

MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS (ORMOSIL) OBTIDOS POR SOL-GEL COM POTENCIAL USO COMO FILTRO SOLAR

Jane K. de F. B. Machado*, Alex L. Marçal, Omar J. de Lima, Katia J. Ciuffi, Eduardo J. Nassar e Paulo S. Calefi

Universidade de Franca, Av. Armando Salles Oliveira, 201, 14404-600 Franca - SP, Brasil

Recebido em 15/6/10; aceito em 14/12/10; publicado na web em 25/3/11

ORGANIC-INORGANIC HYBRID MATERIALS OBTAINED BY THE SOL-GEL METHOD WITH POTENTIAL USE AS SUNSCREENS. This work aimed at the synthesis and characterization of particles of modified silica containing the organic filter dibenzoylmethane (DBM) by the hydrolytic sol-gel method, with modifications to the Stöber route. The structures of the resulting Xerogels were characterized by diffuse reflectance UV-VIS spectroscopy in the solid state, infrared absorption spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and ²⁹Si Nuclear Magnetic Resonance (²⁹Si NRM). The results showed favorable formation of hybrid organic-inorganic nanoparticles with efficient absorption/reflectance of radiation in the UV / VIS range, which enables their potential use as sunscreen.

Keywords: sunscreen filters; hybrid organic-inorganic; sol-gel.

INTRODUÇÃO

A necessidade do uso de protetor solar é uma realidade indiscutível. Por esta razão o mercado desses produtos apresenta um enorme potencial de crescimento para os próximos anos. Com o objetivo de oferecer preparações com maior eficácia (produtos com maior eficiência de proteção, maior estabilidade química e mais acessível à população), faz-se necessária a ampliação das pesquisas para desenvolvimento de novos filtros solares (materiais ativos nos protetores, responsáveis pela proteção).¹ Os filtros solares podem ser classificados como químicos (moléculas orgânicas fotoestáveis e que possuem grupos cromóforos que absorvem a radiação) ou físicos (compostos inorgânicos atuando como uma barreira mecânica que impede a penetração da radiação na pele).²

A radiação ultravioleta é a principal responsável pelos fotodanos cutâneos, sendo que a radiação UVB é a mais energética e responsável pelos danos agudos e crônicos da pele, tais como manchas, queimaduras (vermelhidão e até bolhas), descamação e câncer de pele. Já a radiação UVA é menos energética e penetra mais profundamente na pele atingindo a derme, o que a torna responsável pelo envelhecimento cutâneo precoce e doenças de fotossensibilidade, originando radicais livres oxidativos e também contribui para o desenvolvimento do câncer.³

O uso de um filtro solar orgânico pode representar um risco à saúde, visto que pode ocorrer uma penetração substancial destes filtros no interior do organismo, além de apresentar toxicidade e reações alérgicas. O butilmetoxidibenzoilmetano, um derivado do dibenzoilmetano (DBM), é um dos filtros orgânicos UVA mais usados no mundo.³ Este exibe propriedades resultantes de tautomerismo cetoenólico. Na forma ceto seu máximo de absorção é centrado em 260 nm e o máximo de absorção da forma enólica ocorre na região de 350 nm, tornando seus derivados bons candidatos a filtros orgânicos para UVA.^{4,5}

Segundo Nogueira *et al.*,⁶ a DBM e seus derivados previnem a penetração da radiação nos componentes de células vitais e bloqueiam

a produção de oxigênio derivado de radicais livres, exibindo atividade anti-inflamatória e antitumorigênica, porém, não é muito fotoestável, sendo necessária a inclusão de outros filtros que atuam como estabilizantes, reduzindo a fotodegradação.⁷ Por outro lado, a combinação de diferentes tipos de filtros pode causar alto grau de irritabilidade quando aplicados à pele.⁸

