

**CENTRO UNIVERSITÁRIO CAMPO LIMPO PAULISTA
BACHARELADO EM QUÍMICA**

DOUGLAS HENRIQUE DE OLIVEIRA

Trabalho de Conclusão de Curso

**CARACTERIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO POR PLASMA ACOPLADO
INDUTIVAMENTE**

CAMPO LIMPO PAULISTA - SP

2020

DOUGLAS HENRIQUE DE OLIVEIRA

**CARACTERIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO POR PLASMA ACOPLADO
INDUTIVAMENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro Universitário de Campo Limpo Paulista - UNIFACCAMP, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química, sob a orientação da ProfaDr^a. Sabrina de Almeida Marques.

CAMPO LIMPO PAULISTA - SP

2020

DOUGLAS HENRIQUE DE OLIVEIRA

**CARACTERIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO POR PLASMA ACOPLADO
INDUTIVAMENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Centro Universitário de
Campo Limpo Paulista - UNIFACCAMP,
como requisito parcial para obtenção do título
de Bacharel em Química, sob a orientação da
Prof^aDr^a. Sabrina de Almeida Marques.

Comissão Examinadora:

Prof^aDr^a. Sabrina de Almeida Marques

Prof. Nome

Prof. Nome

Campo Limpo Paulista – SP, __ de _____ de 2020

Dedico este trabalho ao meu filho Rafael Oliveira o qual me deu forças e me incentivou para concluir este curso.

RESUMO

A emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) é uma técnica baseada na medida da radiação eletromagnética emitida nas regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético por átomos neutros ou ionizados excitados. Para que isso ocorra é necessária uma fonte de excitação com energia suficiente para excitar todos os elementos simultaneamente, nesta técnica especificamente a fonte de excitação utilizada é o plasma de argônio. O argônio é o gás mais utilizado nesta técnica pelo seu custo benefício, visto que o produto é relativamente barato e a temperatura de excitação do argônio no ICP fica entre 5000 a 7000K, o que excita muitos elementos com eficiência. A técnica de emissão atômica por plasma também oferece outras vantagens como a alta densidade eletrônica, alto grau de ionização para múltiplos elementos simultaneamente, baixa emissão de fundo, baixa interferência química, alta estabilidade o que possibilita grande precisão e exatidão e por fim a técnica também proporciona um excelente limite de detecção. O método do ICP-OES pode ser utilizado com sucesso para avaliar o conteúdo e refinar o perfil de muitos oligoelementos em órgãos e fluidos corporais, tanto em análises clínicas quanto em análises toxicológicas orgânicas para fins forenses. O material utilizado para análise em ICP foi o protetor solar visando a caracterização do TiO_2 , ao fim dos testes realizados para este trabalho, foram encontrados resultados satisfatórios para as três amostras analisadas. Em duas das amostras de protetor foram encontrados respectivamente 2,97 e 3% de TiO_2 enquanto o valor indicado na embalagem era de 3% enquanto a última amostra analisada foi encontrado um resultado de 5,97% e a embalagem indicava 6% TiO_2 . O TiO_2 tem sido utilizado na indústria de cosméticos para branqueamento e espessamento em vários tipos de produtos, o alto índice de refração é o que permite que a substância espalhe a luz visível, bem como tem uma capacidade significativa para embranquecer substâncias nas quais é um aditivo. Existem três formas cristalinas principais nas quais o TiO_2 pode ocorrer: rutilo, anatase e broquite. No protetor solar o TiO_2 é utilizado como um filtro solar físico devido a sua alta capacidade de absorver a luz UV.

ABSTRACT

Optical emission spectroscopy by inductive coupled plasma (ICP-OES) is a technique based on the measurement of electromagnetic radiation emitted in the UV regions of the electromagnetic spectrum by excited or neutralized ionized atoms. For this to occur an excitation source with sufficient energy is required to excite all elements simultaneously, in this technique specifically the excitation source used is argon plasma. Argon is the most used gas in this technique due to its benefit and cost, since the product is relatively cheap and the excitation temperature of argon in the ICP is between 5000 to 7000K, which excites many elements efficiently. The plasma atomic emission technique also offers other advantages such as high electronic density high degree of ionization for multiple elements simultaneously low background emission low chemical interference high stability which allows great precision and accuracy and finally the technique also provides an excellent detection limit. The ICP-OES method can be successfully used to evaluate the content and refine the profile of many elements trace in organs and body fluids, both in clinical analyzes and in organic toxicological analyzes for forensic purposes. The material used for analysis in ICP was sunscreen in order to characterize TiO_2 . In the end of the tests carried out for this work, satisfactory results were found for the three samples. In two of the sunscreen samples were found respectively 2,97 and 3% of TiO_2 , while concentration indicated on the packaging was 3%, in the last sample analyzed was found 5,97% while the packaging indicated 6% of TiO_2 . TiO_2 has been used in the cosmetics industry for bleaching and thickening in various types of products, the high refractive index is what allows the substance to spread visible light, as well as having a significant capacity to whiten substances in which it is an additive. There are three main crystalline forms in which TiO_2 can occur: rutile, anatase and broquite. In sunscreen TiO_2 is used as a physical sunscreen due to its high capacity to absorb UV light.

SUMÁRIO

OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS.....	7
Objetivos gerais	7
Objetivos específicos	7
Justificativa.....	7
Introdução.....	8
CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E ASPECTOS TEÓRICOS.....	10
1.1 Dióxido de titânio e suas principais propriedades.....	10
1.2 Princípio da emissão atômica	17
1.3 Espectro Visível.....	19
1.4 Espectro ultravioleta	20
1.5 ICP (Inductive Coupled Plasma)	21
1.6 Plasma.....	22
1.7 Formação do plasma em ICP	24
1.8 Tocha.....	25
1.9 Gerador de rádio frequência (RF)	27
1.10 Sistema de introdução de amostras	27
1.11 Nebulizador.....	28
1.12 Câmara de nebulização.....	29
1.13 Dreno	29
1.14 Bomba peristáltica	29
CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
2.1 Materiais e Reagentes.....	Erro! Indicador não definido.
2.2 Preparação.....	31
2.3 Caracterização.....	32
2.4 Resultados e discussão.....	33
CONCLUSÃO	38
REFERÊNCIAS.....	39

OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

Objetivos gerais

O presente trabalho tem por objetivo a determinação do dióxido de titânio rutilo em amostras de protetor solar disponíveis comercialmente com base na técnica de espectroscopia por emissão de plasma indutivamente acoplado, do inglês “Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)”.

Objetivos específicos

- Realizar uma revisão bibliográfica que contemple os aspectos físico-químicos do TiO_2 rutilo, suas principais propriedades e aplicação em amostras de protetor solar;
- Desenvolver e validar um método analítico para determinação do TiO_2 em amostras de protetor solar com base na literatura;
- Compreender o princípio de funcionamento da espectroscopia por emissão de plasma;
- Determinar a concentração do dióxido de titânio em diferentes amostras disponíveis comercialmente;
- Avaliar e comparar os resultados obtidos e validar os níveis de dióxido de titânio, conforme informações indicadas pelo fabricante.

Justificativa

Atualmente uma variedade de produtos de proteção solar vem sendo desenvolvidos visando a proteção da pele contra a radiação ultravioleta. A exigência de que os produtos de proteção solar ofereçam proteção de amplo espectro resultou no uso de óxidos inorgânicos, como por exemplo, o dióxido de titânio micronizado (TiO_2). No entanto, existem preocupações sobre os efeitos fotocatalíticos do TiO_2 relacionados a geração de espécies reativas de oxigênio, como os radicais hidroxila e ânion superóxido. Diante disso, é de suma importância que os níveis de dióxido de titânio em produtos de proteção solar devem ser monitorados. A técnica por emissão

óptica de plasma indutivamente acoplada vem sendo amplamente utilizada, pois permite a detecção e quantificação de forma precisa em níveis percentuais. Em particular, o presente trabalho de conclusão de curso tem por motivação a abordagem relativa ao conhecimento químico aplicado ao efeito de proteção solar, bem como adquirir habilidades analíticas relacionadas a metodologia de preparação de amostras.

Introdução

A espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado ICP-OES é uma técnica que vem sendo utilizada no Brasil desde 1976 quando foram instalados os primeiros equipamentos comerciais. A técnica foi muito bem sucedida por conta da capacidade de análises multielementares em diversos tipos de matrizes, o que alavancou a sua utilização em laboratórios de análises químicas para as mais diversas aplicações. A superação da qualidade analítica, devidas às limitações instrumentais, foi acompanhada pelo desenvolvimento de várias montagens óticas, recursos eletrônicos e sistemas de detecção nestes últimos 40 anos. O sucesso da técnica foi cada vez mais prestigiado e por este motivo a evolução dos instrumentos continua em constante crescimento. Esta técnica vem sendo utilizada em diversos setores da indústria como: metalurgia, mineração, geologia, alimentício, farmacêutico, fertilizantes, petroquímica e também em centros de pesquisas e desenvolvimento. A técnica pode ser aplicada a vários tipos de amostras, como líquidos e sólidos aquosos e orgânicos. Alguns desses tipos de amostras precisam de técnicas específicas de preparação de amostras ou do uso de acessórios específicos.

