

Nano-cosmetica

nanodeeltjes in zonnecrème

Dr. Heidi Van den Rul
Dr. Marlies Van Bael



Inhoud

1. Doelstelling.....	2
2. Inleidende begrippen	3
2.1. Waarom zonnecrème gebruiken?	3
2.2. Welke zonnecrème gebruiken?.....	5
2.3. Wat is nano-zonnecrème en hoe verschilt ze van traditionele?	7
3. Theoretische achtergrond.....	8
3.1. Wat is licht?	8
3.2. Het elektromagnetisch spectrum.....	8
3.3. Het spectrum van straling uitgezonden door de zon	10
3.4. Absorptie van licht door materie.....	10
3.5. Verstrooiing van licht	12
3.6. Zonnecrème op basis van anorganische beschermers	14
3.7. Wat zijn nanodeeltjes?.....	16
3.8. Het verschil tussen primaire deeltjesgrootte en dispersie deeltjesgrootte van nanodeeltjes	17
3.9. Synthese van nanodeeltjes.....	18
4. Experimenten die uitgevoerd kunnen worden	20
4.1. Zelf zonnecrème maken	20
4.1.1. Inleiding.....	20
4.1.2. Experiment 1: zonnecrème op basis van ZnO maken.....	20
4.1.3. Experiment 2: De werking van de zonnecrème testen.....	21
4.1.4. Besluit	22
4.2. Zelf zink(hydr)oxide nanodeeltjes maken en vergelijken met grotere deeltjes	22
4.2.1. Inleiding.....	22
4.2.2. Experiment 3: bereiding van “grote” zinkhydroxide deeltjes	22
4.2.3. Experiment 4: bereiding van nano zinkhydroxide via microemulsie-synthese ...	22
4.2.4. Experiment 5: nano zinkhydroxide “zichtbaar” maken door afbreken van de microemulsie	23
4.2.5. Besluit	24
4.2.6. Nota	24
4.3. Aantonen dat een zelfde gewicht aan ZnO nanodeeltjes effectiever is als zonnefilter dan grotere ZnO deeltjes	24
4.3.1. Inleiding.....	24
4.3.2. Experiment 6: een zelfde gewicht ZnO nanodeeltjes absorbeert meer UV licht dan grotere ZnO deeltjes	25
4.3.3. Besluit	25

1. Doelstelling

Dit practicum is ontworpen om middelbare school studenten kennis te laten maken met nanowetenschappen. **Nanowetenschap** (*“nanoscience”*) is de naam die gegeven wordt aan het brede gebied van interdisciplinaire wetenschappen die de speciale fenomenen bestuderen die optreden wanneer objecten een grootte hebben tussen 1 en 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) in tenminste één dimensie. Dit werk staat aan de frontlijn van het wetenschappelijk onderzoek en breidt de limieten van onze collectieve wetenschappelijke kennis uit.

Het concept “nanodeeltjes in zonnecrème” is uitstekend geschikt om enkele fundamentele eigenschappen van nanodeeltjes aan te tonen en nanowetenschappen beter te begrijpen. Begrippen die te maken hebben met grootte en schaal, zoals het effect van de grootte van nanopoeiders op de interacties van energie en materie zullen besproken worden.

Zonnecrème op basis van ZnO bevat traditioneel “grote” deeltjes die UV licht absorberen maar zichtbaar licht verstrooien waardoor ze een witte kleur geven aan de crème. Wanneer nanopoeiders van ZnO gebruikt worden is de zonnecrème echter **transparant** omdat de diameter van elk nanodeeltje kleiner is dan de golflengte van zichtbaar licht.

Naast het begrijpen van de fundamentele concepten van transparante zonnecrème zullen de leerlingen in dit practicum de kans krijgen zelf nanodeeltjes en zonnecrème te maken.

2. Inleidende begrippen

2.1. Waarom zonnecrème gebruiken?

Onbeschermde blootstelling aan zonlicht is de hoofdoorzaak van **huidkanker**. Hoewel de zon noodzakelijk is voor ons lichamelijk en geestelijk evenwicht, blijft zij toch een gevaarlijke vriend die we niet te vaak en te intens moeten opzoeken, willen we niet vroeg of laat opdraaien voor de gevolgen. Om dezelfde reden moet gewaarschuwd worden voor het overmatig gebruik van zonnebanken. De “veiligheidsdrempel” van deze toestellen werd nog niet bepaald, maar de laattijdige neveneffecten van overmatig gebruik worden nu reeds zichtbaar.

