

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

CRISTINA MISSAGIA SANTANA

**MODELAGEM MATEMÁTICA DE SISTEMAS COLOIDAIIS  
CONTENDO  $\text{TiO}_2$  E  $\text{ZnO}$  EM PROTETORES SOLARES**

PORTO ALEGRE

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

CRISTINA MISSAGIA SANTANA

**MODELAGEM MATEMÁTICA DE SISTEMAS COLOIDAIIS  
CONTENDO  $\text{TiO}_2$  E  $\text{ZnO}$  EM PROTETORES SOLARES**

Trabalho de Conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

**Prof. Dr. Alexandre Hahn Englert**

Orientador

PORTO ALEGRE

2021

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Carlos e Ursula pelo incentivo, amor e apoio incondicionais há trinta anos, essenciais para que eu me tornasse a mulher que sou e, chegasse até aqui sem desistir.

Aos meus mais queridos amigos, Jorge e Gabriela pela parceria inabalável nestes anos de escola técnica e universidade, vocês foram essenciais nesta caminhada. Aos meus amigos Guilherme, Ricardo e Rodrigo, que no início eram colegas, mas se tornaram confidentes dos desafios enfrentados ao longo do curso. Às minhas amigas “Inventivas” Cristiéli e Grazielle, vocês são parte do meu crescimento pessoal e profissional, me ajudando, dia após dia, a me tornar uma alguém melhor. A todos meus colegas de curso pelas risadas, materiais compartilhados e, principalmente, força para vencer cada etapa.

Ao meu orientador Alexandre, por ter embarcado nessa jornada, ter sido paciente, dedicado e compartilhado tanto conhecimento comigo durante este trabalho.

Ao Instituto de Química e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por ser uma instituição pública, gratuita e de qualidade. Sempre terei orgulho do privilégio de ser uma estudante federal.

*"Devemos acreditar que somos talentosos para algumas coisas, e que essa coisa, a qualquer custo, deve ser alcançada."*

*(Marie Curie)*

## RESUMO

Protetores solares, ou fotoprotetores, têm a função de proteger a pele humana contra os efeitos nocivos da radiação ultravioleta. Eles podem ser compostos de partículas inorgânicas, sendo essas mais benéficas para a saúde humana. Essas partículas agem como uma barreira física (absorção) para a radiação, ao mesmo tempo que há um espalhamento dela. Partículas de dióxido de titânio e óxido de zinco são não-irritantes para a pele, podendo ser utilizadas em uma grande variedade de produtos. Protetores solares com partículas inorgânicas são sistemas coloidais, por isso é preciso compreender mais a estabilidade coloidal desses sistemas para que eles sejam otimizados. Para que esta estabilidade fosse estudada, neste trabalho foram obtidas teoricamente as curvas das energias potenciais de atração, repulsão e interação total dessas partículas com um solvente comum, o esqualano, e um polímero também amplamente utilizado nelas, o ácido polihidróxiesteárico. Os valores dos parâmetros do modelo matemático foram encontrados na literatura e outros arbitrados conforme ela. Para o cálculo destes potenciais de interação foi utilizado o *software* SCILAB, onde um modelo foi desenvolvido para cada tipo de partícula. Além disso, também foi verificada a influência dos parâmetros do modelo, onde os que se mostraram mais relevantes foram aqueles referentes ao polímero, à constante de Hamaker das partículas e ao tamanho das partículas. O modelo matemático utilizado mostrou-se adequado para a compreensão de forma quantitativa das curvas de energia potencial de interação versus a distância de separação entre as partículas.

**Palavras-Chave:** Protetor Solar. Dióxido de titânio. Óxido de zinco. Constante de Hamaker. Repulsão estérica.

## ABSTRACT

Sunscreens, or photoprotectors, are made to protect human skin against the harmful effects of ultraviolet radiation. They can be composed of inorganic particles, these being the most beneficial to human health. These particles act as a physical barrier (absorption), and at the same time spread the harmful radiation. Particles of titanium dioxide and zinc oxide are irritating to the skin and can be used in a wide variety of products. Sunscreens with inorganic particles are colloidal systems, so it is necessary to understand more the colloidal stability of these systems so they can be optimized. To study the stability, curves of the potential energies of attraction, repulsion and total interaction of these particles were obtained theoretically in this work, in a solvent common to these formulations, squalane, and a polymer also widely used, the polyhydroxystearic acid. The values of the parameters of the mathematical model used were obtained in the literature. To calculate these interaction potentials, SCILAB software was used, where a model was developed for each particle. Furthermore, the influence of the model's parameters was also verified, where the most relevant ones were evaluated for the polymer, the Hamaker constant of the particles and droplets of the medium and the size of the particles. The mathematical model has showed to be adequate for the quantitative understanding of the potential energy curves of interaction versus the separation distance between the particles.

**Key Words:** Sunscreen. Titanium dioxide. Zinc oxide. Hamaker constant. Steric Repulsion.

## LISTA DE ABREVIATURAS

A/O – Água em óleo

Atr – Atrativa

O/A – Óleo em água

PHS – Ácido polihidroxiesteárico

Rep – Repulsiva

TiO<sub>2</sub> – Dióxido de Titânio

UV - Ultravioleta

UVA – Ultravioleta A

UVB – Ultravioleta B

UVC – Ultravioleta C

ZnO – Óxido de Zinco

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta G^{atr}$  – Energia potencial atrativa

$\Delta G^{rep}$  – Energia potencial repulsiva

$\Delta G$  – Energia potencial de interação total

$A_H$  – Constante de Hamaker

$A'$  – Constante para o cálculo da constante de Hamaker

$\alpha$  – Polarizabilidade do átomo ou molécula

$h$  – Constante de Planck

$\nu$  – Frequência característica do átomo ou molécula (primeiro potencial de ionização no ultravioleta)

$q$  – Número de moléculas em uma unidade de volume

$\pi$  – Constante Pi

$H$  – Distância entre as partículas

$a$  – Raio das partículas

$A_{10}$  – Constante de Hamaker para duas partículas do material 1 interagindo no vácuo

$A_{20}$  – Constante de Hamaker para duas gotículas do líquido 2 interagindo no vácuo

$k$  – Constante de Boltzmann

$T$  – Temperatura

$L_s$  – Espessura da camada de barreira

$\bar{V}_2$  – Volume molar do polímero

$\bar{v}_2$  – Volume específico do polímero

$H_0$  – Distância mínima entre as superfícies das esferas

$\delta_0$  – Distância normalizada



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Estrutura da molécula de esqualano..... 21
- Figura 2.** Curvas típicas (para um sistema coloidal estável) das energias potenciais de interação atrativa (i), repulsiva (ii) e total (iii) versus a distância de separação entre as partículas..... 23
- Figura 3** – Origem da repulsão estérica entre duas partículas com camadas de polímero adsorvidas com espessura  $L_s$ ..... 24
- Figura 4** – Curvas do potencial atrativo de interação quando (a) o polímero tem propriedades similares ao meio de dispersão e (b) quando o polímero tem propriedades similares às da partícula..... 25
- Figura 5** – Contribuição da energia potencial repulsiva para sistemas estericamente estabilizados, onde (i) é uma camada rígida, e de (ii) a (iv) há um decréscimo na densidade da camada adsorvida, com  $\delta$  constante. .... 26
- Figura 6** – Energia potencial total de interação ( $\Delta G$ ) para os sistemas representados na Figura 4. .... 27
- Figura 7** – Curva da energia potencial atrativa ( $\Delta G^{atr}$ ) para o  $TiO_2$  em função de  $H$ .  $T=298,15K$ ,  $A_{10} = 15,3 \times 10^{-20} J$  e  $A_{20} = 1,6 \times 10^{-21} J$ ..... 31
- Figura 8** - Curva da energia potencial repulsiva para o  $TiO_2$  disperso em esqualano em função de  $H$  (nm) para a temperatura de 298,15K, constante de Boltzmann de  $1,3806488 \times 10^{-23} J/K$ , espessura da camada de PHS de  $9,36 \times 10^{-9} m$ , volume específico parcial do polímero de  $2,0 \times 10^{-17} m^3/kg$  e volume molar do polímero de  $1950 \times 10^{-6} m^3/mol$ ..... 31
- Figura 9** - Energia potencial total de interação para as partículas de  $TiO_2$  versus a distância de separação entre elas em esqualano, para protetores solares.  $T=298,15K$ , e  $A_{10} = 15,3 \times 10^{-20} J$  e  $A_{20} = 1,6 \times 10^{-21}$  constante de Boltzmann de  $1,3806488 \times 10^{-23} J/K$ , espessura da camada de PHS de  $9,36 \times 10^{-9} m$ , volume específico parcial do polímero de  $2,0 \times 10^{-17} m^3/kg$  e volume molar do polímero de  $1950 \times 10^{-6} m^3/mol$ . . 32
- Figura 10** - Curva da energia potencial atrativa ( $\Delta G^{atr}$ ) para o  $ZnO$  em função de  $H$ .  $T=298,15K$ ,  $A_{10} = 9,21 \times 10^{-20} J$  e  $A_{20} = 1,6 \times 10^{-21} J$ . .... 33
- Figura 11** - Curva da energia potencial repulsiva para o  $ZnO$  disperso em esqualano em função de  $H$  (nm) para a temperatura de 298,15K, constante de Boltzmann de  $1,3806488 \times 10^{-23} J/K$ , espessura da camada de PHS de  $9,36 \times 10^{-9} m$ , volume

específico parcial do polímero de $2,0 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{kg}$ e volume molar do polímero de $1950 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ .....	<b>33</b>
<b>Figura 12</b> - Energia potencial total de interação para as partículas de ZnO versus a distância de separação entre elas em esqualano, para protetores solares. $T = 298,15\text{K}$ , e $A_{10} = 9,21 \times 10^{-20} \text{ J}$ e $A_{20} = 1,6 \times 10^{-21}$ constante de Boltzmann de $1,3806488 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ , espessura da camada de PHS de $9,36 \times 10^{-9} \text{ m}$ , volume específico parcial do polímero de $2,0 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{kg}$ e volume molar do polímero de $1950 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ . .	<b>34</b>
<b>Figura 13</b> – Comparação entre as curvas das energias potenciais atrativas ( $\Delta G^{\text{atr}}$ ) para o ZnO e $\text{TiO}_2$ em função de H. $T = 298,15\text{K}$ , e $A_{10} = 9,21 \times 10^{-20} \text{ J}$ para o ZnO e $A_{10} = 15,3 \times 10^{-20} \text{ J}$ para $\text{TiO}_2$ e $A_{20} = 1,6 \times 10^{-21} \text{ J}$ . .....	<b>35</b>
<b>Figura 14</b> – Comparação entre as curvas das energias potenciais repulsivas para o ZnO e $\text{TiO}_2$ dispersos em esqualano em função de H (nm) para a temperatura de $298,15\text{K}$ , constante de Boltzmann de $1,3806488 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ , espessura da camada de PHS de $9,36 \times 10^{-9} \text{ m}$ , volume específico parcial do polímero de $2,0 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{kg}$ e volume molar do polímero de $1950 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ . .....	<b>36</b>
<b>Figura 15</b> – Curvas das energias potenciais totais de interação para as partículas de ZnO e $\text{TiO}_2$ versus a distância de separação entre elas em esqualano, para protetores solares. $T = 298,15\text{K}$ , e $A_{10} = 9,21 \times 10^{-20} \text{ J}$ e $A_{20} = 1,6 \times 10^{-21} \text{ J}$ $A_{10} = 9,21 \times 10^{-20} \text{ J}$ para o ZnO e $A_{10} = 15,3 \times 10^{-20} \text{ J}$ para $\text{TiO}_2$ constante de Boltzmann de $1,3806488 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ , espessura da camada de PHS de $9,36 \times 10^{-9} \text{ m}$ , volume específico parcial do polímero de $2,0 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{kg}$ e volume molar do polímero de $1950 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ .....	<b>36</b>
<b>Figura 16</b> – Energia potencial de interação total para as partículas quando seus raios variam entre 200 (verde), 150 (vermelho), 100 (azul) e 50 (preto) nm versus a distância de separação entre elas.....	<b>37</b>
<b>Figura 17</b> - Energia potencial de interação total para as partículas quando a constante de Hamaker para o material 1 no vácuo varia entre 20 (verde), 15 (vermelho), 10 (azul) e 5 (preto) $\times 10^{-20} \text{ J}$ . .....	<b>38</b>
<b>Figura 18</b> – Curvas das energias potenciais totais de interação para as partículas quando a constante de Hamaker do material 2 varia entre 2,0 (verde), 1,5 (vermelho), 1,0 (azul) e 0,5 (preto) $\times 10^{-21} \text{ J}$ .....	<b>39</b>
<b>Figura 19</b> -Curvas das energias potenciais de interação total para as partículas quando a espessura de camada do polímero PHS varia entre 15,0 (verde), 12,5 (vermelho), 10 (azul) e 7,5 (preto) $\times 10^{-9} \text{ m}$ versus a distância de separação entre elas.....	<b>39</b>

**Figura 20** - Curvas das energias potenciais de interação total para as partículas quando o volume parcial do polímero PHS varia entre 1,5 (preto), 2,0 (azul), 2,5 (vermelho) e 3,0 (verde)  $\times 10^{-17}$  m<sup>3</sup>/kg versus a distância de separação entre elas..... **40**

**Figura 21** - Energia potencial de interação total para as partículas quando o volume molar do polímero PHS varia entre 1,0 (preto), 2,0 (azul), 3,0 (vermelho) e 4,0 (verde)  $\times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/mol versus a distância de separação entre elas. .... **41**

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>16</b>
2.1. Objetivos Gerais	16
2.2. Objetivos Específicos	16
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>17</b>
3.1. Radiação Ultravioleta	17
3.2. Protetores Solares	17
3.2.1. Principais Tipos de Protetores Solares	18
3.2.2. Protetores Solares Orgânicos	18
3.2.3. Protetores Solares Inorgânicos	19
3.2.4. Esqualano	21
3.3. Estabilidade Coloidal	22
3.3.1. Sistemas Coloidais	22
3.3.2. Atração entre Partículas	22
3.3.3. Repulsão Estérica entre Partículas	24
3.3.4. Estabilidade Coloidal de Protetores Solares	28
<b>4. METODOLOGIA</b>	<b>29</b>
4.1. Modelagem Matemática	29
4.2. Partículas Coloidais	29
4.3. Cálculo da Energia Potencial de Interação Atrativa	29
4.4. Cálculo da Energia Potencial de Interação Repulsiva	30
4.5. Cálculo da Energia Potencial Total de Interação	30
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>31</b>
5.1. Resultados para o $\text{TiO}_2$	31
5.1.1. Energia Potencial de Interação Atrativa $\text{TiO}_2$	31
5.1.2. Energia Potencial de Interação Repulsiva $\text{TiO}_2$	31
5.1.3. Energia Potencial Total de Interação $\text{TiO}_2$	32
5.2. Resultados para o $\text{ZnO}$	33
5.2.1. Energia Potencial de Interação Atrativa $\text{ZnO}$	33
5.2.2. Energia Potencial de Interação Repulsiva $\text{ZnO}$	33
5.2.3. Energia Potencial Total de Interação $\text{ZnO}$	34
5.3. Comparação entre $\text{TiO}_2$ e $\text{ZnO}$	35
5.3.1. Energia Potencial de Interação Atrativa	35

5.3.2. Energia Potencial de Interação Repulsiva .....	35
5.3.3. Energia Potencial Total de Interação .....	36
5.4. Variação dos Parâmetros do Modelo para Estudo de suas Influências .....	37
5.4.1. Influência do Raio das Partículas .....	37
5.4.2. Influência da Constante de Hamaker do Material 1 no Vácuo.....	38
5.4.3. Influência da Constante de Hamaker do Material 2 no Vácuo.....	38
5.4.4. Influência da Espessura da Camada de Polímero Adsorvida .....	39
5.4.5. Influência do volume específico parcial do polímero .....	40
5.4.6. Influência do volume molar do polímero .....	41
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>42</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>43</b>
<b>8. ANEXOS.....</b>	<b>45</b>
8.1. Anexo I - Script .....	45
8.2. Anexo II - Função.....	57

## 1. INTRODUÇÃO

Protetores solares são os cosméticos que protegem a pele humana dos efeitos nocivos da radiação ultravioleta (UV) quando utilizados de forma correta e constante. O comércio dos fotoprotetores teve início no século XX, porém seu uso tornou-se popular apenas a partir da segunda guerra mundial. Eles são formulações que contêm moléculas e/ou partículas inorgânicas que absorvem ou espalham a radiação UV e sua capacidade de atenuação da energia radiante dita sua eficácia.