Já os filtros solares inorgânicos apresentavam como ponto negativo a formação de uma película branca sobre a pele, esteticamente desagradável que induz o uso de uma menor quantidade, levando à redução do desempenho do produto, o que permite queimaduras e eritemas nas zonas desprotegidas.⁸ Como soluções a esse ponto negativo, atualmente, utilizam-se partículas microfinas ou nanopartículas (diâmetro de 10-50 nm). As nanopartículas refletem/espalham e absorvem radiação UV, são transparentes na pele aumentando a aceitabilidade cosmética do produto.⁷ Os filtros físicos mais utilizados são representados por dois óxidos, o de zinco (ZnO) e o de titânio (TiO₂). Atualmente, novas tecnologias de nanopós, materiais inorgânicos que impedem a passagem da radiação UV vêm sendo desenvolvidas; estes nanomateriais pertencem às famílias dos fosfatos e carbonatos, que absorvem na região UV e apresentam como vantagem a biocompatibilidade.³ A sílica também pode ser incorporada à fórmula de um filtro solar, pois absorve a oleosidade da superfície da pele e tem efeito de refração da luz, reduzindo o brilho. Novos filtros solares têm sido desenvolvidos utilizando filtros orgânicos encapsulados em sílica como, por exemplo, o Eusolex UV – Pearls®, destaque da Merck.⁹

A forma e a faixa de tamanho de partículas do filtro inorgânico devem ser controladas para preparação dos protetores solares. O método sol-gel tem sido utilizado com êxito na obtenção de sílica particulada ou na forma de filmes. Partículas monodispersas com distribuição uniforme de tamanho e forma esférica podem ser obtidas através da hidrólise e condensação de tetra-alcóxidos de silício por catálise básica.¹⁰

A adição de filtros físicos aos protetores solares aumenta a proteção contra radiação solar e pode evitar a permeação cutânea dos filtros orgânicos.

Neste contexto uma alternativa é a junção das propriedades dos

*e-mail: jane@unifran.br

filtros físicos e químicos em um único material, no qual estes se encontrem ligados quimicamente, de tal forma que suas propriedades tenham efeito cumulativo na proteção solar e minimizem seus prejuízos ao ser humano.

Os filtros orgânicos associados à sílica absorvem uma região maior da radiação UV, evidenciando um efeito sinérgico que potencializa sua utilização em formulações de protetores solares.⁸

O objetivo desse trabalho foi obter partículas de sílica que contivessem o filtro solar orgânico dibenzoilmetano (DBM) ligado covalentemente à matriz de sílica, para possível aplicação como filtro híbrido em protetores solares.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação do dibenzoilmetanoato de sódio (DBM-Na)

Inicialmente, preparou-se etóxido de sódio pela reação de 0,7 g (30 mmol) de sódio metálico com 90 mL de etanol absoluto sob agitação constante em atmosfera de argônio. A esta solução foram adicionados, sob agitação, 6,7 g (30 mmol) de dibenzoilmetano (DBM) e, depois de 1 h, 50 mL de éter etílico anidro. Esta solução foi armazenada por uma noite a 5 °C. Subsequentemente, o solvente foi evaporado, o sólido foi lavado com éter anidro, filtrado a vácuo e seco a 50 °C por 24 h, sendo denominado DBM-Na.¹¹

Preparação do agente sililante com 3-cloropropiltrimetoxilano (TMOSCl)

Em 15 mL de metanol, foram dissolvidos 2,2 g (9 mmol) de DBM-Na e, em seguida, adicionados 1,6 mL (9 mmol) de 3-cloropropiltrimetoxilano (TMOSCl) sob agitação em atmosfera de argônio a 50 °C por 24 h. O agente sililante, denominado SiDBM, foi mantido em solução.¹² A Figura 1 apresenta a equação química que representa este processo.