De stralen die we op onze huid ervaren, maken slechts een klein deel van het zonnenspectrum uit. Ze worden volgens afnemende golflengte ingedeeld in:

- het infrarood (IR) of warmtestraling (800 tot 10.000 nm)
- het zichtbaar licht (400 tot 800 nm)
- het ultraviolet licht (UV)

Het UV-licht wordt onderverdeeld in drie zones:

- “langgolvig” UVA (320 tot 400 nm)
- “middengolf” UVB (280 tot 320 nm)
- “kortgolvig” UVC (190 tot 280 nm)

De lichtstralen worden gefilterd tijdens hun passage in de atmosfeer (door ozon, stofdeeltjes, rook, waterdamp) en ontdaan van hun dodelijke golflengten (kosmische straling, gamma-, X- en **UVC**-stralen). Het restant dringt door in de huid en veroorzaakt daar tal van biologische en metabole reacties. Van de lichtenergie die ons bereikt is slechts 10% UV-straling, doch deze korte golven hebben een hoge energie en zijn biologisch erg actief. De hoeveelheid UV die op onze huid terechtkomt, is afhankelijk van veel factoren:

- het seizoen, de breedtegraad, het uur van de dag (bepalen de hoogte van de zon boven de horizon)
- de hoogte (20% meer UVB op 1500m boven de zeespiegel)
- de weerkaatsing op het aardoppervlak: 85% weerkaatsing door sneeuw, 17% door zand, 5% door water en 3% door gras.
- de bewolking. Hierbij is toch belangrijk dat hoge cirruswolken evenveel UV doorlaten als een heldere hemel!

Reacties door de zon:

- De *vroegtijdige* reacties worden over het algemeen aanzien als weldadig :
 - het warmtegevoel als gevolg van de infraroodstraling
 - de aanmaak van vitamine D door UVB
 - de klassieke «avondteint», een vluchtige bruine kleur bij het begin van een zonnevakantie, is het gevolg van UVA en zichtbaar licht.
- De *uitgestelde* reacties zijn vooral te wijten aan UVB
 - Het **zonne-erytheem**, de klassieke zonnebrand, gaat van een lichte roodheid tot echte blaren. De ernst van deze zonnebrand is afhankelijk van de intensiteit en duur van de zonexpositie en van de huidskleur of het fototype. UVA verergert deze zonnebrand (fotoadditie). Dit verklaart waarom de zon van het einde van de namiddag, arm aan UVB maar rijk aan UVA, de zonnebrand van 's middags verergert.
 - De uitgestelde **pigmentatie** of het «bruinen» begint 2 dagen na de zonexpositie en is maximaal rond de 20ste dag om dan geleidelijk te verminderen indien er

- geen verdere blootstelling meer plaatsvindt. De stralen die doen bruinen zijn dezelfde als die van de zonnebrand, namelijk de UVB.
- de verdikking van de opperhuid en een onderdrukking van de immuniteit.
- De *laattijdige* reacties zijn ronduit nefast. Ze zijn dosisafhankelijk en vooral cumulatief.
 - **Huidveroudering** door de zon is vooral te wijten aan UVA-straling gezien die in de lederhuid doordringt. Ook UVB en infrarood spelen een ongunstige rol. De “zonne-elastose” die hiervan het gevolg is, veroorzaakt ontsierende huidveranderingen: een droge, verdikte, geelachtige huid, met diepe rimpels en groeven, en bezaaid met bruine vlekken.
 - **Huidkanker** is het meest ernstige gevolg van de overdreven blootstelling aan de zon. Ze is vooral toe te schrijven aan UVB-straling, maar UVA en infrarood hebben een belangrijk additief effect. Deze huidkankers treffen vooral oudere mensen die verschillende risicofactoren cumuleren, zoals leven en werken in open lucht, min of meer lange verblijven in zonnige oorden, een bleek fototype, ... Gewoonlijk vinden we huidkankers dan ook op blootgestelde huid: gelaat, oren, nek, decolleté, bovenkant van de handen...

Het **melanoom** is de meest agressieve vorm van huidkanker. Het is een kwaadaardig letsel uitgaande van de pigmentcellen in de opperhuid. De andere vormen van huidkanker (de epitheliomen, ook soms non-melanoma huidkankers genoemd) gaan uit van de epitheelcellen in de opperhuid. Maligne melanomen zijn kwaadaardige tumoren die zowel de huid als de slijmvliezen kunnen aantasten. Deze tumoren hebben de neiging om vrij vlug uit te zaaien langs de lymfevaten of langs de bloedbaan. Een maligne melanoom bestaat uit melanomacellen. Dit zijn cellen die moeten beschouwd worden als de kwaadaardige vorm van normale pigmentproducerende cellen in de huid. Normale pigmentcellen zijn beweeglijke cellen die ontstaan in het ruggenmerg en verhuizen naar de onderste laag van de opperhuid. Ook kwaadaardige melanoomcellen bezitten de mogelijkheid om op stap te gaan, vooral in de dunne wand van de lymfevaten van de opperhuid. Ons lichaam protesteert eigenlijk niet tegen deze beweging, maligne melanoomcellen worden als het ware niet door ons lichaam herkend als vreemd.

Melanoom komt iets frequenter voor bij vrouwen dan bij mannen. Voorkeursplaats bij de vrouw zijn de benen, terwijl bij de mannen de romp de meest frequente lokalisatie is. Mannen laten zich vaak later onderzoeken. Daardoor is de overleving bij mannen doorgaans minder goed dan bij vrouwen. In vergelijking met andere kankers komt melanoom meer voor bij mensen van jonge en middelbare leeftijd.

