

## Efeito do ferro nas propriedades estruturais e ópticas de nanopartículas de fosfato tricálcio para uso como filtro solar

T. S. de Araujo Batista<sup>1\*</sup>; J. B. dos Santos-Filho<sup>2</sup>; V. K. Raimundo<sup>1</sup>; J. V. S. Goto<sup>1</sup>; G. D. Webler<sup>3</sup>; J. M. Hickmann<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Sergipe, 49055-260, Aracaju-SE, Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Informática, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-SE, Brasil

<sup>3</sup>Grupo de Óptica e Materiais, Universidade Federal de Alagoas, 57061-970, Maceió-AL, Brasil

tatiana.araujo@ifs.edu.br

(Recebido em 02 de julho de 2013; aceito em 25 de setembro de 2013)

Diante do crescente aumento de indivíduos no mundo com câncer de pele, a ineficácia dos filtros solares e o seu alto-custo, esta pesquisa foi realizada com o intuito de produzir um ingrediente ativo, com capacidade de absorver os raios UV, sendo fotoestável, atóxico e com boa relação custo-benefício. O fosfato tricálcio é uma substância biocompatível e livre de qualquer toxicidade, já o ferro tem a capacidade de absorver os raios UV. Deste modo, tornou-se interessante somar a atividade óptica do ferro com a biocompatibilidade do fosfato tricálcio para aplicação como filtro solar. O fosfato tricálcio dopado com ferro ( $\beta$ -FeTCP) foi produzido através do método de precipitação química preparando-se soluções de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  adicionadas a  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . A solução de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  nas concentrações de 0,01; 0,05; 0,1 e 0,2 mol/L foram produzidas em triplicata. A reação foi conduzida à temperatura ambiente com agitação constante, mantendo o pH em 10,8 com adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . O material foi calcinado à  $800^\circ\text{C}/2$  horas. As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e absorção óptica (AO). Análises de DRX comprovaram a formação do material desejado. As micrografias de MEV mostraram a formação de partículas nanométricas constituídas por aglomerados heterogêneos. Análises de AO provaram que o  $\beta$ -FeTCP absorve na região do UV, sendo a dopagem com 0,01mol/L de  $\text{Fe}^{3+}$  a que apresentou o melhor resultado. Assim, o  $\beta$ -FeTCP produzido neste trabalho é um candidato promissor para aplicação como filtro solar na forma de creme, maquiagens e outros.

Palavras-chave: fosfato tricálcio, ferro, filtro solar.

### Study of structural and optical properties of nanoparticles tricalcium phosphate doped iron for use as a sunscreen.

With the increasing number of people worldwide with skin cancer, the inefficacy of sunscreens and its high cost, this research was conducted with the aim of producing an active ingredient, which had the ability to absorb UV rays throughout the region, and photostable, nontoxic and present a cost-benefit. The tricalcium phosphate is a biocompatible substance and toxicity free. The  $\text{Fe}^{3+}$  can absorb UV. So, it became interesting to add the optical activity of the iron with the biocompatibility of tricalcium.  $\beta$ -FeTCP was produced by method chemical precipitation by preparing solutions of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . The  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  solution was used on the concentrations of 0.01, 0.05, 0.1 and 0.2mol/L. The reaction was conducted at room temperature with vigorous agitation, keeping the pH at 10.8 with the addition of  $\text{NH}_4\text{OH}$ . The material was calcined at  $800^\circ\text{C}$  for 2 hours. The samples were characterized by X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and optical absorption spectroscopy in the UV-Vis. XRD analysis proved the formation of the desired material. The SEM showed the formation of nanometric particles constituted by heterogeneous agglomerates. Optical absorption analysis assured that the  $\beta$ -FeTCP absorbs on the UV region and that the doping with 0.01mol/L of  $\text{Fe}^{3+}$  presented the best results. Therefore, the  $\beta$ -FeTCP produced in this research may be a promising candidate to be applied as sunscreen.

Keywords: tricalcium phosphate, iron, sunscreen.