Suas características são frequentemente comparadas aos espectrofotômetros de absorção atômica. Comparado aos espectrofotômetros de absorção atômica, nos quais a temperatura de excitação da chama ar-acetileno mede 2000 a 3000 K já a temperatura de excitação do argônio ICP é de 5000 a 7000 K, o que excita eficientemente muitos elementos. Além disso, o uso de gás inerte (argônio) dificulta a geração de óxidos e nitretos. (FRESCHI, et. Al, 2000, p. 213-226)

O dióxido de titânio vem sendo utilizado em várias aplicações industriais e cosméticas devido às suas propriedades elementares únicas. Esta substância tem um índice de refração maior do que a maioria dos outros compostos e isso permite que o dióxido de titânio tenha uma qualidade iridescente e brilhante. Como o dióxido de

titânio tem a capacidade de absorver muito a luz UV, ele tem sido utilizado como filtro solar físico por muitos anos. (BALOGH, 2011)

A exposição ao Sol confere benefícios aos seres humanos, porém, a exposição frequente e intensa pode causar danos ao organismo, especialmente a pele. A pele humana através de seus mecanismos de defesa não apresenta uma proteção eficiente e devido a isso, a necessidade do uso de medidas fotoprotetoras, principalmente com o uso frequente dos filtros solares torna-se indiscutível. (BAILLO & LIMA, 2012, p. 271-278)

Os filtros solares são classificados em duas categorias sendo elas filtros físicos e filtros químicos. Os filtros físicos são representados por dois óxidos metálicos: dióxido de titânio e óxido de zinco. Estes óxidos metálicos apresentam uma alta capacidade de refletir a luz, e destacam-se por sua baixa alergenicidade, por este motivo são destinados especialmente para formulação de produtos infantis. Já os filtros químicos são formados por moléculas orgânicas capazes de absorver a radiação e transformá-la em radiação menos energética. Proporcionam proteção parcial ou total nas radiações UVA e UVB, mas apresentam alto potencial alergênico. (BAILLO & LIMA, 2012, p. 271-278)

CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E ASPECTOS TEÓRICOS

1.1 Dióxido de titânio e suas principais propriedades

O dióxido de titânio tem sido usado em várias aplicações industriais e cosméticas devido às suas propriedades elementares únicas. Esta substância tem um índice de refração maior do que a maioria dos outros compostos ($n = 2,6142$, em comparação com a água a 20 °C $n = 1,33$). Isso permite que o dióxido de titânio tenha uma qualidade iridescente e brilhante. Ele tem sido usado na indústria de cosméticos para "branqueamento" e "espessamento" em várias marcas de maquiagem. Como o dióxido de titânio tem a capacidade de absorver muito a luz UV, ele tem sido usado como filtro solar físico por muitos anos. (CHEN & MAO, 2007)

O dióxido de titânio (TiO_2) é um filtro solar aprovado pela Food and Drug Administration (FDA), que é considerado de amplo espectro (protege contra a radiação UVB, bem como a radiação UVA2 320-340 nm). Anteriormente, o TiO_2 tinha um perfil cosmético abaixo do ideal, aparecendo grosso e branco na aplicação. As formulações atuais são formulações micronizadas ou nanopartículas, que se misturam com o tom da pele e atingem uma melhor cosmese. A preocupação com a penetração dérmica dessas formulações de partículas menores e a segurança foi aumentada. No entanto, os dados atuais são controversos. Vários estudos demonstram penetração insignificante além do estrato córneo, enquanto outros estudos demonstram citotoxicidade e estresse oxidativo em modelos celulares. Mais estudos são necessários para comentar definitivamente sobre o uso a longo prazo de protetores solares de TiO_2 e efeitos na saúde. O TiO_2 tem sido implicado na dermatite de contato alérgica em pacientes alérgicos ao ouro nos últimos anos. Discutimos um novo mecanismo hipotético de interação TiO_2 e partículas de ouro na superfície da pele. (BAILLO & LIMA, 2012, p. 271-278)

O dióxido de titânio é uma substância amplamente utilizada devido às suas propriedades químicas convenientes, facilidade de produção em massa e custo relativamente baixo. A substância é quimicamente inerte, o que significa que raramente interage com outras substâncias químicas para sofrer uma reação que pode alterar sua própria composição química ou o meio químico do ambiente circundante. Isso também é verdade para superfícies e ambientes biológicos, o que leva a seu uso seguro em aditivos alimentares, cosméticos e produtos de proteção

solar. O TiO_2 é um material semiconductor com índices de refração muito altos para todas as suas formas cristalinas. O alto índice de refração é o que permite que a substância espalhe a luz visível, bem como tem uma capacidade significativa para embranquecer substâncias nas quais é um aditivo. Existem três formas cristalinas principais nas quais o TiO_2 pode ocorrer: rutilo, anatase e broquite. (SKOCAJ, 2011)

A forma rutilica do TiO_2 tem um índice de refração impressionante, com a média dos filmes policristalinos rutilicos sendo $n = 4.0$ da experimentação. Este índice de refração é maior que o dos derivados de óxido de zinco e, portanto, o TiO_2 tem um efeito de clareamento maior (SMIJS, 2011). O dióxido de titânio é usado em protetores solares principalmente devido à sua capacidade de refletir e espalhar a radiação ultravioleta. No entanto, o alto índice de refração não é a única propriedade que determina quão bem uma substância bloqueia a luz. A espessura do filme em que a substância é suspensa, bem como o tamanho das partículas individuais, também afeta a eficácia do filtro solar. No entanto, a propriedade do reflexo, um valor numérico frequentemente usado para comparar a eficácia de diferentes agentes de proteção solar, depende totalmente do índice de refração da substância. A fórmula para esta medida é definida pelo índice de refração da substância dividido pelo índice de refração do meio circundante. (MURPHY, 1999) Este alto índice de refração do TiO_2 , como discutido anteriormente, também confere a ele uma aparência opaca e cosmeticamente desagradável sob aplicação tópica. Portanto, a maioria das formulações é micronizada e as propriedades desses agentes são mais relevantes para serem discutidas. (FELTRIN, 2013)

Formas mais antigas de produtos de TiO_2 foram criadas com tamanhos de partícula de 150 a 300 nm. As novas formulações que são transparentes em aplicação tópica têm tamanhos de partículas de TiO_2 de 20 a 150 nm (PALM, 2007) A fórmula de partículas micronizadas do TiO_2 não cruza o estrato córneo e confere amplo espectro de proteção UV contra UVB e UVA2, o que inclui comprimentos de onda de 315 a 330 nm. No entanto, não há proteção contra os comprimentos de onda UVA1 (RAI, 2012). A ressalva na fabricação de formas micronizadas de filtros solares particulados inorgânicos é a possibilidade de aglomeração. Isso descreve um fenômeno no qual as partículas de TiO_2 tendem a se unir e formar aglomerados maiores. Isso fisicamente faz com que o filtro solar pareça opaco mais uma vez na aplicação e reduz sua eficácia de fotoproteção contra o propósito da fórmula micronizada. (FLOR, 2007)

Portanto, muitos fabricantes revestem as partículas de TiO_2 com sílica ou dimeticona para evitar a agregação. Além de fórmulas micronizadas, deve-se mencionar que a adição de outros ingredientes em formulações de TiO_2 também foi tentada. O óxido de ferro, outro agente bloqueador inorgânico, tem naturalmente uma coloração avermelhada que pode assemelhar-se à pele humana. Às vezes, essa substância é adicionada aos produtos de TiO_2 para reduzir a opacidade branca da aplicação final. Além disso, o óxido de ferro, sendo ele próprio um agente bloqueador inorgânico, aumenta a fotoproteção das formulações de TiO_2 quando incluídas (RAI, 2012). Por uma questão de discussão abrangente, o mecanismo de ação dos protetores solares orgânicos, também conhecidos como protetores solares químicos, também deve ser observado. Considerando que, os bloqueadores inorgânicos, principalmente dióxido de titânio, óxido de zinco e compostos de óxido de ferro, dispersam e refletem a luz, os filtros solares orgânicos absorvem luz UV que tende a ser alta energia no ambiente natural e a libera em um estado de menor energia. Não danifique as células da pele. Quimicamente, a maioria destes compostos são aromáticos e possuem um grupo carbonilo conjugado. Estes incluem aminobenzoatos, antratos, cinamatos, salicilatos, benzofenonas, dibenzoilmetano e cânfora. (BALOGH, 2011)

Vale a pena discutir brevemente a radiação ultravioleta, sua definição e categorização, e seus efeitos sobre a pele humana. A principal fonte de exposição à radiação ultravioleta para os seres humanos é a luz solar natural. Existem três categorias principais de radiação ultravioleta, incluindo radiação UVA, UVB e UVC. A radiação UVC (100–280 nm) não será enfatizada, pois essa forma de radiação geralmente não alcança a superfície da Terra em um grau significativo. A atmosfera da Terra bloqueia a maioria dos raios UVC e, portanto, eles não são considerados importantes contribuintes para os efeitos biológicos na pele humana (GALLAGHER, 2006). A radiação UVB (280–315 nm), por outro lado, tem sido implicada em três grandes efeitos adversos em seres humanos: queimaduras solares (eritema induzido por radiação e inflamação da pele), câncer de pele e imunossupressão. No entanto, deve notar-se que a UVB desempenha um papel benéfico na saúde e bem-estar humanos, uma vez que é importante na conversão da vitamina D na pele para formas utilizáveis para o metabolismo humano. Evidências recentes na literatura também sugerem que pode diminuir o risco de certos tipos de câncer, incluindo câncer de cólon, próstata e mama. A radiação UVA (315–400 nm) foi previamente considerada

como tendo um potencial carcinogênico insignificante e, principalmente, implicada como uma das causas do envelhecimento e do enrugamento. No entanto, evidências recentes sugerem que ele também tem um papel importante na carcinogênese e na imunossupressão. Embora a principal fonte de exposição humana aos raios UVA ainda seja a luz solar natural, os tanários têm tido um papel crescente na exposição aos raios UVA nos últimos anos. (MATSUMURA, 2004)