Vanaf het begin van de jaren '60 tot het eind van de jaren '80 steeg het aantal melanomen bij de blanke bevolking enorm: elke 10 à 20 jaar verdubbelde het aantal nieuwe gevallen. Het melanoom werd daardoor bij de blanke bevolking de snelste toenemende vorm van kanker, op longkanker bij de vrouw na. Het jaarlijks aantal nieuwe gevallen van melanoom wordt in ons land geschat op 1000 à 1200. **Melanoom is de snelst stijgende vorm van kanker in België.** Deze toename wordt in verband gebracht met een veranderd zongedrag: op vakantie gaan, zonnebaden, het dragen van badpakken en bikini's, het streven naar een bruin tintje,... Dit zijn gewoontes die pas in de loop van de 20ste eeuw ingang hebben gevonden.

Momenteel vertegenwoordigt het melanoom wereldwijd ongeveer 1,2 % van alle kankers met jaarlijks zo'n 70 000 nieuwe gevallen. In de geïndustrialiseerde landen vormt het zelfs 7 % van de nieuwe kankergevallen bij mannen en 8,5 % bij vrouwen. Het jaarlijks aantal gemelde nieuwe gevallen is het hoogst in Queensland in Australië. In Australië en Nieuw-Zeeland is het

melanoom de 4de meest frequente kanker bij beide geslachten; in de Verenigde Staten, Canada en de Scandinavische landen komt melanoom op de 10de plaats en in het Verenigd Koninkrijk op de 18de plaats.

Bron: www.gezondheid.be, feb.'06

2.2. Welke zonnecrème gebruiken?

Naast het dragen van beschermende kledij is het gebruik van zonnecrème absoluut noodzakelijk om je te beschermen tegen de zon. De vraag welke zonnecrème – of beter welke beschermingsfactor je best gebruikt is afhankelijk van je huidtype.

De **beschermingsfactor** is een maat voor de effectiviteit van een zonnecrème; hoe hoger de beschermingsfactor, hoe meer bescherming een zonnecrème biedt tegen UVB straling. De beschermingsfactor is het omgekeerde van de hoeveelheid UVB die de zonnecrème doorlaat.

Dus een zonnecrème met een beschermingsfactor x blokkeert $(1 - \frac{1}{x}) * 100\%$ UVB straling.

Bv.:	Beschermingsfactor	proportie UVB geblokkeerd
	10	90.0%
	20	95.0%
	30	96.7%
	60	98.3%

In theorie kan de beschermingsfactor beschouwd worden als het getal waarmee de tijd waarop je verbrandt vermenigvuldigd kan worden. Bv. Iemand die zou verbranden na 12 minuten in de zon, verbrandt pas na 120 minuten wanneer hij beschermd is door een zonnecrème met factor 10.

De beschermingsfactor is echter een onvolledige maat voor het voorkomen van huidschade; ze beschouwt immers enkel de hoeveelheid UVB straling die geblokkeerd wordt. Hoewel men vroeger dacht dat UVA straling onschadelijk was (omdat ze minder energetisch is dan UVB), hebben recente vorderingen in het begrip van huidveroudering en agressieve huidkanker doen inzien dat **UVA straling schadelijk is op lange termijn**. Er werd immers vastgesteld dat UVA straling (In tegenstelling tot de UVB straling) het DNA kan beschadigen (door bv. mutaties te veroorzaken). Beschadigd DNA kan de groei van kankercellen aanzwengelen. Bovendien kan UVA straling het immuunstelsel onderdrukken, hetgeen geassocieerd wordt met de ontwikkeling van huidkankers bij mensen. Deze effecten manifesteren zich voornamelijk bij intensieve blootstelling (zoals PUVA of zonnebank). Echter, ook regelmatige blootstelling aan lage dosissen UVA-straling blijkt zeer schadelijke effecten te kunnen hebben.

In volgende tabel wordt een overzicht gegeven van de kenmerken van de verschillende types UV stralen:

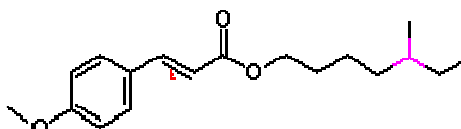
Type van ultraviolet straling	Kenmerken
UVA 320-400 nm lange golflengte – laagst energetisch	- Wordt niet gefilterd door de atmosfeer - Kan doorheen glas - veroorzaakt huidverkleuring - Werd ooit als onschadelijk beschouwd, maar blijkt schadelijk te zijn op lange termijn - Intensiteit blijft ongeveer constant doorheen het jaar
UVB 280-320 nm	- Wordt gedeeltelijk gefilterd door de ozonlaag - Kan niet doorheen glas - Veroorzaakt zonnebrand, huidverkleuring, huidveroudering en huidkanker - Hoogste intensiteit rond middaguur
UVC 190-280 nm korte golflengte – hoogst energetisch	- wordt door de ozonlaag gefilterd alvorens de aarde te kunnen bereiken - verbrandt de huid en veroorzaakt huidkanker - artificiële bron voornamelijk germicidale lampen