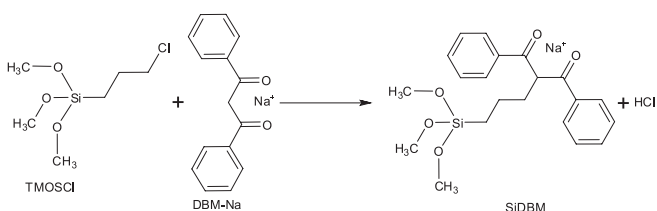


Figura 1. Obtenção do agente sililante (SiDBM) através da reação do 3-cloropropiltrimetoxissilano (TMOSCl) com DBM-Na

Síntese da sílica gel modificada a partir do agente sililante (SiDBM)

A solução com o agente sililante (SiDBM) foi dividida em 4 partes iguais. Para a obtenção das partículas de sílica organicamente modificadas (ORMOSIL) foram seguidas duas rotas distintas e para cada uma destas as partículas foram obtidas com e sem TEOS.

Rota i,¹³ em uma das amostras de agente sililante adicionaram-se 2,0 mL (9 mmol) de TEOS e agitou-se por 1 h. Em seguida, tanto na amostra com TEOS quanto na amostra com ausência deste, foram adicionadas uma mistura com 8,0 mL de água (315 mmol), 0,5 mL de álcool isopropílico (6,47 mmol) e 15 mL de solução etanólica saturada de amônia. Estes materiais foram mantidos sob agitação em sistema fechado, a temperatura ambiente, por 48 h. Os materiais obtidos foram lavados com etanol e secos em estufa a 50 °C por 24 h. A sílica em presença de TEOS foi denominada SGSiDBMI e a sílica obtida sem TEOS foi denominada SiDBMI.

Rota ii,¹⁴ o procedimento anterior foi repetido, com a quantidade de TEOS de 0,69 mL (3 mmol) e 1,6 mL de água (63 mmol), 8,5 mL de álcool isopropílico (110 mmol) e 1,2 mL de hidróxido de amônio (8,2 mmol). A sílica obtida em presença de TEOS foi denominada SGSiDBMII e a obtida na ausência de TEOS foi denominada SiDBMII.

As amostras obtidas foram caracterizadas através de técnicas de espectroscopia de absorção no infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear do silício (RMN de ²⁹Si), espectroscopia de absorção no UV-VIS, espectroscopia de refletância Difusa e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectroscopia de absorção no infravermelho

As Figuras 2 e 3 apresentam os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras de sílica organicamente modificada, obtidas pelas rotas i e ii, com e sem TEOS, respectivamente.

Para as amostras obtidas com TEOS a intensidade da banda relativa ao grupo Si-O-Si, observada na região de 1100 cm⁻¹, é relativamente mais intensa que para as amostras sem TEOS. As demais bandas observadas são apresentadas na Tabela 1.

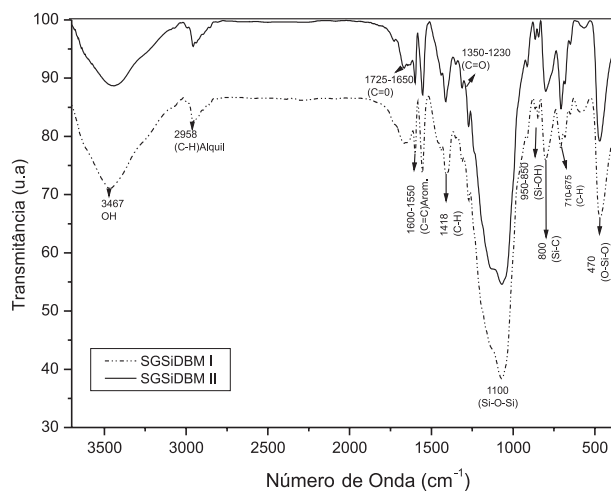


Figura 2. Espectro de absorção no infravermelho das amostras obtidas pela rota i (SGSiDBMI) e rota ii (SGSiDBMII) com adição do TEOS