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem havido um aumento dramático na prevalência mundial de câncer de pele<sup>[1,2]</sup>. No Brasil, segundo o Instituto Nacional do Câncer, o câncer de pele é o tumor mais comum<sup>[3]</sup>. Na Austrália, o câncer de pele é o tumor que mais mata, sendo considerado uma calamidade pública<sup>[4]</sup>. Com isto, existe a necessidade de filtros solares extremamente eficazes, que possam garantir grande segurança aos usuários.

A radiação ultravioleta é a parte do espectro eletromagnético referente aos comprimentos da onda 100nm e 400nm. De acordo com a intensidade que a radiação ultravioleta é absorvida pelo oxigênio e ozônio e, também pelos efeitos fotobiológicos costuma-se dividir a região UV em três intervalos UVC, UVB e UVA.

Um filtro solar ideal deve conter em sua formulação, substâncias ou materiais com ampla capacidade de absorção da radiação UVB, responsável pela formação de eritemas e em longo prazo câncer de pele; e substâncias ou materiais com capacidade de absorção da radiação UVA, responsável pelo fotoenvelhecimento, formação de radicais livres e câncer de pele. O sistema de filtros solares em uma formulação deve ser estável e conservar suas propriedades quando expostos à luz, devem ser atóxicos e inócuos para a pele sadia. Devem, também, apresentar boa relação custo-benefício<sup>[5]</sup>.

Existem duas classes de filtros solares existentes no mercado: orgânicos e inorgânicos<sup>[6]</sup>. Geralmente os compostos orgânicos protegem a pele pela absorção da radiação, e os inorgânicos pela reflexão da radiação. O uso desses filtros solares provoca problemas, especialmente nas crianças. O problema com os filtros orgânicos está relacionado à sua composição, pois como são constituídos de compostos aromáticos conjugados com um grupo carbonila, apresentam alto potencial alergênico: penetram na pele causando alergias, reações de toxicidade e irritações na pele<sup>[7]</sup>. Já os filtros inorgânicos (TiO<sub>2</sub> e ZnO) quando aplicados em concentração superior a 4-5%, produzem uma cor branco-azulada, que é esteticamente indesejável, além de provocar uma diminuição do fator de proteção<sup>[8]</sup>.

Outro grande inconveniente com os filtros solares disponíveis atualmente no mercado é o alto custo, pois o Brasil não se encontra inserido nesse mercado, sendo apenas comprador de tecnologias importadas ou pagador de royalties para laboratórios farmacêuticos estrangeiros, o que torna o processo de ampliação do sistema de saúde vigente muito oneroso ou, muitas vezes, não atende a suas necessidades específicas.

Metade dos dez protetores solares mais vendidos no Brasil não é eficaz, de acordo com pesquisa realizada pelo Pro Teste, da Associação Brasileira de Defesa do Consumidor. Apenas dois dos dez protetores FPS 30 (fator de proteção aos raios UVB) em loção, avaliados, realmente protegem contra o sol. E somente três dos protetores (L'Oréal Solar Expertise, Cenoura & Bronze e o Hélioblock da La Roche-Posay) não possuem na sua composição o benzophenone-3, um ingrediente altamente cancerígeno, que é proibido em vários países. O teste englobou a análise de rotulagem, composição, irritabilidade, hidratação, proteção, resistência a exposição solar e teste em uso. Quatro dos protetores possuem proteção UVA baixa, no entanto, a legislação brasileira não exige um mínimo<sup>[9]</sup>.

Sendo assim, a busca de novos materiais que possam ser usados na formulação de filtros solares permitindo uma maior proteção contra os raios solares e com características fotoestáveis tem sido objeto de vários estudos, com investimentos milionários no setor<sup>[10]</sup>.

