

Synteza i charakterystyka tlenków metali o potencjalnym zastosowaniu w produktach kosmetycznych

Agata WAWRZYŃCZAK, Izabela NOWAK - Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza; Poznań

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 2, 82-87

Wstęp

Od wielu lat związki mineralne, w szczególności tlenki metali, stanowią podstawowe składniki wielu produktów kosmetycznych, np. TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , CeO_2 znajdują zastosowanie jako filtry UV, natomiast Fe_2O_3 stosowane są jako pigment.

Powszechnie wiadomo, że promieniowanie słoneczne jest czynnikiem niezbędnym do życia wszystkim żywym organizmom. Jednakże nadmierna ekspozycja ludzkiej skóry na światło słoneczne może powodować wiele niepożądanych skutków, takich jak: oparzenia, uczulenia, przyspieszone starzenie (zmarszczki), a nawet nowotwory. Z tego powodu od wielu lat stosowanie filtrów UV w produktach kosmetycznych pozostaje na niezmiennie wysokim poziomie.

Filtry UV zazwyczaj definiuje się jako materiały wykazujące zdolność do ochrony przed promieniowaniem w zakresie UV. Obecnie preparaty kosmetyczne zawierające filtry UV dostępne są w wielu formach, np. jako balsamy, mleczka, lotiony, kremy, maści, żele lub spraye. Ze względu na mechanizm działania, filtry UV można podzielić na dwie zasadnicze grupy [1]. Pierwsza z nich to tzw. filtry chemiczne, które stanowią w większości związki aromatyczne, zawierające ugrupowanie karboksylowe, np. pochodne kwasu p-aminobenzoowego (PABA), salicylany, cynamoniany (ochrona przed promieniowaniem UVB) lub benzofenony (ochrona przed UVA). Drugą grupę filtrów UV tworzą tzw. filtry fizyczne (mineralne), czyli głównie nieorganiczne tlenki metali (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 i ostatnio CeO_2 [2]). Zasada działania filtrów mineralnych opiera się na odbijaniu lub rozpraszaniu promieniowania w zakresie UV. W przypadku materiałów tego typu niezwykle istotnym parametrem jest odpowiednia wielkość cząstek (zazwyczaj w zakresie 20-50 nm), co pozwala uzyskiwać materiały zapewniające ochronę przed promieniowaniem UV, a jednocześnie przepuszczające światło widzialne. Ponadto, cząstki filtrów mineralnych nie powinny przenikać przez skórę i nie mogą ulegać rozkładowi pod wpływem promieniowania słonecznego. Ze względu na wysoki potencjał promieniochronny oraz niskie ryzyko wywołania podrażnień, w ostatnim czasie nasila się tendencja do coraz szerszego stosowania filtrów fizycznych, zwłaszcza w produktach dla dzieci i osób o skórze wrażliwej [1].

Tlenki metali w formułacjach kosmetycznych bardzo często stosuje się również w roli pigmentów. Naturalne pigmenty, zwłaszcza te bazujące na tlenkach żelaza, znajdowały zastosowanie w preparatach zdobniczych już w czasach starożytnych, co można przypisać ich wysokiej stabilności chemicznej, brakowi toksyczności oraz możliwości uzyskania szerokiej gamy kolorystycznej. Najpowszechniej stosowanym tlenkiem żelaza jest Fe_2O_3 , który może występować w różnych odmianach krystalograficznych: romboedrycznej w hematycie ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) lub regularnej ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) w maghemicie. Z kolei Fe_3O_4 , ze względu na swoje właściwości magnetyczne zwany magnetytem, określaną jest często mianem tlenku „mieszanego”, gdyż może on być traktowany jako układ tlenków żelaza(II) i żelaza(III): $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Zależnie od składu chemicznego tlenki żelaza mogą przybierać różne kolory, np. tlenki żelaza(III) zazwyczaj są czerwone lub brązowe, Fe_3O_4 jest czarny, podczas gdy FeOOH (bezwodny hydroksotlenek żelaza(III)) może przyjmować zabarwienie od żółtego do pomarańczowego. Wiele spośród szeroko stosowanych w przemyśle kosmetycznym, malarstwie lub procesach

barwienia ceramiki [3] pigmentów (ochry, sieni czy umbry), bazuje na tlenkach żelaza, a zwłaszcza na Fe_2O_3 . Pigmenty oparte na tlenkach żelaza uznaje się za nietoksyczne i stabilne chemicznie, w szczególności, gdy są otrzymywane na drodze kontrolowanej syntezy chemicznej, gdyż proces ten pozwala wyeliminować wszelkie zanieczyszczenia towarzyszące zazwyczaj naturalnym tlenkom żelaza [4].