De verschillende additieven die gebruikt worden om de absorptie van UV straling te blokkeren in een zonnecrème hebben een verschillend vermogen om te beschermen tegen UVA en UVB straling. “Normale” zonnecrème beschermt niet zo effectief tegen UVA als tegen UVB straling. **Het is dus van belang een zonnecrème te gebruiken die zowel UVA als UVB straling uit het zonlicht filtert, een zogenaamde “breed spectrum zonnecrème”.**

De zonnebeschermers die gebruikt worden in zonnecrèmes worden doorgaans ingedeeld in:

– *Organische of chemische zonnefilters:*

Deze bestaan meestal uit aromatische verbindingen geconjugeerd met een carbonylgroep, bijvoorbeeld het frekwent gebruikt octyl methoxycinnamate:



Ze absorberen UV licht waardoor het aromatisch systeem in een hogere energetische toestand terechtkomt. Het molecule keert snel weer terug in zijn normale stabiele toestand onder vrijstelling van minder energetische straling (zichtbaar of IR) waardoor het weer in staat is om UV te absorberen. Organische zonnebeschermers dringen gemakkelijk in de huid, en hebben daarom een redelijk hoge kans om schadelijk te zijn en/of allergische reacties uit te lokken.

– *Anorganische of fysische beschermers:*

ZnO en TiO₂ poeders zijn zeer populair omdat ze zeer effectief zijn en bovendien onoplosbaar zijn, op de huid blijven liggen en niet systematisch door de huid geabsorbeerd worden.

In volgende figuur wordt een overzicht gegeven van enkele goedgekeurde ingrediënten in zonnecrèmes samen met de golflengte waartegen ze bescherming bieden.

Fout! Ongeldige koppeling.

Zoals duidelijk uit de figuur blijkt zijn niet alle zonnefilters even effectief tegen UVB en UVA straling:

- De “oudere” generatie zonnecrèmes bevatte hoofdzakelijk UVB absorbers zoals PABA, octyl dimethyl PABA (ook bekend als Padimate O), octylmethoxycinnamate, octyl salicate, etc.
- Alhoewel de benzonen vooral als UVB absorber gebruikt werden, blijken ze ook UVA straling te absorberen: filters als oxybenzone en dioxybenzone worden als breed-spectrum ingrediënten beschouwd.
- Avobenzone (of “parasol 1789”) is de afgelopen jaren veelvuldig toegevoegd aan zonnecrèmes als UVA absorbeerder.
- Daarnaast worden TiO_2 en ZnO ook veelvuldig gebruikt als breed-spectrum zonnecrème-ingrediënten.

Vaak zijn zonnecrèmes gebaseerd op een combinatie van ingrediënten. Dit om een zo breed mogelijk spectrum van UV licht te kunnen blokkeren. Ook is het zo dat de verschillende zonnefilters slechts toegelaten zijn tot een maximale concentratie, om irritaties van de huid zo veel mogelijk te vermijden.

De werking van zonnecrème op basis van ZnO , het onderwerp van dit practicum, is gebaseerd op zowel verstrooiing als absorptie van UV licht. Wat dit juist is, wordt verder uitgelegd.

2.3. Wat is nano-zonnecrème en hoe verschilt ze van traditionele?

Traditionele anorganische zonnefilters zijn gebaseerd op “grote” ZnO deeltjes die het volledige UV spectrum blokkeren. Deze grote deeltjes verstrooien echter ook het zichtbaar licht, waardoor de zonnecrème een ongewenste **witte kleur** heeft en als een witte laag achterblijft op de huid:



Bron: www.loc.gov

Omwille van die witte laag brengen mensen vaak te weinig zonnecrème aan, of kiezen ze een andere, die minder effectief is.

Als nu **nanodeeltjes** van ZnO gebruikt worden in de plaats van de grote deeltjes, is de zonnecrème **transparant** omdat de diameter van elk nanodeeltje kleiner is dan de golflengte van het licht en het nanodeeltje dus geen zichtbaar licht kan verstrooien. Omdat we meer en meer op de hoogte zijn van de gevaren van UVA licht (die veel andere zonnecrèmes niet filteren), is een breed-spectrum zonnecrème die mensen willen gebruiken zeer belangrijk om huidkanker te voorkomen. Door cosmeticabedrijven wordt er momenteel dan ook veel onderzoek gedaan naar de ontwikkeling van transparante ZnO nanodeeltjes-gebaseerde zonnecrèmes.

3. Theoretische achtergrond

3.1. Wat is licht?

Licht kan beschouwd worden als een golf met een golflengte λ en frequentie ν die met elkaar gerelateerd zijn volgens de formule:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1)$$

c is hierbij de snelheid van het licht in vacuüm: $\sim 300\,000\,000$ m/s. In vacuüm is de lichtsnelheid altijd hetzelfde voor alle golflengten en frequenties van licht.

In andere media (bv. in lucht, water) is de snelheid van het licht veel kleiner. Bv. in water is de snelheid van alle licht $\sim 225\,563\,909$ m/s, dat is ongeveer 75% van de lichtsnelheid in vacuüm.