As moléculas e/ou partículas fotoprotetoras podem ser orgânicas ou inorgânicas, porém no início da década de 1990, os efeitos adversos que podem ocorrer oriundos de moléculas orgânicas vieram à tona e, por este motivo, composições com partículas inorgânicas se tornaram mais populares. Partículas inorgânicas tendem a ser mais benéficas para a saúde, pois são capazes de absorver a radiação UV em um intervalo mais amplo de comprimento de onda, além de serem não irritantes para a pele. Esta classe de partículas que compõem os fotoprotetores inorgânicos são sólidas e, ao serem incorporadas nas formulações, ficam dispersas de forma que não haja absorção cutânea. Além disso, o uso destas partículas envolve a absorção e espalhamento da radiação UV, agindo como uma barreira física e não diferenciando a radiação UVA e UVB. As partículas mais utilizadas nestes tipos de fotoprotetores são o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), pois suas capacidades de atenuação chegam na faixa de 405 nm.

Sistemas coloidais são sistemas que possuem uma fase descontínua (dispersa) distribuída de maneira uniforme em uma fase contínua (meio de dispersão). É preciso entender mais da estabilidade coloidal em protetores solares, onde essa dispersão seja otimizada, tanto para a estabilidade do produto quanto para a atenuação de raios UV. Para entender a interação entre as partículas sólidas dispersas nestes sistemas coloidais (protetores solares), devemos discutir a origem e a natureza das forças atrativas e repulsivas nestes sistemas.

Para calcular a energia de interação atrativa entre duas partículas pode-se assumir que cada molécula em uma dada partícula interage de acordo com o potencial de Lennard-Jones, com cada molécula na outra partícula e a energia potencial total de interação é obtida através da soma das contribuições de cada par de moléculas.

É conhecida, desde a antiguidade, a utilização de gomas naturais no preparo de tintas, ou seja, a adição de biopolímeros naturais para a estabilização de dispersões coloidais. Estes polímeros formam uma camada protetiva ao redor de cada partícula coloidal e previnem a agregação das partículas, a partir do efeito da estabilização estérica. Essas camadas poliméricas adsorvidas podem afetar as forças entre as partículas através da influência na força atrativa de van der Waals ou originando uma repulsão entre as partículas. O cálculo da energia potencial repulsiva pode ser feito levando-se em conta as propriedades do polímero e das partículas.

Para sistemas coloidais envolvidos em protetores solares com  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZnO}$ , a curva de energia potencial total de interação entre as partículas versus a distância de separação entre elas, pode ser obtida somando-se as contribuições atrativa (van der Waals) e repulsiva (estérica) para a energia potencial. Tal curva permite determinar a estabilidade coloidal de um protetor solar, sendo de grande importância para sua compreensão.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho consistiu em estudar sistemas coloidais contendo partículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  em formulações de protetores solares, utilizando um modelo teórico para simular o efeito da variação dos diferentes parâmetros que influenciam a curva de energia potencial de interação entre as partículas *versus* a distância de separação entre elas.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do presente trabalho consistem em:

- a) Estabelecer as principais equações e parâmetros para descrição do potencial de interação atrativa (van der Waals) entre as partículas ( $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZnO}$ ) no meio de dispersão;
- b) Estabelecer as principais equações e parâmetros para descrição do potencial de interação repulsiva (estérica) entre as partículas ( $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZnO}$ ) no meio de dispersão;
- c) Avaliar a influência dos parâmetros do modelo matemático obtido na curva de energia potencial de interação entre as partículas *versus* a distância de separação;
- d) Utilizar o modelo matemático obtido para determinar as curvas de energia potencial de interação atrativa (van der Waals) e repulsiva (estérica) e total para protetores solares a base de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ .



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV)

A todo momento a superfície terrestre é atingida pelo espectro eletromagnético oriundo da radiação solar, onde temos inserida a radiação ultravioleta (DE ARAUJO; DE SOUZA, 2008). Esta radiação possui comprimentos de onda que variam de 100 a 400 nm, sendo a maior responsável pelo surgimento de doenças cutâneas em seres humanos (FLOR; DAVOLOS; CORREA, 2007). O usual é que a radiação UV seja dividida em três faixas: UVA, de 315 a 400 nm, UVB, de 280 a 315 nm e UVC, de 100 a 280 nm (Organização Mundial da Saúde, 2021).

A região UVC, por possuir menor comprimento de onda, acaba tendo a energia mais elevada e, por isso, é altamente nociva aos seres humanos, uma vez que produz os piores efeitos na pele (carcinogênicos e mutagênicos) (FLOR; DAVOLOS; CORREA, 2007). Os raios UVB possuem menor poder de penetração devido aos seus maiores comprimentos de onda, mas ainda assim causam lesões agudas e crônicas à pele, como manchas, queimaduras e até câncer (FLOR; DAVOLOS; CORREA, 2007). Por fim, as radiações UVA, menos energéticas, acabam por originar radicais livres oxidantes, que são responsáveis pelo envelhecimento precoce, fotossensibilidade e, em casos extremos, contribuem para quadros de câncer (FLOR; DAVOLOS; CORREA, 2007).

#### 3.2. PROTETORES SOLARES

Protetores solares, ou fotoprotetores, são a abordagem cosmética que protege a pele humana contra os efeitos nocivos da radiação UV (TADROS, 2008). É consenso na comunidade científica que os protetores solares são essenciais para essa proteção quando utilizados de forma adequada e constante (GASPARRO; MITCHNICK; NASH, 1998). As formulações desses cosméticos são diversas e podem ser: loções (forma farmacêutica composta de um pó insolúvel em água ou substâncias dissolvidas em um líquido viscoso) hidroalcoólicas, óleos, géis oleosos, emulsões água em óleo (A/O) ou óleo em água (O/A), bastões e aerossóis (SANTANA BALOGH *et al.*, 2011). De todas as apresentações possíveis as emulsões apresentam maior proteção, enquanto géis oleosos tem proteção superior a

óleos fluidos e estes, por sua vez, têm proteção superior a loções hidroalcoólicas (SANTANA BALOGH *et al.*, 2011). Aerossóis podem ser utilizados em formulações capilares e infantis, enquanto os bastões, por exemplo, são para produtos labiais (SANTANA BALOGH *et al.*, 2011).

Os primeiros fotoprotetores chegaram ao comércio a partir do século XX e seu uso tornou-se popular a partir da segunda guerra mundial (SANTANA BALOGH *et al.*, 2011). Protetores solares são formulações contendo moléculas e/ou partículas inorgânicas que podem absorver ou espalhar a radiação UV, onde a capacidade de atenuação da energia radiante é o que dita sua eficácia. Em muitas dessas formulações são utilizados filtros de raios UVA e UVB, o que permite uma faixa mais ampla de proteção (DE ARAUJO; DE SOUZA, 2008).

Os principais requisitos de um produto de fotoproteção são, que além de estável na pele e resistente ao calor, ele deve ser foto estável para que a proteção dure por um longo período (MINISTÉRIO DA SAÚDE, RDC 211, 2005). Além disso, essas formulações não devem ser irritantes, tóxicas ou sensibilizantes, além de não penetrarem na pele para que não haja uma exposição sistêmica do organismo (MINISTÉRIO DA SAÚDE, RDC 211, 2005). Como características finais, os protetores solares devem resistir ao contato com a água, e devem ser insípidos, inodoros e incolores (MINISTÉRIO DA SAÚDE, RDC 211, 2005).

### 3.2.1. PRINCIPAIS TIPOS DE PROTETORES SOLARES

Existem dois tipos básicos de ativos para preparações de protetores solares: orgânicos que, devido à sua estrutura, absorvem a radiação UV em comprimentos de onda específicos, e inorgânicos, que além de absorver a radiação em um intervalo maior de comprimentos de onda, espalham a mesma (TADROS, 2008).

### 3.2.2. PROTETORES SOLARES ORGÂNICOS

Mundialmente, os filtros solares orgânicos são os mais utilizados e, via de regra, os componentes ativos são classificados como derivados de antranilatos, benzofenonas, cânforas, cinamatos, dibenzoilmetanos, p-aminobenzoatos ou salicilatos (GASPARRO; MITCHNICK; NASH, 1998). Esses compostos orgânicos são moléculas aromáticas que absorvem a radiação UV, reemitindo em radiações menos nocivas à pele humana. Seu mecanismo de ação consiste em absorver a

radiação, excitando os elétrons do orbital  $\pi$  HOMO (orbital molecular preenchido de mais alta energia) para o  $\pi^*$  LUMO (orbital molecular vazio de mais baixa energia) (SANTANA BALOGH *et al.*, 2011). Assim, a molécula, ao voltar para seu estado fundamental, faz com que o excesso de energia seja liberado em formas diversas como, por exemplo, luz e calor (SANTANA BALOGH *et al.*, 2011).

De acordo com a finalidade do produto, são feitas combinações desses compostos orgânicos, uma vez que esses agentes de proteção em altas concentrações não são permitidos por órgãos reguladores de diversos países (GASPARRO; MITCHNICK; NASH, 1998). Ainda, quando utilizadas de forma individual, essas moléculas têm um espectro de absorção pequeno e, a combinação com outros compostos termina por alongá-lo. Atualmente este tipo de combinação é feito também com filtros inorgânicos, para que esse espectro de proteção seja ainda mais ampliado (GASPARRO; MITCHNICK; NASH, 1998).

### 3.2.2. PROTETORES SOLARES INORGÂNICOS

No início da década de 1990, devido aos efeitos adversos que podem ser provocados pelos compostos orgânicos, compostos inorgânicos vêm sendo utilizados e pesquisados para novas formulações de protetores solares (GASPARRO; MITCHNICK; NASH, 1998). Essa nova classe de componentes ativos é composta por partículas sólidas que, ao serem incorporadas na formulação, ficam dispersas de forma que não são absorvidas pela pele (GASPARRO; MITCHNICK; NASH, 1998). No uso destes, o processo de proteção envolve absorção e espalhamento da radiação UV, sem diferenciar a radiação como UVA e UVB, agindo como uma barreira física (DE ARAUJO; DE SOUZA, 2008).

Protetores inorgânicos tendem a ser mais benéficos para a saúde que protetores orgânicos, uma vez que são capazes de absorver a radiação UV em um intervalo mais amplo de comprimentos de onda, além de serem suaves e não irritantes para a pele (TADROS, 2008). As partículas mais utilizadas nessas formulações são o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), pois a capacidade destes componentes de absorverem a luz ultravioleta pode chegar a 405 nm (TADROS, 2008).

O índice de refração é uma grandeza que pode indicar a capacidade de um composto de absorver luz (TADROS, 2008). Para compostos inorgânicos

semicondutores como dióxido de titânio, pode indicar também, a capacidade dessas partículas absorverem a radiação UV (TADROS, 2008). Além disso, por possuírem altos índices de refração e natureza particulada, o dióxido de titânio e o óxido de zinco podem espalhar a luz de maneira eficaz em formulações de protetores solares (TADROS, 2008).

A aparência opaca dos protetores solares inorgânicos por muito tempo foi considerada cosmeticamente inaceitável porém, na década de 1990, com o uso do dióxido de titânio e óxido de zinco, esse tipo de protetor ganhou popularidade e maior aceitação (WOLF *et al.*, 2001). Para que estes produtos se tornassem atrativos para o mercado moderno, suas partículas são diminuídas para tamanhos menores, na ordem de micrômetros e nanômetros, o que minimiza suas interações com a luz visível, lhes conferindo uma aparência transparente e aumentando as suas eficiência na atenuação da radiação UVB e UVA (WOLF *et al.*, 2001).

O  $\text{TiO}_2$  é utilizado como filtro ultravioleta inorgânico, não apenas em filtros solares mas também em cremes faciais de uso diário, bases pigmentadas e protetores labiais (DRÉNO *et al.*, 2019). Inicialmente, suas características residuais nas formulações de protetores solares o deixava difícil de aplicar, porém com o advento das partículas nanométricas e incolores (tamanhos de 1 a 150 nm) essas características foram reduzidas, mantendo a capacidade fotoprotetora contra raios UVA e UVB do  $\text{TiO}_2$  (DRÉNO *et al.*, 2019).

Atualmente a única forma de utilização do  $\text{TiO}_2$  como protetor solar é através de suas nanopartículas pois, mesmo com a redução no tamanho das partículas, ele tem eficácia comprovada como filtro UV, na prevenção de câncer de pele e até em queimaduras solares (DRÉNO *et al.*, 2019). Algumas considerações sobre sua segurança devem ser feitas, pois o dióxido de titânio é fotoreativo, aumentando as moléculas reativas de oxigênio, ou seja, espécies oxidantes que causam danos celulares (DRÉNO *et al.*, 2019). Para que este problema fosse contornado, alguns pesquisadores revestiram as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com alumina e/ou sílica, extinguindo a produção de espécies oxidantes, além de melhorar a dispersão das nanopartículas no meio de dispersão e aumentar sua compatibilidade com outros ingredientes comuns às formulações de filtros solares (DRÉNO *et al.*, 2019).

É importante ressaltar que o  $\text{TiO}_2$  não pode ser utilizado em formulações do tipo *spray*, pois há um risco potencial das partículas chegarem até os pulmões dos consumidores finais, tornando-se um potencial agente cancerígeno (DRÉNO *et al.*, 2019).

Além do  $\text{TiO}_2$ , há também a utilização do óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) como fotoprotetor físico que, como o dióxido de titânio, também espalha e absorve a radiação UV quando utilizado como nanopartículas que variam de 200 a 400 nm de tamanho (TADROS, 2008), SCHNEIDER; LIM; 2019). Ao contrário do dióxido de titânio que, conforme suas partículas diminuem de tamanho apresenta um espectro de atenuação da radiação UV predominantemente UVB, o óxido de zinco possui uma curva de absorção plena em todo o espectro UVA e UVB (SCHNEIDER; LIM, 2019). Sendo assim, a utilização das duas espécies juntas em uma formulação, fornecem uma excelente proteção UV, abrangendo as bandas UVA e UVB satisfatoriamente (SCHNEIDER; LIM, 2019).

Partículas de  $\text{ZnO}$  também podem apresentar o efeito fotocatalítico, por isso também são revestidas de sílica e/ou alumina (SCHNEIDER; LIM, 2019).