Os efeitos moleculares da radiação UV na pele humana podem ser amplamente separados em efeitos de curto prazo (agudos) e efeitos contínuos a longo prazo. Quando a pele é exposta de forma aguda à radiação UV, ocorre dano ao DNA na forma de dímeros de pirimidina. No entanto, a maioria dos humanos com funcionamento celular normal é capaz de fixar essas lesões através de mecanismos de reparo do DNA. Além disso, quando as células individuais reconhecem que muito dano tem ocorrido e os processos normais de reparo de DNA não serão suficientes, as células se envolvem em morte celular ativa e intencional para impedir que a célula se multiplique e propague DNA mutagênico que levaria clinicamente ao câncer. Em um nível físico, a exposição aguda à radiação UV pode levar a duas mudanças principais: queimaduras solares e bronzeamento. Queimadura solar descreve o fenômeno de espessamento da camada exterior da pele (estrato córneo) e inchaço nas camadas da pele contendo vasos sanguíneos. Isso clinicamente aparece como uma pele inchada e vermelha que é dolorida ao toque. Além da queimadura solar, o bronzeamento é um efeito colateral conhecido da exposição à radiação UV, pois as células da pele responsáveis pela produção de pigmentos (melanócitos) são estimuladas a produzir mais pigmento por razões fisiológicas pouco claras. Certas teorias sugerem que o hormônio estimulador de melanócito e seu receptor podem ter um papel dependendo do tipo de pele individual (MATSUMURA, 2004). Os efeitos a longo prazo da exposição à luz solar incluem o fotoenvelhecimento e o aumento do risco de câncer de pele, incluindo tanto o tipo não-melanoma quanto o melanoma. O fotoenvelhecimento resulta do espessamento das camadas externas da pele e da quebra na estrutura de suporte das proteínas da pele, principalmente colágeno e elastina. As manifestações clínicas do fotoenvelhecimento incluem sardas, secura, hiperpigmentação, rugas e vasos sanguíneos dilatados (MATSUMURA, 2004). Acredita-se que a malignidade resultante da exposição crônica à radiação UV seja resultado de dois processos principais. A exposição crônica aos raios UV pode levar à acumulação de mutações genéticas que podem afetar os mecanismos normais

de reparo do DNA e de autodestruição celular ao longo do tempo. O acúmulo de alterações genéticas pode levar à transformação celular e displasia, o que pode eventualmente levar à malignidade clínica. Além das alterações genéticas, acredita-se que a exposição crônica à radiação UV também desempenha um papel na supressão imunológica nas camadas mais externas da pele, facilitando a detecção de células cancerígenas e a subsequente morte celular, uma vez que o sistema imunológico desempenha um papel importante. eliminação de células geneticamente danificadas. (MATSUMURA, 2004).

A eficácia dos filtros solares é determinada pela capacidade de proteger contra a radiação UVB e a radiação UVA. Como discutido nos parágrafos anteriores, os filtros solares de dióxido de titânio são agentes eficazes de amplo espectro, o que significa que eles são capazes de proteger contra os dois tipos de radiação. A eficácia de um protetor solar na proteção contra a radiação UVB é avaliada com base em dois valores: o fator de proteção solar (também conhecido como FPS) e a substantividade. O FPS é calculado como uma razão entre a quantidade de radiação ultravioleta necessária para causar queimaduras solares quando a pele é protegida com um determinado protetor solar para a quantidade de radiação ultravioleta necessária para causar queimaduras solares quando a pele fica desprotegida. Portanto, se um produto é FPS 30, então 30 vezes a radiação UV é necessária para causar queimaduras solares se o paciente estiver usando o filtro solar com esse valor de FPS (LATHA, 2013) Geralmente, para ser considerado de amplo espectro, um protetor solar deve ter pelo menos FPS 30 ou maior. Substantividade é outra medida a qual os filtros solares são submetidos quando são avaliados para uso nos Estados Unidos. Essa medida avalia a capacidade de um filtro solar de resistir à exposição a fatores que podem causar a remoção física do agente da pele (e ainda assim permanecer eficaz depois). Esses fatores incluem suor e água, entre outros. Medindo a substantividade de um produto, os fabricantes podem ter uma ideia da usabilidade real do produto no cenário do mundo real. Curiosamente, até 1933, muitos produtos estavam sendo rotulados como “à prova d'água” com base na estabilidade superior do produto quando testados com imersão em água. No entanto, a FDA divulgou uma declaração desaprovando a terminologia como enganosa, uma vez que todos os produtos perdem a eficácia após uma certa quantidade de exposição. Agora, o termo “resistente à água” é mais comumente visto em produtos (PALM, 2007)

A segurança dos protetores solares tem várias dimensões e é avaliada mais comumente por estudos de toxicidade. No entanto, a irritação e a sensibilização alérgica, bem como a penetração cutânea, também são comumente estudadas quando se atribuem perfis de segurança a diferentes produtos. (LATHA, 2013)

O dióxido de titânio e o óxido de zinco sempre foram considerados alternativas seguras às suas contrapartes orgânicas devido ao seu estado quimicamente inerte. No entanto, com a introdução de formulações micro e nanopartículas, os protetores solares de dióxido de titânio têm sido submetidos a um maior escrutínio. As duas preocupações mais importantes observadas foram o potencial das nanopartículas de TiO_2 para gerar espécies reativas de oxigênio quando expostas à radiação UV, o que pode causar danos ao DNA dentro das células da pele e a penetração dérmica das próprias nanopartículas de TiO_2 . Outras preocupações relacionadas ao tamanho das próprias partículas incluem maior reatividade superficial devido ao fato de que as nanopartículas têm uma área superficial proporcional maior em comparação com suas contrapartes de partículas maiores. Reações catalíticas com proteínas e translocação para tecidos, que podem levar a consequências auto-imunes, e a evasão de mecanismos regulares de vigilância imunológica também foram discutidas (NEWMAN, 2009)

Desde a década de 1990, tem havido vários estudos com evidências que apoiam a alegação de que as nanopartículas de TiO_2 podem gerar radicais livres potencialmente perigosos. Em 2001, Serpone e seus colegas demonstraram que as partículas de TiO_2 absorveram radiação UV significativa para gerar espécies de radical hidroxila. Esses radicais livres podem causar quebras na fita de DNA e levar ao aumento da suscetibilidade a aberrações genéticas (SERPHONE, 2001). Em 2006, Hidaka e colegas publicaram resultados semelhantes descrevendo danos específicos ao DNA induzido por dióxido de titânio e óxido de zinco que absorveram a radiação UV. Isso levou à produção subsequente de radicais livres, principalmente espécies de hidroxila, que causaram mudanças conformacionais no DNA a uma taxa rápida (HIDAKA, 2006). No entanto, embora houvesse ampla evidência de espécies reativas de oxigênio formadas a partir da irradiação de nanopartículas de óxido de titânio e óxido de zinco, Newman e colegas apropriadamente observaram em uma revisão recente que as verdadeiras consequências biológicas em humanos não eram verdadeiramente conhecidas. Para que as espécies reativas de oxigênio fossem preocupantes, elas teriam que penetrar em níveis mais profundos da pele. A questão

de saber se as nanopartículas penetram na camada externa da pele em qualquer grau significativo é controversa, mas tem havido vários estudos publicados nos últimos anos que fornecem evidências contra tal fenômeno (NEWMAN, 2009)

Ao final dos anos 90, Lademan e colegas realizaram um estudo no qual a penetração de micropartículas de dióxido de titânio revestidas na camada córnea da pele e no orifício do folículo piloso foi avaliada. Eles fizeram biópsias de áreas de pele relevantes e observaram que a penetração de partículas havia ocorrido nos segmentos abertos dos folículos pilosos, mas isso era menos do que um por cento do filtro solar total aplicado. Eles também notaram que não foram encontradas partículas nas seções viáveis do tecido da pele (LADEMANN, 1999). Pflucker e colaboradores publicaram um estudo em 2001 que usou microscopia eletrônica e de luz para avaliar se a penetração dérmica de partículas de dióxido de titânio micronizado ocorreu em qualquer grau mensurável. Seus resultados sugeriram que as partículas só poderiam ser encontradas na camada mais alta do estrato córneo e que a penetração posterior nas camadas mais profundas do estrato córneo, epiderme ou derme não foi observada (PFLÜCKER, 2001). Sadrieh e seus colegas conduziram um estudo mais recente semelhante em 2010 usando análise por raios X dispersiva de energia de microscopia eletrônica e novamente notaram que não houve penetração significativa de partículas além da epiderme intacta (SADRIEH, 2010). Uma revisão geral da toxicologia das nanopartículas de dióxido de titânio por Shi e colaboradores foi publicada em 2013. Eles concluíram que a maioria dos estudos de exposição dérmica com TiO_2 não encontrou penetração significativa de partículas em camadas mais profundas da pele. No entanto, a revisão observou que estudos de longo prazo da inalação de TiO_2 foram associados a tumores de pulmão em ratos. Vários estudos revisados também sugeriram que a injeção intravenosa de nanopartículas de TiO_2 poderia potencialmente resultar em lesões patológicas em uma variedade de órgãos internos. (SHI, 2013)

A opinião atual e recomendação sobre nanopartículas é controversa com os dados que foram apresentados nos últimos anos. O Comitê Científico da União Européia sobre Riscos Sanitários Emergentes e Recentemente Identificados observa que o uso de nanopartículas de TiO_2 em protetores solares e cosméticos parece ser seguro, mas recomenda cautela ao usar tais produtos em áreas de barreira prejudicada até que mais dados possam ser obtidos. (JANSEN, 2013)

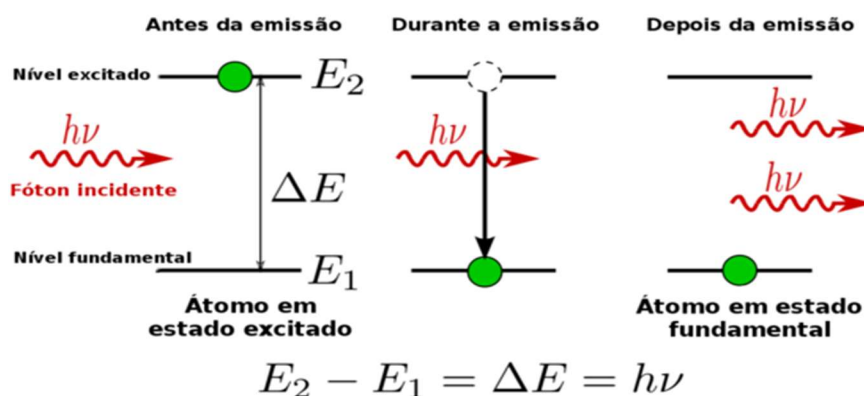
Outra preocupação potencial de saúde e segurança com o uso geral de protetores solares é o potencial de deficiência de vitamina D. A síntese apropriada de vitamina D necessita de certos níveis de exposição à radiação UVB e a Academia Americana de Dermatologia reviu recentemente sua posição sobre os efeitos do filtro solar em níveis adequados de vitamina. (NORVAL, 2009)

1.2 Princípio da emissão atômica

Para entender melhor o processo de emissão atômica é preciso primeiramente entender o modelo de Bohr que descreve a estrutura do átomo e seus orbitais. O átomo consiste em um núcleo central composto de prótons e nêutrons, ao redor do núcleo em orbitais de energia bem definidos estão os elétrons. Cada um desses orbitais eletrônicos tem uma energia associada e quanto mais longe do núcleo mais fácil o elétron pode ser retirado. Todos os átomos neutros têm a mesma quantidade de prótons e elétrons. Um átomo possui diversos níveis de energia e um espectro de emissão é produzido quando o átomo passa por uma transição eletrônica sendo esta de um nível de energia mais alto para o nível mais baixo. Esta energia é transferida através da colisão com outra partícula resultando na excitação do átomo e transferência do elétron de uma camada interna E1 para outra camada mais externa E2, quando este elétron retorna para a camada original, ocorre a emissão de radiação correspondente ao salto de energia ΔE da transição do estado excitado ao estado fundamental (conforme apresentado na figura 1).¹ (PARENTE, 2013)

¹UFMS. O que é o modelo de Bohr? Disponível em: <<https://www.ufsm.br/cursos/graduacao/santa-maria/fisica/2020/02/27/o-que-e-o-modelo-de-bohr/>>. Acesso em: 07/09/2020.