De beschrijving van **licht als een golf** is nuttig om veel van zijn eigenschappen te kunnen begrijpen. Bv. Aan de hand van zijn golflengte kan de kleur van het licht bepaald worden, bv. licht met golflengte ~ 400 nm is paars voor onze ogen, golflengte 700 nm lijkt rood.

Echter, niet alle eigenschappen kunnen begrepen worden aan de hand van het “golfmodel”. Daarom gebruiken wetenschappers ook nog een ander model om licht te beschrijven, nl. het “**deeltjesmodel**”, dat beter geschikt is om bv. absorptie te begrijpen (zodat we verder de absorptie van UV licht kunnen uitleggen). Geen van beide modellen beschrijft “echt” hoe licht is, het zijn enkel modellen!

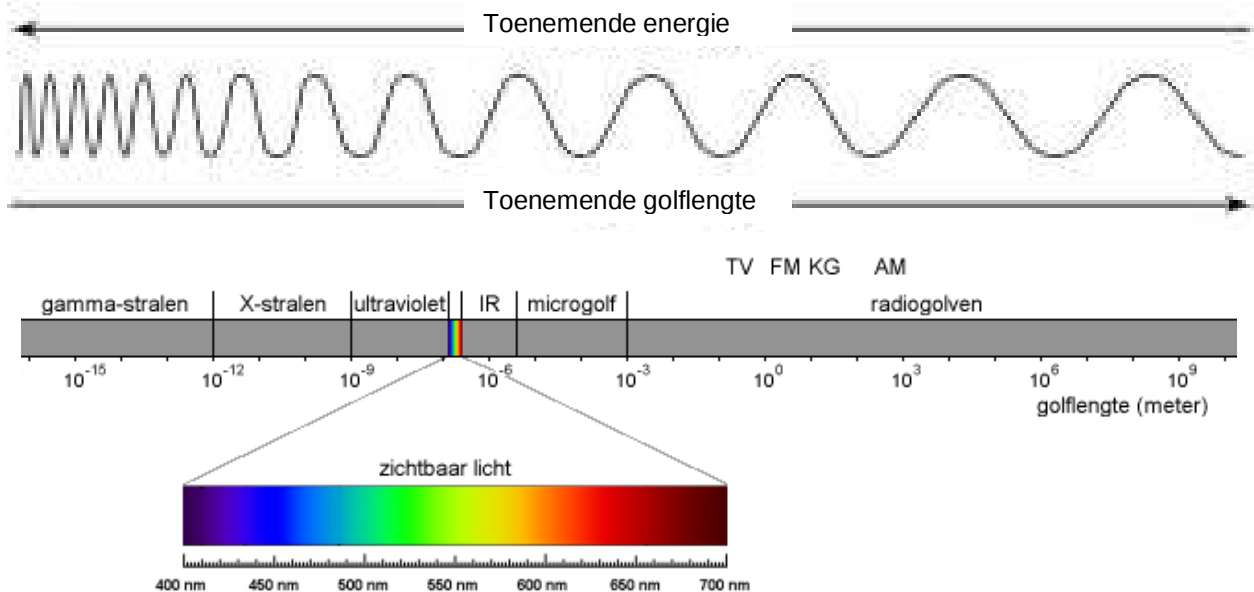
In het deeltjesmodel wordt licht beschouwd als een deeltje of foton met een hoeveelheid energie E die gerelateerd is met zijn frequentie via de formule:

$$E = h\nu \quad (2)$$

Hierbij is h de constante van Planck $= 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js. Volgens dit model geldt dat hoe hoger de frequentie van het foton, hoe meer energie het foton bezit.

3.2. Het elektromagnetisch spectrum

Het licht dat we zien, is niet het enige “licht” dat er is. Men noemt zichtbaar licht een voorbeeld van een elektromagnetische golf. Het woord elektromagnetisch heeft betrekking op de onderliggende elektrische en magnetische velden die ervoor zorgen dat licht fluctueert als een golf. Andere types elektromagnetische golven zijn gammastralen, X-stralen, UV licht, IR licht en radiogolven. Zij verschillen door hun golflengte en energie. Het elektromagnetisch spectrum verdeelt de verschillende elektromagnetische golven volgens hun golflengte.