Artykuł opisuje metody syntezy i charakterystyki tlenków metali o potencjalnym zastosowaniu w produktach kosmetycznych. Celem niniejszych badań stała się zatem synteza i charakterystyka wybranych tlenków metali o potencjalnym zastosowaniu w preparatach kosmetycznych jako czynniki promieniochronne w zakresie UV lub jako pigmenty.

Część eksperymentalna

Synteza tlenków metali o właściwościach promieniochronnych w zakresie UV

TiO_2 , ZrO_2 , ZnO oraz CeO_2 zostały otrzymane na drodze syntezy techniką zol-żel, z towarzyszeniem templatu, czyli czynnika ukierunkowującego strukturę [5]. Jako prekursorzy metali zastosowano odpowiednio: butanolan tytanu(IV), n-propanolan cyrkonu(IV), chlorek cynku(II) (Aldrich) oraz chlorek ceru(III) (Fluka). Rolę templatu pełnił kopolimer trójblokowy Lutensol® AT 11 (BASF). W przypadku syntezy CeO_2 i ZnO pH reakcji utrzymywano na poziomie 10 i 8, stosując 2M roztwór NaOH. Dodatkowo, przed etapem żelowania preparaty te były kilkakrotnie przemywane etanolem w celu usunięcia jonów chlorokowych. Ostatnim etapem był proces kalcynacji otrzymanych kserożeli, który prowadzono w powietrzu, w temperaturze 450°C i 700°C.

Synteza tlenków żelaza

Fe_2O_3 otrzymywano stosując różne metody syntezy oraz prekursorzy, którymi były sole żelaza(II) i żelaza(III): FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. W zależności od zastosowanego źródła Fe, synteza bazowała wyłącznie na strącaniu lub na połączonych procesach strącania i utleniania. W przypadku syntezy, gdy prekursorem był FeSO_4 , procesowi strącania towarzyszyć musiał etap utleniania. Utlenianie Fe(II) do Fe(III) prowadzono w podwyższonej temperaturze (60°C). Trwało ono 6, 12, 18, 24 lub 36 h, a dodatkowo wspomagano je przez dodanie 0,5M NaOH do osiągnięcia pH ~ 11. Druga z zastosowanych metod syntezy opierała się wyłącznie na procesie strącania, gdyż jako prekursorzy Fe_2O_3 stosowane były sole żelaza(III), co pozwalało wyeliminować fazę utleniania. Ostatnim etapem był proces kalcynacji, który niezależnie od zastosowanej metody syntezy, prowadzono przez 3 h, w temp. 550°C.

Układy typu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ otrzymywano na drodze współstrącania obu tlenków. Jako źródła Fe_2O_3 oraz SiO_2 używano odpowiednio: siarczanu(VI) lub chlorku żelaza(III) oraz ortokrzemianu tetraetylu (TEOS). Kalcynację materiałów mieszanych $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ również prowadzono przez 3 h, w temp. 550°C.

Charakterystyka otrzymanych tlenków

Otrzymane tlenki TiO_2 , ZrO_2 , ZnO i CeO_2 scharakteryzowano przy pomocy nisko- i wysokokątowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), niskotemperaturowej sorpcji azotu oraz spektrofotome-

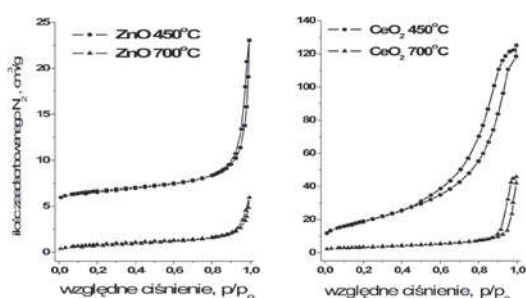
trii w zakresie UV-Vis (DR UV-Vis). Analogiczne pomiary wykonano też dla tlenków żelaza. Ich właściwości fizykochemiczne, w szczególności zabarwienie, zostały ocenione na drodze porównania z materiałem wzorcowym, którym był α -Fe₂O₃ ($\geq 99\%$, POCh). Ponadto, oceniono przydatność uzyskanych tlenków jako pigmentów w preparatyce prostych pudrów kosmetycznych.

