



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciência

Instituto de Química

Isabella Cardoso Serrado Lucas


**Propriedades fotoprotetoras de bionanocompósitos de alginato de sódio
contendo ZnO, TiO₂ e CeO₂**

Rio de Janeiro

2023

Isabella Cardoso Serrado Lucas

**Propriedades fotoprotetoras de bionanocompósitos de alginato de sódio
contendo ZnO, TiO₂ e CeO₂**



Dissertação de Mestrado apresentado
como requisito do curso de Mestrado do
Programa de Pós-Graduação em
Química, da Universidade do Estado do
Rio de Janeiro. Área de concentração:
Química Inorgânica.

Orientadora: Juliana Fonseca de Lima
Coorientadora: Ivana Lourenço de Mello Ferreira

Rio de Janeiro

2023

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

L933 Lucas, Isabella Cardoso Serrado.

Propriedades fotoprotetoras de bionanocompósitos contendo ZnO, TiO₂ e ZnO. – 2023.
110 f.

Orientador (a): Juliana Fonseca de Lima
Coorientador (a) Ivana Lourenço de Mello Ferreira

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Radiação ultravioleta – Teses. 2. Bionanocompósitos – Teses. 3. Biopolímeros – Teses. 4. Alginato de sódio – Teses. I. Lima, Juliana Fonseca de. II. Ferreira, Ivana Lourenço de Mello. III Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 66.085.3

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Isabella Cardoso Serrado Lucas

Assinatura

09/11/2023

Data

Isabella Cardoso Serrado Lucas

**Propriedades fotoprotetoras de bionanocompósitos de alginato de sódio
contendo ZnO, TiO₂ e CeO₂**

Dissertação de Mestrado apresentado
como requisito do curso de Mestrado do
Programa de Pós-Graduação em
Química, da Universidade do Estado do
Rio de Janeiro. Área de concentração:
Química Inorgânica.

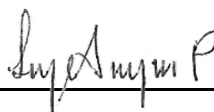
Aprovado em 07 de Julho de 2023.

Banca examinadora



Prof^a Dr^a Juliana Fonseca de Lima (Orientadora)

Instituto de Química -UERJ



Prof^a. Dr^a Luz Amparo Palacio

Departamento de operações e projetos industriais-UERJ



Prof^a. Dra. Ana Maria Percebom

Pontifícia Universidade Católica - Rio

Rio de Janeiro

2023

AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos meus pais Karla e Julio e a minha vó Lourdes por todo apoio e incentivo para seguir o caminho do conhecimento.

Ao meu marido Douglas, por sempre acreditar em mim, e fazer eu acreditar na minha capacidade. E principalmente por toda paciência durante os meus momentos de estresse.

Aos meus sogros Eduardo e Monica por todo carinho durante esses anos e vibrarem com cada conquista.

A minha orientadora Juliana, por toda dedicação, paciência e ensinamentos durante esses anos.

A minha amiga e futura doutora em química Taiana, que me acompanha desde a graduação, que mesmo morando no Canadá me incentivou a ingressar na pós-graduação.

Ao Laboratório de Terras Raras (FFCLRP-USP) pelas análises de DRS e Raman.

Aos técnicos e professores do Instituto de Química-UERJ por todo apoio na realização das análises.

A CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro e incentivo a pesquisa.

RESUMO

LUCAS, Isabella. **Propriedades fotoprotetoras de bionanocompósitos contendo ZnO, TiO₂ e ZnO**. 2023. 110 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2023

A radiação ultravioleta (UV) é uma região específica da luz solar que afeta a pele e sua faixa de onda está classificada nas regiões UVA, UVB e UVC. A penetração das radiações na pele ocorre de forma desigual, sendo a pele não totalmente eficaz no combate aos danos causados pela radiação solar, podendo levar ao câncer de pele. Dessa forma, viu-se a necessidade da utilização de substâncias capazes de prevenir as queimaduras na pele provenientes da luz solar. Os protetores solares podem atuar de duas maneiras para que não ocorra a penetração da radiação na pele, absorvendo ou espalhando a radiação de um ou mais comprimento de onda. As indústrias de cosméticos utilizam óxidos como ZnO e TiO₂ e CeO₂, porém esses óxidos são de uso limitado. Visando um material com maior qualidade sensorial, gerou-se uma nova tecnologia de filtros inorgânicos, a versão nanoparticulada, que apresentam dificuldade para uma formulação cosmética, pois em sua maioria resulta em aglomerados gerando a formação de uma película não homogênea e de baixo nível de proteção, além da má estética. Visando minimizar os problemas causados pelas nanopartículas e torná-las mais estáveis e homogêneas, esse trabalho tem como objetivo a obtenção de nanocompósitos formados pelas nanopartículas inorgânicas e o biopolímero alginato de sódio. Óxidos ZnO, CeO₂ e TiO₂ nanométricos foram sintetizados utilizando a metodologia Sol-Gel, e os nanocompósitos foram preparados utilizando as metodologias In Situ e por dispersão. Análises de DRX junto à espectroscopia Raman confirmou a formação dos óxidos de zinco, cério titânio (rutila), enquanto a análise por MEV confirmou a formação de nanopartículas. A Espectroscopia de Absorção no UV- Vis confirmou que as amostras possuem absorção entre 250 e 400 nm, comprimentos de onda característicos da radiação UVA e UVB. Com isso, podemos verificar que as metodologias foram eficientes para a formação materiais, e que os mesmos são adequados na aplicação como filtros solares.

Palavras-chave: fotoproteção; bionanocompósitos; óxidos; biopolímero; alginato de sódio.

ABSTRACT

LUCAS, Isabella **Photoprotective properties of bionanocomposites containing ZnO, TiO₂ and ZnO**. 2023. 110 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2023

Ultraviolet radiation (UV) is a specific region of sunlight that affects the skin and its waveband is classified into UVA, UVB and UVC regions. The penetration of radiation into the skin occurs unevenly, and although the skin has natural systems that help in protection, it is not fully effective in combating the damage caused by solar radiation, which can lead to skin cancer. Thus, there was a need to use substances capable of preventing skin burns from sunlight. Sunscreens can act in two ways to prevent radiation penetration into the skin, absorbing or scattering radiation of one or more wavelengths. The cosmetic industries use oxides such as ZnO and TiO₂ and CeO₂, but these oxides are of limited use. Aiming at a material with greater sensorial quality, a new technology of inorganic filters was generated, the nanoparticulate version, even so these oxides are difficult for a cosmetic formulation, since most of them result in agglomerates generating the formation of a non-homogeneous film and of low level of protection, in addition to poor aesthetics. In order to minimize the problems caused by nanoparticles and make them more stable and homogeneous, this work aims to obtain nanocomposites formed by inorganic nanoparticles and the sodium alginate biopolymer. Nanometric ZnO, CeO₂ and TiO₂ oxides were synthesized using Sol-Gel methodology, and the nanocomposites were prepared using In Situ and dispersion methodologies. XRD analysis together with Raman spectroscopy confirmed the formation of zinc and cerium oxides, and the formation of titanium oxide in the rutile phase, while SEM analysis confirmed the formation of nanoparticles. UV-Vis Absorption Spectroscopy confirmed that the samples have absorption between 250 and 400 nm, characteristic wavelengths of UVA and UVB radiation. With this, we can verify that the methodologies were efficient for the formation of oxides and nanocomposites, and that the materials absorb ultraviolet radiation, which makes the materials suitable to be used as sunscreens.

Keywords: photoprotection; bionanocomposites; oxides; biopolymer; sodium alginate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Espectro da radiação eletromagnética.....	20
Figura 2 - Câncer de pele (a) Carcinoma da célula basal, (b) Carcinoma da célula escamosa, (c) Melanona	22
Figura 3 - Imagem a esquerda absorvendo a radiação de um ou mais comprimento de onda e imagem a direita refletindo a radiação.....	26
Figura 4 - Fórmula estrutural genérica da maioria dos filtros solares orgânicos.	27
Figura 5 - Estrutura cristalina do ZnO	28
Figura 6 - Estruturas de dióxido de titânio: (a) Rutila, (b) Broquita e (c) Anatase.....	29
Figura 7 - a) rutila; b) anatase; c) broquita	29
Figura 8 - Estrutura cúbica do tipo fluorita do CeO ₂ : átomos de cério em amarelo e em vermelhos os átomos de oxigênio.	31
Figura 9 - Algas das quais se extrai o alginato: a) Laminaria digitata; b) Macrocystis pyrifera.	35
Figura 10 - Estrutura em blocos dos ácidos (a) D-manurônico (M); (b) L-lurônico (G) e (c) unidades alternadas de ambos.	36
Figura 11 - Esquema de encapsulamento do EHA utilizando auto montagem através do método LBL.	37
Figura 12 - Sistema de refluxo	40
Figura 13 - FTIR dos óxidos mistos de ZnO:Ce:Ti sintetizados: a) com ácido láctico e b) sem ácido láctico.	50
Figura 14 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos óxidos mistos de ZnO:Ce:Ti antes (-) e após (-) calcinação: (a) com ácido láctico e (b) sem ácido láctico.	50
Figura 15 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos (-) óxidos mistos de ZnO:Ce:Ti, (-) ZnO, (-) CeO ₂ , e (-) TiO ₂	51
Figura 16 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos nanocompósitos In Situ (a) ZnO:Ce:Ti, (b) ZnO, (c) CeO ₂ e (d) TiO ₂	52
Figura 17 - Espectros de absorção na região do infravermelho do Alginato de Sódio	53
Figura 18 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos nanocompósitos por dispersão (a) ZnO 90:10, (b) ZnO 50:50, (c) CeO ₂ 90:10, (d) CeO ₂ 50:50, (e) TiO ₂ 90:10, (f) TiO ₂ 50:50, (g) ZnO:Ce:Ti 90:10, e (h) ZnO:Ce:Ti 50:50 (continua)	54
Figura 19 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos nanocompósitos por dispersão (a) ZnO 90:10, (b) ZnO 50:50, (c) CeO ₂ 90:10, (d) CeO ₂ 50:50, (e) TiO ₂ 90:10, (f) TiO ₂ 50:50, (g) ZnO:Ce:Ti 90:10, e (h) ZnO:Ce:Ti 50:50 (conclusão).....	55
Figura 20 - Espectros de absorção na região do infravermelho: óxidos comerciais x óxidos sintetizados (a) ZnO e (b) TiO ₂	56

Figura 21 - Espectros Raman (a) ZnO:Ce:Ti, (b) ZnO, (c) CeO ₂ e (d) TiO ₂ . (continua)	57
Figura 22 - Espectros Raman (a) ZnO:Ce:Ti, (b) ZnO, (c) CeO ₂ e (d) TiO ₂ . (conclusão)	58
Figura 23 - Espectro Raman dos óxidos	59
Figura 24 - Espectro Raman do TiO ₂ calcinado a 900°C	60
Figura 25 - Espectro Raman dos nanocompósitos In Situ: (a)ZnO In Situ, (b) CeO ₂ In Situ, TiO ₂ In Situ, (d) ZnO:Ce:Ti In Situ	61
Figura 26 - Espectro Raman do Alginato de Sódio	62
Figura 27 - Espectro Raman dos nanocompósitos por dispersão (a) CeO ₂ 90:10, (b) CeO ₂ 50:50, (c) TiO ₂ 90:10, (d) TiO ₂ 50:50 (d) ZnO:Ce:Ti 90:10. (continua)	63
Figura 28 - Espectro Raman dos nanocompósitos por dispersão (a) CeO ₂ 90:10, (b) CeO ₂ 50:50, (c) TiO ₂ 90:10, (d) TiO ₂ 50:50 (d) ZnO:Ce:Ti 90:10. (conclusão)	64
Figura 29 - Difrátogramas de raios X: (a) óxido de zinco (b) dióxido de cério; (c) dióxido de titânio e (d) óxido de misto ZnO:Ce:Ti. (continua)	65
Figura 30 - Difrátogramas de raios X: (a) óxido de zinco (b) dióxido de cério; (c) dióxido de titânio e (d) óxido de misto ZnO:Ce:Ti. (continua)	66
Figura 31 - Difrátogramas de raios X: (a) óxido de zinco (b) dióxido de cério; (c) dióxido de titânio e (d) óxido de misto ZnO:Ce:Ti. (conclusão)	67
Figura 32 - Difrátograma de raio X do TiO ₂ calcinado a 900°C	68
Figura 33 - Difrátograma de raio X (a) ZnO comercial, (b) TiO ₂ comercial	69
Figura 34 - Difrátograma de Raio X dos óxidos In Situ (a) ZnO In Situ, (b) CeO ₂ In Situ, (c) TiO ₂ In Situ, (d) ZnO:Ce:Ti In Situ (continua)	70
Figura 35 - Difrátograma de Raio X dos óxidos In Situ (a) ZnO In Situ, (b) CeO ₂ In Situ, (c) TiO ₂ In Situ, (d) ZnO:Ce:Ti In Situ (conclusão)	71
Figura 36: Difrátograma de raio X do Alginato de Sódio	72
Figura 37 - Difrátograma de raio x dos nanocompósitos por dispersão (a) ZnO 90:10, (b) ZnO 50:50, (c) CeO ₂ 90:10, (d) CeO ₂ 50:50, (e) TiO ₂ 90:10, (f) TiO ₂ 50:50, (g) ZnO:Ce:Ti 90:10, (h) ZnO:Ce:Ti 50:50 (continua)	73
Figura 38 - Difrátograma de raio x dos nanocompósitos por dispersão (a) ZnO 90:10, (b) ZnO 50:50, (c) CeO ₂ 90:10, (d) CeO ₂ 50:50, (e) TiO ₂ 90:10, (f) TiO ₂ 50:50, (g) ZnO:Ce:Ti 90:10, (h) ZnO:Ce:Ti 50:50 (conclusão)	74
Figura 39 - Microscopia eletrônica de varredura do óxido misto ZnO:CeTi	75
Figura 40 - Microscopia Eletrônica de Varredura do ZnO	76
Figura 41 - Microscopia Eletrônica de Varredura do CeO ₂	77
Figura 42 - Microscopia Eletrônica de Varredura do TiO ₂	78
Figura 43 - Microscopia eletrônica de varredura (a) ZnO In Situ, (b) CeO ₂ In Situ, (c) TiO ₂ In Situ, (d) ZnO:Ce:Ti In Situ (continua)	79
Figura 44 - Microscopia eletrônica de varredura (a) ZnO In Situ, (b) CeO ₂ In Situ, (c) TiO ₂ In Situ, (d) ZnO:Ce:Ti In Situ (conclusão)	80

Figura 45 - Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos por dispersão (a) ZnO 90:10, (b) ZnO 50:50.....	81
Figura 46 - Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos por dispersão (a) CeO ₂ 90:10, (b) CeO ₂ 50:50 (continua)	81
Figura 47 - Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos por dispersão (a) CeO ₂ 90:10, (b) CeO ₂ 50:50 (conclusão).....	82
Figura 48 - Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos por dispersão (a) TiO ₂ 90:10, (b) TiO ₂ 50:50 (continua).....	82
Figura 49 - Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos por dispersão (a) TiO ₂ 90:10, (b) TiO ₂ 50:50 (conclusão).....	83
Figura 50: Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos por dispersão (a) ZnO:Ce:Ti 90:10, (b) ZnO:Ce:Ti 50:50 (continua).....	83
Figura 51 - Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos por dispersão (a) ZnO:Ce:Ti 90:10, (b) ZnO:Ce:Ti 50:50 (conclusão)	84
Figura 52 - Espectro de reflectância difusa no UV-Vis. (a)ZnO; (b) CeO ₂ , (c) TiO ₂ , (d) ZnO:Ce:Ti (continua).....	85
Figura 53 - Espectro de reflectância difusa no UV-Vis. (a)ZnO; (b) CeO ₂ , (c) TiO ₂ , (d) ZnO:Ce:Ti (conclusão)	86
Figura 54 - Espectro de reflectância disusa no UV- Vis dos bionanocompósitos In Situ no UV-Vis. (a) ZnO In Situ; (b) CeO ₂ In Situ, (c) TiO ₂ In Situ, (d) ZnO:Ce:Ti In Situ	87
Figura 55 - Espectroscopia de reflectância difusa no UV- Vis (a)ZnO 90:10, (b) ZnO 50:50	88
Figura 56 - Espectroscopia de reflectância difusa no UV- Vis) CeO ₂ 90:10CeO ₂ 50:50	89
Figura 57 - Espectroscopia de reflectância difusa no UV- Vis TiO ₂ 90:10 eTiO ₂ 50:50	90
Figura 58 - Espectroscopia de reflectância difusa no UV- Vis (a) ZnO:Ce:Ti 90:10, (b) ZnO:Ce:Ti 50:50	90
Figura 59 - Band Gap. (a)ZnO; (b) CeO ₂ , (c) TiO ₂ e (d) ZnO:Ce:Ti (continua)	91
Figura 60 - Band Gap. (a)ZnO; (b) CeO ₂ , (c) TiO ₂ e (d) ZnO:Ce:Ti (conclusão)	92
Figura 61 - Band Gap bionanocompósitos In Situ (continua)	92
Figura 62 - Band Gap bionanocompósitos In Situ (conclusão).....	93
Figura 63 - Band Gap dos bionanocompósitos por dispersão.....	94
Figura 64 - Band Gap dos bionanocompósitos por dispersão. (conclusão)	95
Figura 65 - Atividade Fotocatalítica dos óxidos	97
Figura 66 - Atividade Fotocatalítica ZnO e TiO ₂ comerciais	98
Figura 67 - Atividade Fotocatalítica dos nanocompósitos In Situ	99
Figura 68 - Atividade Fotocatalítica dos nanocompósitos por dispersão.....	100
Figura 69 - Comparação da atividade fotocatalítica dos óxidos, nanocompósitos In Situ e por dispersão (a) ZnO, (b) CeO ₂ , (c) TiO ₂ e (d) ZnO:Ce:Ti	101

Figura 70 - Potencial Zeta (a) ZnO, (b) ZnO In Situ e (c) ZnO 90:10 (continua).....103

Figura 71 - Potencial Zeta (a) ZnO, (b) ZnO In Situ e (c) ZnO 90:10 (conclusão) ...104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Evolução dos filtros solares (continua).....	23
Tabela 2 - Evolução dos filtros solares (conclusão)	23
Tabela 3 - Evolução dos filtros solares (conclusão)	24
Tabela 4 - Designação de Categoria de Proteção (DCP) relativa à proteção oferecida pelo produto contra radiação UVB e UVA para a rotulagem dos Protetores Solares.	25
Tabela 5 - Reagentes utilizados.	38
Tabela 6 - Condições experimentais para síntese dos filtros UV inorgânicos- Proporções e estabilizantes.	39
Tabela 7 - Proporção em massa de óxido e alginato de sódio.....	44
Tabela 8 - Valores de Band Gap	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Anvisa	Agência Nacional de vigilância sanitária
AFM	Microscopia de Força Atômica
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CT	Transferência de carga
CeO ₂	Óxido de cério
DRS	Espectroscopia de Reflectância Difusa
e ⁻	Elétron
E _g	Energia de band gap
eV	Elétrons volts
EUA	Estados Unidos da América
FDA	Food and Drug Administration.
FPS	Fator de Proteção Solar
FTIR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia
LUMO	Lowest Unoccupied Orbital Molecular Orbital-Molecular Vazio de Menor Energia
nm	nano metro
PABA	Ácido para aminobenzóico
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TiO ₂	Dióxido de titânio
UV	Ultravioleta
UVA	Ultravioleta A (320 - 400 nm)
UVB	Ultravioleta B (280 - 320 nm)
UVC	Ultravioleta C (100 - 280 nm)
UV-Vis	Ultravioleta e visível
XRD	Difratometria de Raios X
ZnO	Óxido de zinco
λ	Comprimento de onda
ν	Frequência

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
OBJETIVOS	18
1.1 Geral	18
1.2 específicos	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Radiação Ultravioleta (UV)	19
2.1.1 <u>UVA (320 a 400 nm)</u>	20
2.1.2 <u>UVB (280 a 320 nm)</u>	21
2.1.3 <u>UVC (100 a 280 nm)</u>	21
2.2 Câncer De Pele	21
2.3 Fotoproteção	22
2.3.1 <u>Filtros orgânicos</u>	26
2.3.2.1 <u>Óxido de Zinco (ZnO)</u>	28
2.3.2.2 <u>Dióxido de Titânio (TiO₂)</u>	29
2.3.2.3 <u>Dióxido de Cério (CeO₂)</u>	31
2.3.2.4 <u>Óxidos Mistos</u>	32
2.3.3 <u>Nanopartículas</u>	33
2.3.4 <u>Nanocompósitos contendo biopolímeros</u>	34
2.3.4.1 <u>Alginato de Sódio</u>	34
3 PARTE EXPERIMENTAL	38
3.1 Reagentes	38
3.2 Equipamentos	38
3.3 Síntese dos filtros UV inorgânicos	39
3.3.1 <u>Síntese dos óxidos mistos</u>	39
3.3.2 <u>Síntese do ZnO</u>	41
3.3.3 <u>Síntese do CeO₂</u>	41
3.3.4 <u>Síntese do TiO₂</u>	41
3.3.5 <u>Secagem e calcinação das amostras</u>	41
3.4 Síntese dos bionanocompósitos	42
3.4.1 <u>Síntese dos bionanocompósitos In Situ</u>	42
3.4.2 <u>Síntese do bionanocompósito de ZnO e alginato de sódio</u>	42
3.4.3 <u>Síntese do bionanocompósito de CeO₂ e alginato de sódio</u>	42
3.4.4 <u>Síntese do bionanocompósito de TiO₂ e alginato de sódio</u>	43

3.4.5 <u>Síntese do bionanocompósitos dos óxidos mistos e alginato de sódio</u> ...	43
3.4.6 <u>Preparação dos bionanocompósitos por dispersão</u>	44
3.4.7 <u>Centrifugação dos bionanocompósitos obtidos</u>	44
3.4.8 <u>Liofilização dos bionanocompósitos</u>	45
3.5 Técnicas de Caracterização	45
3.5.1 <u>Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e Raman</u>	45
3.5.2 <u>Difratometria de Raios X (DRX)</u>	46
3.5.3 <u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</u>	46
3.5.5 <u>Atividade Fotocatalítica</u>	47
3.5.6 <u>Potencial Zeta</u>	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	50
4.1.1 <u>Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) dos óxidos</u>	50
4.1.2 <u>Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) dos bionanocompósitos In Situ</u>	52
4.1.3 <u>Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) dos bionanocompósitos por dispersão</u>	54
4.2 Espectro Raman	56
4.2.1 <u>Espectro Raman dos óxidos</u>	60
4.2.2 <u>Espectro Raman dos bionanocompósitos In Situ</u>	60
4.2.3 <u>Espectro Raman dos bionanocompósitos por dispersão</u>	62
4.3 Difratometria de Raios X	65
4.3.1 <u>Difratometria de Raio X dos óxidos</u>	69
4.3.2 <u>Difratometria de Raio X dos bionanocompósitos In Situ</u>	69
4.3.3 <u>Difratometria de Raio X dos bionanocompósitos por dispersão</u>	72
4.4 Microscopia eletrônica de Varredura	75
4.4.1 <u>Microscopia eletrônica de varredura dos óxidos</u>	75
4.4.2 <u>Microscopia eletrônica de varredura dos bionanocompósitos In Situ</u>	78
4.4.3 <u>Microscopia eletrônica de varredura dos bionanocompósitos por dispersão</u>	80
4.5 Espectroscopia de reflectância difusa no UV- Vis	85
4.5.1 <u>Espectroscopia de reflectância difusa no UV- Vis dos óxidos</u>	85
4.5.2 <u>Espectroscopia de reflectância difusa no UV- Vis dos bionanocompósitos In Situ</u>	86

4.5.3 <u>Espectroscopia de reflectância difusa no UV- Vis dos bionanocompósitos por dispersão</u>	87
4.6 Cálculo do Band Gap	95
4.7 Atividade Fotocatalítica	97
4.7.1 <u>Atividade Fotocatalítica dos óxidos</u>	97
4.7.2 <u>Atividade Fotocatalítica dos bionanocompósitos In Situ</u>	99
4.7.3 <u>Atividade Fotocatalítica dos bionanocompósitos por dispersão</u>	100
4.8 Potencial Zeta	100
CONCLUSÕES	105
REFERÊNCIAS	106

INTRODUÇÃO

A radiação Ultravioleta (UV) é emitida através das radiações solares e fontes artificiais como lâmpadas fluorescentes, incandescentes, lâmpadas de cura, lâmpadas germicidas e alguns tipos de lasers, ela possui um comprimento de onda específico e é classificada em três regiões: UVA (320 a 400 nm), UVB (280 a 320 nm) e UVC (100 a 280 nm). (Lima, 2013) Apesar do Sol ser essencial para a vida na Terra e gerar diversos benefícios ao ser humano, a exposição excessiva pode causar danos à saúde como o câncer de pele, mesmo a pele contendo sistemas naturais que auxiliam de modo relevante na proteção da penetração dos raios UV. E com isso, percebeu-se a necessidade da utilização de substâncias que prevenissem as queimaduras na pele provocadas pela luz solar. (Costa; Silva, 1995)

A fotoproteção é normalmente medida em FPS (fator de proteção solar), que é a radiação mínima necessária para minimizar o eritema da pele onde o protetor solar foi aplicado. Os protetores solares atuam de duas maneiras para que não ocorra a penetração da radiação na pele evitando possíveis danos, absorvendo a radiação de um ou mais comprimentos de onda ou refletindo a radiação, atualmente os protetores solares são classificados em inorgânicos e orgânicos. (Flor; Davolos; Correa, 2008)

A grande maioria das indústrias de cosméticos utilizam óxidos inorgânicos como o óxido de zinco (ZnO) e o dióxido de titânio (TiO₂) na preparação de protetores solares, porém esses compostos possuem uma limitação devido ao efeito de branqueamento que está relacionado diretamente ao espalhamento de luz. Devido a essas problemáticas, viu-se a necessidade de uma nova tecnologia de filtros inorgânicos e criou-se versões nanoparticuladas destes óxidos, onde as partículas são reduzidas durante o processo de obtenção (70 a 200 nm), que podem acontecer por diversos métodos de sínteses como de Pechini, Sol-Gel e a precipitação homogênea. Para que sejam eficazes é necessário que as partículas não absorvam nem espalhem radiação visível, porém absorvam e espalhem a radiação UV, e devido ao tamanho reduzido esses óxidos não causam o efeito de branqueamento sobre a pele. (Flor; Davolos; Correa, 2008)

Mesmo sendo formulados em nanopartículas, na grande maioria das vezes, os filtros inorgânicos resultam em aglomerados gerando a formação de uma película

não homogênea na pele e um baixo nível de proteção, além de uma textura não agradável ao consumidor, e visando minimizar os problemas causados pelas nanopartículas e torna-las mais estáveis e homogêneas, buscam-se alternativas através dos nanocompósitos, que podem ser preparados a partir de um polímero pré formado (nanoprecipitação, emulsificação e evaporação de solvente) ou polimerização *In Situ* (polimerização por mini emulsão). (Faure *et al.*, 2013) (Frizzo *et al.*, 2019)

Estudos realizados por Lopes levou ao desenvolvimento de nanopartículas de poli(estireno-co-metacrilato de metila) contendo octocrileno (filtro solar orgânico), icaridina (repelente sintético) e nanopartículas de ZnO (filtro inorgânico), através da utilização da técnica de miniemulsão para síntese das nanopartículas polimérica, além da encapsulação dos ativos de interesse. O poli(estireno) (PS) é um polímero sintético de fácil manipulação bastante utilizados pelo fato da possibilidade de ser sintetizado em uma grande variedade de tamanhos, além de melhorar a estabilidade de nanopartículas incorporando moléculas lipossolúveis na formulação por ter caráter hidrofóbico. Ao realizar encapsulações em sistemas separados é possível controlar o tamanho de partícula de acordo com o material a ser encapsulado, fazendo assim com que ocorra influência direta na estabilidade dos agentes de proteção solar devido a distribuição de tamanho e na velocidade de liberação do repelente devido às diferentes áreas superficiais das nanopartículas.

Uma alternativa é a utilização de óxido de cério (CeO_2) pois possui excelente absorção de radiação UV e é relativamente transparente a luz visível, o que não contribui para a aparência excessivamente pálida. Porém, é raramente utilizado devido a sua alta atividade catalítica para a oxidação de materiais orgânicos. (Yabe; SatO, 2003)

Os polímeros sintéticos como o poli(estireno) são a base de petróleo, enquanto os biopolímeros possuem uma maior compatibilidade ambiental por serem de recursos naturais, além de possuírem potencial biodegradável, com maior disponibilidade e abundância. (Balasubramanian Rukmanikrishnan A; Samsou Kima; Jintae Lee B, 2019).

Os polissacarídeos são biopolímeros, e dentre eles, pode-se destacar os alginatos. O alginato de sódio é um polissacarídeo de ocorrência natural, originário do ácido algínico, que é extraído das paredes celulares e espaços intercelulares das algas marrons. (Bessel, 2007) A maioria dos cosméticos, com função de esfoliante,

disponíveis no mercado, possui em sua formulação polímeros sintéticos como polietileno e polipropileno.

Em 2019, Kozłowska e colaboradores destacaram a importância da utilização dos biopolímeros nas formulações cosméticas, segundo Kozłowska ao utilizar polímeros sintéticos nessas formulações, essas partículas serão lançadas ao meio ambiente onde não serão degradadas e, além disso, elas tendem a absorver substâncias tóxicas e são consideradas alimentos por diversas espécies aquáticas devido ao seu pequeno tamanho. Os biopolímeros também são empregados em cosméticos nas funções de espessante, estabilizante e emulsificante, ou ainda, como de embalagens biodegradáveis. (Martins, 2019)

Em 2022, Chuntao e seus colaboradores propuseram a utilização dos biopolímeros alginato de sódio e quitosana para o encapsulamento do filtro orgânico EHA através do método LBL, camada por camada com o objetivo de otimizar a dispersão da emulsão na pele.

Frente a estas considerações, o presente trabalho visa a obtenção e desenvolvimento de nanocompósitos com propriedades fotoprotetoras, através da estabilização dos óxidos de zinco, cério e titânio utilizando o encapsulamento com alginato de sódio.

OBJETIVOS

1.1 Geral

Sintetizar e caracterizar filtros UV inorgânicos e incluí-los em matrizes biopoliméricas com intuito de obter nanocompósitos com excelente habilidade de absorção da radiação solar e potencial aplicação como filtros solares.

1.2 Específicos

- Sintetizar nanopartículas de óxidos mistos de Zn, Ce e Ti através da metodologia Sol-Gel;
- Caracterizar os filtros UV inorgânicos por: FTIR, Raman, DRX, DRS e SEM;
- Sintetizar os nanocompósitos formados pelas nanopartículas inorgânicas e o biopolímero alginato de sódio;
- Caracterizar os nanocompósitos por: FTIR, Raman, DRX, DRS e SEM.

Avaliar a atividade fotocatalítica e aplicabilidade como filtros UV.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

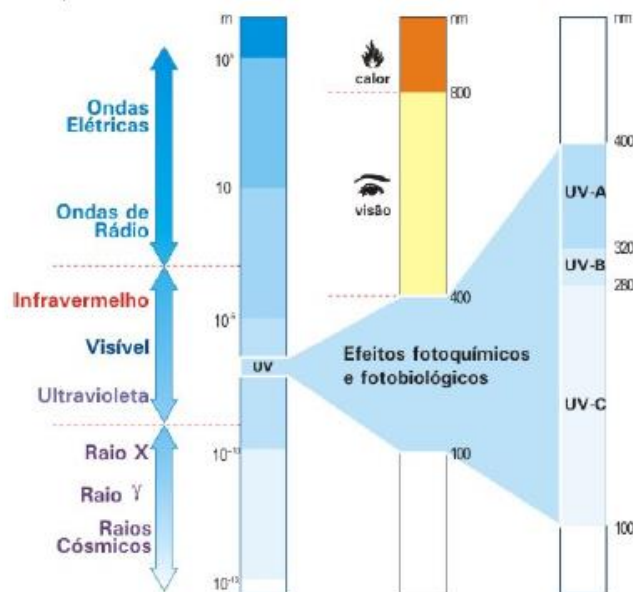
2.1 Radiação Ultravioleta (UV)

O Sol é essencial para a vida na Terra e é capaz de trazer diversos benefícios ao ser humano, como sensação de bem-estar físico e mental, estímulo à produção de melanina e, conseqüentemente, o bronzeamento da pele, produção de vitamina D etc. (Flor; Davolos; Correa, 2008).

A radiação eletromagnética emitida pelo Sol, apresenta um vasto espectro de comprimentos de onda e pode ser dividida em duas regiões conforme a capacidade de ionização atômica. A radiação não-ionizante que é subdividida em radiação ultravioleta, luz visível e radiação infravermelha, e a radiação ionizante que é subdividida em raios X e raios gama que são altamente prejudiciais, mas não penetram na atmosfera terrestre (Ribeiro, 2004).

