaédrica, onde todos os sítios octaédricos da estrutura estão ocupados. O resultado deste arranjo são lamelas eletricamente neutras (Figura 1), visto que a carga 2+ do cátion magnésio é dividida por seis ligações com hidroxilas, resultando em $1/3+$; já a carga 1- das hidroxilas é dividida entre três ligações com magnésio resultando em $1/3-$, com isso as cargas cancelam-se. Outro exemplo comum de hidróxido simples é a gibbsita ($Al(OH)_3$), entretanto, devido à presença de íons alumínio 3+, um terço dos octaédros não apresentam íon central, para que a estrutura se mantenha neutra, dando origem a uma estrutura chamada de di-octaédrica. Os cálculos de balanceamento de cargas para essas estruturas são baseados no princípio de valências eletrostáticas de Pauling que postula que em uma estrutura coordenada estável, a carga elétrica de cada ânion tende a compensar a força das ligações eletrostáticas de valência de cada cátion presente nos centros dos poliedros que compõem a estrutura (Pauling, 1929; Marangoni, 2009).

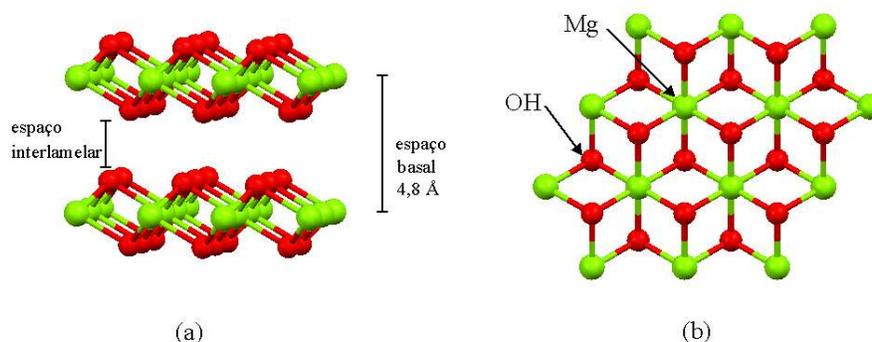


FIGURA 1 - ESTRUTURA DA BRUCITA: VISÃO LATERAL (A), VISÃO SUPERIOR DA LAMELA (B). OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM REMOVIDOS DA ESTRUTURA, PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.

A estrutura da brucita pode sofrer mudanças em sua composição, com alterações sutis na sua estrutura, isso pode ocorrer quando um metal trivalente (M^{3+}) substitui isomorficamente alguns dos cátions Mg^{2+} , gerando um excesso de carga nas lamelas que são compensadas pela presença de ânions hidratados interlamelares, dando origem aos hidróxidos duplos lamelares (HDLs), que possuem uma formulação genérica $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$, onde M^{3+} e M^{2+} são os cátions metálicos e A é um ânion com carga n^- (Wypych, 2004) (Figura 2).

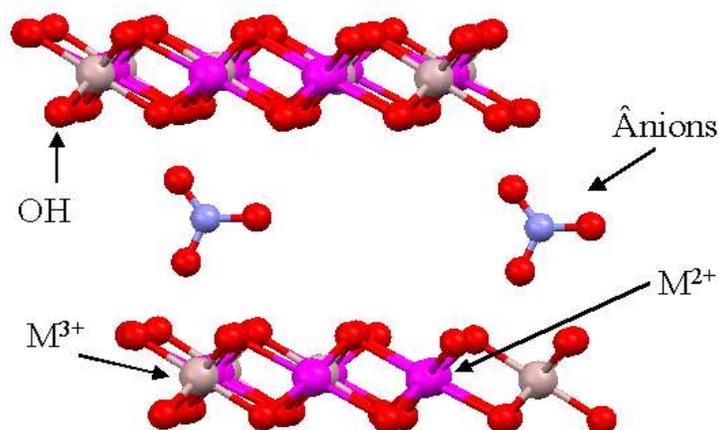


FIGURA 2 - ESTRUTURA DE UM HDL GENÉRICO. OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO E MOLÉCULAS DE ÁGUA FORAM REMOVIDOS DA ESTRUTURA, PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.

Além da substituição isomórfica dos cátions em estruturas do tipo brucita, também é possível que uma fração dos sítios correspondentes às hidroxilas seja ocupada por outros ânions (Figura 3B) ou por moléculas de água, o que exigiria a presença dos contra-íons na segunda esfera de coordenação para estabilizar as cargas das lamelas que aloca os cátions (Figura 3A). O resultado desta modificação é um hidroxissal lamelar (HSL), de composição genérica $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$; sendo M^{2+} o cátion metálico (por exemplo, Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+}) e A o ânion de carga n^- , denominado de contra-íon, tendo como exemplos os íons cloreto, nitrato, sulfato e acetato (Stählin, 1970; Stählin, 1971; Xue, 2004; Nishizawa, 1998; Marangoni, 2001).

É importante salientar, que na literatura este tipo de compostos tem sido definido com o termo de hidróxido de metal simples lamelar (do inglês *Layered Single-Metal Hydroxide*, LSH) (Kasai, 2006), talvez pela proximidade com o termo hidróxido duplo lamelar (HDL). Já outros autores preferem nomear os compostos como α - $Ni(OH)_2$ e α -

$\text{Co}(\text{OH})_2$, quando existem contra-íons que não estão ligados diretamente às lamelas, os quais inicialmente estariam formadas pelo hidróxido simples (Kamath, 1997; Rajamathi, 1998; Jobbagy, 1998; Rajamathi, 2000; Rajamathi, 2003; Nethravathi, 2005).

Os hidroxissais também podem conter dois tipos de cátions divalentes nos sítios octaédricos. O composto que resulta é chamado de hidroxissal duplo (HSD) e a sua composição é descrita pela fórmula: $\text{M}^a_{1-x}\text{M}^b_x(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^{n-})_{x/n}\cdot y\text{H}_2\text{O}$; onde M^a e M^b são cátions divalentes e A, o contra-íon de carga n-. Mais raramente, têm sido reportados hidroxissais com três diferentes cátions (Rojas, 1999).

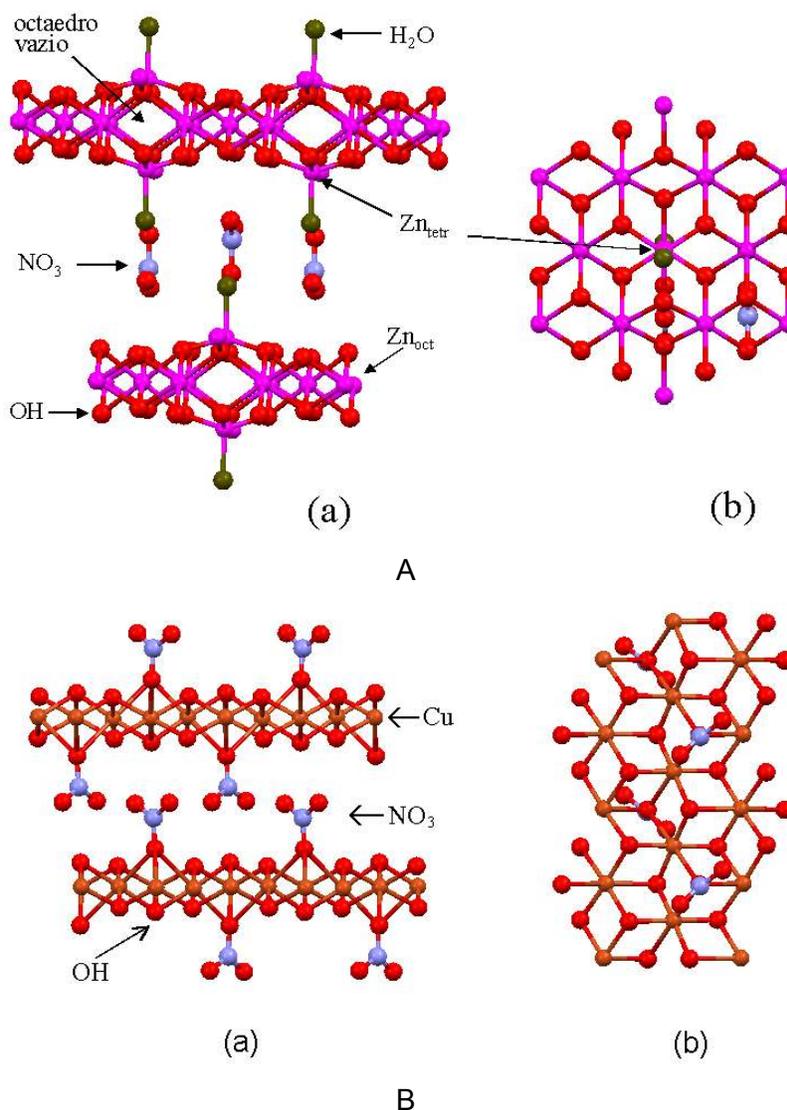


FIGURA 3 - ESTRUTURAS DO HIDROXINITRATO DE ZINCO (A) E HIDROXINITRATO DE COBRE (B): VISÃO LATERAL (a) E VISÃO SUPERIOR DA LAMELA (b). OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM REMOVIDOS DA ESTRUTURA, PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.

A estrutura dos hidroxissais está restrita a apenas dois tipos de estrutura. Para classificar tais estruturas foram propostos, por Louër e colaboradores, modelos teóricos baseados no empilhamento característico dos hidroxinitratos de níquel e zinco e que são válidos para outros HSLs que envolvam a presença de cátions divalentes, com raios próximos aos do níquel e zinco (Louër, 1973).

A estrutura do tipo I inclui HSL com lamelas formadas por octaedros com centros metálicos e contra-íons ligados diretamente ao cátion metálico (Figuras 3B). As estruturas do tipo II possuem uma camada de cátions octaedricamente coordenados, sendo que uma parte deles se desloca para posições tetraédricas, formando outras camadas catiônicas. A base destes tetraedros compartilha as hidroxilas com a camada de octaedros e o ápice pode estar ocupado por contra-íons, o que formaria uma estrutura tipo IIa, ou por moléculas de água para formar estruturas tipo IIb (Figura 3A) (Louër, 1973).

A estrutura do hidroxinitrato de zinco, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, tipo IIb da classificação de Louër, pode ser considerada uma variação da estrutural do $Zn(OH)_2$, onde, são removidos da lamela $\frac{1}{4}$ dos átomos de zinco presentes em sítios octaédricos. Cada sítio octaédrico ocupado por íons Zn^{2+} compartilha suas arestas com dois octaedros vazios e quatro octaedros ocupados, gerando uma lamela com carga residual negativa ($[Zn_3(OH)_8]^{2-}$). Para compensar o déficit de carga positiva, íons Zn^{2+} coordenam-se em uma geometria tetraédrica acima e abaixo dos octaedros vazios da lamela. Assim, três vértices do tetraedro se coordenam aos oxigênios da superfície da lamela de octaedros e a quarta posição do tetraedro se coordena com uma molécula de água. Desta forma a lamela apresenta-se carregada positivamente, $[Zn_{3 \text{ (oct)}}(OH)_8 Zn_{2 \text{ (tetr)}}(H_2O)_2]^{2+}$, onde “oct” e “tetr” indicam os íons zinco nos sítios octaédricos e tetraédricos respectivamente. Assim, para conseguir compensar o seu resíduo de carga positiva, a lamela acomoda ânions em seu espaço interlamelar. Por consequência, íons nitrato ocupam a região interlamelar do composto em uma posição perpendicular ao plano das lamelas (Stählin, 1970).

No caso desta matriz, os íons nitrato não se coordenam diretamente aos íons metálicos - o que facilita o seu deslocamento em reações de troca iônica, em comparação com os HSLs, nos quais o íon nitrato faz parte da primeira esfera de coordenação - e a estrutura lamelar é mantida através de ligações de hidrogênio, onde dois átomos de oxigênio dos íons nitrato fazem ligações de hidrogênio com moléculas de água e o terceiro interage com as hidroxilas da lamela. Assim, o empilhamento das lamelas do HNZ possui um espaçamento basal da ordem de 0,9 nm (Stählin, 1970; Marangoni, 2009).

Devido às características estruturais dos HDLs e HSLs, vários tipos de ânions podem ser intercalados entre as suas lamelas, desde íons simples até estruturas complexas como o DNA ou diferentes tipos de polímeros (Choy, 1999; Marangoni, 2008). Uma busca rápida na literatura mostra inclusive que íons derivados de moléculas com atividade de proteção solar, podem ser facilmente intercalados entre lamelas de diferentes HDLs, dando origem a uma nova classe de protetores solares (He, 2004; El-Toni, 2006; Perioli, 2006; Sun, 2007; Costantino, 2008; Perioli, 2008).

1.2 – PROTETOR SOLAR

1.2.1 – Radiações Solares

O Sol é essencial para a vida na Terra, uma vez que é fonte de energia natural possuindo um grande potencial de utilização devido à sua abundância e acessibilidade. A radiação eletromagnética emitida pelo sol apresenta um largo espectro de comprimentos de onda e pode ser dividida em duas maiores regiões de acordo com a capacidade de ionização atômica: radiação ionizante e radiação não-ionizante (Ribeiro, 2004).

A radiação ionizante, por sua vez, é subdividida em raios X e raios gama, sendo essa altamente prejudicial aos seres vivos, entretanto, a mesma não penetra na atmosfera terrestre. Já a radiação não-ionizante subdivide-se em radiação ultravioleta (100–400 nm), visível (400–800 nm) e infravermelha (acima de 800 nm) (Kirchoff, 1995).

A energia da radiação solar aumenta com a redução do comprimento de onda, assim a radiação UV é a radiação de menor comprimento de onda que atinge a superfície terrestre e, conseqüentemente, a mais energética, ou seja, a mais propensa a induzir reações fotoquímicas (Flor, 2007).

A radiação UV é subdividida, de acordo com seus efeitos biológicos em três partes: UVA (320 a 400 nm); UVB (280 a 320 nm) e UVC (100 a 280 nm). A radiação UVB possui alta energia e grande frequência, atingindo toda a superfície terrestre após atravessar a atmosfera, portanto, é a radiação solar mais atuante na pele. Dependendo da dose de radiação e do tipo de pele, ela produz significativas alterações cutâneas, que podem variar desde eritemas leves (nome dado à coloração avermelhada da pele ocasionada por vasodilatação capilar e aumento do volume sanguíneo) até queimaduras solares com formação de bolhas (Costa, 2001). Após o eritema, segue-se a hiperpigmentação imediata ou tardia. A exposição crônica às radiações leva a alterações

na estrutura do DNA e erros na reparação daquelas alterações, constituindo a ação iniciadora dos tumores conhecida como fotocarcinogênese (Morete, 2002).

A radiação ultravioleta A (UVA) é de 800 a 1.000 vezes menos ativa que a UVB no que diz respeito à produção de eritemas e outros efeitos na pele, entretanto, é mais abundante na superfície terrestre (UVA 95%, UVB 5%). A UVA atua potencializando os efeitos da UVB, e induz a pigmentação da pele promovendo o bronzeamento por meio da ativação da produção de melaninas e escurecimento dessas pela fotoxidação da leucomelanina (Juchem, 1998). Além disso, as exposições constantes e prolongadas levam ao fotoenvelhecimento cutâneo, uma vez que, podem provocar alterações do tecido elástico e do colágeno. Essas alterações incluem a acumulação de material na derme com características de coloração iguais à elastina, sendo esse processo chamado de elastose solar. A elastose solar é composta por constituintes normais das fibras elásticas (elastina, fibrilina, versican e glicosaminoglicanos) que surgem reagrupados ao acaso diferindo significativamente da normal arquitetura das fibras elásticas surgindo assim as rugas, o engrossamento e secura cutânea, o apergaminhamento e a flacidez (Morete, 2002; Lowe, 1997).

A faixa entre 10 nm e 290 nm compreende a radiação ultravioleta C (UVC). Normalmente, essa não atinge a superfície terrestre, sendo absorvida pela atmosfera, entretanto, a destruição localizada da camada de ozônio (O_3) tem proporcionado o aumento da incidência das radiações solares, inclusive da UVC, sobre a superfície terrestre. Esse fato, possivelmente, contribui para o aumento da incidência de carcinomas cutâneos e, também, de várias outras alterações como as que ocorrem nas plantas, nos plânctons e em outros microorganismos dos oceanos, de grande importância para a cadeia alimentar na Terra. A radiação UVC é absorvida pelas proteínas e pelos aminoácidos, fato responsável por sua ação germicida (Flor, 2007; Kirchoff, 1995).

Para evitar uma absorção intensa das radiações UV, os seres vivos desenvolveram sistemas naturais de proteção. O mecanismo de proteção do organismo contra efeitos nocivos das queimaduras de sol, como câncer de pele, foi esclarecido por Laurie Hill e colaboradores da Universidade do Texas em Houston (EUA). A exposição da pele à radiação ultravioleta pode induzir a danos aos cromossomos e mutações genéticas, eventualmente provocando câncer de pele e favorecendo o desenvolvimento de melanoma (de alta malignidade). O desenvolvimento de queimaduras solares é um mecanismo de defesa contra essas mutações genéticas, levando à eliminação de células

afetadas da pele no processo de descascar, que ocorre por apoptose (suicídio celular) (Hill, 1999).

Entretanto, o organismo humano pode atenuar os danos solares causados à pele, através da secreção sudorípara, pelo aumento da espessura da camada córnea e da pigmentação melânica (Morete, 2002).

Na secreção sudorípara existe um componente, o ácido urocânico (ácido 4-imidazoilacrílico) (Figura 4), cujas propriedades absorventes se situam na faixa da radiação UVB, com o máximo de absorção em 277 nm. Este ácido é sintetizado pelas células das glândulas sudoríparas, por desaminação do ácido amino-histidina. A exposição à radiação UVB favorece a transformação do ácido urocânico da forma trans para cis, atenuando as alterações imunológicas (Ribeiro, 2004).

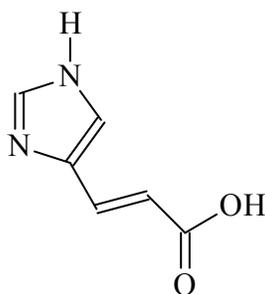


FIGURA 4 – ESTRUTURA DO ÁCIDO UROCÂNICO.

As melaninas são pigmentos biológicos presentes na pele, cabelos e olhos. São produzidas por células que se localizam na camada basal da epiderme, denominadas de melanócitos. Existem dois tipos de melaninas: eumelanina (que apresenta a cor que vai do acastanhado ao negro) e a feomelanina (que apresenta a cor avermelhada e ou amarelada). A capacidade de absorção das melaninas abrange uma extensa faixa de comprimentos de onda, que compreende desde o ultravioleta até as regiões próximas do infravermelho. As mesmas são bioquimicamente um radical livre estável, neutralizam e separam radicais livres na pele. Nas células observa-se que o pigmento tende a cobrir a parte superior do núcleo para proteger o DNA celular do dano que possa ser ocasionado pela radiação UV (Ribeiro, 2004).

A camada córnea (ou estrato córneo) é formada pela sobreposição de células queratinizadas e anucleadas, e é a camada mais superficial da epiderme. Ela funciona como uma barreira à perda de água do organismo para o meio ambiente e contra a penetração de produtos do meio ambiente. Entre 5% e 10% da luz que incide é refletida pelo estrato córneo. As regiões da pele onde este estrato é mais fino são muito mais

sensíveis aos efeitos das radiações UV e podem ser queimadas ou lesionadas com mais facilidade do que aquelas dotadas de uma abundante camada córnea (Ribeiro, 2004).

Embora as radiações solares possam causar prejuízos ao homem, como os citados anteriormente, as mesmas também proporcionam benefícios aos seres humanos, como sensação de bem-estar físico e mental, tratamento de icterícia (cor amarela da pele e do branco dos olhos de bebês, causada pelo excesso de bilirrubina no sangue), síntese de vitamina D, entre outros (Flor, 2007).

A principal forma da vitamina D utilizada pelo homem é a vitamina D₃. Após a exposição solar o 7-desidrocolesterol presente na pele é convertido em vitamina D₃. A vitamina D₃ não é biologicamente ativa, sendo transportada da pele até ao fígado, pela proteína de transporte da vitamina D (DBP). No fígado, a vitamina D₃ é hidroxilada no carbono-25, pela ação da enzima vitamina D-25 hidroxilase, originando a 25-hidroxicolecalciferol (25-OH-D₃), também conhecida por calcidiol, cujo nível no sangue é um indicador dos níveis de vitamina D. O calcidiol é a forma de vitamina D mais abundante na circulação sanguínea, mas não é biologicamente ativo. Para apresentar atividade biológica, o calcidiol tem que ser hidroxilado no carbono-1, pela enzima 25-hidroxivitamina D-1a-hidroxilase presente nos rins, originando a 1,25-dihidroxicolecalciferol (1,25(OH)₂D₃), também conhecida como calcitriol (Figura 5). O calcitriol permite manter os níveis normais de cálcio e fósforo no sangue atuando de três modos: estimulando a absorção de cálcio e fósforo no intestino delgado, intervindo na mobilização de cálcio e fósforo nos ossos e aumentando a reabsorção do cálcio nos rins. (Stryer, 1996; Voet, 2004).

As doenças relacionadas com a vitamina D podem ter origem em quantidades insuficientes de vitamina D, problemas na conversão da vitamina D₃ em 25-OH-D₃ ou desta em 1,25-(OH)₂D₃. As principais doenças relacionadas com esta vitamina são referentes ao metabolismo do cálcio e fósforo nos ossos, uma vez que, sem a presença de vitamina D, ocorre uma insuficiente absorção desses, sendo os níveis de cálcio e fósforo na corrente sanguínea, mantidos à custa da desmineralização dos ossos. As crianças que possuem uma deficiência em vitamina D apresentam uma doença conhecida por raquitismo, que causa o progressivo amolecimento e enfraquecimento da estrutura óssea. E nos adultos, a deficiência em vitamina D leva à ocorrência de uma doença conhecida por osteomalacia. Os principais casos de doenças devido a uma deficiência em vitamina D surgem em: crianças que têm uma fraca exposição solar ou que têm uma dieta pobre em vitamina D; idosos que têm uma menor capacidade para sintetizar a vitamina D,

e que permanecem em casa grande parte do tempo e pessoas que vivem em países mais próximos dos pólos (Stryer, 1996; Voet, 2004).

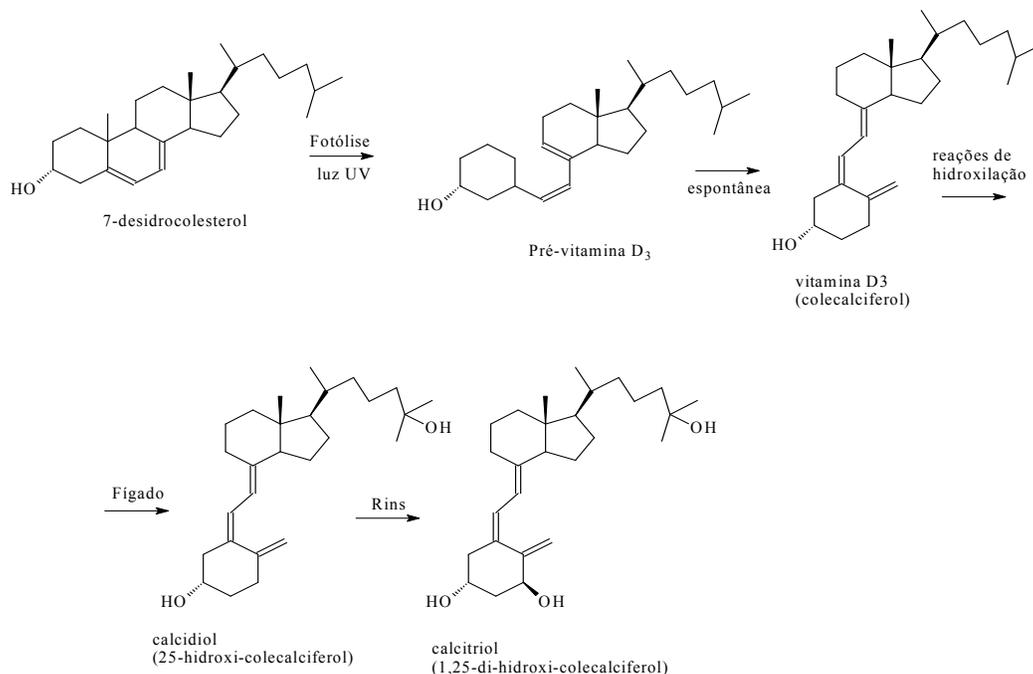


FIGURA 5 – TRANSFORMAÇÃO DO 7-DESIDROCOLESTOROL EM VITAMINA D₃ (COLECALCOFEROL) E CALCITRIOL, O HORMÔNIO ATIVO. (ADAPTADA DA REFERÊNCIA [STRYER, 1996]).

É de suma importância levar em consideração que os efeitos das radiações sobre o organismo humano dependem das características individuais, da intensidade, da frequência e do tempo de exposição ao sol. Além disso, os efeitos das radiações também irão depender da localização geográfica, da estação do ano, do período do dia e das condições climáticas. O Brasil tem grande parte de sua superfície demográfica localizada entre o Trópico de Capricórnio e o Equador. Esta área recebe com maior intensidade os raios solares por estar mais próxima ao sol. Os raios solares, nesta região, incidem em um ângulo mais próximo de 90°, tornando o Brasil o país com maior área intertropical e um dos mais ensolarados do planeta. Este fato, associado ao aumento do buraco na camada de ozônio, pode ser um dos principais responsáveis pelo crescente número de pessoas com câncer de pele no país (INMETRO).

Para proteger a pele dos efeitos nocivos das radiações ultravioletas do sol, reduzindo eritemas e outros danos à pele, inclusive o risco de câncer de pele, recomenda-se a utilização de cosméticos de proteção solar.

1.2.2 – Filtro Solar

O filtro solar é um produto tópico que ajuda a proteger a pele das radiações ultravioletas do sol, reduzindo os eritemas e outros danos causados à mesma, pois é capaz de diminuir a quantidade de radiação ultravioleta atuante na pele humana por absorção e/ou reflexão (Flor, 2007).

A US FDA (Food and Drug Administration) considera os filtros solares e outros produtos de uso diário contendo filtros para radiações UV, como medicamentos OTC (Over-the-counter), que em português significa “medicamento de venda livre”, e são considerados assim, por prevenirem a queimadura solar e outros efeitos danosos das radiações solares sobre a pele. Por isso, os fabricantes são obrigados a apresentarem os resultados dos testes pré-clínicos e clínicos para a aprovação dos produtos e, posterior, comercialização. No Brasil, os filtros solares são considerados cosméticos de grau de risco 2, e segundo a Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), possuem a seguinte definição: “Produtos anti-solares destinados a proteger a pele contra queimaduras e endurecimento provocado pelas radiações, diretas ou refletidas, de origem solar ou não, dermatologicamente inócuos e isentos de substâncias irritantes ou fotossensibilizantes, e nos quais as substâncias utilizadas como protetoras sejam estáveis e não se decomponham sob a ação das radiações ultravioletas, por tempo mínimo de duas horas” (ANVISA).

Embora haja relatos que o primeiro uso popular de filtros solares no mundo ocorreu em 1928, nos Estados Unidos, com o uso comercial de uma emulsão contendo dois compostos capazes de absorver radiações ultravioleta, o salicilato de benzila e o cinamato de benzila (Lowe, 1997), desde a antiguidade a humanidade utilizava produtos que atenuassem a ação das radiações solares.

O protetor solar mais famoso do início do século XX foi o “Ambre Solaire” lançado em 1935, por Eugene Schueller, contendo o salicilato de benzila, como filtro, em um veículo oleoso. A partir daí Schueller fundou a companhia atualmente conhecida como L’Oreal (Urbach, 2001).

No Brasil, o primeiro filtro solar foi introduzido em 1984 pela Johnson & Johnson, sob a marca *Sundown*, e possuía os FPS 4, 8 e 15 (JOHNSON & JOHNSON).

Ao longo do tempo os protetores foram aprimorados e muitas substâncias surgiram com eficácia na prevenção de eritema solar, o ácido *p*-amino benzóico (PABA) foi largamente utilizado no século XX, posteriormente, sulfato de quinina acidificado e,

mais tarde, o Antilux (2-naftol-6,8-dissulfonato de sódio) (Urbach, 2001; Lowe, 1997). Hoje, é conhecida uma grande variedade de substâncias que apresentam atividade de proteção solar, como, Cinoxato, Dioxibenzona, Homosalato, Mentil antranilato, Octocrileno, Metóxicinamato de octila, Salicilato de octila, Oxibenzona, Ácido fenilbenzimidazol sulfônico, Sulisobenzona, Dióxido de titânio, Salicilato de trolamina, Óxido de Zinco, entre outras.

Essas diversas substâncias apresentam características específicas, devido a isso atuam de maneiras distintas sobre a radiação incidente, absorvendo e/ou refletindo-a. Os materiais absorptivos são referidos como protetores químicos, já os materiais opacos, como protetores físicos, entretanto, os processos de absorção e reflexão de radiação são considerados fenômenos físicos desde que não haja uma reação química. Assim, uma molécula absorvedora de radiação UV não necessariamente deve ser chamada de filtro químico. Portanto, para evitar classificações errôneas, atualmente, os protetores solares são classificados em dois tipos, os filtros orgânicos e inorgânicos (Flor, 2007).

Nos protetores inorgânicos, o processo de proteção solar envolve tanto a absorção quanto o espalhamento da radiação apresentando inespecificidade quanto às radiações UVA e UVB. Os protetores solares inorgânicos agem como uma barreira física que não permite a passagem da radiação. Nos últimos anos, estes bloqueadores inorgânicos vêm sendo usados frequentemente. Estes filtros são constituídos de partículas também denominadas de pigmentos inorgânicos, que quando incorporadas em uma formulação ficam suspensas. Sendo o tamanho destas de suma importância, não apenas para a eficácia do protetor solar, mas também, para a aparência do produto cosmético (Araujo, 2008).

As duas partículas mais usadas e aprovadas tanto nos Estados Unidos quanto no Japão e na Europa são o dióxido de titânio e o óxido de zinco. O inconveniente destes filtros é que ao se depositarem sobre a pele, esses refletem toda luz visível, o efeito final é um visual branco. Uma inovação recente na tecnologia de filtros inorgânicos criou versões micro-particuladas destes óxidos. As partículas são reduzidas, durante o processo de obtenção, a dimensões tais que não absorvam nem espalhem radiação visível, mas absorvam e espalhem a radiação ultravioleta, com isso elimina-se o inconveniente estético da cor branca. O tamanho da partícula na qual isto acontece varia significativamente, no caso do óxido de zinco, a eficiência máxima de difusão é atingida com partículas com cerca de 0,8 μm de diâmetro. No caso do dióxido de titânio, o melhor tamanho para difusão é de 0,25 μm . Abaixo de 0,8 μm a eficiência de difusão cai drasticamente e, em

partículas abaixo de 0,2 μm , as mesmas tornam-se virtualmente transparentes (Pinnell, 2000; Flor, 2007; Araujo, 2008).

Além do tamanho das partículas, outra propriedade importante é o índice de refração, uma vez que quanto maior o índice de refração, maior será o contraste enxergado pelo olho humano entre a partícula e o ar que a cerca. O óxido de zinco possui índice de refração de 2,0 enquanto o dióxido de titânio de 2,6, com isso, conclui-se que o dióxido de titânio é um pigmento branco mais forte que o óxido de zinco, sendo assim é mais difícil torná-lo transparente em produtos acabados, já o óxido de zinco pode ser mais facilmente incorporado nas formulações (Pinnell, 2000).

Por sua vez, os protetores orgânicos são formados por moléculas orgânicas que possuem como característica a absorção de um ou mais comprimentos de onda específicos, transformando-os em outro tipo de energia (Flor, 2007).