Wyniki badań i ich omówienie

Tlenki metali o właściwościach promieniochronnych w zakresie UV

Otrzymane tlenki miały białe (TiO₂, ZrO₂, ZnO) lub lekko żółte (CeO₂) zabarwienie i cechowały się dość jednorodną wielkością cząstek.

Pomiary niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu pozwoliły uzyskać informacje na temat tekstury otrzymanych tlenków, tzn. wielkość ich powierzchni właściwej, sumarycznej objętości porów oraz średniego rozmiaru porów. Ponadto, na podstawie kształtu izoterm sorpcji można było ustalić czy badane tlenki zaliczają się do grupy materiałów mezoporowatych.



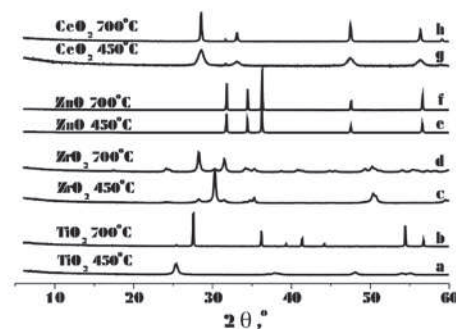
Rys. 1. Izotermi niskotemperaturowej sorpcji azotu na powierzchni ZnO oraz CeO₂

Przedstawione na rysunku 1 izotermi sorpcji azotu na powierzchni ZnO oraz CeO₂, zgodnie z klasyfikacją IUPAC [6], można określić jako nieco zdeformowany typ IV, co wskazuje na fakt, że oprócz mezoporów (2-50 nm) w teksturze tych materiałów obecne są pory o mniejszych i większych średnicach. Warto podkreślić, iż na rysunku 1 przedstawione zostały izotermi sorpcji azotu tylko dla dwóch tlenków spośród wszystkich zsyntetyzowanych, gdyż dla TiO₂ i ZrO₂ kształt izoterm jest niemal identyczny jak w przypadku ZnO. W przypadku CeO₂ kalcynowanego w 450°C można zauważyć dość silnie zarysowaną pętlę histerezy (rys. 1), która wskazuje na mezoporowaty charakter tego materiału. Powstawanie pętli histerezy, wynikające z innego przebiegu gałęzi adsorpcyjnej i desorpcyjnej izotermi, jest silnie związane ze zjawiskiem kondensacji kapilarnej zachodzącej właśnie w mezoporach. Wyższa temperatura kalcynacji CeO₂ (700°C) powoduje wyraźne zmiany w kształcie izotermi adsorpcji tego materiału, co uwidacznia się w bardziej stromym przebiegu gałęzi adsorpcyjnej. Zjawisko to odzwierciedla zmiany w wielkości cząstek zachodzące w trakcie procesu kalcynacji. Jednocześnie dla dyskutowanego CeO₂ pętla histerezy staje się węższa, co świadczy o spadku udziału mezoporów w teksturze tego materiału. Dodatkowo punkt zamknięcia histerezy przesuwa się w kierunku wyższych wartości ciśnienia względnego p/p₀, sugerując spadek ilości porów o większych średnicach.

Jak już wspomniano, pomiary niskotemperaturowej sorpcji azotu pozwalają obliczyć parametry teksturalne badanych materiałów. Na tej podstawie można zauważyć, że wyższa temperatura kalcynacji w sposób znaczący wpływa na parametry teksturalne otrzymanych tlenków, prowadząc do powstania materiałów o mniejszych powierzchniach właściwych. Najbardziej znaczący spadek powierzchni zaobserwować można dla CeO₂, gdzie obróbka termiczna w 700°C prowadzi do otrzymania tlenku o powierzchni 12 m²/g, podczas gdy dla tego samego materiału kalcynowanego w 450°C uzyskuje się powierzchnię niemal sześciokrotnie większą (68 m²/g). Najniższą powierzchnią spośród syntetyzowanych tlenków cechuje się ZnO (6 m²/g) i także

w tym przypadku obserwuje się jej spadek (3 m²/g) podczas kalcynacji w 700°C. Również średni rozmiar porów zmienia się wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji, a zatem w teksturze badanych tlenków wzrasta udział porów większych niż mezopory.