O fosfato tricálcio ( $\beta$ -TCP, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) está presente na fase mineral dos ossos e dentes e têm larga aplicação na medicina e ortopedia<sup>[8]</sup>. Na literatura os únicos trabalhos envolvendo a aplicação deste material em filtro solar foram escritos pela orientadora deste trabalho<sup>[8,11,12]</sup>. A idéia de incorporar este fosfato a produtos cosméticos agindo como fotoprotetor surgiu por sua biocompatibilidade e ausência de toxicidade. Além disso, a absorção do UVB (290-320 nm) ao UVA (320-400 nm) pode ser obtida pela introdução de Fe<sup>3+</sup> na matriz do material. A escolha do íon Fe<sup>3+</sup> como dopante também foi devido a sua baixa toxicidade e boa biocompatibilidade<sup>[11]</sup>.

As publicações a respeito da produção e sinterização do  $\beta$ -fosfato tricálcio relatam variações no comportamento e propriedades dos materiais de acordo com o método utilizado. Os pós-cerâmicos podem ser obtidos por via seca ou úmida. Os processos por via-seca, tais como spray-drying, reação de estado sólido resultam em pós-cerâmicos muito cristalinos e geralmente

estequiométricos. Por meio dos métodos úmidos podem-se preparar materiais de dimensões nanométricas com diferentes morfologias, estequiometria e cristalinidades. O método úmido mais convencional é o da precipitação<sup>[13]</sup>.

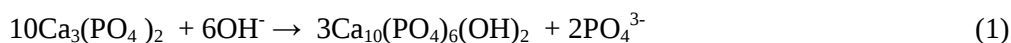
A produção do  $\beta$ -TCP por precipitação química envolve a preparação de uma solução homogênea de sais contendo um dos íons de interesse e a sua mistura com um agente precipitante, geralmente uma solução contendo o outro íon de interesse, de modo a se exceder o produto de solubilidade de algumas espécies químicas, resultando em um precipitado, que é separado da solução por filtração. Este pó pode não ser necessariamente o material desejado, mas um intermediário que, após tratamento térmico, será convertido ao produto esperado. As partículas obtidas encontram-se aglomeradas, devido à tensão superficial da água. Estes aglomerados são considerados os principais responsáveis pelos defeitos estruturais e de empacotamento que ocorrem nos materiais cerâmicos<sup>[14]</sup>.

Os reagentes mais comuns usados na rota de precipitação do  $\beta$ -TCP são o  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , porém o método requer um controle íntimo de muitos parâmetros como, tempo de adição dos reagentes (tempo de reação), concentração dos reagentes, tempo de maturação, temperatura de reação e calcinação, e pH da reação.

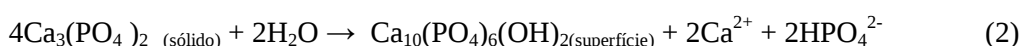
A taxa na qual os reagentes são adicionados, ou seja, o tempo de gotejamento influencia o crescimento dos cristais. A adição lenta de íons fosfato proporciona maior taxa de crescimento, o que implica na obtenção de partículas maiores<sup>[15]</sup>. O excesso de 1% de nitrato de cálcio causa a formação de cerca de 10% de HAP junto ao  $\beta$ -TCP<sup>[16]</sup>. Contudo, a formação de material bifásico HAP/ $\beta$ -TCP é extensivamente utilizado no campo de biomateriais<sup>[17]</sup>.

Durante o tempo de maturação (envelhecimento), os cristais formados estão sujeitos a um processo de dissolução e recristalização, no qual os cristais menores desaparecem em detrimento dos maiores, os quais crescem mais rapidamente; em consequência disto, o número total de cristais diminui. O crescimento das partículas durante o envelhecimento comprova que a precipitação continua mesmo após o gotejamento de todo o volume da solução<sup>[15]</sup>.