### 3.2.3. ESQUALANO

Esqualeno é um hidrocarboneto poliinsaturado de fórmula molecular  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$  e pode ser encontrado a partir de vários materiais, como sebo humano e óleo de fígado de tubarão (KIM; KARADENIZ, 2012). O esqualano é uma molécula saturada, derivada do esqualeno e encontrada nas mesmas fontes (KIM; KARADENIZ, 2012). Ambos são utilizados há décadas na medicina tradicional chinesa, através do óleo de fígado de tubarão e estudos recentes têm provado suas bioatividades positivas, como antioxidação, carreador de drogas e hidratação da pele através de atividade emoliente (KIM; KARADENIZ, 2012). De acordo com resultados de estudos recentes, ambos compostos são considerados substâncias importantes em usos práticos e clínicos com um grande potencial na indústria farmacêutica (KIM; KARADENIZ, 2012).

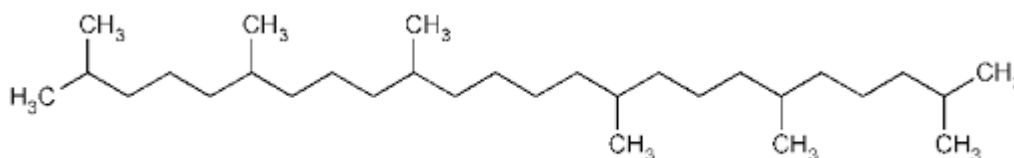


Figura 1 – Estrutura da molécula de esqualano.

### 3.3 ESTABILIDADE COLOIDAL

#### 3.3.1. SISTEMAS COLOIDAIS

Sistemas coloidais são sistemas onde há uma fase dispersa (ou descontínua) que está distribuída de maneira uniforme em outra fase denominada meio de dispersão (ou contínua) (EVERETT, 1988). Existem diversos tipos de sistemas coloidais, tais como aerossóis (partículas finas, ou gotículas, dispersas em um gás), emulsões (uma fase líquida dispersa em uma outra fase líquida) e géis (dispersões de macromoléculas em um líquido) (EVERETT, 1988).

#### 3.3.2. ATRAÇÃO ENTRE PARTÍCULAS

Para entender as interações atrativas entre as partículas coloidais, uma vez que estas são atribuídas à soma das interações entre as moléculas individuais nas duas partículas, deve-se primeiramente, compreender a origem e a natureza das forças intermoleculares atrativas e repulsivas nestes sistemas (EVERETT, 1988).

Um método para calcular a energia da interação atrativa ( $\Delta G^{atr}$ ) entre duas partículas é assumir que cada molécula em cada partícula interage de acordo com o potencial de Lennard-Jones; a energia potencial total é obtida através da soma das contribuições de cada par de partículas (EVERETT, 1988). O caso mais simples matematicamente consiste em considerar dois pratos semi-infinitos, rígidos e planos separados por uma distância  $H$ , para o qual a energia potencial atrativa por área unitária de superfície é dada na Equação 1 (EVERETT, 1988), onde  $A_H$  é a constante de Hamaker, que pode ser obtida pela Equação 2 para interações no vácuo (EVERETT, 1988).

$$\Delta G^{atr} = \frac{-A_H}{12\pi H^2} \quad (1)$$

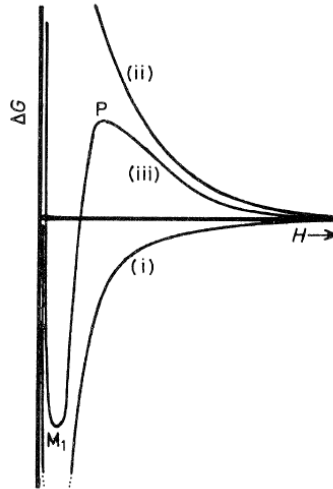
Para o cálculo da constante de Hamaker, obtém-se a constante  $A'$  por meio de uma expressão que considera a interação entre dois átomos ou moléculas (EVERETT, 1988). Ela é calculada por meio da polarizabilidade  $\alpha$  do átomo ou molécula, da constante de Planck  $h$  e da frequência característica  $\nu$ , correspondente ao primeiro potencial de ionização encontrado na região do ultravioleta (EVERETT, 1988). Enfim, para o cálculo da constante de Hamaker, considera-se ainda a variável  $q$ , o número de moléculas em uma unidade de volume (EVERETT, 1988):

$$A_H = \frac{3}{4} h\nu\alpha^2\pi^2q^2 = A'\pi^2q^2 \quad (2)$$

A Equação 1 se torna uma aproximação para a interação entre duas esferas iguais, de raio  $a$  quando estão muito próximas. Se considerarmos que  $H/a \ll 1$ , pode-se chegar à Equação 3, onde é dada a energia potencial de interação atrativa para partículas esféricas (EVERETT, 1988):

$$\Delta G^{atr} = -\frac{A_H a}{12H} \left[ 1 + \left(\frac{3}{4} \times \frac{H}{a}\right) + [termos\ com\ maior\ ordem] \right] \quad (3)$$

Quando a repulsão a uma curta distância (como a repulsão de Born) é levada em consideração, a curva do potencial de interação atrativa entre duas partículas que interagem através das forças de London-van der Waals possui comportamento similar à curva (i) da Figura 1 (EVERETT, 1988).



**Figura 2.** Curvas típicas (para um sistema coloidal estável) das energias potenciais de interação atrativa (i), repulsiva (ii) e total (iii) versus a distância de separação entre as partículas.

A Equação 2 fornece a expressão para a constante de Hamaker que se aplica para duas partículas apenas em casos em que elas estão no vácuo, porém ela também pode ser utilizada em casos em que as partículas estão dispersas em gases inertes, como no caso dos aerossóis (EVERETT, 1988).

Partículas imersas em um meio líquido têm uma força de atração menor, e o cálculo desta força, relacionada à natureza das partículas e do meio de dispersão é ainda um grande problema teórico (EVERETT, 1988). Recentes avanços foram feitos para solucionar este caso porém, para este trabalho, podemos utilizar a Equação 4,

uma aproximação para a constante de Hamaker, empregada considerando as partículas de um material 1 dispersas em um meio líquido 2 (EVERETT, 1988):

$$A_H = [A_{10}^{\frac{1}{2}} - A_{20}^{\frac{1}{2}}]^2 \quad (4)$$

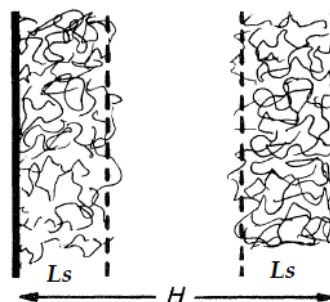
Na Equação 4, a constante de Hamaker  $A_{10}$  se refere a duas partículas do material 1 interagindo no vácuo, assim como a constante de Hamaker  $A_{20}$  refere-se a duas partículas do material 2 também no vácuo (EVERETT, 1988).

### 3.3.3. REPULSÃO ESTÉRICA ENTRE PARTÍCULAS

O exemplo mais antigo de estabilização coloidal conhecido é a utilização de gomas naturais por egípcios e chineses antigos no preparo de tintas (EVERETT, 1988). Portanto, empiricamente, é conhecido que a adição de biopolímeros naturais, como a gelatina, pode estabilizar dispersões coloidais a partir da formação de uma camada protetiva ao redor de cada partícula coloidal, prevenindo a agregação das partículas (EVERETT, 1988). Estudos recentes com polímeros sintéticos têm elucidado detalhadamente este mecanismo de estabilização coloidal, onde esse efeito é chamado de *estabilização estérica* (EVERETT, 1988; NAPPER, 1983)

Camadas adsorvidas de polímeros podem afetar as forças entre as partículas de dois modos: influenciando a força atrativa de van der Waals ou dando origem à repulsão entre as partículas (EVERETT, 1988).

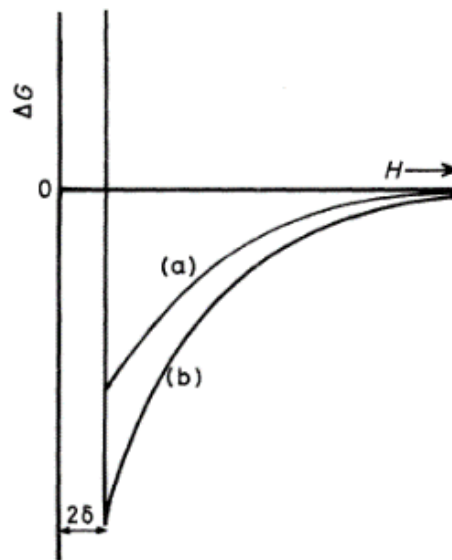
O primeiro destes modos, o das camadas “ancoradas”, consiste em uma camada adsorvida de polímero compacta e que não se desfaz na colisão entre as partículas. Ela acaba por evitar que os centros destas partículas se aproximem mais do que  $2(a+L_s)$ , onde  $a$  é o raio das partículas e  $L_s$  é a espessura das camadas adsorvidas, como representado na Figura 2 (EVERETT, 1988).



**Figura 3** – Origem da repulsão estérica entre duas partículas com camadas de polímero adsorvidas com espessura  $L_s$



Essas partículas são consideradas como esferas rígidas com diâmetro de colisão efetivo  $2(a+L_s)$ , assim o potencial atrativo de van der Waals pode ser calculado considerando as partículas com polímero adsorvido com raio  $(a+L_s)$  (EVERETT, 1988). Ainda, duas situações são possíveis: uma onde as propriedades da camada superficial são semelhantes às propriedades do meio de dispersão, portanto para uma dada distância centro-a-centro, a energia potencial atrativa não será afetada por esta camada superficial como está representado na curva (a) da Figura 3 (EVERETT, 1988). Por outro lado, se a camada for similar ao material da partícula tem-se um aumento (em módulo) da energia potencial atrativa, como na curva (b) da Figura 3 (EVERETT, 1988).



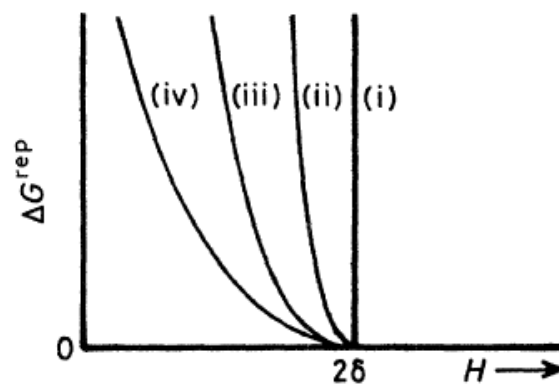
**Figura 4** – Curvas do potencial atrativo de interação quando (a) o polímero tem propriedades similares ao meio de dispersão e (b) quando o polímero tem propriedades similares às da partícula (EVERETT, 1988).

É possível reduzir a diminuição desta energia potencial a partir da escolha do polímero que irá compor a camada adsorvida que, embora fortemente ligada à superfície da partícula, tenha propriedades parecidas com o meio de dispersão (EVERETT, 1988).

Em geral este cenário é incompleto pois a camada polimérica adsorvida não é densa o suficiente para permitir o comportamento da partícula como o de uma superfície rígida (EVERETT, 1988). As cadeias poliméricas irão se estender até o meio de dispersão, criando uma dependência desta interação, portanto a colisão entre as partículas com camadas poliméricas pode causar uma interpenetração dessas camadas, trazendo duas consequências (EVERETT, 1988):

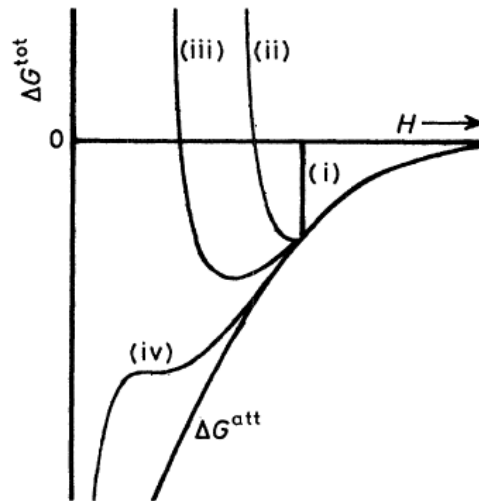
- Aumento na densidade dos segmentos poliméricos: efeitos osmóticos irão causar uma difusão do meio entre as superfícies para reduzir a concentração de segmentos, mantendo as superfícies separadas (EVERETT, 1988).
- Em segundo lugar, como as cadeias poliméricas têm seus segmentos ligados, isto irá restringir as cadeias, reduzindo os estados de conformação que essas cadeias podem adotar (EVERETT, 1988). Isso irá resultar em uma diminuição da entropia do sistema ( $\Delta S < 0$ ) e, por isso, um aumento na energia de Gibbs ( $\Delta G > 0$ ) (EVERETT, 1988).

A segunda consequência descrita acima é chamada de termo entrópico de repulsão e, neste caso, a separação entre os centros das partículas pode ser menor que  $2(a+Ls)$ , mas faz com que a energia potencial repulsiva aumente abruptamente com a diminuição de  $H$ , como mostrado na Figura 4 (EVERETT, 1988a).



*Figura 5 – Contribuição da energia potencial repulsiva para sistemas estericamente estabilizados, onde (i) é uma camada rígida, e de (ii) a (iv) há um decréscimo na densidade da camada adsorvida, com  $\delta$  constante (EVERETT, 1988).*

A magnitude da repulsão irá diminuir com a diminuição da densidade da camada adsorvida (EVERETT, 1988). As curvas de energia potencial total (van der Waals mais repulsão estérica) ficam como estão representadas na Figura 5 (EVERETT, 1988). Se a camada adsorvida for pouco densa, como em (iv) da Figura 5, ela não será capaz de prevenir a agregação das partículas.



**Figura 6** – Energia potencial total de interação ( $\Delta G$ ) para os sistemas representados na Figura 4.

Em uma densidade suficientemente pequena (como na curva iv da Figura 5), a camada adsorvida é incapaz de prevenir que o sistema atinja o mínimo primário (EVERETT, 1988). Para que seja possível explorar este tipo de repulsão, são necessários métodos de preparação de dispersões coloidais que levem a partículas com camadas de polímeros ancorados, com uma natureza o mais diferente possível das partículas, porém com características bastante próximas ao meio e com um comprimento de seus segmentos grande o suficiente para garantir um alto valor de  $\delta$  (EVERETT, 1988).

Por fim, para o caso de polímeros ancorados a partículas, o ideal é que sejam polímeros em blocos dos tipos  $A_m B_n$  ou  $B_n A_m B_n$ , onde os segmentos do tipo A sejam fortemente adsorvidos pelas partículas e os segmentos do tipo B sejam solúveis no meio (EVERETT, 1988).

Para calcular a estabilização polimérica para partículas esféricas, a partir da pressão osmótica de separação em monodispersões concentradas estabilizadas estericamente, pode-se partir dos potenciais de interação de pratos planos (NAPPER, 1983). Evans e Napper (1977) compararam as predições teóricas com resultados experimentos práticos (NAPPER, 1983). A repulsão é obtida a partir da Equação 5, onde  $k$  é a constante de Boltzmann ( $1,3806488 \times 10^{-23}$  J/K),  $T$  é a temperatura em K,  $L_s$  é a espessura da camada de barreira,  $\bar{V}_2$  é o volume molar do polímero,  $\bar{v}_2$  é volume específico do polímero

$$\Delta G^{rep} = \left( \frac{2kTL_s\bar{v}_2}{\bar{V}_2} \right) \ln\left(\frac{1}{\delta_0}\right) \quad (5)$$

$\delta_0$  é dado pela Equação 6, onde  $H_0$  é a distância mínima entre as superfícies das esferas.

$$\delta_0 = H_0/Ls \quad (6)$$

### 3.3.4 ESTABILIDADE COLOIDAL EM PROTETORES SOLARES

É conhecida a importância da fase de pré-dispersão para formulações de protetores solares inorgânicos (TADROS, 2008). Para isso, porém, é preciso entender mais da estabilidade coloidal dos sistemas, onde essa pré-dispersão seja otimizada, tanto para a estabilidade quanto para a atenuação de raios UV (TADROS, 2008). A dispersão reológica e a sua dependência da interação entre as partículas são fatores chave de otimização, porém é importante ressaltar que a otimização de uma formulação de protetor solar não termina por aqui, a incorporação das partículas na emulsão, por exemplo, influencia na sensação da fórmula na pele, sua transparência e até na própria estabilidade (TADROS, 2008).