As moléculas orgânicas diminuem a dose de radiação UV que alcança a pele humana por absorção da radiação através da transição de um elétron em orbital molecular de baixa energia para um orbital de alta energia. Ao absorver a radiação UV, os elétrons situados no orbital π HOMO (orbital molecular preenchido de mais alta energia) são excitados para orbital π^* LUMO (orbital molecular não preenchido de mais baixa energia) e, ao retornarem para o estado inicial, o excesso de energia é liberado em forma de calor. As transições eletrônicas que estão envolvidas durante a absorção da luz UV ocorrem entre a diferença de energia HOMO – LUMO. A Figura 6a apresenta uma ilustração simplificada dos orbitais moleculares do benzeno. Inserindo no anel uma espécie doadora de elétrons, aumenta-se a possibilidade de ressonância e a estabilidade do anel. Sendo mais estável, a energia dos orbitais ligantes diminui e, conseqüentemente, a dos antiligantes aumenta, elevando assim a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, Figura 6b. Por outro lado, a adição de uma espécie receptora de elétrons ao anel aromático diminui a estabilidade do sistema. Desta forma, a energia dos orbitais ligantes aumenta e a dos antiligantes diminui, reduzindo a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, Figura 6c. Como o comprimento de onda é inversamente proporcional à energia, a diminuição na diferença de energia leva a um aumento no comprimento de onda de absorção (Flor, 2007).

Essas moléculas fotoprotetoras ativadas podem dissipar o excesso de energia na forma de calor, fluorescência, interação com moléculas vizinhas ou sofrendo modificações químicas (Broadbent, 1996). Este mecanismo não apenas reduz a eficiência do protetor solar durante seu uso, como também leva ao acúmulo na pele de produtos de

degradação, freqüentemente associados com irritação e fotoalergia das preparações para proteção solar (Soares, 2003; Flor, 2007).

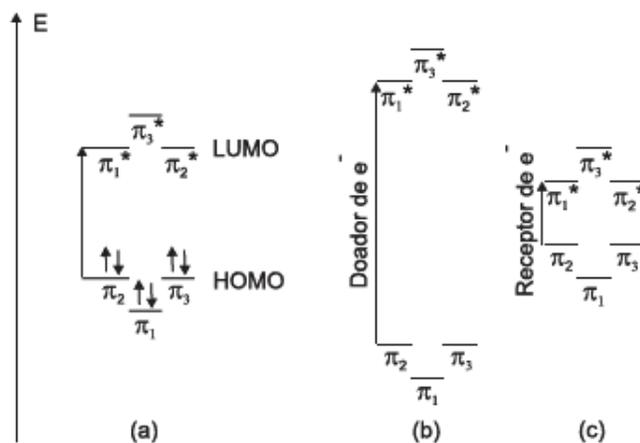


FIGURA 6 - DIAGRAMAS DE ORBITAIS MOLECULARES: (A) BENZENO SIMPLIFICADO, (B) E (C) O MESMO COM ALTERAÇÕES PELA ADIÇÃO DE GRUPOS DOADORES OU RECEPTORES DE ELÉTRONS, RESPECTIVAMENTE (Flor, 2007).

Portanto, além de absorver a radiação ultravioleta incidente, um produto para proteção solar deve ainda ser estável na pele humana e ao calor, e ser fotoestável sob a luz do sol para permitir proteção durante várias horas. Deve ser resistente à água, insípido, inodoro, incolor, e deve ser compatível com formulações cosméticas. Paralelamente, os filtros solares ainda não devem ser irritantes, sensibilizantes ou fototóxicos. Eles devem recobrir e proteger a superfície da pele, mas não devem penetrá-la, para que não se tenha uma exposição sistêmica a essas substâncias. Os filtros solares não devem ser tóxicos, já que podem ser absorvidos traços destes através da pele ou ingeridos após a aplicação nos lábios (Araujo, 2008).

A absorção dos protetores solares é um fator delicado quando se trata de filtros orgânicos, visto que a capacidade de penetração dessas moléculas no estrato córneo é extremamente alta, devido à grande afinidade pelo mesmo. E como resultado tem-se uma intensa penetração dessas substâncias, muitas vezes, desencadeando dermatites. Em resumo, qualquer protetor solar, e especialmente aqueles com múltiplos constituintes, podem originar diferentes tipos de reações cutâneas, sendo estas, irritação de contato, reações fototóxicas de contato não imunológicas, alergia, reações fotoalérgicas, entre outras (Morete, 2002).

As reações irritativas de contato constituem cerca de 90% dos efeitos colaterais dos protetores solares, já as reações fototóxicas de contato ocorrem quando a radiação UV absorvida não é dissipada sob a forma de calor, iniciando uma reação fotoquímica cutânea, formando-se novos compostos a partir dos constituintes dos protetores solares: os fotoprodutos. Os fotoprodutos podem causar agressão direta levando a uma queimadura solar exagerada ou levando a lesão dos constituintes celulares causando morte celular, vesiculação e necrose epidérmica (Zhai, 2004; Morete, 2002).

Os protetores solares podem também induzir urticária de contato imediata, com eritema, pápula, edema e prurido, 30 a 60 minutos após exposição. O diagnóstico de urticária de contato passa muitas vezes despercebido, sendo interpretado pelos doentes como queimadura solar (Rietschel, 2008).

As reações fotoalérgicas de contato requerem radiação ultravioleta para transformar a molécula orgânica, por exemplo, em um fotoproduto sensibilizante. Este é fotoconjugado com uma proteína transportadora ligada à membrana epidérmica formando um antígeno completo reconhecido pelas células de Langerhans e originando reações de hipersensibilidade (Zhai, 2004; Morete, 2002).

Estudos recentes apontam os constituintes dos protetores solares como causa de 1 a 3% de todas as dermatites de contato, indicando uma incidência de sensibilização por contato e fotocontato relativamente baixa. Os principais compostos implicados são os PABA, as benzofenonas, os dibenzoilmetanos e os ésteres do PABA (Rietschel, 2008).

A fim de reduzir a absorção dos filtros orgânicos no estrato córneo, torna-se interessante a interação entre compostos inorgânicos e moléculas orgânicas, que absorvam na região do UV. Acredita-se que a redução da absorção pode ser obtida através da intercalação das moléculas fotoprotetoras entre as lamelas de hidroxissais lamelares (HSL), que por serem inorgânicos não serão absorvidos e impedirão o contato da molécula orgânica com o estrato córneo. Além da redução da absorção dos compostos orgânicos, também conta-se com a probabilidade de aumento da capacidade de proteção contra a radiação ultravioleta, uma vez que, somar-se-á o bloqueio físico do HSL e a absorção do filtro orgânico.

Encontra-se na literatura científica (He, 2004; El-Toni, 2006; Perioli, 2006; Sun, 2007; Costantino, 2008; Perioli, 2008; Hwang, 2001) exemplos que utilizam o processo de intercalação, em compostos lamelares, de substâncias orgânicas absorvedoras de radiação ultravioleta. A interação entre o hidróxido duplo lamelar ($Zn_2Al(OH)_6NO_3 \cdot 2H_2O$) e filtros orgânicos, como, ácido cinâmico e ácido p-metoxicinâmico, foi descrita por Sun e

colaboradores. O método utilizado para promover a intercalação foi a co-precipitação com controle de pH (Sun, 2007).

He e colaboradores, intercalaram diversas moléculas orgânicas absorvedoras de radiação ultravioleta em hidróxidos duplos lamelares (HDL) ($Zn_2Al(OH)_6NO_3 \cdot 2H_2O$) por reações de co-precipitação e/ou troca-aniônica. Os produtos obtidos foram cobertos por sílica amorfa com a finalidade de aumentar a estabilidade e melhorar suas propriedades fotoquímicas (He, 2004).

Já Pericoli *et. al.*, utilizaram filtros orgânicos dentre esses, o Eusolex (ácido 2-fenil-1H-benzimidazol-5-sulfônico) e o ácido 5-benzil-4-hidroxi-2-metoxi-benzenosulfonato, intercalado em hidróxidos duplos lamelares com metais de zinco, alumínio e magnésio. Posteriormente, o produto da intercalação foi disperso em um creme a prova de água, obtendo-se uma nova formulação de protetor solar (Pericoli, 2006; Pericoli, 2008).

Também se encontra na literatura o uso de argilominerais intercalados com substâncias que absorvem na região do UV. Hoyo e colaboradores obtiveram a interação entre etilcinamato e montmorilonita (bentonita purificada) através da adsorção gasosa. Após um dia, foi observado que grande parte do etilcinamato encontrava-se no espaço interlamelar do argilomineral substituindo as moléculas de água, e eram removidos somente a altas temperaturas (Hoyo, 2001).

Em hidroxissais, Hwang e colaboradores intercalaram ânions derivados de moléculas orgânicas como ácido retinóico, ácido ascórbico e ácido salicílico, que apresentam propriedades farmacêuticas, cosmeceútica e nutracêutica, pelo método da co-precipitação (Hwang, 2001).

Embora seja possível encontrar um amplo estudo de intercalação e adsorção de filtros solares em compostos lamelares, como argilominerais e hidróxidos duplos lamelares, salvo engano, nenhum artigo foi até o momento publicado utilizando como matriz os hidroxissais lamelares (apesar dos HSL terem características semelhantes aos HDL), sendo esta, portanto, a motivação principal do presente trabalho.

Utilizar a intercalação ou até mesmo adsorção de substâncias com ação fotoprotetoras em hidroxissais lamelares, representaria uma nova e atraente alternativa para a preparação de novos sistemas de interesse cosmético.

O uso dos hidroxissais na formulação de filtros solares pode resultar - além de um menor grau de penetração na pele (diminuindo problemas de irritação) e maior proteção (visto que os hidroxissais por si só são considerados um bloqueador solar físico), conforme já discutido - a uma maior estabilidade do filtro.

1.2.3 – Fator de Proteção Solar

A eficácia de um protetor solar é medida em função de seu fator de proteção solar (FPS), o qual indica quantas vezes o tempo de exposição ao sol, sem o risco de eritema, pode ser aumentado com o uso do protetor (Flor, 2007).

O FPS é o primeiro método descrito para avaliação da eficácia fotoprotetora dos protetores solares, utilizado ainda como referência mundial. Esse método baseia-se na avaliação da dose eritematosa mínima (menor quantidade de UV necessária à promoção de eritema) entre a pele protegida por um determinado protetor solar e a pele não protegida, realizada em um grupo de voluntários expostos a equipamento emissor de radiação com espectro semelhante à luz solar (Schalka, 2008).

Por ser uma medida de eritema, evento biológico essencialmente desencadeado pela radiação UVB, o FPS não é considerado medida confiável para quantificação da proteção na faixa UVA. Foi somente em 2000, que foi apresentado um método reprodutível e confiável para avaliação da proteção na faixa do UVA, método conhecido por Persistent Pigment Darkening (PPD) (Schalka, 2008).

O método PPD tem como evento biológico-alvo a pigmentação imediata decorrente da fotoxidação da melanina pré-formada, decorrente da radiação UVA. O método é análogo ao método FPS, com a diferença de que o voluntário deve ser mais moreno (para evidenciar a pigmentação) e o equipamento utiliza somente irradiação UVA. Não há uma relação numérica entre o valor do FPS e do PPD, sendo recomendável que a relação do valor de FPS/PPD seja de 3/1 como ponto de equilíbrio entre proteção na faixa do UVB e UVA (Schalka, 2008).

Novos métodos para avaliação de eficácia fotoprotetora têm sido descritos mais recentemente na literatura. O maior desafio a ser atingido pela ciência é o estabelecimento de métodos confiáveis e reprodutíveis de avaliação de fotoprotetores na capacidade de proteção contra o câncer de pele, entre outros.

O câncer de pele é um tumor formado por células da pele que sofreram uma transformação e multiplicam-se de maneira desordenada e anormal dando origem a um novo tecido (neoplasia). Entre as causas que predispõem ao início desta transformação celular, aparece como principal agente, a exposição prolongada e repetida à radiação ultravioleta do sol. Segundo dados do INCA, Instituto Nacional do Câncer, estima-se que o número de casos novos de câncer de pele para o Brasil no ano de 2008, é de 55.890 entre homens e de 59.120 nas mulheres. Estes valores correspondem a um risco estimado de 59 casos novos a cada 100 mil homens e 61 para cada 100 mil mulheres

(INCA). Frente a isso, a utilização de protetores solares torna-se um recurso indispensável, também, na prevenção do câncer de pele.

Logo, a necessidade do uso de protetores solares, também denominados fotoprotetores, é uma realidade indiscutível e acompanhando esta tendência o mercado oferece sua resposta. Estima-se que em 1992 o mercado nacional de protetores solares tenha comercializado 650 t de produtos. Dez anos mais tarde, em 2002, este mesmo mercado atingiu a produção de aproximadamente 4.200 t (Flor, 2007).

Segundo o presidente da Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (Abihpec), o mercado mundial de protetores solares cresceu 9,5% em 2007 e foi o segmento de maior expansão no setor de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos. "O Brasil acompanhou a tendência e também teve o melhor desempenho entre todas as categorias. Com um crescimento de 31,2% o País atingiu um faturamento de US\$ 570 milhões (preço ao consumidor) e evoluiu de oitavo maior mercado do segmento em 2005 para quinto em 2006 e terceiro em 2007", afirma. As projeções da Abihpec sinalizam que o Brasil chegará a US\$ 900 milhões em 2010, com uma participação de aproximadamente 10% no mercado mundial.

Além do aspecto mercadológico, o grande enfoque para este setor baseia-se indiscutivelmente na real necessidade da fotoproteção. Neste sentido, e com o objetivo de oferecer preparações com maior eficácia (produtos com melhor eficiência de proteção, maior estabilidade química e mais acessíveis à população), o segmento tem exigido dos formuladores grande aperfeiçoamento técnico e dos fabricantes de matéria-prima, pesquisa e desenvolvimento de novos filtros solares. Em encontro a essa necessidade o presente trabalho visa ao desenvolvimento de um protetor solar que abranja uma faixa ampla da radiação ultravioleta e reduza significativamente a absorção dos filtros orgânicos na pele humana, evitando assim dermatites de contato e outras inflamações desencadeadas por esses.

1.2.4 – Ácidos Utilizados como Filtro Solar

1.2.4.1 - Aminobenzoatos

Embora conhecido desde 1863, quando foi sintetizado, o ácido p-aminobenzóico, também designado por PABA, somente foi incluído entre as vitaminas do complexo B após estudos feitos a partir de 1941. Sabe-se que ele representa uma unidade na

estrutura do ácido fólico, do qual é considerado um precursor. Não há na literatura evidências de que o PABA esteja envolvido em sistemas enzimáticos essenciais, e suas necessidades tanto para o homem como para os animais não foram ainda estabelecidas. O PABA é essencial para o crescimento de certos microrganismos no trato intestinal de aves, ratos e camundongos, o que favorece a síntese bacteriana na produção de vitaminas essenciais àquelas espécies (Rietschel, 2008; Peixoto, 1995).

O ácido 4-aminobenzóico é também utilizado como anestésico, por exemplo, a procaína; e como filtro solar, devido ao seu potencial poder de absorção da radiação ultravioleta B. O mesmo começou a ser prescrito por dermatologistas em 1940, entretanto, devido aos vários relatos de intolerância ao PABA (dermatite alérgica de contato, dermatite fotoalérgica), seu uso foi abandonado, sendo substituído por outros derivados, como -ésteres: gliceril-PABA, octildimetil-PABA (padimato-O), amildimetil-PABA (padimato-A). Entretanto, devido às reações alérgicas cruzadas, cada vez mais os produtos cosméticos e filtros solares vêm erradicando o PABA, e já existe uma grande quantidade de produtos “PABA free”. “PABA-free” são formulações isentas de PABA e seus ésteres na composição, uma vez que, pacientes alérgicos à benzocaína, procaína, para-fenilenodiamino e sulfanilamidas podem fazer reação cruzada com PABA, e alguns pacientes podem desenvolver dermatite eczematosa por contato. Além disso, notou-se que esses compostos podem causar o amarelamento de objetos, roupas e esmaltes das unhas (Rietschel, 2008; Peixoto, 1995; Mackie, 1999).

Além dos ácidos para-aminobenzóico são também utilizados derivados do ácido orto-aminobenzóico, conhecidos como antranilatos, que absorvem principalmente UV-A de curto comprimento de onda (320-350 nm). Apesar de existirem vários antranilatos (também denominados orto-aminobenzoatos), apenas dois são habitualmente encontrados no comércio: o homomentil-N-acetil-antralinato e o mentil-antranilato. Como a absorção de UVA pelos antranilatos é relativamente pequena, eles costumam ser utilizados associados a outros fotoprotetores, principalmente os UVB absorventes. Esses compostos têm boa estabilidade e solubilidade nas preparações tópicas, com absorção máxima em 336 nm (Costa, 2001).

1.2.4.2 – Tiosalicilatos

O ácido 2-mercaptobenzóico, conhecido também como tiosalicílico, é utilizado na síntese do timerosal, utilizado como um anti-séptico e conservante de medicamentos tópicos, cosméticos e vacinas (Prado, 2004).

Comercializado antigamente sob o nome de Merthiolate, o uso do mesmo foi proibido em 2001 pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) que alegou tratar-se de uma substância organomercurial e, seguindo diretrizes internacionais, o mercúrio poderia causar risco de toxicidade aos usuários. No entanto, por falta de opção de um substituto, o timerosal ainda continua a ser empregado em vacinas por recomendação da Organização Mundial de Saúde (OMS) (Prado, 2004).

Entretanto, não se deve apenas ressaltar a periculosidade do mercúrio, deve-se observar que o timerosal contém dois distintos radicais: o mercúrio orgânico e o tiosalicilato, e pesquisas mostraram que ambos podem desencadear dermatite de contato. (Rietschel, 2008; Gaul, 1958)

Na indústria cosmética o ácido tiosalicílico é utilizado devido às suas características antioxidante e queratolítica. HILLEBRAND verificou que compostos que apresentam o grupamento tio (S-H) são potenciais clareadores de regiões cutâneas que apresentam hiperpigmentação. Assim, para efeitos de clareamento da pele, a combinação de um agente de clareamento da pele com um filtro solar é extremamente desejável (Hillebrand, 1995).

Portanto, intercalar esse ácido que já é um potencial absorvedor de radiação ultravioleta em uma matriz inorgânica, como um hidroxissal, conciliaria a proteção solar e, até mesmo, o clareamento gradativo, reduzindo a probabilidade de desencadear, por exemplo, uma dermatite de contato, uma vez que o mesmo não estaria em contato direto com a pele.

1.2.4.3 – Cinamatos

Constituem um grupo extenso de compostos, 17 dos quais são aprovados como fotoprotetores na Europa, e 4 nos Estados Unidos. Sua configuração química (em posição para no composto octil-p-metoxicinamato) apresenta fotoestabilidade de 4,5%, que pode ser comparada à do octil-dimetil PABA (15,5%) e do Parsol 1789 (36%).

Para finalidades práticas, os cinamatos são insolúveis em água, razão pela qual são empregados em formulações que relem a água. Atuam com absorventes de radiação solar na faixa de UVB, com pico em 300 nm. O dietanolamina p-metoxicinamato apresenta boa absorção na faixa de UVB e é solúvel em água, mas tem um custo elevado (Costa, 2001; Lowe, 1997).

1.2.4.4 – Benzofenona

São cetonas aromáticas, 14 das quais têm seu uso aprovado na Europa. Nos Estados Unidos, entretanto, somente alguns desses produtos são aprovados: oxibenzona, dioxibenzona, sulisobenzona, mexenona e 2-etil-hexil-2-fenil benzoato (Costa, 2001).

As benzofenonas começaram a ser utilizadas como filtros solares no final da década de 50 e são a única classe de filtros solares formada por cetonas aromáticas. Pouco solúveis em preparações cosméticas como loções e cremes, essas substâncias exercem sua ação fotoprotetora na faixa de UVA. As preparações polares têm absorção máxima em 326 nm, e as não polares, em 352 nm. Nos últimos anos têm sido patenteados vários filtros solares obtidos a partir da modificação da molécula da benzofenona pelo acréscimo de íons de metais alcalinos, zinco, amônia, derivados fenólicos e complexos minerais oxidados (Agrapidis-Paloympes, 1987).

2– OBJETIVOS

2.1 - OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve com objetivo principal estudar 2 sistemas distintos. O primeiro envolvendo hidroxissais, como matrizes lamelares intercaladas com ânions que absorvem radiação na região do ultravioleta e o segundo, hidróxidos duplos lamelares intercalados com o ânion dodecilsulfato, atuando como ânion adsolubilizante de moléculas neutras que absorvem radiação na região do ultravioleta.

2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar e caracterizar hidroxinitrato de zinco ($Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) e o mesmo dopado com cobre, como matrizes hospedeiras para a intercalação de diferentes ânions derivados de ácidos que tipicamente absorvam a radiação na região do ultravioleta, os quais serão avaliados quando a possibilidade da sua utilização para a formulação de novos protetores solares.

Avaliar a capacidade de absorção dos produtos para atuação em regiões complementares do espectro, os quais quando superpostos atuarão absorvendo a grande maioria da radiação ultravioleta;

Utilizar como matriz hospedeira hidróxido duplo lamelar de zinco/alumínio intercalado com o ânion dodecilsulfato para a adsolubilização de moléculas orgânicas que não possuam carga formal, por exemplo, a benzofenona.

Isolar os produtos e caracterizá-los por difração de raios X (XRD), Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho, com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-Vis). Selecionar os que apresentarem melhores resultados e prosseguir a caracterização com análise térmica (TGA/DTA), difração de elétrons em área selecionada (SAED), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia fotoeletrônica de Raios X (XPS).

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – SÍNTESE DOS HIDROXISSAIS

3.1.1 - Síntese do hidroxinitrato de zinco ($Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$)

A obtenção do hidroxinitrato de zinco (nesse trabalho chamado de HNZ) é realizada por precipitação alcalina, conforme descrito na literatura (Zhou, 2007; Wypych, 2005). Preparou-se 70 mL de uma solução contendo 17,5 mmol de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ em água destilada, a qual foi reagida com uma solução de NaOH (1 mol/L) até atingir o pH ~ 6,5. O material branco obtido foi lavado com água destilada e centrifugado a 4000 rpm durante 5 minutos, esse procedimento foi repetido 4 vezes. O mesmo foi colocado para secar na estufa a 60°C.

3.1.2 - Síntese do hidroxinitrato de zinco dopado com Cu^{2+}

Para a obtenção do hidroxinitrato de zinco dopado com Cu^{2+} (HNZ-Cu) também foi utilizada a síntese por precipitação alcalina. Preparou-se 70 mL de uma solução contendo 17,5 mmol de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e 175 μ mol de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ em água destilada e foi acrescentado uma solução de NaOH (1 mol/L) até atingir o pH ~ 6,5. O material foi lavado com água destilada e centrifugado a 4000 rpm durante 5 minutos, esse procedimento foi repetido 4 vezes. O produto branco azulado foi colocado para secar na estufa a 60°C.

3.2 – REAÇÕES DE TROCA IÔNICA, CO-PRECIPITAÇÃO E ADSORÇÃO

3.2.1 – Reações de troca iônica do HNZ e HNZ-Cu com ácidos absorvedores de radiações ultravioleta

As reações de troca iônica foram realizadas ao se adicionar 50 mL de solução de NaOH (1 mol/L) à uma suspensão de 47 mmol de ácido absorvedor de radiação ultravioleta e 70 mL de água descarbonatada, obtendo-se uma solução de sal de sódio.

Foram utilizados os ácidos 2-aminobenzóico, 4-aminobenzóico, 2-mercaptobenzóico, 4-metóxi-benzóico e N-acetilantranílico.

Em seguida adicionou-se 2 mmol de hidroxinitrato de zinco a essa solução. A suspensão resultante foi deixada sobre agitação a uma temperatura de 60 °C durante 4 dias. A solução foi resfriada a temperatura ambiente e o produto foi lavado 3 vezes com água destilada e centrifugado a 4000 rpm durante 5 minutos. Posteriormente, colocado para secar na estufa à vácuo, na temperatura de 60°C. No caso do hidroxinitrato de zinco dopado com cobre foi adotado o mesmo procedimento.

3.2.2 – Reações de co-precipitação de nitrato de zinco hexahidratado e ácidos absorvedores de radiações ultravioleta

Dissolveu-se 2,5 mmol do ácido em 20 mL de NaOH (0,4 mol/L). Em seguida gotejou-se uma solução de 20 mL contendo 7,5 mmol de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ajustando o pH em torno de 7, utilizando-se uma solução de NaOH (1 mol/L). A mistura foi deixada sob agitação a temperatura ambiente durante 3 dias. O produto foi separado por centrifugação, lavado 4 vezes com água destilada e colocado para secar na estufa a vácuo a temperatura de 60°C. Foram utilizados o ácido 4-amibenzóico, 4-metóxicinâmico e 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfônico.

3.2.3 – Adssolubilização de benzofenona em HDL-DDS

Como precursor para reação de adsolubilização foi utilizado um hidróxido duplo lamelar composto de zinco alumínio na proporção 3:1, respectivamente, intercalados com os ânions dodecilsulfato ($Zn_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2(C_{12}H_{25}SO_4)_{0,25} \cdot nH_2O$), chamado de HDL-DDS, previamente sintetizado no laboratório. Adicionou-se 2 mmol de HDL-DDS a um excesso de benzofenona (8 mmol). A mistura foi colocada em um reator de teflon a temperatura de 80°C durante 14 dias. Posteriormente, o produto foi lavado 3 vezes com éter etílico, centrifugado a 4000 rpm por 2 minutos e seco a temperatura ambiente. Sendo esse chamado de HDSBZ.

Em paralelo, dois procedimentos foram executados. No primeiro, um excesso de benzofenona (8 mmol) foi dissolvido em éter etílico e adicionado a 2 mmol de HDL-DDS. Seguiu-se o mesmo procedimento citado anteriormente para essa solução. O produto é chamado de HDSBZE.

No segundo, adicionou-se 2 mmol de HDL-DDS a 8 mmol de benzofenona (excesso). A mistura foi colocada no micro-ondas, potência 40% durante 4 minutos.

Posteriormente, o produto (chamado de HDSBZM) foi lavado 3 vezes com éter etílico, centrifugado a 4000 rpm durante 2 minutos e seco a temperatura ambiente.

3.3 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO

Para a análise de difratometria de raios X utilizou-se um difratômetro Shimadzu XDR-6000 com fonte de radiação de $\text{CuK}_\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, a 30 mA e 40 kV. As amostras foram alocadas sobre um porta-amostras de vidro neutro.

As medidas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no espectrofotômetro da marca Bomem Michelson MB100, configurado como padrão para trabalho na região de IR médio $4500\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, mediante o uso de pastilhas de KBr, com acumulação de 32 varreduras na faixa dos 400 aos 4000 cm^{-1} e resolução de 2 cm^{-1} .

Os espectros em reflectância foram registrados em temperatura ambiente, na região de 190-800 nm em intervalos de 0,5 nm em espectrofotômetro SHIMADZU UV-2401PC, equipado com acessório de esfera de integração 240-52454-01.

As medidas de análise térmica (TGA – análise termogravimétrica e DTA – análise térmica diferencial calculada) foram realizadas em um equipamento METTLER TOLEDO modelo TGA/s-DTA 851 E, utilizando cadinhos de platina (LAMIR-UFPR). As análises foram conduzidas sob fluxo de oxigênio ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e taxa de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

As medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foram realizadas no departamento de Física da UFPR. Os espectros foram registrados num equipamento VG Microtech ESCA 3000 sob 3×10^{-10} mbar de pressão de vácuo usando uma radiação de $\text{AlK}\alpha$ com resolução de 0,8 eV.

Na análise de cromatografia líquida de alta eficiência utilizou-se um equipamento HPLC Waters 600E com injetor automático e detetor PDA. Sendo utilizada uma coluna de fase reversa C18, eluída com solvente acetonitrila e água na proporção 8:2 (v/v) em eluição isocrática a $0,5 \text{ mL}/\text{min}$. As injeções foram realizadas por amostragem automática e o volume de injeção correspondeu a $1 \text{ }\mu\text{L}$.

A análise por difração de elétrons em área selecionada (SAED) foi realizada em um microscópio eletrônico JEOL JEM 1200 EX-II (CME-UFPR), com tensões de 80 kV e 50 kV e $L = 80 \text{ cm}$. As amostras foram dispersadas em acetona (5 minutos no ultrassom) sendo, posteriormente, depositadas em um porta amostras de cobre cobertas com um filme de carbono amorfo. As imagens foram calculadas utilizando o software Image J, com base nos parâmetros do padrão de difração de raios X.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram realizadas, após a metalização dos compostos com ouro, em um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM 6360 LV (15 kV). O registro das imagens ocorreu por meio da utilização do software específico acoplado ao equipamento, The SEM control users interface.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - REAÇÕES DE TROCA IÔNICA DO HNZ E HNZ-Cu COM ÁCIDO 2-AMINOBENZÓICO

O padrão de difração de raios X (Figura 8-a) do composto proveniente da precipitação alcalina confirma a formação da fase cristalina do hidroxinitrato de zinco, $(Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O)$, identificada pela ficha 24-1460 do JCPDS. O difratograma apresenta um pico intenso, referente ao plano (200) da estrutura monoclinica, cujo espaçamento basal é de 9,77 Å e o espaço interlamelar corresponde à presença das duas camadas de tetraedros de zinco em lamelas adjacentes.

A altura do tetraedro, de 2,6 Å, foi calculada a partir dos dados cristalográficos da literatura (Stählin, 1970), sendo 1,95 Å o comprimento da ligação Zn-O e a média dos ângulos é de 108° (Figura 7-A), pela lei dos cossenos chega-se ao valor de 3,16 Å. Sabendo-se que a altura H do tetraedro é o cateto do triângulo retângulo mostrado na figura 7-B, tem-se que a altura do tetraedro é igual a 2,6 Å.

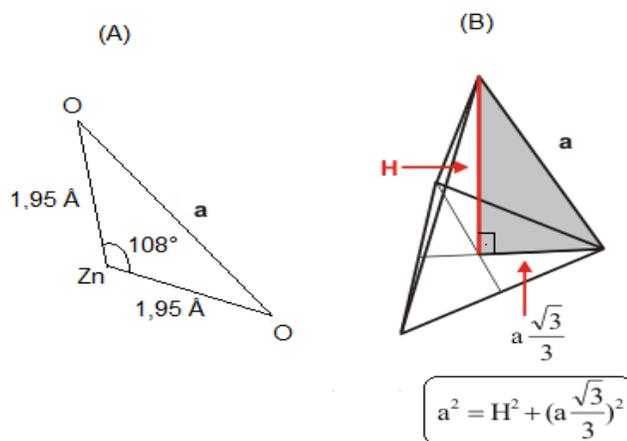


FIGURA 7 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DO TETRAEDRO DE ZINCO: DOS COMPRIMENTOS E ÂNGULOS DE LIGAÇÃO (A) E DO TRIANGULO RETÂNGULO UTILIZADO PARA O CÁLCULO DA ALTURA (B).

Após a reação de troca iônica do HNZ com o ânion 2-aminobenzoato observa-se que o produto, nesse trabalho chamado de HNZ-2AB (Figura 8-e), permanece com uma estrutura lamelar devido à presença dos picos referentes aos planos de reflexão basal na direção de empilhamento das lamelas (h00). Os picos basais apresentam uma distribuição uniforme das distâncias entre eles e podem ser observados na região entre 3 e 35° de 2θ (graus) e estão numerados de 1 até 5.