A produção de  $\beta$ -TCP em ambiente ácido forma o  $\text{CaHPO}_4$  (DCP) e  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (MCP) e em meio básico tende a formar uma camada de HAP que o separa do meio aquoso. Neste caso, a formação da HAP ocorre segundo a reação<sup>[18]</sup>:



Em altas temperaturas o  $\beta$ -TCP é estável, mas quando esse material é colocado a 37 °C em meio aquoso poderá formar a fase HAP em sua superfície, segundo a equação<sup>[16]</sup>:



O trabalho visa a produção e caracterização de fosfatos tricálcio ( $\beta$ -TCP) dopado com  $\text{Fe}^{3+}$  que absorve ou reflete na região do UV podendo ser parte ativa na produção de produtos fotoprotetores. O íon incorporado apresenta baixa toxicidade e será testado quanto a sua atividade óptica na região do UV. Para isso serão produzidas amostras de fosfatos tricálcio dopado com  $\text{Fe}^{3+}$  em diferentes concentrações (0,01; 0,05; 0,1 e 0,2 mol/L) a fim de verificar a formação do material desejado e se o mesmo absorve na região de interesse.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós de  $\beta$ -fosfato tricálcio foram produzidos seguindo o método de precipitação química a partir da reação entre  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .

Preparou-se soluções de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Solução I) e  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (Solução II). A solução I foi adicionada lentamente a solução II numa velocidade de aproximadamente 1,0 mL/min. A reação foi conduzida à temperatura ambiente com agitação vigorosa, sendo mantido o pH com adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . O material teve um tempo de maturação de 24 horas. Após este tempo, a suspensão foi lavada com água destilada e filtrada. Em seguida, foi colocada em forno a taxa de aquecimento de 20 °C/min até 800 °C com patamar de 2 horas

nessa temperatura. Após uma leve trituração obtém-se o  $\beta$ -FeTCP na forma de um pó fino. Todas as amostras foram produzidas em triplicata.

O aparato experimental utilizado durante a experiência pode ser observado na figura 1.

O efeito da concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  na produção de  $\beta$ -FeTCP utilizando diferentes concentrações da solução I (0,01; 0,05; 0,1; 0,2 mol/L) foi avaliado pelas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia de eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de absorção óptica no UV-Vis.



Figura 1: Aparato experimental utilizado na produção de  $\beta$ -FeTCP

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a produção do  $\beta$ -FeTCP nas concentrações de 0,01; 0,05; 0,1 e 0,2 mol/L de  $\text{Fe}^{3+}$  as amostras apresentaram-se na forma de um pó de coloração avermelhada que se intensificou com o aumento da concentração de dopante, ou seja, quanto maior a concentração de ferro utilizada na produção mais avermelhado foi o pó obtido.

Visando assegurar a formação do material desejado medidas de difração de raios X foram realizadas para todas as amostras. Na figura 2 são mostrados os difratogramas de raios X do  $\beta$ -TCP dopado com 0,01; 0,05; 0,1 e 0,2 mol/L de  $\text{Fe}^{3+}$  calcinados a 800 °C.

A cristalinidade de um material está relacionada à maior intensidade e menor largura dos picos de difração de raios X, assim materiais contendo picos intensos e agudos têm maior cristalinidade do que amostras que apresentem picos de DRX largos e de baixa intensidade. Os espectros de difração dos materiais nas diferentes dopagens mostram picos referentes ao  $\beta$ -TCP dopado com ferro [ $\text{Ca}_{19}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_{14}$ ] com elevada cristalinidade, sendo o mesmo a fase majoritária. Também aparece um pico pouco intenso em 31,6°, sendo atribuído à formação da HAP [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ], devido à decomposição do  $\beta$ -TCP. Identificou-se ainda a presença do óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) junto ao material. A presença HAP e do óxido de ferro junto ao material não compromete sua aplicação. HAP também é um material biocompatível utilizado na substituição de ossos e dentes e o óxido de ferro é muito utilizado em cosméticos.

