

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM PROTETORES SOLARES.

Ana Larisse Nunes dos Santos (bolsista do PIBIT/UFPI), Edgar Alves Araújo Júnior (colaborador, UFPI), José Milton Elias de Matos (Orientador, Depto de Química - UFPI)

Introdução

O Brasil é um país tropical, e, portanto, seus habitantes estão expostos há uma taxa elevada de radiação solar. Trata-se a proteção solar como uma questão de saúde pública, pois o estilo de vida da população e a falta de informação tornam alarmantes as ocorrências de lesões na pele, por ação solar. Os efeitos prejudiciais de radiação solar são causados predominantemente pela região ultravioleta (UV) do espectro eletromagnético, que se subdivide em UV-A (com comprimento de onda variando de 400 a 320 nm), UV-B (320 a 290 nm) e UV-C (290 a 200 nm). [1]

Produtos cosméticos de proteção solar são amplamente utilizados para prevenir ou minimizar os efeitos negativos causados pela exposição à luz solar. Exemplos desses produtos são óxidos metálicos conhecidos como filtros UV inorgânicos, particularmente as nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO). Essas partículas estão inclusas no grupo de materiais semicondutores e os mecanismos de absorção e de desativação envolvem transições entre bandas de valência e de condução do sólido. Estes agentes são atenuadores de UV, pois refletem, dispersam e absorvem a radiação, representando uma forma eficaz de proteger a pele, além de apresentar baixo potencial de irritação. As vantagens do ZnO , em relação ao TiO_2 , nesta aplicação incluem ampla absorção de radiação UV numa faixa maior de UV-B e UV-A, alta transparência e biocompatibilidade superior com moléculas orgânicas. Então desenvolveu-se essa pesquisa com a finalidade de aplicar o material obtido em filtros solares. [2]

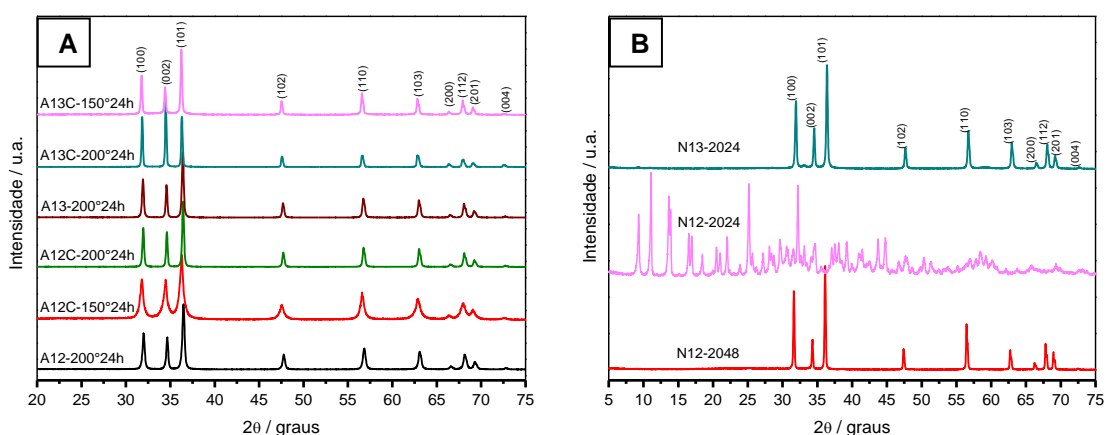
Metodologia

Para a produção de 1,5 g a 2,0 g de ZnO foram utilizados os seguintes precursores: acetato de zinco ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Com presença ou ausência de surfactante CTAB (*Brometo de Cetil Trimetil Amônio* - $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) e adição de hidróxido de sódio (NaOH) com as respectivas concentrações e pH's ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 12; $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 13,5). As massas antecipadamente calculadas dos precursores foram pesadas e transferidas para béqueres, aos quais foram adicionados as soluções básicas e o surfactante, para sínteses específicas. As soluções permaneceram em agitação por 30 minutos e em seguida foram depositadas em reatores de teflon e estes colocados em suportes de aço inox e levados à estufa por diferentes temperaturas e tempos reacionais. Após período reacional foram resfriados naturalmente até atingirem a temperatura ambiente e lavados com água e álcool etílico em centrifuga e secos em estufa com temperatura de 100 °C. O material obtido foi analisado no LIMAv - Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados por Difratomia de Raios X (DRX), Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e Espectroscopia Raman.

Resultados e Discussão

As amostras apresentadas na Figura 1 estão identificadas do seguinte modo: A13C – 150 °C/24h e N13 – 200 °C/24h, em que a letra inicial representa o precursor utilizado (A = acetato e N = nitrato, ambos de zinco), o número seguinte indica pH 13,5 ou 12,0 da solução de NaOH; C indica a presença do CTAB e os números seguintes representam a temperatura e o tempo reacional.