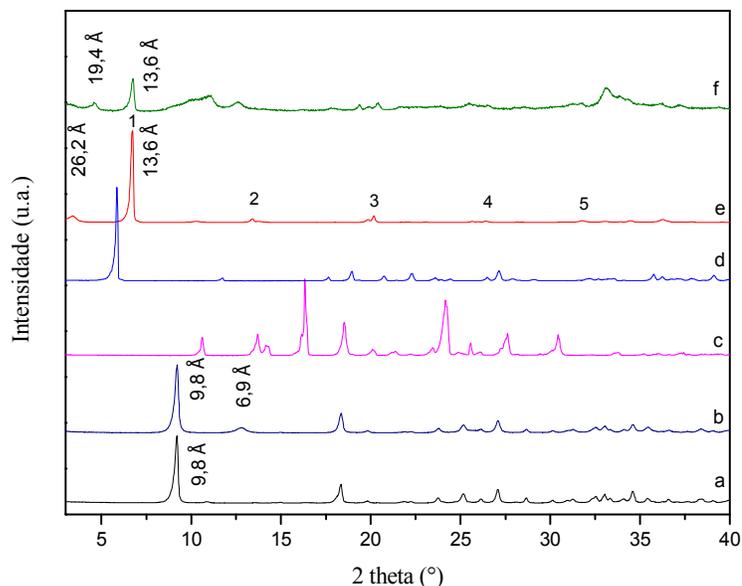


FIGURA 8 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS SÓLIDOS: HNZ (a), HNZCu (b), ÁCIDO 2-AMINO BENZÓICO (c), 2-AMINO BENZOATO DE SÓDIO (d), HNZ-2AB (e) E HNZCU-2AB (f).

Além disso, verifica-se que o espaçamento basal do composto HNZ-2AB deslocou-se para $13,6 \text{ \AA}$ e $26,2 \text{ \AA}$, distâncias calculadas a partir das reflexões basais de maior ordem possível (Figura 8-e). Esses deslocamentos indicam o sucesso da reação de intercalação. A distância de $13,6 \text{ \AA}$ é suficiente para alocar uma (Figura 9-A) camada destes íons entre as lamelas inorgânicas (Wypych, 2005), visto que o ânion 2-aminobenzoato apresenta distância máxima de $6,2 \text{ \AA}$, estimada com o programa Hyperchem. A distância de $26,2 \text{ \AA}$ (Figura 9-B) pode ser atribuída a uma fase hidratada do íon intercalado ou alguma formação de estágios (Taviot-Guého, 2010).

Para obter-se uma análise mais completa sobre a localização do ânion entre as lamelas (uma vez que, o mesmo pode encontrar-se livre ou ligado; se respeitar o último caso, esse pode estar funcionalizado ao zinco tetraédrico, ao octaédrico ou à ambos),

pode-se recorrer às análises de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e ressonância magnética nuclear de sólido (NMR).

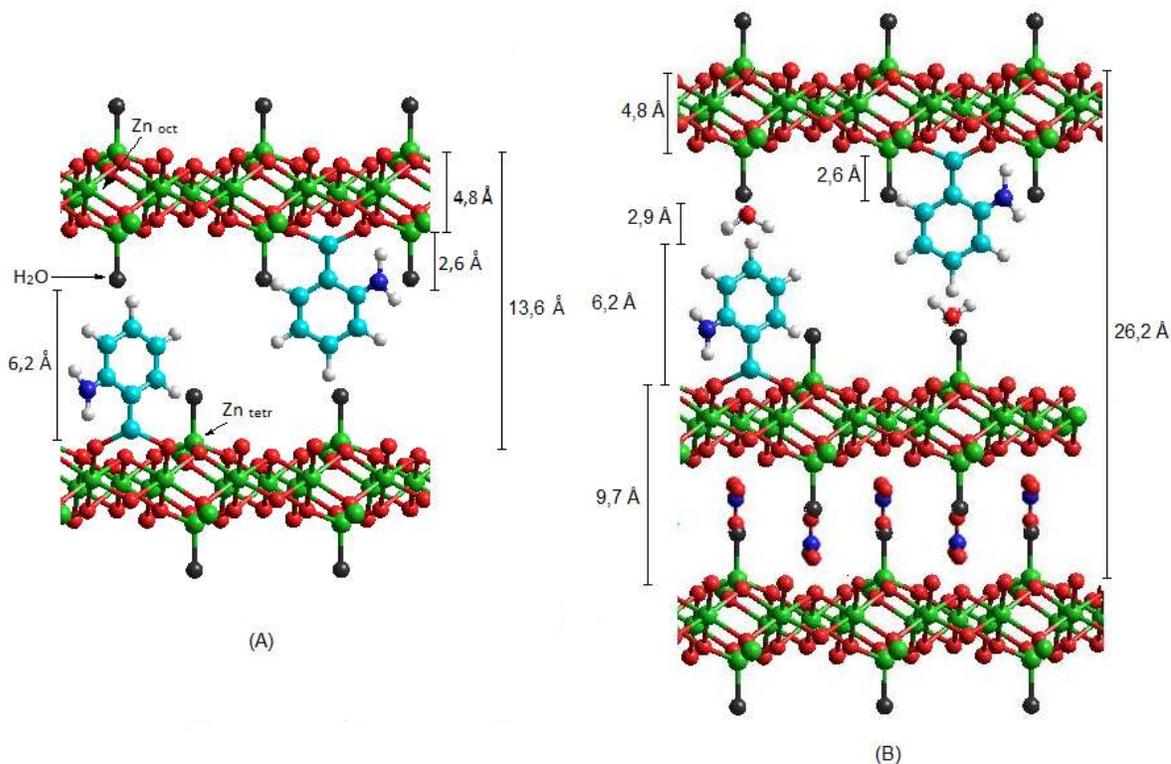


FIGURA 9 – ESQUEMA DE INTERCALAÇÃO DO ÂNION 2-AMINOENZOATO ENTRE AS LAMELAS DO HIDROXINITRATO DE ZINCO (A) COM FORMAÇÃO DE ESTÁGIOS E FASE HIDRATADA (B). ÍONS NITRATO RESTANTES FORAM REMOVIDOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.

Sendo o zinco diamagnético, torna-se necessário dopá-lo com um metal paramagnético para que seu estudo por EPR seja possível, logo, foi sintetizado o hidroxinitrato de zinco dopado com cobre (1 mol% de $\text{Cu}^{2+}/\text{mol Zn}^{2+}$). O cobre atua como uma sonda em análises de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), conforme relatado por Arizaga e colaboradores (Arizaga, 2008).

Em relação ao hidroxinitrato de zinco dopado com cobre (HNZCu), pode-se observar uma reflexão formada por planos separados a 6,9 Å de distância (Figura 8-b) que coincide com o plano basal do hidroxinitrato de cobre, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, de acordo com a ficha 75-1779 do JCPDS, indicando que nesse composto houve a formação de dois hidroxissais, embora o último esteja em menor proporção, como esperado.

A reação de troca iônica do ânion 2-aminobenzoato com o HNZCu foi bem sucedida, obtendo-se o produto, chamado de HNZCu-2AB, (Figura 8-f). A intercalação do composto pode ser verificada pelo aumento da distância basal de 9,77 Å do HNZ para 19,4 Å e 13,6 Å no produto, entretanto, esse composto não apresenta uma ordem de repetição das lamelas ao longo do eixo “a”.

Na difração de raios X de pó, tem-se uma relação entre a intensidade difratada e a população de planos cristalográficos. Quanto maior o número de planos atômicos de uma mesma família, maior será a quantidade difratada do feixe de raios X pelo material. Adicionalmente, quanto mais estreito o pico, sendo este relacionado ao empilhamento lamelar, mais homogênea à distância interlamelar. Como consequência, os picos de difração referentes a tais planos apresentam uma maior intensidade e melhor definição com o aumento da cristalinidade (Shriver, 2008). Entretanto, observa-se no difratograma do produto HNZCu-2AB significativa diminuição da intensidade e alargamento dos picos, demonstrando a expressiva perda de cristalinidade do produto com a matriz dopada com cobre em relação ao composto não dopado.

Nota-se que nos produtos, HNZ-2AB e HNZCu-2AB, não são encontrados picos característicos dos reagentes, como o ácido 2-aminobenzóico (Figura 8-c) e seu sal (Figura 8-d), demonstrando a ausência de reagentes de partida. As conclusões extraídas dos dados de difratometria de raios X são confirmadas pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

O espectro, referente ao ácido 2-aminobenzóico, apresenta duas bandas em 3321 e 3233 cm^{-1} que correspondem aos modos de deformação axial assimétrica e simétrica da ligação N-H de aminas aromáticas, uma banda em 1234 cm^{-1} característica de estiramento C-O de ácido carboxílico e seu sobretom na região de 2500 cm^{-1} , também, é possível observar uma banda em 1672 cm^{-1} referente à deformação axial de C=O de ácido carboxílico (Figura 10-b) (Silverstein, 2005; Perioli, 2006). Já no sal, 2-aminobenzoato de sódio, verificam-se bandas características de estiramento assimétrico em 1577 cm^{-1} e de estiramento simétrico em 1392 cm^{-1} referente ao grupamento COO^- (Figura 10-c).

O espectro de FTIR do HNZ (Figura 10-a) apresenta uma banda intensa em 1384 cm^{-1} característica do íon nitrato com simetria D_{3h} (modo ν_3) (Newman, 1999). Observa-se também uma banda larga na região de 3500 cm^{-1} que pode ser atribuída às vibrações de grupamentos hidroxila que mantêm múltiplas ligações de hidrogênio com moléculas de água. Contudo, surge uma banda em 3575 cm^{-1} que é estreita pelo fato de serem

hidroxilas no retículo lamelar, logo, com energias de vibração bem definidas (Arizaga, 2008).

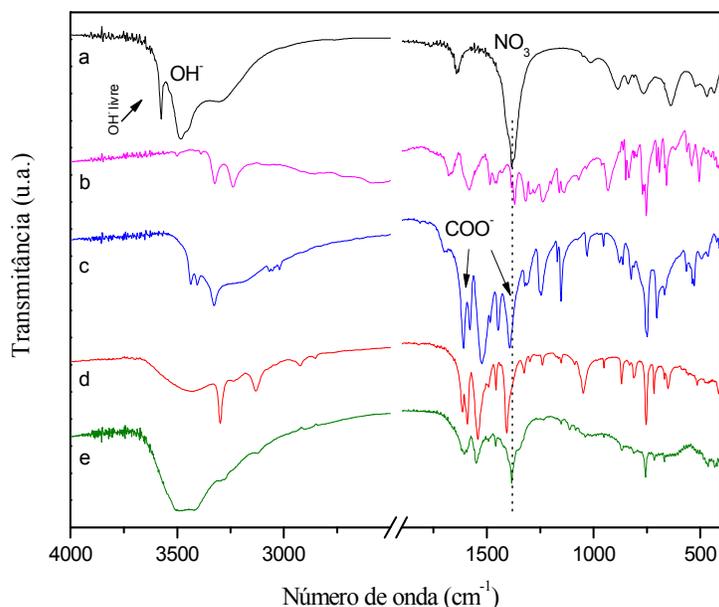


FIGURA 10 – ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS: HNZ (a), ÁCIDO 2-AMINOBENZÓICO (b), 2-AMINOBENZOATO DE SÓDIO (c), HNZ-2AB (d) E HNZCu-2AB (e).

A confirmação da presença do íon orgânico nos produtos (Figura 10-d,e) é ratificada pela presença de bandas referentes à vibração N-H de amina primária em 3127 e 3298 cm^{-1} e uma banda em 1326 cm^{-1} característica de deformação axial de C-N de amina aromática (Parikh, 1974). Além disso, verifica-se que o pico em 3575 cm^{-1} (Figura 10-a) referente a hidroxilas no retículo lamelar, desaparece, nos produtos, indicando que os íons orgânicos provavelmente reagiram com parte das hidroxilas, podendo formar mais ligações de hidrogênio com as hidroxilas vizinhas o que resulta no desaparecimento ou no alargamento do pico, sendo, portanto, outra evidência de intercalação.

Observa-se, também, no produto HNZ-2AB bandas de estiramento assimétrico em 1591 cm^{-1} e de estiramento simétrico em 1409 cm^{-1} referente ao grupamento COO^- (Figura 10-d). Já no produto HNZCu-2AB (Figura 10-e) observa-se uma banda característica de estiramento $-\text{NO}_3$ do íon nitrato em 1384 cm^{-1} e um ombro em 1406 cm^{-1} que pode ser referente ao estiramento simétrico de COO^- , visto que em 1608 cm^{-1} encontra-se uma banda característica de estiramento assimétrico do grupamento COO^- , o que sugere que ambos, nitrato e carboxilato, estão presentes neste composto.

De acordo com a literatura, o grupo funcional COO^- , que é o que interage com as lamelas do hidroxissal, apresenta duas bandas agudas e intensas, uma entre 1620 e 1530 cm^{-1} que corresponde ao estiramento assimétrico (ν_{as}); e a segunda entre 1420 e 1380 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico (ν_{s}). A separação entre as duas bandas ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$) servirá para avaliar a forma de coordenação do ânion orgânico com o metal das lamelas estudadas, tendo como referência o $\Delta\nu$ do sal de sódio do respectivo ácido (Nakamoto, 1986).

Quando o $\Delta\nu$ do composto estudado é maior do que o $\Delta\nu$ do sal de sódio ocorre uma coordenação monodentada. Se forem significativamente menores que a referência, a coordenação será bidentada, e quando os valores são próximos à referência, o carboxilato estará formando uma ponte entre dois centros metálicos. As vibrações detectadas para o íon carboxilato estão esquematizadas na Figura 11.

Portanto, conforme observado o $\Delta\nu$ do HNZ-2AB ($\Delta\nu = 182$) é próximo ao do sal de sódio ($\Delta\nu = 185$), podendo-se afirmar o carboxilato está formando uma ponte entre os centros de zinco da lamela, o que reafirma a provável funcionalização (Figura 9 e 10).

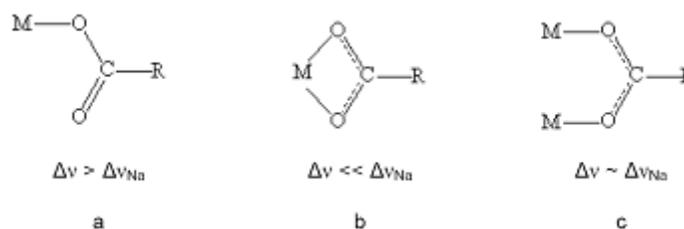


FIGURA 11 – TIPOS DE COORDENAÇÃO POSSÍVEIS DO GRUPO CARBOXILATO COM O CENTRO METÁLICO [NAKAMOTO, 1986].

A fim de estudar o comportamento do produto na região do UV-Vis foi utilizada a espectroscopia de DRUV-VIS (Espectroscopia ultravioleta-visível de reflectância difusa). Sabe-se que a aplicação da função Kubelka-Munk é utilizada no estudo de materiais opticamente espessos onde mais de 50% de luz é refletida e menos de 20% é transmitida (Kubelka, 1931).

Os espectros de reflectância foram convertidos para a função de remissão Kubelka-Munk definida por $f(\text{KM}) = (1 - R)^2 / 2R = k/s$ em que R é a reflectância, k é o coeficiente de absorção e s é o coeficiente de dispersão (Sherman, 1985). Assumindo que o coeficiente de dispersão varia apenas ligeiramente em função do comprimento de onda, as regiões da função de remissão e as regiões de absorção do espectro devem ser significativamente próximas.

O ácido 2-aminobenzóico apresenta absorção máxima na região de 303 a 332 nm (Figura 12-c), comportamento esperado, uma vez que o ácido apresenta em sua estrutura química dois grupos funcionais reativos substituindo com orientação *orto* o núcleo benzênico. O espectro de absorção do benzeno é caracterizado por três bandas na região do UVC (184 nm, 204 nm, 256 nm), originadas pelas transições: $A_{1g} \rightarrow E_u$, $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ e $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ (Weissberger, 1956). Essas bandas são afetadas por substituições no anel aromático. O substituinte amino apresenta um par de elétrons não ligante que pode interagir com os elétrons π provenientes do anel aromático, essa interação aparentemente tem o efeito de estabilizar o estado π^* resultando em uma menor energia para a transição eletrônica. E, como a energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda ($E = hc/\lambda$), os compostos desta classe absorverão em comprimentos de onda maiores deslocando sua absorção para o UVB e A, sendo, portanto, um dos ácidos selecionados (Skoog, 1942).

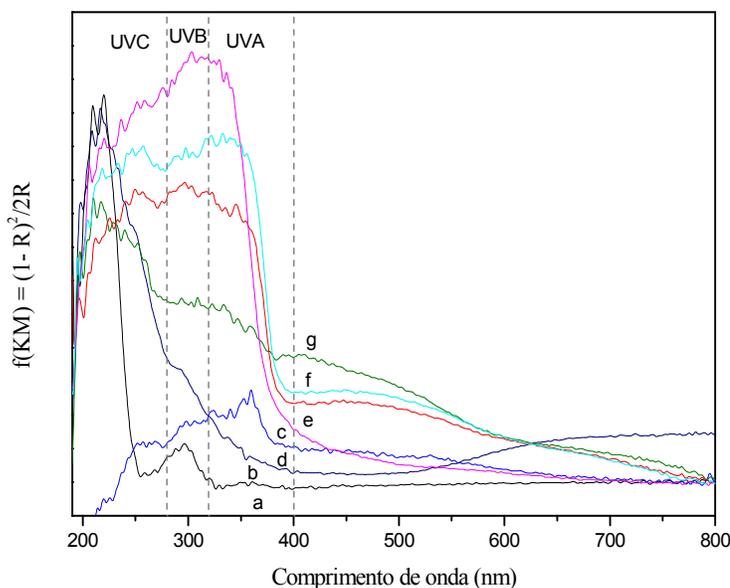


FIGURA 12 – ESPECTRO DE DRUV-VIS DOS SÓLIDOS: HNZ (a), HNZCu (b), ÁCIDO 2-AMINOBENZÓICO (c), 2-AMINOBENZOATO DE SÓDIO (d), HNZ-2AB (e), HNZ-2AB APÓS 2 HORAS SOB AGITAÇÃO EM ÁGUA (f) E HNZCu-2AB (g).

A absorção do produto HNZ-2AB (Figura 12-e) envolve uma ampla faixa da região do ultravioleta, de 249 a 345 nm, compreendendo uma parte do UVA sutilmente maior que a de seus precursores (ácido e sal), sendo este, portanto, mais um indício de que houve a intercalação. Nota-se, também, uma absorção significativa na faixa do visível de 440 a

460 nm, que justifica a cor bege do composto de intercalação (semelhante à de cosméticos com tonalidades cor de pele).

O espectro de absorção do composto HNZCu (Figura 12-b) apresenta bandas largas características de compostos de Cu^{II} , observa-se na região de 600 a 800 nm uma banda que pode ser atribuída às transições d-d. Pode-se, ainda, verificar na região de maior energia (< 400 nm) transições de transferência de carga do tipo TCLM ou TCML (Romanowski, 2001).

Para o produto HNZCu-2AB é possível notar significativa mudança no espectro de DRUV-Vis. Observa-se que a absorção do produto envolve uma faixa que compreende toda a região do ultravioleta, de 200 a 400 nm (Figura 12-g). Nota-se também, absorção significativa na faixa do visível de 400 a 800 nm, que justifica a cor marrom escura do composto de intercalação.

O intuito deste trabalho era utilizar o hidroxinitrato de zinco dopado com cobre para estudar, através da técnica de EPR, a forma com que os ânions orgânicos se alocam entre as lamelas dos hidroxissais. Ao observar, através das análises de XRD, FTIR e DRUV-Vis, que o produto de intercalação HNZCu-2AB é significativamente diferente do produto HNZ-2AB, este estudo tornou-se inviável, uma vez que não há garantia de que a forma com que os ânions 2-aminobenzoato se alocaram entre as lamelas do HNZCu é semelhante com a que se alocaram no HNZ, visto que os produtos obtidos apresentaram comportamento distintos. Portanto, não será mais utilizado o hidroxissal dopado com cobre neste trabalho.

A fim de estimar a composição do produto de intercalação utilizou-se a técnica de TGA/DTA (Figura 13). As curvas de análise térmica do composto HNZ-2AB mostram dois eventos principais, o primeiro corresponde à perda de água até 395°C e o segundo referente à queima de matéria orgânica e desidroxilação da matriz, obtendo-se óxido de zinco (ZnO). Para estimar a composição do produto de intercalação partiu-se do pressuposto que restaram 5 mols de óxido de zinco para cada mol de HNZ. Calculou-se a quantidade de contra-íons orgânicos, utilizando a faixa entre os pontos P1 e P2 que correspondem à queima de matéria orgânica e desidroxilação das lamelas, fazendo, anteriormente, uma correção nas massas através da Equação 1.

$$\text{Massa corrigida} = (P2 \times 100) / P1 \quad (\text{eq. 1})$$

Por fim, pode-se propor a composição do composto, sendo essa, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_{0,25}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{COO})_{1,75} \cdot 7,4 \text{ H}_2\text{O}$.

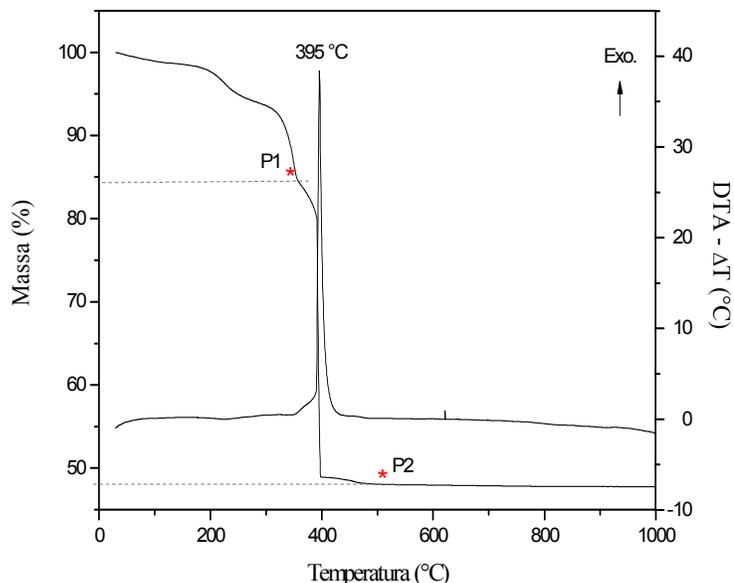


FIGURA 13 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO COMPOSTO HNZ-2AB.

A labilidade do produto HNZ-2AB foi investigada por adição de 100 mg do composto em 50 mL de água destilada sob agitação. São retiradas alíquotas do sobrenadante (para isso o sistema é centrifugado a 4500 rpm por 5 minutos) nos intervalos de 30 minutos, 1 hora e 2 horas, a fim de verificar-se a lixiviação do produto (Figura 14-A).

Observa-se que essa análise não tem por finalidade ser quantitativa, pois não se têm interesse em diluir a alíquota, uma vez que a mesma deve ser devolvida ao sistema após a leitura da absorbância. Entretanto, é possível estimar que após 1 hora a concentração do ânion orgânico no sobrenadante é de aproximadamente 25,74 μmol (Figura 14-B) e permanece fixa por até 2 horas, sendo esse o tempo mínimo de duração exigido para um protetor solar. Considerando a fórmula obtida por TGA pela qual 87% dos ânions nitrato foram substituídos pelos ânions 2-aminobenzoato e sabendo se que em 100 mg de HNZ-2AB têm-se 206 mmol de ânion orgânico, com isso podemos estimar que após 2 horas de agitação em água, 87,5% dos ânions orgânicos permanecem na matriz lamelar.

Após esse ensaio o produto é colocado para secar na estufa e são refeitas às análises de difratometria de raios X (não mostrada), pela qual é possível verificar que não houve mudança em sua estrutura, e de DRUV-Vis (Figura 12-f) onde se observa que o produto permanece absorvendo nas mesmas regiões e com uma intensidade significativamente maior, provavelmente, devido a um melhor rearranjo da estrutura.

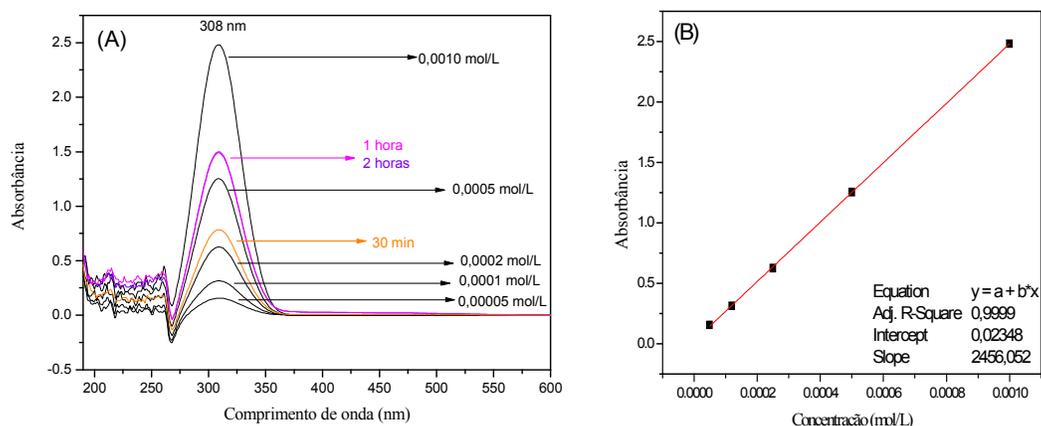


FIGURA 14 – (A) ESPECTRO NO UV-VIS E (B) CURVA PADRÃO DO 2-AMINOENZOATO DE SÓDIO EM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES, E DO SOBRENADANTE DO HNZ-2AB APÓS 30 MINUTOS (I), 1 HORA (II) E 2 HORAS (III), DE AGITAÇÃO EM ÁGUA.

A morfologia dos compostos preparados foi estudada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM). Para este tipo de matriz lamelar, espera-se um crescimento dos cristais seguindo uma orientação do tipo monoclinica, ou seja, que possui três eixos a, b e c diferentes, com dois ângulos de 90° e um ângulo próximo de 90° , originando uma morfologia similar a um paralelepípedo ou um retângulo.

Na Figura 15 é apresentada a micrografia do hidroxinitrato de zinco. Observam-se cristais tabulares de tamanhos variados e, em alguns casos, arestas bem definidas, que são comparáveis com morfologias de, também, outros hidroxissais já reportados (Arizaga, 2007; Hongo, 2010; Lee, 2010).

Através da microscopia eletrônica de varredura pode-se observar que o processo de intercalação modificou significativamente o tamanho dos cristais e as características morfológicas do produto (Figura 16-b) em relação ao HNZ (Figura 16-a).

Os cristais do HNZ-2AB apresentam-se significativamente maiores e mostram um crescimento orientado na formação de retângulos, com alguns cantos com ângulos próximos de 90° .

É interessante observar que as bordas do cristal do HNZ-2AB são mais regulares e mais acentuadas, sendo o crescimento justificado pelo tempo e temperatura empregados na reação de troca iônica. Pode-se notar que o sólido possui uma relativa uniformidade, o que está relacionado com a grande intensidade dos picos obtida na análise por difratometria de raios X (Figura 8-e).

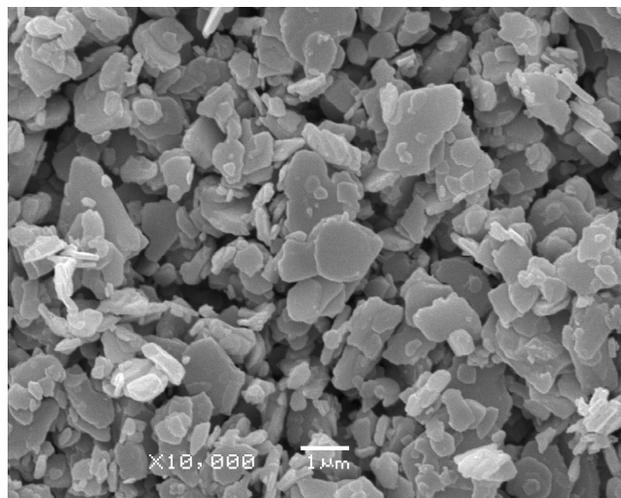
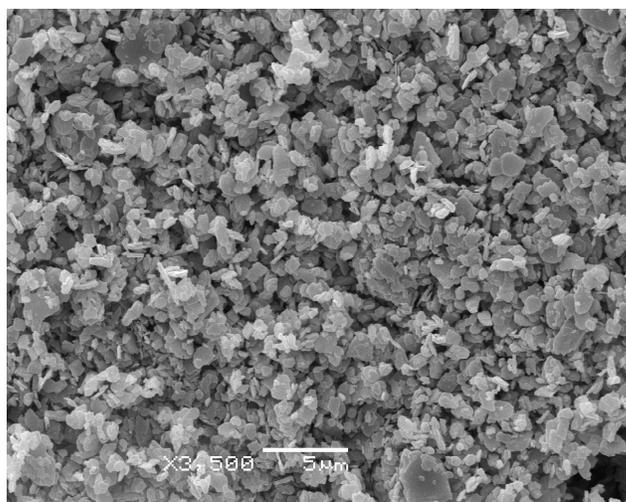
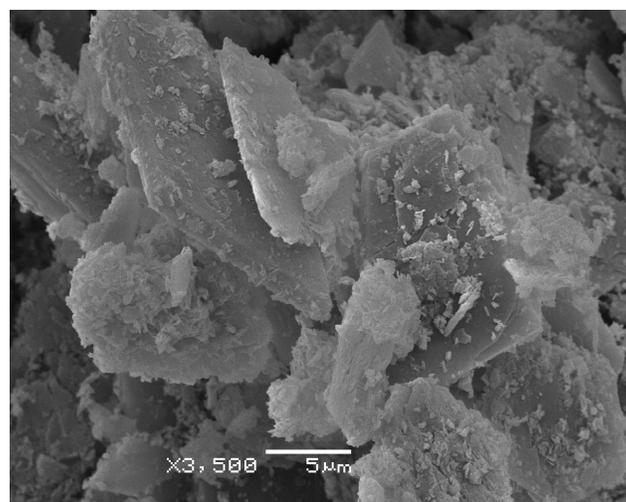


FIGURA 15 – IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO SÓLIDO HNZ.



(A)



(B)

FIGURA 16 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS SÓLIDOS: HNZ (A) E HNZ-2AB (B).

4.2 - REAÇÕES DE TROCA IÔNICA DO HNZ COM OS ÁCIDO 2-MERCAPTOBENZÓICO E 4-METÓXIBENZÓICO

A fim de estudar a potencialidade do HNZ frente à intercalação com outros ânions absorvedores de radiação UV, foram realizadas reações de troca iônica com os ânions derivados dos ácidos: 2-mercaptobenzóico (tiosalicílico) e 4-metóxibenzóico (anísico), cujas estruturas são mostradas na Figura 17, dando origem aos produtos, ZHN-2TS e ZHN-4MB, respectivamente.

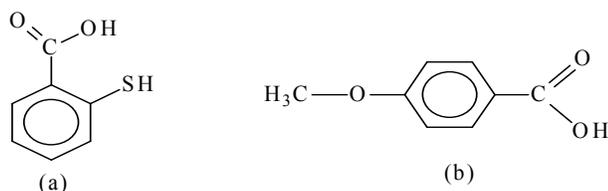


FIGURA 17 – ESTRUTURA DOS ÁCIDOS: 2-MERCAPTOBENZÓICO (a) E 4-METÓXIBENZÓICO (b).

Os difratogramas de raios X dos produtos são apresentados na Figura 18.

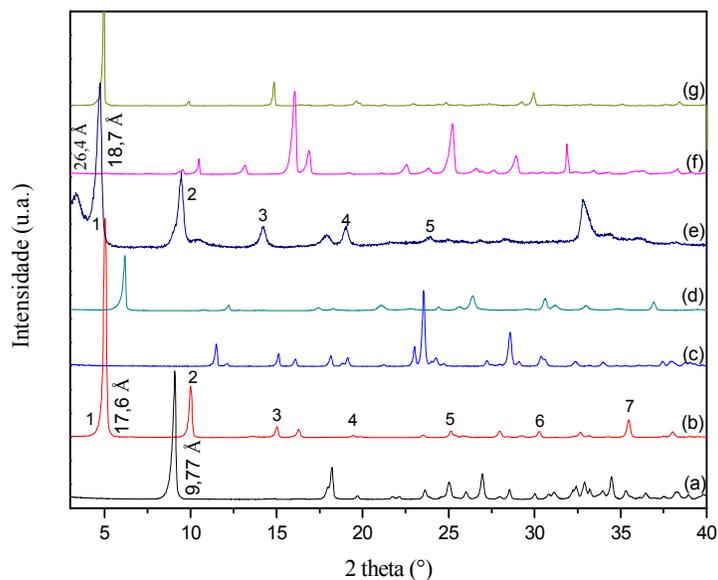


FIGURA 18 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS SÓLIDOS: HNZ (a), HNZ-2TS (b), ÁCIDO 2-MERCAPTOBENZÓICO (c), 2-MERCAPTOBENZOATO DE SÓDIO (d), HNZ-4MB (e), ÁCIDO 4-METÓXIBENZÓICO (f) E 4-METÓXIBENZOATO DE SÓDIO (g).