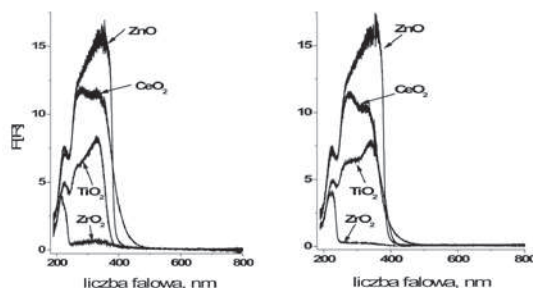
Technika dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w zakresie niskokątowym ($2\theta = 0,6-10^\circ$) pozwala w prosty sposób ustalić czy analizowany materiał cechuje się uporządkowaną strukturą mezoporowatą. Zastosowanie tej metody do oceny struktury badanych tlenków wykazało brak ostrych i wyraźnych refleksów we wskazanym zakresie wartości kąta 2θ . Jednakże, w świetle omawianych wcześniej badań sorpcyjnych, wynik ten nie neguje całkowicie mezoporowatego charakteru otrzymanych tlenków. Prawdopodobną przyczyną braku widocznych refleksów w niskokątowej analizie XRD mógł być brak jednorodności cząstek.



Rys. 2. XRD otrzymanych tlenków

Dyfraktogramy w zakresie wysokokątowym przedstawione na rysunku 2, wskazują wyraźnie, że otrzymane tlenki metali są materiałami o wysokim stopniu czystości. Doskonale widoczne są refleksy charakterystyczne dla odpowiednich faz krystalograficznych poszczególnych tlenków. Jak wiadomo, w zależności od temperatury kalcynacji TiO₂ może krystalizować w formie anatazu lub rutyłu, co widoczne jest odpowiednio na dyfraktogramach (2a) i (2b). Również w przypadku ZrO₂ zaobserwować można silny związek pomiędzy temperaturą kalcynacji, a otrzymaną strukturą krystalograficzną: niższa temperatura prowadzi do otrzymania formy tetragonalnej (2c) ZrO₂, natomiast wyższa do jednoskośnej (2d). Z kolei dla ZnO i CeO₂ zastosowane temperatury prażenia generują tylko jedną z możliwych odmian krystalograficznych: odpowiednio wurcytu (2e i 2f) lub fluorytu (2g i 2h). Jednakże dyfraktogramy (2g) oraz (2h) różnią się między pod względem szerokości i intensywności poszczególnych refleksów. Prawdopodobnie CeO₂ kalcynowany w 700°C posiada cząstki o większych rozmiarach niż jego odpowiednik prażony w niższej temperaturze (450°C). Zjawisko to można przypisać tzw. procesowi spiekania cząstek.

Potencjalne zdolności promieniochronne otrzymanych tlenków sprawdzono na drodze pomiaru absorpcji promieniowania z zakresu UV. Na podstawie widm absorpcyjnych przedstawionych na rysunku 3, można stwierdzić, że wszystkie badane tlenki metali absorbują promieniowanie UV w zakresie 200-400 nm, z maksimum absorpcji przypadającym na 220 i 300 nm. Jedynie w przypadku ZrO₂, intensywność pasma absorpcyjnego przy długościach fal wyższych niż 250 nm jest zdecydowanie mniejsza niż dla pozostałych tlenków.



Rys. 3. Widma DR UV-Vis tlenków kalcynowanych w 450°C (a) oraz 700°C (b)

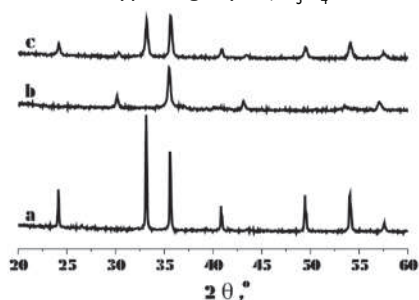
Warto również podkreślić, że w większości przypadków wartość temperatury kalcynacji nie wpływa w sposób znaczący na zdolności absorpcyjne tlenków w zakresie UV. Tylko dla TiO_2 zaobserwować można delikatne poszerzenie pasma absorpcji w przypadku kalcynacji w wyższej temperaturze.