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. MODELAGEM MATEMÁTICA

Para a execução do modelo matemático baseado nas equações descritas acima foi utilizado o *software* SCILAB versão 6.1.0. SCILAB (<https://www.scilab.org>) que é uma ferramenta gratuita, alternativa ao MATLAB (MATrix LABoratory), que processa dados por meio de equacionamentos matriciais, possibilitando o desenvolvimento de modelos matemáticos (NAGAR, 2017). Para o desenvolvimento deste trabalho um *script* e uma função foram criados, os quais se encontram em anexo. As curvas de energia potencial versus a distância entre partículas foram obtidas a partir das equações propostas por NAPPER (1983) e EVERETT (1988). Para este estudo foram escolhidas as partículas de TiO<sub>2</sub> e ZnO. Além disso, foram realizados cálculos para avaliar-se a influência de cada parâmetro, onde um parâmetro foi variado e os outros foram fixados. A distância  $H$  usada foi de 0 a 50 nm, com um intervalo de 0,01 nm entre os pontos.

### 4.2 PARTÍCULAS COLOIDAIS

A modelagem do sistema coloidal foi realizada a partir de dados tabelados para partículas de dióxido de titânio e óxido de zinco, esqualano (meio dispersivo) e PHS (polímero). Este sistema foi selecionado a partir de revisão da literatura. Além disso, o ZnO e o TiO<sub>2</sub> são os óxidos mais utilizados em protetores solares inorgânicos, trazendo o modelo matemático para a realidade industrial. Os dados das constantes de Hamaker ( $A_{10}$ ) utilizadas foram encontrados na literatura, sendo assumidos os valores de  $9,21 \times 10^{-20}$  J para o ZnO e  $15,3 \times 10^{-20}$  J para o TiO<sub>2</sub> no vácuo (BERGSTRÖM, 1997). Além disso, o valor para a constante de Hamaker do esqualano ( $A_{20} = 1,6 \times 10^{-21}$  J) foi encontrado também na literatura (HORWATT, 1989). Para o ácido polihidroxiesteárico (PHS), os valores de  $\overline{V}_2$ ,  $\overline{v}_2$  e  $L_s$  foram estimados pela autora com base na literatura.

### 4.3. CÁLCULO DA ENERGIA POTENCIAL DE INTERAÇÃO ATRATIVA

Para o cálculo da energia potencial de interação atrativa ( $\Delta G^{atr}$ ), não retardada, entre duas partículas esféricas foi utilizada a Equação 3 descrita por EVERETT (1988). Foram plotados os gráficos de  $\Delta G^{atr}$  em função da distância ( $H$ ) entre as partículas, com o valor da constante de Hamaker ( $A_H$ ) das partículas de TiO<sub>2</sub>

e ZnO no solvente esqualano, para cada caso, obtido através da Equação 4 (EVERETT, 1988). Além disso, estes parâmetros foram modificados individualmente, a fim de verificar a influência de cada um destes deles na energia potencial atrativa.

#### 4.4. CÁLCULO DA ENERGIA POTENCIAL DE INTERAÇÃO REPULSIVA

Para a obtenção da energia potencial repulsiva ( $\Delta G^{\text{rep}}$ ) foi utilizada a Equação 5. A temperatura foi fixa em 298,15 K, e o valor da constante de Boltzmann utilizada foi  $1,3806488 \times 10^{-23}$  J/K. Os valores para o polímero ácido polihidroxiesteárico (PHS) foram arbitrados para obter-se uma curva da energia potencial de repulsão com a mesma ordem de grandeza da energia potencial de interação atrativa (em módulo), exceto o valor da espessura de camada adsorvida ( $L_s$ ), que a partir de NADEN (2015) foi obtida como  $9,36 \times 10^{-9}$  m. Foram plotadas curvas de  $\Delta G^{\text{rep}}$  em função da distância ( $H$ ). Além disso, estes parâmetros foram modificados individualmente, com a finalidade de verificar a influência de cada um destes parâmetros na energia potencial repulsiva.

#### 4.5. CÁLCULO DA ENERGIA POTENCIAL TOTAL DE INTERAÇÃO

Para o cálculo da energia total de interação, foi feita a soma das energias potencial atrativa e repulsiva. Para verificar a influência de cada parâmetro do modelo, tanto da energia potencial atrativa, quanto da energia potencial repulsiva, os gráficos da energia total de interação com a modificação dos parâmetros foram plotados. Os valores fixados estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores dos parâmetros para verificação de suas influências individuais.

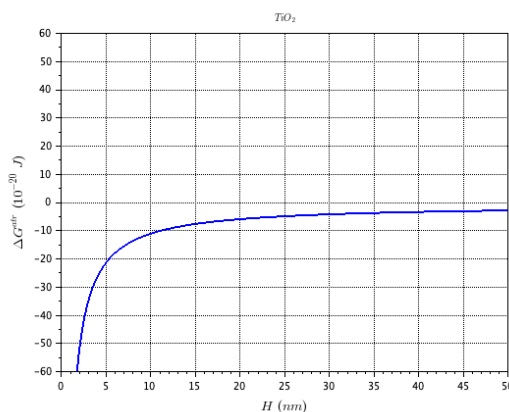
<b>Parâmetro Fixado</b>	<b>Valor</b>
Temperatura (T)	298,15 K
$L_s$	$10 \times 10^{-9}$ m
$\bar{v}_2$	$2 \times 10^{-17}$ m <sup>3</sup> /kg
$\bar{V}_2$	$2 \times 10^{-3}$ m <sup>3</sup> /mol
Raio da partícula coloidal (a)	$100 \times 10^{-9}$ m
Constante de Hamaker para duas partículas do material 1 no vácuo ( $A_{10}$ )	$15 \times 10^{-20}$ J
Constante de Hamaker para duas gotículas do líquido 2 no vácuo ( $A_{20}$ )	$1,5 \times 10^{-21}$ J

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. RESULTADOS OBTIDOS PARA O $\text{TiO}_2$

#### 5.1.1. ENERGIA POTENCIAL ATRATIVA PARA O $\text{TiO}_2$

A curva da energia potencial atrativa ( $\Delta G^{attr}$ ) versus a distância de separação ( $H$ ) para as partículas de  $\text{TiO}_2$  em esqualano é mostrado na Figura 7.

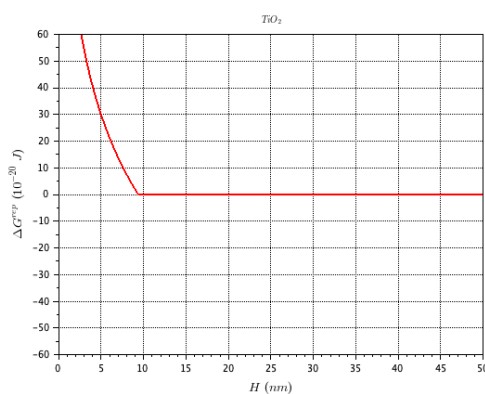


**Figura 7** – Curva da energia potencial atrativa ( $\Delta G^{attr}$ ) para o  $\text{TiO}_2$  em função de  $H$ .  $T = 298,15\text{K}$ ,  $A_{10} = 15,3 \times 10^{-20} \text{ J}$  e  $A_{20} = 1,6 \times 10^{-21} \text{ J}$ .

A curva de  $\Delta G^{attr}$  versus  $H$  para o  $\text{TiO}_2$  em esqualano possui perfil semelhante ao esperado pela literatura, ver Figura 2, curva (i)), em que  $\Delta G^{attr}$  fica mais negativo (mais atrativo), conforme  $H$  diminui.

#### 5.1.2. ENERGIA POTENCIAL REPULSIVA PARA $\text{TiO}_2$

A curva da energia potencial repulsiva ( $\Delta G^{rep}$ ) versus a distância de separação ( $H$ ) para as partículas de  $\text{TiO}_2$  em esqualano com PHS é mostrado na Figura 8.

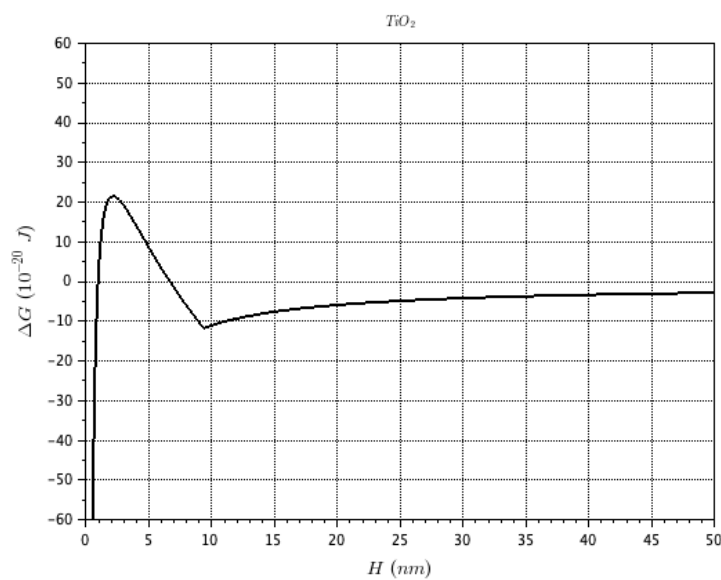


**Figura 8** - Curva da energia potencial repulsiva para o  $\text{TiO}_2$  disperso em esqualano em função de  $H$  (nm) para a temperatura de  $298,15\text{K}$ , constante de Boltzmann de  $1,3806488 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ , espessura da camada de PHS de  $9,36 \times 10^{-9} \text{ m}$ , volume específico parcial do polímero de  $2,0 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{kg}$  e volume molar do polímero de  $1950 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ .

A curva de  $\Delta G^{rep}$  versus  $H$  para o  $\text{TiO}_2$  em esqualano com o polímero PHS possui perfil semelhante ao esperado pela literatura para a repulsão estérica (ver Figura 5, curva (iv)), onde  $\Delta G^{rep}$  aumenta significativamente conforme a distância  $H$  diminui, e em valores menores que o  $L_s$ .

### 5.1.3. ENERGIA POTENCIAL TOTAL DE INTERAÇÃO PARA O $\text{TiO}_2$

Para a energia potencial total de interação das partículas de  $\text{TiO}_2$  em esqualano e com PHS foram somadas as curvas das Figuras 7 e 8, resultando na Figura 9.



**Figura 9** - Energia potencial total de interação para as partículas de  $\text{TiO}_2$  versus a distância de separação entre elas em esqualano, para protetores solares.  $T = 298,15\text{K}$ , e  $A_{10} = 15,3 \times 10^{-20} \text{ J}$  e  $A_{20} = 1,6 \times 10^{-21}$  constante de Boltzmann de  $1.3806488 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ , espessura da camada de PHS de  $9,36 \times 10^{-9} \text{ m}$ , volume específico parcial do polímero de  $2,0 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{kg}$  e volume molar do polímero de  $1950 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ .

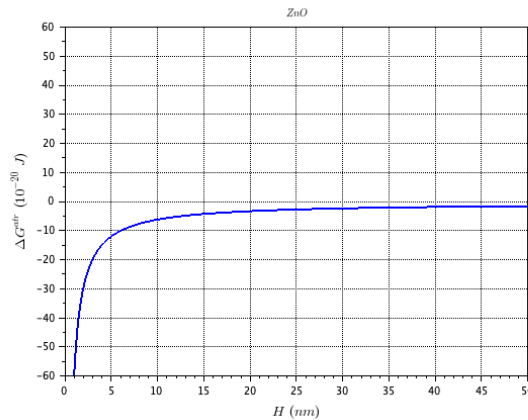
Assim, podemos observar que a energia total de interação, nestas condições, é muito próxima à indicada na literatura (ver Figura 6). Ainda, o ponto de máximo (ou barreira energética) significativo indica que o sistema coloidal é estável.



## 5.2. RESULTADOS OBTIDOS PARA O ZnO

### 5.2.1. ENERGIA POTENCIAL ATRATIVA PARA O ZnO

A curva da energia potencial atrativa ( $\Delta G^{atr}$ ) versus a distância de separação ( $H$ ) para as partículas de ZnO em esqualano é mostrado na Figura 10.

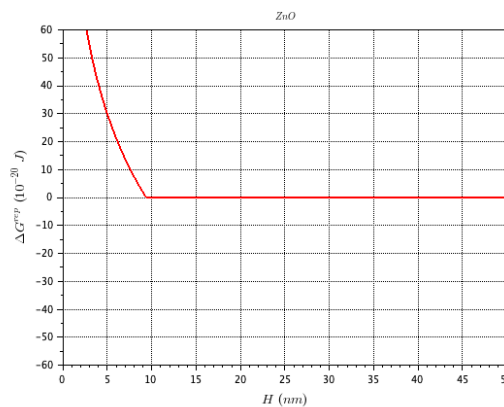


**Figura 10** - Curva da energia potencial atrativa ( $\Delta G^{atr}$ ) para o ZnO em função de  $H$ .  $T= 298,15K$ ,  $A_{10} = 9,21 \times 10^{-20}$  J e  $A_{20} = 1,6 \times 10^{-21}$  J.

Assim como para o  $TiO_2$  curva de  $\Delta G^{atr}$  versus  $H$  para o ZnO em esqualano possui perfil semelhante ao esperado pela literatura (ver Figura 1, curva (i)), em que  $\Delta G^{atr}$  fica mais negativo (mais atrativo), conforme  $H$  diminui.

### 5.2.2. ENERGIA POTENCIAL REPULSIVA PARA ZnO

A curva da energia potencial repulsiva ( $\Delta G^{rep}$ ) versus a distância de separação ( $H$ ) para as partículas de ZnO em esqualano com o polímero PHS é mostrado na Figura 11.

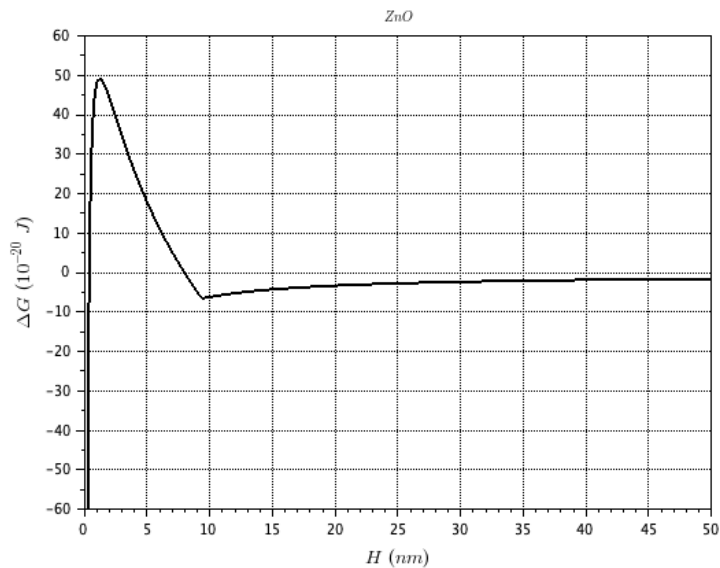


**Figura 11** - Curva da energia potencial repulsiva para o ZnO disperso em esqualano em função de  $H$  (nm) para a temperatura de 298,15K, constante de Boltzmann de  $1,3806488 \times 10^{-23}$  J/K, espessura da camada de PHS de  $9,36 \times 10^{-9}$  m, volume específico parcial do polímero de  $2,0 \times 10^{-17}$  m<sup>3</sup>/kg e volume molar do polímero de  $1950 \times 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/mol.