O espectro de radiação representado na Figura 1, é classificado de acordo com seu comprimento de onda (λ), a radiação ultravioleta possui comprimento de 100 – 400 nm e é percebida sob a forma de calor, a luz visível se encontra na faixa de 400–800 nm e podemos percebê-la através das diferentes cores detectadas pelo sistema óptico e a radiação infravermelha possui ondas acima de 800 nm que são percebidas em forma de calor (Flor; Davolos; Correa, 2008).

Figura 1: Espectro da radiação eletromagnética.



Fonte: Monteiro, 2008

O Sol não é a única fonte de UV, existem fontes artificiais como lâmpadas fluorescentes, incandescentes, lâmpadas de cura, lâmpadas germicidas e alguns tipos de lasers (Lima, 2013). A UV é um comprimento de onda específico da luz solar que afeta a pele e sua faixa de onda é classificada em três regiões. (Torbati; Javanbakht, 2020).

2.1.1 UVA (320 a 400 nm)

É de grande importância para a síntese de vitamina D e sofre baixa absorção pelo O_3 atmosférico. Quando ocorre uma exposição excessiva à radiação UVA forma-se radicais livres gerando o fotoenvelhecimento da pele, ocorre uma maior estimulação dos melanócitos (células responsáveis pela produção de pigmentos da pele conhecida como melanina) (COSTA; SILVA, 1995) aumentando a pigmentação e promovendo o bronzeamento das camadas externas da epiderme. A alta exposição a essa radiação dependendo do tipo de pele e do tempo, frequência e intensidade de exposição induz o câncer de pele.

2.1.2 UVB (280 a 320 nm)

É fortemente absorvida pelo O₃, apresenta alta energia e grande frequência. Promove queimaduras solares e induz o bronzeamento da pele e causa o envelhecimento precoce das células. A exposição com frequência e intensa à radiação UVB pode causar lesões no DNA, além de diminuir a resposta imunológica da pele. Desta forma, sua atividade reduz a chance de uma célula maligna ser reconhecida e destruída pelo organismo causando câncer de pele.

2.1.3 UVC (100 a 280 nm)

É absorvida pelo O₃ e O₂, e por isso não atinge a Terra, a radiação UVC possui elevadas energias, o que a torna extremamente perigosa aos seres vivos. Sua forma artificial é utilizada para esterilizar água e materiais cirúrgicos (Lima, 2013).

A diminuição da camada de ozônio tem gerado um aumento da radiação UVB na superfície da terrestre, essa maior incidência da radiação UVB tem gerado uma maior incidência de queimaduras e conseqüentemente, câncer de pele (Monteiro, 2008).

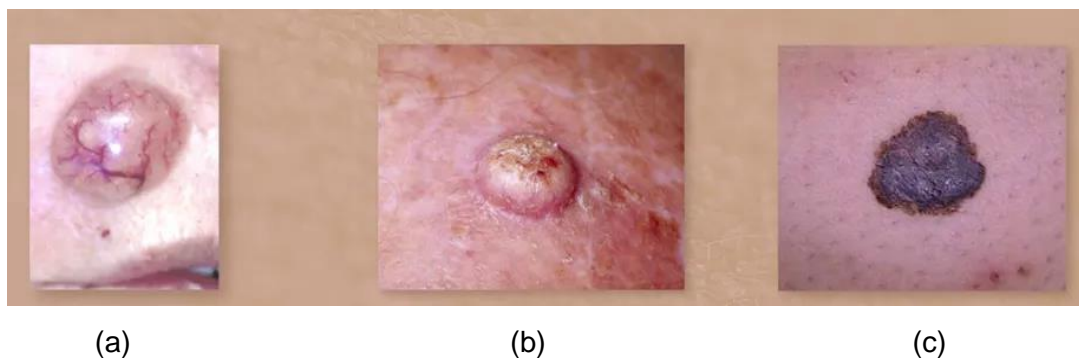
2.2 **Câncer De Pele**

Apesar da pele possuir sistemas naturais como a secreção sudorípara, melanina (absorve a luz solar, atuando como um filtro óptico) e a camada córnea que auxiliam em uma relevante proteção para a penetração dos raios ultravioleta e no combate aos danos das radiações solares (Ribeiro,2004), a penetração das radiações na pele ocorre de forma desigual (Tofetti; Oliveira, 2006).

Com isso, a melanina não é capaz de absorver todos os raios UV, principalmente em pessoas que têm baixa densidade de melanina (as de pele mais

clara) resultando em baixa proteção natural, e conseqüentemente gerando em câncer de pele. Existem três tipos de câncer de pele, como observado na Figura 2 o carcinoma da célula basal, o carcinoma da célula escamosa e o melanoma, que apesar de ser o menos comum é o mais perigoso (Costa; Silva, 1995).

Figura 2: Câncer de pele (a) Carcinoma da célula basal, (b) Carcinoma da célula escamosa, (c) Melanoma



Fonte: Costa; Silva, 1995.

Dessa forma, viu-se a necessidade da utilização de substâncias capazes de prevenir as queimaduras na pele provenientes da luz solar.

2.3 Fotoproteção

Sempre fez parte da natureza humana se proteger das queimaduras solares utilizando roupas e acessórios ou simplesmente evitando a exposição solar, no fim do século XIX surgiram os primeiros relatos científicos sobre a tentativa de o uso de fotoprotetores, porém com substâncias de efeito muito limitado.

Pathak definiu os protetores solares como um produto projetado para bloquear o sol e proteger ou abrigar células viáveis da pele contra os efeitos potencialmente nocivos da radiação ultravioleta, como queimaduras solares e câncer de pele. (Nicholas.J, Nandim A, Shaath Madhu, 1997)

Segundo pesquisas históricas sobre a evolução dos filtros solares feita por (Saes; Silva, 2016), obtemos as seguintes informações descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Evolução dos filtros solares (continua)

ANO	AVANÇOS
1887	Veiel começou a utilizar o tanino como fotoprotetor
1891	Hammer estudou vários agentes fotoprotetores tópicos
1900	O óxido de zinco, sais de magnésio, bismuto foram usados como agentes fotoprotetores.
1918	O australiano chamado Norman Paul publicou um livro sobre a associação entre exposição solar e câncer de pele – “Influence of Sunlight in the Production of Cancer of the Skin”
1920	O primeiro filtro solar químico de uma combinação de salicilato de benzila e cinamato de benzila é criado e o primeiro comercial de protetor solar. (Eua)
1934	Quociente de proteção ultravioleta sistema introduzido por Ellinger.
1936	Fundador da L'Oreal E. Schueller introduz Ambre Solaire, o primeiro filtro solar comercialmente disponível.
1943	PABA patenteado
1944	Green desenvolveu vaselina vermelha veterinária, usada por soldados durante a Segunda Guerra Mundial como protetor solar.
1948	GE anuncia sua Sunlamp para uso doméstico: "Obtenha esse dourado brilhante bronzeado de verão olhar GE Sunlamptans como o sol!" Ésteres PABA tornaram-se disponíveis.
1960	Coppertone introduz QT (por Bronzeado Rápido), um bronzeador sem sol com dihidroxiacetona (DHA)
1962	Filtro UVA Em primeiro lugar, uma benzofenona, foi introduzido. Rudolph Schulze usa o recíproco de quociente de Ellinger para determinar o nível de proteção solar, o que mostra quanto tempo vai levar para a sua pele para queimar com proteção em relação ao sem
1972	Protetores solares foram reclassificados como medicamento em vez de cosméticos.
Tabela 2: Evolução dos filtros solares (conclusão)	
1974	Franz Greiter usa o FPS termo para "Fator de Proteção Solar" para descrever o resultado de métodos de ensaio de Schulze

Tabela 3: Evolução dos filtros solares (conclusão)

- 1978** FDA publicou orientações sobre protetores solares, e adaptou método FPS para avaliar protetores solares, e introduziu sistema de numeração FPS para EUA
- 1979** Filtro UVA longa, derivados de dibenzoilmetano, tornou-se disponível
- 1980** Corppertone somente para face, fornecendo proteção contra os raios UVA, atinge os mercados norte-americanos.
- 1981** A Fundação Câncer Pele apresenta o Selo de Recomendação
- 1984** Primeiro protetor solar no Brasil.
- 1988** Produto químico avobenzona absorvedor de UVA é aprovado pela FDA
- 1989-92** Filtros inorgânicos micronizados tornaram-se disponíveis (dióxido de titânio em 1989; óxido de zinco em 1992)
- 2006** A FDA propõe novas regras para a medição e rotulagem de proteção UVA

Abreviações: PABA – Ácido Para-aminobenzóico; FPS-Fator Proteção Solar; FDA- Food and Drug Administration.

Fonte: Saes; Silva, 2016

De acordo com os conceitos atuais, fotoprotetores tópicos ou protetores solares são substâncias aplicadas na pele em diferentes apresentações que contêm em sua formulação ingredientes capazes de interferir na radiação solar, reduzindo seus efeitos nocivos. (Schalka; Manoel, 2011)

Segundo a Resolução - RDC Nº 30 de 1º de junho de 2012 da Anvisa, protetor solar é qualquer preparação cosmética para lábios ou pele com função exclusiva ou principal de proteção contra a radiação UVB e UVA, absorvendo, dispersando ou refletindo a radiação. No rótulo principal do produto é obrigatório indicar de forma destacada o número inteiro de proteção solar precedido da sigla "FPS", ou das palavras "Fator de Proteção Solar. Seguindo a FDA, FPS é uma medida da razão da quantidade de energia solar (radiação UV) requerida para produzir queimaduras na pele protegida (por filtro solar) em relação a pele não protegida. (<https://www.fda.gov/>)

Os protetores solares devem possuir FPS de no mínimo 6, FPUVA com valor corresponda a, no mínimo, 1/3 do valor do FPS descrito na embalagem, além disso, um comprimento de onda crítico mínimo de 370 nm, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 4: Designação de Categoria de Proteção (DCP) relativa à proteção oferecida pelo produto contra radiação UVB e UVA para a rotulagem dos Protetores Solares.

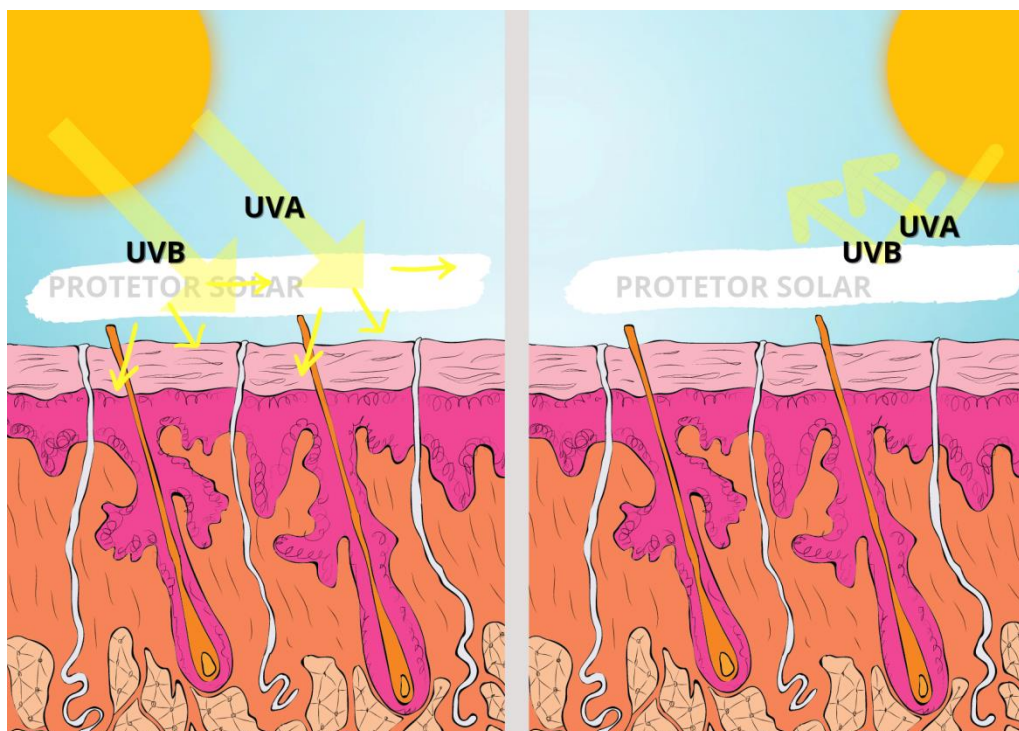
Indicações adicionais não obrigatórias na rotulagem	Categoria indicada no rótulo (DCP)	Fator de proteção solar medido (FPS)	Fator mínimo de proteção UVA (F P U V A)	Comprimento de onda crítico mínimo
Pele pouco sensível a queimadura solar	BAIXA PROTEÇÃO	6,0 -14,9	1/3 do fator de proteção solar indicado na rotulagem	370 nm
Pele moderadamente sensível a queimadura solar	MÉDIA PROTEÇÃO	15,0-29,9		
Pele muito sensível a queimadura solar	ALTA PROTEÇÃO	30,0-50,0		
Pele extremamente sensível a queimadura solar	PROTEÇÃO MUITO ALTA	Maior que 50,0 e menor que 100		

Fonte: ANVISA, 2012.

Os protetores solares podem atuar de duas maneiras, como demonstrado na Figura 3, para que não ocorra a penetração da radiação na pele evitando possíveis danos. A primeira forma é absorvendo a radiação de um ou mais comprimentos de onda e estes são conhecidos como protetores químicos, outra forma de atuação é refletindo a radiação, sendo denominados protetores físicos, pois é como se formassem uma barreira física não permitindo a passagem da radiação (Monteiro,

2008). Atualmente, os protetores solares são classificados em orgânicos e inorgânicos.

Figura 3: Imagem a esquerda absorvendo a radiação de um ou mais comprimento de onda e imagem a direita refletindo a radiação

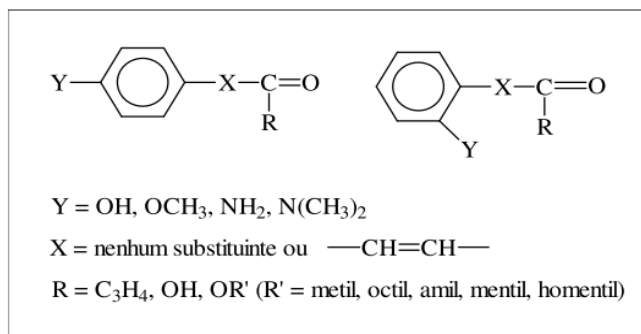


Fonte: O Autor, 2023.

2.3.1 Filtros orgânicos

Os filtros orgânicos são formados por moléculas orgânicas, principalmente compostos aromáticos com grupos carboxílicos, que apresentam um grupo doador de elétrons (amina ou um grupo metoxila, na posição para ou orto do anel aromático), Figura 4. (Ribeiro, 2004; Monteiro, 2008)

Figura 4: Fórmula estrutural genérica da maioria dos filtros solares orgânicos.



Fonte: Monteiro, 2008.

As transições eletrônicas que estão envolvidas durante a absorção da luz UV ocorrem entre a diferença de energia HOMO – LUMO, os elétrons situados no orbital π HOMO (orbital molecular preenchido de mais alta energia) são excitados para orbital π^* LUMO (orbital molecular vazio de mais baixa energia), o excesso de energia é liberado em forma de calor quando os elétrons retornam para o estado inicial. (Flor; Davolos; Correa, 2008) (Monteiro, 2008)

Essas moléculas possuem a capacidade de absorver a radiação UV, que possui uma alta energia, e transformá-la em radiações com energias menores que não causam danos ao ser humano. (Flor; Davolos; Correa, 2008)

2.3.2. Filtros inorgânicos

Alguns exemplos desse tipo de filtro são os óxidos de zinco, dióxido de titânio, óxido de ferro, petrolato veterinário vermelho, talco, calamina e caulim, que formam um filme de partículas sobre a pele, gerando uma barreira opaca.

Esses filtros são capazes de refletir e dispersar as radiações UV e visíveis, porém dependendo do tamanho da partícula, o filtro poderá ter a capacidade não apenas de reflexão, ou seja, poderá também absorver a radiação UV e visível. (Balogh; Pedriali; Kaneko, 2011).

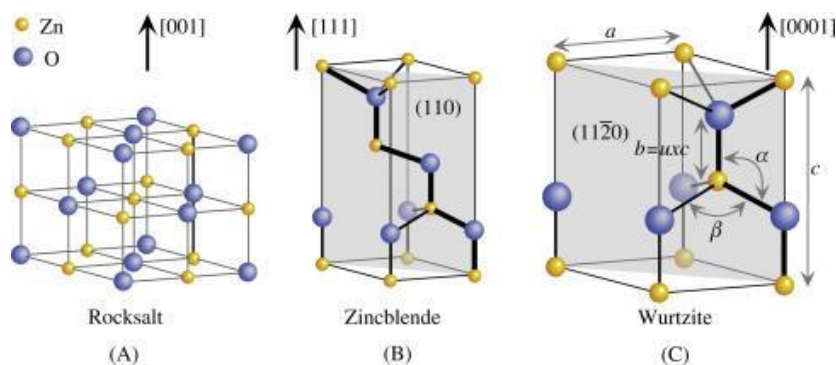
Os Filtros Inorgânicos comumente utilizados pela indústria cosmética são óxido de zinco e dióxido de titânio, que são materiais semicondutores. Os processos de proteção são diferentes dos que ocorrem das moléculas orgânicas, os

mecanismos de absorção estão relacionados com as transições entre bandas de valência e de condução do sólido. (Flor; Davolos; Correa, 2008)

2.3.2.1 Óxido de Zinco (ZnO)

O ZnO é um pó de coloração branca, insolúvel em água e pode ser encontrado na forma de um mineral denominado zincita, podendo também ser obtido pela oxidação do zinco metálico em contato com o ar. Possui uma estrutura cristalina de wurtzita hexagonal Figura 5 (c), o que beneficia o crescimento de nano e microestruturas unidimensionais, devido a alta relação superfície e volume. As morfologias mais comuns das nanoestruturas de ZnO são encontradas na Figura 5. (Jesus, 2021)

Figura 5: Estrutura cristalina do ZnO



Fonte: Ozgu, R, 2018.

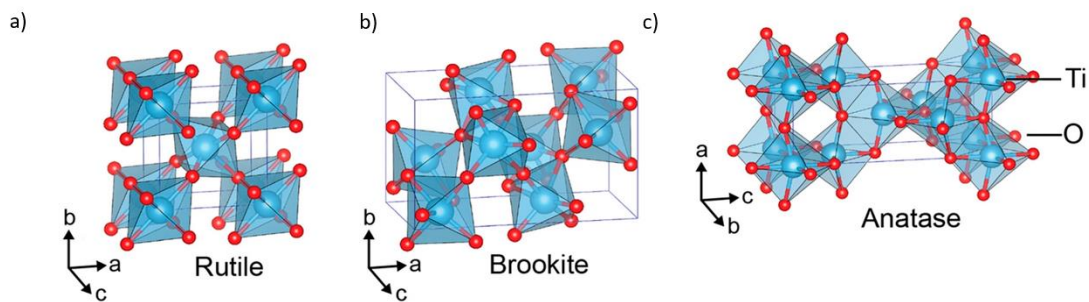
É um material estável e resistentes a altas temperaturas (~ 1800 °C) e solúvel em solventes ácidos (pH <6). Possui band gap por volta de 3,37 eV o que lhe garante uma boa absorção de radiação UV. (Almeida *et al.*, 2021)

Historicamente, ZnO era utilizado nas indústrias de adesivos e de borracha, e posteriormente a indústria o empregou na produção de catalisadores, cerâmicas avançadas, pigmentos, absorvedor de energia, material antibiótico, entre outros. (Mayrinck, C.; Raphael, E.; Ferrari, J. L.; Schiavon, 2014). Sua baixa toxicidade às células humanas e por se tratar de um material biocompatível possibilitou seu uso na área médica e farmacêutica. (Jesus, 2021)

2.3.2.2 Dióxido de Titânio (TiO₂)

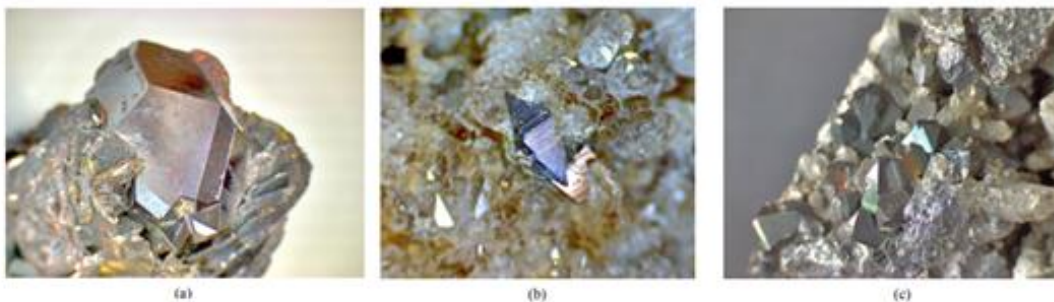
O TiO₂ é um composto inorgânico simples produzido como um pó branco puro (conhecido como branco de titânio). Este pigmento pode ser utilizado, na maioria de suas aplicações, como pigmento para dispersão de luz, pois absorve quase nenhuma luz incidente na região do visível. (Gázquez *et al.*, 2014). É encontrado em várias formas cristalinas, e nas Figuras 6 e 7 encontram-se as mais conhecidas, que são anatase (tetragonal), rutila (tetragonal) e broquita (ortorrômbica). (Almeida, 2020)

Figura 6: Estruturas de dióxido de titânio: (a) Rutila, (b) Broquita e (c) Anatase



Fonte: Mozetič, 2020

Figura 7: a) rutila; b) anatase; c) broquita



Fonte: Gázquez *et al.*, 2014.

Em condições ambientes a fase rutila encontra-se termodinamicamente estável, enquanto as fases anatase e broquita são metaestáveis fazendo com que ao serem submetidas à determinadas temperaturas são capazes de se converterem de maneira irreversível em rutila. (Almeida, 2020)

A fase anatase possui uma alta mobilidade eletrônica e um valor de band gap 3,2 eV na região ultravioleta, contra um valor menor que 3,03 eV da fase rutila. Com isso, tem-se as propriedades semicondutoras e fotocatalíticas na fase anatase, enquanto a fase rutila essas propriedades são bastante inativas. A transição da fase anatase para rutila acontece normalmente entre 500 e 800 °C. (Neris, 2014)

Tanto o dióxido de titânio quanto o óxido de zinco absorvem bem a radiação UV, por serem semicondutores de largo band gap, com valores que vão de 3,0 a 3,2 eV para TiO₂ e 3,37 eV para ZnO. Entretanto esses óxidos são de uso limitado devido ao efeito de branqueamento que está relacionado diretamente ao espalhamento de luz. Além disso, possuem atividade fotocatalítica, podendo degradar os demais componentes da formulação. (Torbati; Javanbakht, 2020)

Em 2022, Pierote e colaboradores observaram que as formulações cosméticas de protetores solar além do filtro UV, continham ingredientes como conservantes, corantes e fragrâncias. A oxibenzona que é derivada da benzofenona e absorve raios UV é também frequentemente utilizada em cosméticos pela indústria farmacêutica.

Devido ao grande interesse da utilização de plantas na área cosmética, Pierote e colaboradros desenvolveram uma formulação cosmética para proteção solar contendo ZnO, TiO₂ e extrato de camomila. A camomila apresenta atividade antiinflamatória, antisséptica e efeito tranquilizante devido a presença de compostos bioativos como o abisabolol e quercetina

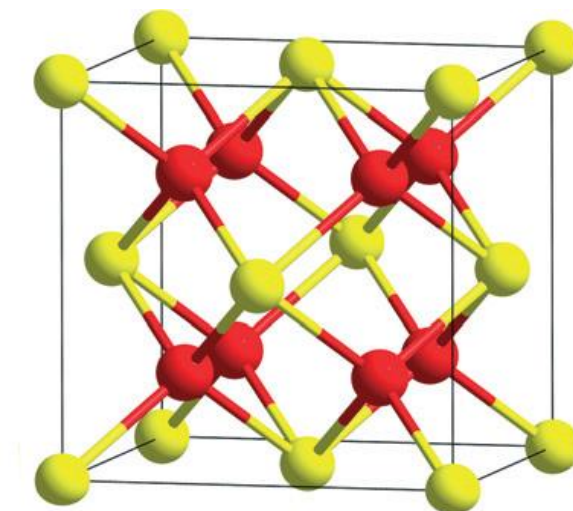
O produto apresentou boa espalhabilidade, e apesar da utilização do dióxido de titânio, o creme não apresentou coloração esbranquiçada muito provavelmente pela coloração amarelada característica do extrato de camomila utilizado. Testes físico-químicos foram realizados para avaliar coloração, pH, odor e textura do creme. Mostrando-se assim, estável durante a realização dos testes. (Pierote *et al.*, 2022)

Um outro composto inorgânico utilizado na preparação de protetores solares é o óxido de cério (CeO₂), este além de possuir excelente absorção de radiação UV é relativamente transparente à luz visível, o que não contribui para a aparência excessiva branca. No entanto, devido a sua alta atividade catalítica para a oxidação de materiais orgânicos, raramente tem sido usado comercialmente como protetor solar (Yabe; Sato, 2003).

2.3.2.3 Dióxido de Cério (CeO₂)

Como pode ser visto na Figura 8, o CeO₂ possui estrutura cristalina cúbica da fluorita (grupo espacial F_{m3m}), na qual os íons Ce⁴⁺ ocupam as posições dos vértices e das faces (formando uma estrutura cúbica de face centrada), enquanto os íons O²⁻ ocupam posições intersticiais octaédricas na rede formando uma estrutura cúbica simples dentro da estrutura cúbica de faces centradas. (Firmino, H. C. T., Nascimento, E. P., Neves, G. A. Menezes, 2018)

Figura 8: Estrutura cúbica do tipo fluorita do CeO₂: átomos de cério em amarelo e em vermelhos os átomos de oxigênio.



Fonte: Kenneth Reed; Alastair Cormack; Aniruddha Kulkarni; Mark Mayton; Dean Sayle, 2014.

O óxido de cério possui propriedades ópticas e catalíticas associadas ao par redox Ce³⁺/Ce⁴⁺, e ao seu valor de band gap de 3,19 eV. (Silva, 2021)

Normalmente, os valores de band gap de fotocatalisadores de TiO₂ quando dopados com cério tem-se apresentado menor do que quando comparados com TiO₂ puro, dependendo da quantidade de cério e do método utilizado para preparação dos fotocatalisadores. Esses fatores colaboram com o aumento da atividade fotocatalítica do TiO₂, alguns trabalhos mostram um efeito contrário, onde altos teores de cério poderiam favorecer a formação de centros de recombinação

dos pares eletrônicos, diminuindo a atividade fotocatalítica. Isso ocorre pois os elétrons desemparelhados do orbital 4f do cério podem capturar elétrons e lacunas foto gerados, detendo assim sua difusão sobre a superfície do TiO₂, reduzindo a atividade fotocatalítica. (Sossmeier, 2016)

2.3.2.4 Óxidos Mistos

A preparação de dois ou mais óxidos podem ocorrer simultaneamente durante o processo de síntese, com isso denomina-se a obtenção de óxidos mistos. A proporção entre os óxidos, porém variar de acordo com a necessidade e objetivo da aplicação.

Lima e colaboradores obtiveram através da metodologia sol-gel óxidos mistos contendo CeO₂:TiO₂, ZnO:CeO₂ e ZnO:CeO₂:TiO₂ (este último em diferentes proporções). A atividade fotocatalítica foi medida através da degradação do corante rodamina 101 e a análises de espectroscopia difusa foram utilizadas para confirmar a absorbância na região do UV e boa transmitância no visível para os óxidos mistos obtidos. (Lima, 2013)

2.3.3 Nanopartículas

Para que fosse atingido os requisitos de um material esteticamente mais aceitável, viu-se a necessidade de uma nova tecnologia de filtros inorgânicos e criou-se versões micro-particuladas destes óxidos.

A Iniciativa Nacional de Nanotecnologia dos Estados Unidos determina que nanotecnologia é a compreensão e o controle de matéria em dimensões aproximadamente entre 1 e 100 nm. (Meydan *et al.*, 2022)

Dependendo do órgão regulador, como a Comissão Europeia ou o Comitê Técnico 229 da Organização Internacional para Padronização (ISO), às vezes tamanhos na faixa de 1000 nm são considerados nanomateriais. Por ser uma área

em progresso, a nomenclatura está sendo frequentemente atualizada. (Leon; Chung; Rinaldi, 2020)

As partículas são reduzidas durante o processo de obtenção, para isso é necessário que as partículas não absorvam nem espalhem radiação visível, porém absorvam e espalhem a radiação UV, nessas versões os óxidos não causam o efeito de branqueamento sobre a pele e possuem uma faixa de tamanho de 70 a 200 nm. São vários os métodos para o controle dos tamanhos das partículas no momento de obtenção dos óxidos, como por exemplo o método de Pechini, sol gel e a precipitação homogênea (Flor; Davolos; Correa, 2008).

Mesmo sendo formulados em nanopartículas, na grande maioria das vezes, os filtros inorgânicos resultam em aglomerados gerando a formação de uma película não homogênea na pele e um baixo nível de proteção, além de uma má estética ao consumidor (Faure *et al.*, 2013).

2.3.4 Nanocompósitos contendo biopolímeros

Visando minimizar os problemas causados pelas nanopartículas e torná-las mais estáveis e homogêneas, buscam-se alternativas através dos nanocompósitos. Materiais compósitos são formados por duas ou mais fases separadas por uma interface, de tal forma que algumas das suas propriedades sejam modificadas pela interação dessas distintas fases. (Esteves; Barros-Timmons; Trindade, 2004) (Camargo; Satyanarayana; Wypych, 2009). Os nanocompósitos são materiais em que pelo menos um de seus componentes apresentam dimensões nanométricas. O interesse pelos nanocompósitos tem crescido acentuadamente, uma vez que estes compostos tendem a apresentar melhores propriedades quando comparados com os compósitos convencionais. (Camargo; Satyanarayana; Wypych, 2009; Moraes; Botan; Lona, 2014)

Os nanocompósitos poliméricos têm despertado elevado interesse científico e tecnológico devido às suas propriedades mecânicas e térmicas diferenciadas quando comparados aos polímeros puros ou aos compósitos tradicionais. Os

nanocompósitos podem ser preparados a partir de um polímero pré-formado (nanoprecipitação, emulsificação e evaporação de solvente) ou polimerização *In Situ* (polimerização por mini emulsão) (Frizzo *et al.*, 2019).

Os polímeros sintéticos são à base de petróleo, e buscando uma alternativa de maior compatibilidade ambiental tem-se os biopolímeros de recursos naturais, que são os candidatos mais favoráveis devido a seu potencial biodegradável, sua disponibilidade, e sua abundância (Balasubramanian Rukmanikrishnan. A, Samsoo Kima, Jintae Lee B, 2019).

2.3.4.1 Alginato de Sódio

Alguns biopolímeros que vêm sendo estudados são os alginatos, o alginato de sódio é um polissacarídeo de ocorrência natural, ele é originário do ácido algínico que é extraído das paredes celulares e espaços intercelulares das algas marrons (Figura 9), e foi descoberto em 1883 por E. C. C. Standford a partir da maceração dessas algas, seguido de extração alcalina, outra forma de ser gerado é por bactérias como a *Azotobacter vinelandii*. (Bessel, 2007)

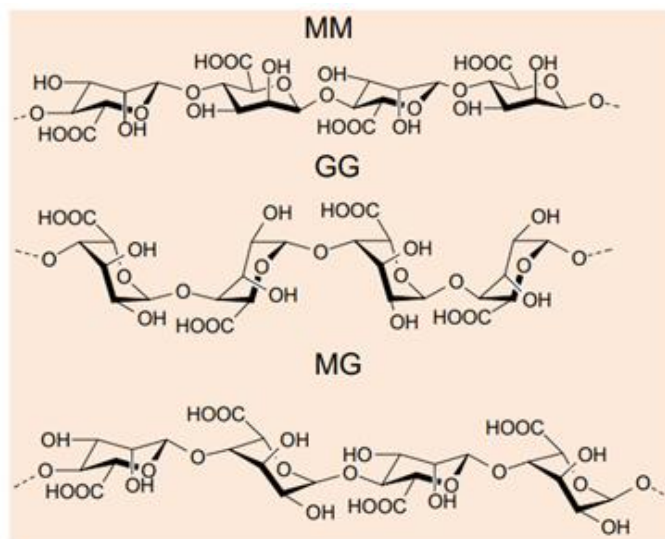
Figura 9: Algas das quais se extrai o alginato: a) *Laminaria digitata*; b) *Macrocystis pyrifera*.