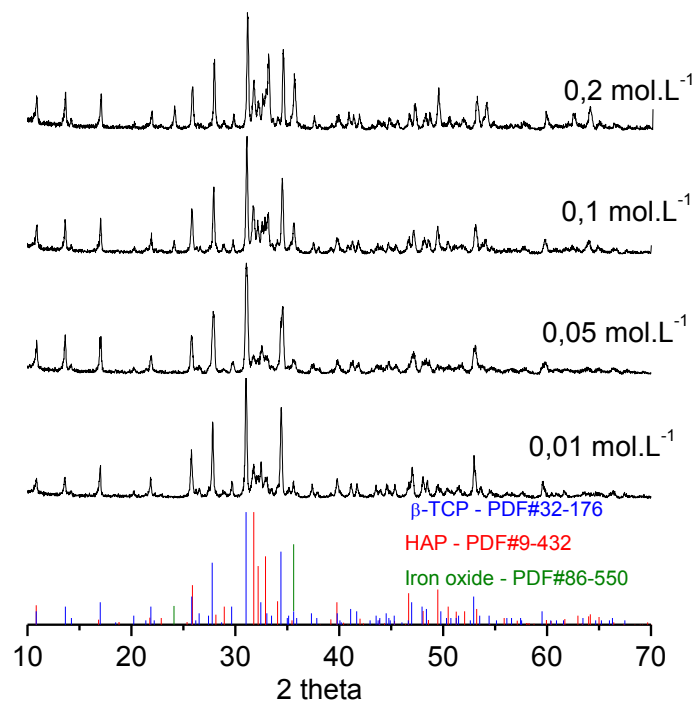


Figura 2: Difração de raios X do  $\beta$ -TCP dopado com 0,2 mol/L  $\text{Fe}^{3+}$  [ $\text{Ca}_{19}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_{14}$ ] calcinado a 800 °C (em preto) comparado com o padrão de  $\beta$ -FeTCP, HAP e óxido de ferro (em azul, vermelho e verde, respectivamente).

Para o cálculo dos diâmetros médios dos cristalitos foi utilizada a equação de Scherrer<sup>[19]</sup>:

$$D = (k \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta) \quad (3)$$

onde  $D$  é o diâmetro médio do cristalito,  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios X,  $\beta$  a largura a meia altura (em rad),  $k$  a constante tomada como 1 (o erro no valor do tamanho é da ordem de  $\pm 1$ ) e  $\theta$  o ângulo de Bragg dos picos.

Foram tomados os picos correspondentes à fase [ $\text{Ca}_{19}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_{14}$ ] (ângulos 31,14° e 31,72°). O aumento da concentração do dopante na matriz do  $\beta$ -FeTCP não influenciou no diâmetro médio dos cristalitos, visto que os resultados encontrados são muito próximos. O cristalitos são  $\leq 48$  nm (tabela 1). Assim, o tamanho nanométrico das partículas é favorável a aplicação como filtro solar. A utilização de partículas nanométricas evita a formação da película branca sobre a pele, esteticamente indesejável.

Tabela 1: Diâmetro médio dos cristalitos

| $\text{Ca}_{19}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_{14}$ (mol.L <sup>-1</sup> ) | Diâmetro do cristalito (nm) |
|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 0,01                                                                 | 47 $\pm$ 1                  |
| 0,05                                                                 | 40 $\pm$ 1                  |
| 0,1                                                                  | 47 $\pm$ 1                  |
| 0,2                                                                  | 45 $\pm$ 1                  |

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido a maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV tem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra. A imagem de MEV realizada

neste trabalho mostrou aglomerados de partículas heterogêneas com formato elíptico para todas as amostras produzidas nas diferentes concentrações de ferro (figura 3). As micrografias foram feitas com diferentes aumentos e revelam que cada grão micrométrico é na verdade um aglomerado de partículas nanométricas.