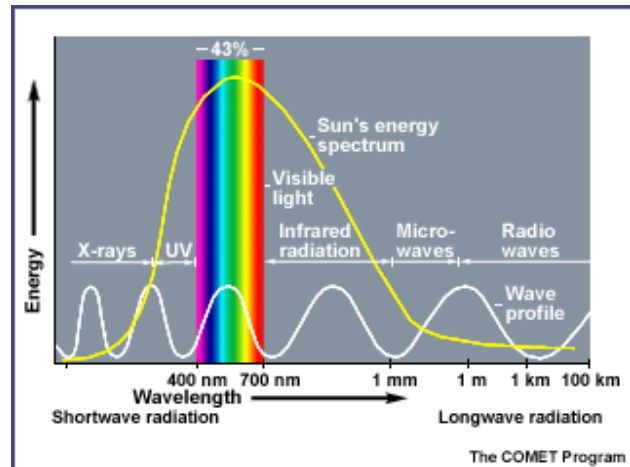


- **Gammastralen** ontstaan via nucleaire reacties en hebben een hoge frequentie en energie per foton. Omdat ze een hoge energie hebben kunnen de fotonen binnendringen in de kernen van onze cellen waardoor mutaties in het DNA optreden.
- **X-stralen** worden geproduceerd door botsingen van elektronen met hoge snelheid. Zij hebben ook een hoge frequentie en energie per foton. Omdat ze een lagere energie hebben dan gammastralen kunnen X-straalfotonen door zacht weefsel (zoals de huid en spieren) dringen maar niet door beenderen.
- **Ultraviolet licht** wordt geproduceerd door de zon en heeft een redelijk hoge frequentie en energie per foton. Verschillende frequenties van UV licht zijn in staat om binnen te dringen tot verschillende dieptes in de huid.
- **Zichtbaar licht** wordt geproduceerd door de zon (en lampen) en heeft een middelmatige frequentie en energie per foton. Zichtbaar licht kan niet in onze huid binnendringen, maar onze ogen hebben speciale receptoren die verschillende intensiteiten (d.i. de helderheid) en frequenties (dit zijn de kleuren) kunnen detecteren – dit is hoe we zien.
- **Infrarood licht** wordt uitgezonden door warme objecten (zoals bv. ons lichaam) en heeft een lage frequentie en energie per foton. Infrarood golven zorgen ervoor dat ons lichaam warmte voelt (bv. als je dicht bij een vuur staat of in de zon op een warme dag).
- **Radiogolven** worden gegenereerd door een alternerende stroom door een antenne te sturen. Ze hebben een erg lage frequentie en energie per foton. Ze interageren niet met ons lichaam.

3.3. Het spectrum van straling uitgezonden door de zon

Van de totale stralingsenergie uitgezonden door de zon:

- Licht ongeveer 43% in het zichtbaar gebied
- Licht ongeveer 49% in het nabije infrarood gebied
- Licht ongeveer 7% in het UV gebied
- Minder dan 1% van de zonnestraling wordt uitgezonden als X-stralen, gammastralen en radiogolven



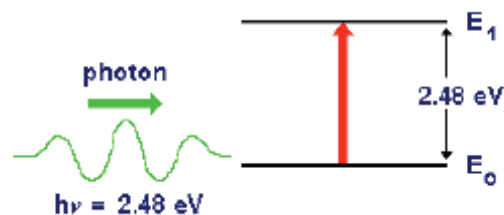
Bron: www.ucar.edu

De zon zendt dus vooral (onschadelijke) stralen uit (zichtbaar en IR licht). Alhoewel slechts enkele % van het zonlicht schadelijk UV licht is, moeten we ons hier tegen beschermen. De dodelijke golflengten van het licht (gamma en X-stralen, en UVC licht) worden tegengehouden door de atmosfeer (vooral door de ozonlaag).

3.4. Absorptie van licht door materie

Absorptie is één van de manieren waarop licht kan interageren met materie. Bij absorptie wordt de energie van het licht dat op het object schijnt “gevangen” door de moleculen van het object en gebruikt om de moleculen van een “grondtoestand” met lage energie te verplaatsen naar een “aangeslagen” toestand met hogere energie.

Een **atoom** kan enkel licht absorberen wanneer de energie van het foton overeenkomt met de energie die vereist is om een transitie tussen de grondtoestand en de aangeslagen toestand te bekomen. Omdat de energie van een foton $E = h\nu$ kan een gegeven transitie enkel veroorzaakt worden door een specifieke frequentie van licht, zoals getoond in onderstaande figuur:

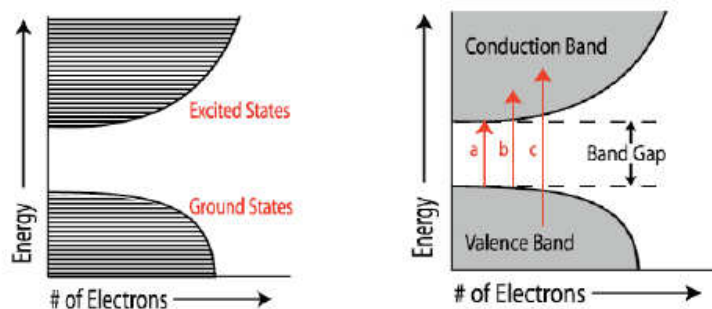


Deze verschillende energietoestanden waarin een atoom zich kan bevinden komen overeen met de types elektronenconfiguratie in de atoomorbitalen die toegelaten zijn zoals beschreven in de kwantummechanica.