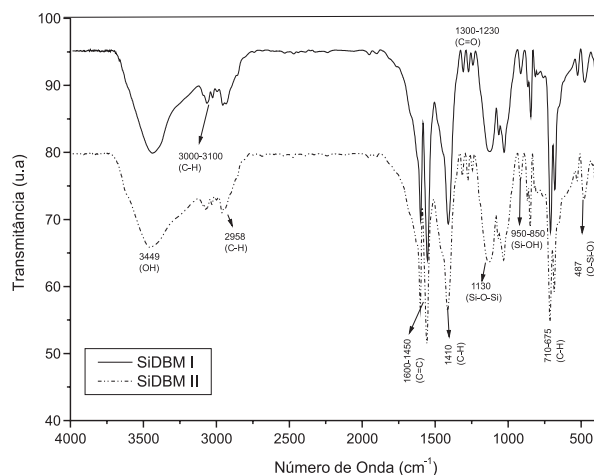


Figura 3. Espectro de absorção no infravermelho das amostras obtidas pela rota i (SiDBMI) e rota ii (SiDBMII) sem adição do TEOS

Tabela 1. Atribuição das bandas no espectro de infravermelho das partículas obtidas com e sem TEOS

SGSiDBM I / SGSiDBM II cm ⁻¹	SiDBM I / SiDBM II cm ⁻¹	Atribuição
3467	3449	(O-H)
	3000-3100	(C-H) sp ²
2958	2958	(C-H) sp ³
1725-1650		(C=O)
1600-1550	1600-1450	(C=C) sp ²
1418	1410	(C-H) sp ³
1350-1230	1300-1230	(C=O)
1073	1130	(Si-O-Si)
945	950-800	(Si-OH)
800		(Si-C)
700-650	700-650	(C-H) sp ³
469	478	(O-Si-O)

Os espectros apresentam uma banda larga na região de 3700 a 3400 cm⁻¹ que é característica das vibrações OH de moléculas de água e de grupos silanois (Si-OH) na superfície da sílica. Oliveira *et al.*,¹¹ atribuíram esta banda à estrutura inorgânica do material e também à ligação da água adsorvida na superfície da sílica, comprovando através do RMN de ²⁹Si que a condensação não foi completa.^{11,12} As bandas nas regiões de 2950, 1410 e 710-675 cm⁻¹ correspondem ao estiramento assimétrico do grupo C-H do anel aromático.¹⁵

A funcionalização da sílica pela DBM pode ser observada pelas bandas em 1725-1660 e 1350-1230 cm⁻¹ relacionadas ao grupo (OCCCO) da DBM e ao sistema em ressonância ligado ao sódio¹¹ e, também, pelas bandas nas regiões de 1595 e 1555 cm⁻¹ referentes ao estiramento C=C aromático.

Os modos vibracionais da sílica (Si-O-Si), (Si-OH) e (O-Si-O) foram identificados pelas bandas nas regiões de 1080, 940 e 480 cm⁻¹, respectivamente, e indicam a formação da matriz inorgânica.¹¹⁻¹⁶ Foi identificada também nas amostras com TEOS a presença de vibrações do grupo O-Si-C situado em 800 cm⁻¹, indicando que os componentes orgânicos e inorgânicos nas partículas híbridas estão conectados por pontes de oxigênio.

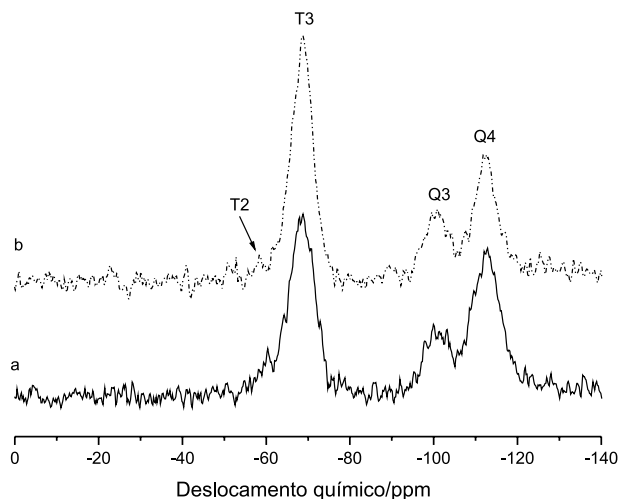
Ressonância magnética nuclear (RMN) de ²⁹Si