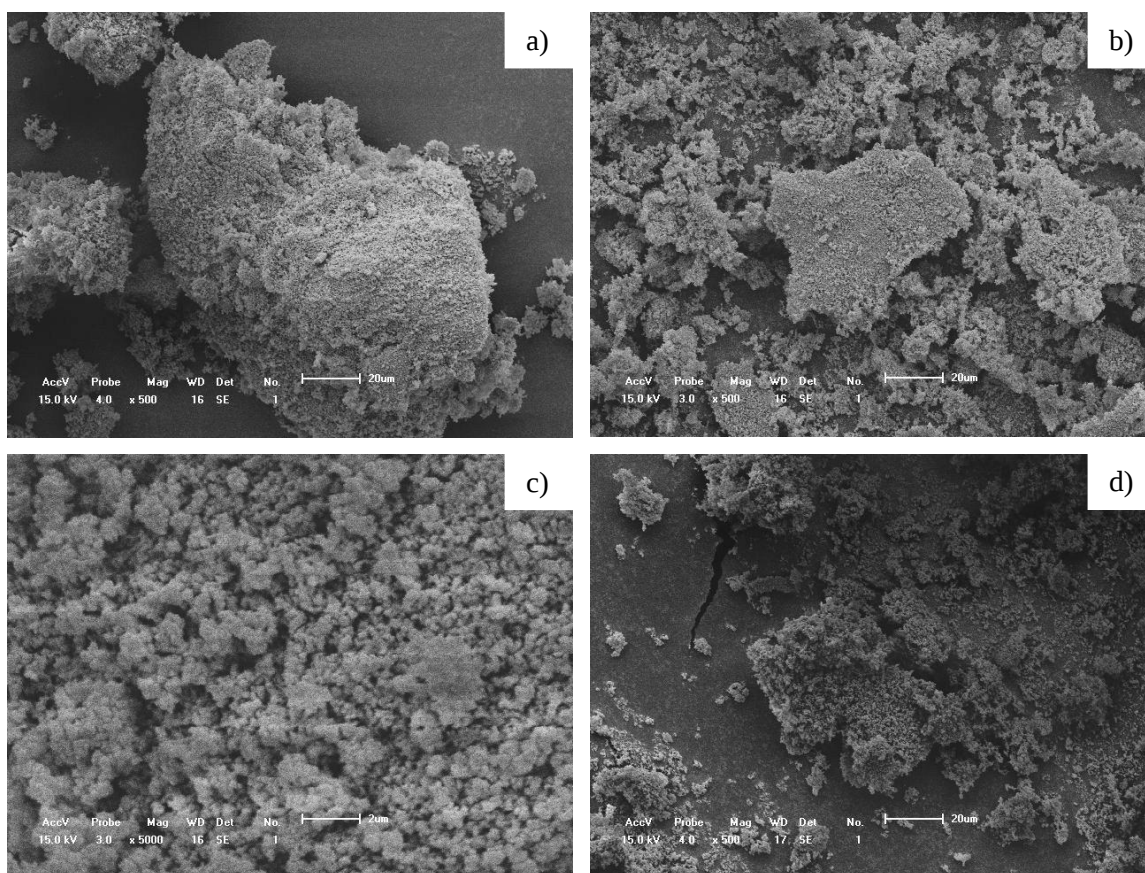


Figura 3: Micrografia do  $\beta$ -TCP dopado com concentrações de  $\text{Fe}^{3+}$  [ $\text{Ca}_{19}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_{14}$ ] de: a) 0,01 mol/L b) 0,05 mol/L c) 0,1 mol/L d) 0,2 mol/L.

As análises de absorção óptica no UV –Vis visaram descobrir qual ou quais das dopagens permitiam sintonizar a absorção na região de interesse (200-400nm), ou seja, testar sua capacidade de absorção na região UV. Como o material produzido estava na forma de pó opaco as medidas de absorbância foram obtidas pela técnica de reflectância difusa. Nessa técnica a luz incidente sobre o material pode ser absorvida ou refletida pela superfície da amostra. Para realização das medidas as amostras na forma de pó foram colocadas em suporte apropriado com o cuidado de manter a superfície das amostras o mais homogênea possível. Para efeito de comparação, foram realizadas medidas de reflectância difusa de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), comumente usados em formulações de filtros solares na indústria de cosméticos (figura 4).