Figura 1 - Transição eletrônica de um de um elétron entre as camadas de um átomo



Fonte: Momento angular e a física moderna e contemporânea- UFABC²

A técnica de emissão atômica tem como objetivo medir esta radiação os raios de emissão (raios do espectro) são liberados e os raios de emissão que correspondem ao comprimento de onda do fóton são medidos. O tipo de elemento é determinado com base na posição dos raios do fóton e o conteúdo de cada elemento é determinado com base na intensidade dos raios. O espectro de emissão atômica é composto por linhas espectrais discretas, o número de fótons emitidos é proporcional ao número de átomos do elemento presente e para ser excitada a amostra deve ser atomizada, isso significa que a mesma deve ser dissociada em íons livres ou átomos. (GUINÉ, 2013)

A luz emitida por uma descarga gasosa, quando examinada por um espectrômetro para formar um espectro, consiste em linhas discretas, faixas e às vezes um continuum sobrejacente. Linhas discretas são características da emissão de átomos e íons neutros na fonte de descarga. As linhas espectrais são caracterizadas por três propriedades: comprimento de onda, intensidade e forma. Essas propriedades são dependentes da estrutura e do ambiente dos átomos emissores. (SALA, 2007)

A emissão atômica pode ser utilizada também para determinar a identidade, estrutura e ambiente dos átomos através da radiação emitida por eles. Os parâmetros físicos do dispositivo de descarga assim como a temperatura e pressão, pode afetar a intensidade e também forma das linhas espectrais, e estes parâmetros podem ser determinados através da análise das mesmas. (GUINÉ, 1998)

² UFABC. Momento angular e a física moderna contemporânea, O Modelo Atômico de Bohr. Disponível em: <<http://propg.ufabc.edu.br/mnpef-sites/leis-de-conservacao/momento-angular-e-a-fisica-moderna-e-contemporanea/>>. Acesso em: 07/09/2020.

1.3 Espectro Visível

A luz vista pelos olhos humanos é um tipo de radiação eletromagnética e fonte de energia radiante, pois transporta energia pelo espaço. No vácuo, todos os tipos de radiações eletromagnéticas conhecidas viajam com uma velocidade de 3×10^8 m/s (velocidade da luz c). A radiação luminosa é periódica e com um padrão de picos que se repetem em intervalos regulares de tempo. A distância entre dois picos é conhecida como comprimento de onda e o tempo que a radiação emite um comprimento de onda é chamado de período da onda eletromagnética, a quantidade de períodos que são emitidos por segundo é chamado de frequência. Conforme mostrado na fórmula abaixo, o comprimento de onda (λ) está diretamente relacionado com a frequência (f), a relação entre elas é inversamente proporcional e como a velocidade da luz é uma constante, quanto maior a frequência menor é o comprimento de onda e vice-versa. (SCARINCI & MARINELI, 2014)

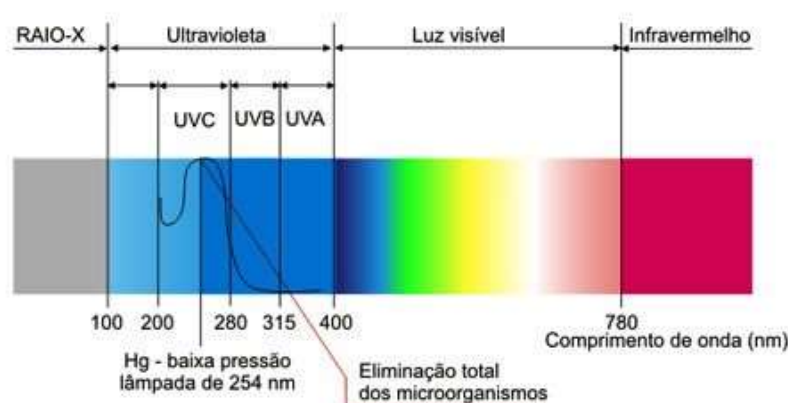
$$c = \lambda \cdot f$$

Com o desenvolvimento dos estudos da física ao longo dos anos, os cientistas descobriram que a luz tem um comportamento similar ao das ondas eletromagnéticas, a luz é compreendida como uma oscilação que se propaga no vácuo com um certo intervalo de tempo (frequência). A frequência é responsável por determinar as cores para a luz, e para uma determinada faixa de frequências podemos enxergar as cores, esta faixa de cores visíveis aos olhos humanos é chamada de Espectro de luz visível. Neste caso, os elétrons presentes nos átomos que constituem a matéria a qual conhecemos, ao receberem energia por colisões os mesmos se excitam e passam a ocupar níveis de energia mais altos. Ao retornarem aos níveis de energia originais, a energia que haviam recebido é devolvida ao meio sob a forma de luz. A luz visível permite o funcionamento de uma grande variedade de instrumentos ópticos, entre eles o ICP-OES. (SCARINCI & MARINELI, 2014)

1.4 Espectro ultravioleta

A radiação ultravioleta trata-se de um tipo de radiação eletromagnética com comprimento de onda de 200 a 400 nm e de frequência maior que a luz visível (fig 2 e 3). Esta radiação é emitida por superfícies de alta temperatura, como o Sol e ela também pode ser produzida por lâmpadas fluorescentes especiais. Como podemos ver na figura 3, a radiação ultravioleta é classificada em três tipos: UVA, UVB e UVC. Os raios UVA tem um comprimento de onda entre 320 e 400 nm, estes raios são os que mais incidem na superfície terrestre devido ao fato de que estes não são absorvidos pela camada de ozônio. Já os raios UVB são absorvidos parcialmente pela camada de ozônio e tem comprimento de onda entre 280 e 320 nm, estes raios são mais incidentes durante o verão. Os raios UVC tem comprimento de onda inferiores a 280 nm e este é o que menos se aproxima da luz visível. Apesar de serem muito nocivos à a biodiversidade, estes raios não atingem a superfície terrestre visto que são absorvidos completamente pela camada de OZÔNIO. (GOUVÊA, et. al 2014)

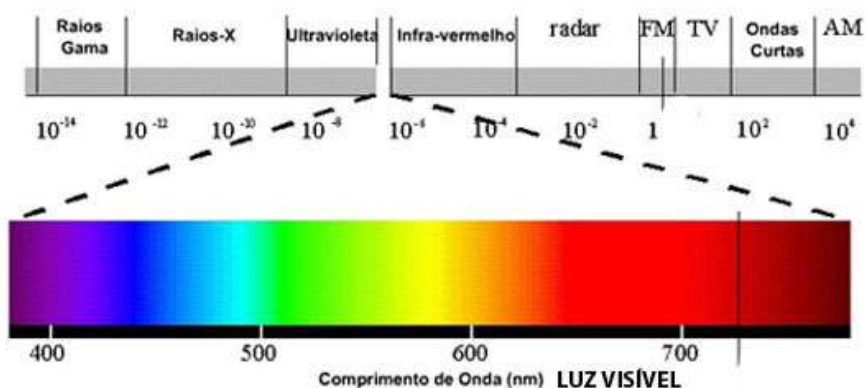
Figura 2 - Faixa Radiação Ultravioleta



Fonte: Food Safety Brazil³

³ FOOD SAFETY BRAZIL. Desinfecção de embalagem utilizando radiação ultravioleta – Parte 1. Disponível em: <<https://foodsafetybrazil.org/desinfeccao-de-embalagem-utilizando-radiacao-ultravioleta-parte-1/>>. Acesso em: 07/09/2020.

Figura 3 - Região do espectro visível



Fonte: Partícula na caixa unidimensional: a Quântica explicando a cor da cenoura⁴

1.5 ICP (Inductive Coupled Plasma)

A emissão atômica por plasma indutivamente acoplado é uma poderosa técnica baseada na medida de radiação eletromagnética emitida nas regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético por átomos neutros ou ionizados excitados. O ICP é capaz de determinar metais em uma grande variedade de matrizes. A técnica utiliza como fonte de excitação o plasma de argônio a alta temperatura, o plasma é gerado através do fornecimento de argônio para a tocha, em seguida é aplicada uma corrente elétrica de alta frequência e um campo eletromagnético é gerado, então o gás argônio é ionizado e o plasma é gerado. O segundo passo é a introdução da amostra, a amostra é introduzida no sistema na forma líquida e então é vaporizada através de um nebulizador e este vapor é introduzido no centro do plasma e os átomos excitados emitem sinais em comprimento de ondas específicos de cada elemento. A radiação emitida tem suas intensidades medidas por meio dos detectores, e correlacionadas a concentração correspondente através da curva de calibração que é obtida através da medição dos padrões de referência. (AMAI, et. al, 2017)

⁴ Partícula na caixa unidimensional: a Quântica explicando a cor da cenoura. SABER ATUALIZADO. Disponível em: <<https://www.saberatualizado.com.br/2018/01/particula-na-caixa-unidimensional.html>>. Acesso em: 07/09/2020.