Tlenki żelaza o potencjalnym zastosowaniu jako pigmenty

W celu otrzymania tlenków żelaza różniących się barwą, zastosowano kilka metod syntezy. Każda z nich bazowała na reakcji strącania, jednak ze względu na rodzaj użytego prekursora żelaza, w niektórych przypadkach procesowi temu towarzyszyć musiał etap utleniania (por. część eksperymentalna).

Zsyntetyzowane tlenki różniły się kolorem. W przypadku syntezy bazującej wyłącznie na reakcji strącania, gdy źródłem żelaza były sole Fe(III) , otrzymane materiały cechowały się brązowym zabarwieniem. Natomiast w przypadku gdy wymagany był etap utleniania, uzyskane produkty miały kolor czarny, niezależnie od długości trwania tego etapu. Porównanie barwy tlenków żelaza zsyntetyzowanych w ramach niniejszych badań z odnośnikowym $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (POCh) prowadziło do wniosku, że otrzymane materiały nie są czystymi tlenkami żelaza(III), gdyż ich kolor odbiegał od ciemnoczerwonej barwy materiału wzorcowego. Poddanie badanych tlenków procesowi kalcynacji doprowadziło do istotnych zmian w kolorze próbek. Większość materiałów przybrała ciemnoczerwone lub brązowe zabarwienie, wyraźnie zbliżone do próbki referencyjnej. Pozwala to wysnuć wniosek, że obróbka w wysokiej temperaturze prowadziła do powstania $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o wysokim stopniu czystości.

Przedstawione na rysunku 4 dyfraktogramy próbek zsyntetyzowanych w 60°C przy $\text{pH} = 11$ i poddawanych sześciogodzinnemu etapowi utleniania wykazują znaczne podobieństwo do widma materiału referencyjnego w przypadku poddania ich procesowi kalcynacji (4c i 4a). Jedynie widmo próbki niekalcynowanej (4b) różni się nieco od wzorca (4a), co uwidacznia się w odmiennym położeniu podstawowych refleksów. Dalsza analiza XRD potwierdziła założenia poczynione na podstawie oceny wizualnej wykazując, że próbki niepoddane kalcynacji były głównie tlenkami żelaza typu magnetytu ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \leftrightarrow \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

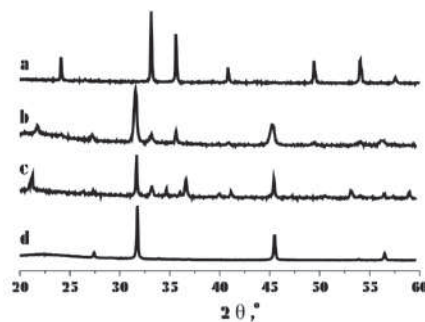


Rys. 4. Dyfraktogramy otrzymanych tlenków (60°C , $\text{pH} = 11$, 6h) przed (b) i po (c) kalcynacji zestawione z dyfraktogramem referencyjnej próbki $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (a)

Stosowana w trakcie kalcynacji temperatura oraz warunki utleniania wspomagają powstawanie czystego Fe_2O_3 . Zostało to również potwierdzone na drodze pomiarów DR UV-Vis.

W ramach omawianych badań przygotowano zostały również mieszanne układy tlenkowe typu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Mają one istotne znaczenie w przemyśle kosmetycznym, w szczególności w preparatyce pudrów. Materiały tego typu łączą bowiem cechy pigmentu (Fe_2O_3) oraz czynnika pochłaniającego wilgoć i sebum z powierzchni skóry (SiO_2), dając jednocześnie efekt wygładzania i matowienia cery.

Przedstawione na rysunku 5 dyfraktogramy układów $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ pokazują, że synteza na drodze współstrącania prowadzi do materiałów wykazujących cechy krystalograficzne obu tlenków składowych. Porównując dyfraktogramy tlenków sprzed (5c) i po kalcynacji (5b) z wzorcowym dyfraktogramem SiO_2 (5d), można zauważyć, że główne refleksy przy wartościach $2\theta = 32^\circ$ i $45,5^\circ$ zostały zachowane. Podobne wnioski nasuwają się podczas porównania dyfraktogramów (5b) i (5c) z widmem XRD odnośnikowego $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (5a).