Observa-se que houve aumento da distância basal de 9,8 Å do HNZ (Figura 18-a) para 17,6 Å e 18,7 Å, nos produtos HNZ-2TS (Figura 18-b) e ZHN-4MB (Figura 18-e),

respectivamente, sugerindo que o ânion nitrato (3,8 Å) foi substituído pelos ânions orgânicos confirmando a intercalação. A fase de 26,4 Å, no produto HNZ-4MB, pode ser atribuída a uma fase hidratada do íon intercalado ou alguma formação de estágios.

No caso do produto HNZ-2TS, a dimensão de 17,6 Å, é suficiente para alocar até duas camadas do ânion 2-mercaptobenzoato entre as lamelas inorgânicas (Figura 19), visto que o ânion apresenta uma dimensão ao longo do maior eixo de 6,24 Å, estimada com o programa Hyperchem, conforme reportado na tabela 1. A figura 19 mostra a possibilidade da interação da molécula orgânica com o HNZ. Por estar coordenada de forma monodentada, conforme verificado por FTIR, que será discutido posteriormente, está pode estar ligada covalentemente às hidroxilas do octaedro de zinco ou funcionalizada ao zinco tetraédrico.

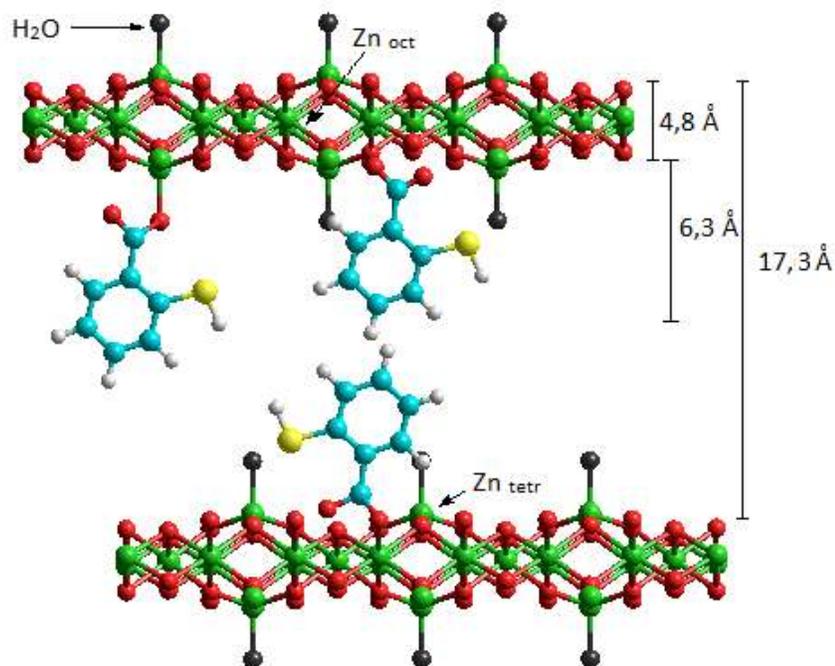


FIGURA 19 – ESQUEMA DE INTERCALAÇÃO DO ÂNION 2-MERCAPTOBENZOATO ENTRE AS LAMELAS DO HIDROXINITRATO DE ZINCO. ÍONS NITRATO RESTANTES FORAM REMOVIDOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.

Com o produto HNZ-4MB essa dimensão (18,7 Å) é suficiente para alocar perpendicularmente uma camada do ânion 4-metóxi benzoato, cuja dimensão ao longo de seu maior eixo é 8,08 Å (Tabela 1), a diferença pode ser atribuída à presença de moléculas de água presentes (verificado no TGA, que será discutido posteriormente) ou, até mesmo, ao fato de que um íon metóxi benzoato não se posiciona exatamente na

mesma direção de outro da lamela adjacente. Essas suposições só poderão ser confirmadas após os resultados de ressonância magnética nuclear dos sólidos.

Nota-se, também, que nos difratogramas de raios X dos produtos, HNZ-2TS e HNZ-4MB, não são encontrados picos de difração característicos dos respectivos reagentes, como os ácidos (Figura 18-c/f) e/ou sais (Figura 18-d/g), demonstrando que não há contaminação proveniente dos reagentes de partida.

Além disso, verifica-se que os produtos HNZ-2TS e HNZ-4MB permanecem com uma estrutura lamelar, caracterizada pela série de picos basais observados na região entre 3 e 40° de 2θ (graus), numerados de 1 a 7 e 1 a 5, respectivamente. As conclusões extraídas dos dados de difratometria de raios X são confirmadas pela espectroscopia na região do infravermelho.

TABELA 1 - DISTÂNCIAS CALCULADAS A PARTIR DOS PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO HIDROXINITRATO DE ZINCO E DE SEUS PRODUTOS DE INTERCALAÇÃO.

Composto	Ânion	Distância Basal	Distância Interlamelar*	Dimensão do ânion**
HNZ	Nitrato	9,9 Å	5,1 Å	3,8 Å
HNZ-2TS	2-mercaptobenzoato	17,6 Å	12,8 Å	6,2 Å
HNZ-4MB	4-metóxi benzoato	18,7 Å	13,9 Å	8,1 Å

*Calculado por subtração da espessura da lamela considerada igual a da brucita 4,8 Å

**Distância máxima gerada pelo ion estimada com o programa Hyperchem

No espectro do ácido 2-mercaptobenzóico (Figura 20-a) e de seu respectivo sal de sódio (Figura 20-b) pode-se observar uma banda na faixa de 3050 cm^{-1} referente à deformação axial de C-H de compostos aromáticos, bem como, em 1170 , 1060 e 742 cm^{-1} referente a aromático *orto* substituído. Em 705 cm^{-1} e 2568 cm^{-1} encontram-se bandas típicas de deformação axial atribuída à ligação C-S e S-H, respectivamente. No ácido observa-se, em 1677 cm^{-1} , uma banda referente à deformação axial C=O de ácido carboxílico. E, no sal, são observadas bandas referentes ao estiramento assimétrico e simétrico de carboxilato em 1579 cm^{-1} e 1406 cm^{-1} , respectivamente.

Após a reação com o ânion 2-mercaptobenzoato, a banda estreita em 3575 cm^{-1} , atribuída às vibrações do grupamento hidroxila no retículo lamelar do composto HNZ (Figura 20-c) desaparece, indicando que os íons orgânicos reagiram com parte das hidroxilas, podendo formar mais ligações de hidrogênio com as hidroxilas vizinhas, conforme discutido anteriormente (Figura 20-d). Além disso, é possível observar o

desaparecimento da banda em 1384 cm^{-1} , característica do íon nitrato com simetria D_{3h} , sendo substituída por bandas referentes às vibrações dos carboxilatos.

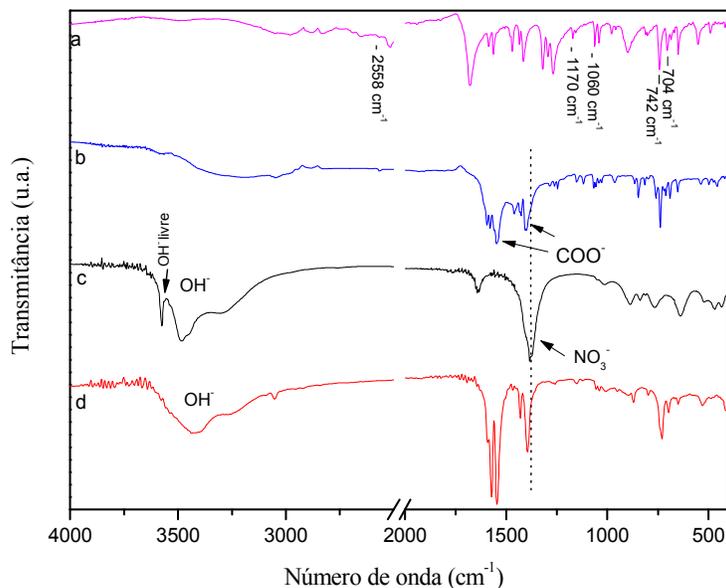


FIGURA 20 – ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS: ÁCIDO 2-MERCAPTOBENZÓICO (a), 2-MERCAPTOBENZOATO DE SÓDIO (b), HNZ (c) E HNZ-2TS (d).

O íon carboxilato possui duas ligações $C=O$ fortemente acopladas cuja força de ligação é intermediária entre $C=O$ e $C-O$, dando origem a duas bandas (Silverstein, 2005), uma das quais, no produto HNZ-2TS, encontra-se em 1573 cm^{-1} característica da deformação axial assimétrica, e outra mais fraca em 1392 cm^{-1} referente à deformação axial simétrica. Indicando que o íon nitrato foi deslocado pelo ânion orgânico numa reação de troca iônica, confirmando que o ácido foi intercalado no hidroxissal. O valor encontrado de $\Delta\nu$ do ânion 2-mercaptobenzoato intercalado na matriz do HNZ ($\Delta\nu = 181$) é maior que o $\Delta\nu$ do sal de sódio ($\Delta\nu = 173$), podendo-se especular que houve uma coordenação monodentada (Nakamoto, 1986), reforçando a hipótese da funcionalização.

Além disso, observa-se que bandas presentes no ácido e no sal permanecem no produto HNZ-2TS, como as características de aromático *orto* dissubstituído, de deformação axial de C-S e de C-H de aromático (Figura 20-d).

O mesmo comportamento do espectro de FTIR do produto HNZ-2TS é observado para o produto HNZ-4MB (Figura 21-d). Nota-se o desaparecimento da banda em 3575 cm^{-1} do HNZ (Figura 21-c) indicando que os íons orgânicos reagiram com parte das hidroxilas do retículo lamelar. Além disso, é possível observar as bandas referentes aos

ânions carboxilatos em 1606 cm^{-1} (estiramento assimétrico) e em 1415 cm^{-1} (estiramento simétrico), sendo esses os mesmos valores encontrados para as bandas do 4-metóxi benzoato de sódio (Figura 21-b), o que sugere que o grupo carboxilato forma preferencialmente uma ponte entre dois centros metálicos de zinco. Entretanto, observa-se que a banda característica do ânion nitrato permanece em 1384 cm^{-1} , o que sugere que ambos, nitrato e carboxilato, estão presentes no produto HNZ-4MB.

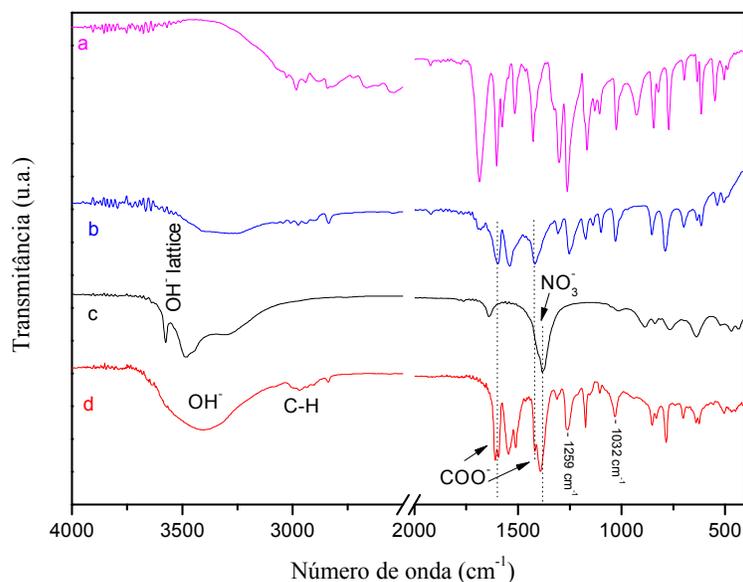


FIGURA 21 – ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS: **ÁCIDO 4-METÓXIBENZÓICO** (a), **4-METÓXIBENZOATO DE SÓDIO** (b), **HNZ** (c) **E HNZ-4MB** (d).

Além disso, observa-se no produto HNZ-4MB, bandas referentes à deformação axial assimétrica e simétrica de C-O-C, característica de éter, em 1259 cm^{-1} e 1032 cm^{-1} , respectivamente, na região de 3000 cm^{-1} , bandas características de deformação axial de C-H de aromáticos e deformação axial de C-H de metila na região de $2900\text{ a }2800\text{ cm}^{-1}$. Essas também são observadas no ácido e no sal 4-metóxi benzoato de sódio (Figura 21-b). No espectro do ácido 4-metóxi benzóico (Figura 21-a), em 1514 cm^{-1} e 1683 cm^{-1} têm-se duas bandas referentes à deformação axial das ligações C=C do anel e à deformação axial da carboxila (C=O) (Silverstein, 2005).

Embora a estrutura dos ânions orgânicos utilizados nesse trabalho, seja similar com a maioria dos compostos com atividade fotoprotetora do mercado, fez-se a análise no DRUV-Vis (Figura 23), a fim de observar se o produto terá um comportamento adequado para um filtro solar.

Os compostos, na maioria das vezes, possuem estruturas aromáticas dissustituídas que apresentam um grupamento carbonila, cetona ou éster, e um substituinte com par de elétrons livre (amina ou metoxila) doadores de elétrons, usualmente em posição *orto* ou *para* ao grupamento carbonila (Isaacs, 1987; Soares, 2003). A maioria das moléculas orgânicas absorvedoras de radiação UV, sofrem efeito de ressonância (Figura 22) que causa uma estabilidade adicional ao sistema reduzindo a energia requerida para transição do elétron. Outra explicação para os deslocamentos das bandas de absorção observados no espectro se dá através da teoria dos orbitais moleculares, uma vez que a presença de um substituinte faz com que alguns orbitais sejam perturbados e com isso têm-se um aumento de energia do HOMO (Weissberger, 1956).

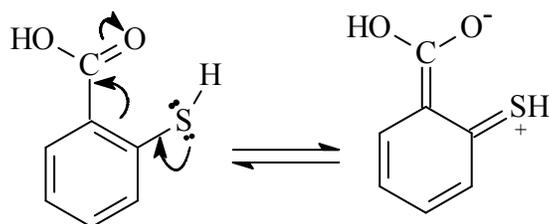


FIGURA 22 – RESSONÂNCIA DE ELÉTRONS NO ÁCIDO 2-MERCAPTOBENZÓICO.

Os ácidos 2-mercaptobenzóico e 4-metóxi-benzóico possuem substituintes doadores e receptores de elétrons, com isso sofrem ressonância e, conseqüentemente, o deslocamento para maiores comprimentos de onda, em relação ao benzeno, é observado em seus espectros.

O ácido 2-mercaptobenzóico e seu sal de sódio apresentam cor branca levemente amarelada. A absorção máxima desses encontram-se na região de 259-294 nm e 254-307 nm respectivamente, compreendendo a faixa de radiação de todo UVC e UVB e parte do UVA (Figura 23-a,b). O hidroxinitrato de zinco é predominantemente branco, e apresenta absorção máxima em 220 nm, pode-se observar também uma banda de baixa intensidade em 297 nm (Figura 23-c).

Após a reação de troca iônica, o produto obtido (HNZ-2TS), apresenta dois pontos de absorção máxima em 299 e 335 nm (Figura 23-d). O mesmo não apresenta significativa absorção na região visível ($\lambda > 400$ nm), sendo essa uma característica de grande importância, visto que a presença de cor, após aplicação do produto, não é desejável. Além disso, o produto torna-se interessante, pois abrange uma ampla faixa de

radiação ultravioleta que compreende do UVC a UVA. Sendo possível verificar a maior absorvância no UVC semelhante a da matriz lamelar.

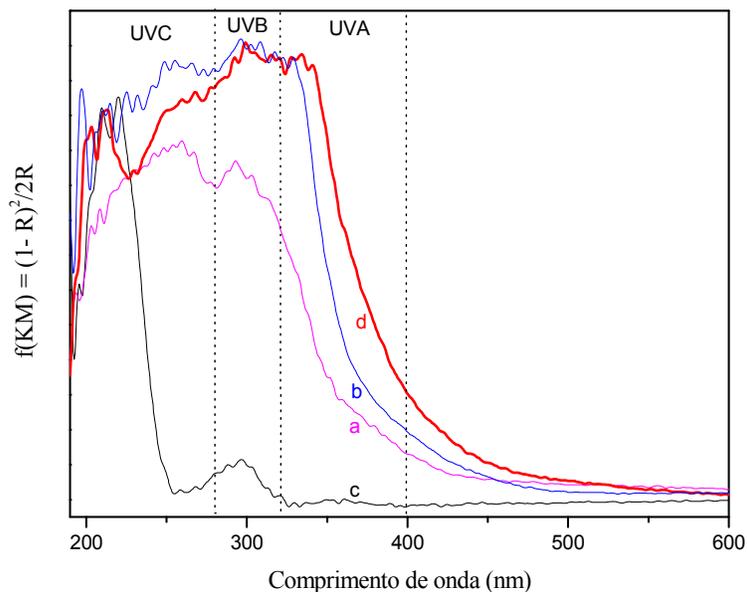


FIGURA 23 – ESPECTRO DE DRUV-VIS DOS SÓLIDOS: **ÁCIDO 2-MERCAPTOBENZÓICO (a)**, **2-MERCAPTOBENZOATO DE SÓDIO (b)**, HNZ (c) E **HNZ-2TS (d)**.

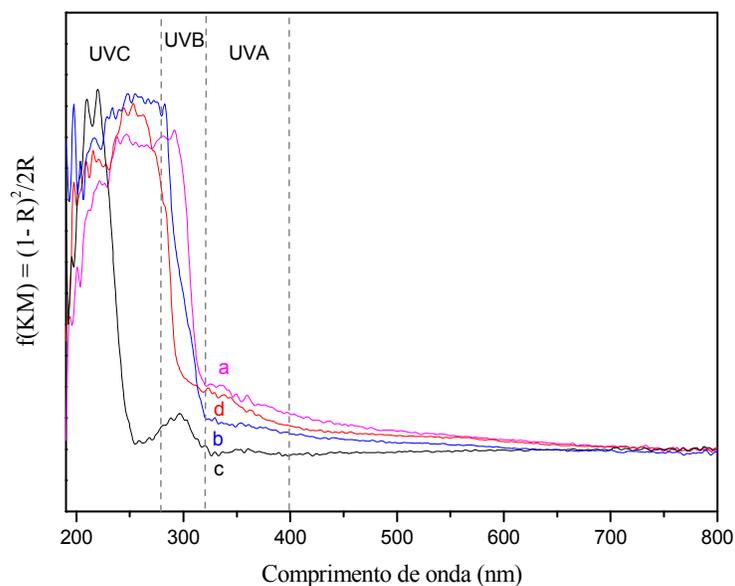


FIGURA 24 – ESPECTRO DE DRUV-VIS DOS SÓLIDOS: **ÁCIDO 4-METÓXIBENZÓICO (a)**, **4-METÓXIBENZOATO DE SÓDIO (b)**, HNZ (c) E **HNZ-4MB (d)**.

O ácido 4-metóxibenzóico e seu sal de sódio, ambos de cor branca, apresentam absorção máxima na região de 247-293 nm (Figura 24-a) e 247-282 nm (Figura 24-b)

respectivamente, compreendendo a faixa de radiação UVC e parte do UVB. Após a intercalação, o produto obtido, também de cor branca, apresenta dois pontos de absorção máxima em 214 e 253 nm (Figura 24-c).

Medidas de análise térmica (TGA/DTA) foram realizadas a fim de estimar a composição dos produtos HNZ-2TS e HNZ-4MB (Figura 25).

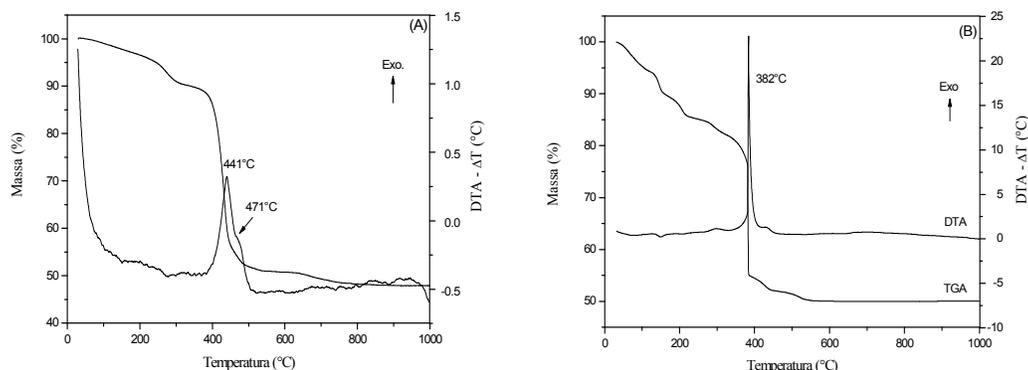


FIGURA 25 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DOS PRODUTOS: HNZ-2TS (A) E HNZ-4MB (B).

As curvas de análise térmica (Figura 25-A) mostram o perfil de decomposição do produto HNZ-2TS composto por dois eventos térmicos principais. O primeiro, da temperatura ambiente até 320°C, é atribuído a perda de água (9,65%) e o segundo, a queima de matéria orgânica e desidroxilação da matriz. A decomposição da segunda etapa está associada a um pico exotérmico a 441°C, com um ombro em 471°C, sendo a perda de massa de 38,25%. O resíduo, em 1000°C, consiste em 47,9% da massa original. A partir desses dados, conforme discutido anteriormente, a fórmula pode ser estimada $(\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_{0,04}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SCOO})_{1,96} \cdot 4,6 \cdot \text{H}_2\text{O})$, mostrando que a grande maioria dos íons de nitrato foram deslocados pela presença de ânions 2-mercaptobenzoato.

Esse perfil de decomposição térmica é muito semelhante ao do produto HNZ-4MB (Figura 25-B), pela qual são verificados dois eventos principais. O primeiro referente à perda de água (pico endotérmico em 165 °C) e o segundo atribuído à queima de matéria orgânica e desidroxilação da matriz (pico exotérmico intenso em 395 °C), cuja perda de massa é 36,29 % e o resíduo, em 1000 °C, representa 47,7% da massa original. A partir dos dados, a fórmula pode ser estimada $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_{0,48}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_{1,52} \cdot 4,6 \text{ H}_2\text{O}$, onde verifica-se que nem todos os íons nitratos foram trocados conforme observado do FTIR. Embora haja uma quantidade significativa de ânion absorvedor de radiação ultravioleta no produto, nota-se que o mesmo não apresenta absorção significativa na região do

ultravioleta A e B (Figura 24-d). Devido a essa característica, o produto deixa de ser interessante para esse trabalho.

A morfologia do produto HNZ-2TS (Figura 26) foi estudada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura. Após a reação de troca iônica com os íons tiosalicilatos, os cristais aparecem na forma de retângulos, com bordas e arestas bem definidas, ou seja, o composto apresentou um crescimento dos cristais seguindo uma orientação do tipo monoclinica. Além disso, apresentam tamanho bem superior ao de seu precursor (HNZ), com um comprimento superior a 10 μm .

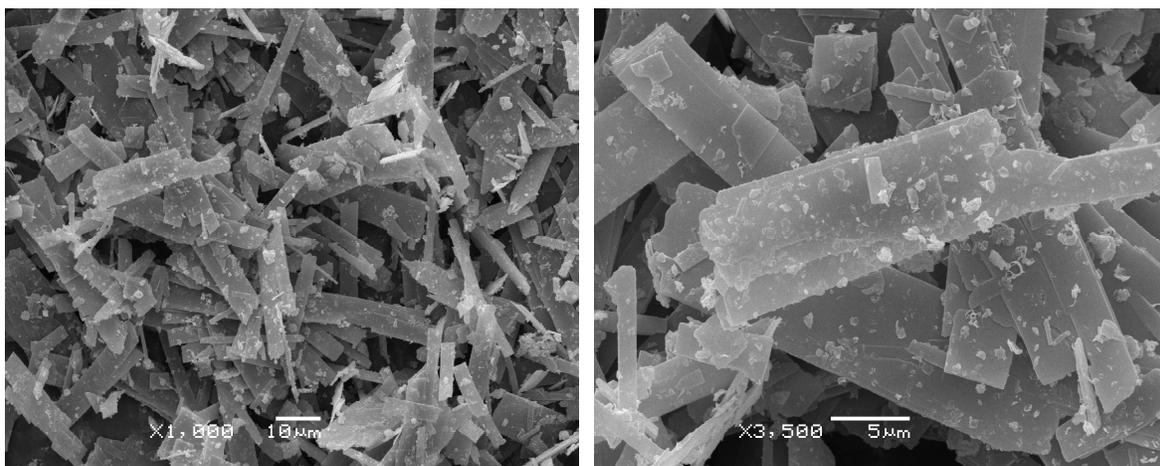


FIGURA 26 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO HNZ-2TS.

Essa mudança no tamanho e na morfologia do composto após a troca iônica sugere um crescimento diferenciado para o produto, com a possibilidade que durante a troca ocorra o fenômeno de dissolução e recristalização dos materiais, que já tem sido proposto para outros compostos lamelares (Radha, 2005; Arizaga, 2008).

4.3 - REAÇÕES DE TROCA IÔNICA E CO-PRECIPITAÇÃO DO HNZ COM O ÁCIDO 4-AMINOBENZÓICO (PABA)

A reação de troca iônica com o ácido 4-aminobenzóico, também conhecido como PABA, é confirmada pelo aumento da distância basal de 9,77 Å do HNZ (Figura 27-c) para 24,5 Å (fase hidratada) e 17,6 Å no produto, neste trabalho chamado de HNZ-4AB (Figura 27-d). Nota-se que no produto de intercalação ocorre uma mistura de duas fases,

como já observado nos produtos HNZ-2AB e HNZ-4MB, sendo encontrado até quatro planos calculados a partir das reflexões basais (h00), para a fase majoritária.

Devido a isso, também foi utilizado, para a síntese, o método de co-precipitação, que é um dos métodos mais difundidos dos citados, métodos diretos, no qual o hidroxissal é obtido diretamente a partir de sais ou óxidos. Ao contrário da troca iônica (método indireto), pela qual um hidroxissal precursor é preparado por um dos métodos de síntese direta e, posteriormente, tem se ânion interlamelar substituído pelo ânion de interesse (Hussein, 2000). O produto obtido, HNZ-4ABc, apresenta apenas uma fase, e o aumento da distância basal é, também, de 17,6 Å (Figura 27-e).

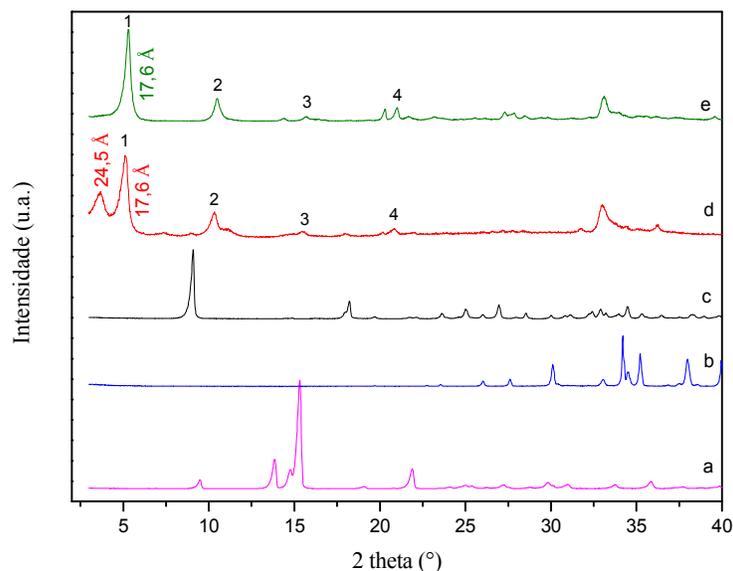


FIGURA 27 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS SÓLIDOS: ÁCIDO 4-AMINOBENZÓICO (a), 4-AMINOBENZOATO DE SÓDIO (b), HNZ (c), HNZ-4AB (TROCA IONICA) (d) E HNZ-4ABC (CO-PRECIPITAÇÃO) (e).

Com a espectroscopia na região do infravermelho é possível verificar a intercalação do ânion orgânico nos produtos (Figura 29-d/e) devido à presença de bandas em 1433 e 1591 cm^{-1} , referentes ao estiramento simétrico e assimétrico do íon carboxilato, respectivamente. Essas bandas também estão presentes no 4-aminobenzoato de sódio (Figura 29-b), podendo-se sugerir que o carboxilato está formando uma ponte entre dois centros metálicos (Nakamoto, 1986). Sabendo-se que o ânion está ligado formando uma ponte, verifica-se que o mesmo só poderá estar ligado perpendicularmente, ou seja, ao longo do seu maior eixo (7,1 Å). Além disso, presume-se que este está ligado exclusivamente nos octaédros (espessura de 4,8 Å), pois no caso dos tetraédros a distâncias entre os dois átomos de zinco é muito superior à do

carboxilato. Com isso, acredita-se que os ânions 4-aminobenzoatos estão ligados às lamelas formando uma monocamada, entretanto, estes ânions não se posicionam exatamente na mesma direção de outro da lamela adjacente, justificando assim a distância basal observada (17,6 Å), conforme o esquema da Figura 28.

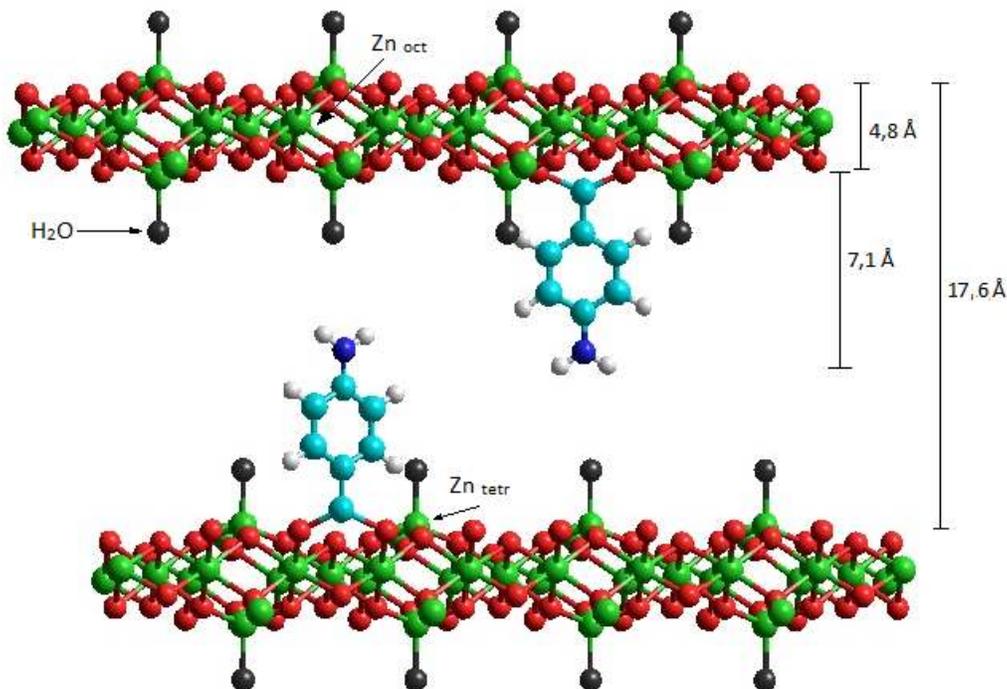


FIGURA 28 – ESQUEMA DE INTERCALAÇÃO DO ÂNION 4-AMINOBEZOATO ENTRE AS LAMELAS DO HIDROXINITRATO DE ZINCO. ÍONS NITRATO RESTANTES FORAM REMOVIDOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.