Uma das principais vantagens do ICP em relação as outras técnicas analíticas, está na sua capacidade e eficiência de vaporização, atomização, excitação e ionização para uma ampla gama de elementos em vários tipos de amostras. Este plasma tem uma alta densidade eletrônica e temperatura em torno de 10000K, esta energia é utilizada na excitação e emissão da amostra, a alta temperatura do plasma também torna capaz a excitação de elementos refratários e torna-o menos propensos a interferências da própria matriz. Além das características já citadas anteriormente, também é possível encontrar mais algumas vantagens na utilização desta técnica, como: alta densidade eletrônica, alto grau de ionização para múltiplos elementos simultaneamente incluindo Enxofre e Fósforo, baixa emissão de fundo e baixa interferência química, alta estabilidade levando a precisão e exatidão, excelente limite de detecção e por fim o bom custo efetivo das análises.(OLESIK 1991)

Sendo assim é possível concluir que esta técnica é muito atrativa devida ao vasto número de aplicações em indústrias químicas, alimentícias, agricultura e etc. A análise multielementar da água também é uma das principais aplicações da espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivamente acoplada (ICP-OES), descreve a análise de metais e oligoelementos na água potável em termos de sensibilidade, precisão e exatidão. O moderno método do ICP-OES pode ser usado com sucesso para avaliar o conteúdo e refinar o perfil de muitos oligoelementos em órgãos e fluidos corporais, tanto em análises clínicas quanto em análises toxicológicas orgânicas para fins forenses. Concentrações de elementos em material biológico obtidas por este método podem ser usadas para interpretar resultados de análises em casos de suspeita de intoxicação por compostos. O método ICP-OES, similarmente a outros métodos, possui certas limitações. A espectrometria de emissão óptica ICP é agora altamente classificada como uma técnica de análise multiuso e existem mais de 2.000 unidades de ICP-OES em uso no Japão. É também considerado como uma técnica de medição ambiental, juntamente com espectrometria de absorção atômica e espectrometria de massa ICP, e espera-se que seu uso se expanda ainda mais no futuro.(GUINÉ, 1998)

Do ponto de vista analítico, o aspecto mais importante deste estudo é a proposta de uma técnica completa, relativamente rápida para avaliar a presença de TiO₂ NPs em amostras de protetor solar comercial.

1.6 Plasma

As descargas elétricas em gases são chamadas de “plasmas”, e o plasma pode ser definido como um gás parcialmente ionizado carregado com elétrons livres e íons positivos em movimento, onde ocorre a transferência de energia por radiação, condução entre outros. (POTTER, 2019)

A importância de utilizar o plasma como fonte para a espectroscopia está em sua capacidade de transferência de energia entre os elétrons acelerados e outras partículas. A energia proporcionada pelo plasma deve ser fornecida por uma fonte estável para manter o equilíbrio entre as partículas formadas e como esta energia é proporcionada por uma fonte externa (gerador de rádio frequência no caso do ICP), em teoria não existe limite para o calor gerado, em contraste com as chamas onde as condições energéticas dependem da composição do gás no processo de combustão. (AMAIS, et. al, 2017)

Nos plasmas produzidos a pressão atmosférica, pode-se atingir temperaturas de até 10.000 °K além de um grau de ionização do gás. Este tipo de plasma é comumente utilizado para fins analíticos devido a fácil introdução da amostra. (AMAIS, et. al, 2017)

Para que o gás se transforme em plasma, é necessário que seja fornecida uma energia para que os íons sejam produzidos. O mecanismo de ionização pode ser térmico, por radiação ou descarga elétrica e a energia de ionização de um átomo depende de sua estrutura. Os elementos mais fáceis de serem ionizados são os alcalinos monovalentes enquanto os mais difíceis são os gases nobres. A maneira mais comum de se formar um plasma em laboratório é através de descarga elétrica. (POTTER, 2019)

No processo de indução do ICP os elétrons recebem energia do campo magnético induzido que são produzidos em uma espiral energizada pela fonte de rádio frequência, como a corrente é produzida nesta fonte, o campo formado é oscilante e muda o sentido dependendo da frequência utilizada. No caso da frequência de 27,12 MHz tem-se $27,12 \times 10^6$ ciclos por segundo e na de 40,68 MHz tem-se $40,68 \times 10^6$ ciclos por segundos. (GUINÉ, 1998)

No início dos anos 60, Reed descreveu uma tocha de quartzo que continha três tubos concêntricos na qual foi introduzida uma espiral de cobre para a formação do plasma em seu extremo. Para que houvesse a indução do campo eletromagnético responsável pela sustentação do plasma, Reed utilizou um gerador de rádio

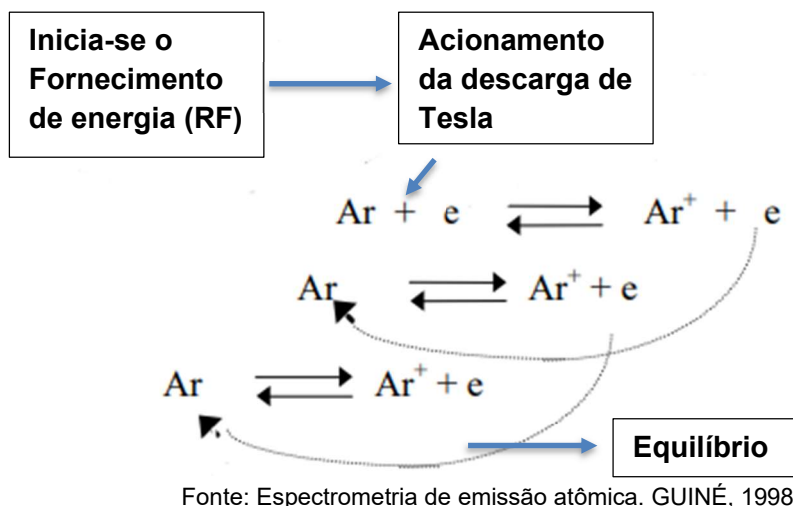
frequência de 4 MHz com potência de 10 KW. A intenção do autor era efetuar o crescimento de cristais para que os íons produzidos no plasma pudessem ser depositados de forma homogênea na superfície dos cristais. Para que isso ocorresse, foi introduzida espécies químicas na forma de sal e este sal foi transportado por arraste com argônio pelo canal central da tocha até o plasma. (BOULOS, 1992)

Em 1965 houve um grande interesse de aplicar o plasma induzido a espectrometria, iniciou-se então a fabricação de equipamentos utilizando como fonte de plasma o acoplamento indutivo (ICP- Inductive Coupled Plasma) além de outras fontes como corrente contínua (DCP- Direct Current Plasma), acoplamento capacitivo (CCP- Capacitively Coupled Plasma), indução por micro-ondas (MIP- Microwave Induced Plasma), entre outros. (GUINÉ, 1998)

1.7 Formação do plasma em ICP

Para iniciar o processo de formação do plasma, utiliza-se uma fonte de tesla que proporciona a descarga elétrica na entrada de Argônio. Os elétrons provenientes desta descarga provocam a primeira ionização do argônio, quando ocorre o aumento de energia proveniente da fonte de rádio frequência, os elétrons são acelerados pelo campo magnético atingindo uma elevada energia cinética. Esta energia gerada é transferida para outros átomos através de colisões, e desta maneira inicia-se uma reação em cadeia até que o plasma é formado (Fig 4). (ALMEIDA, 2020)

Figura 4 - Processo de formação do plasma



O processo de sintonização do acoplamento, ocorre em um período onde é necessário atingir o ajuste entre a energia gerada pela fonte de rádio frequência e a energia utilizada no plasma, esta técnica denomina-se por “plasma indutivamente acoplado”. (GUINÉ, 1998)

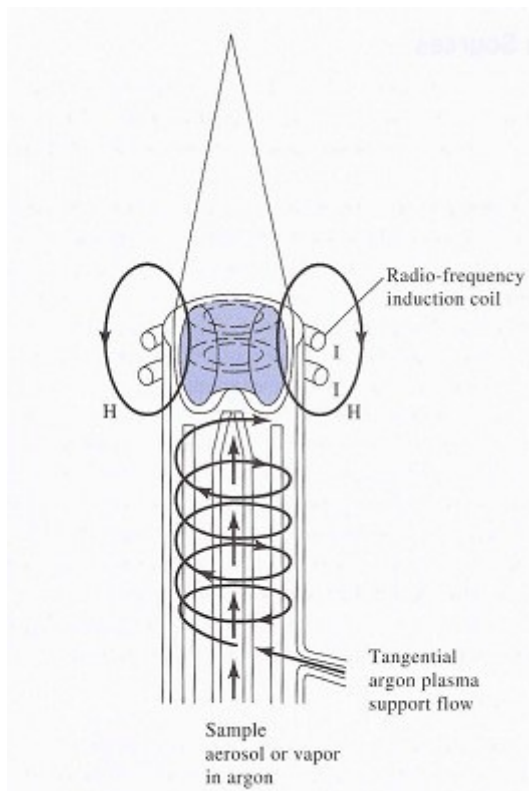
1.8 Tocha

A tocha de quartzo é posicionada no interior do espiral de indução de maneira que sua ponta se sobressaia do espiral enquanto o tubo interno da tocha não chega a ser introduzido no mesmo. A espiral de indução geralmente tem três voltas e é fabricada em tubo oco de cobre, esta espiral é resfriada por uma solução de água e inibidor de corrosão através dos tubos de cobre (fig 5).