Observa-se na figura 4 que o  $\beta$ -FeTCP dopado com 0,05 mol/L de  $\text{Fe}^{3+}$  apresenta absorção óptica no ultravioleta (UV) e pouca absorção no visível, já as amostras com 0,1 e 0,2 mol/L mostraram alta absorção óptica no UV e visível. Estes resultados sugerem que o material produzido nestas dopagens pode ser utilizado como ingrediente ativo de filtros solares na forma de maquiagens, como bases e pós. Por outro lado, a amostra dopada com 0,01 mol/L de  $\text{Fe}^{3+}$  apresentou excelente absorção em todo o espectro UV e praticamente nenhuma absorção no visível, o que o torna perfeitamente aplicável como filtro solar na forma de cremes, ou qualquer outro cosmético com fins de proteção UV.

Os resultados mostraram que o material produzido neste trabalho é mais eficiente como bloqueador da radiação UV do que os óxidos já utilizados no mercado de cosméticos. Assim,

pode-se afirmar que o  $\beta$ -FeTCP dopado nas diferentes concentrações de  $\text{Fe}^{3+}$  pode ser utilizado para aplicação como filtro solar, em especial o material com dopagem de 0,01mol/L, que é o mais promissor dentre os fosfatos tricálcio produzidos neste trabalho.

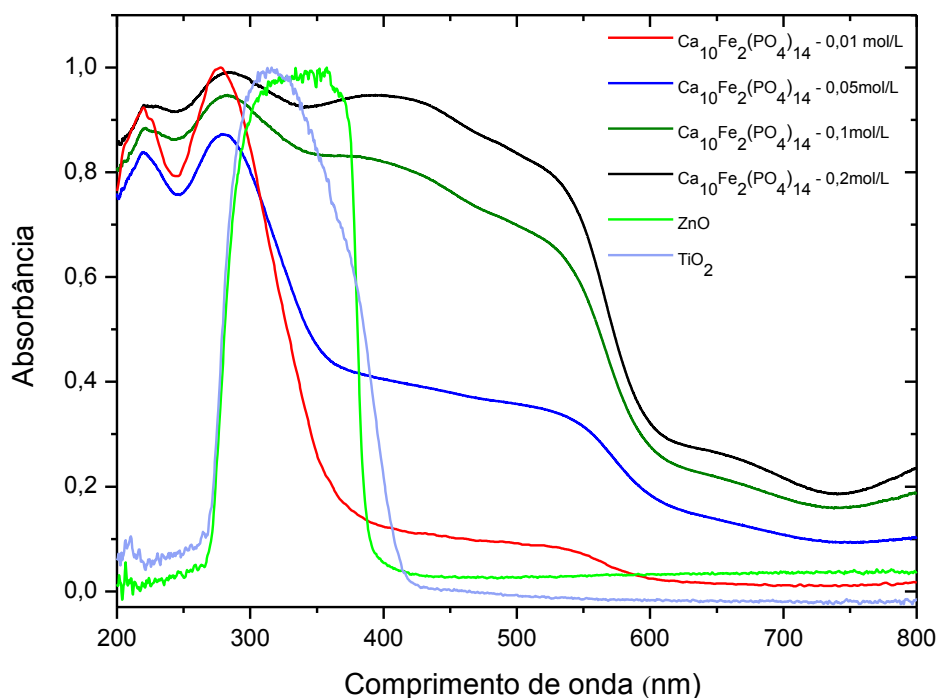


Figura 4: Espectros de absorção óptica (UV-visível) do  $\beta$ -TCP dopado com 0,01; 0,05; 0,1; 0,2 mol/L de  $\text{Fe}^{3+}$ , ZnO e  $\text{TiO}_2$

As figuras e as tabelas devem obrigatoriamente ser chamadas no texto e devem conter legendas autoexplicativas. Deve-se evitar tabelas com poucas informações, que podem ser facilmente substituídas por texto corrido.

#### 4. CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi demonstrado a obtenção eficiente do  $\beta$ -FeTCP, apresentando espectro de absorção óptica na região do UV. Além disso, para aplicações cosméticas, as partículas nanométricas desses materiais, vistas por MEV e ausente de espécies tóxicas comprovada pela análise de DRX, são significativamente mais aceitáveis que dióxido de titânio e óxido de zinco. Consequentemente, conclui-se que as nanopartículas desse fosfato de cálcio são perfeitamente aplicáveis como um ingrediente cosmético para uma variedade de produtos que apontam para a proteção contra a radiação ultravioleta, tais como maquiagens e cremes.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a PIBIT/PROPEX/IFS.