Além disso, no espectro de FTIR dos produtos, HNZ-4AB e HNZ-4ABc (Figura 29-d/e), é possível observar a presença de bandas típicas do HNZ (Figura 29-c) em 1384 cm^{-1} , características de estiramento do íon nitrato e na região de 3500 cm^{-1} referente à deformação axial de O-H.

Verifica-se, também, a presença de bandas do sal (Figura 29-b) e do ácido 4-aminobenzóico (Figura 29-a), na região de 1175 cm^{-1} e 842 cm^{-1} características de anel aromático di-substituído na posição 1:4 e na região de 1530 cm^{-1} referente à deformação axial das ligações C=C do anel. No espectro de FTIR do ácido 4-aminobenzóico (Figura 29-a) verifica-se a presença de bandas, em 3357 e 3458 cm^{-1} , atribuídas a deformação axial N-H de amina primária, essas bandas, nos produtos, podem estar sobrepostas às bandas de deformação axial de O-H.

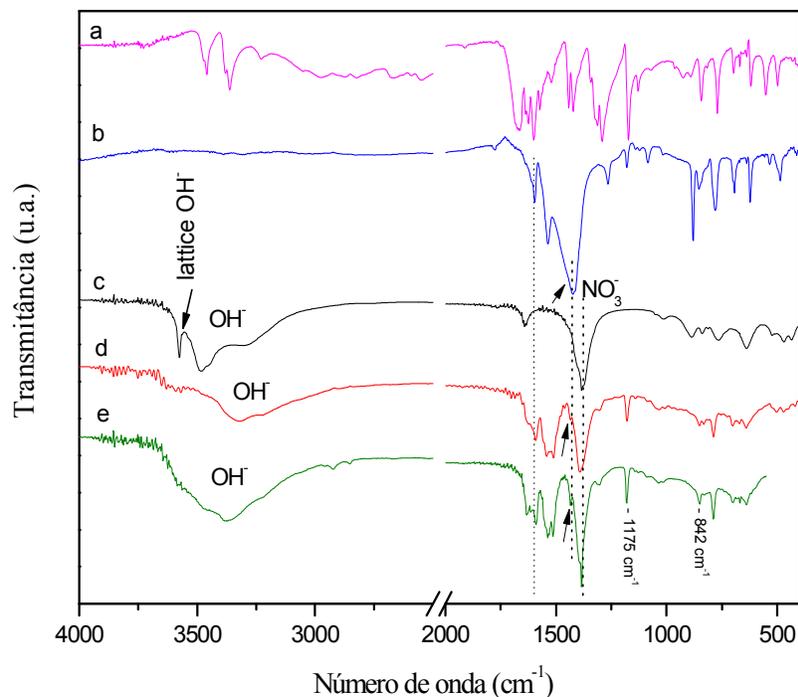


FIGURA 29 – ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS: **ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO** (a), **AMINOBENZOATO DE SÓDIO** (b), HNZ (c), **HNZ-4AB** (d) E **HNZ-4ABC** (e).

O ácido 4-aminobenzóico foi muito utilizado como componente de protetores solar desde 1920. Atualmente, seu uso foi suspenso, pois o mesmo é responsável por reações cutâneas adversas como, irritação, urticaria de contato e fotoalergias (Perioli, 2006).

O ácido 4-aminobenzóico é um ótimo absorvedor UVB, atuando na região de 200 a 313 nm (Figura 30-a), já seu sal (4-aminobenzoato de sódio), de cor levemente rosada, absorve na região de 220 a 292 nm, compreendendo a faixa de radiação do UVC ao UVB (Figura 30-b).

Após a intercalação, os produtos obtidos de cor bege, apresentam dois pontos de absorção máxima em 271 e 290 nm e um ombro em 361 nm (Figura 30-d,e), e após duas horas de agitação em água é possível verificar que não ocorre mudança significativa em seu espectro (Figura 30-f).

Observa-se que o produto não atua sobre a região do UVA como o produto HNZ-2AB (Figura 31). Isso se deve ao chamado “efeito orto”, pela qual a ligação hidrogênio intramolecular permite a estas moléculas causar, mais facilmente, uma deslocalização eletrônica, o que corresponde a um menor requerimento de energia para a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (Soares, 2003; Ribeiro, 2004).

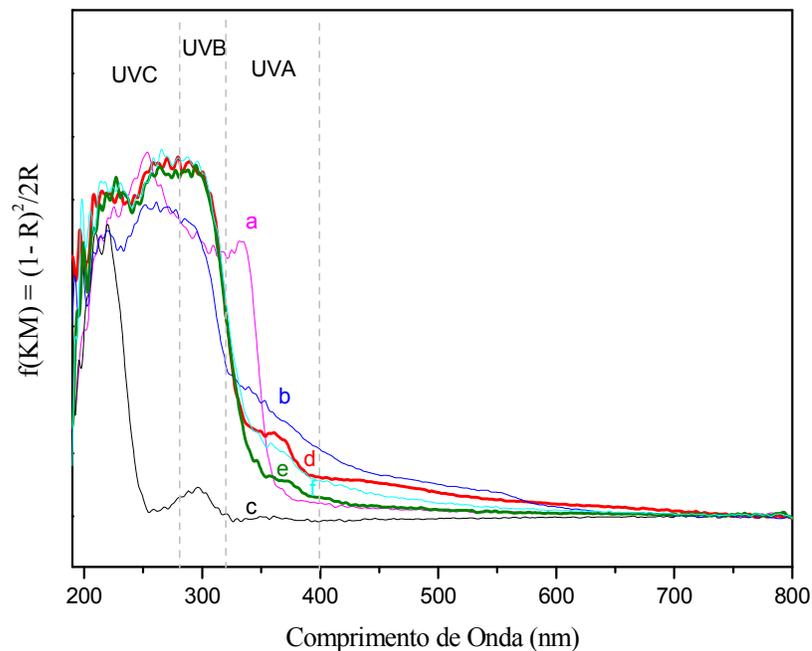


FIGURA 30 – ESPECTRO DE DRUV-VIS DOS SÓLIDOS: **ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO** (a), **AMINOBENZOATO DE SÓDIO** (b), **HNZ** (c), **HNZ-4AB** (d), **HNZ-4ABC** (e) E **HNZ-4ABC APÓS DUAS HORAS DE AGITAÇÃO EM ÁGUA** (f).

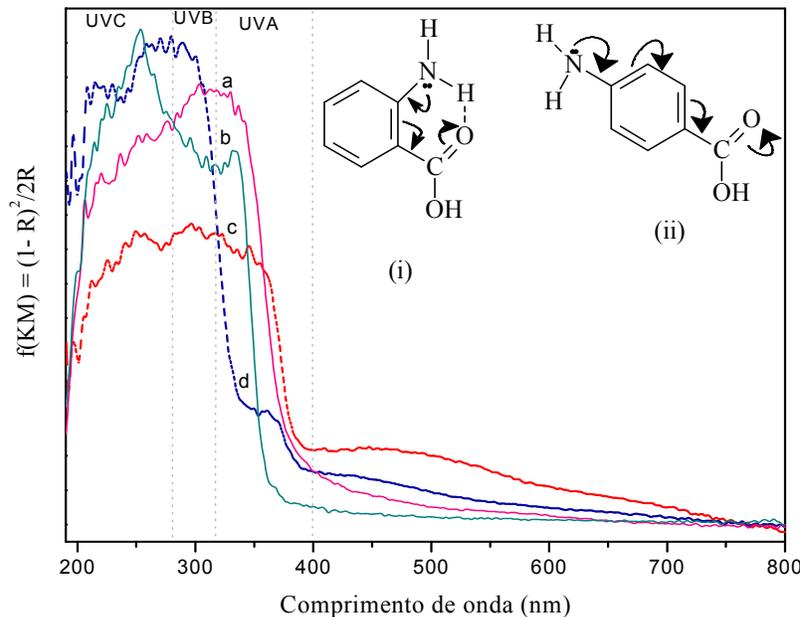


FIGURA 31 – ESPECTRO DE DRUV-VIS DOS SÓLIDOS: **ÁCIDO O-AMINOBENZÓICO** (a), **ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO** (b), **HNZ-2AB** (c), **HNZ-4AB** (d) E O ESQUEMA DE RESSONÂNCIA DOS ÁCIDOS O-AMINOBENZÓICO (i) E P-AMINOBENZÓICO (ii).

As curvas de análise térmica (TGA/DTA) (Figura 32) mostram que a decomposição do produto HNZ-4ABc ocorre em três etapas principais. A primeira etapa ocorre em cerca de 121°C (perda de massa de 6,46%) e a segunda, na seqüência, até 270°C (perda de massa de 10,1%). Ambos os eventos são atribuídos a liberação de água e são associados a dois picos endotérmicos em 163°C e 212°C.

O evento principal é atribuído à desidroxilação e queima de matéria orgânica e corresponde a uma perda de massa de 38,1%, sendo este associado a um pico exotérmico centrado em 422°C. De acordo com os resultados dos dados de TGA, a fórmula do composto pode ser estimada $(\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_{0,55}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{COO})_{1,45} \cdot 2,7 \text{H}_2\text{O})$, onde cerca de 25% dos íons de nitrato ainda estão presentes no produto, conforme verificado pelos resultados de FTIR (Figura 29-e).

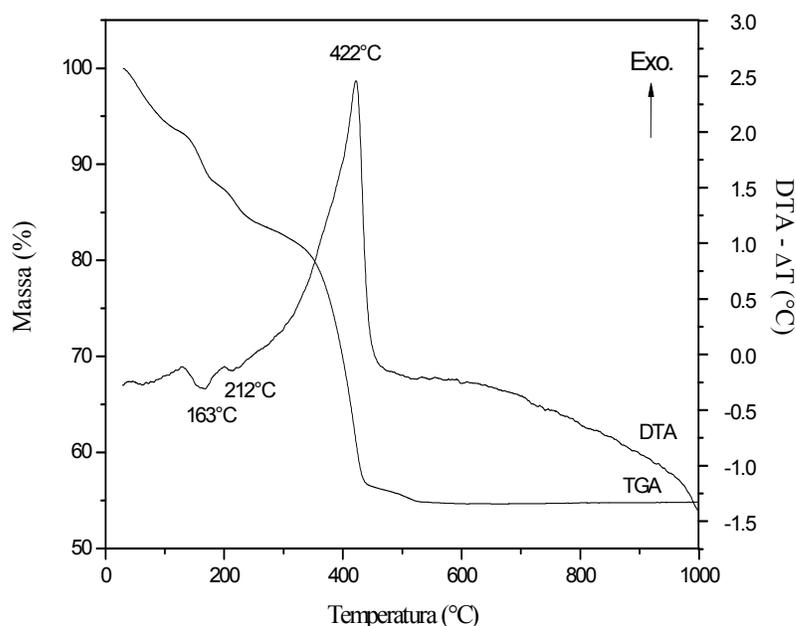


FIGURA 32 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO COMPOSTO HNZ-4ABC.

Através da microscopia eletrônica de varredura pode-se observar que após o processo de intercalação dos ânions 4-aminobenzóico (Figura 33-b), os cristais permanecem tabulares, entretanto, observa-se uma significativa perda de regularidade das bordas e arestas, quando comparados a seu precursor HNZ (Figura 33-a), conforme verificado por Costantino e colaboradores para hidróxidos duplos lamelares intercalados com o mesmo ânion (Costantino, 2008).

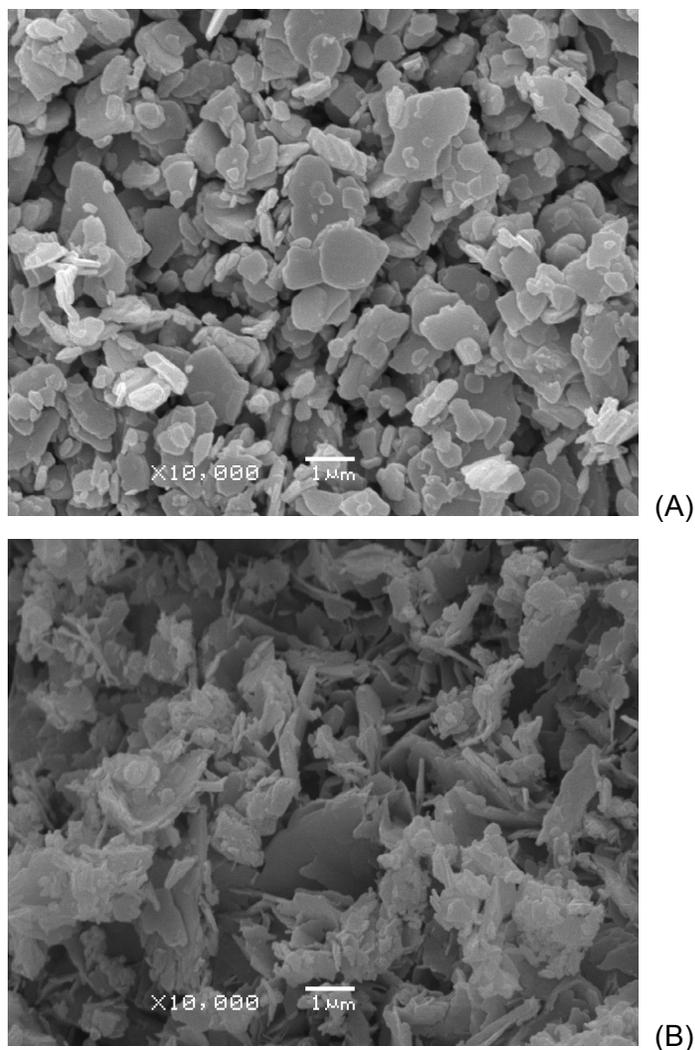


FIGURA 33 – IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS SÓLIDOS: HNZ (A) E HNZ-4ABC (B).

4.4 - REAÇÕES DE CO-PRECIPITAÇÃO DOS COM OS ÁCIDOS 4,4'-DIAMINOESTILBENO-2,2'-DISSULFÔNICO E 4-METÓXICINÂMICO

Para obtenção do HNZ intercalado com os ânions derivados dos ácidos 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-dissulfônico e 4-metóxicinâmico (Figura 34) foi realizada a síntese de troca iônica, entretanto, não se obteve resultado satisfatório, provavelmente, devido ao tamanho significativo de tais moléculas e baixa força motriz para afastar as lamelas e deslocar o íon nitrato intercalado. Portanto, utilizou-se o método da co-precipitação, pela qual foram obtidos os produtos HNZ-EST e HNZ-4CN, cuja distância basal observada foi de 15,5 Å (Figura 35-c) e 20,1 Å (Figura 35-f), respectivamente.

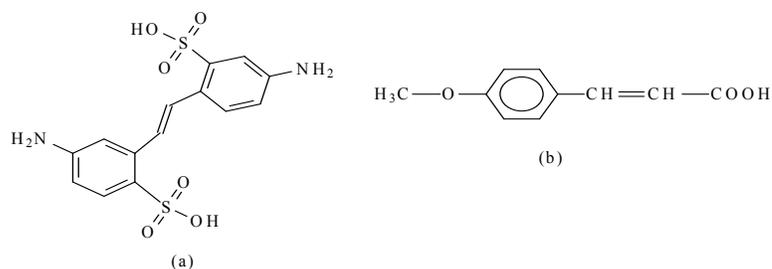


FIGURA 34 – ESTRUTURA DOS ÁCIDOS: 4,4'-DIAMINOESTILBENO-2,2'-DISSULFÔNICO (a) E 4-METÓXICINÂMICO (b).

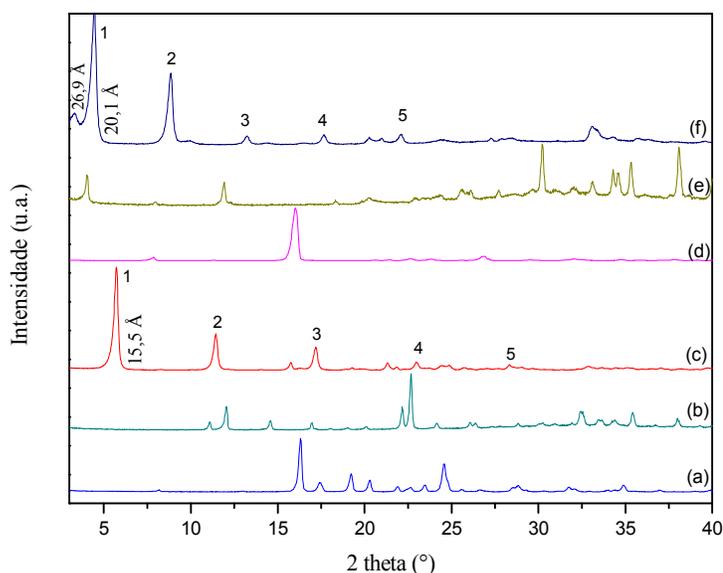


FIGURA 35 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS SÓLIDOS: **ÁCIDO 4,4'-DIAMINOESTILBENO-2,2'-DISSULFÔNICO** (a), **4,4'-DIAMINOESTILBENO-2,2'-DISULFONATO DE SÓDIO** (b), **HNZ-EST** (c), **ÁCIDO 4-METOXICINÂMICO** (d), **P-METOXICINAMATO DE SÓDIO** (e) E **HNZ-4CN** (f).

Essa expansão significativa da distância basal sugere que os ânions alocados entre as lamelas são os ânions orgânicos 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-dissulfonato e 4-metóxicinamato, respectivamente. Nota-se também que o difratograma de raios X do produto HNZ-4CN apresenta uma fase hidratada minoritária, com espaçamento basal até 26,9 Å. Embora tenha sido utilizada a síntese direta (co-precipitação), observa-se que nos produtos os picos referentes às indexações 020 e 021 do hidroxinitrato de zinco estão presentes, o que - embora a distância basal tenha sofrido uma expansão significativa devido à presença dos ânions 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-dissulfonato e 4-metóxicinamato, respectivamente - caracteriza a conservação da estrutura da matriz lamelar do HNZ

(Figura 36). Devido à baixa resolução desses picos foi feita a análise de difração de elétrons em área selecionada (Figura 38).

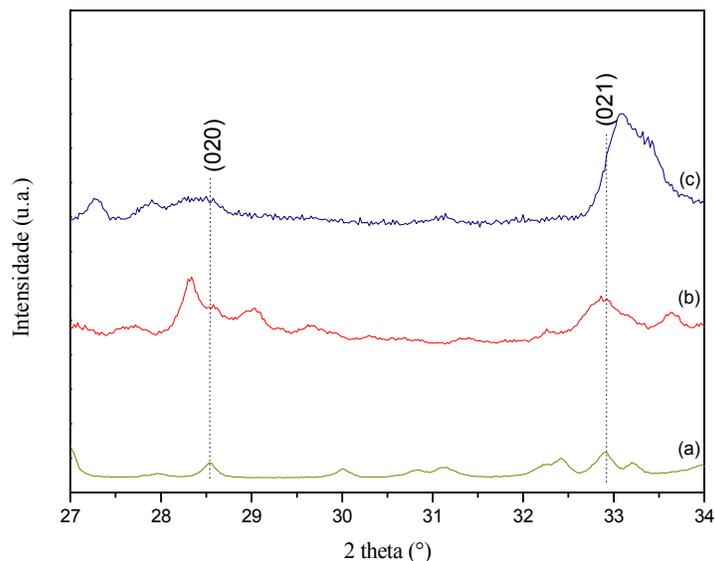


FIGURA 36 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS SÓLIDOS: HNZ (a), HNZ-EST (b) E HNZ-4CN (c).

Em 1924, De Broglie afirmou que partículas podem atuar como ondas; em 1927, Davisson e Germer realizavam experimentalmente a difração de elétrons confirmando as previsões de De Broglie (dualidade onda/partícula do elétron). O advento da MET possibilitou o estudo de microregiões da ordem de $1\ \mu\text{m}$ por difração de elétrons (Padilha-EPUSP).

Toda marca ou mancha ("spot") de difração de elétrons representa um ponto do espaço recíproco que, por sua vez, corresponde a um plano (hkl) no espaço real. Um ponto (hkl) da rede recíproca é obtido traçando-se pela origem do espaço real uma perpendicular ao plano (hkl) e marcando-se sobre esta reta um segmento igual ao inverso do espaçamento d entre os planos (hkl) do espaço real. O diagrama de difração de um cristal corresponde aproximadamente a uma secção plana através do espaço recíproco, perpendicular ao feixe incidente. A figura 37 mostra os principais tipos de imagens de difração que podem ser obtidas para os diferentes materiais: monocristais, policristais e materiais amorfos (Padilha-EPUSP).

Os padrões de SAED obtidos para os compostos sintetizados pelo método de coprecipitação confirmam a estrutura lamelar do HNZ (Figura 38). Foram calculadas as respectivas distâncias com ajuda do software Image J, sendo, posteriormente, esses valores comparados aos do padrão de difração de raios X (Ficha 24-1460 do JCPDS)

(anexo 2). Pode-se observar que independente do aumento da distância basal, a estrutura da matriz foi mantida nos produtos HNZ-EST e HNZ-4CN, sendo ratificada pela presença de planos com o índice k e l , visto que com o aumento da distância basal, o índice h é diretamente afetado, uma vez que o plano de reflexão basal na direção de empilhamento das lamelas é o $(h00)$.

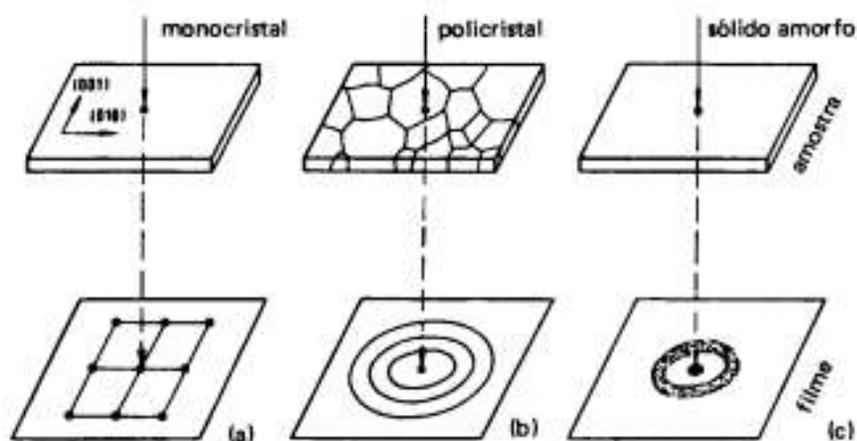


FIGURA 37 - TIPOS CARACTERÍSTICOS DE IMAGENS DE DIFRAÇÃO: A) REGIÃO MONOCRISTALINA; B) REGIÃO POLICRISTALINA; C) REGIÃO AMORFA (Padilha-EPUSP).

Os compostos HNZ e HNZ-EST apresentaram boa estabilidade para a realização da análise, onde se pode verificar, também, a presença de grandes monocristais. Entretanto, no caso do HNZ-4CN, os cristais tinham tamanho reduzido e apresentaram baixa estabilidade estrutural, portanto, a análise foi realizada a -43°C e sob um feixe de elétrons de baixa energia.

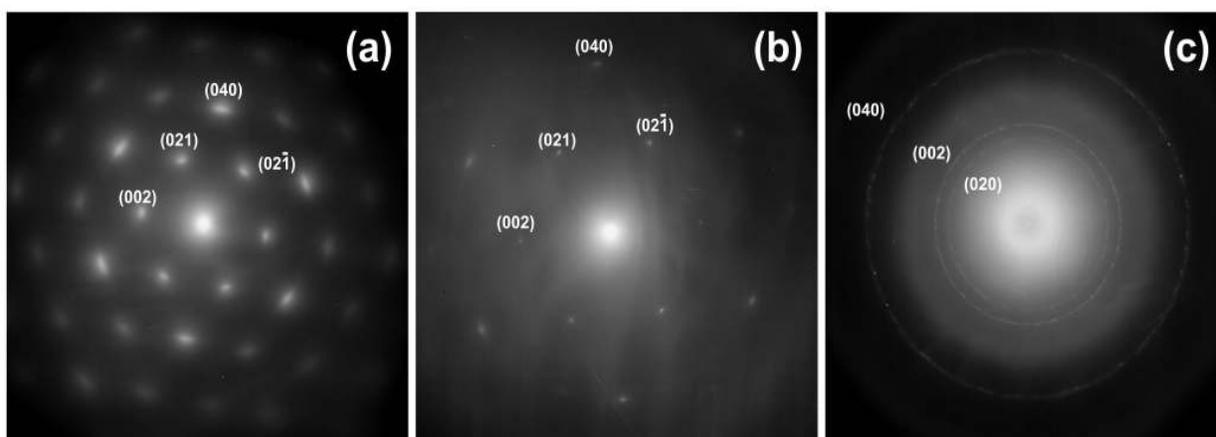


FIGURA 38 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DOS SÓLIDOS: HNZ (a), HNZ-EST (b) E HNZ-4CN (c), COM AS SUAS RESPECTIVAS INDEXAÇÕES.

Além disso, foi possível verificar que a decomposição do produto, sob exposição do feixe de elétrons, é diretamente proporcional a distância basal dos produtos, sugerindo que quanto maior o espaço interlamelar, menor é a coesão entre as lamelas e, portanto, mais suscetível à decomposição ao feixe de elétrons é o produto.

As conclusões extraídas dos dados de difratometria de raios X e de elétrons são confirmadas pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Observa-se no espectro de FTIR do produto HNZ-EST (Figura 39-d) que não há presença significativa dos ânions nitratos proveniente do sal de zinco utilizado, o que sugere que na matriz lamelar, a grande maioria dos íons presentes, são relativos aos ânions derivados do ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-dissulfônico, conforme discutido abaixo.

O ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-dissulfônico (Figura 39-a) apresenta uma banda na região de 3140 a 2850 cm^{-1} referente à deformação axial de C-H de aromático.

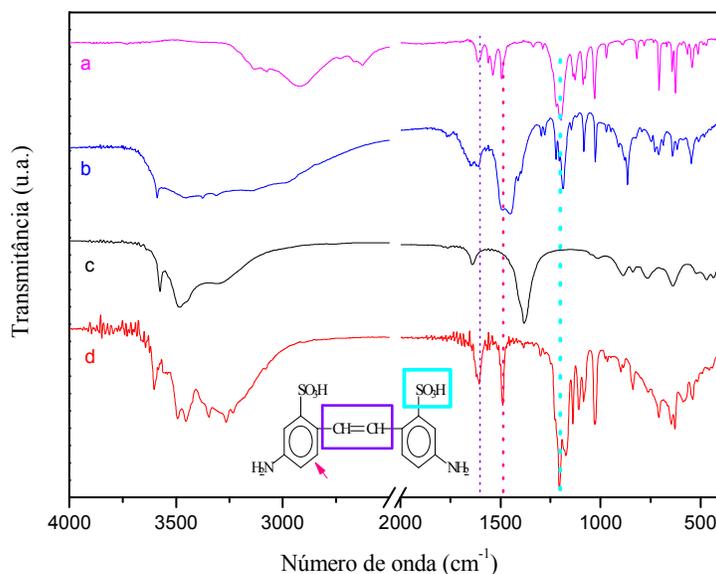


FIGURA 39 – ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS: **ÁCIDO 4,4'-DIAMINOESTILBENO-2,2'-DISSULFÔNICO** (a), **4,4'-DIAMINOESTILBENO-2,2'-DISULFONATO DE SÓDIO** (b), HNZ (c) E HNZ-EST (d).

A deformação axial assimétrica e simétrica do grupamento S=O geralmente ocorre na região de 1350-1342 cm^{-1} e 1165-1150 cm^{-1} , respectivamente. Entretanto, é difícil verificar essas bandas, pois as mesmas só se aplicam às formas anidras, e como esses ácidos hidratam-se rapidamente, ocorre provavelmente à formação de sais de hidrônio-sulfonato, dando origem a bandas na região de 1230-1120 cm^{-1} , sendo essa verificada em

aproximadamente 1200 cm^{-1} (Silverstein, 2005). Essa banda também pode ser observada no sal do ácido e no produto da reação (HNZ-EST), Figura 39-b,d.

Outras bandas também foram verificadas tanto no ácido (Figura 39-a) e no sal (Figura 39-b), quanto no produto (Figura 39-d), entre elas a banda em 1613 cm^{-1} correspondente à deformação axial de C=C ($R_1\text{CH}=\text{CHR}_2$) e em 1490 cm^{-1} relativa à deformação axial de C=C de anel aromático, confirmando intercalação do ânion orgânico.

Para o produto HNZ-4CN (Figura 40-d), observa-se no espectro de FTIR a presença de bandas características de estiramento assimétrico e simétrico do íon carboxilato, em 1542 e 1423 cm^{-1} ($\Delta\nu = 119$), respectivamente, confirmando a presença do ânion 4-metóxicinamato no produto. No sal (Figura 40-b) essas bandas são observadas em 1554 e 1433 cm^{-1} ($\Delta\nu = 121$), o que sugere que o ânion esteja coordenado em ponte entre dois centros metálicos.

Observa-se, também, na região de 3070 cm^{-1} a 2840 cm^{-1} bandas referentes à deformação axial de C-H de aromáticos e C-H de metila, em 1608 cm^{-1} correspondente à deformação axial de C=C ($R_1\text{CH}=\text{CHR}_2$) e duas bandas referentes deformação axial assimétrica e simétrica de C-O-C em 1257 cm^{-1} e 1026 cm^{-1} , respectivamente (Figura 40-d). Essas bandas também são observadas no ácido (Figura 40-b) e no sal (Figura 40-b), conforme apresentado na Tabela 2.

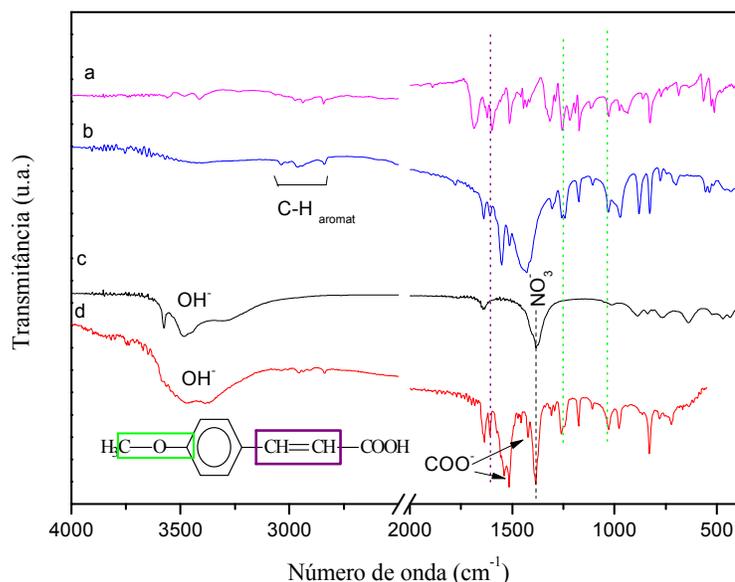


FIGURA 40 – ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS: **ÁCIDO 4-METÓXICINÂMICO** (a), **4-METÓXICINAMATO DE SÓDIO** (b), HNZ (c) E **HNZ-4CN** (d).

TABELA 2 – VALORES DE NÚMERO DE ONDA DOS MODOS VIBRACIONAIS EM CM^{-1}

Composto	COO^- (as.)	COO^- (s.)	$\text{C}=\text{C}$ (arom.)	C-O-C (as.)	C-O-C (s.)	$\text{R}_1\text{C}=\text{CR}_2$
Ác. Cinâmico	-	-	1515	1251	1026	1596
Cinamato	1554	1433	1512	1243	1033	1610
ZHN-4CN	1542	1423	1517	1259	1027	1608

Modos vibracionais de estiramento: (as.) = assimétricos e (s.) = simétricos

Além das análises de difração de raios X e espectroscopia vibracional na região do infravermelho, a presença dos ânions orgânicos pode ser verificada pela alteração no comportamento do espectro de DRUV-Vis dos produtos obtidos.

O ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-dissulfônico de cor amarela apresenta uma absorção máxima na região de 250-354 nm (Figura 41-a) compreendendo em totalidade a região do ultravioleta B e parcialmente a região do ultravioleta A.

Já o sal 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfonato de sódio de cor laranja (Figura 41-b), absorve na região de 225-379 nm, compreendendo do UVC ao UVA.

O produto ZHN-EST (Figura 41-d) apresenta uma cor bege claro, característica estética mais interessante e de mais fácil empregabilidade que a de seus precursores.

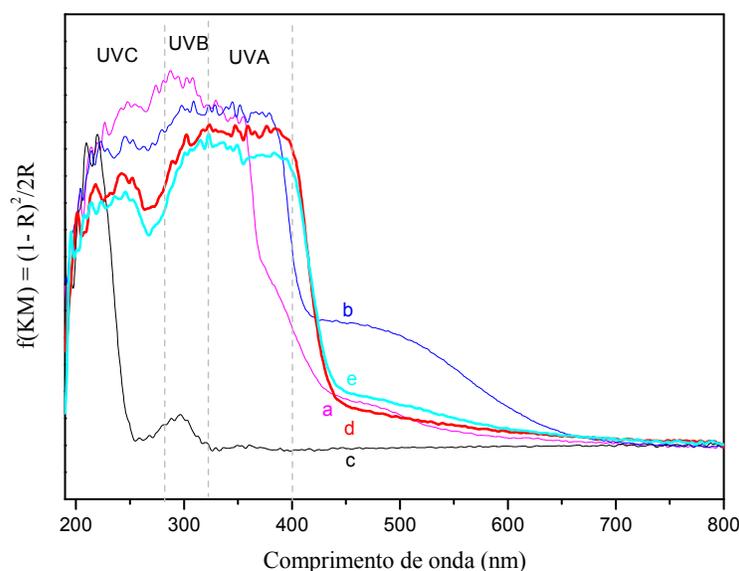


FIGURA 41 – ESPECTRO DE DRUV-VIS DOS SÓLIDO: **ÁCIDO 4,4'-DIAMINOESTILBENO-2,2'-DISSULFÔNICO** (a), **4,4'-DIAMINOESTILBENO-2,2'-DISULFONATO DE SÓDIO** (b), **HNZ** (c), **HNZ-EST** (d) E **HNZ-EST APÓS DUAS HORAS SOB AGITAÇÃO EM ÁGUA** (e).

Além disso, o produto apresenta absorção significativa em toda a faixa do ultravioleta, ou seja, compreende toda a faixa do ultravioleta A ao C, fato de suma

importância, visto que a maioria dos protetores solares faz uma combinação de filtros para protegerem em totalidade a região do UV. Entretanto, essa mistura pode não ser interessante, pois tende a facilitar a degradação do filtro através de fotoreações e/ou reações entre as diferentes moléculas absorvedoras da região do ultravioleta.

Além disso, verifica-se que no produto HNZ-EST houve um deslocamento batocrômico significativo, uma vez que o composto passa a absorver na região visível do espectro eletromagnético. Esses efeitos sobre o espectro de absorção devem-se às interações específicas entre íon orgânico e a matriz inorgânica (HNZ), provavelmente devido à interação entre o nitrogênio do ânion e os átomos de zinco presentes na fase inorgânica (Perioli, 2006; Yang, 2004; Wang, 2001). A ampliação das bandas de absorção observadas no produto implica em um aumento na região de proteção para o produto (HNZ-EST) em comparação com o composto puro, o que demonstra a potencialidade do composto de intercalação frente a seus precursores.

O produto HNZ-4CN (Figura 42-d), apresenta dois pontos de absorção máxima, em 222 e 297 nm, abrangendo uma ampla faixa de radiação ultravioleta (UVC, UVB e pequena parte do UVA). Além disso, o mesmo não apresenta absorção na região visível ($\lambda > 400$ nm). Esse comportamento é semelhante ao de seu sal (4-metóxicinamato de sódio) que absorve em uma faixa de 219 a 308 nm (Figura 42-b) e distinto ao do ácido 4-metóxicinâmico, cuja absorção máxima encontra-se na região de 264-387 nm compreendendo toda a faixa de radiação ultravioleta (Figura 42-a). Esse comportamento é semelhante ao encontrado por Hoyo e colaboradores, que fizeram adsorção do etilcinamato no argilomineral montmorilonita, pela qual foi observado que, embora o cinamato puro abrangesse maior região do UV, a absorção do produto era significativamente maior, embora se tenha uma menor quantidade do composto orgânico no mesmo (Hoyo, 2001).

Esse aumento na intensidade de absorção das bandas da anilina, quando comparada às bandas do benzeno, por exemplo, é explicado devido à distorção da simetria e o efeito de ressonância. O benzeno apresenta transições proibidas ($A_{1g} \rightarrow B_{2u}$) como consequência de sua simetria hexagonal. A migração de carga negativa do grupo doador de elétrons ($-NH_2$) distorce essa simetria removendo a proibição, o que intensifica a banda (Weissberger, 1956). No caso do 4-metóxicinamato (Figura 43), ao se ligar com a lamela em ponte, como verificado pela espectroscopia na região do infravermelho, faz com que a conjugação seja reduzida (do grupo metóxi para o anel) e com isso a energia

do sistema aumenta, justificando o deslocamento, verificado no espectro, para regiões de menor comprimento de onda.

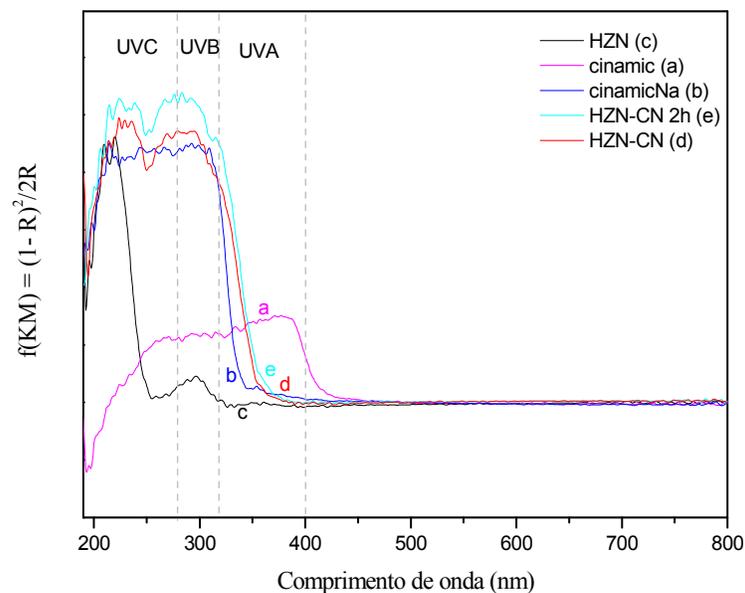


FIGURA 42 – ESPECTRO DE DRUV-VIS DOS SÓLIDO: **ÁCIDO 4-METOXICINÂMICO (a)**, **4-METOXICINAMATO DE SÓDIO (b)**, **HZN (c)**, **HZN-4CN (d)** E **HZN-4CN APÓS DUAS HORAS SOB AGITAÇÃO EM ÁGUA (e)**.

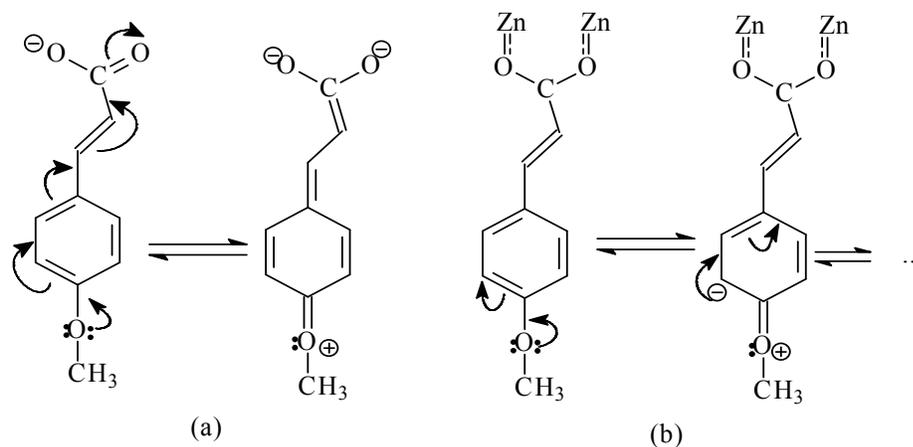


FIGURA 43 – ESTRUTURA DE RESSÔNANCIA DO 4-METÓXICINAMATO LIVRE (a) E DO 4-METÓXICINAMATO LIGADO EM PONTE AOS ÁTOMOS DE ZINCO DA LAMELA DO HNZ (b).

Os produtos HNZ-EST (Figura 41-e) e HNZ-4CN (Figura 42-e) foram submetidos à agitação em água por duas horas não sendo verificada nenhuma alteração significativa no espectro de DRUV-Vis e nos difratogramas de raios X (não mostrado), sendo, portanto, a eficiência do produto mantida no tempo mínimo determinado pela ANVISA.

As curvas de análise térmica (TGA/DTA) do produto HNZ-EST (Figura 44-A), mostram três eventos térmicos principais, os dois primeiros correspondem à remoção de moléculas de água adsorvidas e intercaladas, respectivamente, e são associados aos dois picos endotérmicos em 160°C e 215°C. O terceiro evento térmico é atribuído à oxidação da matéria orgânica e desidroxilação da matriz lamelar, produzindo ZnO.

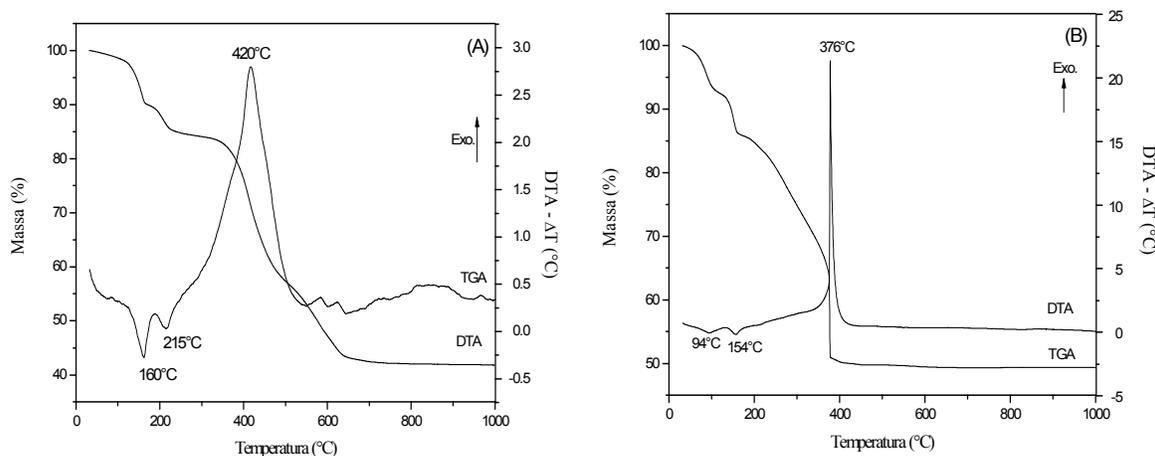


FIGURA 44 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DOS SÓLIDOS: HNZ-EST (A) E HNZ-4CN (B).

Com essas informações foi possível estimar a composição do composto como sendo $Zn_5(OH)_8(NO_3)_{0,04}(C_{14}H_{12}N_2O_6S_2)_{0,98} \cdot 0,84H_2O$. Sabendo-se que a distância de um oxigênio do grupo sulfonato até o outro é de 8,5 Å, estimada no programa Hyperchem, temos que ambos encontram-se desprotonados e ligados aos zínco tetraédricos da lamela, conforme o esquema mostrado na Figura 45, sendo, portanto, coerente com a estequiometria estimada e com os dados obtidos na difração de raios X.

O perfil de decomposição térmica do produto HNZ-4CN é muito similar ao do composto HNZ-EST. Verifica-se três eventos principais, sendo os dois primeiros atribuídos a perda de água, relacionados aos picos endotérmicos em 94°C e 154°C, cuja perda de massa é de 6,95 % e 7,05%, respectivamente. O terceiro evento é relacionado à desidroxilação da matriz lamelar e a queima de matéria orgânica (pico exotérmico em 376°C), cuja perda é de 36,63%. Como discutido anteriormente, estimou-se a composição do produto HNZ-4CN (Figura 44-B), sendo esta $Zn_5(OH)_8(NO_3)_{0,46}(C_{10}H_9O_3)_{1,54} \cdot 3,4 H_2O$.

A morfologia dos compostos foi estudada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura. Após a reação de co-precipitação com o ânion 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-dissulfonato, os cristais do produto HNZ-EST (Figura 46-a)

apresentam-se tabulares, com bordas e arestas bem definidas, tamanho superior ao do hidroxinitrato de zinco e fragmentado. Além disso, observa-se que a amostra é bem heterogênea. No produto HNZ-4CN (Figura 46-b), é possível verificar que os cristais, também, são tabulares e seu tamanho é similar ao do HNZ.

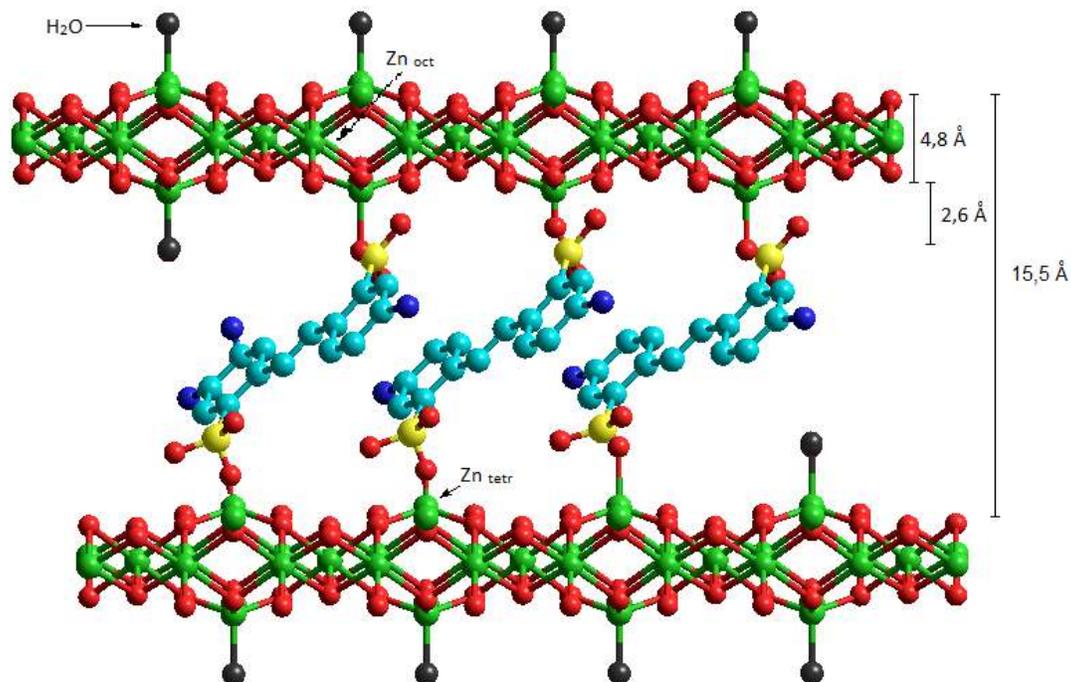
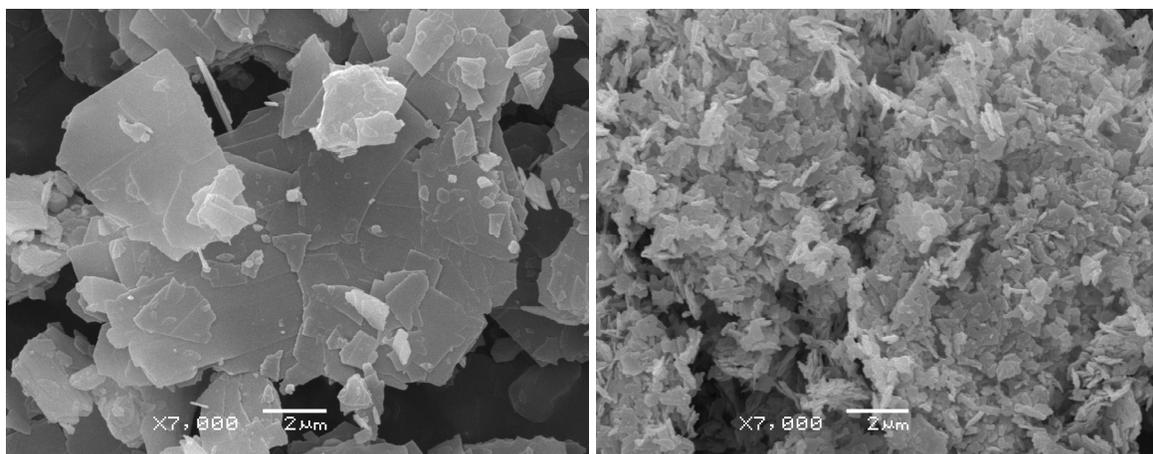


FIGURA 45 – ESQUEMA DE INTERCALAÇÃO DOS ÂNIONS 4,4'-DIAMINOESTILBENO-2,2'-DISULFONATO.



(A)

(B)

FIGURA 46 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS SÓLIDOS: HNZ-EST (A) E HNZ-4CN (B).

4.5 - REAÇÕES DE TROCA IÔNICA DO HNZ COM ÁCIDO N-ACETILANTRANILICO

Através do difratograma mostrado na Figura 48-d podemos notar que, na síntese de troca iônica, não ocorreu o processo de intercalação, visto que não foi observado um deslocamento do pico basal do hidroxissal (Figura 48-c) para valores de 2θ menores, indicando que não houve substituição dos íons nitratos pelos ânions derivados do ácido N-acetilantranílico (Figura 47). Entretanto, pode-se observar uma significativa perda de cristalinidade. Na síntese por co-precipitação o aumento da distância basal, também, não foi verificado.

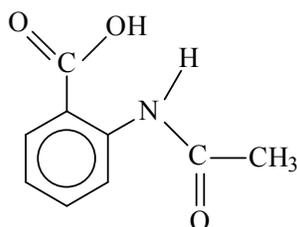


FIGURA 47 – ESTRUTURA DO ÁCIDO 2-ACETAMIDOBENZÓICO (N-ACETILANTRANÍLICO).

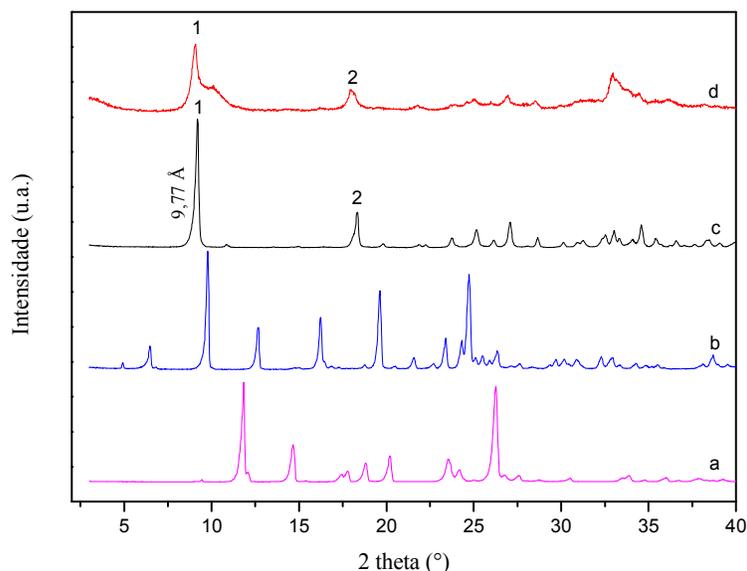


FIGURA 48 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS SÓLIDOS: **ÁCIDO N-ACETILANTRANILICO** (a), **N-ACETILANTRANILATO DE SÓDIO** (b), HNZ (c) E **HNZ-NAA** (d).

É importante salientar que o difratograma não apresenta sinais característicos do ácido N-acetilantranílico (Figura 48-a) e nem do sal (Figura 48-b), mostrando que não há reagente de partida na amostra.

Entretanto, observando o espectro vibracional na região do infravermelho (Figura 49), é possível observar picos relativos aos modos vibracionais do íon orgânico e do hidroxissal no produto da reação, o que sugere que o ânion pode estar adsorvido na superfície do HNZ, justificando as alterações observadas, também, nas análises de DRUV-Vis e TGA/DTA.

O espectro de FTIR do ácido N-acetiltranílico (Figura 49-a), apresenta um pico em 1648 cm^{-1} referente à deformação axial de C=O de ácido carboxílico e em 1697 cm^{-1} característico de deformação axial de C=O de amida secundária, mais conhecida como banda de amida I. Nesse caso, o modo de vibração C=O referente à amida ocorre em frequências mais altas, uma vez que, em sua estrutura existe competição, pelo par de elétrons não-ligantes do nitrogênio, entre o anel aromático e o grupo C=O (Silverstein, 2005). Em 1512 cm^{-1} observa-se, também, uma banda referente à deformação angular de N-H, chamada de banda de amida II, essa absorção tem origem na interação entre a deformação angular de N-H e a deformação axial de C-N do grupo C-N-H. Na região entre 2900 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} têm-se uma banda referente à deformação axial de C-H de metila (Silverstein, 2005; Parikh, 1974).

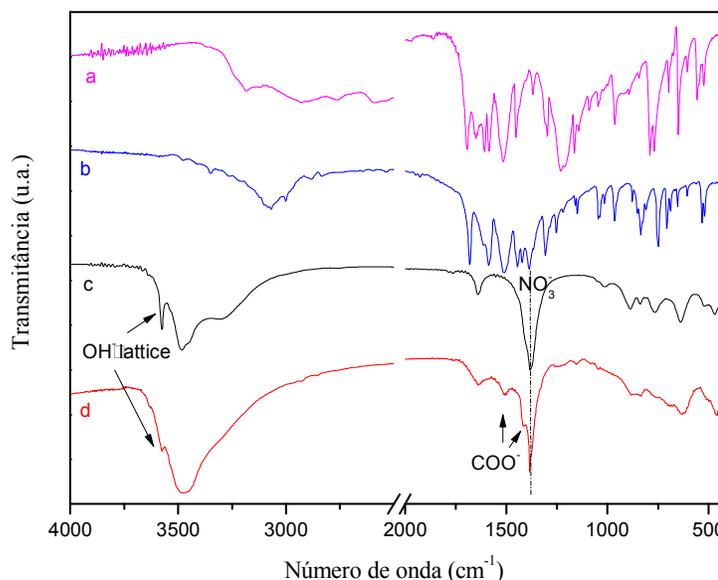


FIGURA 49 – ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS: **ÁCIDO N-ACETILANTRANILICO** (a), **N-ACETILANTRANILATO DE SÓDIO** (b), HNZ (c) E **HNZ-NAA** (d).

Nota-se que no espectro de infravermelho do produto HNZ-NAA (Figura 49-d) que bandas características do ácido e do sal estão presentes, como, as bandas características de estiramento assimétrico e simétrico de carboxilato em 1515 e 1415 cm^{-1} e duas

pequenas bandas em 2920 cm^{-1} e 2858 cm^{-1} referentes à deformação axial de C-H de metila. Além disso, permanecem, também, os picos característicos de nitrato da matriz lamelar em 1384 cm^{-1} (Figura 49-c,d). Já, a banda em 3575 cm^{-1} , característica de hidroxilas no retículo lamelar do composto HNZ (Figura 49-c), sofre uma redução significativa no produto HNZ-NAA (Figura 49-d), indicando que os íons orgânicos reagiram com parte das hidroxilas da superfície, ratificando a presença do ânion orgânico no produto.

À adsorção do ânion na matriz lamelar, pode ser confirmada, também, pela análise de DRUV-Vis (Figura 50-d), visto que o espectro do produto é um “somatório” de bandas similares à de seus precursores. Dentre essas, têm-se, a banda na região 205-220 nm semelhante à banda de absorção da matriz lamelar (HNZ) e a banda na região de 248-350 nm similar às bandas do sal e do ácido N-acetilnitrílico.

O espectro do ácido N-acetilnitrílico (Figura 50-a) apresenta bandas nas regiões de 221, 252 e 305 nm, conforme relatado por Ungnade, que estudou o espectro de absorção ultravioleta de uma série de compostos derivados da acetanilida e interpretou os λ_{max} e os valores das intensidades em termos de efeitos eletrônicos e estéreos dos substituintes. Chegando a conclusão que alguns deslocamentos para maiores comprimentos de onda e aumento da intensidade da banda em 252 nm, e deslocamentos para menores comprimentos de onda e redução da intensidade da banda em 305 nm, em relação ao espectro de ácido nitrílico, eram devidos ao aumento da extensão da conjugação dos sistemas após acilação do grupo amino e, conseqüentemente, redução da conjugação entre o átomo de nitrogênio e anel aromático, respectivamente (Ungnade, 1954; Beeby, 2001).

Observa-se que o produto HNZ-NAA (Figura 50-d) absorve em uma região do ultravioleta A, na qual os reagentes de partida não atuam tão intensamente. Esse deslocamento para maiores comprimentos de onda pode ser devido à interação do ânion N-acetilnitrilato com a lamela do HNZ. Essa interação faz com que a carbonila do grupo amida interaja mais facilmente com os hidrogênios provenientes das hidroxilas da lamela, conseqüentemente, fortalece a conjugação do par de elétrons não-ligante do nitrogênio com o anel aromático, visto que o mesmo não sofrerá mais tão fortemente o efeito da carbonila, causando o deslocamento batocromico da banda em 305 nm.

Somando-se a isso, o produto apresenta absorção na região do visível, apresentando cor bege (cor de pele), que conforme discutido anteriormente pode atuar

em dois campos; da proteção, como filtro solar, à estética, como base para correção de imperfeições da pele.

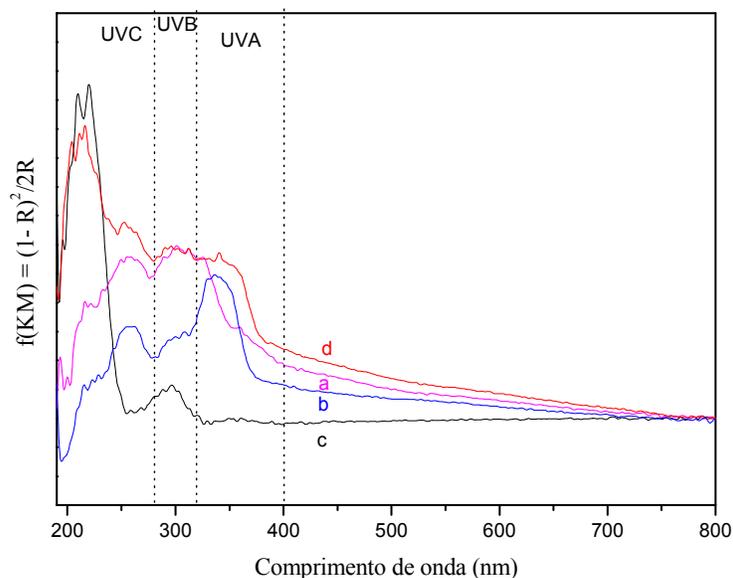


FIGURA 50 – ESPECTRO DE DRUV-VIS DOS SÓLIDOS: **ÁCIDO N-ACETILANTRANILICO (a)**, **N-ACETILANTRANILATO DE SÓDIO (b)**, **HNZ (c)** E **HNZ-NAA (d)**.

As curvas de TGA/DTA do hidroxinitrato de zinco, do ácido N-acetilantranílico e do produto HNZ-NAA são apresentadas na Figura 50.

Nas curvas de análise térmica (TGA/DTA) do HNZ (Figura 51-B) é possível observar uma perda de massa a partir de 30°C até, aproximadamente, 290°C, que podem ser associados a quatro picos endotérmicos (129, 163, 214 e 262°C) atribuídos à perda de moléculas de água adsorvidas e estruturais, que representam uma perda de 6% até 131°C. Após 131°C observa-se uma perda de massa de 27% referente ao processo de desidroxilação e à decomposição de nitratos presentes na estrutura (Wypych, 2005). A estrutura do HNZ colapsa em 136°C, devido a desidroxilação, com formação de $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ e ZnO. Em 190°C são obtidos $Zn(NO_3)_2$ e ZnO provenientes da desidratação do $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$. E por fim, $Zn(NO_3)_2$ é decomposto em ZnO, NO_2 , NO e O_2 em 262°C (Hongo, 2010). Conforme discutido anteriormente, a composição da matriz obtida pode ser descrita como $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 1,74H_2O$.

No perfil de decomposição térmica do ácido N-acetilantranílico (Figura 51-A) é possível verificar três eventos principais, sendo dois desses associados aos picos endotérmicos, da curva de DTA, em 192°C e 231°C, cuja perda de massa correspondente

é de 96,1%. Esses são seguidos de um pico exotérmico em 545°C, cuja perda de massa é de 3,7%. Sendo a perda mássica total do ácido de 99,8%.

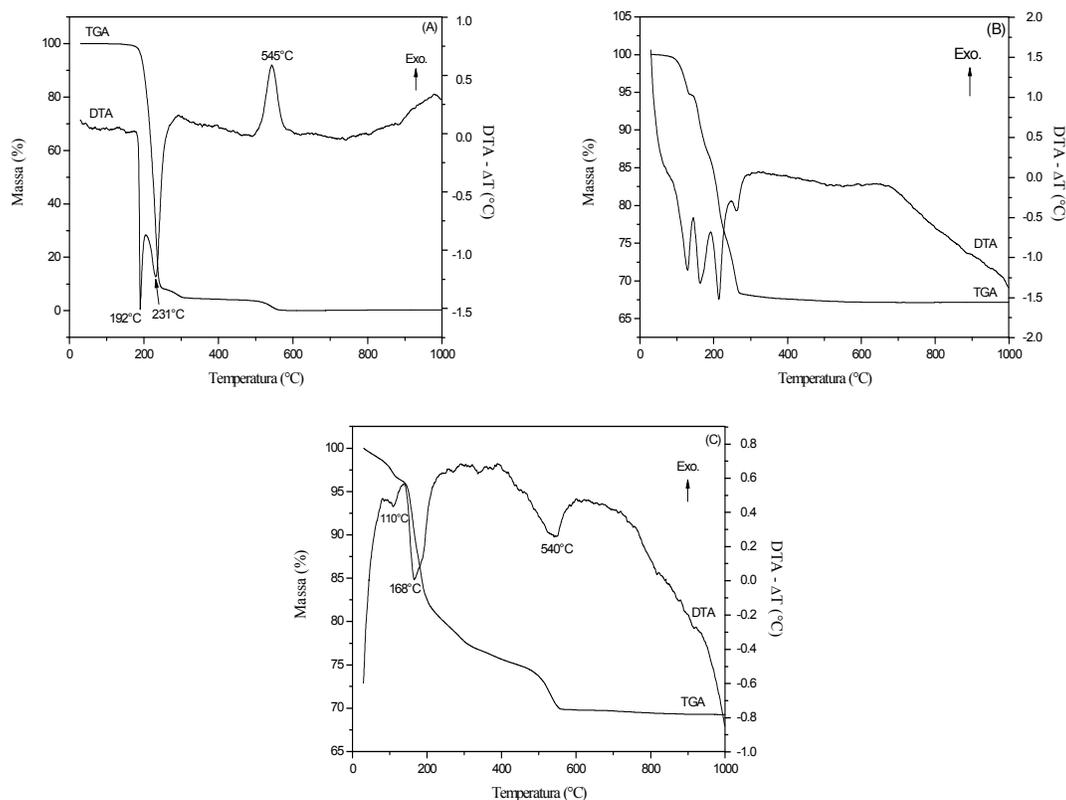


FIGURA 51 – CURVAS DE TGA/DTA DOS SÓLIDOS: ÁCIDO N-ACETILANTRANILICO (A), HNZ (B) E HNZ-NAA (C).