O plasma é formado na tocha, esta tocha é constituída por três tubos concêntricos de quartzo com entradas independentes para cada seção. Na seção externa o gás é introduzido a um fluxo de 12 L/min, já a seção intermediária é alimentada pelo gás auxiliar em um fluxo de 1 L/min e esta seção é responsável por estabilizar o plasma, na ultima seção, ou seção interna, entra o aerossol da amostra com fluxo de gás abaixo de 1 L/min. O tipo de gás e suas vazões utilizadas influenciam diretamente na forma, tamanho e nitidez do plasma. Quando se utiliza o argônio como gás de alimentação, obtém-se um plasma comprido e semidifuso; ao utilizar o nitrogênio, o plasma é menor e com margens bem definidas. O nitrogênio deve ser dissociado para que possa ionizar depois e a energia necessária para este processo é de aproximadamente 1000 Kcal/ mol, enquanto o argônio necessita de menos de

500 Kcal/ mol. Esta grande diferença energética influencia na formação do plasma e por este motivo o gás mais utilizado geralmente é o argônio. (REED, 1961)

Figura 5 – Representação detalhada da tocha e espiral de indução



Fonte: Espectroscopia de emissão na região do uv-vis. Cesadufs, 2018

Devida as altas temperaturas que o plasma pode alcançar, esta tocha de quartzo necessita de um resfriamento eficiente pois se o aquecimento por indução não for controlado a tocha pode derreter e também danificar outras partes do equipamento. O resfriamento da tocha é feito de duas maneiras diferentes, a primeira funciona com a introdução tangencial de grandes volumes do próprio gás Argônio utilizado para a formação do plasma. Este fluxo de gás entra na parte externa da tocha formando um espiral no tubo interno da mesma. A segunda maneira é através da bobina geradora do campo eletromagnético, a bobina é produzida em tubo de cobre oco e através deste tubo é realizado o resfriamento com uma solução de água e um inibidor de corrosão. Estes sistemas de resfriamento promove o equilíbrio da temperatura máxima que o plasma pode alcançar sendo esta temperatura de aproximadamente 10.000K. (REED, 1961)

1.9 Gerador de rádio frequência (RF)

A energia do plasma é fornecida por uma fonte de rádio frequência de 27,12 MHz ou 40,68 MHz que cria um campo eletromagnético oscilante ao redor da tocha, a intensidade desta frequência é suficiente para promover a excitação dos elétrons da camada de valência do Argônio, porém não é suficiente para iniciar e sustentar o plasma. Com o aumento da rádio frequência, altera-se a distribuição das linhas do campo magnético dentro da tocha e assim é produzido um efeito chamado de Skin Depth effect. Este efeito é inversamente proporcional a raiz quadrada da frequência e a largura radial do plasma é determinado por este efeito. Ao decorrer dos anos alguns tipos de RF foram utilizados, os tipos mais antigos foram baseados em osciladores de cristal piezoelétricos e geradores de livre funcionamento. (GUINÉ, 1998)

O gerador controlado por cristal utiliza um cristal de quartzo piezoelétrico para produzir um sinal oscilante de radiofrequência que é amplificado pelo gerador antes de ser aplicada a bobina de indução. O gerador de livre funcionamento opera com uma frequência de oscilação que é dependente dos componentes eletrônicos do circuito do gerador e também das condições de descarga do plasma. Os sistemas mais modernos de ICP utilizam como gerador um semicondutor de estado sólido, este gerador consiste em um capacitor utilizado para armazenar carga elétrica (tensão recomendada de 220-240V) e uma bobina indutora responsável por fornecer a corrente oscilante e criar o campo eletromagnético para a tocha. (AGILENT, 2020)

1.10 Sistema de introdução de amostras

A formação do aerossol, a seleção de uma porção homogênea de gotas e a condução para o plasma, são de extrema importância para a obtenção de bons resultados. A forma mais comum para introdução de amostras é através da formação de aerossol gás/líquido em um nebulizador. Antes de iniciar a introdução de amostras para análise, o analista deve considerar alguns pontos para a amostra como: sensibilidade, estabilidade, velocidade, tamanho da amostra, tipo de amostra, solubilidade, entre outros aspectos. Em alguns casos, a diferença nas matrizes dos padrões e na amostra faz com que a eficiência de introdução da amostra e no padrão se diferem. Essa diferença na eficiência da introdução da amostra representa uma

interferência, pois uma concentração igual de analito no padrão e na amostra resultaria em diferentes sinais de emissão. A interferência de matriz mais comum encontrada nos resultados de ICP é proveniente de alta concentração de sólidos dissolvidos nas soluções da amostra. Uma das técnicas mais populares para correção de interferências matriciais é conhecida como padronização interna. Nesta técnica, um elemento conhecido como padrão interno (ou referência interna) é utilizado para indicar a quantidade relativa de amostra que é transportada para o plasma. (GHOSH, 2013)

O padrão interno é um elemento presente em concentração semelhante em todas as soluções a serem analisadas (padrões, branco e amostras) e esse elemento pode estar presente como parte da matriz ou adicionado aos padrões, branco e amostra durante a preparação das amostra. O sinal de emissão do padrão interno é utilizado para corrigir matematicamente as diferenças nas eficiências de introdução da amostra. (LIGEIRO, 2009)

O sistema de introdução de amostras em ICP é composto por nebulizador, câmara de nebulização e drenos.

1.11 Nebulizador

Nebulizadores são dispositivos responsáveis pela conversão da amostra líquida para aerossol, o processo de nebulização é um passo de extrema importância nas análises em ICP. O sistema ideal de introdução de amostras seria aquele que introduzisse toda a amostra ao plasma de uma forma em que houvesse dissolução, vaporização, ionização e excitação. A capacidade de produzir aerossol para um grande variedade de amostras determina incontestavelmente a utilidade de um nebulizador pois para o ICP apenas as gotículas provenientes do aerossol são úteis para a análise. (GHOSH, 2013)

Entre as propriedades do aerossol são importantes: o tamanho e a distribuição das gotículas, as quantidades de amostra e solvente transferidas para o plasma, as flutuações do sistema de nebulização. A qualidade do aerossol produzido depende do nebulizador, enquanto que a seleção da parte do aerossol transferido para o plasma depende da câmara de nebulização.

Há diversos tipos de nebulizadores que podem transformar o líquido em aerossol, os que obtiveram mais sucesso para testes em ICP foram os do tipo

pneumático e ultrassônicos, porém o mais utilizado comercialmente são os do tipo pneumático. (AGILENT, 2020)

1.12 Câmara de nebulização

Este dispositivo é montado entre o nebulizador e a tocha, uma vez que o aerossol é criado no nebulizador, ele precisa ser transportado para a tocha e ser injetado diretamente no plasma, a função principal dessas câmaras de nebulização é separar as gotículas menores que serão injetadas e descartar as maiores através da condensação além de que nestas câmaras ocorre uma redução do total de aerossol introduzido pelo nebulizador e uma modificação da distribuição pelo tamanho de gotículas. (GOMES NETO, 1998)

As mais simples contêm um dreno perto da entrada do nebulizador e a saída do aerossol para a tocha no outro extremo e existe também um tipo com um tubo no centro que tem a finalidade de restringir ainda mais a entrada de gotículas maiores, estas são chamadas de “Câmara com restrição”. (GHOSH, 2013)

Em geral estas câmaras de nebulização são projetadas para introduzir no plasma gotículas de 10 μm ou menores, aproximadamente 95-99% da amostra vaporizada é descartada e o restante é introduzida no plasma para análise. (GOMES NETO, 1998)

1.13 Dreno

Embora seja uma etapa simples do sistema de amostragem, o dreno desempenha um papel importante durante as análises, o mesmo pode impactar no desempenho do ICP. Além de levar o excesso de amostra para o descarte, o sistema de drenagem fornece uma contrapressão necessária para forçar o aerossol a subir para o tubo injetor da tocha e conseqüentemente ser inserido no plasma. Se o sistema de drenagem não for eficiente, pode ocorrer sinais de emissão ruidosos no espectro a ser analisado. (GUINÉ, 1998)

1.14 Bomba peristáltica

Embora os nebulizadores concêntricos e alguns de fluxo cruzado possam atrair naturalmente a solução para o nebulizador por um processo conhecido como aspiração, um fluxo bombeado também é útil para esses nebulizadores. Com a solução bombeada, a taxa de fluxo da solução no nebulizador é fixa e não depende tanto dos parâmetros da solução como viscosidade ou tensão superficial. Um controle maior de amostra bombeado também permite a lavagem mais rápida do nebulizador e da câmara de nebulização. (GHOSH, 2013)

O sistema de capilares da bomba peristáltica é uma parte que geralmente requer substituição frequente. O analista deve verificar com frequência os capilares da bomba quanto a desgaste, o que geralmente é indicado passando os dedos sobre o capilar. A não substituição do capilar desgastado pode resultar em um desempenho ruim do instrumento, pois isso pode impedir que um fluxo constante de amostra seja entregue ao nebulizador. O desgaste da tubulação pode ser reduzido liberando a tensão na tubulação quando a bomba não estiver em uso.

CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de protetor solar utilizadas nos testes foram fornecidas por um funcionário da empresa Nivea e esses produtos são comercializados no mercado. Os testes foram realizados no laboratório da empresa Nouryon com as devidas autorizações pertinentes para a utilização do laboratório. A metodologia utilizada para a caracterização das amostras foi baseada em um método já existente no equipamento da empresa, o método tomado como base é utilizado para caracterização de metais em diferentes tipos de matrizes.

Para os testes de concentração de dióxido de titânio foram utilizadas reagentes de grau analítico e água ultrapura tipo 1 além de três amostras comerciais de protetor solar de uma marca nacional, as amostras continham diferentes fatores de proteção e diferentes concentrações de dióxido de titânio.

Tabela 1- Concentração teórica.

Amostra	Concentração teórica
FPS 30	3%
FPS 30	3%
FPS 60	6%

2.1 Preparação

Foi pesado em béquer de plástico uma alíquota de 0,1g de cada amostra com precisão de 4 casas decimais (Tabela 1). Foram adicionados 10 ml de água ultrapura em cada béquer e homogeneizada junto a amostra, então as amostras foram levadas para o banho ultrassônico por 10 minutos. Após os 10 minutos, foram adicionados mais 10 ml de água ultrapura em cada béquer, homogeneizado novamente e as amostras foram levadas para um segundo banho ultrassônico por mais 10 minutos. Após o banho as amostras foram transferidas para um funil de separação e foram adicionados mais 10 ml de hexano, o hexano foi homogeneizado por aproximadamente 1 minuto e ao fim da homogeneização foi aberta a parte superior do balão para despressurizar eliminando o risco de qualquer incidente relacionado

com explosão ou derramamento da amostra, em seguida as amostras ficaram em descanso por um período de 3 horas e então a parte aquosa foi transferida para um novo béquer de plástico estando pronta para ser analisada.