Os espectros de RMN de ²⁹Si das amostras com TEOS, Figura 4, não apresentaram diferenças significativas, visto que as amostras diferem apenas na concentração dos reagentes. Os espectros apresentam quatro picos típicos localizados próximos (-60, -69, -100, -112 ppm). O primeiro pico em -60 ppm indica o átomo de silício do agente sililante ligado a um grupo OH, formando a estrutura, RSi(OSi)₂(OH), chamado de T₂. O segundo pico, -69 ppm, indica a formação da estrutura RSi(OSi)₃, pelo sinal T₃. Os outros dois picos, em -100 e -112 ppm foram atribuídos à estrutura Si(OSi)₃OH, correspondente ao sinal Q₃ e Si(OSi)₄, correspondente ao sinal Q₄.

O aparecimento dos picos T₂ e T₃ confirma a formação da matriz híbrida orgânica-inorgânica, ou seja, que o grupo orgânico (propil) está covalentemente ligado à matriz de sílica,¹¹ conforme evidenciado através do espectro de infravermelho que apresentou vibrações características de C-H. A presença de picos T₂ e Q₃ mostra a presença de grupos silanois provenientes da condensação parcial.

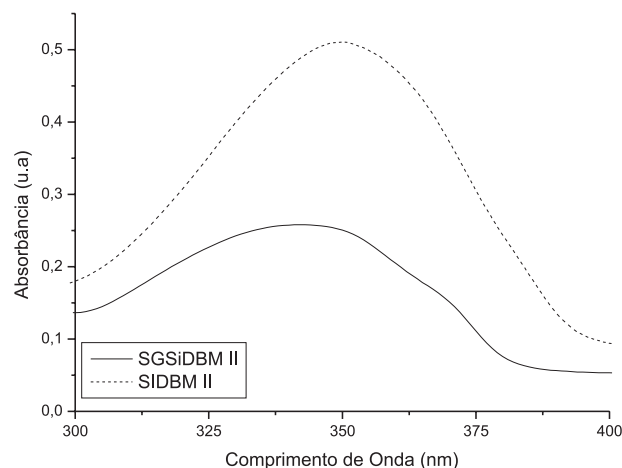
Espectroscopia de reflectância difusa

A presença do filtro orgânico nas amostras foi observada através do espectro eletrônico. Foram realizados dois procedimentos.

**Figura 4.** Espectros de RMN de ²⁹Si das amostras, a) SGSiDBM I e b) SGSiDBM II

No primeiro, fez-se uma suspensão das amostras em metanol, obtendo-se o espectro de absorção. O outro procedimento foi realizado com as amostras no estado sólido, obtendo-se o espectro de reflectância.

Para as amostras em suspensão, Figura 5, as bandas referentes às transições $\pi - \pi^*$ do anel aromático e da carbonila da DBM, segundo a teoria,¹⁷ aparecem próximas de 345 nm. Observa-se que as amostras de sílica híbrida em suspensão absorvem na mesma região UVA, indicando interação entre a DBM e a matriz de sílica.¹⁷

**Figura 5.** Espectros de absorção UV-VIS (a) SGSiDBM I e SiDBM II, dispersas em metanol (b) solução metanólica de DBM-Na

Os espectros eletrônicos por reflectância difusa da sílica gel e sílica híbrida podem ser observados na Figura 6. As amostras apresentam reflexão a partir de 250 nm, porém, a sílica híbrida estende-se até a região do visível, com consequente aumento do potencial para aplicação em formulação de protetores solares, além de apresentar características semelhantes com o óxido de zinco utilizado em protetores, como filtro inorgânico. Vale ressaltar que os filtros inorgânicos são constituídos de partículas, cuja reflexão da radiação está relacionada com o tamanho. O óxido de zinco possui uma atenuação relativa da radiação UVB e UVA, comportamento semelhante pode ser observado na sílica. A imobilização do filtro orgânico DBM à sílica produz um

aumento na faixa de proteção, atenuando-se até a região visível do espectro. Os óxidos usados como filtros solares quando incorporados às formulações ficam suspensos, sendo o tamanho das partículas do óxido de suma importância, não apenas na eficácia do protetor solar como também na aparência cosmética do produto.⁸ Para o material apresentado neste trabalho, estas características foram comprovadas na microscopia eletrônica de varredura.