No produto HNZ-NAA (Figura 51-C) é possível verificar que as curvas de análise térmica (TGA/DTA), são significativamente diferentes das de seus precursores. No perfil de decomposição térmica observa-se a presença de três eventos principais, sendo todos associados a picos endotérmicos em 110, 168 e 540°C. A perda de massa total do produto é de 31%, sendo, portanto, a quantidade de resíduo de 69%. Apresentando comportamento distinto dos compostos de intercalação, mostrados ao longo deste trabalho, pela qual a quantidade de resíduo foi, sempre, inferior a do HNZ (67%), devido à presença das moléculas orgânicas, variando de 41% a 54%. Esse fato deve-se, provavelmente, a presença de sódio no resíduo.

A morfologia do produto HNZ-NAA (Figura 52) foi estudada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM). A micrografia mostra que o processo de adsorção não modificou o tamanho e nem as características morfológicas do cristal. Os cristais apresentam-se na forma de placas hexagonais com tamanho similar ao do HNZ.

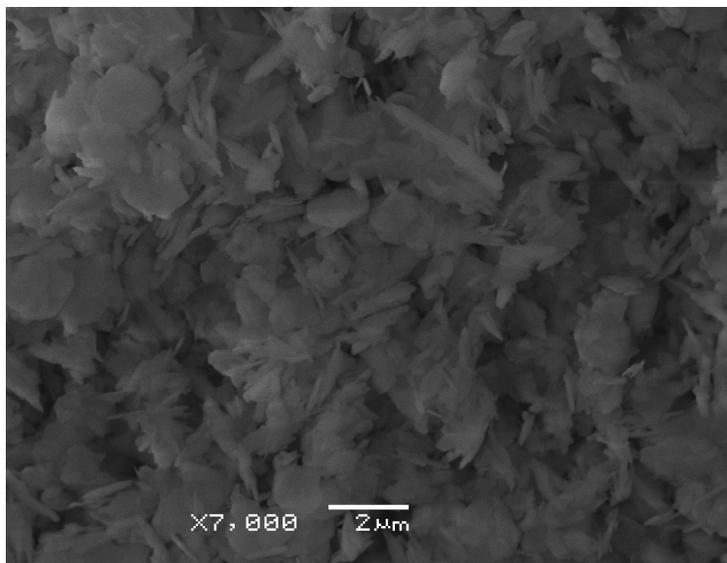


FIGURA 52 – IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO PRODUTO HNZ-NAA

Não existe um motivo aparente para que o ânion N-acetiltranilato não tenha se alocado entre as lamelas do HNZ, uma vez que o grupo carboxilato é bem reativo, muitas vezes se ligando às lamelas. Além disso, foram intercalados ânions significativamente maiores na matriz lamelar, portanto, não seria justificado por um impedimento estérico. Especula-se que exista uma influência da quantidade de elementos eletronegativos próximos, que interagem com o solvente (água) formando ligações de hidrogênio, como estas estão significativamente concentradas na mesma região, isso pode diminuir a afinidade do ânion pela lamela.

4.6 – HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR INTERCALADO COM ÂNIONS DODECILSULFATO UTILIZADO PARA ADSOLUBILIZAÇÃO DE MOLÉCULAS ABSORVEDORAS DE RADIAÇÕES ULTRAVIOLETA

Com a finalidade de produzir filtros solares orgânicos, que não entrem em contato diretamente com a pele humana, evitando-se com isso as dermatites de contato e devido à característica de algumas moléculas (potenciais filtros solares) não possuírem carga formal, utilizou-se nesse trabalho o princípio da adsolubilização. O processo consiste em intercalar em uma matriz lamelar, um surfactante e utilizar o ambiente hidrofóbico entre as lamelas, para reter as moléculas orgânicas neutras. Utilizou-se nesse trabalho, o

hidróxido duplo lamelar intercalado com o ânion dodecilsulfato ($C_{12}H_{25}SO_4^-$), anteriormente sintetizado no laboratório (Guo, 2005; Zhao, 2004).

O dodecilsulfato de sódio conhecido também como, lauril sulfato de sódio (LSS), é um produto químico utilizado em diversos cosméticos e produtos de higiene pessoal como xampus, removedores de maquiagem, géis, sais de banho, banhos de espuma, pasta de dentes, etc, portanto não possui nenhum impedimento como componente de um filtro solar (INCA). A fim de caracterizar o hidróxido duplo lamelar composto de zinco e alumínio na proporção 3:1, respectivamente, intercalado com os ânions dodecilsulfato (DDS) foram feitas análises de XRD, XPS, TGA/DTA e FTIR, sendo a última discutida posteriormente.

No difratograma de raios X apresentado na Figura 53 observa-se que o sólido HDL-DDS apresenta uma boa cristalinidade, com picos bem definidos, onde é possível identificar uma grande série de picos de difração basal que chega até o (0021).

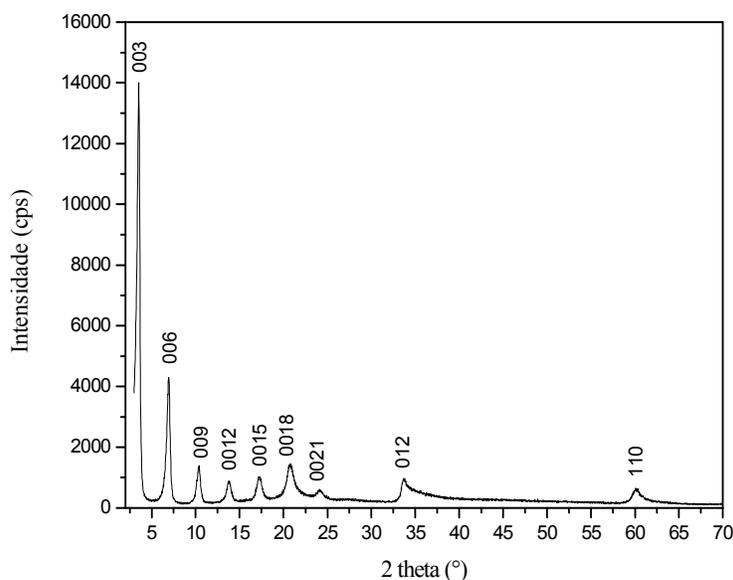


FIGURA 53 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO HDL-DDS, COM A SUA RESPECTIVA INDEXAÇÃO.

Através do difratograma de raios X e com o auxílio do pico (110) podemos calcular o parâmetro de rede a , com isso podemos comprovar a razão entre do teor de metal di e trivalente no interior da lamela, visto que com a diminuição do teor de alumínio nas matrizes, o parâmetro de rede a passa a ser ligeiramente maior. Sendo o parâmetro de rede $a = 3,068$ e fazendo-se uma correlação com a curva padrão a (nm) $\times \chi_{\text{metal}}$ (Figura 54), chega-se a uma razão de zinco/alumínio de, aproximadamente, 3:1 (Prevot, 2009).

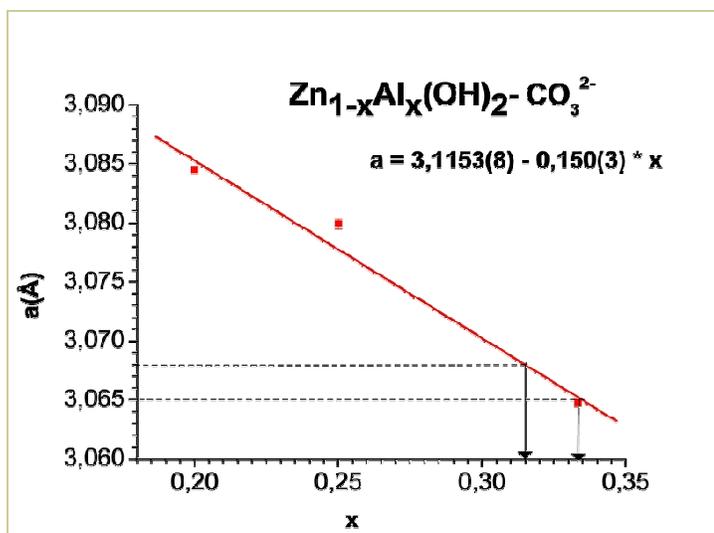


FIGURA 54 – CURVA PADRÃO DA VARIAÇÃO DO PARÂMETRO DE REDE A (Å) E FRAÇÃO MOLAR DE ALUMÍNIO.

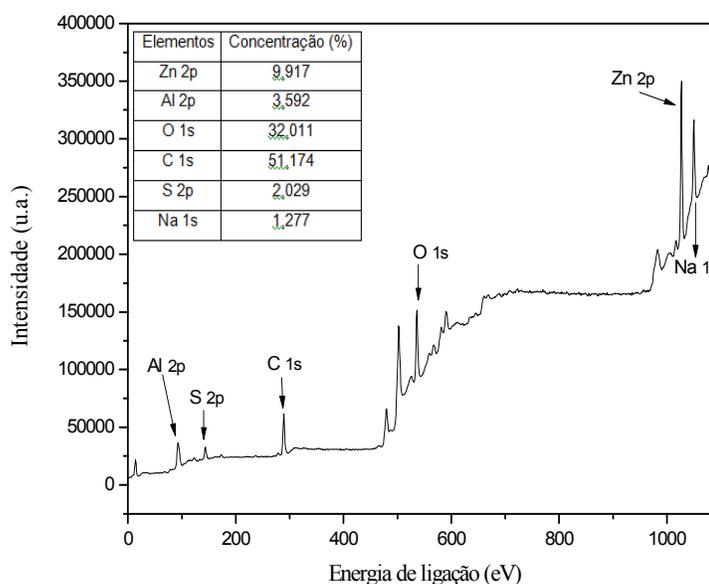


FIGURA 55 – ESPECTRO DE XPS DE BAIXA RESOLUÇÃO DO HDL-DDS. TEORES DOS ELEMENTOS INDICADOS NA TABELA.

Através da espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), pode-se observar que a proporção de zinco/alumínio é de 73,4% e 26,6% (Figura 55), respectivamente, próxima do valor teórico de 75% de Zn para 25% de Al. Observa-se também, que a amostra apresentou um pequeno percentual de sódio, o que sugere que algumas moléculas de dodecilsulfato de sódio permanecem adsorbidizadas entre as lamelas.

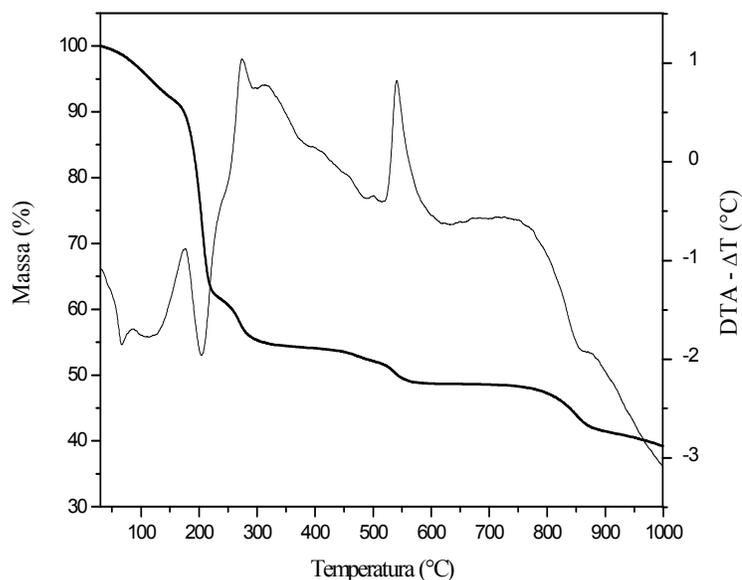


FIGURA 56 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO COMPOSTO HDL-DDS.

O perfil de decomposição térmica do HDL-DDS é apresentado na Figura 56, onde se observam três eventos principais, o primeiro é acompanhado por uma perda de massa é de 8,2% entre a temperatura ambiente e 150°C, seguido de uma perda de 47,9% entre 150 e 850°C e de 4,7% entre 850 e 1000°C. Esse resultado é coerente com o descrito por Bubniak e colaboradores para um sólido semelhante (Bubniak, 2002).

Através de cálculos, já discutidos anteriormente, a composição do composto foi estimada como $Zn_{0,75}.Al_{0,25}.(OH)_2.(DDS)_{0,24}.0,76H_2O$, o que demonstra que o teor de contaminantes é muito baixo como observado por XPS.

4.6.1 – Interação do HDL-DDS com benzofenona

Para promover a interação da benzofenona com o HDL-DDS foi estipulada uma temperatura suficiente para fundir a benzofenona (temperatura de fusão de 48,5 °C) e que fornecesse energia suficiente para o sistema sem, no entanto, provocar a degradação térmica do HDL-DDS (temperatura de degradação da ordem de 80°C). Para verificar se houve interação do HDL-DDS com a benzofenona, foi utilizada a técnica de difratometria de raios X (Figura 57). Observa-se que tanto o HDL-DDS quanto os produtos da interação com benzofenona possuem uma boa cristalinidade com picos bem definidos, sendo a distância basal média do HDL-DDS (Figura 57-b) de 25,57 Å. Nota-se que após a

interação com a benzofenona, a distância basal média dos produtos (Figura 57-c/e) é de 25,91 Å, 25,96 Å e 26,33 Å, respectivamente.

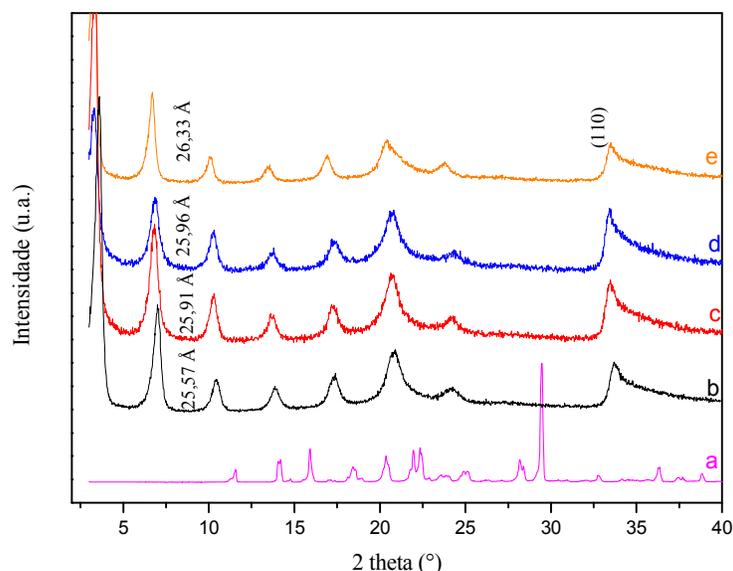


FIGURA 57 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X: BENZOFENONA (a), HDL-DDS (b), HDSBZ (c), HDSBZE (d) E HDSBZM (e).

O tamanho do ânion no espaço interlamelar pode ser estimado a partir da diferença entre o espaçamento basal e espessura da lamela. Por exemplo, quando o ânion dodecilsulfato está intercalado podemos considerar que, sendo a espessura da lamela da brucita no composto lamelar de aproximadamente 4,8 Å (Arizaga, 2008) e o tamanho do ânion dodecilsulfato intercalado de 20,8 Å (Zhao, 2004), o valor esperado para a distância basal é de aproximadamente 25,6 Å.

O valor encontrado para o espaçamento basal, após a intercalação do ânion dodecilsulfato é de 25,57 Å. Nos produtos da interação com a benzofenona, observam-se valores superiores, como o de 26,33 Å, no produto HDSBZM (Figura 57-e). Para esse, espera-se que o ânion intercalado esteja ocupando uma distância de aproximadamente 21,53 Å. Essa pequena variação de tamanho (de 20,8 para 21,5 Å) pode ser consequência do modo com que o ânion encontra-se no espaço interlamelar, se paralelo às lamelas na forma de pilastras interdigitalizadas, ou até mesmo, em diferentes graus de inclinação, conforme ilustrado na Figura 58.

Outra hipótese para justificar o aumento sutil da distância basal observada nos produtos quando comparado com o sólido HDL-DDS é de que a benzofenona esteja

solubilizada no meio hidrofóbico interlamelar, causado pela intercalação dos ânions dodecilsulfato, processo conhecido como adsolubilização ou co-adsorção (Bruna, 2006; Farias, 2010), causando esse efeito da alteração da distância basal.

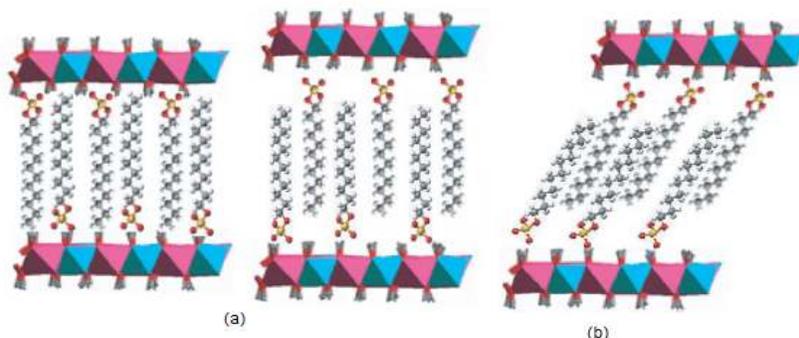


FIGURA 58 – PROPOSTA DE ARRANJOS ESQUEMÁTICOS DAS MOLÉCULAS DE DODECILSULFATO INTERCALADAS NO HDL: (a) PARALELO ENTRE AS LAMELAS E (b) COM GRAU DE INCLINAÇÃO. (ADAPTADA DA REFERÊNCIA [ZHAO, 2004]).

A fim de confirmar a adsolubilização da benzofenona no HDL-DDS utilizou-se a espectroscopia vibracional na região do infravermelho (Figura 59).

No espectro de FTIR do HDL-DDS (Figura 59-b) encontra-se bandas em 2960, 2923 e 2846 cm^{-1} , referentes à deformação axial dos grupos CH_2 e CH_3 e em 1469 e 1382 cm^{-1} vibrações de deformação angular assimétrica e simétrica de metila proveniente do esqueleto orgânico do ânion dodecilsulfato. Em 1232, 1064, 985 e 830 cm^{-1} encontram-se bandas característica dos modos vibracionais do grupo sulfato (Lee, 2010). Observa-se também uma banda larga na região de 3500 cm^{-1} que pode ser atribuída às vibrações de grupamentos hidroxila provenientes da matriz lamelar.

A Figura 59-a mostra o espectro de FTIR da benzofenona, no qual é possível observar bandas de absorção em 709 cm^{-1} , 763 cm^{-1} e 811 cm^{-1} atribuídas à deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel aromático, em 1598 cm^{-1} e 1446 cm^{-1} atribuídas à deformação axial das ligações C=C do anel aromático, em 1649 cm^{-1} atribuídas à deformação axial de carbonila (C=O) e em 3087-2998 cm^{-1} atribuídas à deformação axial de C-H aromático (Silverstein, 2005; Parikh, 1974).

Nos produtos obtidos, HDSBZE, HDSBZ e HDSBZM, as bandas características da benzofenona não são observadas, provavelmente, devido a sua baixa concentração, ou até mesmo, à grande intensidade das bandas do DDS. Entretanto, pode-se observar que duas bandas (Figura 59-c,e), encontradas na região de 1382 cm^{-1} e 1064 cm^{-1} , têm sua

intensidade acentuada, possivelmente, devido aumento do grau de interdigitalização (proveniente da adsolubilização da benzofenona), com isso os grupos metila, por exemplo, conseguem vibrar mais livremente.

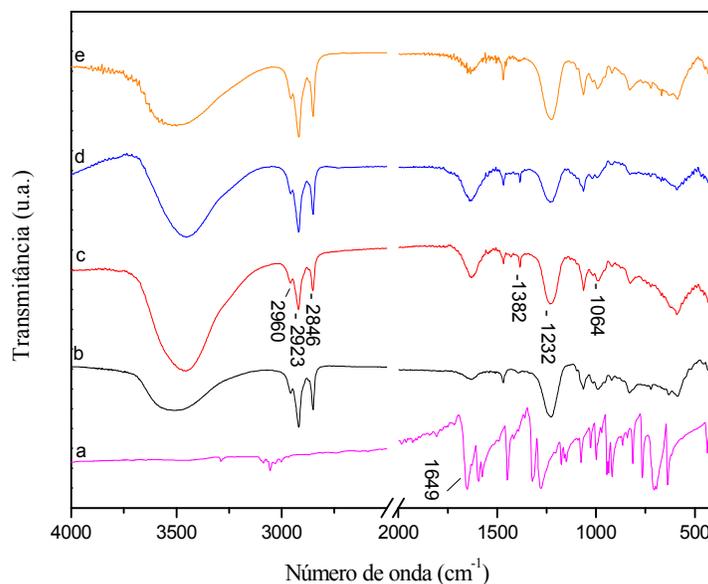


FIGURA 59 – ESPECTROS NO INFRAVERMELHO: BENZOFENONA (a), HDL-DDS (b), HDSBZ (c), HDSBZE (d) E HDSBZM (e).

Com a espectroscopia de DRUV-Vis foi possível verificar a adsolubilização da benzofenona no HDL-DDS, visto que a absorção do HDL-DDS na região do ultravioleta é muito pequena, apresentando uma banda com máximo de absorção em 260 nm (Figura 60-b). Entretanto, a absorção dos compostos após a interação com benzofenona é significativamente maior para comprimentos de onda inferiores a 400 nm (Figura 60-c,e). Observou-se também que todos os produtos obtidos não apresentam absorção na região visível ($\lambda > 400$ nm).

Outro fato relevante, é que os produtos, HDSBZ e HDSBZE, têm suas bandas de absorção máximas concentradas na região da radiação UVC, e para um filtro solar é interessante que toda a região do ultravioleta seja absorvida, sendo, portanto, apenas o HDSBZM, o produto que se torna relevante nesse trabalho, uma vez que absorve em toda região ultravioleta compreendendo do UVA ao UVC.

A técnica de análise termogravimétrica foi utilizada para confirmar a adsolubilização da benzofenona (Figura 61). A curva referente ao HDL-DDS de partida e

às curvas referentes aos produtos obtidos (HDSBZE, HDSBZM) são sutilmente distintas, sugerindo diferentes composições químicas.

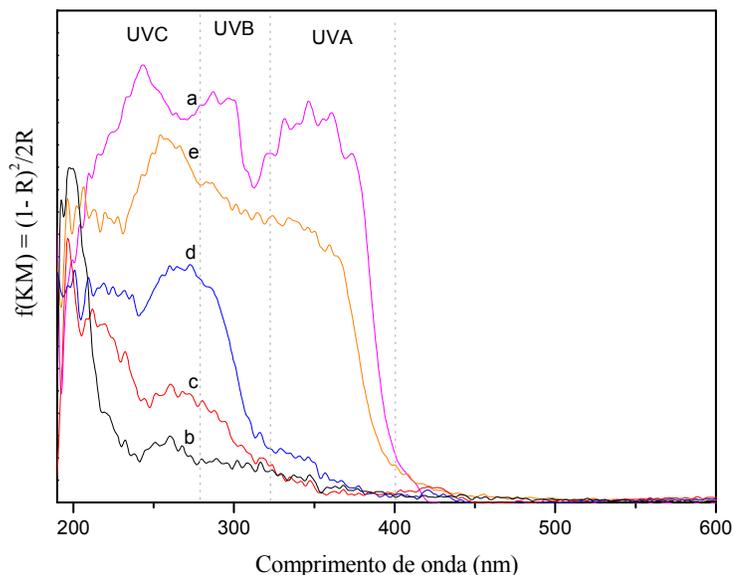


FIGURA 60 – ESPECTROS DE DRUV-VIS DOS SÓLIDOS: BENZOFENONA (A), HDL-DDS (B), HDSBZ (C), HDSBZE (D) E HDSBZM (E).

Para o composto HDSBZE, onde no processo de adsolubilização a benzofenona foi solubilizada em solubilizada em éter, é possível observar (Figura 61-c) que a perda de massa entre a temperatura ambiente e 150°C é de 7,9% e esse valor passa para 48,8% entre 150 e 850°C. Nas temperaturas entre 850 e 1000°C não foi observada nenhuma perda de massa.

No composto HDSBZM (Figura 61-d) a perda de massa é de 8,6% entre a temperatura ambiente e 150°C e esse valor passa para 40,7% entre 150 e 740°C, já nas temperaturas entre 740 e 1000°C essa é de 10,22%. É possível observar que após a interação com benzofenona os compostos HDSBZE e HDSBZM apresentam uma estabilidade maior que o HDL-DDS e uma perda de massa significativamente menor que a da benzofenona, o que sugere uma maior estabilidade térmica dos produtos.

Conforme observado ao longo deste trabalho, as diferenças entre os produtos HDSBZE e HDSBZ, que tiveram sua síntese realizada sob aquecimento convencional (mufla), para o produto HDSBZM, cuja síntese foi realizada no forno de micro-ondas, são significativas. As diferenças entre a síntese convencional e a síntese por micro-ondas vem sendo muito discutidas, principalmente devido a seus efeitos, como, diminuição significativa dos tempos de reação e, até mesmo, redução de sub-produtos, muito

relatado no caso das sínteses orgânicas. Esses são atribuídos aos efeitos térmicos, não-térmicos e específicos das micro-ondas (Dallinger, 2007; Fortuny, 2008; Hussein, 2000).

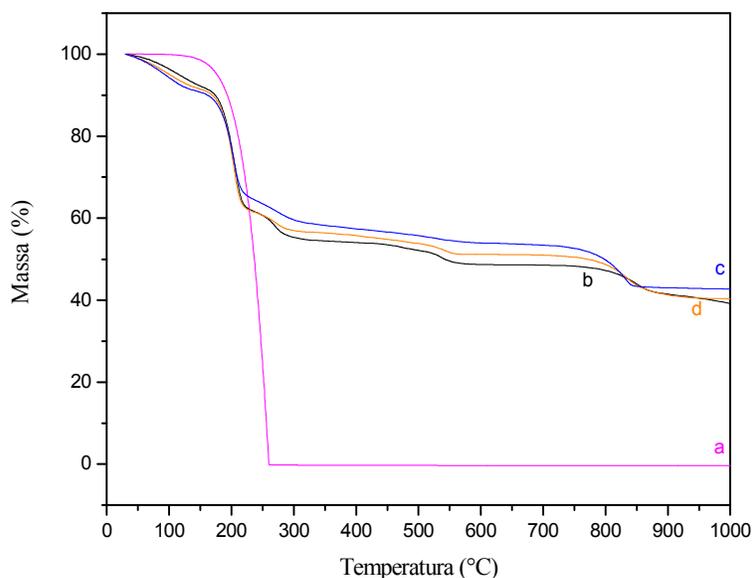


FIGURA 61 – CURVAS DE TGA DOS SÓLIDOS: BENZOFENONA (A), HDL-DDS (B), HDSBZE (C) E HDSBZM (D).

Os efeitos térmicos podem ser racionalizados como consequência direta das altas temperaturas reacionais que podem ser obtidas quando reagentes e solventes polares são irradiados com micro-ondas. Neste processo, o aquecimento é promovido através de dois mecanismos conhecidos como: polarização dipolar e condução iônica. Ambos os efeitos são fruto do alinhamento de dipolos e cargas, respectivamente, de acordo com a oscilação do campo magnético. Este processo leva a um aumento de choque entre as moléculas e conseqüentemente a produção de calor. A diminuição dos tempos de reação em temperaturas elevadas pode ser evidenciada pela aplicação da Lei de Arrhenius [$k = A \exp(-E_a/RT)$] (Saillard, 1995; Fortuny, 2008).

Os efeitos específicos de micro-ondas podem ser conceituados como todos aqueles efeitos térmicos que não podem ser reproduzidos pelo aquecimento convencional. Neste contexto encontram-se o super aquecimento de solventes a pressão atmosférica, aquecimento seletivo de reagentes e formação de “hot spots” (pontos isolados de alta temperatura no meio reacional). É importante ressaltar que apesar destes efeitos serem produzidos exclusivamente na presença da irradiação de micro-ondas, seus resultados observados são função do aumento da temperatura reacional (Zhang, 2003).

Os efeitos não-térmicos de micro-ondas correspondem a todos aqueles efeitos que não podem ser explicados como térmicos ou específicos de micro-ondas. A racionalização destes efeitos não-térmicos é feita basicamente através de duas abordagens; pelo aumento do fator pré-exponencial A da equação de Arrhenius e pela diminuição do ΔG de ativação do estado de transição. O primeiro baseia-se no aumento da probabilidade de choques intermoleculares devido às sucessivas mudanças de orientação das moléculas polares devido à oscilação campo elétrico. O segundo sugere que mecanismos polares com formação de espécies carregadas no estado de transição deverão ser favorecidos pela irradiação de micro-ondas devido à interação com o campo elétrico gerado (Loupy, 2004).

Os equipamentos de microondas comerciais são geralmente projetados para operar sob frequência constante no valor de 2,45 GHz, portanto, para esta frequência, o único parâmetro capaz de influenciar as propriedades dielétricas é a temperatura do sistema, que aumenta durante o aquecimento do material (Fortuny, 2008).

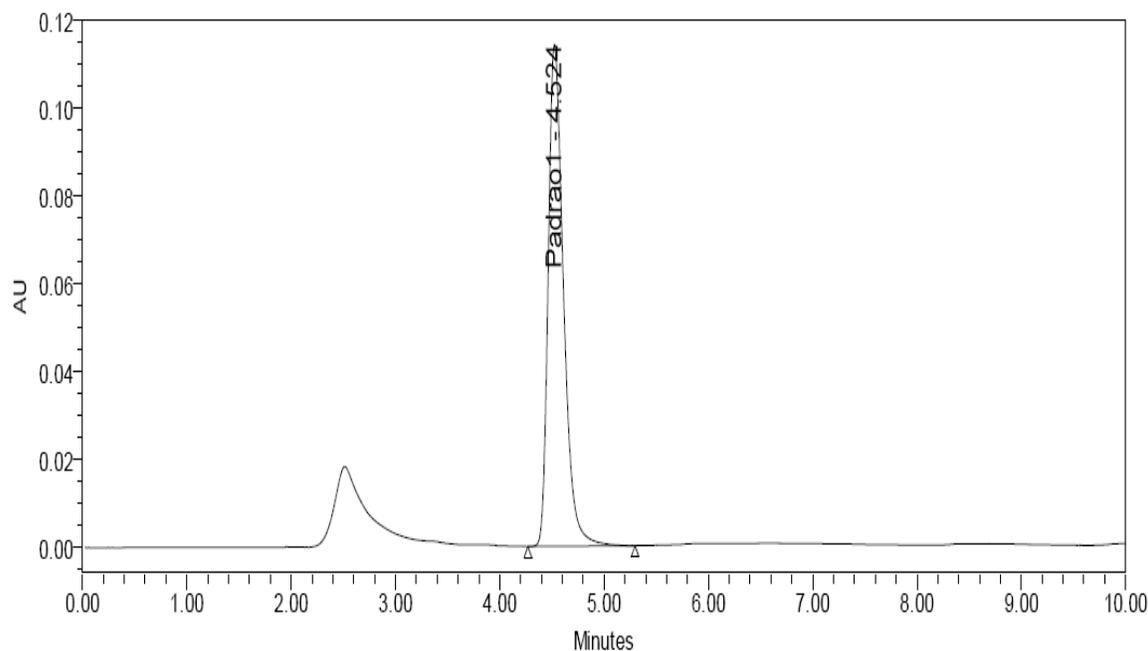
Durante o aquecimento dielétrico, as radiações penetram no material de forma que a transferência de calor acontece desde o interior do material até a superfície do mesmo. Este tipo de transferência causa o aquecimento em massa do material e um rápido aumento da sua temperatura. Desta forma, este tipo de aquecimento é bem diferente do convencional, no qual as taxas de aquecimento são mais lentas e dependem da condutividade térmica do material, das diferenças de temperatura criadas ao longo do material e das correntes convectivas.