Tabela 2- Amostragem para análise.

Amostra	Massa Pesada (g)
Amostra 1	0,1005 g
	0,1008 g
	0,1002 g
Amostra 2	0,1005 g
	0,1001 g
	0,1004 g
Amostra 3	0,1003 g
	0,1006 g
	0,1005 g

2.3 Caracterização

As amostras foram caracterizadas utilizando ICP-OES (serie 6000, Thermo scientific). Antes da inicialização do equipamento foi necessário realizar uma purga automática com argônio por um período aproximado de 1 hora. Após a purga o plasma é ligado e é necessário um tempo de espera de 20 a 30 minutos para a estabilização. O sistema de introdução de amostra utilizado é composto por uma câmara de quartzo concêntrica e com restrição, nebulizador de quartzo, capilares poliméricos e tocha de quartzo EMT DUO.

A metodologia de emissão de plasma geralmente apresenta uma boa reprodução, porém todo o material envolvido nas análises deve estar completamente livre de contaminação devido ao alto poder de detecção do método, qualquer contaminação se torna suscetível a perda da amostra e conseqüentemente do teste.

Para a determinação de metais, as amostras devem estar em fase aquosa e com pH ácido, sendo assim foi necessário checar o pH de todas as amostras a serem

analisadas e fazer o ajuste quando necessário. Para as corridas no ICP foi necessária a diluição das amostras em 1000 vezes.

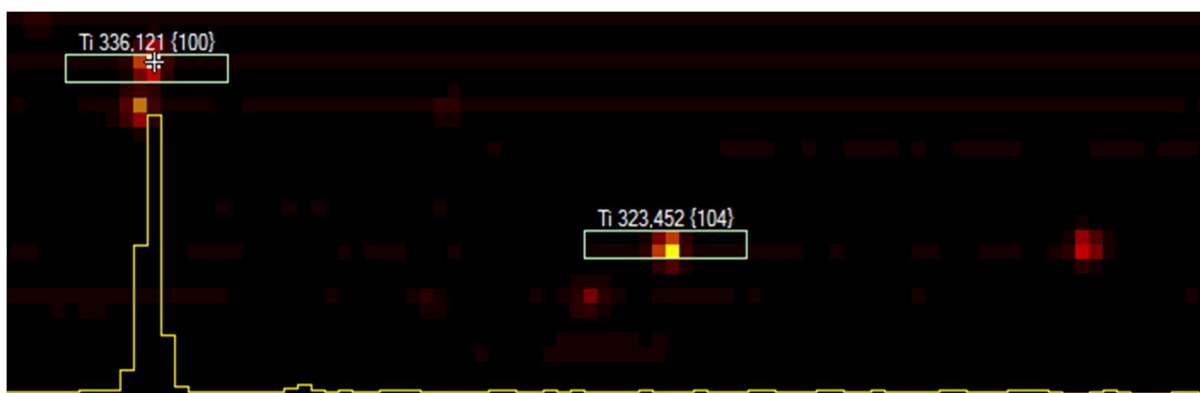
Todas as amostras foram preparadas visando gerar a menor quantidade de resíduos possível, e todos os resíduos gerados foram enviados para a unidade de tratamento da empresa onde são tratados e destinados de acordo com as leis ambientais.

2.4 Resultados e discussão

As amostras de protetor solar foram fornecidas por um funcionário da empresa Nivea e as amostras utilizado para os testes é um produto comercializado atualmente no mercado.

A metodologia para a determinação de TiO_2 em protetor solar foi baseada em um método já existente no ICP (MET-PPC-ICP01) para determinação de metais em matrizes variadas. O método foi otimizado alterando a curva de calibração original e também foi feita uma varredura na amostra para determinar qual o comprimento de ondas do Titânio sofriam menor interferência com outros elementos presentes nas amostras em questão. Sendo assim foram selecionados apenas dois comprimentos de ondas que sofreram menor interferência da matriz sendo eles respectivamente o comprimento de 323,45 e 336,12nm. Entre eles foi escolhido apenas o de 336,12 nm devido a baixa interferência na linha de base conforme apresentado na. (fig 6)

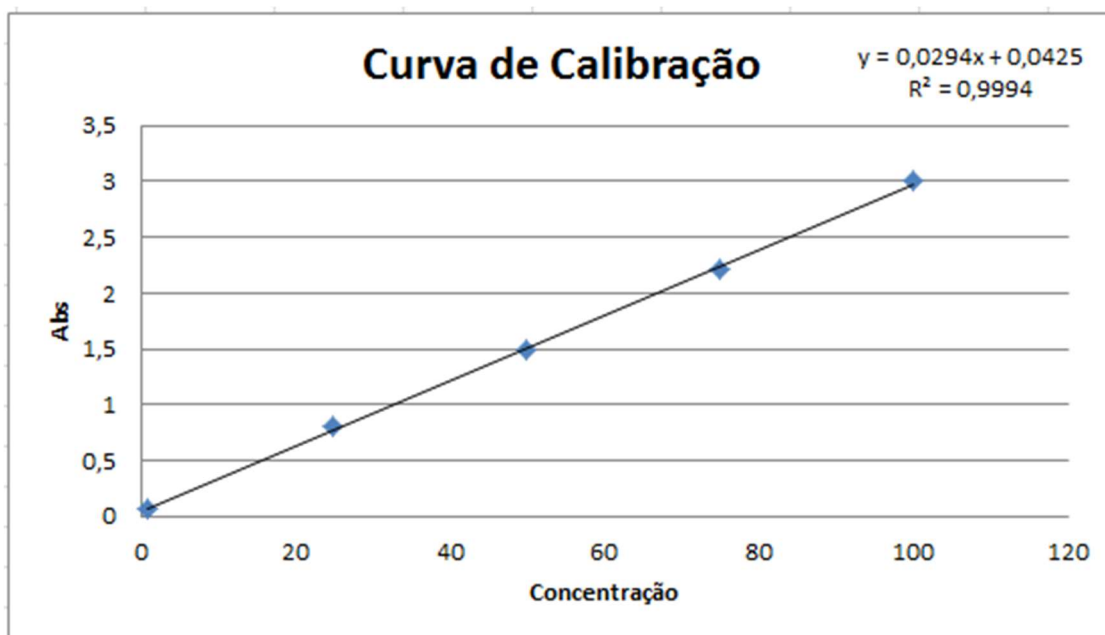
Figura 6 - Comprimento de onda 336,12 nm e pico com baixa interferência



A curva de calibração foi montada com cinco pontos (1, 25, 50, 75 e 100 ppm) conforme apresentada no gráfico 1, com uma amostra controle de 40ppm, após o preparo da curva, a correlação apresentada foi de 0,9994. A calibração e verificação

da curva foram realizadas utilizando padrão de Titânio além do Ítrio como padrão interno para eliminar ruídos nas linhas de base dos espectros. O fluxo de amostragem foi ajustado para 1 ml/min além de fluxo de argônio de 0,8 L/min e potência do RF em 1150W.

Gráfico 1- Curva de Calibração



Após finalizados os testes, foi necessária uma análise dos dados para verificar possíveis falhas ou interferências em todo o processo de preparação e análise das amostras. Devido ao equipamento detectar a matéria em forma elementar ou iônica os resultados obtidos foram apenas de Titânio sendo necessário realizar alguns cálculos para a conversão do titânio em dióxido de titânio (tabela 2), este calculo foi realizado de acordo com a equação abaixo para determinar o fator de conversão do titânio para dióxido de titânio. Na tabela 3 é apresentada a média de cada triplicada como também o desvio padrão

$$F_c = \frac{M_1}{M_2}$$

Onde:

F_c= Fator de conversão

M₁= Massa molar do TiO₂- 79, 866 g/mol

M₂= Massa molar do Ti- 47,867 g/mol

Tabela 3 – Concentração de Dióxido de Titânio.

Amostra	Concentração Ti (ppm)	Conc. TiO ₂ em Protetor (%)
Amostra 1	35710 ppm	5,95 %
	35975 ppm	6,00 %
	35654 ppm	5,94 %
Amostra 2	18150 ppm	3,03 %
	17985 ppm	3,00 %
	17854 ppm	2,98%
Amostra 3	17696 ppm	2,95%
	17794 ppm	2,97%
	17996 ppm	3,00%

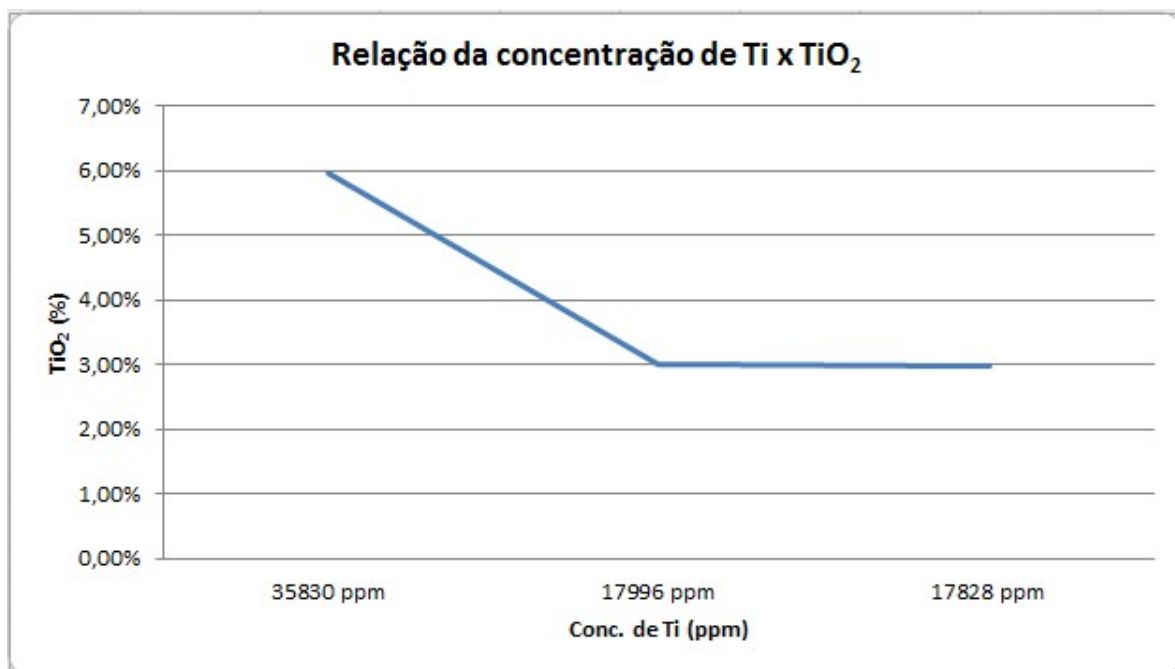
Tabela 4 - Resultados da média e desvio padrão da triplicata de cada amostra.