1. Cancer Research UK, 2008. Skin Cancer. Disponível em: <http://info.cancerresearchuk.org/healthyliving/sunsmart/skincancer/> (acesso em 22 de novembro de 2009).
2. Keeney, S.; McKenna, H.; Fleming, P.; McIlpatrick, S. Attitudes, knowledge and behaviours with regard to skin cancer: A literature review. European Journal of Oncology Nursing, v. 13, n. 1, p. 29-35, 2009.

3. Cancer estimate 2012 in Brazil. Disponível em: <http://www.inca.gov.br/estimativa/2012/> (acesso em 22 de junho de 2013).
4. Telfer, O. N. Skin cancer. *Medicine*. v. 37, n. 6, p. 305, 2009.
5. Costabile, J. A. Um novo conceito de absorvedores solares resistentes à água. *Cosmetics & Toiletries*, São Paulo, v. 1, p. 49-52, 1989.
6. Diffey, B. L. et al. The influence of sunscreen type on photoprotection. *British Journal of Dermatology*, v. 137, n. 1, p. 103–107, 1997.
7. Schulz, J.; Hohenberg, H.; Pflucker, F.; Gartner, E.; Will, T.; Pfeiffer, S.; Wendel, V.; Gers-Barlag, H.; Wittern, K.P. Distribution of sunscreens on skin, *Advanced Drug Delivery Reviews*, v 54, p.S157-S163,2002.
8. Araujo, T.S.; Souza, S.O. Protetores solares e os efeitos da radiação ultravioleta. *Scientia Plena*, v.4, n. 11, p.1-7, 2008.
9. Metade dos protetores solares mais usados no país não funciona diz pro teste. Disponível em: [blog.clinicamarianapanzardi.com.br/2009/12/04/metadedosprotetoressolares-mais-usados-no-pais-nao-funciona-diz-pro-teste/](http://blog.clinicamarianapanzardi.com.br/2009/12/04/metadedosprotetoressolares-mais-usados-no-pais-nao-funciona-diz-pro-teste/) (acesso em 08 de março de 2012).
10. Yabe, S.; Sato, T. Cerium oxide for sunscreen cosmetics. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 171, 7-11, 2003.
11. Araujo Batista T.S. de. Desenvolvimento de nanomateriais absorvedores no ultravioleta para aplicação em filtros solares. 2010. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Brasil.
12. Araujo, T.S.; Souza, S.O.; Miyakawa, W.; Sousa, E.M.B. Phosphates nanoparticles doped with zinc and manganese for sunscreens. *Materials Chemistry and Physics*, v.124, p.1071-1076, 2011.
13. Jolly, W.L. The synthesis characterization of inorganic compounds. New Jersey: Prentice Hall, 1970.
14. Lerner, E.; Azoury, R. et al. Rapid precipitation of apatite from ethanol/water solution. *J. Crystal Growth*, v. 97, p. 725-730, 1989.
15. Rigo, E. C. S.; Gehrke, S. A.; Carbonari, M. Síntese e caracterização de hidroxiapatita obtida pelo método da precipitação. *Rev. Dental Press Periodontia Implantol.*, Maringá, v. 1, n. 3, p. 39-50, 2007.
16. Ramalho, E. G. Obtenção de cerâmicas a base de tricálcios fosfatos utilizando óxido de manganês como aditivo. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2006.
17. Cunha, S. M.; Lazar, D. R. R.; Ussui, V.; Fancio, E.; Lima, N. B.; Bressiani, A. H. A. Influência da relação Ca/P na formação de fosfato de cálcio sintetizados por precipitação homogênea. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
18. Barbucci, R. *Integrated Biomaterials Science*, Springer, 2002.
19. Chung, F. H.; Smith, D. K. *Industrial Applications of X-ray Diffraction*. CRC Press, 1999.