A curva de  $\Delta G^{rep}$  versus  $H$  para o ZnO em esqualano com o polímero PHS possui perfil semelhante ao esperado pela literatura para a repulsão estérica (ver Figura 4, curva (iv)), onde  $\Delta G^{rep}$  aumenta significativamente conforme a distância  $H$  diminui, e em valores menores que o  $L_s$ .

### 5.2.3. ENERGIA POTENCIAL TOTAL DE INTERAÇÃO PARA O ZnO

Para a energia potencial total de interação das partículas de ZnO em esqualano e com o polímero PHS foram somadas as curvas das Figuras 10 e 11, resultando na Figura 12.



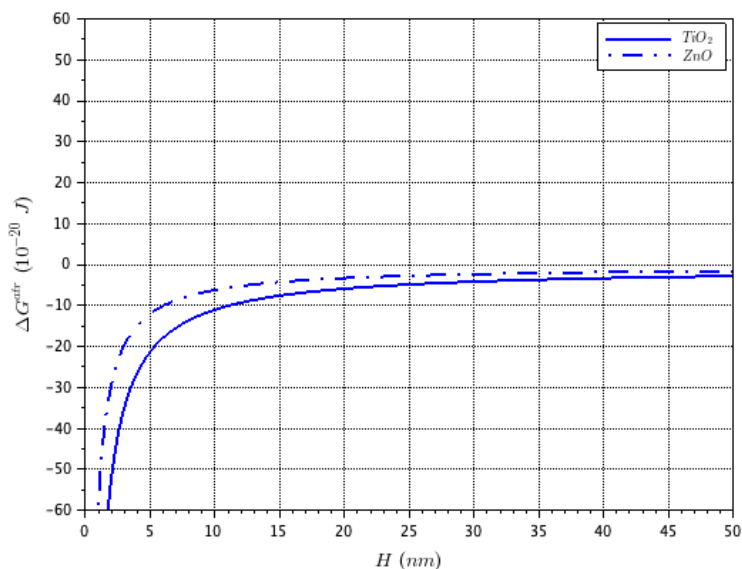
**Figura 12** - Energia potencial total de interação para as partículas de ZnO versus a distância de separação entre elas em esqualano, para protetores solares.  $T = 298,15K$ , e  $A_{10} = 9,21 \times 10^{-20} J$  e  $A_{20} = 1,6 \times 10^{-21}$  constante de Boltzmann de  $1,3806488 \times 10^{-23} J/K$ , espessura da camada de PHS de  $9,36 \times 10^{-9} m$ , volume específico parcial do polímero de  $2,0 \times 10^{-17} m^3/kg$  e volume molar do polímero de  $1950 \times 10^{-6} m^3/mol$ .

Assim, pode-se observar que a energia total de interação para o ZnO, nestas condições, é muito próxima à indicada na literatura (ver Figura 6). Ainda, o ponto de máximo (ou barreira energética) significativo indica que o sistema coloidal é estável, assim como observado para o  $TiO_2$ .

### 5.3. COMPARAÇÃO ENTRE ZnO E TiO<sub>2</sub>

#### 5.3.1. ENERGIA POTENCIAL DE INTERAÇÃO ATRATIVA

Na Figura 13 apresenta-se a comparação das curvas das energias potenciais atrativas ( $\Delta G^{atr}$ ) versus a distância de separação ( $H$ ) para as partículas de TiO<sub>2</sub> e ZnO em esqualano.

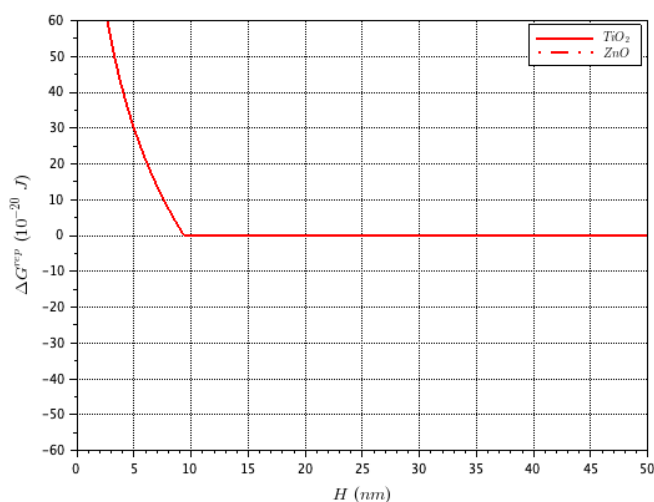


**Figura 13** – Comparação entre as curvas das energias potenciais atrativas ( $\Delta G^{atr}$ ) para o ZnO e TiO<sub>2</sub> em função de  $H$ .  $T = 298,15K$ , e  $A_{10} = 9,21 \times 10^{-20} J$  para o ZnO e  $A_{10} = 15,3 \times 10^{-20} J$  para TiO<sub>2</sub> e  $A_{20} = 1,6 \times 10^{-21} J$ .

Assim, pode-se observar que a energia potencial atrativa para o óxido de zinco é maior que para o dióxido de titânio até um valor de distância de separação entre as partículas em esqualano de aproximadamente 45 nm. Após este valor as curvas convergem para a igualdade.

#### 5.3.2. ENERGIA POTENCIAL DE INTERAÇÃO REPULSIVA

Na Figura 14 apresenta-se a comparação das curvas das energias potenciais repulsivas ( $\Delta G^{rep}$ ) versus a distância de separação ( $H$ ) para as partículas de TiO<sub>2</sub> e ZnO em esqualano na presença do polímero PHS.

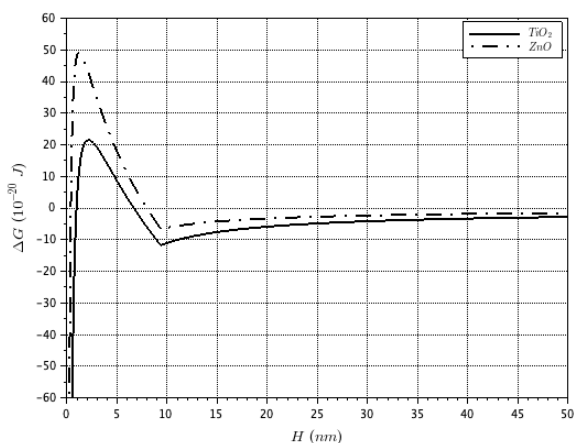


**Figura 14** – Comparação entre as curvas das energias potenciais repulsivas para o ZnO e  $TiO_2$  dispersos em esqualano em função de  $H$  (nm) para a temperatura de 298,15K, constante de Boltzmann de  $1,3806488 \times 10^{-23}$  J/K, espessura da camada de PHS de  $9,36 \times 10^{-9}$  m, volume específico parcial do polímero de  $2,0 \times 10^{-17}$  m<sup>3</sup>/kg e volume molar do polímero de  $1950 \times 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/mol.

A partir da Figura 14 pode-se perceber que, como os parâmetros de repulsão independem da natureza das partículas e, sim da natureza do polímero, as curvas para ambas as partículas, no mesmo solvente e com o mesmo polímero, ficam iguais.

### 5.3.3 ENERGIA POTENCIAL TOTAL DE INTERAÇÃO

Para as curvas das energias potenciais totais de interação das partículas de ZnO e  $TiO_2$  em esqualano e com o polímero PHS, foram somadas as curvas das Figuras 13 e 14, resultando na Figura 15.



**Figura 15** – Curvas das energias potenciais totais de interação para as partículas de ZnO e  $TiO_2$  versus a distância de separação entre elas em esqualano, para protetores solares.  $T = 298,15$  K, e  $A_{10} = 9,21 \times 10^{-20}$  J e  $A_{20} = 1,6 \times 10^{-21}$  J  $A_{10} = 9,21 \times 10^{-20}$  J para o ZnO e  $A_{10} = 15,3 \times 10^{-20}$  J para  $TiO_2$  constante de Boltzmann de  $1.3806488 \times 10^{-23}$  J/K, espessura da camada de PHS de  $9,36 \times 10^{-9}$  m, volume específico parcial do polímero de  $2,0 \times 10^{-17}$  m<sup>3</sup>/kg e volume molar do polímero de  $1950 \times 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/mol.

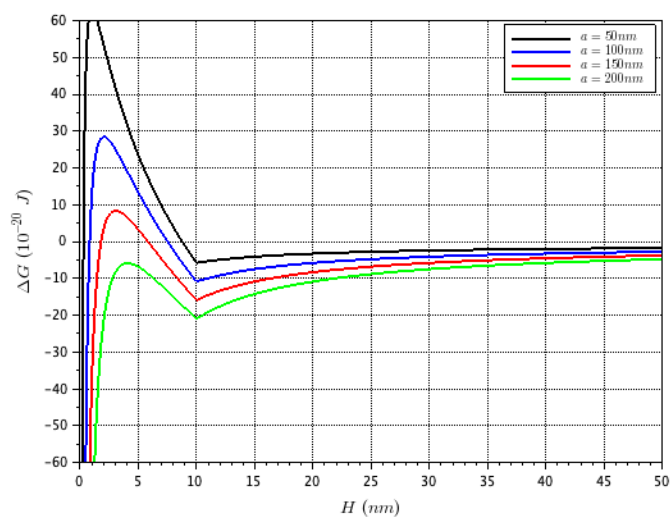
Na Figura 15, onde são mostradas as curvas das energias totais de interação das partículas de ZnO e TiO<sub>2</sub> versus a distância de separação das partículas, podemos notar, que ao possuir uma maior energia potencial atrativa (em módulo), o dióxido de titânio apresenta uma menor energia potencial total quando comparado ao óxido de zinco. Podemos relacionar isto a maior constante de Hamaker para o TiO<sub>2</sub>, uma vez que todos os outros parâmetros são iguais para ambas as partículas.

#### 5.4. VARIACÃO DOS PARÂMETROS DO MODELO PARA ESTUDO DE SUAS INFLUÊNCIAS

Foi realizada uma avaliação da influência dos parâmetros do modelo na energia potencial total de interação entre as partículas versus a distância de separação entre as mesmas.

##### 5.4.1. INFLUÊNCIA DO RAIÃO DAS PARTÍCULAS

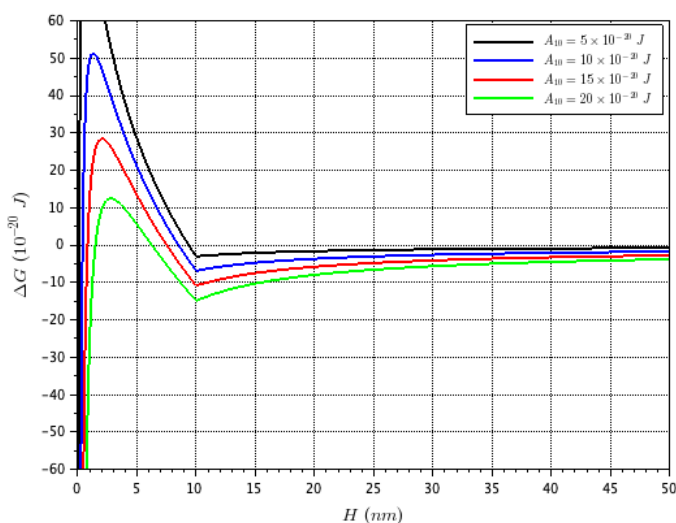
Para este estudo foram selecionados quatro tamanhos de partículas (50, 100, 150 e 200 nm). Os outros parâmetros do modelo foram fixos conforme a Tabela 1. Foi obtida, desta forma, a Figura 16. Nela podemos observar que o tamanho das partículas tem influência significativa para barreira energética do modelo, onde quanto menor o raio das partículas, maior será a energia potencial total entre elas, se levarmos em consideração uma dada distância de separação entre elas.



**Figura 16** – Energia potencial de interação total para as partículas quando seus raios variam entre 200 (verde), 150 (vermelho), 100 (azul) e 50 (preto) nm versus a distância de separação entre elas.

#### 5.4.2. INFLUÊNCIA DA CONSTANTE DE HAMAKER DO MATERIAL 1 NO VÁCUO

Para este estudo foram selecionados quatro valores para a constante de Hamaker referente à interação entre duas partículas sólidas do material 1 no vácuo ( $5 \times 10^{-20}$ ,  $10 \times 10^{-20}$ ,  $15 \times 10^{-20}$  e  $20 \times 10^{-20}$  J). Os outros parâmetros do modelo foram fixados conforme a Tabela 1. Foi obtida, desta forma, a Figura 17, onde podemos observar o aumento da energia potencial total de interação conforme diminui a constante de Hamaker. Isto ocorre pois, ao diminuir (em módulo) a energia potencial atrativa (resultante de uma menor constante de Hamaker), têm-se uma maior influência da energia potencial repulsiva, resultando em um maior  $\Delta G$  (energia potencial total) para um dado  $H$ .

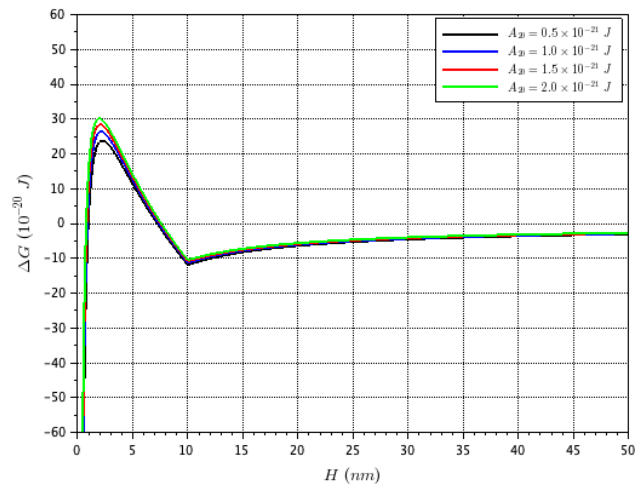


**Figura 17** - Energia potencial de interação total para as partículas quando a constante de Hamaker para o material 1 no vácuo varia entre 20 (verde), 15 (vermelho), 10 (azul) e 5 (preto)  $\times 10^{-20}$  J.