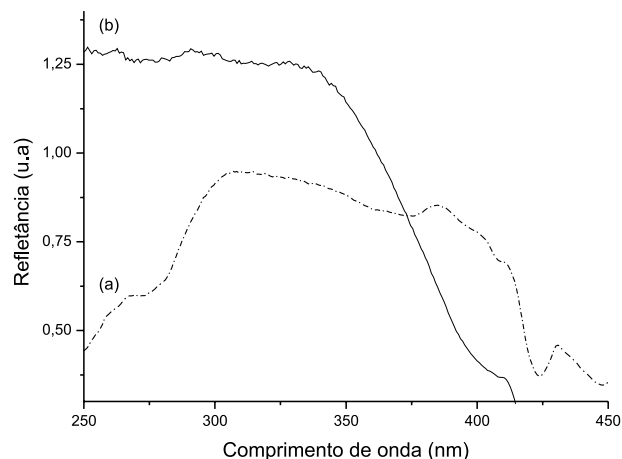


Figura 6. Espectro de reflectância difusa: (a) SGSiDBM e (b) sílica gel

Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos materiais foi analisada por MEV por meio de um microscópio eletrônico Zeiss Evo® 50 Séries, com detector do tipo elétrons secundários (*secondary electron detector* - SE). As amostras trituradas foram fixadas no porta-amostra com o auxílio de cola-prata. Uma cobertura de ouro foi aplicada sobre as amostras, com o objetivo de obter condutividade suficiente para gerar boas imagens, utilizando-se, para esse procedimento, um Sputter Coater – Balzers SCD 050.

Pela imagem obtida por MEV da amostra com TEOS, Figura 7, observou-se o surgimento de nanopartículas esféricas com presença de aglomerados com diâmetro médio de 250 nm.¹¹ A forma e o tamanho das partículas são bastante importantes, visto que, para não ocorrer formação de película branca sobre a pele, o tamanho das partículas não deve ser da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da faixa da radiação visível, assim as partículas devem ser menores que 400 nm,⁸ requisito importante em partículas híbrida utilizadas como filtro solar. Também foi possível observar um alto nível de agregação, podendo ser causado pela formação supramolecular por ligação de hidrogênio entre os grupos silanois.¹¹ Já a rugosidade observada na superfície das partículas é resultado da flutuação na densidade eletrônica sólido-poro, intensificada pela formação de estrutura mais ramificada (características fractais da superfície) a partir de alcóxidos organicamente ramificados, como o 3-cloropropil-trietóxissilano. Portanto, esta propriedade observada permite inferir que as superfícies das partículas possuem grupos orgânicos e que, possivelmente, estes estão voltados para fora, uma vez que interrompem o crescimento da rede.¹⁸ Esta possível exposição dos grupos orgânicos é uma propriedade desejável para melhor absorção da radiação UV.¹²

CONCLUSÃO

Por meio dos espectros de absorção no infravermelho foram observadas bandas características da absorção da DBM e da matriz inorgânica. Os espectros de absorção e reflexão eletrônica no UV-VIS

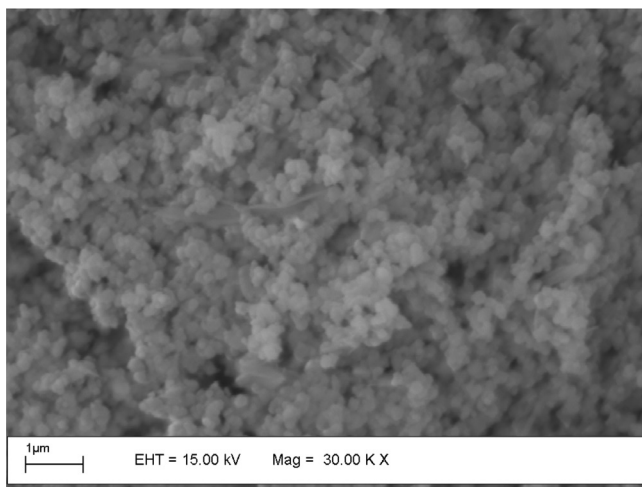


Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura da amostra SGSiDBM

apresentam uma banda larga na região de 350 nm, característica da DBM. A ressonância magnética nuclear de ²⁹Si evidenciou a formação de matriz híbrida orgânica-inorgânica com grupos silanois remanescentes.