Figura 1: DRX das amostras sintetizadas mostrando a formação da fase hexagonal do ZnO. Em **A:** precursor Acetato de Zinco e **B:** precursor Nitrato de Zinco.



Os dados obtidos indicam que mesmo com um grande número de variáveis, precursor, temperatura, pH do meio, presença ou ausência do surfactante, as sínteses realizadas pelo método hidrotérmico foram bem sucedidas. Os gráficos mostram o material com a fase desejada do ZnO e alto nível de cristalinidade. Nas sínteses em que o precursor foi Acetato de Zinco, o tempo reacional manteve-se inalterado, porém o pH, temperatura e a presença do CTAB foram bastantes alteradas.

As sínteses que tiveram o meio reacional com pH 13,5 apresentaram material com elevado nível cristalino, independente da temperatura ser mais branda ou mais elevada, e ainda, da presença ou ausência do surfactante; a partir dessas observações esse material de partida caracteriza-se como ideal para as sínteses de óxido de zinco. Nas sínteses em que o pH do meio foi 12,0, houve a formação da fase da wurtzita, porém fez-se necessário o uso de surfactante nas sínteses em que tiveram menor temperatura para que material obtido tivesse maior cristalinidade.

Dessa maneira o surfactante que funciona como tenso ativo nessas sínteses, possui uma parte polar e outra apolar, formando micelas ou micelas inversas e essa formação depende da temperatura da síntese, se a temperatura for pequena a micela formada será inversa e se a temperatura for maior formar-se-á a micela. Essas micelas são as responsáveis pela contribuição do CTAB na formação do ZnO. O uso do surfactante é importante, pois tem-se uma economia de energia na produção do óxido de zinco barateando o produto.

Nas sínteses em que o Nitrato de Zinco é o precursor, nota-se que o pH 13,5 também se comporta com o pH ótimo da reação, pois na síntese que apresenta todas as outras variáveis intactas e o pH é o menor, não há a formação da fase do ZnO. Dobrou-se o tempo da síntese e obtivemos a fase desejada. Confirma-se o fato de o Acetato de Zinco ser bastante promissor nessas sínteses.

As análises de FT-IR apresentam os modos vibracionais correspondentes à estrutura do ZnO. Em torno de 3500 e de 1590 cm^{-1} são atribuídas à vibração de alongamento da ligação O-H provenientes da solução de NaOH e à vibração de flexão de H-O-H a partir de moléculas de água, respectivamente. As bandas de maior absorbância, referentes às vibrações Zn-O aparecem a partir em 450 cm^{-1} nos gráficos das sínteses em que o Acetato de Zinco é o precursor. Nos gráficos em que o Nitrato de Zinco é precursor a banda referentes às vibrações das ligações Zn-O inicia-se entorno de 600 cm^{-1} e se estende até 450 cm^{-1} . Essa banda larga é explicada pelo fato de o tempo de vida finito dos estados envolvidos na transição de níveis de energia ser um pouco maior, ou ainda, o número de colisões entre as moléculas envolvidas. Esses resultados corroboram com a análise de DRX.

Os gráficos das análises de Raman mostram os picos referentes aos picos do ZnO. Os picos mais intensos encontram-se em torno de 437 cm^{-1} , chamado de E₂ ou modo de fônon óptico ativo Raman. Nota-se também a presença de picos de menor intensidade, de segunda ordem, que são provenientes dos fônons da zona de fronteira 3E_{2H}-E_{2L}. Estes são os picos encontrados em torno de 98 cm^{-1} e 339 cm^{-1} , tem-se ainda em 388 cm^{-1} o pico que é tratado como A_{1T} na literatura estudada. A técnica foi utilizada para reafirmar os resultados obtidos através de outras técnicas de caracterização de cristais, e como o esperado tem-se as características do óxido estudado no presente trabalho.

Conclusão

A partir dos dados obtidos e das análises realizadas, comprovou-se a eficiência do método hidrotérmico para a síntese do óxido de zinco (ZnO), uma vez que proporcionou a cristalização da fase desejada, com alto nível de cristalinidade em diferentes condições reacionais, com baixo nível de consumo energético. Ressalta-se ainda a importância da variação dos parâmetros envolvidos nas sínteses a fim de se obter material com maior qualidade e de baixo custo e ainda, o uso do surfactante nessas reações contribuindo para a formação do óxido de zinco.

Palavras-chave: Filtros UV inorgânicos. Nanopartículas. Óxido de Zinco.

Apoio

Universidade Federal do Piauí - Incentivo à pesquisa e apoio financeiro;

CNPq - Apoio financeiro;

Grupo LIMAv - Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – Apoio, incentivo à pesquisa e pela contribuição na formação do conhecimento.

Referências Bibliográficas

1. FLOR, J. *et al.* **Protetores solares**. Química Nova. V. 30, n. 1, p. 153 - 158, 2007.
2. SHAATH, N. A. **Ultraviolet filters**. Photochem. Photobiol. Sci. v. 9, p. 464-469, 2010.