#### 5.4.3. INFLUÊNCIA DA CONSTANTE DE HAMAKER DO MATERIAL 2 NO VÁCUO

Para este estudo foram selecionados quatro valores para a constante de Hamaker referente à interação entre duas gotículas do líquido (material 2/meio de dispersão) no vácuo ( $0,5 \times 10^{-21}$ ,  $1,0 \times 10^{-21}$ ,  $1,5 \times 10^{-21}$  e  $2,0 \times 10^{-21}$  J). Os outros parâmetros do modelo foram fixados conforme a Tabela 1. Foi obtido desta forma a

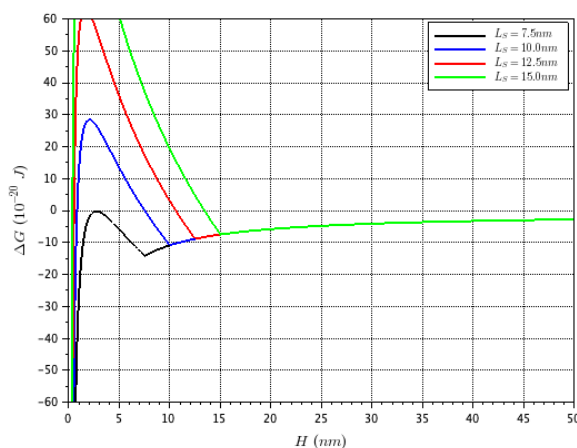
Figura 18, onde não podemos observar uma variação significativa da energia potencial total.



**Figura 18** – Curvas das energias potenciais totais de interação para as partículas quando a constante de Hamaker do material 2 varia entre 2,0 (verde), 1,5 (vermelho), 1,0 (azul) e 0,5 (preto)  $\times 10^{-21}$  J.

#### 5.4.4. INFLUÊNCIA DA ESPESSURA DA CAMADA DE POLÍMERO ADSORVIDA

Para este estudo foram selecionados quatro valores para a espessura da camada do polímero PHS adsorvido ( $7,5 \times 10^{-9}$ ,  $10 \times 10^{-9}$ ,  $12,5 \times 10^{-9}$  e  $15,0 \times 10^{-9}$  m). Os outros parâmetros do modelo foram fixados conforme a Tabela 1. Foi obtida, desta forma, a Figura 19, onde podemos observar uma grande variação da energia potencial total com a variação de  $L_s$

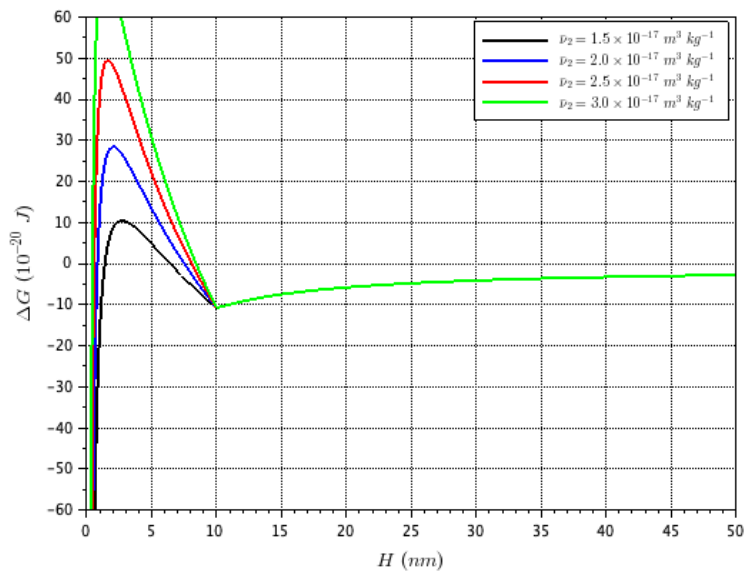


**Figura 19** -Curvas das energias potenciais de interação total para as partículas quando a espessura de camada do polímero PHS varia entre 15,0 (verde), 12,5 (vermelho), 10 (azul) e 7,5 (preto)  $\times 10^{-9}$  m versus a distância de separação entre elas.

Pode-se observar na Figura 19 que, quanto maior o  $L_s$ , maior é o alcance da repulsão entre as partículas, ou seja, a repulsão inicia em valores de  $H$  maiores.

#### 5.4.4. INFLUÊNCIA DO VOLUME ESPECÍFICO PARCIAL DO POLÍMERO

Para este estudo foram selecionados quatro valores para volume específico parcial do polímero PHS ( $1,5 \times 10^{-17}$ ,  $2,0 \times 10^{-17}$ ,  $2,5 \times 10^{-17}$  e  $3,0 \times 10^{-17}$   $\text{m}^3/\text{kg}$ ). Os outros parâmetros do modelo foram fixados conforme a Tabela 1. Desta forma, a Figura 20 foi obtida. Aqui pode-se observar uma grande influência do volume específico parcial do polímero, o qual está relacionado com a densidade da camada polimérica adsorvida, na curva de  $\Delta G$  versus  $H$ .

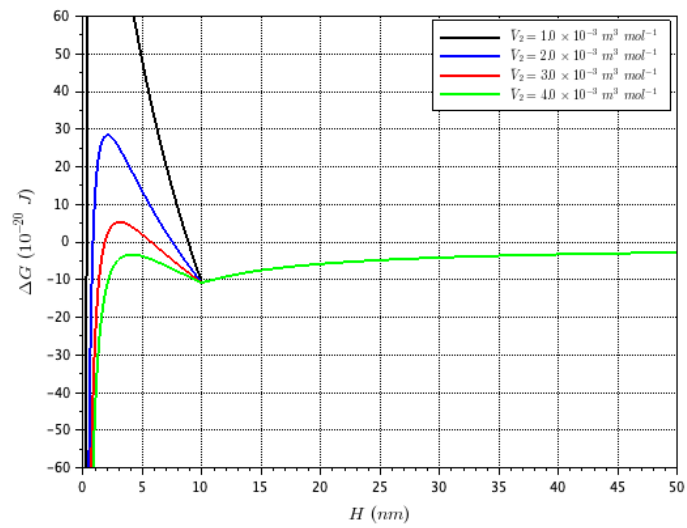


**Figura 20** - Curvas das energias potenciais de interação total para as partículas quando o volume parcial do polímero PHS varia entre 1,5 (preto), 2,0 (azul), 2,5 (vermelho) e 3,0 (verde)  $\times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{kg}$  versus a distância de separação entre elas.

#### 5.4.5. INFLUÊNCIA DO VOLUME MOLAR DO POLÍMERO

Para este estudo foram selecionados quatro valores para o volume molar do polímero PHS ( $1,0 \times 10^{-3}$ ,  $2,0 \times 10^{-3}$ ,  $3,0 \times 10^{-3}$  e  $4,0 \times 10^{-3}$   $\text{m}^3/\text{mol}$ ). Os outros parâmetros do modelo foram fixados conforme a Tabela 1. Desta forma, a Figura 21 foi obtida, onde também pode-se verificar uma influência significativa do parâmetro analisado nas curvas de energia potencial total de interação versus a distância de separação.





**Figura 21** - Energia potencial de interação total para as partículas quando o volume molar do polímero PHS varia entre 1,0 (preto), 2,0 (azul), 3,0 (vermelho) e 4,0 (verde)  $\times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$  versus a distância de separação entre elas.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstram que o comportamento dos sistemas coloidais estudados pode ser explicado pelo modelo matemático utilizado, com base nas curvas de energias potenciais de atração, repulsão e total de interação obtidas. O ZnO apresentou um comportamento ligeiramente melhor que o TiO<sub>2</sub> em relação à estabilidade coloidal, apresentando uma maior barreira energética. Isto pode ser explicado por seu menor valor da constante de Hamaker ( $A_{10}$ ).

Todos os parâmetros do modelo estudados mostraram alguma influência nos resultados. Porém, os parâmetros relacionados ao polímero, como volume molar, volume específico parcial e espessura da camada adsorvida foram os mais significativos. Isto pode ser atribuído ao fato de que a energia potencial de repulsão estérica está diretamente relacionada a estas variáveis. Outras variáveis, como a constante de Hamaker das partículas no vácuo e o raio das mesmas também influenciam na estabilidade coloidal, porém de maneira menos significativa. O parâmetro que menos influência teve no modelo foi a constante de Hamaker para duas gotículas do líquido no vácuo.

O modelo matemático utilizado mostrou-se adequado para a compreensão de forma quantitativa das curvas de energia potencial de interação versus a distância de separação entre as partículas.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- BERGSTRÖM, Lennart. Hamaker constants of inorganic materials. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 70, n. 1–3, p. 125–169, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(97\)00003-1](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(97)00003-1)
- DE ARAUJO, T S; DE SOUZA, S O. **Protetores solares e os efeitos da radiação ultravioleta** *Scientia Plena*. 2008. Disponível em: [www.scientiaplenu.org.br/114807](http://www.scientiaplenu.org.br/114807). Acesso em: 7 fev. 2021.
- DRÉNO, B. *et al.* Safety of titanium dioxide nanoparticles in cosmetics. **Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology**, v. 33, n. S7, p. 34–46, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jdv.15943>
- EVERETT, D. H. Basic Principles of Colloid Science. **Royal Society of Chemistry**, l, v. 4, p. 1–53, 1988.
- FLOR, Juliana; DAVOLOS, Marian Rosaly; CORREA, Marcos Antonio. **PROTETORES SOLARES** *Quim. Nova*. 2007.
- GASPARRO, Francis P.; MITCHNICK, Mark; NASH, J. Frank. A Review of Sunscreen Safety and Efficacy. **Photochemistry and Photobiology**, v. 68, n. 3, p. 243–256, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1998.tb09677.x>
- HORWATT, Steven *et al.* horwatt1989.pdf. **American Chemical Society**, v. 62, p. 928–938, 1989.
- KIM, Se Kwon; KARADENIZ, Fatih. **Biological Importance and Applications of Squalene and Squalane**. 1. ed.: Elsevier Inc., 2012. ISSN 10434526. v. 65 Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-416003-3.00014-7>
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: [http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0211\\_14\\_07\\_2005.html](http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0211_14_07_2005.html). Acesso em: 13 fev. 2021.
- NADEN, Benjamin J. *et al.* Adsorption of poly(hydroxystearic acid) to TiO<sub>2</sub> nanoparticles, studied using gel permeation chromatography. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 478, p. 36–44, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.03.046>

- NAGAR, Sandeep. Introduction to Scilab. **Introduction to Scilab**, n. November, p. 1–14, 2017. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/978-1-4842-3192-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4842-3192-0_1)
- NAPPER, Donald H. **Polymeric stabilisation of colloidal dispersions**. 1983.
- SANTANA BALOGH, Tatiana *et al.* **Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção \* Ultraviolet radiation protection: current available resources in photoprotection**.
- SCHNEIDER, Samantha L.; LIM, Henry W. A review of inorganic UV filters zinc oxide and titanium dioxide. **Photodermatology Photoimmunology and Photomedicine**, v. 35, n. 6, p. 442–446, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/phpp.12439>
- TADROS, Tharwat F. and **Personal Care Edited by Colloids and Interface Science Series Colloid Stability Colloid Stability and Applications in Pharmacy Colloids in Cosmetics and Personal Care Colloids in Agrochemicals Colloids in Paints**. 2008. v. 4
- WOLF, Ronni *et al.* Sunscreens. **Clinics in Dermatology**, v. 19, n. 4, p. 452–459, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0738-081X\(01\)00190-0](https://doi.org/10.1016/S0738-081X(01)00190-0)

## 8. ANEXOS

### 8.1. Script do modelo

```
// Modelo para estabilidade coloidal de protetores solares

// Alexandre Englert e Cristina Missaglia

// 06/05/21

clear
clc

// Constantes globais

global k
k = 1.3806488E-23; // Constante de Boltzmann (J K-1)

////////////////////////////////////

// TiO2 (1)

// Parâmetros do modelo

T_1 = 298.15; // Temperatura (K)
a_1 = 100E-9; // Raio da partícula coloidal (m)
//A_10_1 = 37.9*k*T_1; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas de TiO2 no vácuo (J) / Valor
para TiO2|vácuo|TiO2 (Tabela 1 / Artigo "The Hamaker Coefficient (...)", Buscall, R., 1993, Colloids and Surfaces
A)
A_10_1 = 15.3E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas de TiO2 no vácuo (J) / Valor
para TiO2|vácuo|TiO2 (Tabela 4 / "Full Lifshitz" / Artigo do Lennart Bergstrom, 1997, Advances in Colloid and
Interface Science)

A_20_1 = 1.6E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas de esqualano no vácuo (J) //
Valor obtido na Tabela II do artigo "The influence of (...)" de Howartt et al. (1989)
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_1 = 9.36E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m) // Valor obtido para o PHS 1400 (artigo do
Naden et al. 2015)
ni_2_barra_1 = 2.0E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1) // Valor arbitrado para obter-se
uma curva da energia potencial de repulsão com a mesma ordem de grande da energia potencial de interação
atrativa
V_2_barra_1 = 1950E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1) / Valor obtido do livro do Napper - "Polymeric
Stabilization of Colloidal Dispersions" (p. 261) - polímero: poli(oxietileno) de massa molar igual a ~ 2000 g/mol

exec('modelo.sci')
[H_1,delta_G_atr_1,delta_G_rep_1,delta_G_1] = modelo(T_1,a_1,A_10_1,A_20_1,L_S_1,ni_2_barra_1,V_2_barra_1)

// Gráfico da energia potencial de interação atrativa de van der Waals entre
// as partículas versus a distância de separação entre as mesmas

scf(1)
plot(H_1*1E9,delta_G_atr_1*1E20,'b','linewidth',2)
xlabel('$H$ (nm)', 'fontsize',3)
ylabel('$\Delta G^{atr}$ (10^{-20})$', 'fontsize',3)
title('$TiO_{2}$')
xgrid
mtlb_axis([0 50 -60 60])
xs2png(gcf(),'figura1.png')

// Gráfico da energia potencial de interação repulsiva (i.e. repulsão estérica) entre
// as partículas versus a distância de separação entre as mesmas

scf(2)
plot(H_1*1E9,delta_G_rep_1*1E20,'r','linewidth',2)
xlabel('$H$ (nm)', 'fontsize',3)
```

```

ylabel('\Delta G^{rep}\ (10^{-20}\ J)$','fontsize',3)
title('$TiO_{2}$')
xgrid
mtlb_axis([0 50 -60 60])
xs2png(gcf(),'figura2.png')

// Gráfico da energia potencial total de interação entre as partículas versus a distância de separação entre as
mesmas

scf(3)
plot(H_1*1E9,delta_G_1*1E20,'k','linewidth',2)
xlabel('$H\ (nm)$','fontsize',3)
ylabel('\Delta G\ (10^{-20}\ J)$','fontsize',3)
title('$TiO_{2}$')
xgrid
mtlb_axis([0 50 -60 60])
xs2png(gcf(),'figura3.png')

////////////////////////////////////

// ZnO (2)

// Parâmetros do modelo

T_2 = 298.15; // Temperatura (K)
a_2 = 100E-9; // Raio da partícula coloidal (m)
A_10_2 = 9.21E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas de ZnO no vácuo (J) / Valor
para ZnO/vácuo/ZnO (Tabela 4 / "Full Lifshitz" / Artigo do Lennart Bergstrom, 1997, Advances in Colloid and
Interface Science)

A_20_2 = 1.6E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas de esqualano no vácuo (J) //
Valor obtido na Tabela II do artigo "The influence of (...)" de Howartt et al. (1989)
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_2 = 9.36E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m) // Valor obtido para o PHS 1400 (artigo do
Naden et al. 2015)
ni_2_barra_2 = 2.0E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1) // Valor arbitrado para obter-se
uma curva da energia potencial de repulsão com a mesma ordem de grande da energia potencial de interação
atrativa
V_2_barra_2 = 1950E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1) / Valor obtido do livro do Napper - "Polymeric
Stabilization of Colloidal Dispersions" (p. 261) - polímero: poli(oxietileno) de massa molar igual a ~ 2000 g/mol

exec('modelo.sci')
[H_2,delta_G_atr_2,delta_G_rep_2,delta_G_2] = modelo(T_2,a_2,A_10_2,A_20_2,L_S_2,ni_2_barra_2,V_2_barra_2)

// Gráfico da energia potencial de interação atrativa de van der Waals entre
// as partículas versus a distância de separação entre as mesmas

scf(4)
plot(H_2*1E9,delta_G_atr_2*1E20,'b','linewidth',2)
xlabel('$H\ (nm)$','fontsize',3)
ylabel('\Delta G^{atr}\ (10^{-20}\ J)$','fontsize',3)
title('$ZnO$')
xgrid
mtlb_axis([0 50 -60 60])
xs2png(gcf(),'figura4.png')

// Gráfico da energia potencial de interação repulsiva (i.e. repulsão estérica) entre
// as partículas versus a distância de separação entre as mesmas

scf(5)
plot(H_2*1E9,delta_G_rep_2*1E20,'r','linewidth',2)
xlabel('$H\ (nm)$','fontsize',3)
ylabel('\Delta G^{rep}\ (10^{-20}\ J)$','fontsize',3)
title('$ZnO$')
xgrid
mtlb_axis([0 50 -60 60])