Fonte: Pacheco, 2016

Este composto trata-se de um sal de sódio que em temperatura ambiente é solúvel em água, possui cadeia linear e é formado por unidades monoméricas dos ácidos β -D-manurônico (M) e α -L-gulurônico (G). Esses monômeros podem estar organizados em blocos sequenciais de apenas um dos monômero (-M-M-M-) ou (-G-G-G-) ou em blocos em que os monômeros se alternam (-M-G-M-G-M-G-), como visto na Figura 10. (Pacheco, 2016)

Figura 10: Estrutura em blocos dos ácidos (a) D-manurônico (M); (b) L-lurônico (G) e (c) unidades alternadas de ambos.



Fonte: Cacuro; Waldman, 2018

O peso molecular é uma das propriedades mais importantes dos alginatos, e ao alterar os fatores e condições de extração, alginatos de peso molecular variável podem ser produzidos. Os alginatos de sódio encontrados comercialmente possuem o peso entre 32.000 e 400.000 g/M.

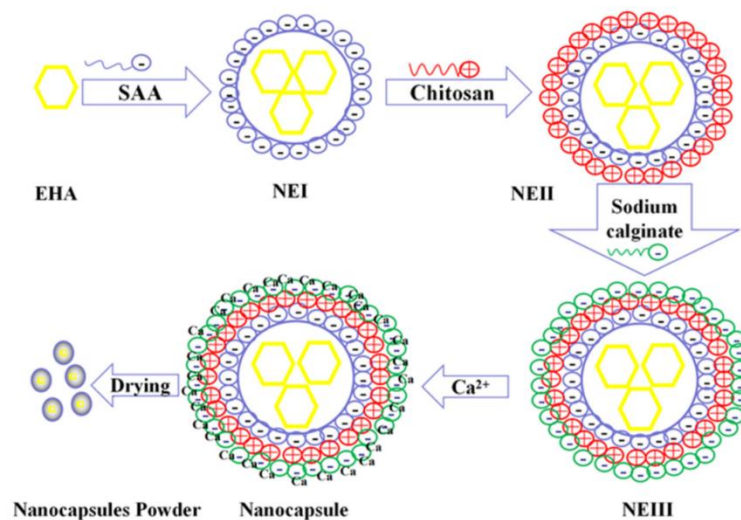
Algumas propriedades dos alginatos como viscosidade e formação de gel dependem de seu peso molecular, o alto peso molecular pode produzir géis, que não são viáveis para as aplicações industriais. (Hasnain *et al.*, 2020)

Apresenta-se atóxico e propriedades coloidais únicas, como por exemplo: espessamento, estabilização, suspensão, formação de filme, produção de gel e estabilização de emulsão. Os filmes formados por alginato são uniformes, formam boas barreiras de oxigênio, mas têm baixa resistência à água devido à sua natureza hidrofílica. (Costa *et al.*, 2018)

O estudo e a utilização para muitas aplicações biomédicas vem ocorrendo devido a sua biocompatibilidade, baixa toxicidade e custo relativamente baixo, o que permite vasta aplicações como na cicatrização de feridas, entrega de bioativos agentes como pequenas drogas químicas e proteínas, e transplante de células. Os géis de alginato também são promissores para o transplante de células na engenharia de tecidos, onde se é visado o fornecimento de tecidos artificiais e substituições de órgãos para pacientes que sofrem a perda ou falha de um órgão ou tecido. (Yong; Mooney, 2012)

Chuntao Chu e seus colaboradores abordaram o fato dos protetores solares em sua grande maioria serem compostos de filtros orgânicos e inorgânicos, e no presente trabalho utilizou-se o filtro orgânico EHA (2-Etilhexil-4-dimetilaminobezoato) como filtro UV que apresenta uma aplicação limitada devido sua fotoestabilidade. O contato do EHA diretamente a pele pode causar danos, e visando melhorar essa problemática viu-se a possibilidade do encapsulamento por nanocápsulas para que houvesse o controle da quantidade de EHA que será liberado evitando assim o contato direto com a pele e minimizando os possíveis danos causados. Segundo Chuntao, o encapsulamento de filtro solares apresentam baixa dispensabilidade em emulsão limitando assim a aplicação dos produtos de proteção solar. Uma nova estratégia foi utilizada, a forma de automontagem, o encapsulamento com a utilização de alginato de sódio e quitosana (biopolímero extraído do exoesqueleto de crustáceos) através do método LBL, camada por camada, como mostrado no esquema da Figura 11 abaixo.

Figura 11: Esquema de encapsulamento do EHA utilizando auto montagem através do método LBL.



Fonte: Chuntao Xu *et al*, 2022

Foi necessário a utilização da montagem de mais de dez camadas para que houvesse uma dispersão e fotoproteção de qualidade.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Na Tabela 3 encontram-se os reagentes necessários para desenvolvimento das sínteses.

Tabela 5: Reagentes utilizados.

NOME	FÓRMULA	PROCEDÊNCIA	PUREZA
Acetato de zinco	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Aldrich	99%
Ácido láctico	$C_3H_6O_3$	Vetec	84,5-85,5%;
Etanol	C_2H_5OH	Tedia	99,5%
Nitrato de Cério(III) Hexahidratado	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Loba Chemie	99,9%
Tetraisopropóxido de Titânio(IV)	$C_{12}H_{18}O_4Ti$	Aldrich	97%
Alginato de sódio	$(C_6H_7O_6Na)_x$	Sigma-Aldrich Corporation	

Fonte: O Autor, 2023.

3.2 Equipamentos

- Balança analítica Shimadzu AY220
- Bomba de ar
- Chapas de aquecimento e agitação magnética IKA C-MAG HS 7
- Condutivímetro Prolab DS-703A
- Forno para anéis 3000 10P – EDG EQUIPAMENTOS
- Lâmpada ULTRA-VITALUX E27 – OSRAM (300 W)
- Liofilizador
- Medidor de pH – Metrohm 827 pH lab

3.3 Síntese dos filtros UV inorgânicos

Óxidos puros e mistos de cério, zinco e titânio foram obtidos através da metodologia Sol-Gel. O processo sol-gel é baseado na reação de hidrólise e condensação de precursores alcóxidos e não-alcóxidos (dispersões coloidais formadas a partir de sais inorgânicos ou orgânicos). (Scherer, 1990)

A Tabela 4 resume as condições de síntese que foram empregadas na obtenção dos filtros UV inorgânicos.

Tabela 6: Condições experimentais para síntese dos filtros UV inorgânicos- Proporções e estabilizantes.

Amostra	ZnO	CeO₂	TiO₂	Estabilizante	Calcinação
ZnO:Ce:Ti	8	1	1	-	-
ZnO:Ce:Ti	8	1	1	Ácido Lático	-
ZnO:Ce:Ti	8	1	1	-	700 °C
ZnO:Ce:Ti	8	1	1	Ácido Lático	700 °C
ZnO	1	0	0	Ácido Lático	700 °C
CeO ₂	0	1	0	Ácido Lático	700 °C
TiO ₂	0	0	1	Ácido Lático	700 °C

ZnO:Ce:Ti: óxido misto

Fonte: O Autor, 2023.

3.3.1 Síntese dos óxidos mistos

Para a síntese do óxido misto ZnO:Ce:Ti os precursores utilizados foram acetato de zinco (II), solução etanólica de nitrato de cério (III) (0,10 mol.L⁻¹) e tetraisopropóxido de titânio(IV), respectivamente, em meio etanólico na proporção descrita na Tabela 4.

Com isso, pesou-se 0,224 g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e adicionou-se 23,5 mL de etanol anidro e 1,50 mL de solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. As duas soluções foram misturadas, e a elas adicionados 43,5 μL de tetraisopropóxido de Titânio (IV) e mantida em refluxo e agitação magnética constante por 4 h, resultando em uma solução transparente e homogênea.

Nas amostras em que a síntese ocorreu na presença de ácido láctico, foram feitas 10 adições de 20 μL deste estabilizante a cada dez minutos. Após o refluxo (como demonstrado na Figura 12), a solução foi mantida na geladeira por no mínimo 24 horas.

Figura 12: Sistema de refluxo



Fonte: O Autor, 2022.

Após a síntese dos óxidos mistos ($\text{ZnO}:\text{Ce}:\text{Ti}$), durante o processo de secagem e maceração das amostras percebeu-se a necessidade da utilização do ácido láctico. As sínteses em que não foram utilizadas o estabilizante apresentaram enorme dificuldade para a obtenção da amostra na forma de pó. A partir desta constatação, as demais sínteses foram realizadas apenas na presença de ácido láctico.

3.3.2 Síntese do ZnO

A 25,0 mL de etanol anidro foram adicionados 0,224 g de Zn (CH₃COO)₂·2H₂O, o sistema foi mantido em refluxo e agitação magnética, durante a síntese foram realizadas 10 adições de 20 µL de ácido láctico. O sistema foi mantido nessas condições por 4 horas, resultando em uma solução transparente e homogênea.

3.3.3 Síntese do CeO₂

A 25,0 mL de etanol anidro foram adicionados 1,19 g de Ce (NO₃)₃·6H₂O para a obtenção de uma solução com concentração final de 0,11 mol/L. O sistema foi mantido em refluxo e agitação magnética, durante a síntese foram realizadas 10 adições de 20 µL de ácido láctico. O sistema foi mantido nessas condições por 4 horas, resultando em uma solução transparente e homogênea.

3.3.4 Síntese do TiO₂

Pesou-se 0,78 g de C₁₂H₁₈O₄Ti e adicionou-se etanol anidro até completar um volume final de 25,0 mL. O sistema foi mantido em refluxo e agitação magnética, durante a síntese foram realizadas 10 adições de 20 µL de ácido láctico. O sistema foi mantido nessas condições por 4 horas, resultando em uma solução transparente e homogênea.

3.3.5 Secagem e calcinação das amostras

Os óxidos mistos, e ZnO, CeO₂ e TiO₂ puros, foram obtidos por evaporação lenta do solvente através de aquecimento ~150 °C e posterior calcinação a 700 °C

durante 2 h, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min.

3.4 Síntese dos bionanocompósitos

Para a preparação dos nanocompósitos uma solução aquosa de alginato de sódio de concentração 3% m/v foi preparada sob agitação magnética e temperatura ambiente por 24 horas, resultando em uma solução com aspecto gelatinoso. Por se tratar de um polímero natural, o armazenamento é feito na geladeira para assim evitar a proliferação de fungos.

3.4.1 Síntese dos bionanocompósitos In Situ

As sínteses dos nanocompósitos In Situ foram realizadas sob o sistema de refluxo assim como nas sínteses dos óxidos puros. A proporção entre o óxido puro e alginato de sódio utilizada foi 1:1 m/m.

3.4.2 Síntese do bionanocompósito de ZnO e alginato de sódio

A 25,0 mL de etanol anidro foram adicionados 0,224 g de Zn (CH₃COO)₂·2H₂O, o sistema foi mantido em refluxo e agitação magnética, durante a síntese foram realizadas 10 adições de 20 µL de ácido láctico. Após esse processo, adicionou-se lentamente um volume de 3,33 mL de alginato de sódio, e mantido o sistema nessas condições por 4 horas.

3.4.3 Síntese do bionanocompósito de CeO₂ e alginato de sódio

A 25,0 mL de etanol anidro foram adicionados 1,19 g de Ce (NO₃)₃·6H₂O para a obtenção de uma solução com concentração final de 0,11 mol/L. O sistema foi

mantido em refluxo e agitação magnética, durante a síntese foram realizadas 10 adições de 20 μL de ácido láctico. Após esse processo, adicionou-se lentamente um volume de 23 mL de alginato de sódio, e mantido o sistema nessas condições por 4 horas.

3.4.4 Síntese do bionanocompósito de TiO_2 e alginato de sódio

Pesou-se 0,78 g de $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Ti}$ e adicionou-se etanol anidro até completar um volume final de 25,0 mL. O sistema foi mantido em refluxo e agitação magnética, durante a síntese foram realizadas 10 adições de 20 μL de ácido láctico. Após esse processo, adicionou-se lentamente um volume de 13 mL de alginato de sódio, e mantido o sistema nessas condições por 4 horas.

3.4.5 Síntese do bionanocompósitos dos óxidos mistos e alginato de sódio

Para a síntese do óxido misto $\text{ZnO}:\text{Ce}:\text{Ti}$ os precursores utilizados foram acetato de zinco (II), solução etanólica de nitrato de cério (III) ($0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e tetraisopropóxido de titânio(IV), respectivamente, em meio etanólico na proporção descrita na Tabela 4.

Com isso, pesou-se 0,224 g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e adicionou-se 23,5 mL de etanol anidro e 1,50 mL de solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. As duas soluções foram misturadas, e a elas adicionados 43,5 μL de $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Ti}$ e mantida em refluxo e agitação magnética. Após esse processo, adicionou-se aos poucos e totalizando um volume de 10 mL de alginato de sódio, e mantido o sistema nessas condições por 4 horas.

Após a retirada do sistema de refluxo, os produtos de todas as sínteses foram armazenados na geladeira.

3.4.6 Preparação dos bionanocompósitos por dispersão

A preparação dos nanocompósitos por dispersão foram realizadas utilizando o óxido puro sintetizado e caracterizado e uma solução de alginato de sódio 3% m/v. O óxido foi adicionado a 10 mL de água e levado ao ultrassom por 20 minutos, logo após foi adicionado à solução de alginato de sódio e mantido sob agitação magnética e temperatura ambiente por 24 horas. A proporção entre o óxido puro e alginato de sódio podem ser observadas na Tabela 5 abaixo:

Tabela 7: Proporção em massa de óxido e alginato de sódio

NANOCOMPÓSITO	% ÓXIDO PURO	% ALGINATO DE SÓDIO 3% M/V
ZnO 10	10	90
ZnO 50	50	50
CeO ₂ 10	10	90
CeO ₂ 50	50	50
TiO ₂ 10	10	90
TiO ₂ 50	50	50
ZnO:Ce:Ti 10	10	90
ZnO:Ce:Ti 50	50	50

Fonte: O Autor, 2022.

Após as 24 horas, os produtos de todas as sínteses foram armazenados na geladeira.

3.4.7 Centrifugação dos bionanocompósitos obtidos

Após a retirada dos produtos da geladeira, fez-se necessário a utilização da centrífuga para a retirada do material da solução tanto das sínteses In Situ quanto por dispersão, e diferentemente da síntese dos óxidos puros os nanocompósitos não

sofreram o processo de calcinação uma vez que a temperatura inicial de degradação do alginato de sódio é em torno de 230 °C.

Após a centrifugação percebeu-se que o material obtido possuía o aspecto gelatinoso o que dificultava a manipulação para as caracterizações e viu-se a necessidade da utilização do processo de liofilização.

3.4.8 Liofilização dos bionanocompósitos

Liofilização é um processo de secagem de um material, ou seja, desidratação através da sublimação (mudança do estado sólido diretamente para o estado gasoso, sem passar pelo estado líquido). Para a realização deste processo, o material passou pelo processo de congelamento por no mínimo 24 horas, conseqüentemente, todo o seu conteúdo de água está na forma de gelo. O processo de liofilização ocorreu em um vácuo de 275 µHG e uma temperatura de condensação de -45 °C por um período de 48 horas, e obteve-se um material em pó.

3.5 **Técnicas de Caracterização**

3.5.1 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e Raman

As determinações dos grupos funcionais das amostras tão bem como a conclusão da caracterização estrutural foram realizadas através das espectroscopias de infravermelho. Os espectros de infravermelho serão obtidos em um espectrofotômetro FT-IR Perkin Elmer Frontier situado no IQ-UERJ.

Os espectros Raman foram realizados em colaboração com o Laboratório de Terras Raras (DQ-USP), coordenado pelo Prof. Osvaldo A. Serra. Os espectros Raman foram coletados no equipamento TacticID-GP (B&W Tek) composto por laser

de excitação de 785 nm e 300 mW. Os espectros foram coletados no modo estático de 100 a 1000 cm^{-1} .

3.5.2 Difratometria de Raios X (DRX)

A caracterização estrutural dos compostos foi realizada através da difração de raios X do pó. As análises foram realizadas no Difratorômetro X'Pert PRO (Philips, Panalytical) e no Difratorômetro Bruker (Advence D8) operando com radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ 1,54 Å. Os parâmetros de cela unitária e tamanho de cristalitos foram calculados a partir dos difratogramas empregando o software MAUD[®] para os refinamentos.

3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da MEV analisou-se a forma e tamanho médio das partículas para análise qualitativa das amostras. Usualmente, as amostras são dispersas em solventes voláteis e suspensas com o auxílio de ultrassom. As imagens foram obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura Field Emission Gun (MEV-FEG) do Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais - NANOFAB, do Departamento de Engenharia Mecânica da UERJ

3.5.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

Os espectros de absorção dos sólidos foram obtidos por reflectância difusa, além do perfil de absorção, os resultados provenientes da técnica permitiram o cálculo da energia de gap dos sólidos sintetizados. As análises foram realizadas

utilizando um espectrofotômetro Ocean Optics HR2000+ equipado com fonte de luz UV-Vis_NIR DH-2000-BAL (lâmpadas deutério e halógena) fibra de detecção de reflexão e retroespalhamento R400-7-UV-Vis, pertencente ao Laboratório de Terras Raras do Departamento de Química da FFCLRP-USP. Os espectros foram obtidos em modo de reflectância difusa.

3.5.5 Atividade Fotocatalítica

A atividade fotocatalítica das amostras foi medida pelo método da determinação condutométrica com irradiação de luz utilizando-se lâmpada de ULTRA-VITALUX E27 OSRAM (300 W) e o condutivímetro Prolab DS-703A .

O método avalia o comportamento dos materiais na presença de um óleo, calor, agitação e luz. Envolvendo, então, a oxidação e/ou degradação do óleo em questão (Lima; Sousa Filho; Serra, 2016). Neste método utiliza-se o princípio Rancimat[®] associado a uma fonte luminosa na região de interesse, o óleo é aquecido a 120 °C na presença e ausência de amostra com a injeção de fluxo de ar contínuo. As substâncias oxidadas, voláteis, são carregadas pelo fluxo de ar e coletadas em água, alterando sua condutância de acordo com a quantidade de espécies formadas.

Para a determinação da atividade fotocatalítica foram utilizados 3 mL de óleo de rícino e 40 mg de amostra que foram submetidos as condições descritas anteriormente por um período de 5 horas. Os valores de condutividade foram coletados a princípio com intervalos de 5 min, e após 30 min de experimento o intervalo de coleta passou a ser de 30 min. Os valores de condutividade foram coletados com esses intervalos de tempo afim de avaliar a taxa de degradação ao longo do tempo.

3.5.6 Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta foram realizadas no espectrômetro de correlação de fótons Malvern Zetasizer 3000 HSA do Laboratório de Fenômenos Interfaciais e Termodinâmica (LaFIT) - UERJ, supervisionado pelo professor Eduardo Lima.

Para a realização do experimento foram preparadas amostras de diferentes pH (2, 4, 6, 8 e 10) com mesma força iônica e quantidade de ZnO, ZnO In Situ e ZnO 90:10, obtidas através das metodologias de Sol-Gel, In Situ e por dispersão respectivamente. A força iônica foi mantida com solução de NaCl (10^{-3} mol L⁻¹) e o pH das soluções foi ajustado com soluções de NaOH e HCl.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

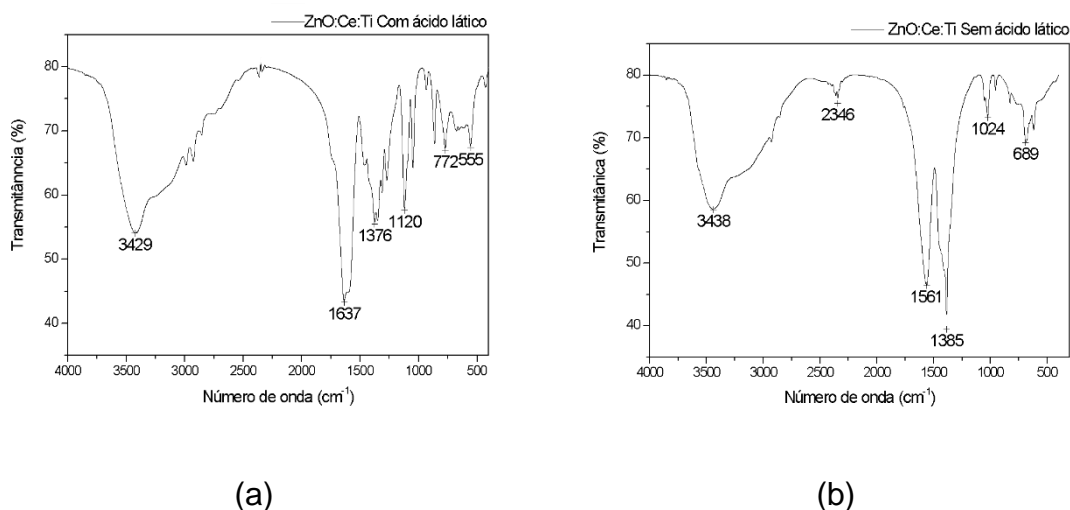
Foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para a determinação dos grupos funcionais presentes na amostra, essa análise foi realizada na faixa de 500 – 4000 cm^{-1} para as todas as amostras.

4.1.1 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) dos óxidos

É possível observar nos espectros da Figura 13 uma banda larga, em torno de 3430 cm^{-1} que corresponde ao estiramento do OH, presente na água de hidratação nas amostras. A banda de vibração em torno de 1380 cm^{-1} correspondente à vibração de estiramento N-O do precursor Ce (NO₃)₃.

Os números de onda em 1637 e 1376 cm^{-1} para a amostra com ácido láctico (a) são atribuídos aos modos de vibração de estiramento antissimétrico e simétrico de COO⁻ presente no precursor acetato de zinco, enquanto na amostra sem ácido láctico (b) essas bandas se apresentam em torno de 1561 e 1385 cm^{-1} .

Figura 13: FTIR dos óxidos mistos de ZnO:Ce:Ti sintetizados: a) com ácido láctico e b) sem ácido láctico.

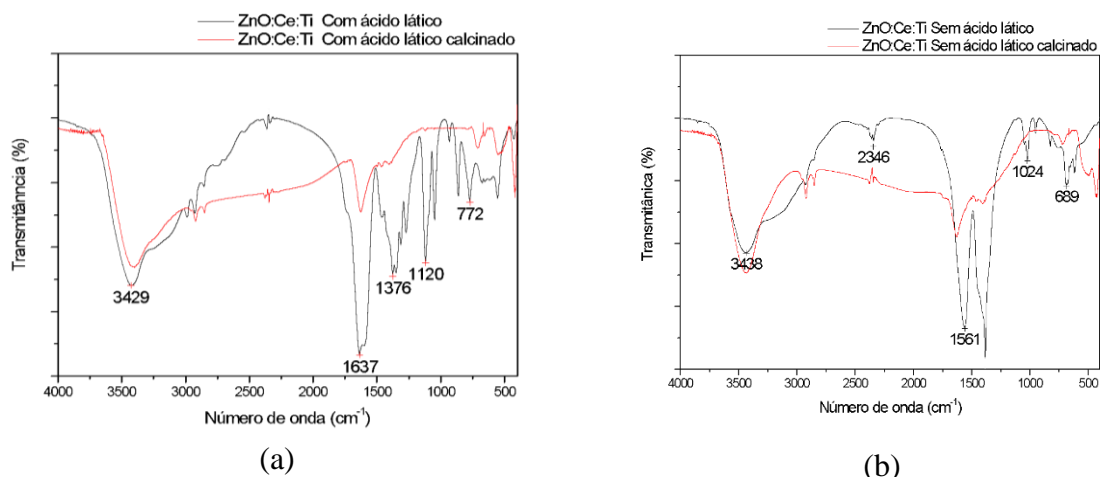


Fonte: O Autor, 2023.

As bandas em torno de 500 cm⁻¹ são atribuídas a ligação Metal-Oxigênio (M-O), o que demonstra a formação do óxido misto.

As amostras foram calcinadas à 700 °C por 2 horas, e após esse processo é possível perceber o desaparecimento de bandas referente a substâncias orgânicas tanto no óxido misto sem ácido láctico, Figura 12 (a), quanto no óxido misto com ácido láctico na Figura 14 (b).

Figura 14: Espectros de absorção na região do infravermelho dos óxidos mistos de ZnO:Ce:Ti antes (-) e após (-) calcinação: (a) com ácido láctico e (b) sem ácido láctico.

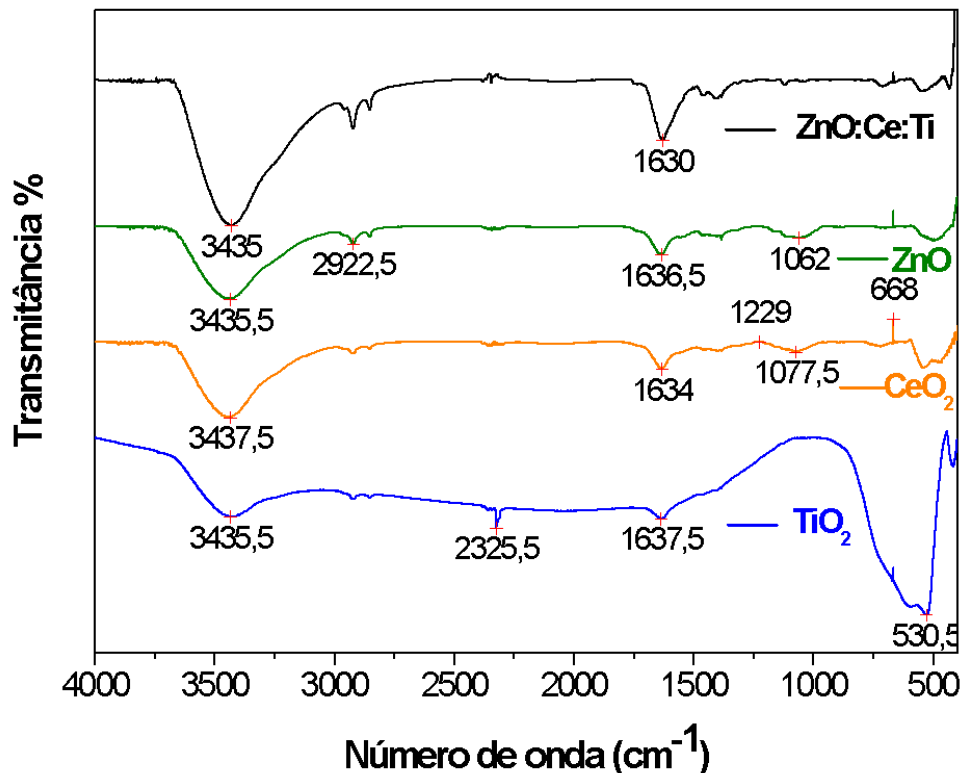


Fonte: O Autor, 2023.

Com isso, podemos concluir a importância da calcinação da amostra após a síntese dos óxidos, garantindo assim a retirada dos materiais orgânicos presentes.

A calcinação do dióxido de titânio possui uma importância ainda maior, pois é nesse processo que a fase anatase (fotocatalítica) sofre uma transição para a fase rutila (fotoprotetora), que é a fase de interesse deste trabalho. Com isso, as demais análises foram feitas apenas a partir dos materiais calcinados como mostrado na Figura 15.

Figura 15: Espectros de absorção na região do infravermelho dos (-) óxidos mistos de ZnO:Ce:Ti, (-) ZnO, (-) CeO₂, e (-) TiO₂.



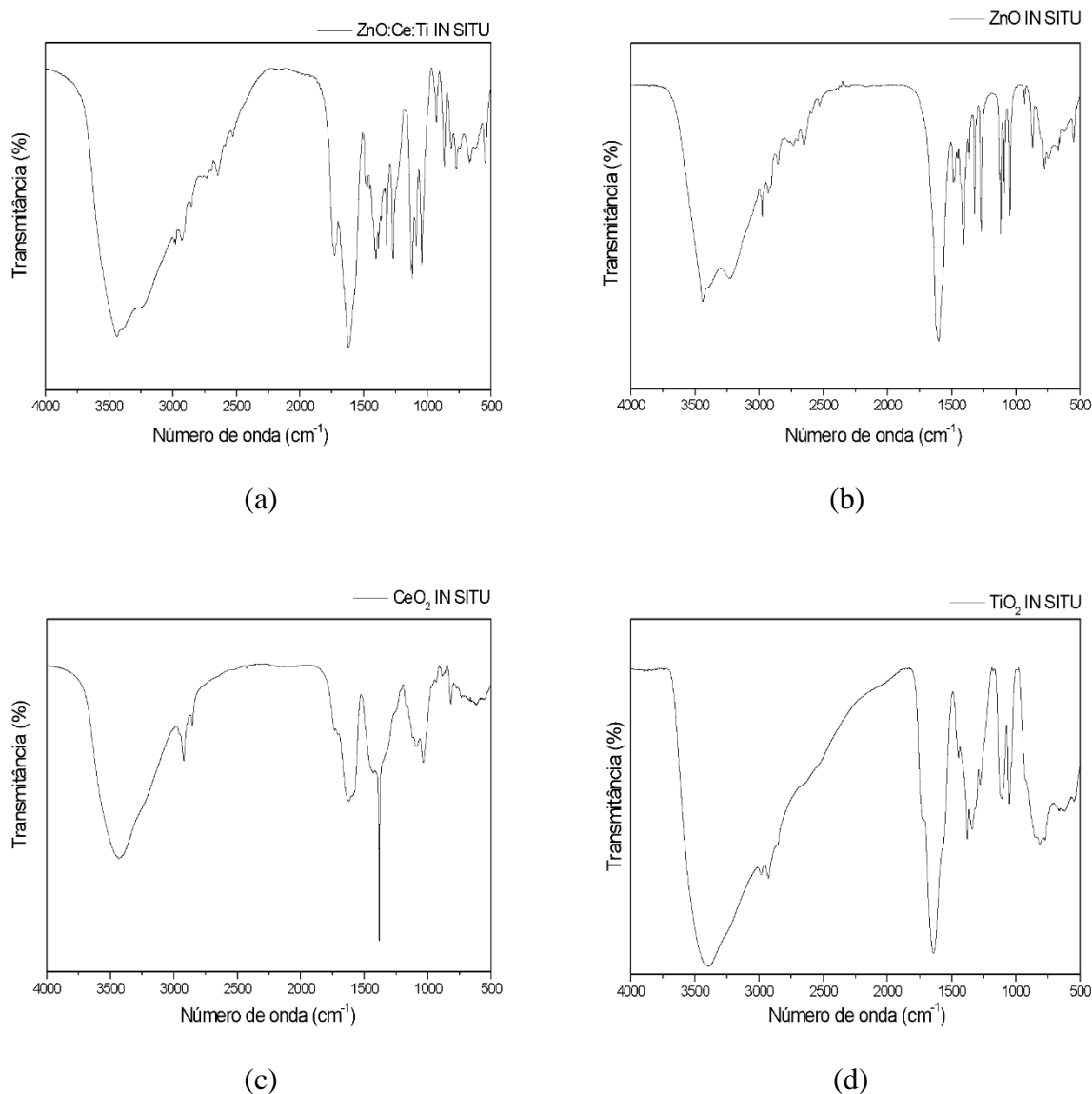
Fonte: O Autor, 2023.

Na Figura 15 é possível observar em todas as variações de óxidos uma banda larga, em torno de 3430 cm⁻¹ que corresponde ao estiramento do OH, presente na água de hidratação nas amostras e bandas em torno de 500 cm⁻¹ são atribuídas a ligação M-O, o que demonstra a formação dos óxidos.

4.1.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) dos bionanocompósitos In Situ

Na Figura 16 pode-se observar os espectros de absorção na região do infravermelho referente aos nanocompósitos In Situ, é possível constatar que assim como nos óxidos puros uma banda larga, em torno de 3430 cm^{-1} que corresponde ao estiramento do OH, presente na água de hidratação nas amostras e bandas em torno de 500 cm^{-1} são atribuídas a ligação Metal-O, o que demonstra a formação dos óxidos.