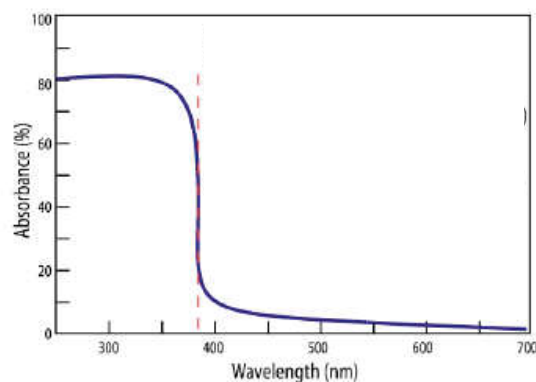
Wanneer we met **moleculen** te maken hebben wordt de situatie ingewikkelder. Omwille van de bindingen tussen atomen, kan een molecule zich immers in veel meer energietoestanden bevinden zowel in de grondtoestand als in de aangeslagen toestand. Dit betekent dat een molecule van verschillende grondtoestanden naar verschillende aangeslagen toestanden kan

transfereren. Bij moleculen zijn er daarom veel mogelijke energiever verschillen die overeenkomen met verschillende mogelijke frequenties en golflengten van te absorberen licht. Licht absorptie door een molecule veroorzaakt dus een “absorptiecurve” in plaats van één enkele absorptie in het geval van een atoom.

In het geval van een **ionisch kristal**, zoals ZnO, is er geen enkelvoudig atoom of molecule. In de plaats daarvan krijgen we een zeer grote groep van mogelijke energieniveau's zowel in de grond- als in de aangeslagen toestand. De vele mogelijke grondtoestanden hebben een energie die nauwelijks verschilt en vormen een “valentieband”. De groep van mogelijke energieën voor de aangeslagen toestand noemen we de “conductieband”. Elektronen kunnen aanslagen worden vanuit eender welk energieniveau in de valentieband naar eender welk energieniveau in de conductieband:



Het energiever verschil tussen de twee banden noemt de “band gap” en komt overeen met de minimale energie die het ionisch kristal kan absorberen. Hiermee komt een minimale frequentie overeen en dus een maximale golflengte van licht dat het ionisch kristal kan absorberen. In de plaats van een absorptiepiek zien we bijna volledige absorptie tot een bepaalde golflengte (die overeenkomt met de energie van de bandgap) waarna absorptie bijna nul wordt zoals getoond voor ZnO in onderstaande figuur:



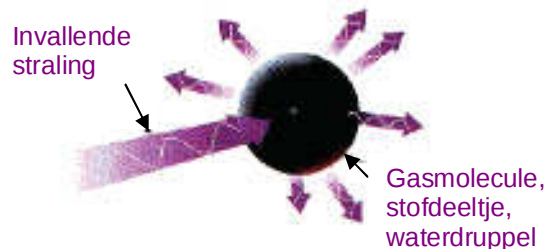
Voor ZnO komt de energie van de bandgap overeen met licht van golflengte 380 nm. Licht met kleinere golflengte (of hogere frequentie en energie) wordt bijna volledig geabsorbeerd. Licht met grotere golflengte (of lagere frequentie en energie) wordt niet geabsorbeerd.

ZnO deeltjes in zonnecrème kunnen dus UVA en UVB licht absorberen. Daarnaast blijkt dat zij ook licht kunnen verstrooien aan het huidoppervlak, zodat het licht niet kan binnendringen.

Bron: www.nanosense.org

3.5. Verstrooiing van licht

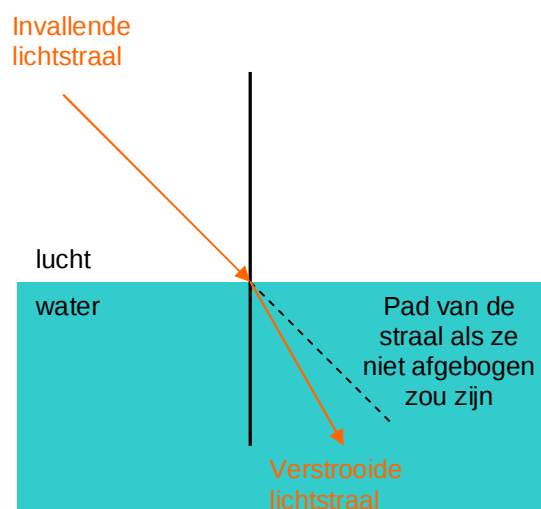
Verstrooiing is een fenomeen waarbij licht naar verschillende richtingen wordt gestuurd door deeltjes die in een andere substantie gesuspendeerd zijn.



Een voorbeeld van verstrooiing treedt op wanneer je een stoffig voorwerp schudt in een zonnige kamer: je ziet het stof dan a.h.w. oplichten in het zonlicht. Dit effect treedt op omdat de stofdeeltjes het zonlicht verstrooien voor het licht je ogen bereikt. In onderstaande figuur zie je links stofdeeltjes die het zonlicht verstrooien, terwijl je rechts geen zonnestralen ziet wanneer er geen stofdeeltjes aanwezig zijn.



Verstrooiing treedt op omdat licht iedere keer afgebogen wordt (d.i. licht verandert zijn richting) wanneer **het een nieuw medium binnentreedt**. Bijvoorbeeld in onderstaande figuur zie je hoe een lichtstraal afgebogen wordt wanneer ze vanuit lucht (medium 1) in water (medium 2) terechtkomt.