```

```

xs2png(gcf(),'figura5.png')

// Gráfico da energia potencial total de interação entre as partículas versus a distância de separação entre as
// mesmas

scf(6)
plot(H_2*1E9,delta_G_2*1E20,'k','linewidth',2)
xlabel('$H\ (nm)$','fontsize',3)
ylabel('$\Delta G\ (10^{-20}\ J)$','fontsize',3)
title('$ZnO$')
xgrid
mtlb_axis([0 50 -60 60])
xs2png(gcf(),'figura6.png')

```

////////////////////////////////////

// Comparação entre TiO2 e ZnO

// Gráfico da energia potencial de interação atrativa de van der Waals entre  
// as partículas versus a distância de separação entre as mesmas

```

scf(7)
plot(H_1*1E9,delta_G_atr_1*1E20,'b-','linewidth',2)
plot(H_2*1E9,delta_G_atr_2*1E20,'b-','linewidth',2)
xlabel('$H\ (nm)$','fontsize',3)
ylabel('$\Delta G^{atr}\ (10^{-20}\ J)$','fontsize',3)
legend('$TiO_{2}$','$ZnO$')
xgrid
mtlb_axis([0 50 -60 60])
xs2png(gcf(),'figura7.png')

```

// Gráfico da energia potencial de interação repulsiva (i.e. repulsão estérica) entre  
// as partículas versus a distância de separação entre as mesmas

```

scf(8)
plot(H_1*1E9,delta_G_rep_1*1E20,'r-','linewidth',2)
plot(H_2*1E9,delta_G_rep_2*1E20,'r-','linewidth',2)
xlabel('$H\ (nm)$','fontsize',3)
ylabel('$\Delta G^{rep}\ (10^{-20}\ J)$','fontsize',3)
legend('$TiO_{2}$','$ZnO$')
xgrid
mtlb_axis([0 50 -60 60])
xs2png(gcf(),'figura8.png')

```

// Gráfico da energia potencial total de interação entre as partículas versus a distância de separação entre as  
// mesmas

```

scf(9)
plot(H_1*1E9,delta_G_1*1E20,'k-','linewidth',2)
plot(H_2*1E9,delta_G_2*1E20,'k-','linewidth',2)
xlabel('$H\ (nm)$','fontsize',3)
ylabel('$\Delta G\ (10^{-20}\ J)$','fontsize',3)
legend('$TiO_{2}$','$ZnO$')
xgrid
mtlb_axis([0 50 -60 60])
xs2png(gcf(),'figura9.png')

```

////////////////////////////////////

// Avaliação da influência dos parâmetros do modelo na energia potencial total de interação entre as partículas  
// versus a distância de separação entre as mesmas

// Influência do raio das partículas (a)

// Condição (3) // a = 50 nm

// Parâmetros do modelo

```
T_3 = 298.15; // Temperatura (K)
a_3 = 50E-9; // Raio da partícula coloidal (m)
A_10_3 = 15E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo (J)
A_20_3 = 1.5E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão) no vácuo (J)
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_3 = 10E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
ni_2_barra_3 = 2.0E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
V_2_barra_3 = 2000E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1)
```

```
exec('modelo.sci')
```

```
[H_3,delta_G_atr_3,delta_G_rep_3,delta_G_3] = modelo(T_3,a_3,A_10_3,A_20_3,L_S_3,ni_2_barra_3,V_2_barra_3)
```

// Condição (4) //  $a = 100$  nm

// Parâmetros do modelo

```
T_4 = 298.15; // Temperatura (K)
a_4 = 100E-9; // Raio da partícula coloidal (m)
A_10_4 = 15E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo (J)
A_20_4 = 1.5E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão) no vácuo (J)
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_4 = 10E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
ni_2_barra_4 = 2.0E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
V_2_barra_4 = 2000E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1)
```

```
exec('modelo.sci')
```

```
[H_4,delta_G_atr_4,delta_G_rep_4,delta_G_4] = modelo(T_4,a_4,A_10_4,A_20_4,L_S_4,ni_2_barra_4,V_2_barra_4)
```

// Condição (5) //  $a = 150$  nm

// Parâmetros do modelo

```
T_5 = 298.15; // Temperatura (K)
a_5 = 150E-9; // Raio da partícula coloidal (m)
A_10_5 = 15E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo (J)
A_20_5 = 1.5E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão) no vácuo (J)
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_5 = 10E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
ni_2_barra_5 = 2.0E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
V_2_barra_5 = 2000E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1)
```

```
exec('modelo.sci')
```

```
[H_5,delta_G_atr_5,delta_G_rep_5,delta_G_5] = modelo(T_5,a_5,A_10_5,A_20_5,L_S_5,ni_2_barra_5,V_2_barra_5)
```

// Condição (6) //  $a = 200$  nm

// Parâmetros do modelo

```
T_6 = 298.15; // Temperatura (K)
a_6 = 200E-9; // Raio da partícula coloidal (m)
A_10_6 = 15E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo (J)
A_20_6 = 1.5E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão) no vácuo (J)
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_6 = 10E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
ni_2_barra_6 = 2.0E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
V_2_barra_6 = 2000E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1)
```

```
exec('modelo.sci')
```

```
[H_6,delta_G_atr_6,delta_G_rep_6,delta_G_6] = modelo(T_6,a_6,A_10_6,A_20_6,L_S_6,ni_2_barra_6,V_2_barra_6)
```



// Gráfico da energia potencial total de interação entre as partículas versus a distância de separação entre as mesmas

```
scf(10)
plot(H_3*1E9,delta_G_3*1E20,'k-',linewidth,2)
plot(H_4*1E9,delta_G_4*1E20,'b-',linewidth,2)
plot(H_5*1E9,delta_G_5*1E20,'r-',linewidth,2)
plot(H_6*1E9,delta_G_6*1E20,'g-',linewidth,2)
xlabel('$H \text{ (nm)}$', 'fontsize',3)
ylabel('$\Delta G \text{ (10}^{-20}\text{ J)}$', 'fontsize',3)
legend('$a = 50 \text{ nm}$', '$a = 100 \text{ nm}$', '$a = 150 \text{ nm}$', '$a = 200 \text{ nm}$')
xgrid
mtlb_axis([0 50 -60 60])
xs2png(gcf,'figura10.png')
```

// Influência da constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo

// Condição (7) //  $A_{10} = 5 \times 10^{-20} \text{ J}$

// Parâmetros do modelo

```
T_7 = 298.15; // Temperatura (K)
a_7 = 100E-9; // Raio da partícula coloidal (m)
A_10_7 = 5E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo (J)
A_20_7 = 1.5E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão) no vácuo (J)
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_7 = 10E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
ni_2_barra_7 = 2.0E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
V_2_barra_7 = 2000E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1)
```

```
exec('modelo.sci')
[H_7,delta_G_atr_7,delta_G_rep_7,delta_G_7] = modelo(T_7,a_7,A_10_7,A_20_7,L_S_7,ni_2_barra_7,V_2_barra_7)
```

// Condição (8) //  $A_{10} = 10 \times 10^{-20} \text{ J}$

// Parâmetros do modelo

```
T_8 = 298.15; // Temperatura (K)
a_8 = 100E-9; // Raio da partícula coloidal (m)
A_10_8 = 10E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo (J)
A_20_8 = 1.5E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão) no vácuo (J)
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_8 = 10E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
ni_2_barra_8 = 2.0E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
V_2_barra_8 = 2000E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1)
```

```
exec('modelo.sci')
[H_8,delta_G_atr_8,delta_G_rep_8,delta_G_8] = modelo(T_8,a_8,A_10_8,A_20_8,L_S_8,ni_2_barra_8,V_2_barra_8)
```

// Condição (9) //  $A_{10} = 15 \times 10^{-20} \text{ J}$

// Parâmetros do modelo

```
T_9 = 298.15; // Temperatura (K)
a_9 = 100E-9; // Raio da partícula coloidal (m)
A_10_9 = 15E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo (J)
A_20_9 = 1.5E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão) no vácuo (J)
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_9 = 10E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
ni_2_barra_9 = 2.0E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
V_2_barra_9 = 2000E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1)
```

```
exec('modelo.sci')
```

```

[H_9,delta_G_atr_9,delta_G_rep_9,delta_G_9] = modelo(T_9,a_9,A_10_9,A_20_9,L_S_9,ni_2_barra_9,V_2_barra_9)

// Condição (10) // A_10 = 20x10-20 J

// Parâmetros do modelo

T_10 = 298.15; // Temperatura (K)
a_10 = 100E-9; // Raio da partícula coloidal (m)
A_10_10 = 20E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo (J)
A_20_10 = 1.5E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão) no vácuo (J)
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_10 = 10E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
ni_2_barra_10 = 2.0E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
V_2_barra_10 = 2000E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1)

exec('modelo.sci')
[H_10,delta_G_atr_10,delta_G_rep_10,delta_G_10] =
modelo(T_10,a_10,A_10_10,A_20_10,L_S_10,ni_2_barra_10,V_2_barra_10)

// Gráfico da energia potencial total de interação entre as partículas versus a distância de separação entre as
mesmas

scf(11)
plot(H_7*1E9,delta_G_7*1E20,'k-',linewidth,2)
plot(H_8*1E9,delta_G_8*1E20,'b-',linewidth,2)
plot(H_9*1E9,delta_G_9*1E20,'r-',linewidth,2)
plot(H_10*1E9,delta_G_10*1E20,'g-',linewidth,2)
xlabel('$H \ (nm)$','fontsize',3)
ylabel('$\Delta G \ (10^{-20} \ J)$','fontsize',3)
legend('$A_{10} = 5 \times 10^{-20} \ J$', '$A_{10} = 10 \times 10^{-20} \ J$', '$A_{10} = 15 \times 10^{-20} \ J$', '$A_{10} = 20 \times 10^{-20} \ J$')
xgrid
mtlb_axis([0 50 -60 60])
xs2png(gcf(),'figura11.png')

// Influência da constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão) no
vácuo

// Condição (11) // A_20 = 0.5x10-21 J

// Parâmetros do modelo

T_11 = 298.15; // Temperatura (K)
a_11 = 100E-9; // Raio da partícula coloidal (m)
A_10_11 = 15E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo (J)
A_20_11 = 0.5E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão) no vácuo (J)
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_11 = 10E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
ni_2_barra_11 = 2.0E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
V_2_barra_11 = 2000E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1)

exec('modelo.sci')
[H_11,delta_G_atr_11,delta_G_rep_11,delta_G_11] =
modelo(T_11,a_11,A_10_11,A_20_11,L_S_11,ni_2_barra_11,V_2_barra_11)

// Condição (12) // A_20 = 1.0x10-21 J

// Parâmetros do modelo

T_12 = 298.15; // Temperatura (K)
a_12 = 100E-9; // Raio da partícula coloidal (m)

```

```

A_10_12 = 15E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo
()
A_20_12 = 1.0E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão)
no vácuo ()
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_12 = 10E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
ni_2_barra_12 = 2.0E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
V_2_barra_12 = 2000E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1)

exec('modelo.sci')
[H_12,delta_G_atr_12,delta_G_rep_12,delta_G_12] =
modelo(T_12,a_12,A_10_12,A_20_12,L_S_12,ni_2_barra_12,V_2_barra_12)

// Condição (13) // A_20 = 1.5x10-21 J

// Parâmetros do modelo

T_13 = 298.15; // Temperatura (K)
a_13 = 100E-9; // Raio da partícula coloidal (m)
A_10_13 = 15E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo
()
A_20_13 = 1.5E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão)
no vácuo ()
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_13 = 10E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
ni_2_barra_13 = 2.0E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
V_2_barra_13 = 2000E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1)

exec('modelo.sci')
[H_13,delta_G_atr_13,delta_G_rep_13,delta_G_13] =
modelo(T_13,a_13,A_10_13,A_20_13,L_S_13,ni_2_barra_13,V_2_barra_13)

// Condição (14) // A_20 = 2.0x10-21 J

// Parâmetros do modelo

T_14 = 298.15; // Temperatura (K)
a_14 = 100E-9; // Raio da partícula coloidal (m)
A_10_14 = 15E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo
()
A_20_14 = 2.0E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão)
no vácuo ()
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_14 = 10E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
ni_2_barra_14 = 2.0E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
V_2_barra_14 = 2000E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1)

exec('modelo.sci')
[H_14,delta_G_atr_14,delta_G_rep_14,delta_G_14] =
modelo(T_14,a_14,A_10_14,A_20_14,L_S_14,ni_2_barra_14,V_2_barra_14)

// Gráfico da energia potencial total de interação entre as partículas versus a distância de separação entre as
mesmas

scf(12)
plot(H_11*1E9,delta_G_11*1E20,'k-',linewidth,2)
plot(H_12*1E9,delta_G_12*1E20,'b-',linewidth,2)
plot(H_13*1E9,delta_G_13*1E20,'r-',linewidth,2)
plot(H_14*1E9,delta_G_14*1E20,'g-',linewidth,2)
xlabel('$H$ (nm)',fontSize,3)
ylabel('$\Delta G$ (10^{-20}) J$',fontSize,3)
legend('$A_{20} = 0.5 \times 10^{-21}$ J$', '$A_{20} = 1.0 \times 10^{-21}$ J$', '$A_{20} = 1.5 \times 10^{-21}$ J$', '$A_{20} = 2.0 \times 10^{-21}$ J$')
xgrid
mtlb_axis([0 50 -60 60])
xs2png(gcf(),'figura12.png')