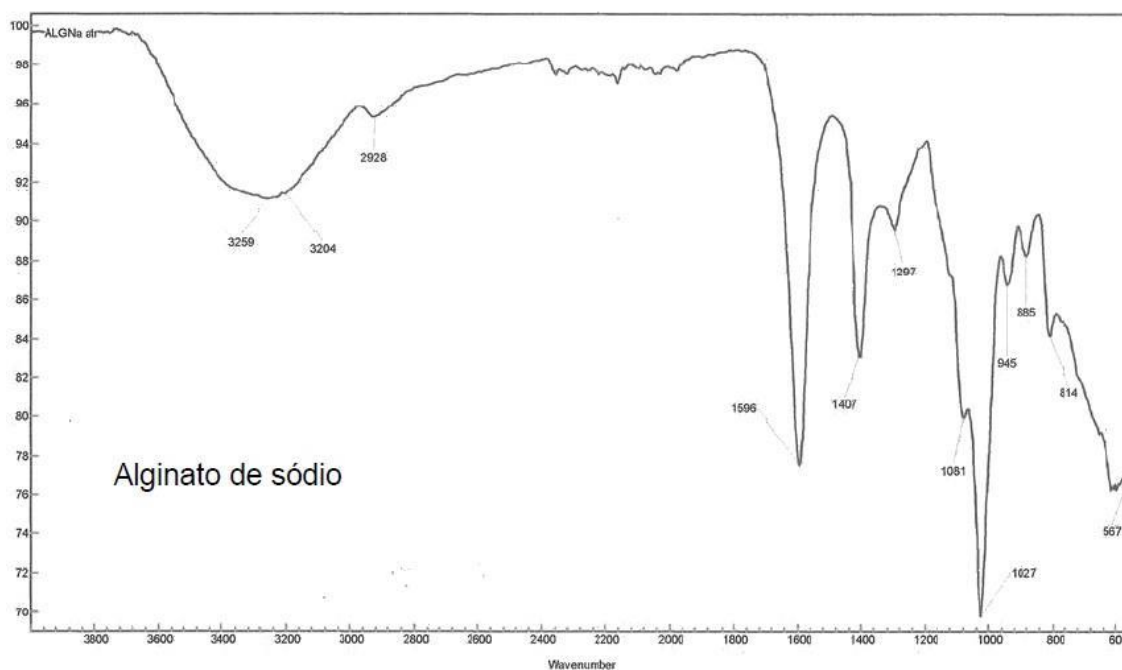
Figura 16: Espectros de absorção na região do infravermelho dos nanocompósitos In Situ (a) ZnO:Ce:Ti, (b) ZnO, (c) CeO₂ e (d) TiO₂.



Além das bandas características da formação do óxido e da água, podemos observar uma grande sobreposição de bandas nas regiões entre aproximadamente 900 e 1600 cm^{-1} . Essas bandas podem estar relacionadas com os percursos utilizados, uma vez que o material não foi calcinado após a síntese, e como visto anteriormente, esse fator era de grande importância para garantir a retirada dos materiais orgânicos presentes.

Outro fator que está relacionado a essas bandas sobrepostas é a presença do próprio alginato de sódio, na Figura 17 tem-se o FTIR do alginato de sódio.

Figura 17: Espectros de absorção na região do infravermelho do Alginato de Sódio



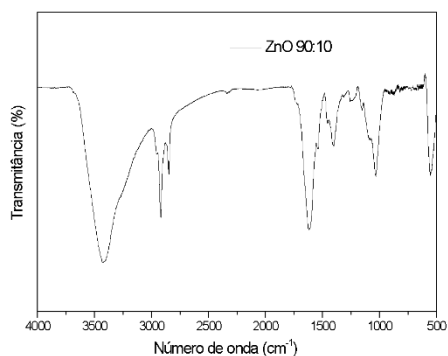
Fonte: Araújo, 2014

Pode-se observar as bandas nas regiões em torno de 1407 característico do estiramento assimétrico dos grupos carboxílicos. A sobreposição que ocorre entre 1100-1350 cm^{-1} refere-se as vibrações das ligações C-C, C-H e C-O-C. (Araújo, 2014)

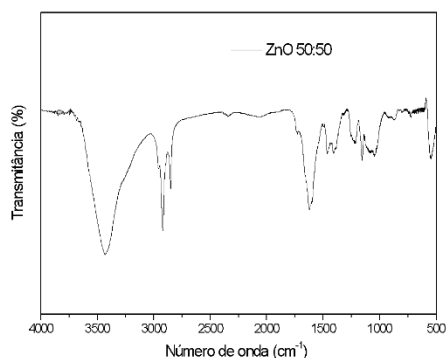
4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) dos bionanocompósitos por dispersão

Na Figura 18 podemos observar uma redução de bandas quando comparado com o os espectros dos nanocompósitos In Situ (Figura 16). Isso deve-se muito provavelmente pelo fato dos óxidos terem passado pelo processo de calcinação antes da produção do nanocompósito.

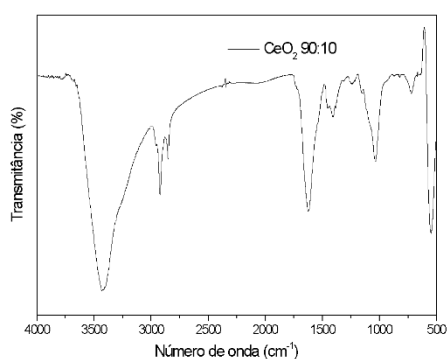
Figura 18: Espectros de absorção na região do infravermelho dos nanocompósitos por dispersão (a) ZnO 90:10, (b) ZnO 50:50, (c) CeO₂ 90:10, (d) CeO₂ 50:50, (e) TiO₂ 90:10, (f) TiO₂ 50:50, (g) ZnO:Ce:Ti 90:10, e (h) ZnO:Ce:Ti 50:50 (continua)



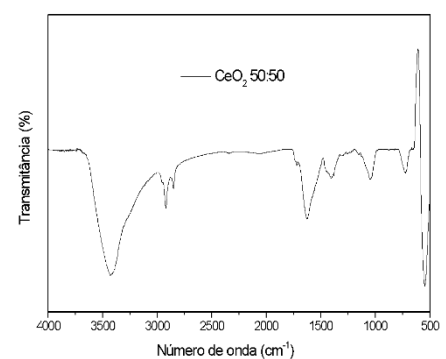
(a)



(b)

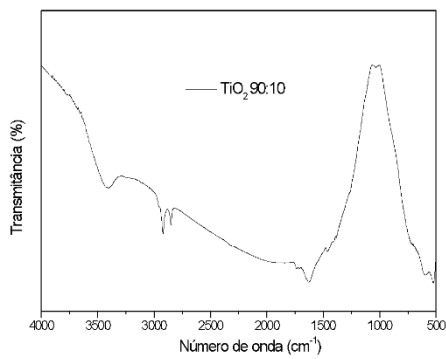


(c)

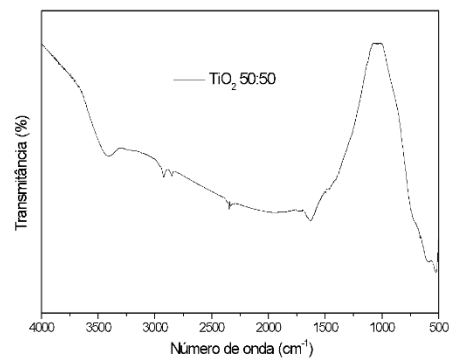


(d)

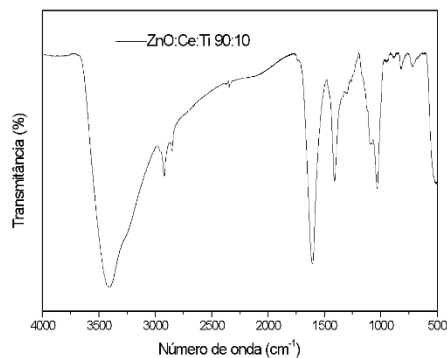
Figura 19: Espectros de absorção na região do infravermelho dos nanocompósitos por dispersão (a) ZnO 90:10, (b) ZnO 50:50, (c) CeO₂ 90:10, (d) CeO₂ 50:50, (e) TiO₂ 90:10, (f) TiO₂ 50:50, (g) ZnO:Ce:Ti 90:10, e (h) ZnO:Ce:Ti 50:50 (conclusão)



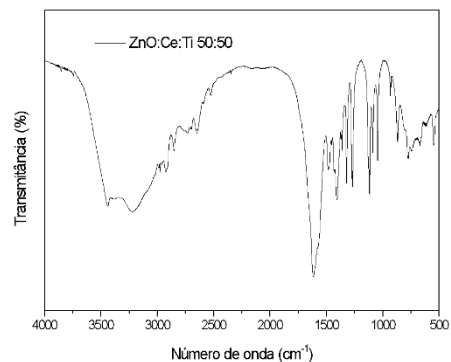
(e)



(f)



(g)

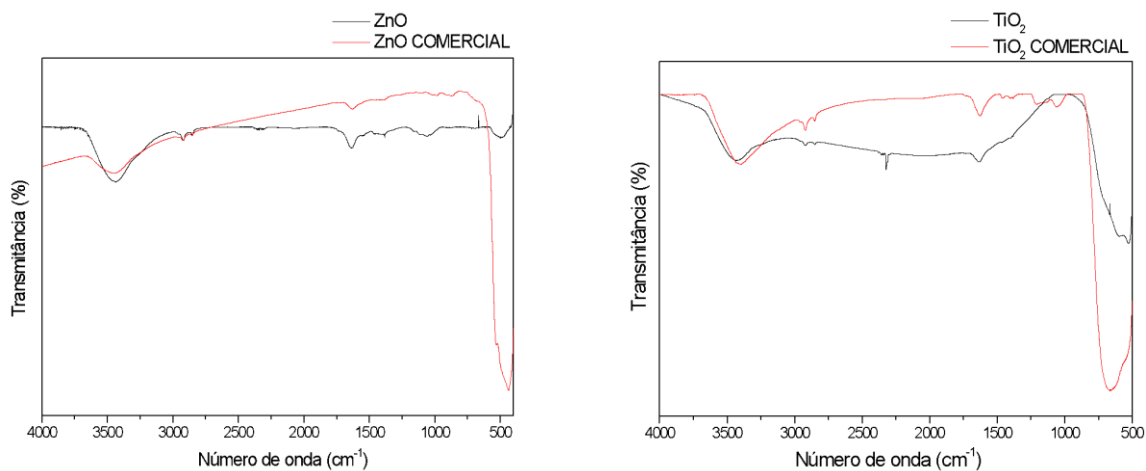


(h)

Fonte: O Autor, 2023.

Amostras comerciais de ZnO e TiO₂ (rutila) foram adquiridas a fim de serem comparadas com os óxidos sintetizados, e na Figura 19 pode-se observar os FTIR dessas amostras. Ressalta-se a similaridades dos espectros dos óxidos puros sintetizados e os comerciais.

Figura 20: Espectros de absorção na região do infravermelho: óxidos comerciais x óxidos sintetizados (a) ZnO e (b) TiO₂



(a)

(b)

Fonte: O Autor, 2023.

Apesar do FTIR não ser a técnica adequada para a caracterização dos materiais obtidos, com ele foi possível observar a formação dos óxidos puros através da banda característica da ligação metal-oxigênio (500 cm^{-1}), assim como a importância da calcinação durante seu processo de obtenção para principalmente para a obtenção do TiO₂ na fase rutila.

Para os bionanocompósitos in situ a identificação da ligação metal-oxigênio através do FTIR é ineficiente uma vez que o alginate de sódio também possui uma banda característica nessa região.

4.2 Espectro Raman

4.2.1 Espectro Raman dos óxidos

Na Figura 20 tem-se os espectros de Raman dos óxidos puros e misto. Na Figura 20 (a) os modos vibracionais E₂ em aproximadamente 439 cm^{-1} e A₁ em aproximadamente 578 cm^{-1} foram observados, o que confirma a formação de ZnO hexagonal. (Azam; Babkair, 2014) Na Figura 20 (b) é possível

observar um pico em torno de 465 cm^{-1} atribuída ao modo de fônion óptico Raman triplamente degenerado (F_{2g}). (Zamiri *et al.*, 2015)

Os espectros Raman na Figura 20 (c), mostram que os picos são referentes ao óxido de titânio na fase anatase devido à presença dos modos vibracionais E_g (147), B_{1g} (401) e o A_{1g} (520) e E_g (642) e na fase rutila devido à presença dos modos vibracionais B_{1g} (237), E_g (450) e A_{1g} (615), destacados em vermelho e verde respectivamente. (Challagulla *et al.*, 2017). Com isso foi possível observar que houve a formação das duas fases cristalinas do TiO_2 , o que se torna um problema para este trabalho uma vez que a fase anatase é fotocatalítica, ou seja, exerce a função contrária da desejada.

Figura 21: Espectros Raman (a) ZnO:Ce:Ti, (b) ZnO, (c) CeO_2 e (d) TiO_2 . (continua)

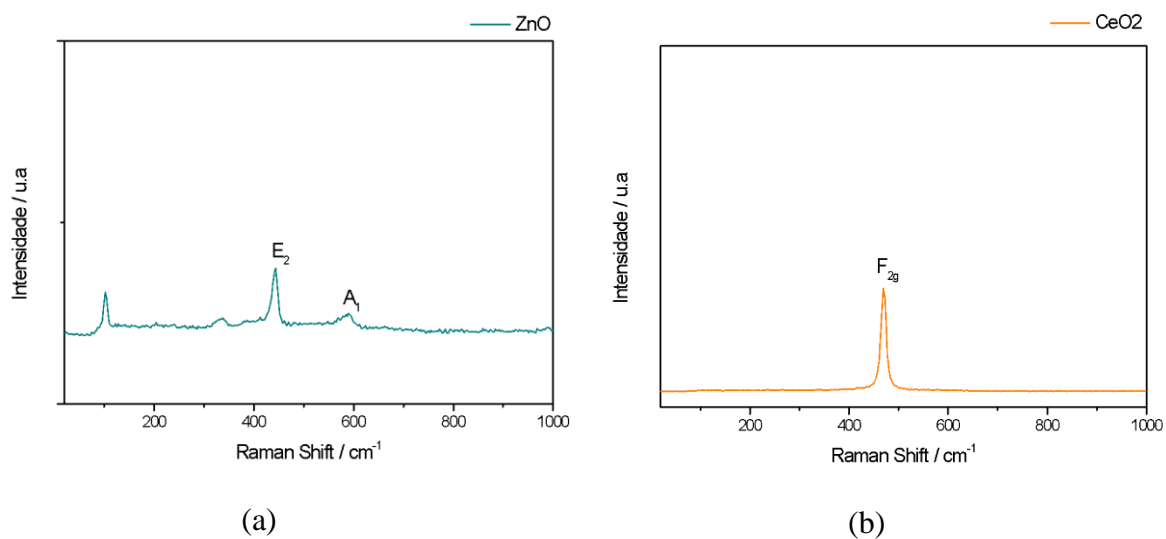
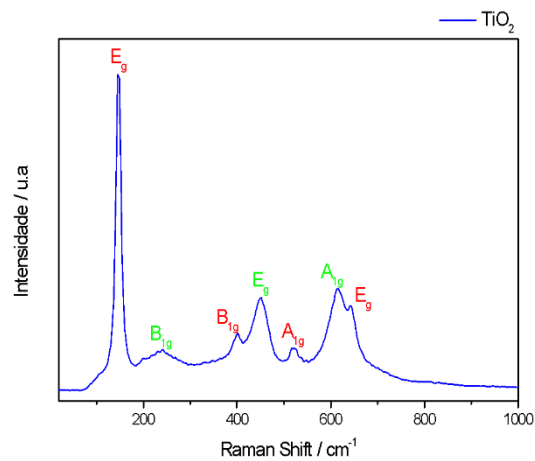


Figura 22: Espectros Raman (a) ZnO:Ce:Ti, (b) ZnO, (c) CeO₂ e (d) TiO₂.
(conclusão)

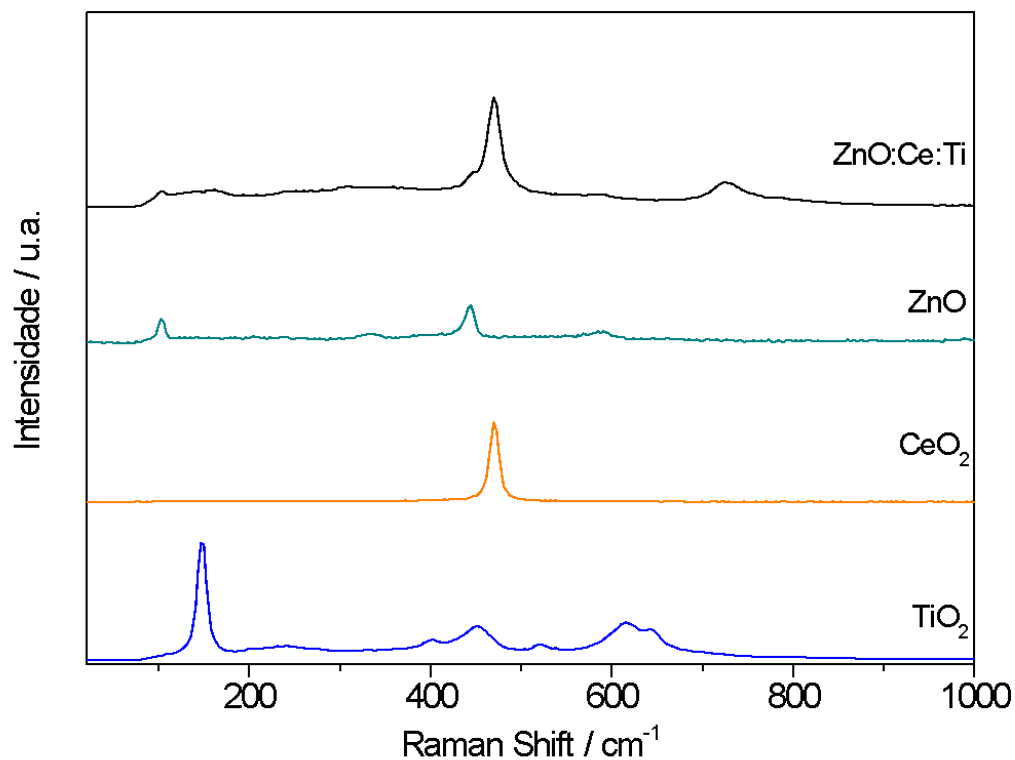


(c)

Fonte: O Autor, 2023.

Na Figura 21 é possível comparar os óxidos de zinco, cério e titânio puros com o óxido misto, e com isso observar a presença dos três óxidos na mistura.

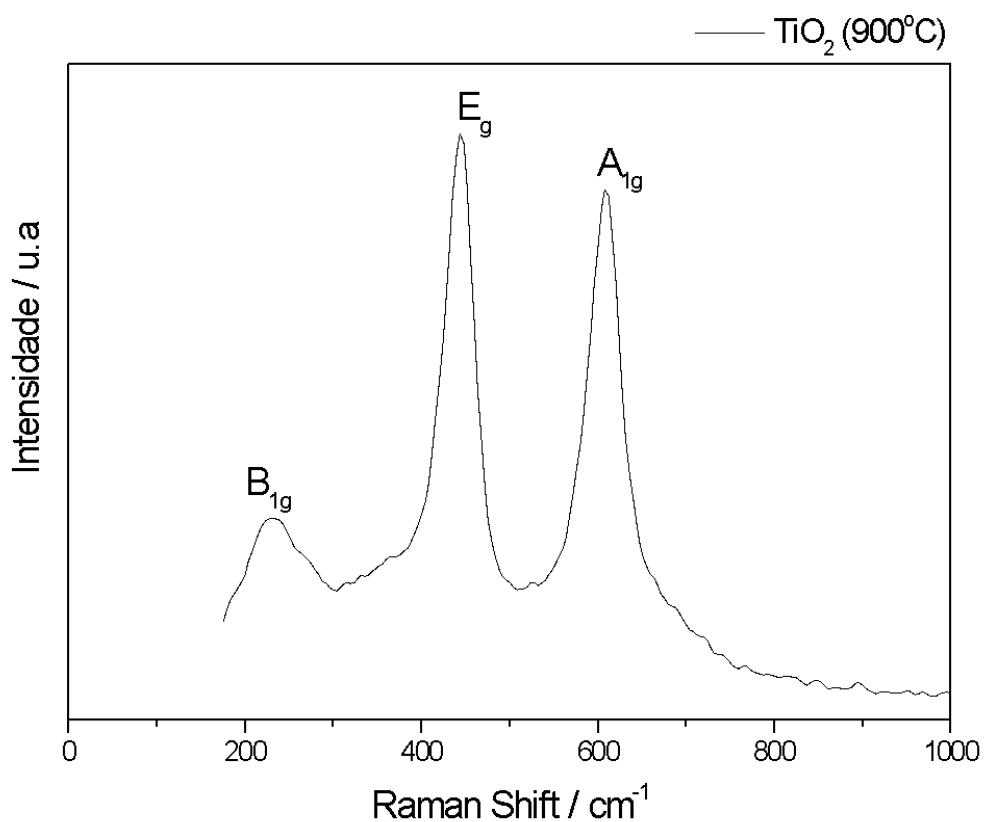
Figura 23: Espectro Raman dos óxidos



Fonte: O Autor, 2023.

Como observado na Figura 20, para o TiO₂ obtido e calcinado a 700 °C uma mistura das fases rutila e anatase foi verificada, e visando obter apenas a fase rutila, realizou-se a síntese novamente como descrito na sessão 4.1.4, porém a calcinação foi realizada a 900 °C por 2 horas, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min.

Observando a Figura 22 abaixo podemos observar a presença dos modos vibracionais B_{1g} (237), E_g (450) e A_{1g} (615) referentes somente a fase rutila. (Challagulla *et al.*, 2017) Com isso podemos verificar que a calcinação do TiO₂ a 900°C foi eficaz para a obtenção da fase com atividade fotoprotetora.

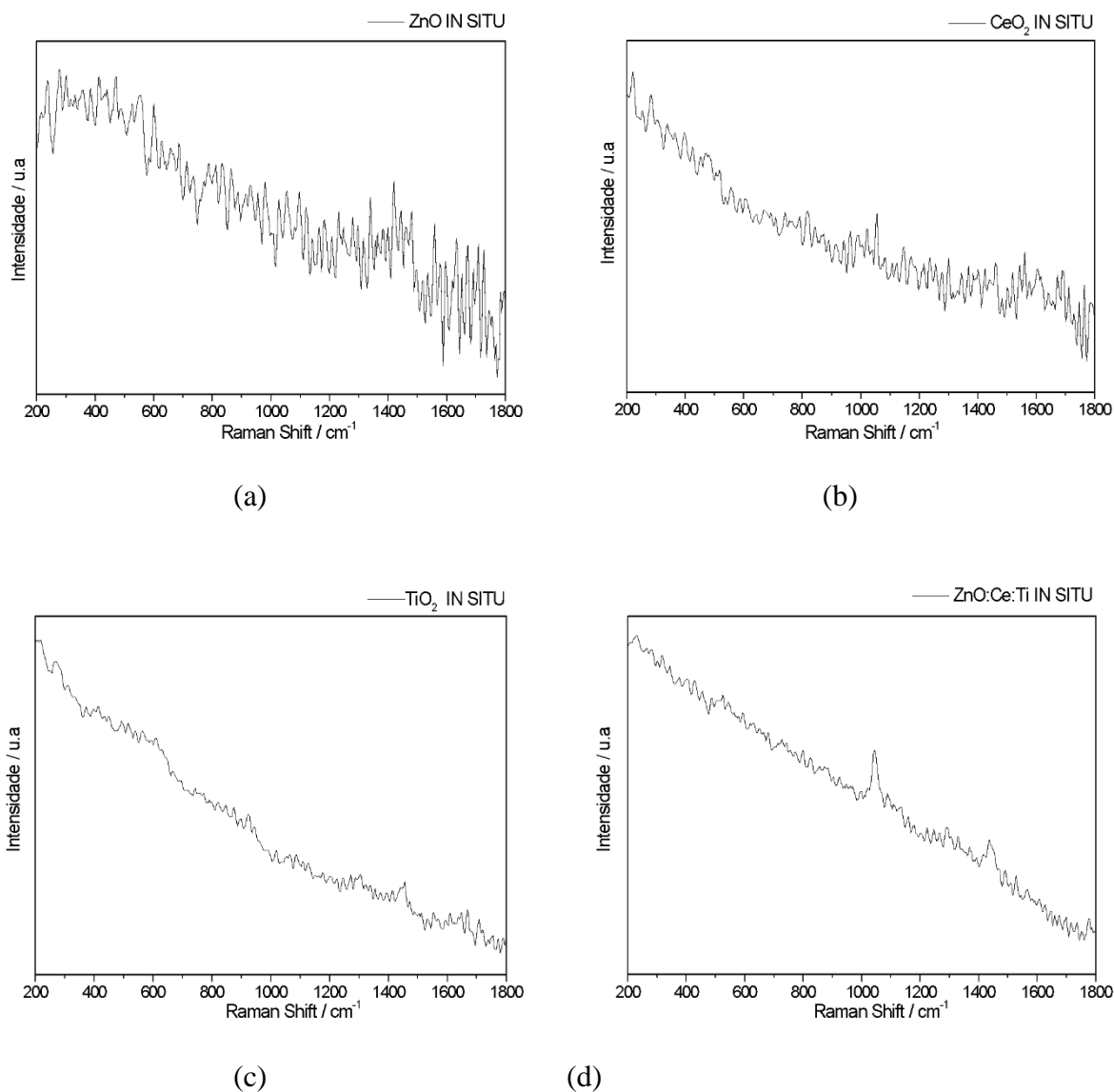
Figura 24: Espectro Raman do TiO₂ calcinado a 900°C

Fonte: O Autor, 2023.

4.2.2 Espectro Raman dos bionanocompósitos In Situ

Na Figura 23 encontram-se os espectros Raman dos nanocompósitos obtidos pela rota In Situ. Os espectros obtidos apresentam elevado ruído impedindo a detecção de picos relativos aos óxidos na região de 100 a 1000 cm⁻¹, por outro lado os espectros são semelhantes àqueles já observados na literatura para o alginato de sódio puro, Figura 24.

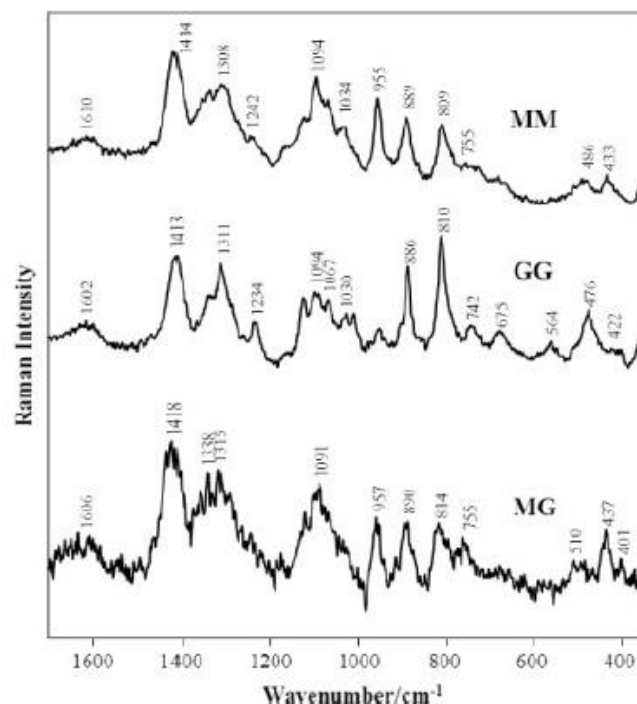
Figura 25: Espectro Raman dos nanocompósitos In Situ: (a) ZnO In Situ, (b) CeO₂ In Situ, TiO₂ In Situ, (d) ZnO:Ce:Ti In Situ



Fonte: O Autor, 2023.

Como descrito na sessão 3.3.2.1 e demonstrado na Figura 10, a estrutura do alginato de sódio pode ser encontrada no formato homopolimérico, onde encontra-se apenas frações de polimanuronato (MM) ou apenas frações de poliguluronato (GG), ou no formato heteropolimérica onde encontra-se frações de polimanuronato e poliguluronato (M/G) simultaneamente. Na Figura 24 encontra-se o espectro Raman do alginato de sódio nas configurações de homo e heteropoliméricos.

Figura 26: Espectro Raman do Alginato de Sódio



Fonte: Campos-Vallette *et al.*, 2010

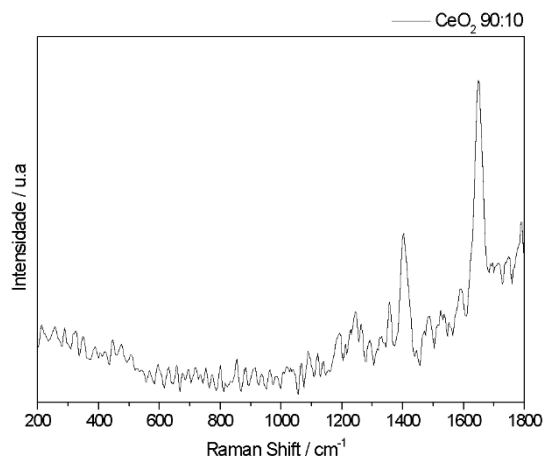
Observam-se vibrações assimétricas e simétricas características dos grupos carboxilato aproximadamente em 1602 e 1413 cm⁻¹, bandas características, em 1368–1366 cm⁻¹ e 1335–1332 cm⁻¹ atribuídas à vibração de deformação de C–H e as bandas em 750–730 cm⁻¹ atribuídas a vibrações de “respiração do anel”. (Campos-Vallette *et al.*, 2010)

4.2.3 Espectro Raman dos bionanocompósitos por dispersão

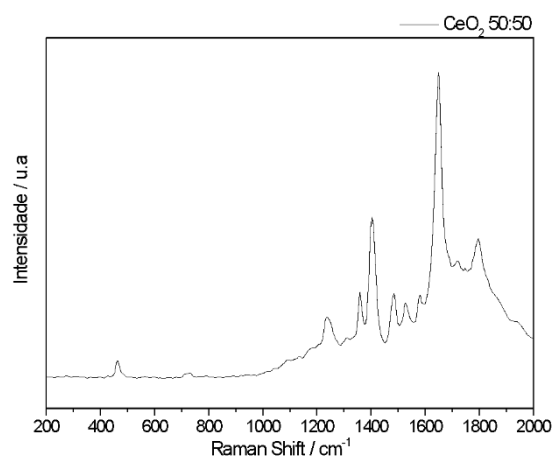
Os espectros Raman dos nanocompósitos obtidos por dispersão encontram-se na Figura 25. Ao contrário do observado para os nanocompósitos In Situ, discutidos no item anterior, os espectros abaixo apresentam baixo ruído e os sinais referentes aos modos vibracionais dos óxidos podem ser detectados. Para os bionanocompósitos preparados na condição 50:50 nota-se que os picos dos óxidos ficam mais evidentes devido a menor quantidade de alginato em relação à matriz

inorgânica. Destaca-se a ausência dos espectros dos bionanocompósito de ZnO (90:10 e 50:50) e ZnO:Ce:Ti (50:50) devido às limitações experimentais.

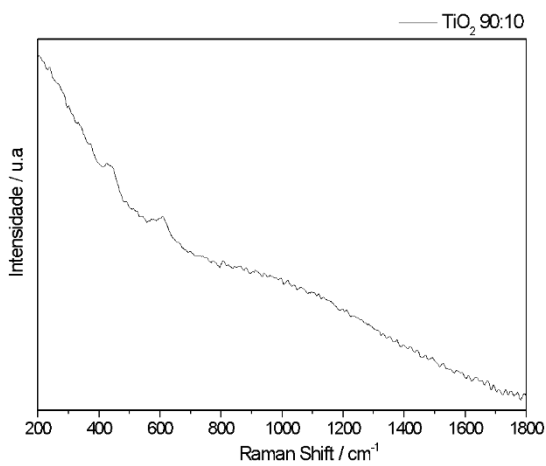
Figura 27: Espectro Raman dos nanocompósitos por dispersão (a) CeO_2 90:10, (b) CeO_2 50:50, (c) TiO_2 90:10, (d) TiO_2 50:50 (d) ZnO:Ce:Ti 90:10. (continua)



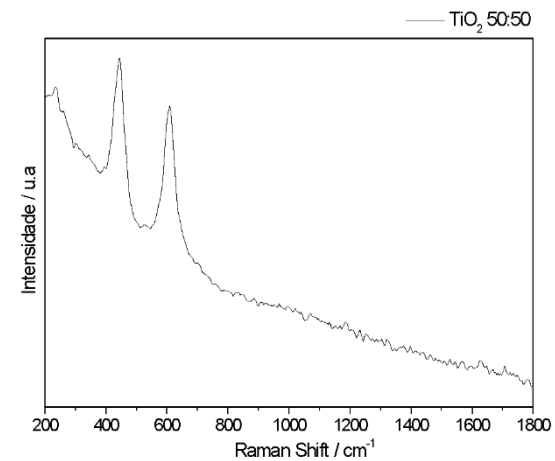
(a)



(b)

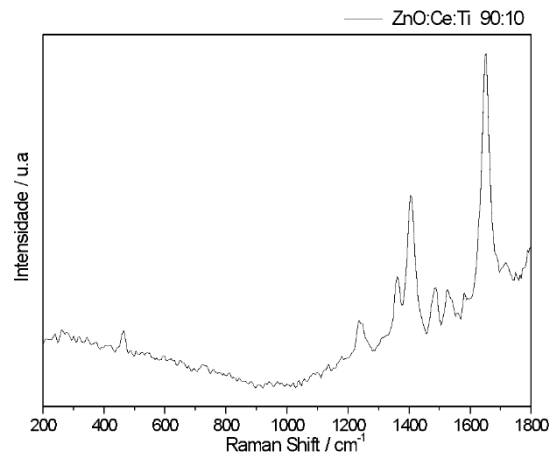


(c)



(d)

Figura 28: Espectro Raman dos nanocompósitos por dispersão (a) CeO₂ 90:10, (b) CeO₂ 50:50, (c) TiO₂ 90:10, (d) TiO₂ 50:50 (d) ZnO:Ce:Ti 90:10. (conclusão)



(e)

Fonte: O Autor, 2023.