Amostra	Resultado Teórico	Média resultado real (%)	Desvio padrão
FPS 60	6%	5,97%	0,02
FPS 30	3%	3%	0,02
FPS 30	3%	2,97%	0,02

Os resultados obtidos nas amostras de protetor solar foram satisfatórios, não apresentando desvio maior ou menor do que 0,02%. As etapas de preparo das amostras foram cruciais para a precisão do procedimento.

Conforme é mostrado no gráfico 2, é possível visualizar a correlação da concentração de Ti obtida pelo equipamento com a concentração já convertida de TiO₂.

O procedimento de preparo e também de caracterização das amostras mostrou grande eficiência através dos resultados obtidos, pois os valores reais se mostraram muito próximo dos valores informados no frasco das amostras.

Gráfico 2- Correlação da concentração de Ti e TiO₂

CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos podemos concluir que a técnica de espectrometria por plasma acoplado indutivamente é uma excelente técnica para caracterização de amostras mono elementar e multi elementar. Os resultados obtidos foram satisfatórios além de comprovar as vantagens citadas na literatura, entre elas a agilidade na caracterização de elementos, precisão e exatidão, por outro lado o alto custo para aquisição e manutenção do espectrômetro pode se tornar um empecilho para laboratórios de controle de qualidade com orçamento menor. Já a utilização de apenas um reagente no preparo da amostra também se mostrou uma grande vantagem já que minimiza os custos tanto para a aquisição de reagentes quanto para o tratamento dos resíduos gerados.

REFERÊNCIAS

- AMAI, Renata S.; ROCHA, Fábio R. P.; NOBREGA, Joaquim A.. Sinais de fundo em análise instrumental: uma discussão essencial em cursos de graduação. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 40, n. 2, p. 228-237, Feb. 2017. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422017000200228&lng=en&nrm=iso>. access on 19 fev. 2020. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160183>.
- BAILLO, Vanessa Priscila; LIMA, Andréia Cristina. Nanotecnologia aplicada a fotoproteção. *Rev. Bras. Farm.* São Paulo, 93(3): 271-278, 2012
- BALOGH, Tatiana Santana et al. Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção. *An. Bras. Dermatol.*, Rio de Janeiro, v. 86, n. 4, p. 732-742, Aug. 2011. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0365-05962011000400016&lng=en&nrm=iso>. access on 23 Jul. 2020. <https://doi.org/10.1590/S0365-05962011000400016>.
- BOULOS, M. I. RF induction plasma spraying: state-of-the-art review. *Journal of thermal spray technology*, v. 1, n. 1, p. 33-40, 1992.
- BRITANNICA. Plasma. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/plasma-state-of-matter>>. Acesso em: 07/09/2020.
- Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*, 107(7), 2891–2959.
- CONTADO, Catia; PAGNONI, Antonella. TiO₂ in commercial sunscreen lotion: flow field-flow fractionation and ICP-AES together for size analysis. *Analytical chemistry*, v. 80, n. 19, p. 7594-7608, 2008.
- FLOR, Juliana; DAVOLOS, Marian Rosaly; CORREA, Marcos Antonio. Protetores solares. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 153-158, Feb. 2007. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000100027&lng=en&nrm=iso>. access on 20 Jul. 2020. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000100027>
- FOOD SAFETY BRAZIL. Desinfecção de embalagem utilizando radiação ultravioleta – Parte 1. Disponível em: <<https://foodsafetybrazil.org/desinfeccao-de-embalagem-utilizando-radiacao-ultravioleta-parte-1/>>. Acesso em: 07/09/2020.
- FRESCHI, Gian Paulo Giovanni et al. Espectrometria de absorção atômica multielementar simultânea com atomização eletrotérmica em forno de grafite - uma revisão da técnica e aplicações. *Eclét. Quím.*, São Paulo, v. 25, p. 213-226, 2000. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-

4670200000100017&lng=en&nrm=iso>. access on 03 April. 2020.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702000000100017>.

GALLAGHER, Richard P.; LEE, Tim K. Adverse effects of ultraviolet radiation: a brief review. *Progress in biophysics and molecular biology*, v. 92, n. 1, p. 119-131, 2006.

GINÉ-ROSIAS, Maria Fernanda Georgina. Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente:(ICP-AES). CENA/USP, 1998.

GOMES NETO, José Anchieta et al. Emprego de nebulizador pneumático de ICP-MS como câmara de diluição em sistemas de injeção em fluxo para determinações multielementares. *Química Nova*, v. 21, n. 4, p. 405-409, 1998.

HIDAKA, Hisao et al. DNA damage photoinduced by cosmetic pigments and sunscreen agents under solar exposure and artificial UV illumination. *Journal of Oleo Science*, v. 55, n. 5, p. 249-261, 2006.

JANSEN, Rebecca et al. Photoprotection: part II. Sunscreen: development, efficacy, and controversies. *Journal of the American Academy of Dermatology*, v. 69, n. 6, p. 867. e1-867. e14, 2013.

LADEMANN, Juergen et al. Penetration of titanium dioxide microparticles in a sunscreen formulation into the horny layer and the follicular orifice. *Skin Pharmacology and Physiology*, v. 12, n. 5, p. 247-256, 1999.

LATHA, M. S. et al. Sunscreening agents: a review. *The Journal of clinical and aesthetic dermatology*, v. 6, n. 1, p. 16, 2013.

LIGIERO, Carolina Bastos Pereira et al. Comparação entre métodos de quantificação em cromatografia gasosa: um experimento para cursos de química. *Química Nova*, v. 32, n. 5, p. 1338-1341, 2009.

MATSUMURA, Yasuhiro; ANANTHASWAMY, Honnavara N. Toxic effects of ultraviolet radiation on the skin. *Toxicology and applied pharmacology*, v. 195, n. 3, p. 298-308, 2004.

MURPHY, G. M. Sunblocks: mechanisms of action. *Photodermatology, photoimmunology & photomedicine*, v. 15, n. 1, p. 34-36, 1999.

NEWMAN, Marissa D.; STOTLAND, Mira; ELLIS, Jeffrey I. The safety of nanosized particles in titanium dioxide–and zinc oxide–based sunscreens. *Journal of the American Academy of Dermatology*, v. 61, n. 4, p. 685-692, 2009.

PALM, Melanie D.; O'DONOGHUE, Marianne N. Update on photoprotection. *Dermatologic Therapy*, v. 20, n. 5, p. 360-376, 2007.

PFLÜCKER, F. et al. The human stratum corneum layer: an effective barrier against dermal uptake of different forms of topically applied micronised titanium dioxide. *Skin Pharmacology and Physiology*, v. 14, n. Suppl. 1, p. 92-97, 2001.

REED, Thomas B. Induction-coupled plasma torch. *Journal of Applied Physics*, v. 32, n. 5, p. 821-824, 1961.

SABER ATUALIZADO. Disponível em:
<<https://www.saberatualizado.com.br/2018/01/particula-na-caixa-unidimensional.html>>. Acesso em: 07/09/2020.

SADRIEH, Nakissa et al. Lack of significant dermal penetration of titanium dioxide from sunscreen formulations containing nano-and submicron-size TiO₂ particles. *Toxicological Sciences*, v. 115, n. 1, p. 156-166, 2010.

SALA, Oswaldo. Uma introdução à espectroscopia atômica: o átomo de hidrogênio. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1773-1775, 2007. Available from
<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000700048&lng=en&nrm=iso>. access on 25 Jul. 2020.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000700048>.

SALIH, HASSNA MOHAMMED ALI MOHAMMED et al. Identification Of Heavy Metals In Cosmetic Powder Using Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy Technique. 2019. Tese de Doutorado. Sudan University of Science and Technology.

SCARINCI, Anne L.; MARINELI, Fábio. O modelo ondulatório da luz como ferramenta para explicar as causas da cor. *Rev. Bras. Ensino Fís.*, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 1-14, Mar. 2014. Available from
<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172014000100009&lng=en&nrm=iso>. access on 19 Fev. 2020.
<http://dx.doi.org/10.1590/S1806-11172014000100009>.

SERPONE, Nick; SALINARO, Angela; EMELINE, A. Deleterious effects of sunscreen titanium dioxide nanoparticles on DNA: efforts to limit DNA damage by particle surface modification. In: *Nanoparticles and nanostructured surfaces: novel reporters with biological applications*. International Society for Optics and Photonics, 2001. p. 86-98.

SHI, Hongbo et al. Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data. *Particle and fibre toxicology*, v. 10, n. 1, p. 15, 2013.

SKOCAJ, Matej et al. Titanium dioxide in our everyday life; is it safe? *Radiology and oncology*, v. 45, n. 4, p. 227-247, 2011.

SMIJS, Threes G.; PAVEL, Stanislav. Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness. *Nanotechnology, science and applications*, v. 4, p. 95, 2011.

UFABC. O Modelo Atômico de Bohr. Disponível em: <<http://propg.ufabc.edu.br/mnpef-sites/leis-de-conservacao/momento-angular-e-a-fisica-moderna-e-contemporanea/>>. Acesso em: 07/09/2020.

UFSM. O que é o modelo de Bohr? Disponível em: <<https://www.ufsm.br/cursos/graduacao/santa-maria/fisica/2020/02/27/o-que-e-o-modelo-de-bohr/>>. Acesso em: 07/09/2020.