Estes resultados nos levam a afirmar que a DBM compõe a matriz híbrida. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmaram a formação de nanopartículas esféricas aglomeradas, com tamanhos desejáveis, ou seja, inferiores a 100 nm. Como o TEOS foi utilizado como um “diluyente”, uma vez que proporciona a formação somente da parte inorgânica, as amostras obtidas a partir dele mostram, nas caracterizações, uma intensificação das propriedades desta parte em relação à parte orgânica da matriz híbrida.

Conclui-se que a metodologia utilizada na obtenção das partículas de sílica organicamente modificadas pelo processo sol-gel foi favorável para formação de nanopartículas híbridas orgânica-inorgânicas esféricas, que futuramente podem ser melhoradas e testadas por métodos mais específicos, para serem utilizadas como filtro nos protetores solares.

REFERÊNCIAS

1. Araujo, T. S.; Lima, T. A. R.; Valerio, M. M. E. G.; *Scientia Plena* **2007**, 3, 285.
2. Guaratini, T.; Gallejon, D. R.; Pires, D. C.; Lopes, J. N. C.; *Quim. Nova* **2009**, 32, 717.
3. Araujo, T. S.; Souza, S. O.; *Scientia Plena* **2008**, 4, 1.
4. Shaath, N.A. Em *Evolution of modern sunscreen chemicals in sunscreens development. Evaluation and regulatory aspects*; Lowe, N. J.; Shaath, N. A.; Pathak, M. A., eds.; Marcel Dekker: New York, 1997, chap. 1.
5. De Paola, M. V. R. V.; *Cosmet. Toil.* **1998**, 10, 40.
6. Nogueira, M. A.; Magalhães, E. G.; Magalhães, A. F.; Biloti, D. N.; Laverde Jr., A.; Pessine, F. B. T.; Carvalho, J. E.; Kohn, L. K.; Antonio, M. A.; Marsaioli, A. J.; *Il Farmaco* **2003**, 58, 1163.
7. Antoniou, C.; Kosmadaki, M. G.; Stratigos, A. J.; Katsambas, A. D.; *JEADV* **2008**, 22, 1110.
8. Flor, J.; Davolos, M. R.; Correa, M. A.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 153.
9. <http://www.quimicaderivados.com.br/revista/qd427/hba4.htm>, acessada em Dezembro 2010 e Março 2011.
10. Cruz, F. M. D. L.; Silva, A. A.; Cebim, M. A.; Flor, J.; Davolos, M. R.; *Resumos da 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2006*.
11. De Oliveira, E.; Neri, C. R.; Serra, O. A.; Prado, A. G. S.; *Chem. Mater.* **2007**, 19, 5437.

12. Nassar, E. J.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 27.
13. Souza, F. J.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Franca, Brasil, 2007.
14. Nassor, E. C. O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Franca, Brasil, 2008.
15. Piantentini, A.; Airoidi, C.; *Resumos da 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Águas de Lindóia, Brasil, 2008.
16. Nassar, E. J.; Ávila, L. R.; Pereira, P. F. S.; Nassor, E. C. O.; Cestari, A.; Ciuffi, K.J.; Calefi, P. S.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 1567.
17. Benvenuti, E. V.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; *Quim. Nova* **2009**, 32, 1926.
18. Balas, F.; Rodríguez-Delgado, M.; Otero-Areán, C.; Conde, F.; Matesanz, E.; Esquivias, L.; Ramírez-Castellanos, J.; González-Calbet, J. M.; Vallet-Regí, M.; *Solid State Sci.* **2006**, 9, 351.