O Espectro Raman foi fundamental para a caracterização dos óxidos obtidos, assim foi possível confirmar através dos modos vibracionais a formação do óxido de zinco wurtzita hexagonal e cério cúbica da fluorita, e a formação do óxido de titânio na fase rutila e anatase, onde viu-se a necessidade do ajuste de temperatura no momento da calcinação. Para os bionanocompósitos In Situ a caracterização não foi possível devido a grande quantidade de picos ruidosos, essa grande quantidade deve-se aos materiais orgânicos não retirados uma vez que o material não foi calcinado, ao próprio alginato presente.

Para os os bionanocompósitos por dispersão, quando comparados ao sóxidos puros possuem um espectro com maior quantidade de ruídos, porém é possível observar a presença de picos. Para as amostras com maior quantidade de óxido (50:50) foi possível observar com mais clareza os picos referents aos modos vibracionais, facilitando assim a caracterização.

4.3 Difratomia de Raios X

4.3.1 Difratomia de Raio X dos óxidos

A Figura 26 mostra os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas. Os picos do difratograma da amostra de ZnO, Figura 26 (a), está de acordo com a base de dados e corresponde a fase cristalina de ZnO na forma hexagonal com estrutura cristalina do tipo wurtzita (PDF 75-576).

Figura 29: Difratomas de raios X: (a) óxido de zinco (b) dióxido de cério; (c) dióxido de titânio e (d) óxido de misto ZnO:Ce:Ti. (continua)

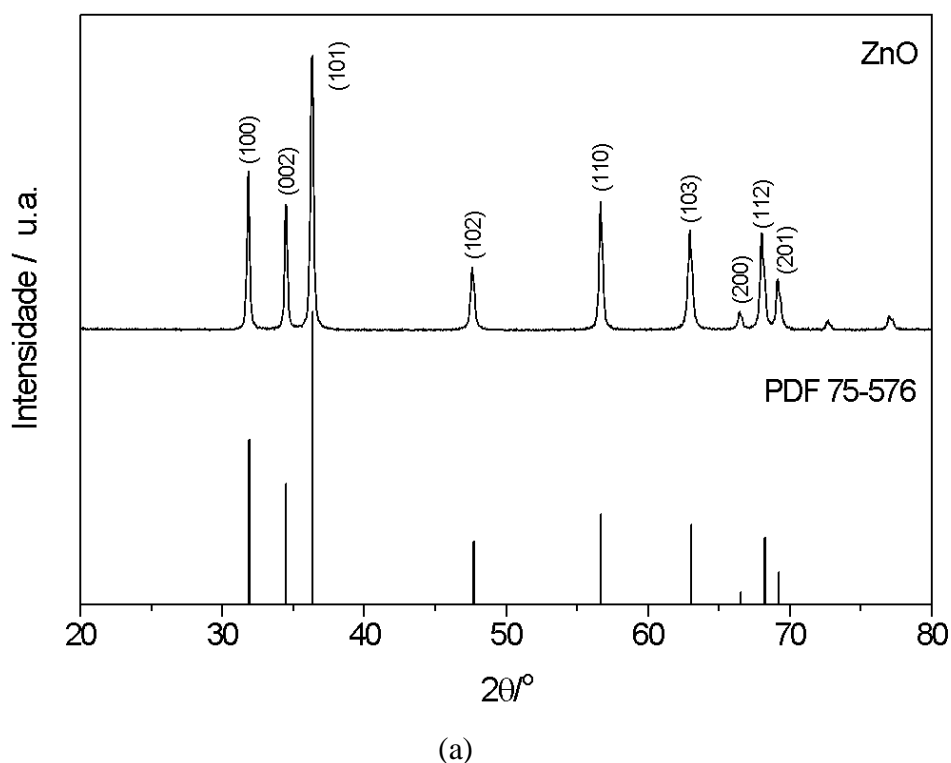
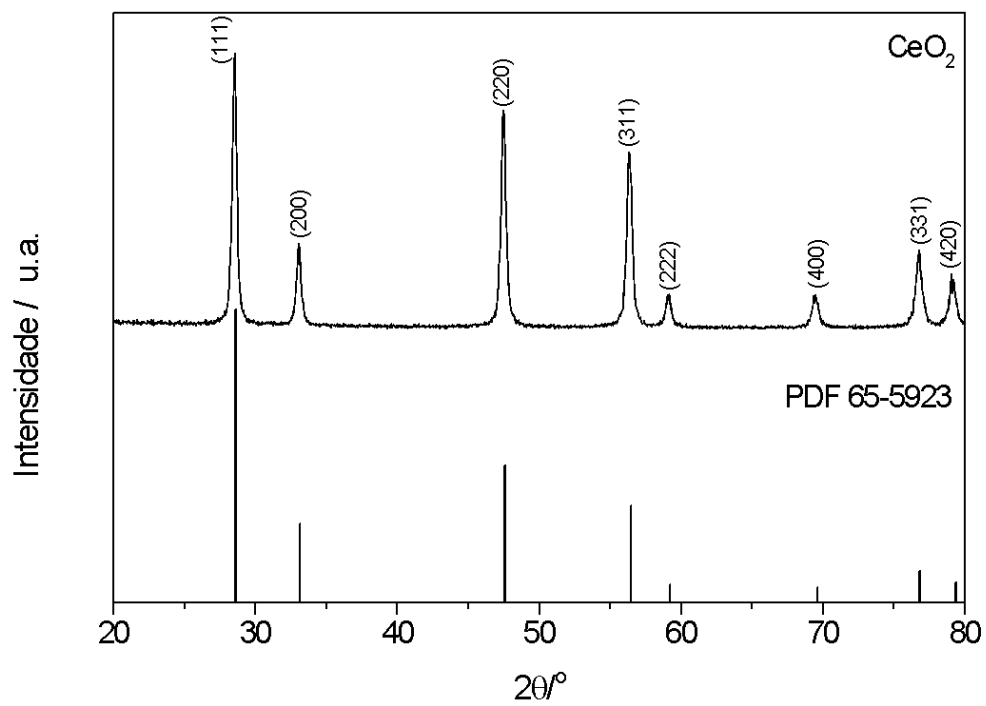
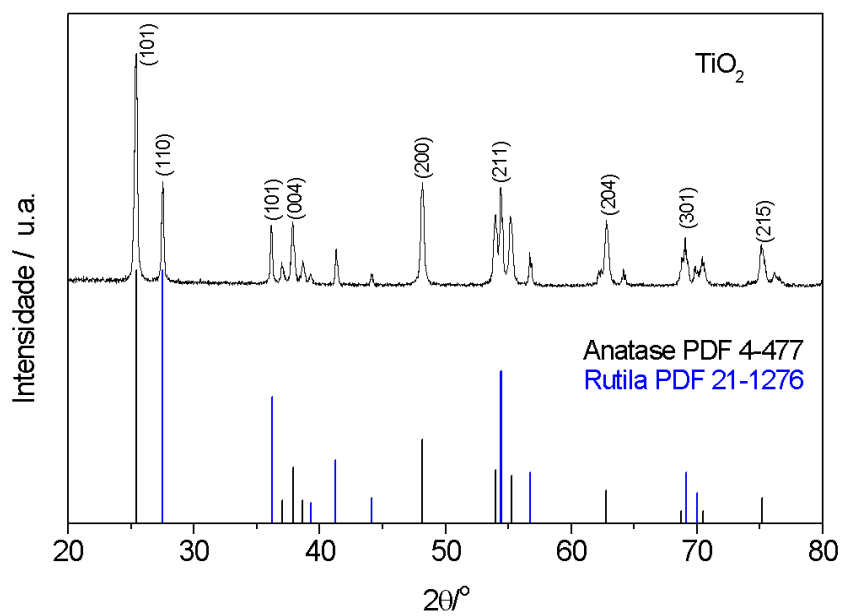


Figura 30: Difratomogramas de raios X: (a) óxido de zinco (b) dióxido de cério; (c) dióxido de titânio e (d) óxido de misto ZnO:Ce:Ti. (continua)

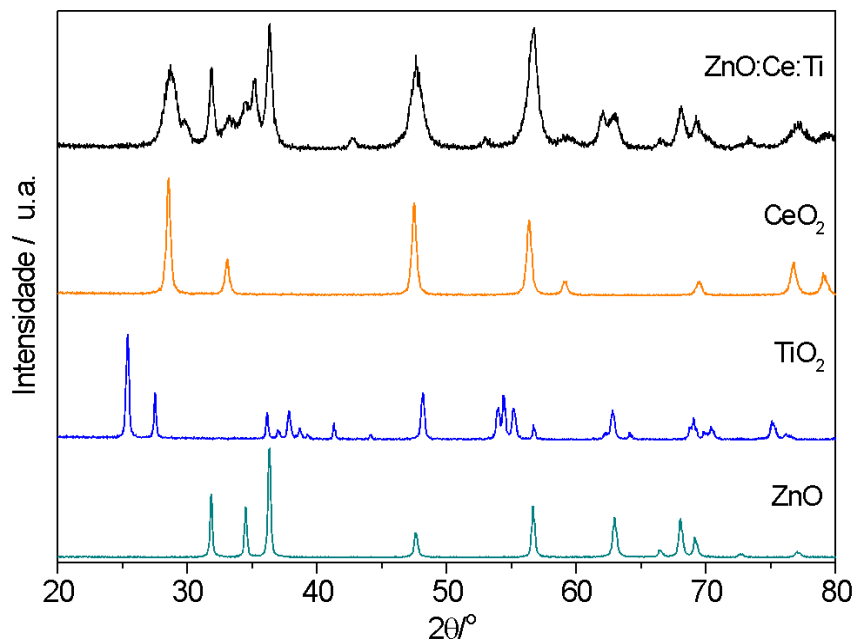


(b)



(c)

Figura 31: Difratogramas de raios X: (a) óxido de zinco (b) dióxido de cério; (c) dióxido de titânio e (d) óxido de misto ZnO:Ce:Ti. (conclusão)



(d)

Fonte: O Autor, 2023.

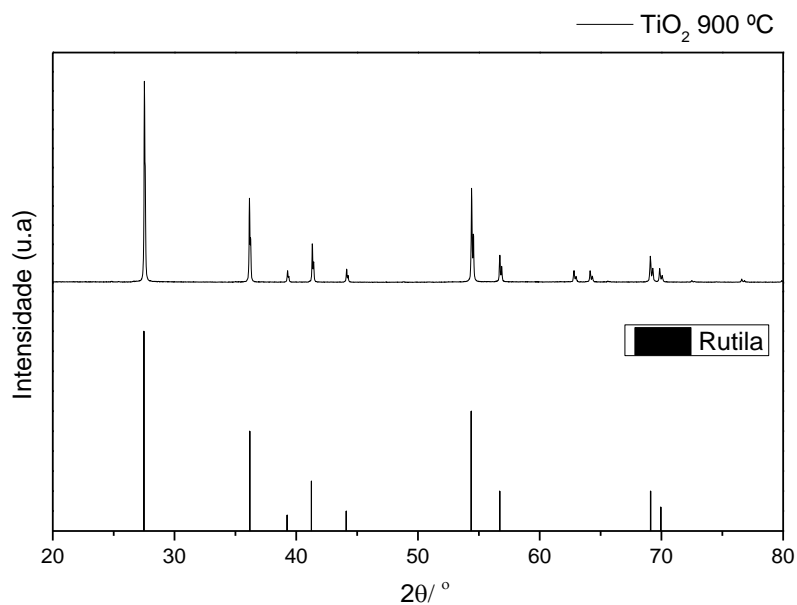
Os picos do difratograma Figura 26 (b), possui estrutura cristalina cúbica da fluorita (grupo espacial F_{m3m}), correspondente ao CeO_2 . Como também observado nos espectros de Raman, na Figura 20 (c) é possível observar a identificação das duas fases cristalinas do TiO_2 rutila (grupo espacial $P_{42/m}$) e anatase (grupo espacial $I_{41/amd}$), e como descrito anteriormente, é um problema que deve ser solucionado devido o poder fotocatalítico da fase anatase.

Esse problema provavelmente foi ocasionado no processo de calcinação, pois é durante esse processo que ocorre a transição da fase anatase para a fase rutila.

No difratograma referente ao óxido misto (Figura 26d) é possível observar picos referentes ao ZnO (grupo espacial P_{63mc}) e ao CeO_2 (grupo espacial F_{m3m}), não foi possível identificar picos de TiO_2 muito provavelmente dos picos estarem localizados em regiões próximas e estarem sobrepostos.

Uma nova síntese de TiO_2 foi realizada modificando a temperatura de calcinação de 700 para 900 °C, e na Figura 27 é possível observar no difratograma de raio X a presença apenas da fase rutila na amostra.

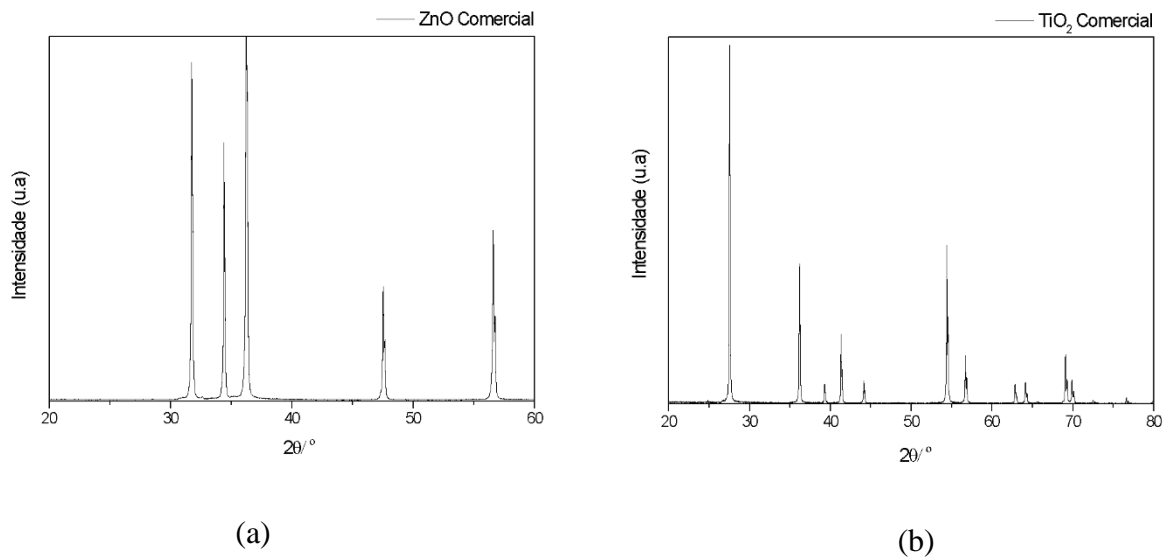
Figura 32: Difratograma de raio X do TiO_2 calcinado a 900°C



Fonte: O Autor, 2023.

Amostras comerciais de ZnO e TiO_2 na fase rutila foram adquiridas a fim de serem comparadas com os nanoóxidos sintetizados, e na Figura 28 pode-se observar os DRX dessas amostras.

Figura 33: Difratoograma de raio X (a) ZnO comercial, (b) TiO₂ comercial



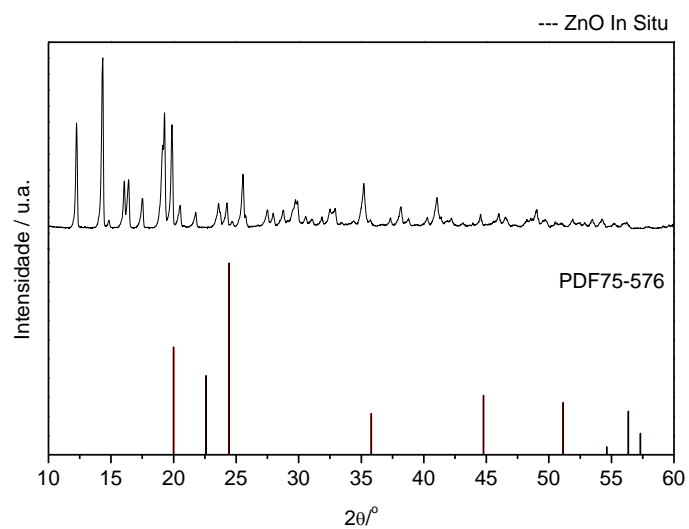
Fonte: O Autor, 2023.

É possível observar picos referentes ao ZnO (grupo especial P_{63mc}) e a TiO₂ na fase rutila na amostra.

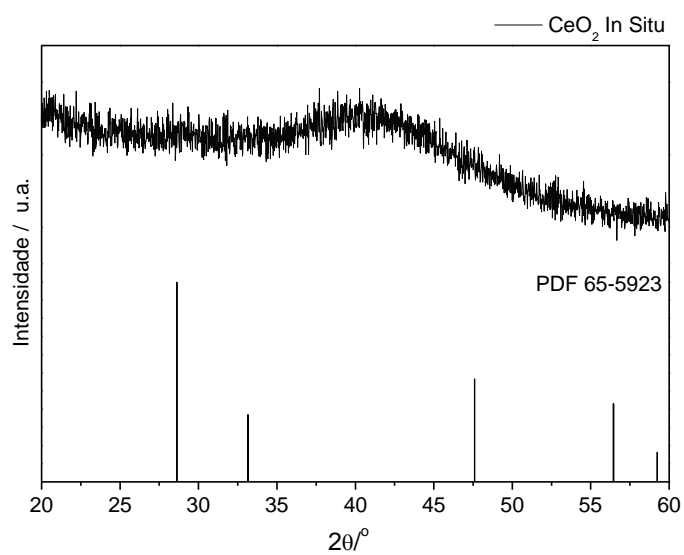
4.3.2 Difratometria de Raio X dos bionanocompósitos In Situ

A Figura 29 mostra os difratogramas dos nanocompósitos obtidos pela de metodologia In Situ. Apesar de na Figura 29 (a) e (d) os difratogramas apresentarem picos definidos, no entanto não foi possível identificar os planos cristalográfico referentes aos óxidos de zinco, titânio ou cério. Os difratogramas do ZnO e ZnO:Ce:Ti, Figura 29a e 29d, contendo alginato apresentaram misturas de picos referentes a acetato de zinco e ácido láctico, precursores empregados nas sínteses dos materiais.

Figura 34: Difratoograma de Raio X dos óxidos In Situ (a) ZnO In Situ, (b) CeO₂ In Situ, (c) TiO₂ In Situ, (d) ZnO:Ce:Ti In Situ (continua)

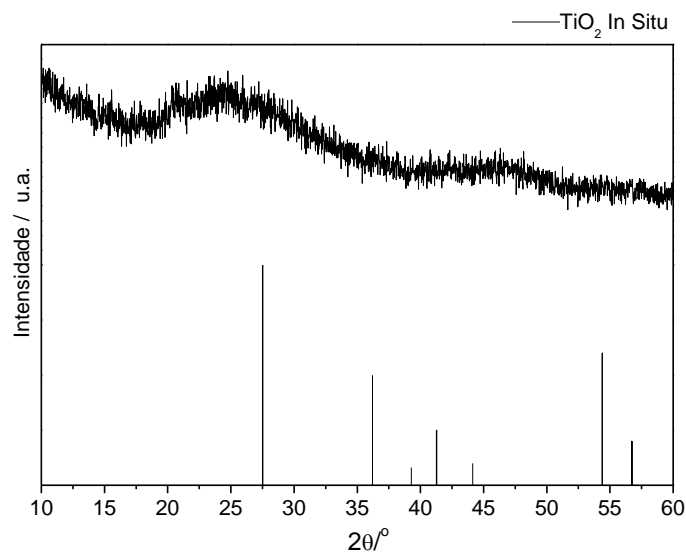


(a)

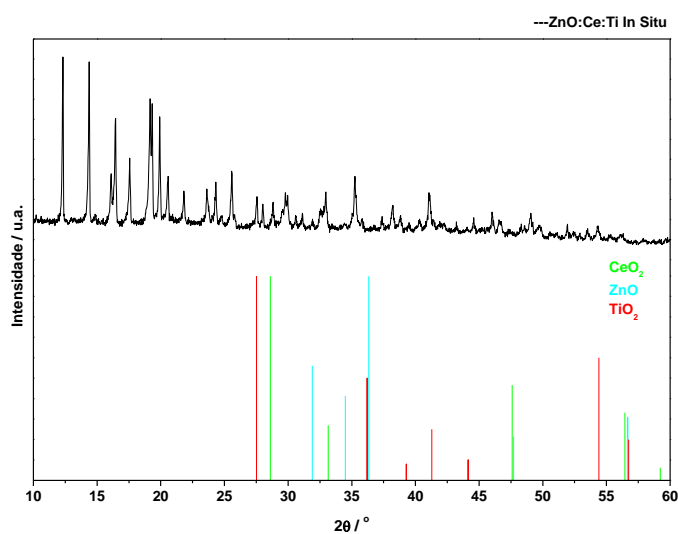


(b)

Figura 35: Difratograma de Raio X dos óxidos In Situ (a) ZnO In Situ, (b) CeO₂ In Situ, (c) TiO₂ In Situ, (d) ZnO:Ce:Ti In Situ (conclusão)



(c)



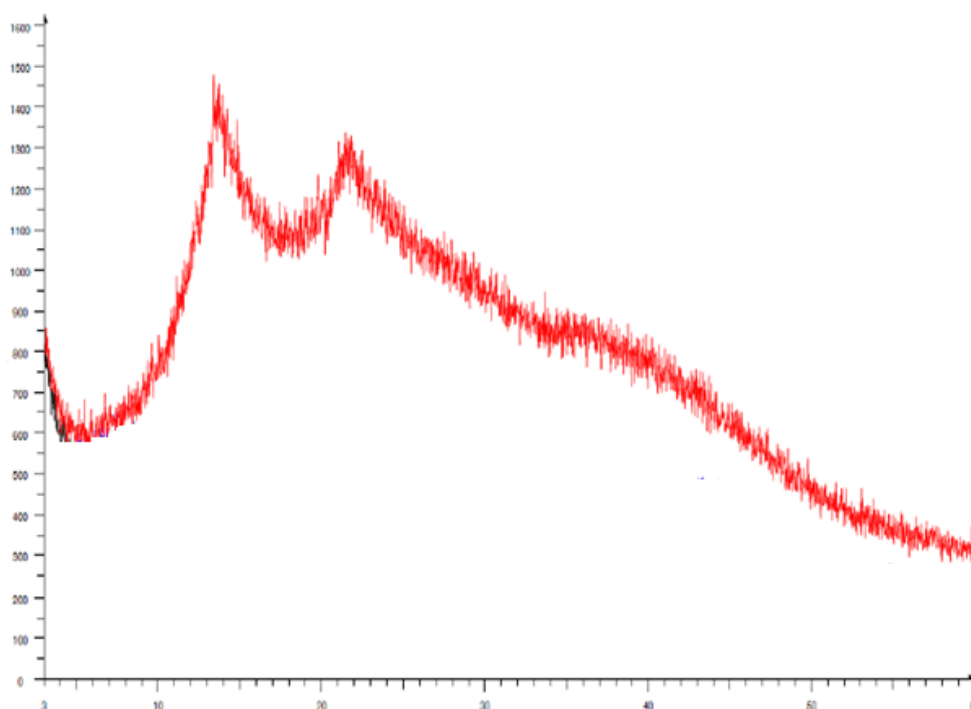
(d)

Fonte: O Autor, 2023.

Na Figura 29 (b) e (c) não pode ser observado picos definidos, dificultando ainda mais a caracterização através da técnica de difração de raio X.

Por outro lado, os difratogramas do CeO₂ e TiO₂ preparados na presença do alginato, Figura 29b e 29 c, mostram perfis de um material amorfo o que pode ser atribuído a grande quantidade de alginato nas amostras. Essa falta de definição nos picos deve-se ao alginato, uma vez que pode ser observado essa característica em seu difratograma apresentado na Figura 30 (curva vermelha).

Figura 36: Difratoograma de raio X do Alginato de Sódio



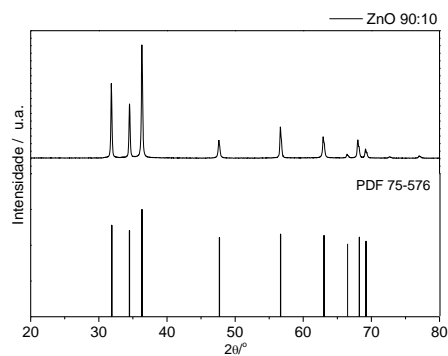
Fonte: Araújo, 2014.

Os resultados observados indicam a não formação ou formação em baixa quantidade dos óxidos desejados quando as sínteses dos bionanocompósitos são realizadas In Situ.

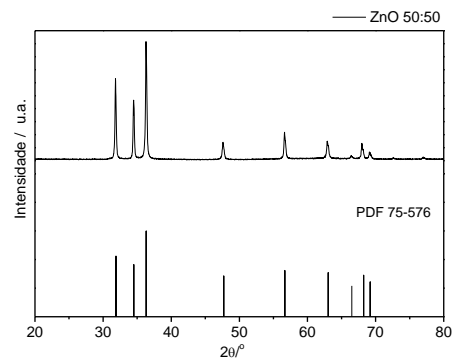
4.3.3 Difratometria de Raio X dos bionanocompósitos por dispersão

Os nanocompósitos resultantes da metodologia por dispersão apresentam um difratograma com picos mais definidos, e com menor interferência do alginato de sódio como observado na Figura 31. Foi observado a formação das fases desejadas para o ZnO, CeO₂ e TiO₂ independente da proporção de alginato de sódio empregada. A Figura 31h mostra que, além da formação das fases dos óxidos, picos referentes ao acetato de zinco e ácido lático permanecem evidentes principalmente no óxido misto 50:50.

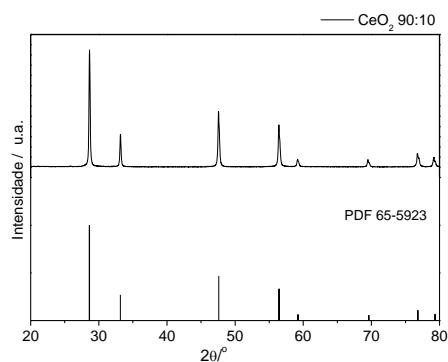
Figura 37: Difratoograma de raio x dos nanocompósitos por dispersão (a) ZnO 90:10, (b) ZnO 50:50, (c) CeO₂ 90:10, (d) CeO₂ 50:50, (e) TiO₂ 90:10, (f) TiO₂ 50:50, (g) ZnO:Ce:Ti 90:10, (h) ZnO:Ce:Ti 50:50 (continua)



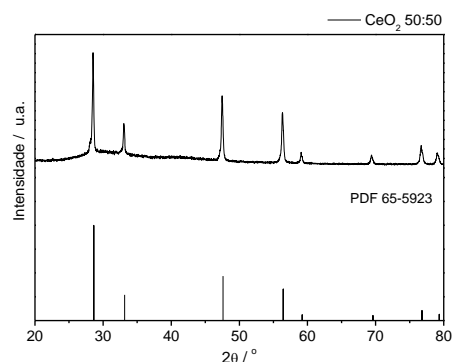
(a)



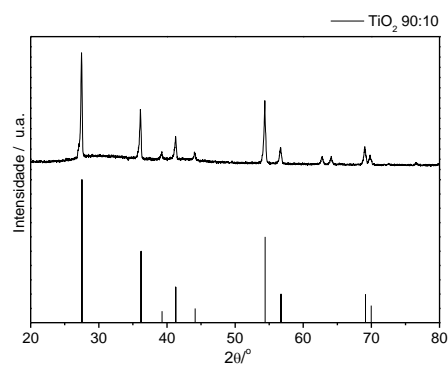
(b)



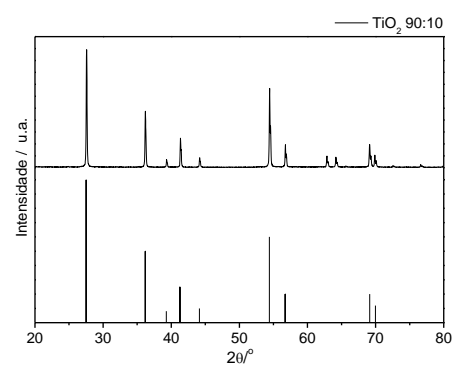
(c)



(d)

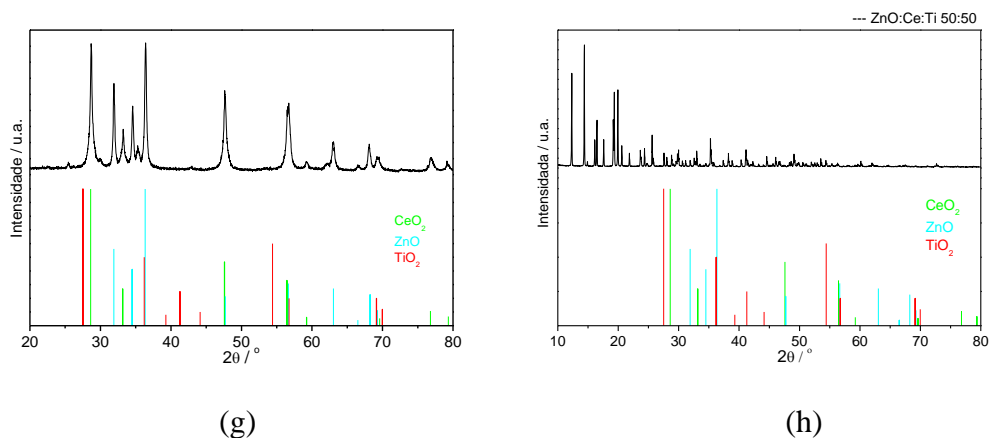


(e)



(f)

Figura 38: Difratoograma de raio x dos nanocompósitos por dispersão (a) ZnO 90:10, (b) ZnO 50:50, (c) CeO₂ 90:10, (d) CeO₂ 50:50, (e) TiO₂ 90:10, (f) TiO₂ 50:50, (g) ZnO:Ce:Ti 90:10, (h) ZnO:Ce:Ti 50:50 (conclusão)



Fonte: O Autor, 2023.

Assim como nos espectros Raman, o DRX foi fundamental para caracterizar os materiais propostos, confirmando assim os óxidos de zinco wurtzita hexagonal e cério cúbica da fluorita, e a formação do óxido de titânio na fase rutila e anatase, onde viu-se a necessidade do ajuste de temperatura no momento da calcinação. Para os bionanocompósitos In Situ a técnica não se mostrou satisfatória para a caracterização, para os óxidos de ZnO e CeO₂ os difratogramas apresentam picos definidos referentes aos óxidos e aos percursos presentes no material, em contrapartida, os óxidos TiO₂, e o óxido misto (ZnO:Ce:Ti) apresenta um difratograma sem picos definidos, caracterizando um material amorfo (característico do alginato de sódio), não sendo possível a identificação dos planos cristalográficos.