```

```

// Influência da espessura da camada de polímero adsorvida

// Condição (15) // L_S = 7.5E-9;

// Parâmetros do modelo

T_15 = 298.15; // Temperatura (K)
a_15 = 100E-9; // Raio da partícula coloidal (m)
A_10_15 = 15E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo
()
A_20_15 = 1.5E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão)
no vácuo ()
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_15 = 7.5E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
ni_2_barra_15 = 2.0E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
V_2_barra_15 = 2000E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1)

exec('modelo.sci')
[H_15,delta_G_atr_15,delta_G_rep_15,delta_G_15] =
modelo(T_15,a_15,A_10_15,A_20_15,L_S_15,ni_2_barra_15,V_2_barra_15)

// Condição (16) // L_S = 10E-9;

// Parâmetros do modelo

T_16 = 298.15; // Temperatura (K)
a_16 = 100E-9; // Raio da partícula coloidal (m)
A_10_16 = 15E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo
()
A_20_16 = 1.5E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão)
no vácuo ()
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_16 = 10E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
ni_2_barra_16 = 2.0E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
V_2_barra_16 = 2000E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1)

exec('modelo.sci')
[H_16,delta_G_atr_16,delta_G_rep_16,delta_G_16] =
modelo(T_16,a_16,A_10_16,A_20_16,L_S_16,ni_2_barra_16,V_2_barra_16)

// Condição (17) // L_S = 12.5E-9;

// Parâmetros do modelo

T_17 = 298.15; // Temperatura (K)
a_17 = 100E-9; // Raio da partícula coloidal (m)
A_10_17 = 15E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo
()
A_20_17 = 1.5E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão)
no vácuo ()
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_17 = 12.5E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
ni_2_barra_17 = 2.0E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
V_2_barra_17 = 2000E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1)

exec('modelo.sci')
[H_17,delta_G_atr_17,delta_G_rep_17,delta_G_17] =
modelo(T_17,a_17,A_10_17,A_20_17,L_S_17,ni_2_barra_17,V_2_barra_17)

// Condição (18) // L_S = 15E-9;

// Parâmetros do modelo

T_18 = 298.15; // Temperatura (K)
a_18 = 100E-9; // Raio da partícula coloidal (m)

```

```

A_10_18 = 15E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo
()
A_20_18 = 1.5E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão)
no vácuo ()
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_18 = 15E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
ni_2_barra_18 = 2.0E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
V_2_barra_18 = 2000E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1)

```

```

exec('modelo.sci')
[H_18,delta_G_atr_18,delta_G_rep_18,delta_G_18] =
modelo(T_18,a_18,A_10_18,A_20_18,L_S_18,ni_2_barra_18,V_2_barra_18)

```

// Gráfico da energia potencial total de interação entre as partículas versus a distância de separação entre as mesmas

```

scf(13)
plot(H_15*1E9,delta_G_15*1E20,'k-',linewidth,2)
plot(H_16*1E9,delta_G_16*1E20,'b-',linewidth,2)
plot(H_17*1E9,delta_G_17*1E20,'r-',linewidth,2)
plot(H_18*1E9,delta_G_18*1E20,'g-',linewidth,2)
xlabel('$H \ (nm)$','fontsize',3)
ylabel('$\Delta G \ (10^{-20} \ J)$','fontsize',3)
legend('$L_{S} = 7.5 \ nm$', '$L_{S} = 10.0 \ nm$', '$L_{S} = 12.5 \ nm$', '$L_{S} = 15.0 \ nm$')
xgrid
mtlb_axis([0 50 -60 60])
xs2png(gcf(),'figura13.png')

```

// Influência do volume específico parcial do polímero

// Condição (19) // ni\_2\_barra = 1.5E-17

// Parâmetros do modelo

```

T_19 = 298.15; // Temperatura (K)
a_19 = 100E-9; // Raio da partícula coloidal (m)
A_10_19 = 15E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo
()
A_20_19 = 1.5E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão)
no vácuo ()
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_19 = 10E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
ni_2_barra_19 = 1.5E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
V_2_barra_19 = 2000E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1)

```

```

exec('modelo.sci')
[H_19,delta_G_atr_19,delta_G_rep_19,delta_G_19] =
modelo(T_19,a_19,A_10_19,A_20_19,L_S_19,ni_2_barra_19,V_2_barra_19)

```

// Condição (20) // ni\_2\_barra = 2.0E-17

// Parâmetros do modelo

```

T_20 = 298.15; // Temperatura (K)
a_20 = 100E-9; // Raio da partícula coloidal (m)
A_10_20 = 15E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo
()
A_20_20 = 1.5E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão)
no vácuo ()
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_20 = 10E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
ni_2_barra_20 = 2.0E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
V_2_barra_20 = 2000E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1)

```

```

exec('modelo.sci')

```

```

[H_20,delta_G_atr_20,delta_G_rep_20,delta_G_20] =
modelo(T_20,a_20,A_10_20,A_20_20,L_S_20,ni_2_barra_20,V_2_barra_20)

// Condição (21) // ni_2_barra = 2.5E-17

// Parâmetros do modelo

T_21 = 298.15; // Temperatura (K)
a_21 = 100E-9; // Raio da partícula coloidal (m)
A_10_21 = 15E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo
()
A_20_21 = 1.5E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão)
no vácuo ()
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_21 = 10E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
ni_2_barra_21 = 2.5E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
V_2_barra_21 = 2000E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1)

exec('modelo.sci')
[H_21,delta_G_atr_21,delta_G_rep_21,delta_G_21] =
modelo(T_21,a_21,A_10_21,A_20_21,L_S_21,ni_2_barra_21,V_2_barra_21)

// Condição (22) // ni_2_barra = 3.0E-17

// Parâmetros do modelo

T_22 = 298.15; // Temperatura (K)
a_22 = 100E-9; // Raio da partícula coloidal (m)
A_10_22 = 15E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo
()
A_20_22 = 1.5E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão)
no vácuo ()
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_22 = 10E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
ni_2_barra_22 = 3.0E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
V_2_barra_22 = 2000E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1)

exec('modelo.sci')
[H_22,delta_G_atr_22,delta_G_rep_22,delta_G_22] =
modelo(T_22,a_22,A_10_22,A_20_22,L_S_22,ni_2_barra_22,V_2_barra_22)

// Gráfico da energia potencial total de interação entre as partículas versus a distância de separação entre as
mesmas

scf(14)
plot(H_19*1E9,delta_G_19*1E20,'k-',linewidth,2)
plot(H_20*1E9,delta_G_20*1E20,'b-',linewidth,2)
plot(H_21*1E9,delta_G_21*1E20,'r-',linewidth,2)
plot(H_22*1E9,delta_G_22*1E20,'g-',linewidth,2)
xlabel('$H \ (nm)$',fontsize,3)
ylabel('$\Delta G \ (10^{-20} \ J)$',fontsize,3)
legend('$\bar{\nu}_{2} = 1.5 \times 10^{-17} \ m^3 \ kg^{-1}$','$\bar{\nu}_{2} = 2.0 \times 10^{-17} \ m^3 \ kg^{-1}$','$\bar{\nu}_{2} = 2.5 \times 10^{-17} \ m^3 \ kg^{-1}$','$\bar{\nu}_{2} = 3.0 \times 10^{-17} \ m^3 \ kg^{-1}$')
xgrid
mtlb_axis([0 50 -60 60])
xs2png(gcf(),'figura14.png')

// Influência do volume molar do polímero

// Condição (23) // V_2_barra = 1000E-6

// Parâmetros do modelo

T_23 = 298.15; // Temperatura (K)
a_23 = 100E-9; // Raio da partícula coloidal (m)

```

```

A_10_23 = 15E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo
()
A_20_23 = 1.5E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão)
no vácuo ()
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_23 = 10E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
ni_2_barra_23 = 2.0E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
V_2_barra_23 = 1000E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1)

exec('modelo.sci')
[H_23,delta_G_atr_23,delta_G_rep_23,delta_G_23] =
modelo(T_23,a_23,A_10_23,A_20_23,L_S_23,ni_2_barra_23,V_2_barra_23)

// Condição (24) // V_2_barra = 2000E-6

// Parâmetros do modelo

T_24 = 298.15; // Temperatura (K)
a_24 = 100E-9; // Raio da partícula coloidal (m)
A_10_24 = 15E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo
()
A_20_24 = 1.5E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão)
no vácuo ()
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_24 = 10E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
ni_2_barra_24 = 2.0E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
V_2_barra_24 = 2000E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1)

exec('modelo.sci')
[H_24,delta_G_atr_24,delta_G_rep_24,delta_G_24] =
modelo(T_24,a_24,A_10_24,A_20_24,L_S_24,ni_2_barra_24,V_2_barra_24)

// Condição (25) // V_2_barra = 3000E-6

// Parâmetros do modelo

T_25 = 298.15; // Temperatura (K)
a_25 = 100E-9; // Raio da partícula coloidal (m)
A_10_25 = 15E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo
()
A_20_25 = 1.5E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão)
no vácuo ()
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_25 = 10E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
ni_2_barra_25 = 2.0E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
V_2_barra_25 = 3000E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1)

exec('modelo.sci')
[H_25,delta_G_atr_25,delta_G_rep_25,delta_G_25] =
modelo(T_25,a_25,A_10_25,A_20_25,L_S_25,ni_2_barra_25,V_2_barra_25)

// Condição (26) // V_2_barra = 4000E-6

// Parâmetros do modelo

T_26 = 298.15; // Temperatura (K)
a_26 = 100E-9; // Raio da partícula coloidal (m)
A_10_26 = 15E-20; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas sólidas do material 1 no vácuo
()
A_20_26 = 1.5E-21; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 gotículas do líquido (meio de dispersão)
no vácuo ()
// Parâmetros do modelo referente à repulsão estérica (livro do Napper)
L_S_26 = 10E-9; // Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
ni_2_barra_26 = 2.0E-17; // Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
V_2_barra_26 = 4000E-6; // Volume molar do polímero (m3 mol-1)

```

```

exec('modelo.sci')
[H_26,delta_G_atr_26,delta_G_rep_26,delta_G_26] =
modelo(T_26,a_26,A_10_26,A_20_26,L_S_26,ni_2_barra_26,V_2_barra_26)

// Gráfico da energia potencial total de interação entre as partículas versus a distância de separação entre as
mesmas

scf(15)
plot(H_23*1E9,delta_G_23*1E20,'k-',linewidth,2)
plot(H_24*1E9,delta_G_24*1E20,'b-',linewidth,2)
plot(H_25*1E9,delta_G_25*1E20,'r-',linewidth,2)
plot(H_26*1E9,delta_G_26*1E20,'g-',linewidth,2)
xlabel('$H \ (nm)$','fontsize',3)
ylabel('$\Delta G \ (10^{-20} \ J)$','fontsize',3)
legend('$\bar{V}_{2} = 1.0 \times 10^{-3} \ m^3 \ mol^{-1}$','$\bar{V}_{2} = 2.0 \times 10^{-3} \ m^3 \ mol^{-1}$',
'$\bar{V}_{2} = 3.0 \times 10^{-3} \ m^3 \ mol^{-1}$','$\bar{V}_{2} = 4.0 \times 10^{-3} \ m^3 \ mol^{-1}$')
xgrid
mtlb axis([0 50 -60 60])
xs2png(gcf(),'figura15.png')

```



## 8.2. Função do Modelo

```
9. function [H, delta_G_atr, delta_G_rep, delta_G]=modelo(T, a, A_10, A_20, L_S, ni_2_barra, V_2_barra)
10.
11. // Modelo para estabilidade coloidal de protetores solares
12.
13. // Alexandre Englert e Cristina Missaglia
14.
15. // 06/05/21
16.
17. // Variáveis de entrada
18.
19. // T: Temperatura (K)
20. // a: Raio da partícula coloidal (m)
21. // A_10: Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas do material 1 no vácuo (J)
22. // A_20: Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas do material 2 no vácuo (J)
23. // L_S: Espessura da camada de polímero adsorvida (m)
24. // ni_2_barra: Volume específico parcial do polímero (m3 kg-1)
25. // V_2_barra: Volume molar do polímero (m3 mol-1)
26.
27. // Variáveis de saída
28.
29. // H: Vetor linha com os valores de distância de separação entre as partículas (m)
30. // delta_G_atr: Vetor linha com os valores calculados de energia potencial de interação atrativa de van der
    Waals entre as partículas (J)
31. // delta_G_rep: Vetor linha com os valores calculados de energia potencial de repulsão estérica entre as
    partículas (J)
32. // delta_G: Vetor linha com os valores calculados de energia potencial total de interação entre as partículas
    (J)
33.
34. // Constantes
35.
36. N_A = 6.02214129E23; // Constante de Avogadro (mol-1)
37. R = 8.314 // Constante dos gases (J mol-1 K-1)
38.
39. H = 0:1E-11:50E-9; // Vetor linha com os valores de distância de separação entre as partículas (m)
40.
41. // Cálculo da energia potencial de interação atrativa de van der Waals
42. // (delta_G_atr) / Equação 3.13 (Cap. 3 do livro do Everett - "Basic Principles of Colloid Science")
43.
44. // Cálculo da constante de Hamaker
45.
46. A_H = (A_10^(1/2) - A_20^(1/2))^2; // Constante de Hamaker para a interação entre 2 partículas de um
    material 1 interagindo em um líquido 2 (J) / Eq. 3.14 do Everett
47.
48. delta_G_atr = zeros(size(H)); // Vetor linha (com zeros) para armazenar os valores calculados de energia
    potencial de interação atrativa de van der Waals entre as partículas (J)
49.
50. for i = 1:size(H,2)
51. delta_G_atr(i) = -((A_H*a)/(12*H(i)))*(1+(3/4)*(H(i)/a)); // Vetor linha com os valores de energia
    potencial de interação atrativa de van der Waals entre as partículas (J) / Eq. 3.13 do Everett (com somente
    os dois primeiros termos dentro dos colchetes)
52. end
53.
54. // Gráfico da energia potencial de interação atrativa de van der Waals entre
55. // as partículas versus a distância de separação entre as mesmas
56.
57. //scf(1)
58. //plot(H*1E9,delta_G_atr*1E20,'b','linewidth',2)
59. //xlabel('$H$ (nm)', 'fontsize',3)
60. //ylabel('$\Delta G^{atr}$ (10^{-20})$', 'fontsize',3)
61. //xgrid
62. //mtlb_axis([0 50 -40 40])
63.
64. // Cálculo da energia potencial de interação repulsiva (i.e. repulsão estérica)
```

```

65. // (delta_G_rep) / Equação 12.55 (Cap. 12 do livro do Napper - "Polymeric Stabilization of Colloidal
    Dispersions")
66.
67. delta_G_rep = zeros(size(H)); // Vetor linha (com zeros) para armazenar os valores calculados de energia
    potencial de interação repulsiva (estérica) entre as partículas (J)
68.
69. for i = 1:size(H,2)
70.     delta_G_rep(i) = (2*R*T*L_S*ni_2_barra/V_2_barra)*log(1/(H(i)/L_S)); // Equação 12.55 (Cap. 12 do
        livro do Napper - "Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions")
71.     if delta_G_rep(i) < 0
72.         delta_G_rep(i) = 0; // Loop para estabelecer que a energia potencial de interação repulsiva só pode ser
            positiva (i.e. será igual a zero se for negativa)
73.     end
74. end
75.
76. // Gráfico da energia potencial de interação repulsiva (i.e. repulsão estérica) entre
77. // as partículas versus a distância de separação entre as mesmas
78.
79. //scf(2)
80. //plot(H*1E9,delta_G_rep*1E20,'r','linewidth',2)
81. //xlabel('$H$ (nm)','fontsize',3)
82. //ylabel('$\Delta G^{rep}$ (10^{-20}) J','fontsize',3)
83. //xgrid
84. //mtlb_axis([0 50 -40 40])
85.
86. // Cálculo da energia potencial total de interação (G)
87.
88. delta_G = delta_G_atr + delta_G_rep; // Soma das componentes atrativa e repulsiva da energia potencial
    de interação (J)
89.
90. // Gráfico da energia potencial total de interação entre as partículas versus a distância de separação entre
    as mesmas
91.
92. //scf(3)
93. //plot(H*1E9,delta_G*1E20,'k','linewidth',2)
94. //xlabel('$H$ (nm)','fontsize',3)
95. //ylabel('$\Delta G$ (10^{-20}) J','fontsize',3)
96. //xgrid
97. //mtlb_axis([0 50 -40 40])
98. endfunction

```