Uma característica marcante do aquecimento dielétrico é sua seletividade a certos tipos de materiais. No caso particular de misturas, o aquecimento preferencial de certos componentes pode resultar na formação de pontos quentes no interior da amostra, ou seja, regiões cuja temperatura é nitidamente superior à temperatura média da amostra (Fortuny, 2008; Berlan, 1995).

Portanto, esta forma peculiar de aquecimento pode ter sido responsável pelas diferenças observadas no produto HDSBZM, sintetizado no micro-ondas, para os outros HDSBZ e HDSBZE.

A fim de quantificar a benzofenona adsolubilizada no HDL-DDS foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência. A quantificação foi realizada através do método de padronização externa e a curva de calibração foi construída utilizando a benzofenona da marca Merck (pureza >99%).

Para o preparo da amostra foi realizado um ataque ácido, em 0,25 g do produto HDSBZM, utilizando uma solução de HNO_3 em água destilada (4 mol/L), a fim de que a matriz lamelar fosse destruída. Posteriormente, foi realizada uma extração líquido-líquido, com lavagens sucessivas de éter etílico. A fração orgânica coletada foi colocada em um rotaevaporador a temperatura ambiente e ao composto extraído foi adicionado 3 mL de acetonitrila. Essa solução foi filtrada e colocada em um vial.



	Peak Name	RT	Area	% Area	Height	Amount	Units
1	Padrao1	4.524	1160011	100.00	114208	0.375	mg/mL

FIGURA 62 – CROMATOGRAMA DO COMPOSTO HDSBZM.

O cromatograma do produto HDSBZM é mostrado na Figura 62, pela qual é possível verificar que a concentração do produto é de 0,375 mg/mL. Considerando que havia 3 mL de acetonitrila, a quantidade de benzofenona total na amostra é de 1,125 mg, ou seja, 0,45% da amostra total. Sendo esse resultado muito significativo, pois, embora a quantidade de absorvedor UV seja infima, nota-se significativa absorção na região do ultravioleta, mostrando que a interação da benzofenona no ambiente hidrofóbico do hidróxido duplo lamelar potencializa esse efeito.

Uma investigação mais detalhada nesses compostos será feita, a fim de verificar o coeficiente de partição da extração e a quantidade de benzofenona nos compostos HDSBZ e HDSBZE.

5- CONCLUSÕES

Os hidroxissais lamelares, hidroxinitrato de zinco e seu similar dopado com cobre, foram sintetizados com sucesso e apresentaram boa cristalinidade. No composto dopado com cobre observou-se a formação de uma fase de hidroxinitrato de cobre, sendo esta minoritária.

Nas reações de troca iônica e/ou co-precipitação da matriz hidroxinitrato de zinco, utilizando os ânions derivados dos ácidos 2-aminobenzóico, 4-aminobenzóico, 4-metoxibenzóico, 4-metoxicinâmico, 2-mercaptobenzóico e 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-dissulfônico os resultados foram satisfatórios. Constatou-se que houve intercalações dos ânions em todas as sínteses. Nos compostos sintetizados pelo método direto de co-precipitação, mesmo observando-se um significativo aumento da distância basal, foi possível verificar a manutenção da estrutura da matriz lamelar, característica do hidroxinitrato de zinco. O processo de intercalação foi confirmado pelas técnicas de XRD, FTIR, DRUV-Vis, TGA/DTA, SAED e SEM.

Embora alguns produtos tenham permanecido com uma porcentagem de ânions nitrato entre as lamelas, conforme estimado pela análise de TGA/DTA, os compostos de intercalação mostraram-se bons absorvedores de radiação ultravioleta, em muitos casos, compreendendo maior região do UV que seus precursores.

Após duas horas de agitação em água os produtos não apresentaram lixiviação significativa e as mudanças verificadas na difratometria de raios X e nos espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis são mínimas.

No caso do ânion N-acetiltranilato não se obteve sucesso na intercalação. Entretanto, as análises de FTIR, TGA/DTA e DRUV-Vis sugerem que o mesmo esteja adsorvido na superfície dos cristais do hidroxinitrato de zinco. Embora o ânion orgânico não se encontre entre as lamelas do hidroxissal, o produto apresenta absorção significativa na região do ultravioleta, compreendendo maior região do UVA que seus precursores.

Na utilização do hidroxinitrato de zinco dopado com cobre nas reações de troca iônica, embora a intercalação tenha sido bem sucedida, observou-se, por XDR, FTIR e

DRUV-Vis, que os produtos HNZ-2AB e HNZCu-2AB são distintos, não podendo, portanto, ser utilizado para o estudo sobre a localização do ânion entre as lamelas por análise de EPR.

A adsolubilização da benzofenona em hidróxidos duplos lamelares intercalados com ânion dodecilsulfato foi observada tanto na interação utilizando apenas benzofenona fundida quanto na síntese com solvente. Os produtos apresentaram absorção na região do ultravioleta C.

Na síntese realizada no forno micro-ondas o produto apresentou boa absorção na região do ultravioleta compreendendo desde o UVA ao UVC com intensidade significativa, embora a quantidade de molécula orgânica adsolubilizada seja inferior a 1% da amostra total, o que reforça a potencialidade do produto de adsolubilização.

Assim, o trabalho desta dissertação gerou materiais inéditos, que após alguns estudos biológicos, como o de penetração cutânea e determinação do fator de proteção solar, poderão ser potencialmente utilizados como componentes ativos para protetores solares.

6 –SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Trabalhos futuros ainda poderão ser desenvolvidos, tais como, um estudo mais aprofundado de como esses ânions orgânicos encontram-se na matriz lamelar.

Realizar estudos de fluorescência para estes compostos de intercalação.

Realizar estudos biológicos de penetração cutânea e determinação do fator de proteção solar.

Propor matrizes lamelares com o cátion titânio, visto que, assim como o zinco, os óxidos desse elemento são muito utilizados como filtros físicos.

Realizar experimentos de adsolubilização utilizando diversos surfactantes e, até mesmo, moléculas orgânicas maiores como, o etilcinamato e a 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona (Benzofenona 4).

7 – REFERÊNCIAS

1. AGRAPIDIS-PALOYMPES, L. E.; NASH, R.A; SHAATH, N. A.; The effect of solvents on the UV absorbance sunscreens. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**; 38, 209-221, 1987.

2. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso 20/05/09.
3. ARAUJO, T. S.; SOUZA, S. O.; Protetores solares e os efeitos da radiação ultravioleta. **Scientia Plena** **4**, 114807, 2008.
4. ARIZAGA, G.G.C.; MANGRICH, A. S.; GARDOLINSKI, J. E. F. C.; WYPYCH, F.; Chemical modification of zinc hydroxide nitrate and Zn–Al-layered double hydroxide with dicarboxylic acids. **Journal of Colloid and Interface Science**; 320, 168–176, 2008.
5. ARIZAGA, G. C. G.; MANGRICH, S. M.; WYPYCH, F.; Cu²⁺ ions as a paramagnetic probe to study the surface chemical modification process of layered double hydroxides and hydroxide salts with nitrate and carboxylate anions. **Journal of Colloid and Interface Science**, 320, 238-244, 2008.
6. ARIZAGA, G.G.C.; **Modificação química de superfícies de hidroxinitrato de zinco e hidróxidos duplos lamelares com ácidos mono e dicarboxílicos**. Tese de doutorado, DEP. DE QUÍMICA, UFPR, 2008.
7. ARIZAGA, G.G.C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F.; Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics**, 178, 1143–1162, 2007.
8. Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal Perfumaria e Cosméticos <http://www.abihpec.org.br/dadosdomercado_panorama_setor.php>. Acesso em 04/05/09.
9. BEEBY, A.; JONES, A. E.; Photophysical properties of N-acetyl-menthyl anthranilate **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, 64, 109–116, 2001.
10. BERLAN, J.; Microwaves in chemistry: Another way of heating reaction mixtures. **Radiation Physics and Chemistry**, 45, 581-589, 1995.
11. BROADBENT, J. K.; MARTINCIGH, B. S.; RAYNOR, M. W.; SALTER, L. F.; MOULDER, R.; SJÖBERG, P.; MARKIDES, K. E.; Capillary supercritical fluid chromatography combined with atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry for the investigation of photoproduct formation in the sunscreen absorber 2-ethylhexyl-p-methoxycinnamate. **Journal of Chromatography**, 732, 101-110, 1996.
12. BRUNA, F.; PAVLOVIC, I.; BARRIGA, C.; CORNEJO, J.; ULIBARRI M.A.; Adsorption of pesticides Carbetamide and Metamitron on organohydrotalcite. **Applied Clay Science**, 33, 116–124, 2006.

13. BUBNIAK, G.A.; SCHREINER, W.H.; MATTOSO, N.; WYPYCH, F.; Preparation of a new nanocomposite of $\text{Al}_{0,33}\text{Mg}_{0,67}(\text{OH})_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_{0,33}$ and poly(ethylene oxide). **Langmuir**, 18, 5967–5970, 2002.
14. CARLINO, S.; The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: A critical evaluation and review of the different methods. **Solid State Ionics**, 98, 73-84, 1997.
15. CHOY, JIN-HO; KWAK, SEO-YOUNG; PARK, JONG-SANG; JEONG, YONG-JOO; PORTIER, J.; Intercalative Nanohybrids of Nucleoside Monophosphates and DNA in Layered Metal Hydroxide **Journal of American Chemical Society**, 121, 1399-1400, 1999.
16. COSTANTINO, U.; AMBROGI, V.; NOCCHETTI, M.; PERIOLI, L.; Hydrotalcite-like compounds: Versatile layered hosts of molecular anions with biological activity. **Microporous and Mesoporous Materials**, 107, 149-160, 2008.
17. COSTA, E. J.; LACAZ, E.; Fotoprotetores. **Medicina Cutânea Ibero-Latino Americano**, 29, 3, 145-152, 2001.
18. CREPALDI, L; VALIM, J. B.; Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, 21, 300-311, 1998.
19. DALLINGER, D., KAPPE, C. O.; Microwave-assisted synthesis in water as solvent. **Chemical Reviews**, 107, 2563-2591, 2007.
20. EL-TONI, A. M.; YIN, S.; SATO, T.; Silica coating and photochemical properties of layered double hydroxide/4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulfonic acid nanocomposite. **Journal of Colloid and Interface Science**, 293, 449-454, 2006.
21. FARIAS, T.; MÉNORVAL, L. C.; ZAJAC, J.; RIVIERA, A.; Adsorbilization of drugs onto natural clinoptilolite modified by adsorption of cationic surfactants. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 76, 421-426, 2010.
22. FLOR, J.; DAVOLOS, M.R.; CORREA, M.A.; Protetores Solares. **Química Nova**, 30, 15-158, 2007.
23. FORTUNY, M.; RAMOS, A. L. D.; DARIVA, C.; EGUES, S. M S.; FERREIRA, A. S.; Principais aplicações das microondas na produção e refino do petróleo. **Química Nova**, 31, 1553-1561, 2008.
24. GAUL, L.E.; Sensitizing Component in Thiosalicylic Acid. **Journal of Investigative Dermatology**, 31, 91, 1958.
25. GUO, Y.; ZHANG, H.; ZHAO, L.; LI, GUO-DONG; CHEN, JIE-SHENG; XU, L.; Synthesis and characterization of Cd–Cr and Zn–Cd–Cr layered double hydroxides

- intercalated with dodecyl sulfate. **Journal of Solid State Chemistry**, 178, 1830–1836, 2005.
26. HE, S.; YIN, S.; SATO, T.; Synthesis and photochemical properties of zinc-aluminum layered double hydroxide/organic UV ray absorbing molecule/silica nanocomposite. **Journal of Physics and chemistry of solids**, 65, 395-402, 2004.
27. HILL, L. L.; OUHTIT, A.; LOUGHLIN, S. M.; KRIPKE, M. L.; ANANTHASWAMY, H. N.; OWEN-SCHAUB, L. B.; Fas Ligand: A Sensor for DNA Damage Critical in Skin Cancer Etiology. **Science**, 285, 5429, 898-900, 1999.
28. HILLEBRAND, G. G.; **Methods of Lightening Hyperpigmented Regions In Mammalian Skin**. WO/1995/034280, 1995.
29. HONGO, T.; LEMURA, T.; SATOKAWA, S.; YAMAZAKI, A.; Chromate adsorption and pH buffering capacity of zinc hydroxy salts. **Applied Clay Science**, 48, 455–459, 2010.
30. HOYO, C.; VICENTE, M. A.; RIVES, V.; Preparation of drug-montmorillonite UV-radiation protection compounds by gas-solid adsorption. **Clay Minerals**, 36, 4, 541-546, 2001.
31. HUSSEIN, M. Z. B.; ZAINAL, Z.; MING, C. Y.; Microwave-assisted synthesis of Zn-Al-layered double hydroxide-sodium dodecyl sulfate nanocomposite. **Journal of Materials Science Letters**, 19, 879-883, 2000.
32. HWANG, S.; HAN, Y.; CHOY, J.; Intercalation of Functional Organic Molecules with Pharmaceutical, Cosmeceutical and Nutraceutical Functions into Layered Double Hydroxides and Zinc Basic Salts. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, 22, 9, 1019-1022, 2001.
33. INCA - Instituto Nacional do Câncer <<http://www.inca.gov.br>>. Acesso em 05/06/09.
34. INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial <www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/protetorSolar>. Acesso em 17/05/09.
35. ISAACS, N. S.; **Physical Organic Chemistry**. New York : Wiley, 1987.
36. JOBBAGY, M.; SOLER-ILLIA, G. J. D. A.; REGAZZONI, A. E.; BLESÁ, M. A.; Synthesis of copper(II)-containing nickel(II) hydroxide particles as precursors of copper(II)-substituted nickel(II) oxides. **Chemistry of Materials**, 10, 1632-1637, 1998.
37. JUCHEM, P. R.; PRETTO, P.; HOCHBERG, J.; WINOGRON, A.; ARDENGHY, M.; ENGLISH, R.; Riscos à Saúde da Radiação Ultravioleta. **Revista da Sociedade Brasileira de Cirurgia Plástica**, 13, 2, 1998.

38. JULIEN, C. M.; BALKANSKI, M.; Lithium reactivity with III□/VI layered compounds. **Materials Science and Engineering B**, 100, 263-270, 2003.
39. KAMATH, P. V.; THERESE, G. H. A.; GOPALAKRISHNAN, J.; On the existence of hydrotalcite-like phases in the absence of trivalent cations. **Journal of Solid State Chemistry**, 128, 38-41, 1997.
40. KASAI, A.; FUJIHARA, S.; Layered single-metal hydroxide/ethylene glycol as a new class of hybrid material. **Inorganic Chemistry**, 45, 415-418, 2006.
41. KIRCHOFF, V. W. J. H. **Ozônio e radiação UV-B**. São José dos Campos, SP: Transtec, 1995.
42. KRYSZEWSKI, M.; Nanointercalates - novel class of materials with promising properties. **Synthetic Metals**, 109, 47-54, 2000.
43. KUBELKA, P.; MUNK, F.; An Article on Optics of Paint Layes, 1931. Disponível em <<http://www.graphics.cornell.edu/~westin/pubs/kubelka.pdf>>.
44. LAGALY, G.; Pesticide-clay interactions and formulations. **Applied Clay Science**, 18, 205-209, 2001.
45. LEE, J. W.; CHOI, W. C.; KIM, JONG-DUK; Size-controlled layered zinc hydroxide intercalated with dodecyl sulfate: effect of alcohol type on dodecyl sulfate template. **Crystal Engineering Communications**, 13, 2296, 2010.
46. LERF, A.; Different modes and consequences of electron transfer in intercalation compounds. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 65, 553-563, 2004.
47. LOUËR, M.; LOUËR, D.; GRANDJEAN, D. Etude structurale des hydroxynitrates de nickel et de zinc. I. Classification structurale. **Acta Crystallographica**, B29, 1696-1703, 1973.
48. LOUPY, A., MAUREL, F., SABATIE-GOGOVA, A.; Improvements in Diels-Alder cycloadditions with some acetylenic compounds under solvent-free microwave-assisted conditions: experimental results and theoretical approaches. **Tetrahedron**, 60, 1683-1691, 2004.
49. LOWE, N. J.; SHAATH, N. A.; PATHAK, M. A.; **Sunscreens: development, evaluation, and regulatory aspects**. New York: Marcel Dekker, 1997.
50. MACKIE, B. S, MACKIE, L. E.; The PABA story. **Australasian Journal of Dermatology** 40, 51-53, 1999.
51. MARANGONI, R.; TAVIOT-GUÉHOB, C.; ILLAIK, A.; WYPYCH, F.; LEROUX, F.; Organic inorganic dye filler for polymer:next term Blue-coloured layered double hydroxides into polystyrene. **Journal of Colloid and Interface Science**, 326, 366-

- 373, 2008.
52. MARANGONI, R.; BUBNIAK, G. A.; CANTÃO, M. P.; ABBATE, M.; SCHREINER, W. H.; WYPYCH, F.; Modification of the interlayer surface of layered copper(II) hydroxide acetate with benzoate groups: Submicrometer fiber generation. **Journal of Colloid and Interface Science**, 240, 245-251, 2001.
53. MARANGONI, R.; **Materiais multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e dispersos em polímeros**. Tese de doutorado, DEP. DE QUÍMICA, UFPR, 2009.
54. MARKOV, L.; IONCHEVA, R.; MARINOV, M.; IVANOV, K.; Synthesis and thermal-decomposition of Cu(ii)-Zn(ii) hydroxide nitrate mixed-crystals. **Materials Chemistry and Physics**, 26, 493-504, 1990.
55. MEYN, M.; BENEKE, K.; LAGALY, G.; Anion-exchange reactions of hydroxy double salts. **Inorganic Chemistry**, 32, 1209-1215, 1993.
56. MORÊTE, A.; RODRIGUES, J. C. C.; PINTO, J. F.; Fotoprotecção; **Revista Portuguesa de Imunoalergologia**, 9, 4, 331-336, 2002.
57. NAKAMOTO, K.; **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination Compounds**; New York: J. Wiley, 1986.
58. NETHRAVATHI, C.; HARICHANDRAN, G.; SHIVAKUMARA, N.; RAVISHANKAR, N.; RAJAMATHI, M.; Surfactant intercalated α -hydroxides of cobalt and nickel and their delamination-restacking behavior in organic media. **Journal of Colloid and Interface Science**, 288, 629-633 2005.
59. NEWMAN, S. P.; JONES, W.; Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions. **Journal of Solid State Chemistry**, 148, 26-40, 1999.
60. NISHIZAWA, H.; YUASA, K.; Preparation of anion exchangeable layered mixed basic salt $Ni_{1-x}Zn_{2x}(OH)_{(2)}(OCOCH_3)_{(2x)}nH_{(2)}O$ thin film under hydrothermal conditions. **Journal of Solid State Chemistry**, 141, 229-234, 1998.
61. OKADA, T.; MORITA, T. AGAWA, M.; Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-clays as adsorbents for phenol and chlorinated phenols from aqueous solution. **Applied Clay Science**, 29, 45-53, 2005.
62. OUVRARD, G.; GUYOMARD, D.; Intercalation chemistry Current Opinion in **Solid State and Materials Science**, 1, 260-267, 1996.
63. PADILHA, A. F.; Microscopia Eletrônica de Transmissão Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. <

http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-2201.pdf
Acesso em 20/06/10.

64. PARIKH, V. M.; **Absortion spectroscopy of organic molecules**; 1^a ed.; Addison-wesley series in chemistry, 1974.
65. PAULING, L.; The principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals. **Journal of the American Chemical Society**, 51, 1010, 1929.
66. PEIXOTO, A.M.; **Enciclopédia Agrícola Brasileira** – Volume 4, p. 41, 1995.
67. PERIOLI, L.; AMBROGI, V.; BERTINI, B.; RICCI, M.; NOCCHETTI, M.; LATTERINI, L.; ROSSI, C.; Anionic clays for sunscreen agent safe use: Photoprotection, photostability and prevention of their skin penetration. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, 62, 185-193, 2006.
68. PERIOLI, L.; AMBROGI, V.; ROSSI, C.; LATTERINI, L.; NOCCHETTI, M.; COSTANTINO, U.; Use of anionic clays for photoprotection and sunscreen photostability: Hydrotalcites and phenylbenzimidazole sulfonic acid. **Journal of Physics and chemistry of solids**, 67, 1079-1083, 2006.
69. PERIOLI, L.; NOCCHETTI, M.; AMBROGI, V.; LATTERINI, L.; ROSSI, C.; COSTANTINO, U.; Sunscreen immobilization on ZnAl-hydrotalcite for new cosmetic formulations. **Microporous and Mesoporous Materials**, 107, 180-189, 2008.
70. PERUGINI, P.; SIMEONI, S.; SCALIA, S.; Effect of nanoparticle encapsulation on the photostability of the sunscreen agent, 2-ethylhexyl-*p*-methoxycinnamate. **International Journal Pharmaceutics**, 246, 37-45, 2002.
71. PETROV, K.; PETKOV, V.; RACHEV, P.; X-ray-diffraction and electron-microscopy studies on the morphology of the $\text{Cu}_{0.96}\text{Co}_{2.04}\text{O}_4$ spinel prepared by thermal-decomposition of copper(ii)-cobalt(ii) hydroxonitrates. **Materials Chemistry and Physics**, 13, 577-585, 1985.
72. PRADO, M. J. V.; OLIVEIRA, R. C.; FERREIRA, R. S. F.; VIEIRA, R. C. P. A.; PINHO, J. J. R. G.; A retirada do timerosal do mercado farmacêutico e sua substituição pelos derivados de amônio quaternário. Avaliação do risco/benefício. **Lecta**, 22, 1/2, 37-47, 2004.
73. PREVOT, V.; CAPERAA, N.; TAVIOT-GUE 'HO, C.; FORANO, C.; Glycine-Assisted Hydrothermal Synthesis of NiAl-Layered Double Hydroxide Nanostructures. **Crystal Growth & Design**, 9, 8, 3646-3654, 2009.
74. RADHA A. V.; KAMATH, P. V.; SHIVAKUMARA, C.; Mechanism of the anion exchange reactions of the layered double hydroxides (LDHs) of Ca and Mg with Al.

- Solid State Sciences**, 7, 1180-1187, 2005.
75. RADHA, A. V.; KAMATH, P. V.; SUBBANNA, G. N.; Disorder in layered hydroxides: synthesis and DIFFaX simulation studies of Mg(OH)(2). **Materials Research Bulletin**, 38, 731-740, 2003.
76. RAJAMATHI, M.; KAMATH, P. V.; Anionic clay-like behaviour of alpha-nickel hydroxide: chromate sorption studies. **Materials Letters**, 57, 2390-2394, 2003.
77. RAJAMATHI, M.; KAMATH, P. V.; On the relationship between alpha-nickel hydroxide and the basic salts of nickel. **Journal of Power Sources**, 70, 118-121, 1998.
78. RAJAMATHI, M.; KAMATH, P. V.; SESHADRI, R.; Chemical synthesis of alpha-cobalt hydroxide. **Materials Research Bulletin**, 35, 271-278, 2000.
79. RAJAMATHI, M.; KAMATH, P. V.; Urea hydrolysis of cobalt(II) nitrate melts: synthesis of novel hydroxides and hydroxynitrates. **International Journal of Inorganic Materials**, 3, 901-906, 2001.
80. RAMESH, T. N.; RAJAMATHI, M.; KAMATH, P. V.; Ammonia induced precipitation of cobalt hydroxide: observation of turbostratic disorder. **Solid State Sciences**, 5, 751-756, 2003.
81. RIBEIRO, R. P.; **Desenvolvimento e validação da metodologia de análise do teor de filtros solares e determinação do fps in vitro em formulações fotoprotetoras comerciais**. Tese de mestrado, Centro de Ciências farmacêuticas, UFRJ, 2004.
82. RIETSCHEL; R. L.; FOWLER, J. F.; FISCHER, A. A.; **Fisher's Contact Dermatitis 6**, BC Decker Inc., 2008.
83. ROJAS, R. M.; KOVACHEVA, D.; PETROV, K.; Synthesis and cation distribution of the spinel cobaltites $Cu_xMyCo_3-(x+y)O_4$ (M = Ni, Zn) obtained by pyrolysis of layered hydroxide nitrate solid solutions. **Chemistry of Materials**, 11, 3263-3267, 1999.
84. ROMANOWSKI, S. M. M.; MANGRICH, A. S.; Síntese e caracterização de novos compostos de coordenação de cobre (ii) com ligantes não-simétricos N,O-doadores: contribuições para o sítio ativo da galactose oxidase. **Química Nova**, 24, 592-598, 2001.
85. ROSENQVIST, J.; AXE, K.; SJÖBERG, S.; PERSSON, P.; Adsorption of dicarboxylates on nano-sized gibbsite particles: effects of ligand structure on bonding mechanisms. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering**

- Aspects**, 220, 91-104, 2003.
86. SAILLARD, R.; POUX, M.; BERLAN, J.; AUDHUYPEAUDECERF, M.; Microwave-heating of organic-solvents - thermal effects and field modeling. **Tetrahedron** 51, 4033-4042, 1995.
87. SCHALKA, S.; ADDOR, F.; Protetores Solares. **RBM Revista Brasileira de medicina**; 65, 6-11, 2008.
88. SHERMAN, D. M.; WAIT, T. D.; Eletronic Spectra of Fe³⁺ Oxides and Oxide Hydroxides in the Near IR to Near UV. **American Mineralogist**, 70, 1262-1269, 1985.
89. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; **Química Inorgânica**; 4^a ed.; Bookman, 2008.
90. SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. AND KIEMLE, D. J.; **Spectrometric identification of organic compounds**, 7th ed. J. Wiley & Sons, 2005.
91. SKOOG, D.A.; LEARY, J.J.; **Principles of intrumental analysis**. 4^a ed.; Philadelphia: Saunders College Pub., 1992.
92. SOARES, K. C. C.; **Avaliação do uso de bentonita na preparação de nanosistemas com atividade biológica**. Tese de mestrado, Centro de Ciências da Saúde, UFRJ, 2003.
93. STÄHLIN, W.; OSWALD, H. R.; Infrared spectrum and thermal analysis of zinc hydroxide nitrate. **Journal of Solid State Chemistry**, 252-255, 1971.
94. STÄHLIN, W.; OSWALD, H. R.; The crystal structure of zinc hydroxide nitrate, Zn₅(OH)₈(NO₃)₂.2H₂O. **Acta Crystallographica B**, 26, 860-863, 1970.
95. STÄHLIN, W.; OSWALD, H. R.; Topotactic reaction of zinc hydroxide nitrate with aqueous metal chloride solutions. **Journal of Solid State Chemistry**, 3, 256-264, 1971.
96. STRYER, L.; **Bioquímica**, 4^a edição, Guanabara Koogan S.A., 1996.
97. SUN, W.; HE, Q.; LUO, Y.; Synthesis and properties of cinnamic acid series organic UV ray absorbents-interleaved layered double hydroxides. **Materials Letters**, 61, 1881-1884, 2007.
98. SUNDOWN <<http://www.jnjbrasil.com.br/sundown/historia/default.asp?ano=1984>>. Acesso em 07/06/2010.
99. TAVIOT-GUÉHO, C.; FENG, Y.; FAOUR, A.; LEROUX, F.; Intercalation chemistry in a LDH system: anion exchange process and staging phenomenon investigated by means of time-resolved, in situ X-ray diffraction. **Dalton Transactions**, 26, 2010.
100. UNGNADE, H. E. Ultraviolet absorption spectra of acetanilides. **Journal of**

- the American Chemical Society**. 76, 5133–5135, 1954.
101. URBACH, F. The historical aspects of sunscreens. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, 64, 99-104, 2001.
 102. VOET, D.; VOET, J. G.; **Bioquímica**, 3^a edição, John Wiley & Sons, 2004.
 103. WANG, S.; Luminescence and electroluminescence of Al(III), B(III), Be(II) and Zn(II) complexes with nitrogen donors. **Coordination Chemistry Reviews**, 215, 79–98, 2001.
 104. WEISSBERGER, A; **Chemical applications of spectroscopy**. New York: Interscience, 1956.
 105. WYPYCH, F.; ARIZAGA, G.G.C., GARDOLINSKI, J.E.F.C.; Intercalation and functionalization of zinc hydroxide nitrate with mono- and dicarboxylic acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, 283, 130-138, 2005.
 106. WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. **Clay surfaces: fundamentals and applications**. Amsterdam: Elsevier, pp 553, 2004.
 107. XUE, M.; CHITRAKAR, R.; SAKANE, K.; OOI, K.; KOBAYASHI, S.; OHNISHI, M.; DOI, A.; Synthesis of ktenasite, a double hydroxide of zinc and copper, and its intercalation reaction. **Journal of Solid State Chemistry**, 177, 1624-1630, 2004.
 108. YANG, J. S.; LIN, Y. D.; LIN, Y. H.; LIAO, F.L; Zn(II)-Induced Ground-State π -Deconjugation and Excited-State Electron Transfer in *N,N*-Bis(2-pyridyl)amino-Substituted Arenes. **Journal of Organic Chemistry**, 69, 10, 3517-3525, 2004.
 109. ZHAI, H.; MAIBACH, H. I.; **Dermatotoxicology**; 6^a edição, 2004.
 110. ZHANG, X. L.; HAYWARD, D. O.; MINGOS, D. M. P.; Effects of microwave dielectric heating on heterogeneous catalysis. **Catalysis Letters**, 88, 33-38, 2003.
 111. ZHAO, H.; NAGY, K. L.; Dodecyl sulfatenext term–hydrotalcite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water. **Journal of Colloid and Interface Science**, 274, 613–624, 2004.
 112. ZHOU, Z.; DENG, Y., Solution synthesis of magnesium hydroxide sulfate hydrate nanobelts using sparingly soluble carbonate salts as supersaturation control agents. **Journal of Colloid and Interface Science**, 316, 183-188, 2007.

ANEXOS

INDEXAÇÃO DE REFLEXÕES DO DIFRATOGRAMA DO HIDROXINITRATO DE ZINCO

Ficha 24-1460 do JCPDS [140]

Hidroxinitrato de zinco hidratado - $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

Ref. Oswald, Stahlin, University of Zurich, Switzerland, Private Communication, (1970).

Peso molecular: 623.00; Volume: 669.31; Sistema. Monoclínico (C2/m(12))

Parâmetros da cela unitária

A = 19,48 Å; b = 6,238 Å; c = 5,517 Å; $\beta = 93,28^\circ$

d(Å)	Int	hkl	d(Å)	Int	hkl	d(Å)	Int	hkl
9,790	100	200	2,594	75	221	1,876	8	<u>802</u>
5,960	8	110	2,538	6	710	1,874	6	<u>331</u>
4,930	8	<u>201</u>	2,516	16	<u>112</u>	1,853	2	331
4,870	20	400	2,483	20	112	1,833	4	530
4,500	8	310	2,457	12	<u>402</u>	1,818	2	712
4,080	8	<u>111</u>	2,390	10	<u>312</u>	1,776	4	622
4,010	10	111	2,351	2	711	1,774	4	<u>802</u>
3,760	16	<u>401</u>	2,343	10	421	1,753	4	<u>531</u>
3,550	35	<u>311</u>	2,305	10	312	1,751	2	<u>403</u>
3,420	16	311	2,260	6	711	1,726	4	531
3,300	20	510	2,248	6	620	1,706	4	622
3,120	40	020	2,169	4	<u>512</u>	1,683	6	<u>912</u>
2,970	8	220	2,162	4	<u>602</u>	1,638	2	<u>603</u>
2,895	8	<u>511</u>	2,065	10	022	1,579	25	731
2,867	8	<u>601</u>	2,054	8	621	1,572	20	513
2,772	4	511	2,002	4	222	1,559	20	040
2,753	50	002	1,981	2	330	1,548	12	10 02
2,713	50	021	1,945	4	10 00	1,539	12	240
2,691	25	<u>202</u>	1,929	2	<u>422</u>	1,526	8	<u>713</u>
2,634	25	<u>221</u>	1,917	6	<u>712</u>			

Reflexões listadas em função de d_{hkl} já que a fonte de radiação da ficha é $Fe_{K\alpha} = 1,9373 \text{ \AA}$.