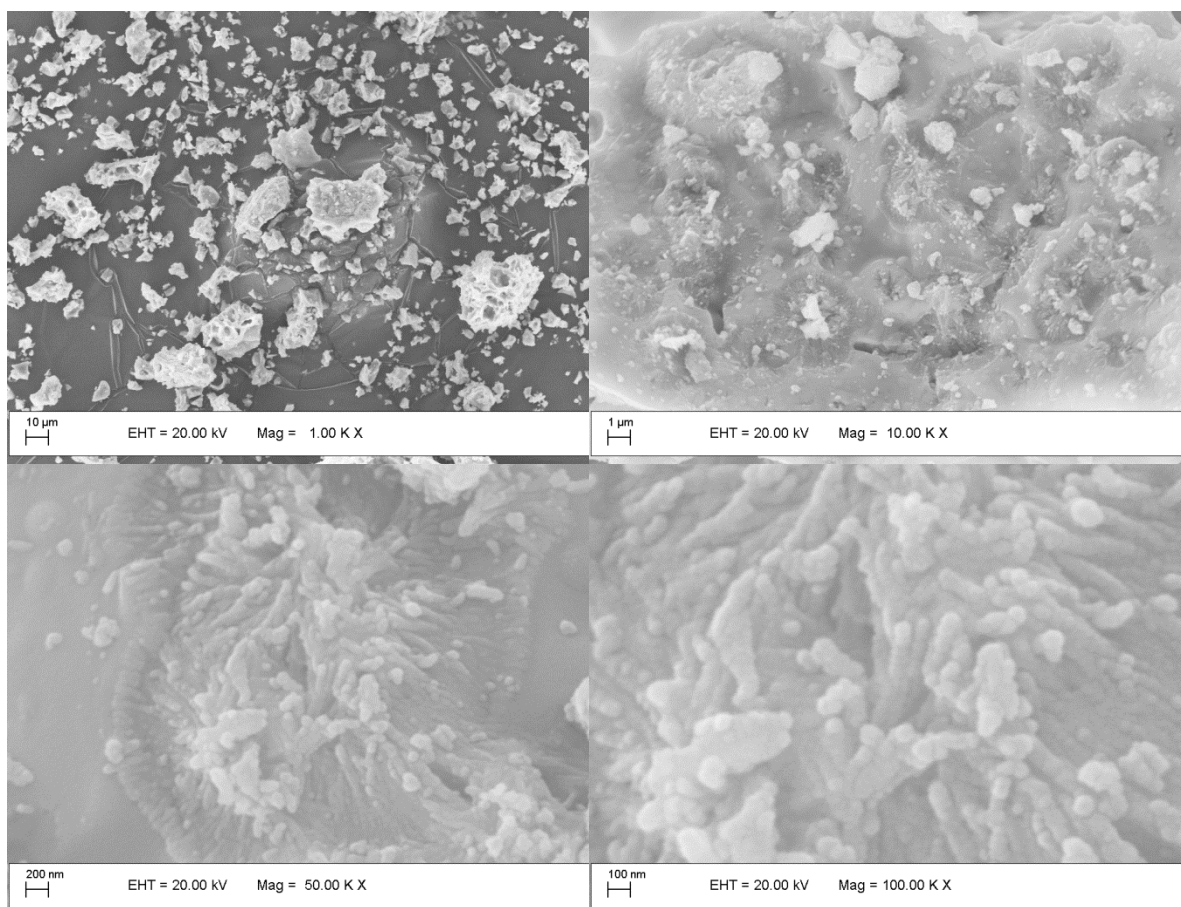
Os difratogramas referente aos bionanocompósitos por dispersão apresentam os picos referentes aos óxidos utilizados, exceto para o óxido misto 50:50 que além dos picos referentes aos óxidos de zinco, cério e titânio rutila apresentam outros picos referente ao acetato de zinco e ácido láctico.

4.4 Microscopia eletrônica de Varredura

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura dos óxidos

Na Figura 32 encontram-se as imagens de microscopia eletrônica de varredura do óxido misto (ZnO:Ce:Ti). As partículas do óxido misto encontram-se aglomeradas e possuem aspecto esférico. O tamanho das partículas foi estimado entre 100 nm e 200 nm. No entanto observa-se que tais partículas podem ser constituídas de unidades ainda menores, possivelmente a microscopia eletrônica de transmissão permitiria a detecção de partículas menores.

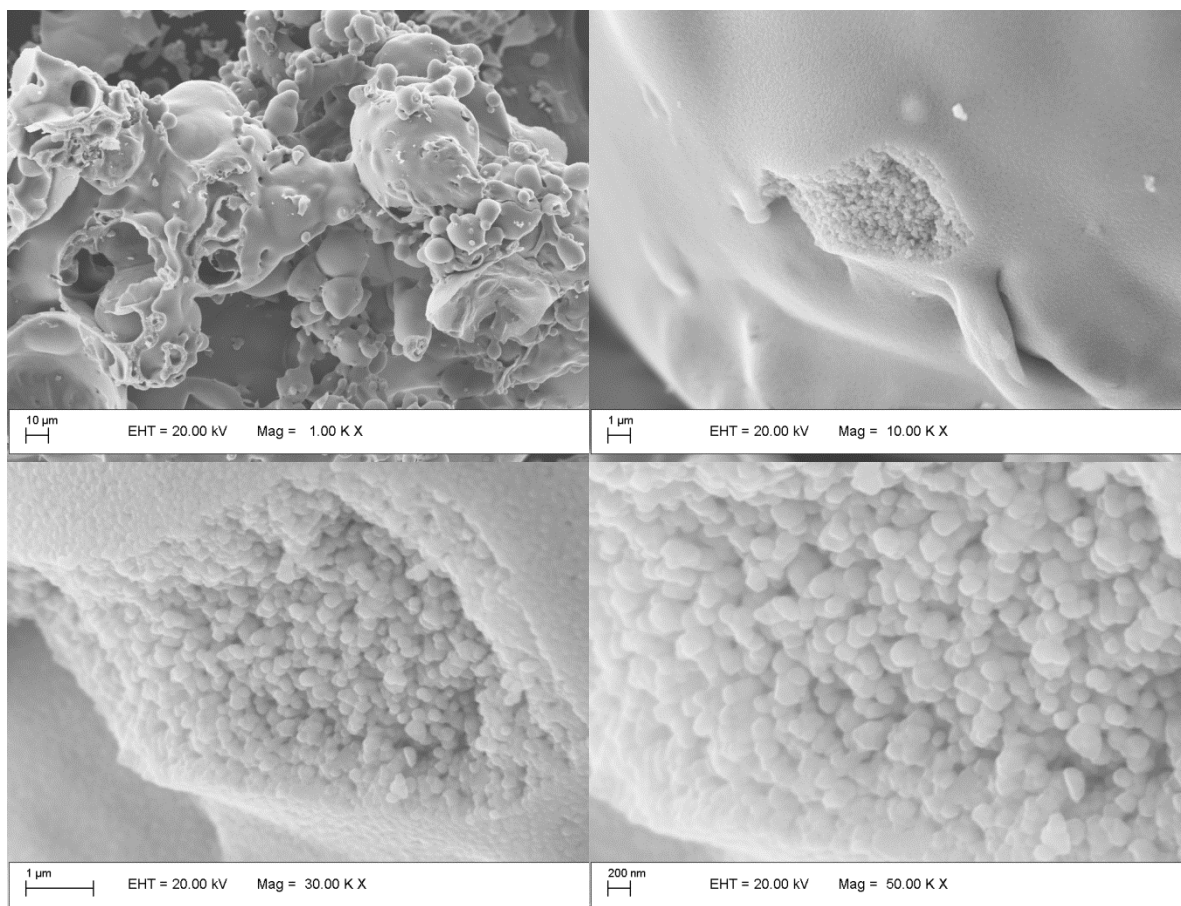
Figura 39: Microscopia eletrônica de varredura do óxido misto ZnO:CeTi.



Fonte: O Autor, 2023.

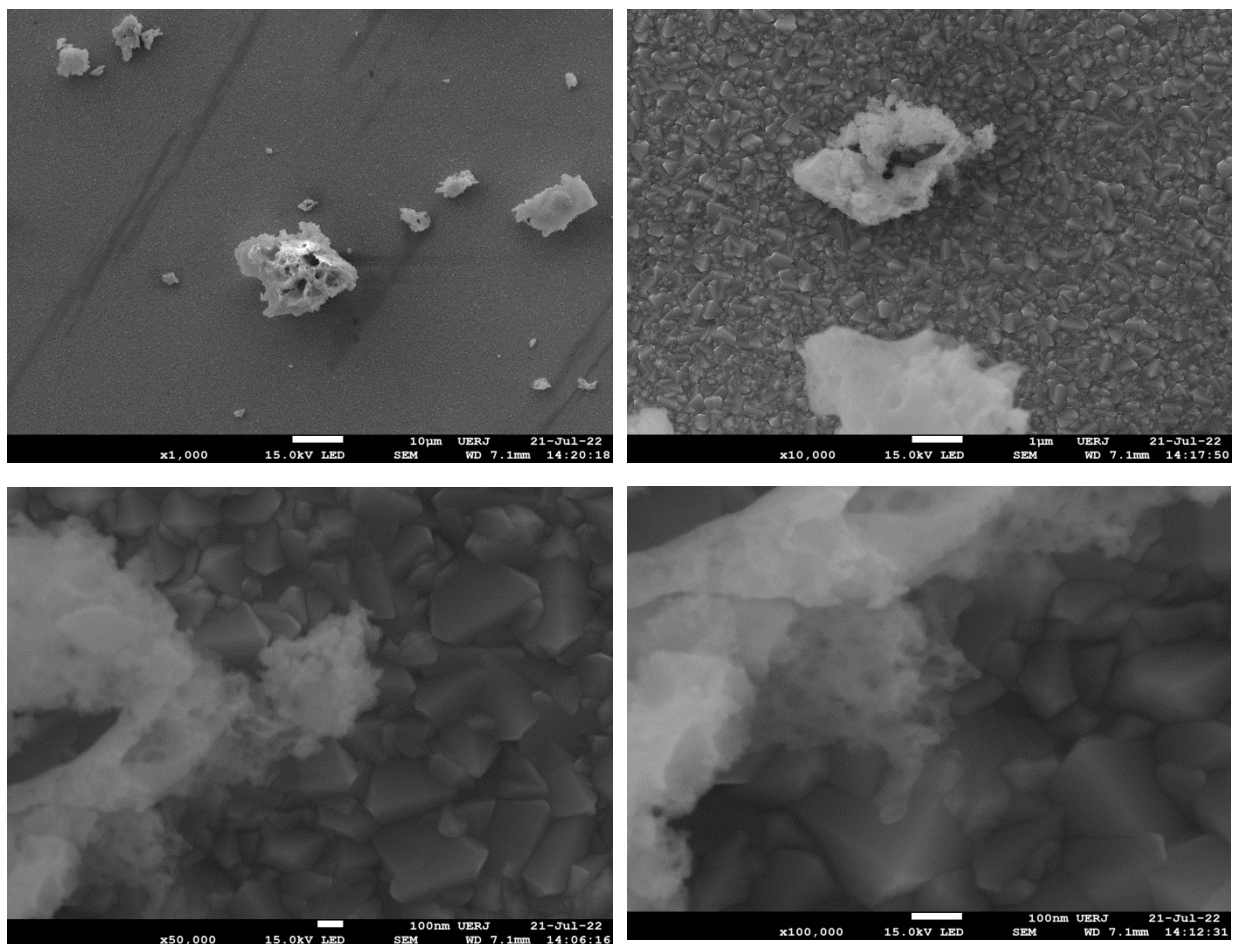
Na Figura 33 referente ao óxido de zinco, a pesar de se observar aglomerados, é possível verificar a formação de partículas esféricas com medidas de 100 nm.

Figura 40: Microscopia Eletrônica de Varredura do ZnO



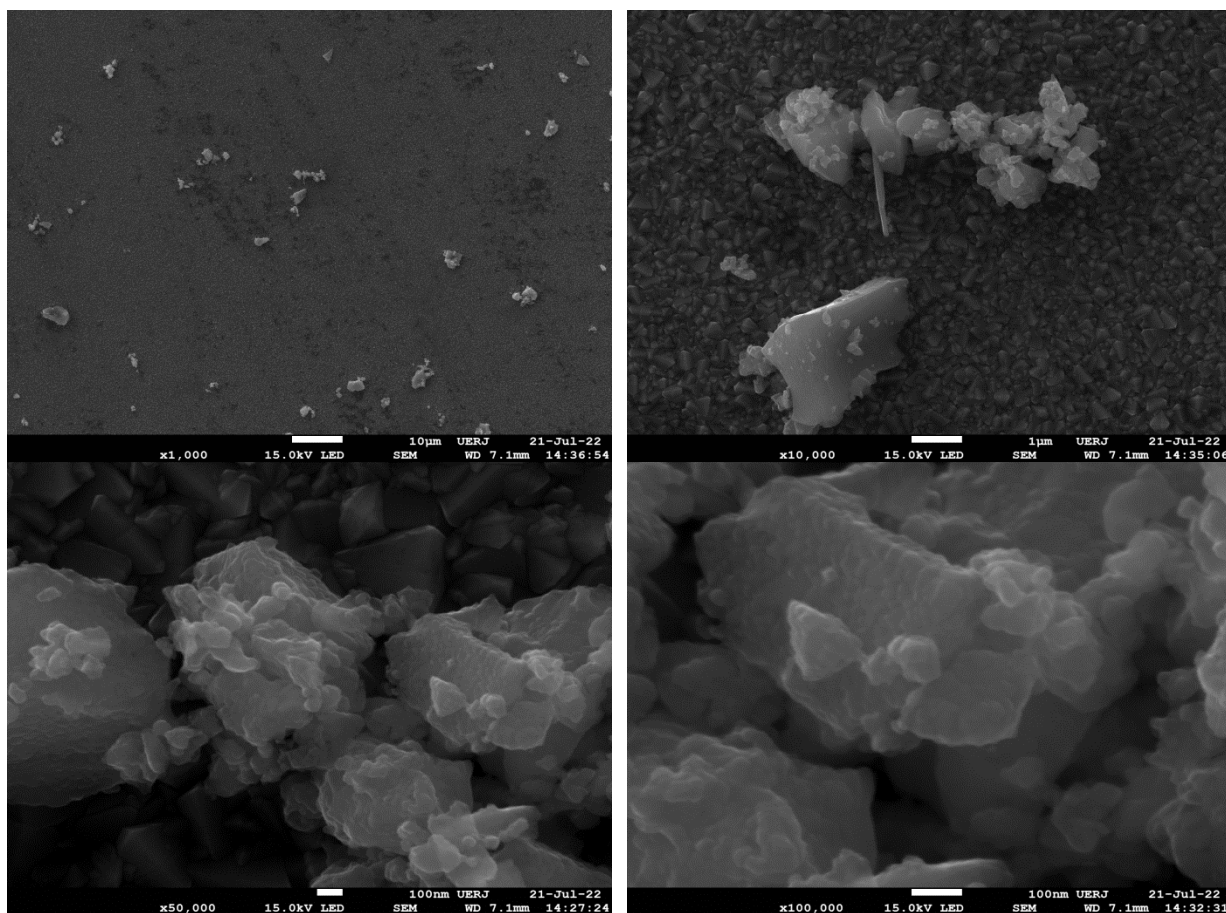
Fonte: O Autor, 2023.

Nas Figuras 34 e 35 é possível observar através da microscopia eletrônica de varredura a morfologia dos óxidos de cério e titânio respectivamente.

Figura 41: Microscopia Eletrônica de Varredura do CeO₂

Fonte: O Autor, 2023.

Figura 42: Microscopia Eletrônica de Varredura do TiO₂



Fonte: O Autor, 2023.

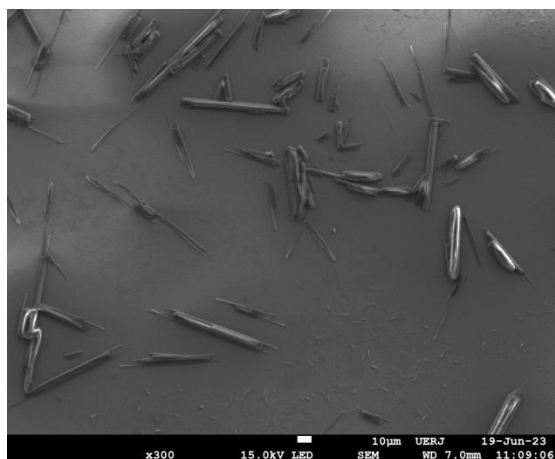
Apesar de não ter sido possível através da técnica estimar o valor aproximado do tamanho das nanopartículas, pode-se perceber que ocorreu a aglomeração das nanopartículas presentes na amostra.

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura dos bionanocompósitos In Situ

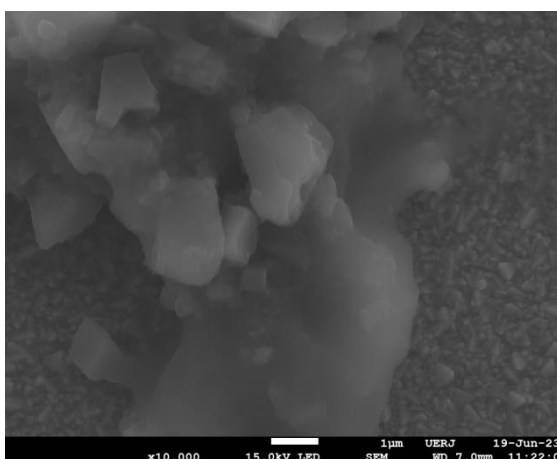
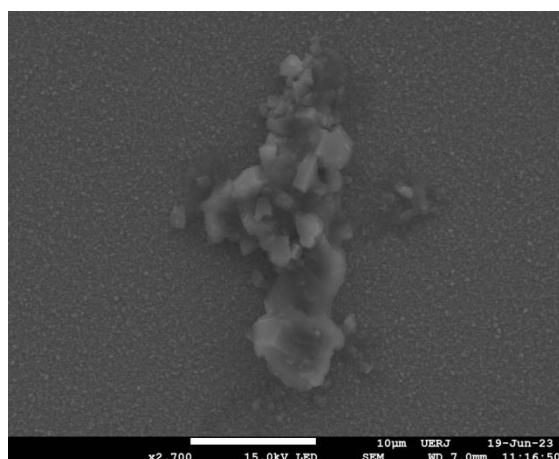
Com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura foram obtidas imagens para os bionanocompósitos (Figura 36). Na Figura 36a referente ao bionanocompósito de ZnO observou-se a presença de bastões que podem ser atribuídos, possivelmente, à presença de acetato de zinco como verificado através da difração de raios X (Figura 29a). Acredita-se que a presença do alginado na síntese interfira na formação do ZnO.

Nas imagens b, c e d da Figura 36 é possível observar a formação de um material aglomerado com morfologia indefinida.

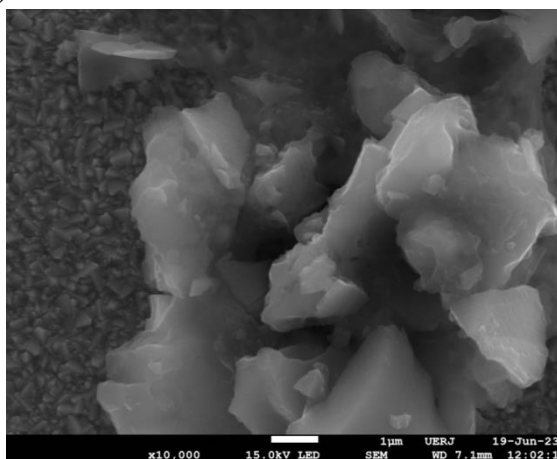
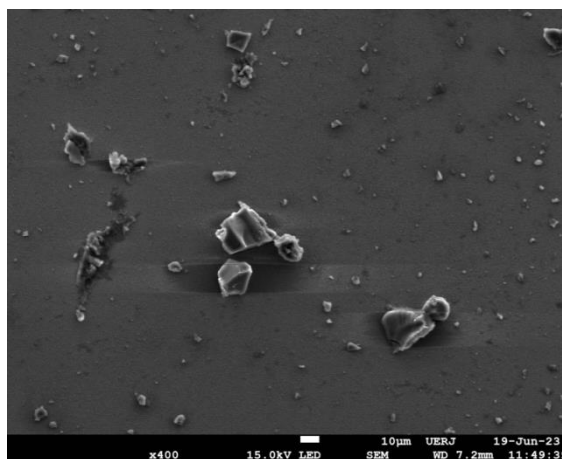
Figura 43: Microscopia eletrônica de varredura (a) ZnO In Situ, (b) CeO₂ In Situ, (c) TiO₂ In Situ, (d) ZnO:Ce:Ti In Situ (continua)



(a)

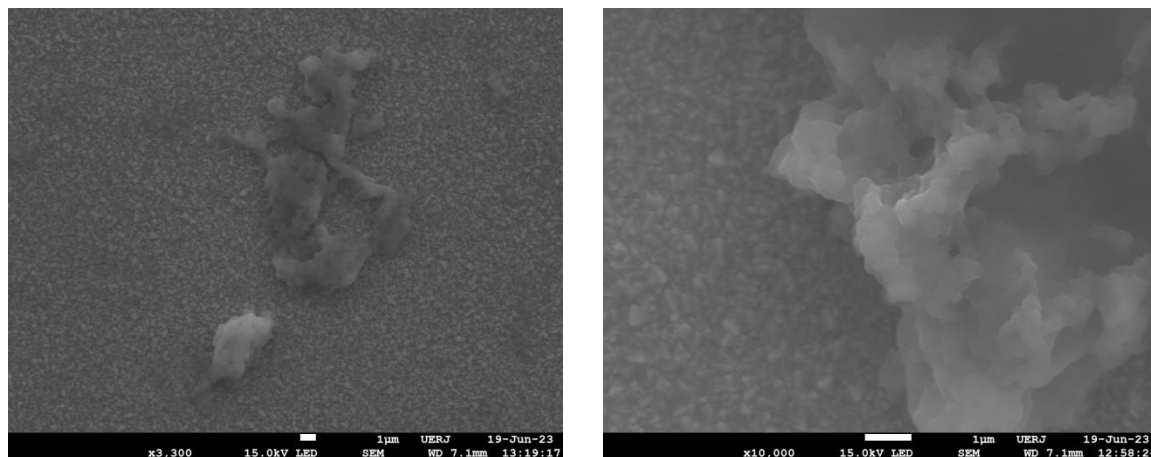


(b)



(c)

Figura 44: Microscopia eletrônica de varredura (a) ZnO In Situ, (b) CeO₂ In Situ, (c) TiO₂ In Situ, (d) ZnO:Ce:Ti In Situ (conclusão)



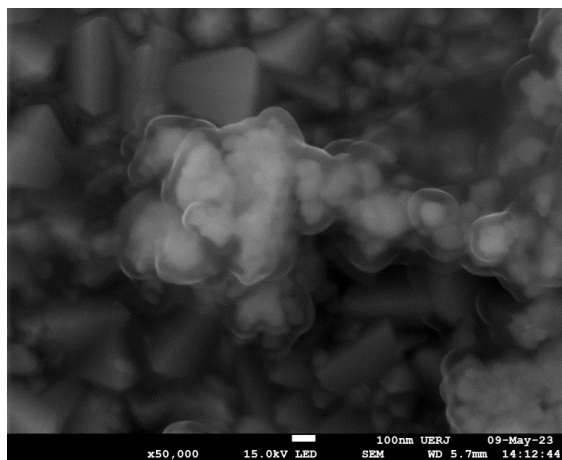
(d)

Fonte: O Autor, 2023.

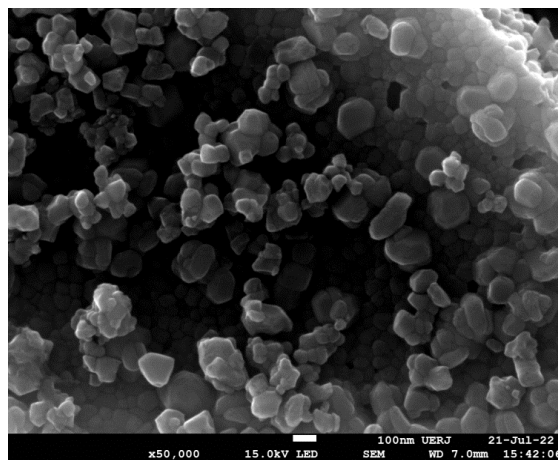
4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos por dispersão

Os nanocompósitos de zinco se mostraram de morfologia esférica com tamanho entre 50 – 100 nm aproximadamente, na Figura 37 (a) podemos observar o ZnO envolto por um filme de alginato de sódio, caracterizando assim o encapsulamento do mesmo.

Figura 45: Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos por dispersão (a) ZnO 90:10, (b) ZnO 50:50



(a)

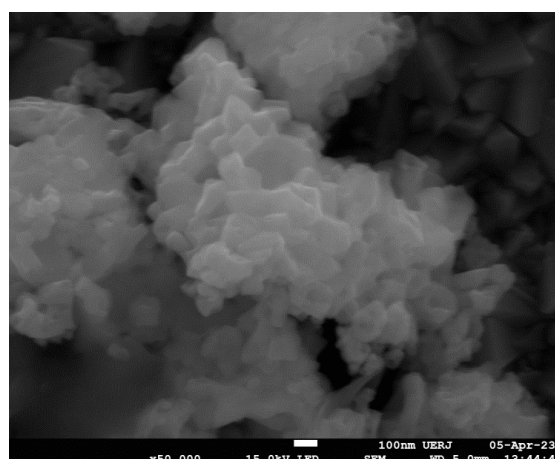
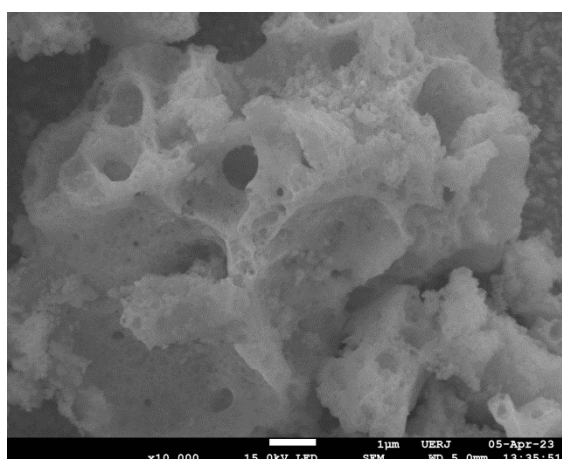


(b)

Fonte: O Autor, 2023.

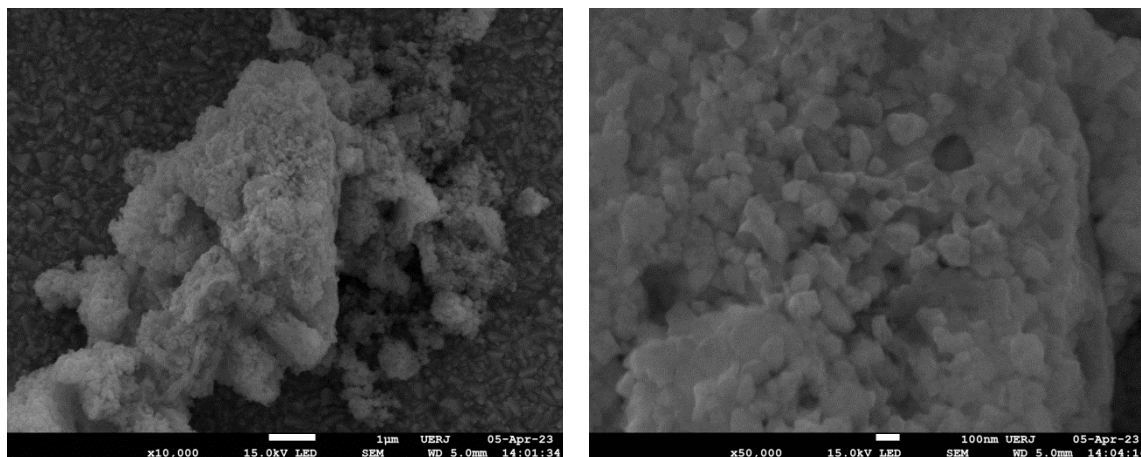
Nas Figuras 38 e 39 é possível observar através da microscopia eletrônica de varredura a morfologia dos nanocompósitos de cério e titânio respectivamente.

Figura 46: Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos por dispersão (a) CeO₂ 90:10, (b) CeO₂ 50:50 (continua)



(a)

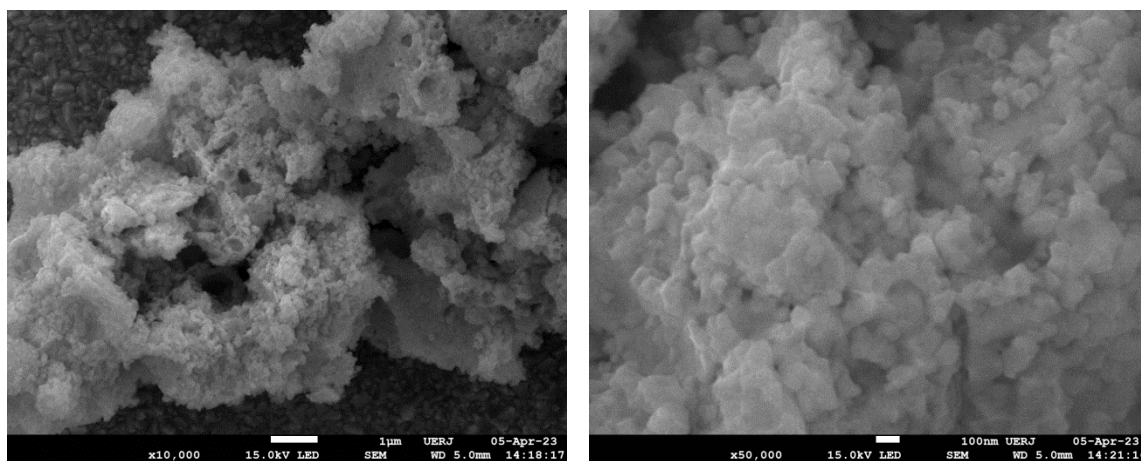
Figura 47: Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos por dispersão (a) CeO₂ 90:10, (b) CeO₂ 50:50 (conclusão)



(b)

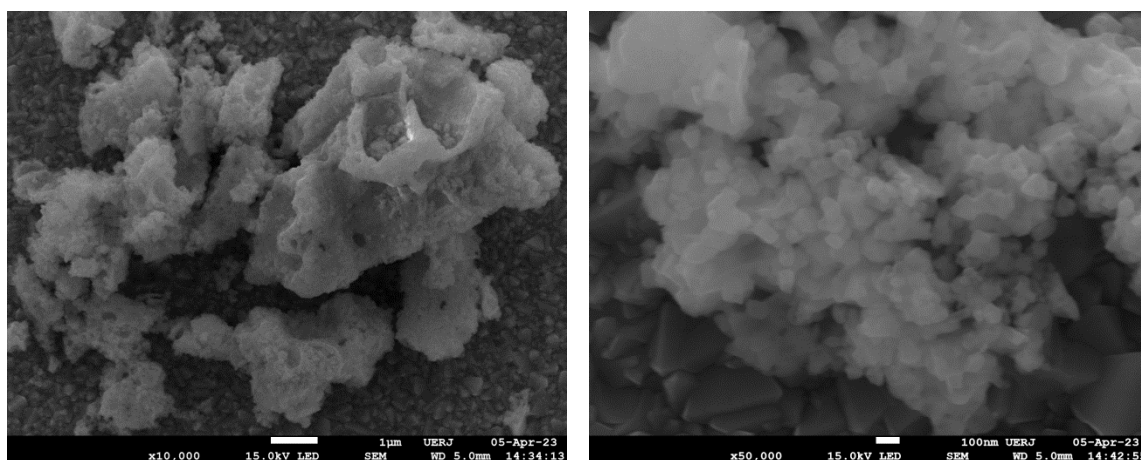
Fonte: O Autor, 2023.

Figura 48: Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos por dispersão (a) TiO₂ 90:10, (b) TiO₂ 50:50 (continua)



(a)

Figura 49: Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos por dispersão (a) TiO_2 90:10, (b) TiO_2 50:50 (conclusão)



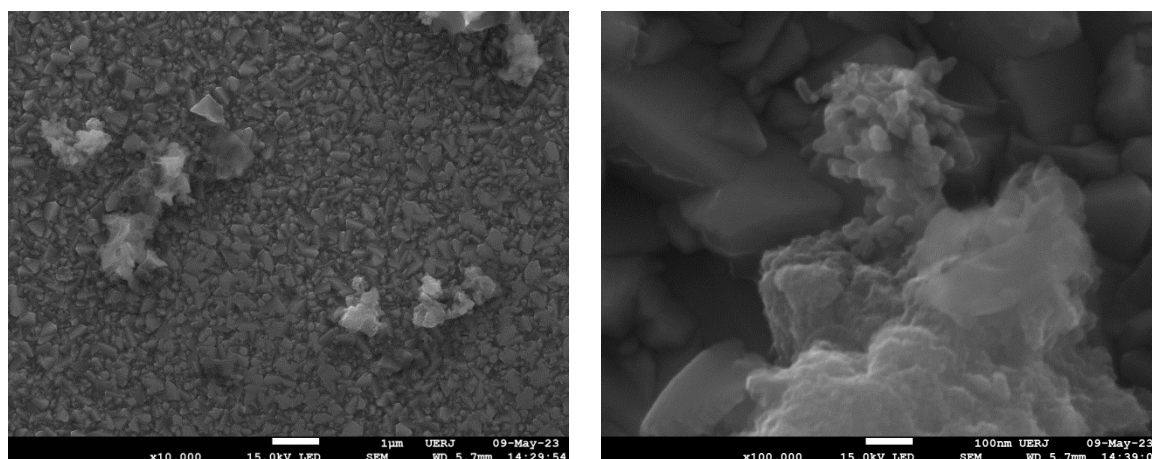
(b)

Fonte: O Autor, 2023.

Com o auxílio do MEV é possível observar que tanto no nanocompósito de cério quanto no de titânio formou-se um material com aparência de “esponjas”, mas quando observado em uma maior magnificação é possível perceber a formação de aglomerados formados por partículas homogêneas com geometria poliédrica.