Rys. 5. XRD układów $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ otrzymanych na drodze współstrącania: (c) - przed, (b) - po kalcynacji oraz materiałów wzorcowych: Fe_2O_3 (a) and SiO_2 (d)

Wnioski

Metoda zol-żel z udziałem kopolimeru trójblokowego jako template została z powodzeniem wykorzystana w syntezie tlenków tytanu, cynku i ceru. Wyniki analizy techniką XRD pozwalają stwierdzić, iż otrzymane materiały stanowią tlenki o wysokim stopniu czystości oraz odmianie krystalograficznej zależnej od temperatury kalcynacji. Badania tekstualne potwierdziły mezoporowaty charakter tlenków. Dzięki badaniom spektrofotometrycznym techniką DR UV-Vis ustalono, że badane materiały można uznać za dobre czynniki promieniotwórcze, gdyż absorbują promieniowanie UV z zakresu 200-400 nm, stanowiącego największe zagrożenie dla ludzkiej skóry.

Tlenki żelaza(III) otrzymano różnymi metodami syntezy. Analiza techniką XRD wykazała, iż przed procesem kalcynacji materiały nie były czystymi postaciami Fe_2O_3 , natomiast obróbka w podwyższonej temperaturze pozwalała na przekształcenie Fe_3O_4 do pożądanej formy tlenku $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Układy typu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ zsyntetyzowano na drodze współstrącania. Otrzymane materiały zostały z powodzeniem użyte jako pigmenty w preparatyce prostych pudrów kosmetycznych, nadając im pożądane cechy.

Literatura

1. Serpone N., Dondi D., Albini A.: *Inorg. Chim. Acta* 2007, **360**, 794.
2. Yabe S., Sato T., J. *Solid: State Chem.* 2003, **171**, 7.
3. Llusar M., et. al.: *J. European Ceramic Soc.* 2009, **29**, 3319.
4. Walter D.: *Thermochim. Acta* 2006, **445**, 195.
5. Nowak I., Jaroniec M.: *Top. Catal.* 2008, **49**, 193.
6. Sing K.S.W., et al.: *Pure Appl. Chem.* 1985, **57**, 603.

Dr Agata WAWRZYŃCZAK jest adiunktem w Pracowni Chemii Stosowanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza (UAM) w Poznaniu. W 2003 r. otrzymała tytuł magistra chemii, zaś w 2007 r. stopień naukowy doktora w zakresie chemii. Jej obecne zainteresowania naukowe dotyczą syntezy, modyfikacji oraz charakterystyki katalizatorów heterogenicznych, a także chemii kosmetycznej. Jest współautorką 17. publikacji naukowych, 1. patentu oraz 32. prezentacji na krajowych i zagranicznych konferencjach naukowych.

Prof. UAM dr hab. Izabela NOWAK jest profesorem nadzwyczajnym i kierowniczką Pracowni Chemii Stosowanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza (UAM) w Poznaniu. W ramach stypendium TEMPUS przebywała w latach 1992-93 na Uniwersytecie w Reading, UK., gdzie napisała pracę magisterską. W 1993 r. otrzymała tytuł magistra chemii, zaś w 1997 r. stopień naukowy doktora w zakresie chemii. Odbyła także staż doktorski w Leverhulme Centre for Catalysis w Liverpool. W 2006 r. otrzymała stopień naukowy doktora habilitowanego za badania nad syntezą, charakterystyką i katalizacyjnymi właściwościami nanoporowatych materiałów w procesach utleniania w fazie ciekłej. Jej obecne zainteresowania naukowe koncentrują się wokół syntezy i modyfikacji uporządkowanych materiałów, ich właściwościach teksturalnych/strukturalnych/powierzchniowych/kwasowo zasadowych/redoks, heterogenicznie katalizowanych syntezach wysokowartościowych chemikaliów oraz nowoczesnych strategii syntez dla celów kosmetycznych. Jest współautorem ponad 80. prac naukowych, 3. patentów i przedstawiła ponad 140. prezentacji na sympozjach i konferencjach naukowych.