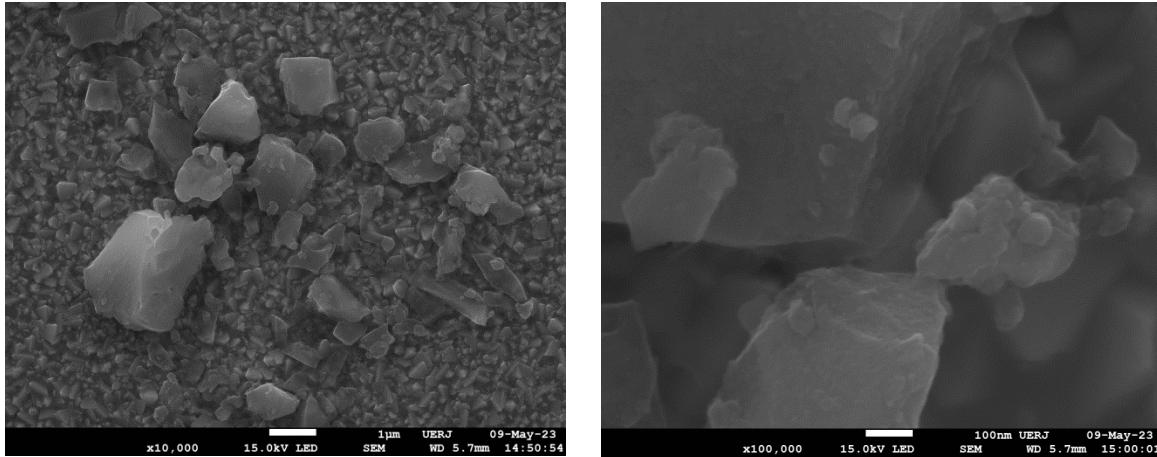
Na Figura 40 tem-se as imagens da microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos de óxidos mistos obtidos a partir da rota por dispersão, é possível observar a formação de um material aglomerado de formato não definido.

Figura 50: Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos por dispersão (a) $\text{ZnO}:\text{Ce}:\text{Ti}$ 90:10, (b) $\text{ZnO}:\text{Ce}:\text{Ti}$ 50:50 (continua)



(a)

Figura 51: Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos por dispersão (a) ZnO:Ce:Ti 90:10, (b) ZnO:Ce:Ti 50:50 (conclusão)



(b)

Fonte: O Autor, 2023.

A microscopia eletrônica de varredura possibilitou observar a morfologia dos materiais assim como dimensionar seu tamanho, apesar dos materiais estarem em escala nanométrica os mesmo se encontram aglomerados. Um ponto a ser destacado é o fato do ZnO puro apresentar morfologia esférica, e quando na presença de alginate de sódio obtido pela metodologia In Situ apresenta formato de bastão. Vale ressaltar também o bionanocompósito por dispersão de ZnO na proporção 90:10 (AS:Zn), é possível observar o óxido sendo encapsulado pelo alginate de sódio.

4.5 Espectroscopia de reflectância difusa no UV- Vis

4.5.1 Espectroscopia de reflectância difusa no UV- Vis dos óxidos

A espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível foi utilizada para confirmar a boa absorção na região UV, a obtenção dos espectros se deu no intervalo de comprimento de onda de 250 a 800 nm, abrangendo assim as regiões do ultravioleta (UVA e UVB) e visível do espectro eletromagnético. Na Figura 41 é possível observar que as amostras apresentam baixa reflectância entre 250 e 400 nm o que indica elevada absorção nos comprimentos de onda característicos das radiações UVA e UVB.

Figura 52: Espectro de reflectância difusa no UV-Vis. (a) ZnO; (b) CeO₂, (c) TiO₂, (d) ZnO:Ce:Ti (continua)

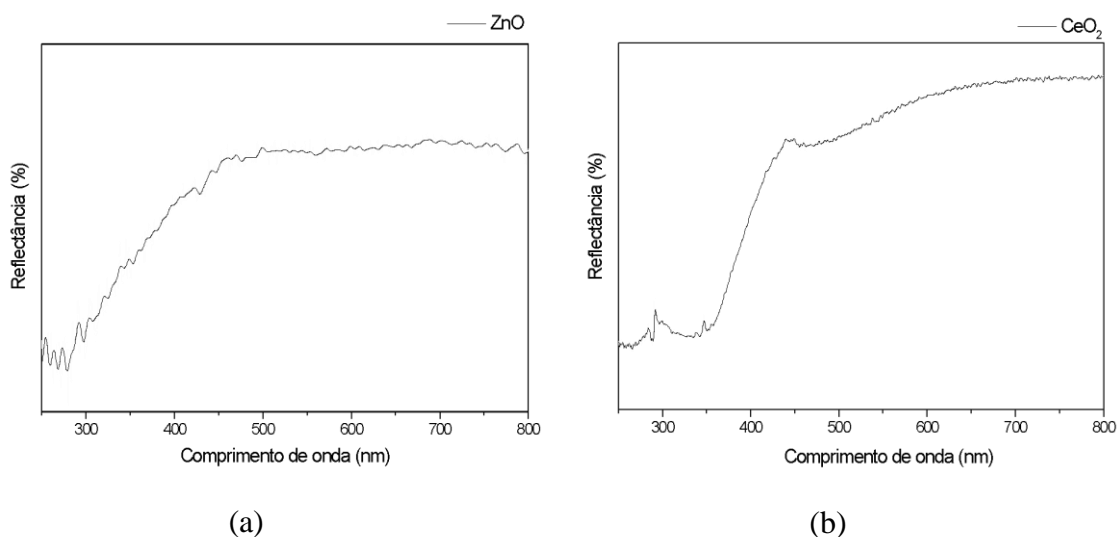
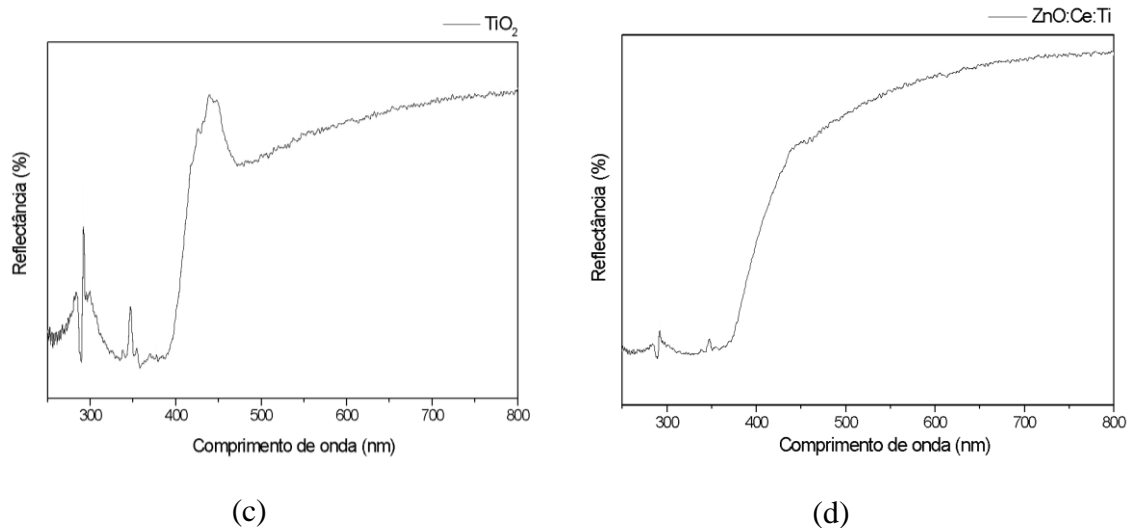


Figura 53: Espectro de reflectância difusa no UV-Vis. (a) ZnO; (b) CeO₂, (c) TiO₂, (d) ZnO:Ce:Ti (conclusão)

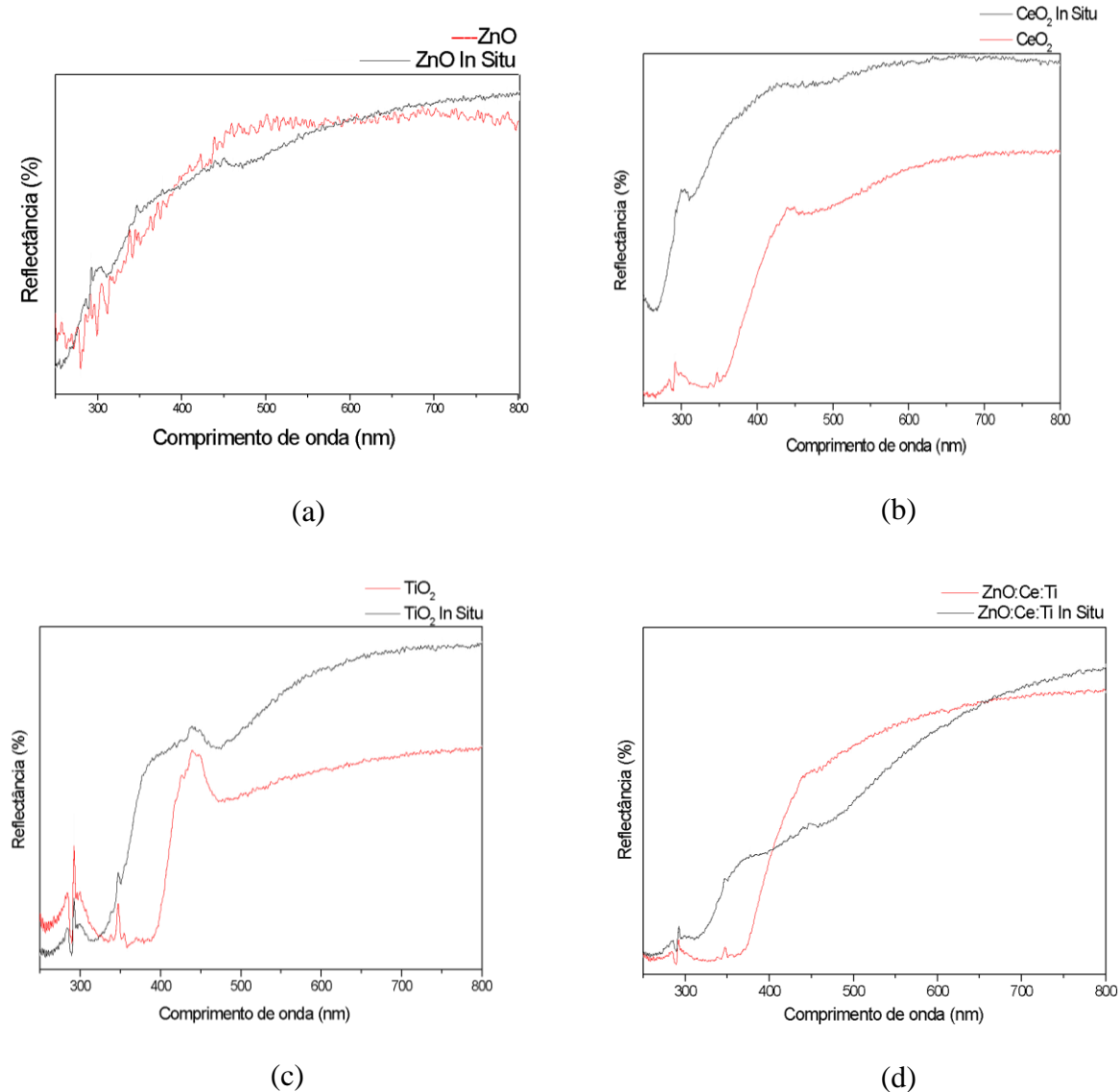


Fonte: O Autor, 2023.

4.5.2 Espectroscopia de reflectância difusa no UV- Vis dos bionanocompósitos In Situ

Com os espectros de reflectância difusa da Figura 42 é possível observar que os nanocompósitos obtidos pela rota In Situ possui uma menor faixa de absorção quando comparados com os nano-óxidos.

Figura 54: Espectro de reflectância disusa no UV- Vis dos bionanocompósitos In Situ no UV-Vis. (a) ZnO In Situ; (b) CeO₂ In Situ, (c) TiO₂ In Situ, (d) ZnO:Ce:Ti In Situ



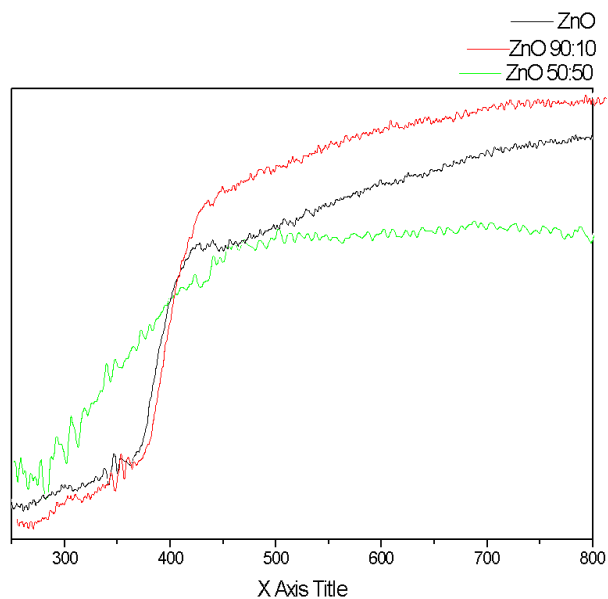
Fonte: O Autor, 2023.

4.5.3 Espectroscopia de reflectância difusa no UV- Vis dos bionanocompósitos por dispersão

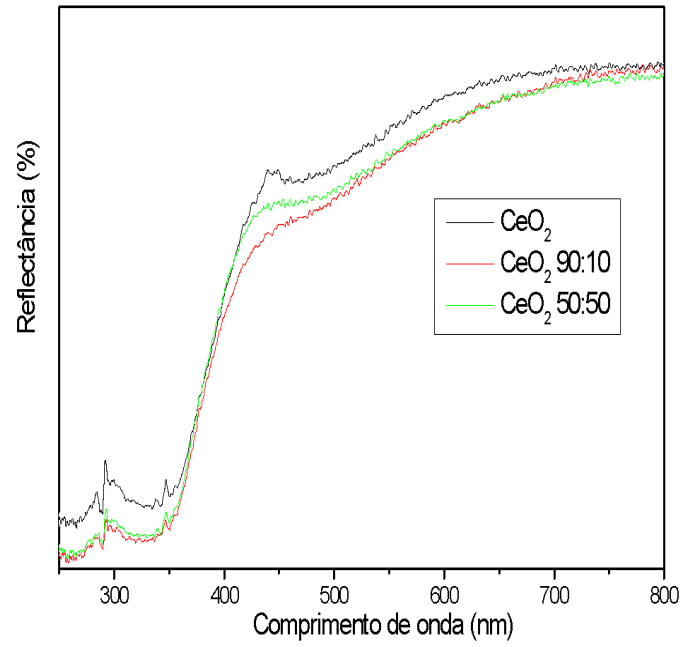
Nas Figuras 43, 44, 45 e 46 encontram-se os espectros de reflectância difusa dos nanocompósitos por dispersão. É possível verificar uma grande similaridade

entre as versões nanoparticuladas dos óxidos aos nanocompósitos por dispersão nas duas proporções propostas.

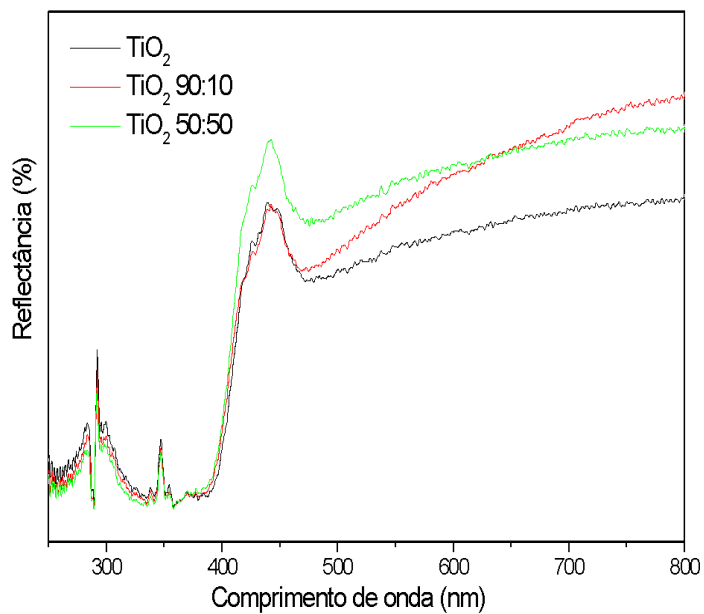
Figura 55: Espectroscopia de reflectância_difusa no UV- Vis (a)ZnO 90:10, (b) ZnO 50:50



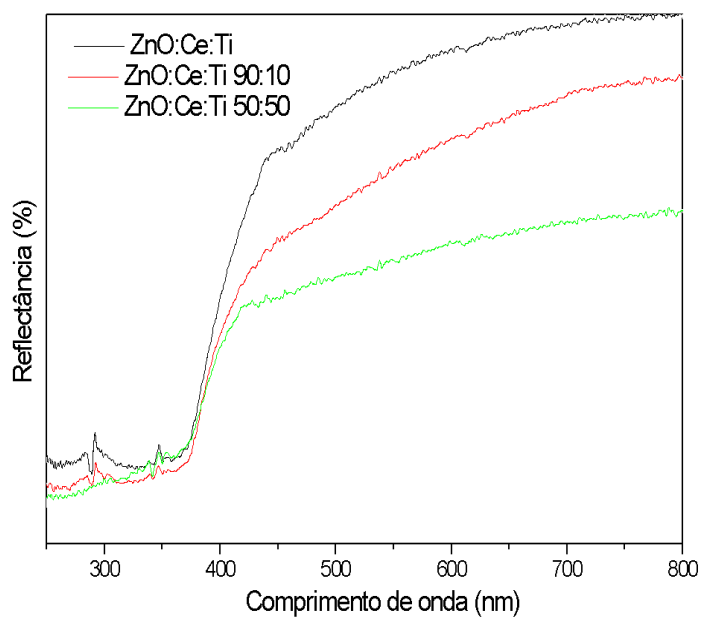
Fonte: O Autor, 2023.

Figura 56: Espectroscopia de reflectância difusa no UV- Vis) CeO₂ 90:10CeO₂ 50:50

Fonte: O Autor, 2023.

Figura 57: Espectroscopia de reflectância_difusa no UV- Vis TiO_2 90:10 e TiO_2 50:50

Fonte: O Autor, 2023.

Figura 58: Espectroscopia de reflectância_difusa no UV- Vis (a) $\text{ZnO}:\text{Ce}:\text{Ti}$ 90:10, (b) $\text{ZnO}:\text{Ce}:\text{Ti}$ 50:50

Fonte: O Autor, 2023.

Com isso, podemos constatar que os nanocompósitos por dispersão as amostras apresentam baixa reflexão entre 250 e 400 nm o que indica elevada absorção nos comprimentos de onda característicos das radiações UVA e UVB. Todos os materiais apresentam boa absorção na região ultravioleta e tornam-se bons candidatos a serem aplicados como filtros UV.

4.6 Cálculo do Band Gap

O valor do band gap foi calculado através dos espectros de reflectância difusa utilizando a conversão por Tauc Plot, em que uma linha tangente ao ponto de inflexão da curva é traçada e o valor do band gap é aquele onde a tangente corta no eixo X. (J.Tauc; R. Grigorovici, 1966)

O band gap se refere à diferença de energia (E_g) entre a banda contínua (BV) de estados eletrônicos preenchidos e a banda contínua de níveis de energia desocupados distribuídos por níveis de energia mais altos (BC).

Na Figura 47 pode-se observar os valores de band gap determinados a partir dos espectros de absorbância, enquanto na Tabela 6 encontram-se os valores calculados para cada amostra, tão bem como os valores de comprimentos de onda associados.

Figura 59: Band Gap. (a) ZnO; (b) CeO₂, (c) TiO₂ e (d) ZnO:Ce:Ti (continua)

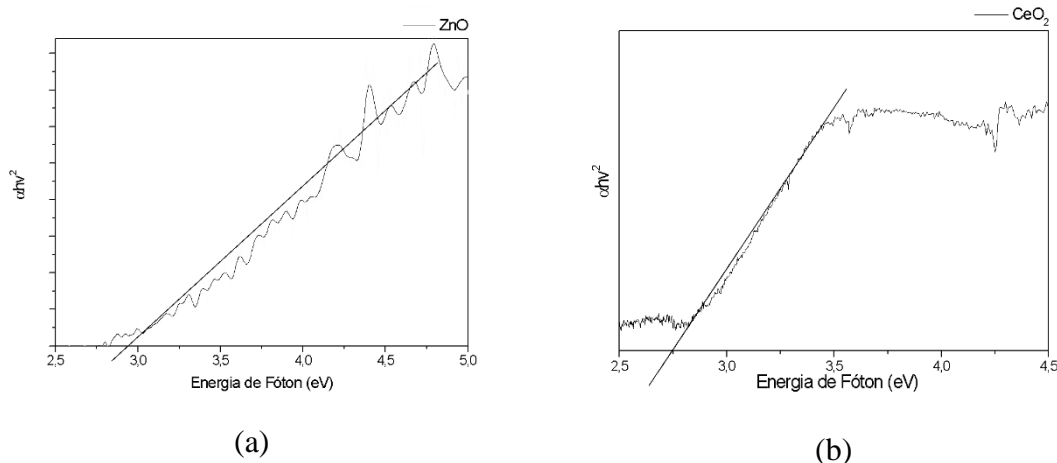
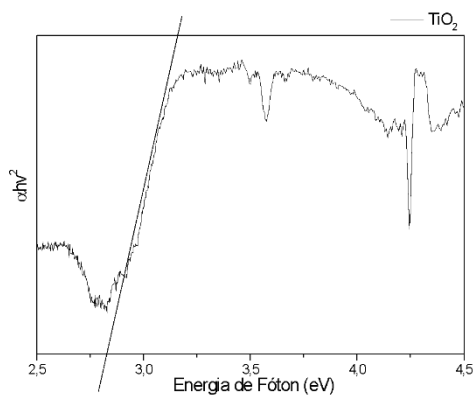
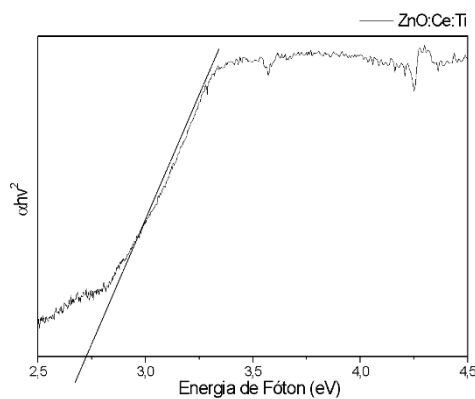


Figura 60: Band Gap. (a) ZnO; (b) CeO₂, (c) TiO₂ e (d) ZnO:Ce:Ti (conclusão)



(c)

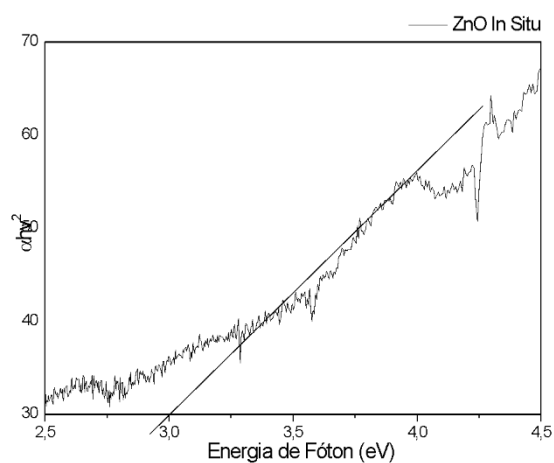


(d)

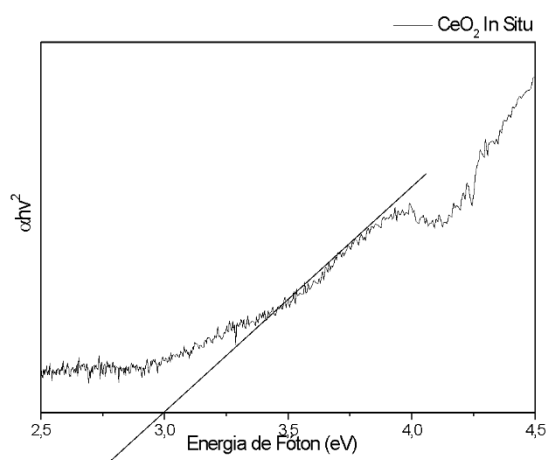
Fonte: O Autor, 2023.

Na Figura 48 encontram-se os valores de band gap para os bionanocompósitos obtidos pela rota In Situ, é possível observar que para as quatro amostras os valores são os mesmos, acredita-se que esse fator se deve a presença do alginato de sódio.

Figura 61: Band Gap bionanocompósitos In Situ (continua)

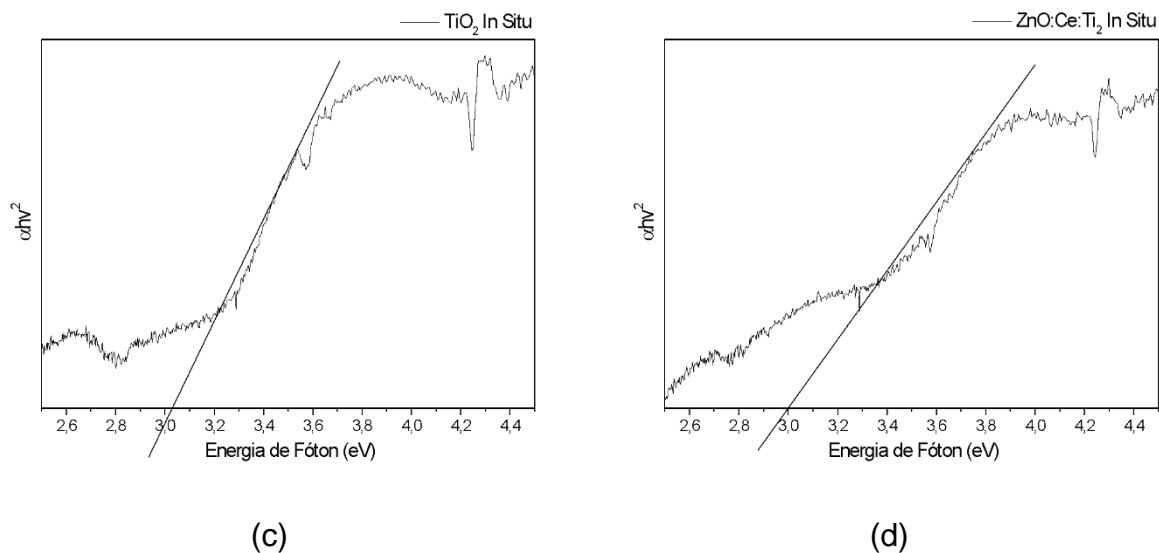


(a)



(b)

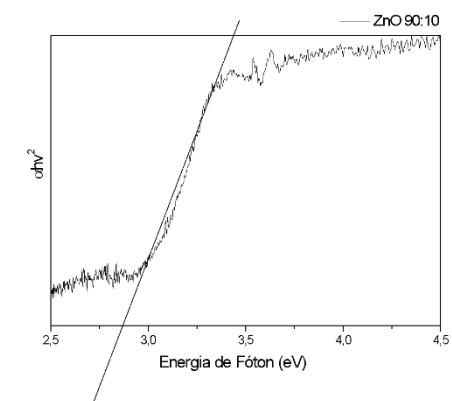
Figura 62: Band Gap bionanocompósitos In Situ (conclusão)



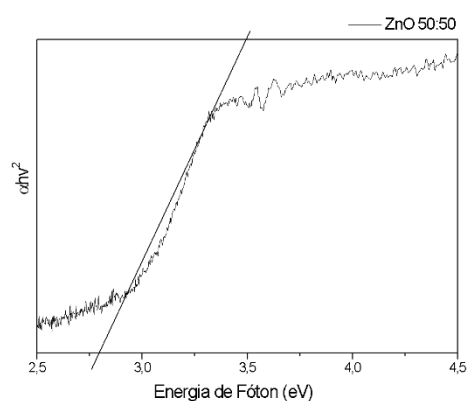
Fonte: O Autor, 2023.

Na Figura 49 encontram-se os valores de band gap para os bionanocompósitos através da rota por dispersão, é possível observar que os materiais apresentam valores de band gap bastante semelhante.

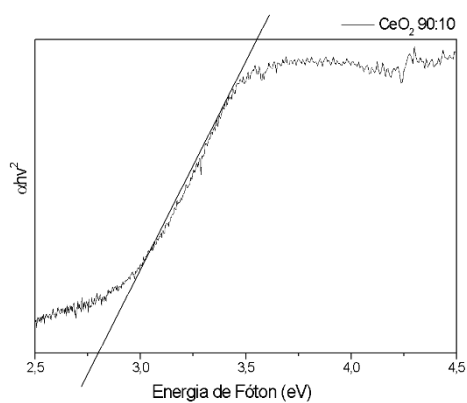
Figura 63: Band Gap dos bionanocompósitos por dispersão.



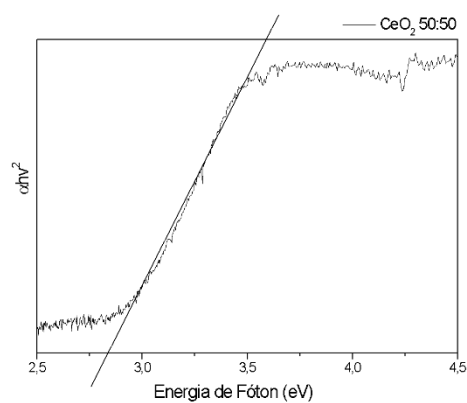
(a)



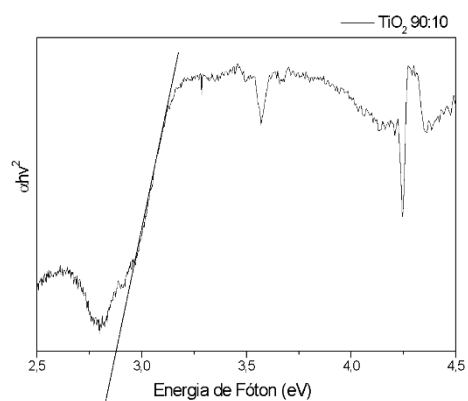
(b)



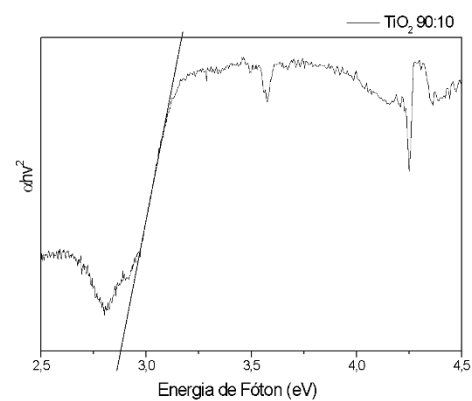
(c)



(d)



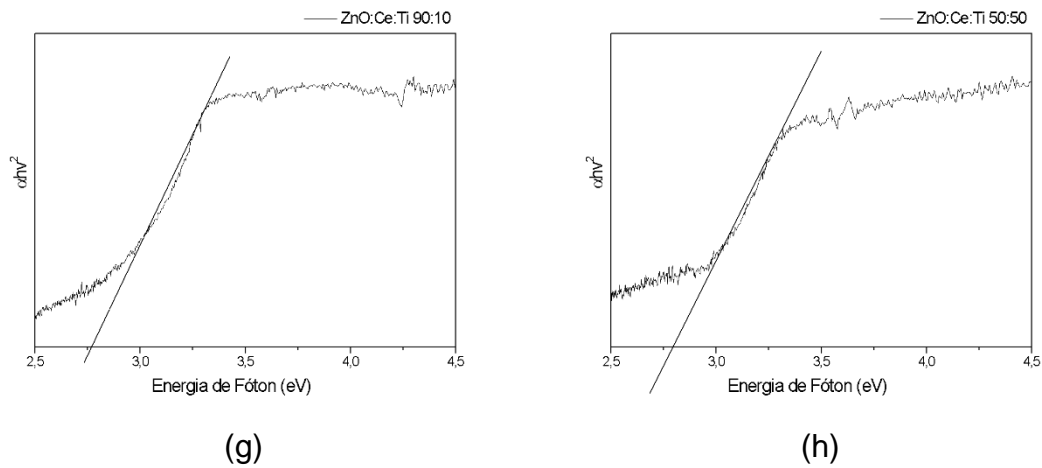
(e)



(f)

Fonte: O Autor, 2023.

Figura 64: Band Gap dos bionanocompósitos por dispersão. (conclusão)



Fonte: O Autor, 2023.

Para calcular o comprimento de onda correspondente ao espectro eletromagnético em que está ocorrendo a absorção, é necessário fazer a conversão de energia em eV para comprimento de onda (λ), através da equação abaixo:

$$hv = \frac{1239,7}{\lambda}$$

Equação (I)

Os valores aproximados de comprimento de onda mostram que os materiais absorvem radiação ultravioleta.

Tabela 8: Valores de Band Gap

MATERIAL	BAND GAP (eV)	COMPRIMENTO DE ONDA (cm ⁻¹)
ZnO	2,94	421
TiO ₂	2,81	441
CeO ₂	2,74	452
ZnO:Ce:Ti	2,71	457
ZnO In Situ	3,0	413
CeO ₂ In Situ	3,0	413
TiO ₂ In Situ	3,02	410
ZnO:Ce:Ti In Situ	3,02	410
ZnO 90:10	2,86	433
ZnO 50:50	2,79	444
CeO ₂ 90:10	2,80	442
CeO ₂ 50:50	2,83	438
TiO ₂ 90:10	2,87	431
TiO ₂ 50:50	2,87	431
ZnO:Ce:Ti 90:10	2,76	449
ZnO:Ce:Ti 50:50	2,78	445

Fonte: O Autor,2023.

Na Tabela 6 é possível observar com maior clareza que os materiais obtidos pela rota In Situ possuem um valor de band gap levemente elevado quando comparados com os óxidos e nanocompósitos por dispersão.

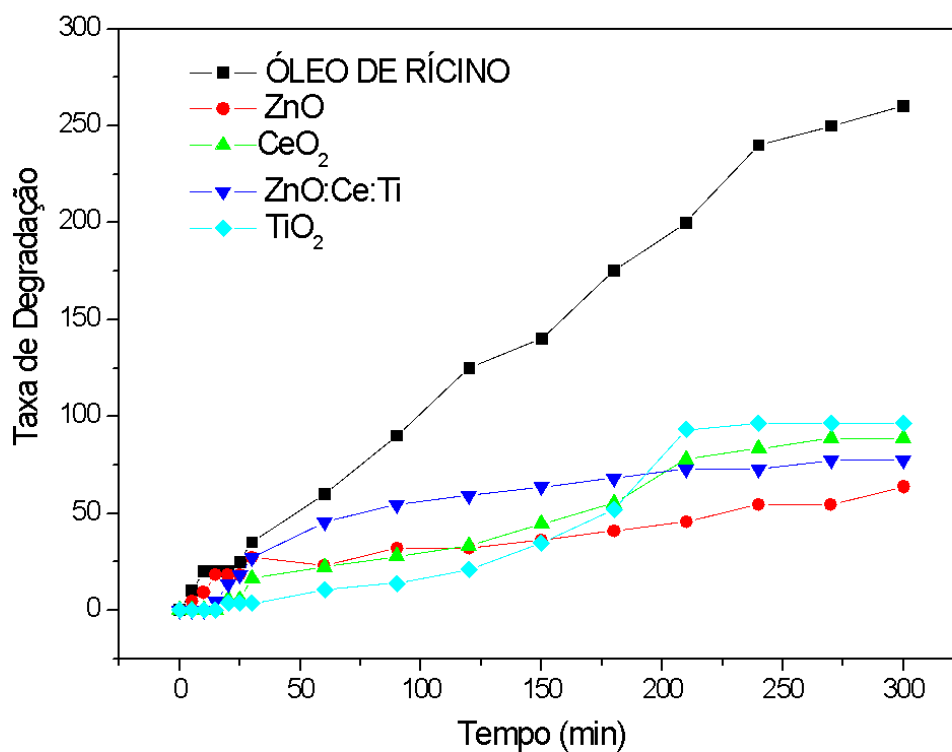
Quando comparado aos valores de band gap encontrados a literatura (como por exemplo 3,37eV para o ZnO, 3,03 eV para TiO₂ rutila e 3,19eV para o CeO₂) podemos observar que os materiais propostos possuem um menor valor de band gap. Quanto menor o valor de band gap, maior ser o valor de comprimento de onda inicial de absorção.

4.7 Atividade Fotocatalítica

4.7.1 Atividade Fotocatalítica dos óxidos

Na Figura 50 encontram-se as atividades fotocatalíticas realizadas através da comparação da degradação do óleo de rícino puro com o óleo de rícino misturado aos óxidos sintetizados.

Figura 65: Atividade Fotocatalítica dos óxidos



Fonte: O Autor, 2023.

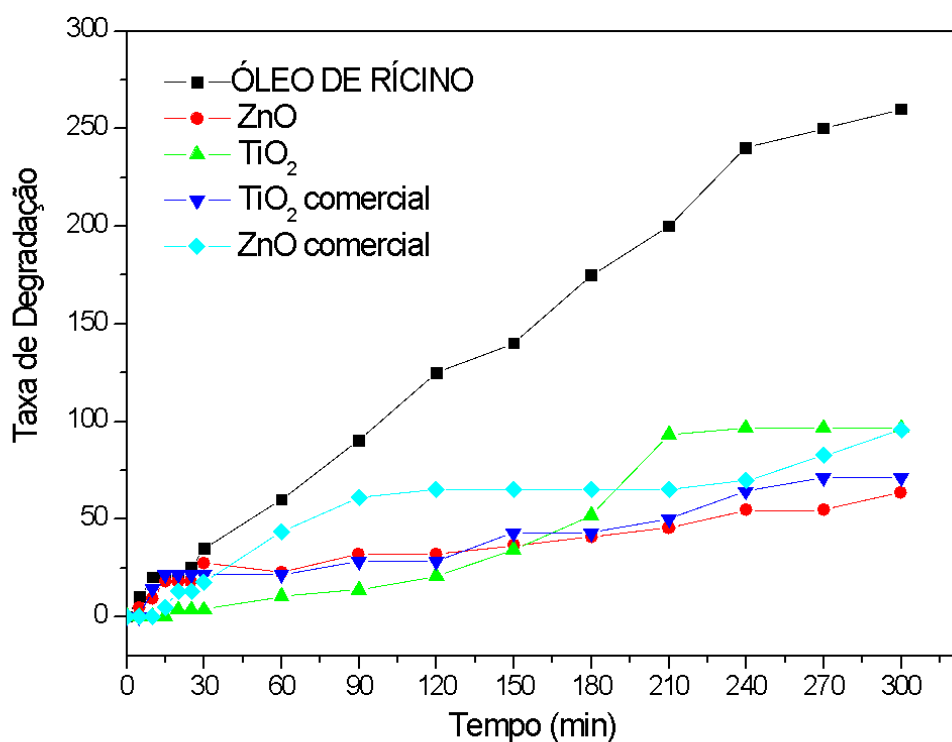
Algumas constatações de grande importância podem ser retiradas através da observação do gráfico encontrado na Figura 48, o primeiro ponto a ser destacado deve-se ao fato de todos as misturas de óleo de rícino com os óxidos possuírem

uma degradação menor quando comparado ao óleo de rícino puro, isso demonstra a eficiência dos óxidos na proteção contra as radiações UV em que foram expostos pela lâmpada utilizada.

Outro ponto a ser observado, é o fato de alguns óxidos terem uma melhor resposta no início do experimento, como por exemplo o TiO_2 , porém ao longo do tempo sofre com uma degradação maior. Sendo assim quando compararmos tempo inicial x tempo final, o TiO_2 possui melhor desempenho no início do experimento, entretanto é o pior quando avaliado ao fim das 5 horas.

Na Figura 51 uma importante comparação é feita avaliando a taxa de degradação dos óxidos sintetizados aos óxidos adquiridos comercialmente.

Figura 66: Atividade Fotocatalítica ZnO e TiO_2 comerciais



Fonte: O Autor, 2023.

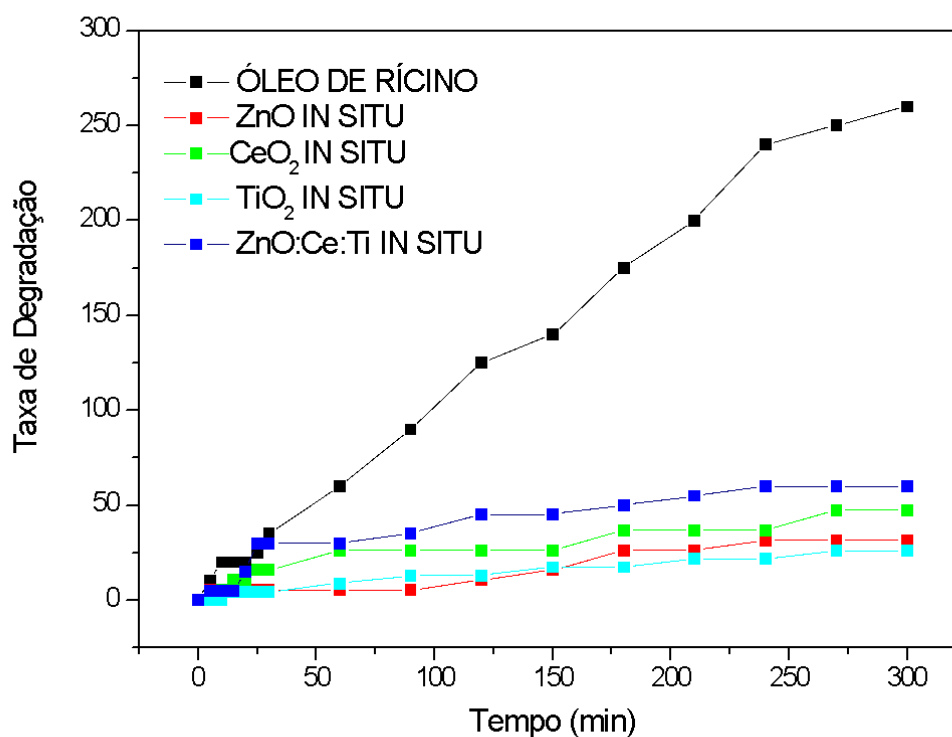
O ZnO produzido através da metodologia deste trabalho possui a melhor resposta quando exposto a luz UV, aquecimento e injeção de ar, sua taxa de degradação se mantém constante ao longo de todo processo diferentemente quando comparado ao TiO_2 já discutido anteriormente. Quando comparamos as amostras

adquiridas comercialmente e as sintetizadas, observamos que o ZnO sintetizado possui resultados semelhantes ao TiO₂ comercial.

4.7.2 Atividade Fotocatalítica dos bionanocompósitos In Situ

Os nanocompósitos In Situ apresentam uma resposta ao experimento parecido com os óxidos puros, como observado na Figura 52, o óleo de rícino puro sofreu uma maior degradação quando comparado com os nanocompósitos, e diferente do ocorrido nos óxidos puros, o TiO₂ obteve um melhor resultado ao final das 5 horas.

Figura 67: Atividade Fotocatalítica dos nanocompósitos In Situ



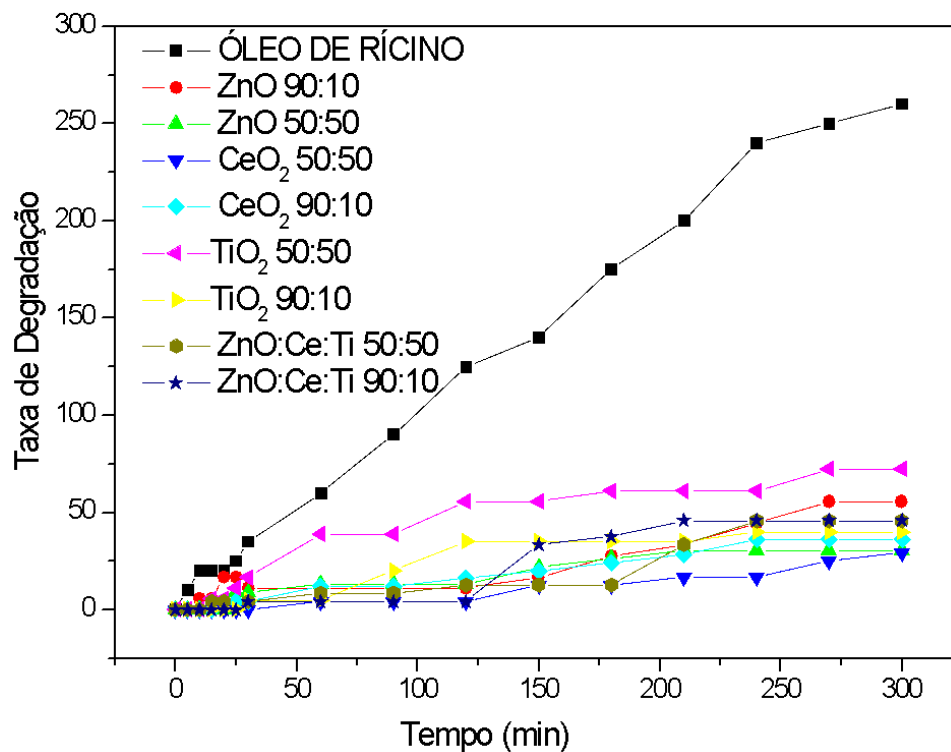
Fonte: O Autor, 2023.

Podemos observar que o material que apresentou a menor eficiência de fotoproteção frente à degradação do óleo de rícino, o ZnO:Ce:Ti In Situ, alcançou uma taxa de degradação em torno de 50, valor consideravelmente menor que os observados para os óxidos puros, Figura 50.

4.7.3 Atividade Fotocatalítica dos bionanocompósitos por dispersão

Na Figura 53 tem-se o gráfico de degradação dos nanocompósitos obtidos pela rota por dispersão, com o auxílio da atividade fotocatalítica é possível observar que a mistura do óleo de rícino com os materiais obtidos possui uma menor degradação com as condições impostas quando comparado ao óleo de rícino puro.

Figura 68: Atividade Fotocatalítica dos nanocompósitos por dispersão



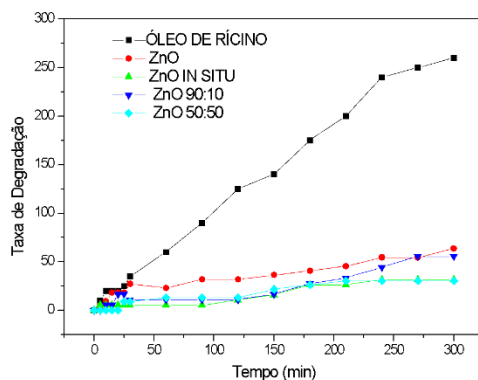
Fonte: O Autor, 2023.

Avaliando, de uma maneira geral, o nanocompósito TiO_2 50:50 possui uma maior degradação, ou seja, uma menor qualidade de proteção quando comparado com os demais materiais.

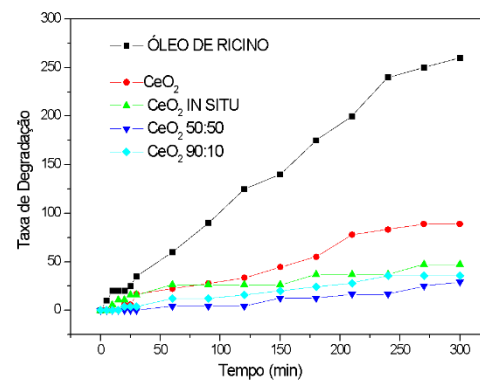
Na Figura 54 tem-se a comparação dos óxidos sintetizados pelas metodologias Sol-Gel, In Situ e por dispersão, assim como para os materiais obtidos pelas metodologias Sol-Gel e In Situ, os nanocompósitos por dispersão apresentam melhores resultados quando comparados com o óleo de rícino puro.

Na Figura 54a tem-se as análises referente aos materiais com a base de ZnO, e observa-se uma similaridade nas respostas entre ZnO In Situ e ZnO 50:50, sendo eles o de melhor proteção para a não degradação do óleo.

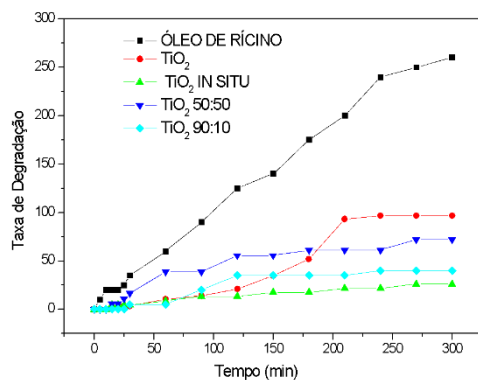
Figura 69: Comparação da atividade fotocatalítica dos óxidos, nanocompósitos In Situ e por dispersão (a) ZnO, (b) CeO_2 , (c) TiO_2 e (d) ZnO:Ce:Ti



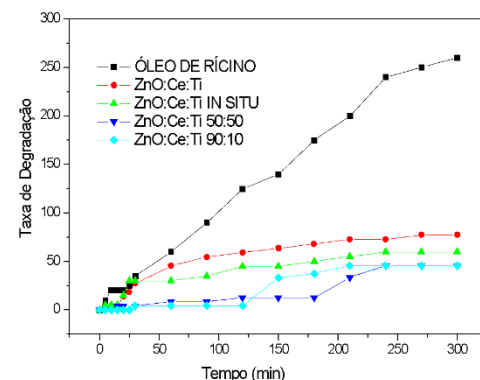
(a)



(b)



(c)



(d)

Para os materiais de cério, os nanocompósitos por dispersão além de apresentarem respostas similares, são os de melhor resultado (Figura 54b). O mesmo ocorre nos óxidos mistos e pode ser observado na Figura 54d.

Nos materiais de titânio (Figura 54c), a melhor proteção contra a degradação do óleo de rícino pode ser observada para o TiO_2 In Situ, entretanto o TiO_2 90:10 possui um resultado bastante semelhante.

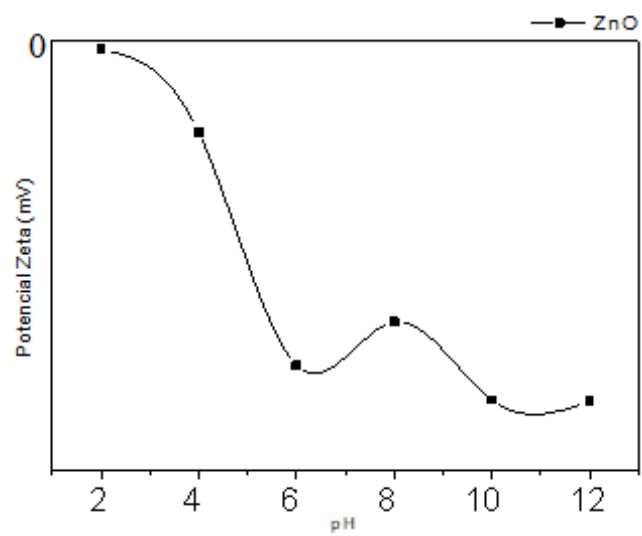
A atividade catalítica possibilitou avaliar comparativamente a degradação do óleo de rícino puro e de sua mistura junto aos materiais. Com isso pode-se observar que frente a todos os materiais propostos, o óleo de rícino sofreu uma maior degradação quando exposto a aquecimento, radiação UV e injeção de ar. Podendo destacar que os bionanocompósitos possuem um maior poder de proteção a degradação do óleo de rícino quando comparado aos óxidos puros mostrando assim o auxílio do alginato de sódio frente a proteção UV.

4.8 Potencial Zeta

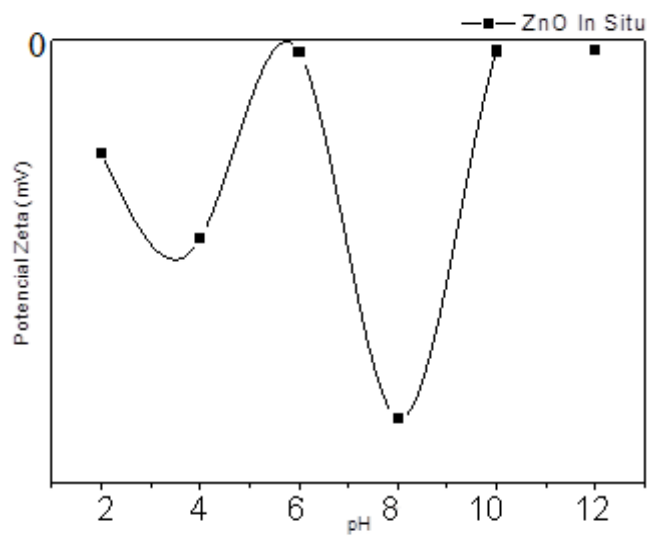
É de extrema importância que os filtros inorgânicos quando incorporados em uma formulação cosmética mantenham-se em suspensão sem que ocorra a aglomeração dos mesmos. Por isso, torna-se interessante a avaliação do comportamento dessas partículas em diferentes valores de pH. Na busca por um veículo de pH adequado, faz-se necessário conhecer o ponto isoelétrico da partícula, pois é no ponto isoelétrico em que a superfície do sólido possui carga igual a zero.

Visto isso, caso o pH do veículo seja igual ao pH no ponto isoelétrico teremos uma formulação com sólidos aglomerados. Na Figura 55 encontra-se os gráficos relacionando os valores de pH com o potencial zeta em mV, todos os valores encontrados foram negativos. Podemos verificar que os pontos isoelétricos para o ZnO (pH= 2), ZnO In Situ (pH= 6,10 e 12) e ZnO 90:10 (pH próximo de 4).

Figura 70: Potencial Zeta (a) ZnO, (b) ZnO In Situ e (c) ZnO 90:10 (continua)

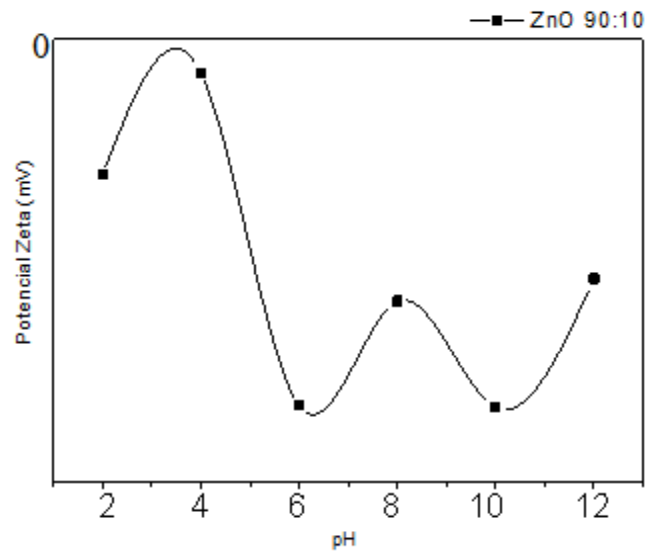


(a)



(b)

Figura 71: Potencial Zeta (a) ZnO, (b) ZnO In Situ e (c) ZnO 90:10 (conclusão)



(c)

Fonte: O Autor, 2023.

Com isso, para o nano-óxido, um veículo com $\text{pH} > 4$ seria adequado e para o material In Situ um veículo com pH entre 7 e 9 seria adequado, e para o nanocompósito por dispersão, $\text{pH} > 4$ seria o ideal.

Visando a faixa de pH em que a pele (4,7~5,75) se encontra, o melhor material a ser utilizado para uma formulação cosmética seria o ZnO por dispersão, uma vez que suas partículas se mantêm estáveis em um $\text{pH} > 4$.

CONCLUSÕES

O método sol-gel mostrou-se eficiente para a obtenção das nanopartículas de óxido misto (ZnO:Ce:Ti) e óxidos puros de zinco, cério e titânio. Durante a síntese foi possível perceber a importância da utilização do ácido láctico como estabilizante.

O FTIR foi de suma importância para constatar a necessidade da calcinação das amostras para a retirada das matérias orgânicas presente originárias dos precursores. Com a análise de DRX junto à espectroscopia Raman foi possível a confirmação da formação dos óxidos de zinco wurtzita hexagonal e cério cúbica da fluorita, e a formação do óxido de titânio na fase rutila e anatase, onde viu-se a necessidade do ajuste de temperatura no momento da calcinação.

A microscopia eletrônica de varreduras mostrou a formação dos materiais em escala nanométrica e a aglomeração dos mesmos. A boa dispersão e homogeneidade na distribuição de tamanho de partícula é fundamental para aplicação em formulações cosméticas e eficiência das mesmas.

A espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis mostrou que as amostras possuem baixa reflexão entre 250 e 400nm, comprimentos de onda característicos da radiação UVA e UVB, e através dessa técnica foi possível realizar o cálculo do band gap constatando assim que os materiais propostos absorvem radiação ultravioleta o que torna os materiais adequados para serem empregados como filtros solares.

A atividade catalítica possibilitou avaliar comparativamente a degradação do óleo de rícino puro e de sua mistura junto aos materiais. Com isso pode-se concluir que frente a todos os materiais propostos, o óleo de rícino sofreu uma maior degradação quando exposto a aquecimento, radiação UV e injeção de ar. Concluindo assim, que os materiais propostos nesse trabalho durante o procedimento de atividade fotocatalítica minimizaram a degradação do óleo atuando como filtros solares.

A utilização do alginato de sódio mostrou uma melhora significativa quando comparado aos óxidos puros quando observado os resultados de atividade fotocatalítica.

Os bionanocompósitos por dispersão quando comparados com a metodologia in situ mostrou-se uma melhor opção para a utilização como filtros UV.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, W. L. de. *Síntese e caracterização de pós nanométricos de óxidos de zinco e titânio pelo método sol-gel assistido por amido de mandioca (tapioca) Willians*. [S.l.]: 2020.

ALMEIDA, W. L. DE *et al.* Study of structural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by an eco-friendly tapioca-assisted route. *Materials chemistry and physics* v. 258, p 123926, February , 2021.

ARAÚJO, L. S. DE. *Preparação e avaliação de hidrogéis nanocompósitos à base de alginato na remoção de Cu (II) e Zn (II) de soluções aquosas*. 2014.144 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

AZAM, A.; BABKAIR, S. S. Low-temperature growth of well-aligned zinc oxide nanorod arrays on silicon substrate and their photocatalytic application. *International Journal of Nanomedicine*, v. 9, n. 1, p. 2109–2115, 2014.

BALASUBRAMANIAN RUKMANIKRISHNAN. A; SAMSOO KIMA; JINTAE LEE B, J. L. A. Effect of TiO₂ on highly elastic, stretchable UV protective nanocomposite films formed by using a combination of k-Carrageenan, xanthan gum and gellan gum. *International journal of biological macromolecules*, v. 123, p. 1020–1027, 2019.

BALOGH, T. S.; PEDRIALI, C. A.; KANEKO, T. M. Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em proteção. *An Bras Dermatol*, v. 1, p. 732–742, 2011.

BESSEL, TATIANA AZEVEDO SEBASTIAN. Sistema gerador de microcápsulas de alginatos. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, v. 327, n. 2, p. 403–421, 2007.

CACURO, T. A.; WALDMAN, W. Alginato e seu uso como polímero sensível a pH. *Revista Virtual de Química*, v. 10, n. 5, p. 1607–1617, 2018.

CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: Synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials research*, v. 12, n. 1, p. 1–39, 2009.

CAMPOS-VALLETTE, M. M. *et al.* Characterization of sodium alginate and its block fractions by surface-enhanced Raman spectroscopy. *Journal of raman spectroscopy*, v. 41, n. 7, p. 758–763, 2010.

CHALLAGULLA, S. *et al.* Structure sensitive photocatalytic reduction of nitroarenes over TiO₂. *Scientific reports*, v. 7, n. 1, p. 1–11, 2017.

COSTA, M. J. *et al.* Physicochemical properties of alginate-based films : effect of ionic crosslinking and mannuronic and guluronic acid ratio. *Food Hydrocolloids*, v. 81, p. 442–448, 2018.

ESTEVEES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 798–806, 2004.

FAURE, B. *et al.* Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticles for transparent photocatalytic and UV-protecting coatings and sunscreens. *Science and technology of advanced materials*, v. 14, n. 2, 2013.

FIRMINO, H. C. T. *et al.* Atividade Antimicrobiana de Nanopartículas de Óxido de Cério. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 2, n. 15, p. 64–95, 2018.

FLOR, J.; DAVOLOS, M. R.; CORREA, M. A. Protetores solares. *Revista brasileira de medicina*, v. 65, n. SPEC. ISS. OCT., p. 6–11, 2008.

FRIZZO, M. S. *et al.* Simultaneous encapsulation of zinc oxide and octocrylene in poly (methyl methacrylate-co-styrene) nanoparticles obtained by miniemulsion polymerization for use in sunscreen formulations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 561, n. August 2018, p. 39–46, 2019.

GÁZQUEZ, M. J. *et al.* A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment. *Materials Sciences and Applications*, May, p. 441–458, 2014.

HASNAIN, S. *et al.* *Alginates: sources, structure, and properties*. [S.l.]: Academic Press, 2020. p. 1-17.

J.TAUC, R. GRIGOROVICI, A. V. *Optical Properties and electronic structure of amorphous germanium*. [S.l.: s.n.], 1966.

JESUS, J. L. F. *Nanoestruturas de óxido de zinco: síntese e avaliação antitumoral em câncer de bexiga*. [S.l.: s.n.]: 2021.

KENNETH REED, *et. al.* ChemInform Abstract: exploring the properties and applications of nanoceria: is there still plenty of room at the bottom. *Environmental Science Nano*, v. 1, n. November, p. 390–405, 2014.

LEON, L.; CHUNG, E. J.; RINALDI, C. *A brief history of nanotechnology and introduction to nanoparticles for biomedical applications*. [S.l.]: Elsevier, 2020.

LIMA, J. F. de. *Nanocompostos a base de cério com aplicações na absorção da radiação ultravioleta*. 2013. 184f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

LIMA, J. F.; SOUSA FILHO, P. C. DE; SERRA, O. A. Single crystalline rhabdophane-type CePO₄ nanoparticles as efficient UV filters. *Ceramics International*, v. 42, n. 6, p. 7422–7431, 2016.

MAYRINCK, C., *et. al.* Síntese, Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado. *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 5, p. 1185–1204, 2014.

MEYDAN, I. *et al.* Green synthesis , characterization and bioactivity of biogenic zinc oxide nanoparticles. *Environmental Research*, v. 204, n. July 2021, 2022.

MONTEIRO, M. S. S. *Filtros solares em nanocosméticos: desenvolvimento e avaliação da segurança e eficácia*. [S.l.: s.n.], 2008.

MORAES, S. B. DE; BOTAN, R.; LONA, L. M. F. Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. *Química Nova*, v. 37, n. 1, p. 18–21, 2014.

MOZETI, M. *Crystallized TiO₂ Nanosurfaces in Biomedical Applications*. [S.l.]: National Library of Medicine, 2020.

NERIS, A. DE M. Atividade fotocatalítica do TiO₂ e do sistema core-shell CoFe₂O₄@TiO₂ obtidos pelo método Pechini modificad, 2014.

NICHOLAS.J, NANDIM A; SHAATH MADHU, P. P. M. Photoprotection against

harmful effects of Solar UVB and UVA radiation: An Update. *Sunscreens: Development, evaluation, and regulatory aspects*, p 59-79, New York, 1997.

OZGU, U.; R, V. A. AND H. M. Zinc Oxide Materials and Devices Grown by Molecular Beam Epitaxy. *In: Molecular Beam Epitaxy*. 2nd. [S.l.: s.n.], 20--. p. 343–375.

PACHECO, L. R. E. Obtenção e caracterização de uma matriz polimérica a base de alginato com diferentes agentes reticulantes. 2016. 74f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro, 2016.

RIBEIRO, R. P. *Análise do teor de filtros solares e determinação do FPS in vitro em formulações fotoprotetoras comerciais* 2004. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

SAES, E.; SILVA, D. A. *Uso de protetores solares e risco de câncer de pele*. [S.l.: s.n.], 2016. .

SCHALKA, S.; MANOEL, V. Sun protection factor : meaning and controversies, *An Bras Dermatol*, v. 86, n. 3, p. 507–515, 2011.

SCHERER, C. J. B. G. W. *Sol-Gel Science*. [S.l.: s.n.], 1990.

SILVA, M. das C. *Compostos de cério com potencial aplicação como filtros de absorção da radiação ultravioleta (UV)*. 2021. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

SOSSMEIER, T. R. *Síntese e avaliação da atividade fotocatalítica de catalisadores de dióxido de titânio dopados com óxido de cério*. [S.l.: s.n.], 2016.

TOFETTI, M. H. DE F. C.; OLIVEIRA, V. R. A importância do uso do filtro solar na prevenção do fotoenvelhecimento e do câncer de pele. *Investigação – Revista Científica da Universidade de Franca*, v. 6, n. 1, p. 59–66, 2006.

TORBATI, T. V.; JAVANBAKHT, V. Fabrication of TiO₂/Zn₂TiO₄/Ag nanocomposite for synergic effects of UV radiation protection and antibacterial activity in sunscreen. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 187, n. June 2019, p. 110652, 2020.

YABE, S.; SATO, T. Cerium oxide for sunscreen cosmetics. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 171, n. 1–2, p. 7–11, 2003.

YONG, K.; MOONEY, D. J. Progress in Polymer Science Alginate: Properties and biomedical applications, *Progress in Polymer Science*, v. 37, p. 106–126, 2012.

ZAMIRI, R. *et al.* Dielectrical properties of CeO₂ nanoparticles at different temperatures, *PLoS ONE*, v. 10, n. 4, 2015.