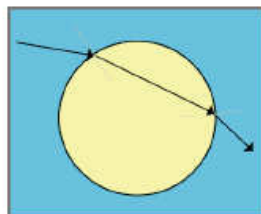
Hoeveel het licht wordt afgebogen wordt beschreven door een getal dat de **brekingsindex** wordt genoemd. Hoe groter het verschil in refractie-indices van de twee media, hoe meer het licht zal afgebogen worden wanneer het van het ene materiaal in het andere terechtkomt. De brekingsindex hangt af van het type materiaal en de golflengte van het licht. Bijvoorbeeld enkele gemiddelde refractie-indices voor alle zichtbaar licht:

<u>Materiaal</u>	<u>brekingsindex</u>
Vacuüm	1
Lucht	1,009
Water	1,33
Glas	1,5

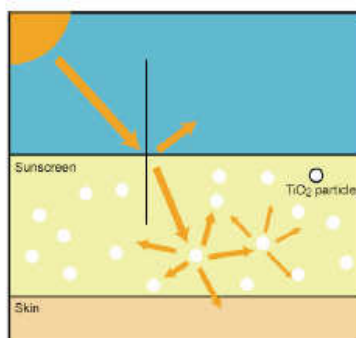
Dit betekent dat licht meer zal afgebogen worden wanneer het van lucht naar glas gaat, dan wanneer het vanuit lucht naar water beweegt. In onderstaande figuur zie je de illusie van een gebogen pen die ontstaat door refractie van licht door het water.



Wanneer vele deeltjes van een bepaald materiaal verdeeld zitten in een ander materiaal, zoals bij een zonnecrème waar ZnO (of TiO₂) deeltjes in een lotion zitten, heeft licht de kans te interageren met verschillende deeltjes. Wanneer het inkomend licht dat door de lotion beweegt een deeltje tegenkomt, zal het afgebogen worden bij binnendringen van het deeltje. Het licht zal een tweede keer afgebogen worden wanneer het het deeltje verlaat.



Het gaat dan verder reizen door de lotion tot het een ander deeltje tegenkomt en het fenomeen weer optreedt. Als het licht verschillende keren afgebogen wordt in verschillende richtingen, zegt men dat het licht verstrooid wordt. Een beetje van dit licht bereikt onze ogen zodat we het verstrooiende materiaal kunnen zien.

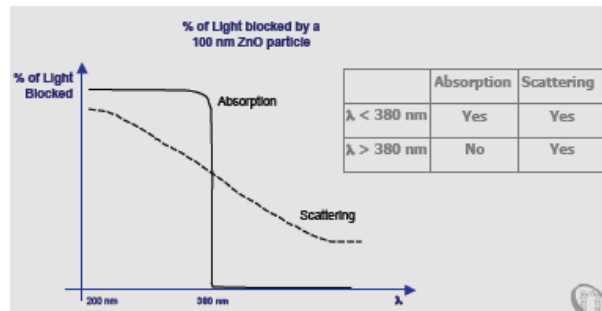


Bron: www.nanosense.org

3.6. Zonnecrème op basis van anorganische beschermers

Anorganische ingrediënten in een zonnecrème zijn in staat om UV licht op twee manieren te blokkeren: enerzijds door “**bandgap absorptie**” en anderzijds door **verstrooiing**. De organische beschermers daarentegen zijn enkel in staat UV licht te absorberen.

Welk mechanisme – verstrooiing of absorptie - optreedt bij de anorganische beschermers hangt af van de situatie. Bijvoorbeeld in onderstaande figuur wordt de hoeveelheid UV licht getoond die enerzijds geabsorbeerd of verstrooid wordt door ZnO in functie van de golflengte van het licht.

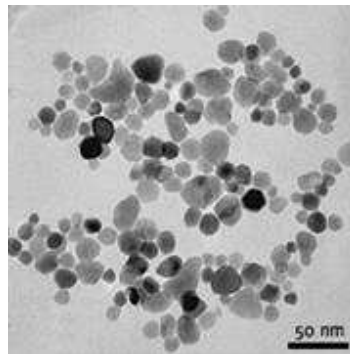


Bron: www.nanosense.org

Traditionele anorganisch gebaseerde zonnecrème ziet er wit uit, omdat ZnO deeltjes het zichtbaar licht volledig (d.w.z. alle golflengten van het zichtbaar licht) verstrooien. Een gedeelte van het verstrooide licht bereikt onze ogen. De combinatie van alle golflengten van het zichtbaar licht (die immers allemaal door de ZnO deeltjes verstrooid worden) geeft de kleur wit. Dus de zonnecrème is wit.



Maar: **lichtverstrooiing hangt af van de deeltjesgrootte**. Maximale verstrooiing treedt op wanneer de deeltjes een grootte hebben van ongeveer de helft van de golflengte van het licht. Omdat het zichtbare gebied overeenkomt met 400-700 nm, zal **maximale zichtbaar lichtverstrooiing optreden wanneer de deeltjesgrootte ~200-350 nm is**. Als we zonnecrème kunnen maken met deeltjes veel kleiner dan deze grootte, zullen deze deeltjes het zichtbare licht niet langer verstrooien en zal de zonnecrème helder zijn. Bv. in volgende figuur wordt een elektronenmicroscopisch beeld getoond van ZnO nanodeeltjes met een diameter < 50 nm.

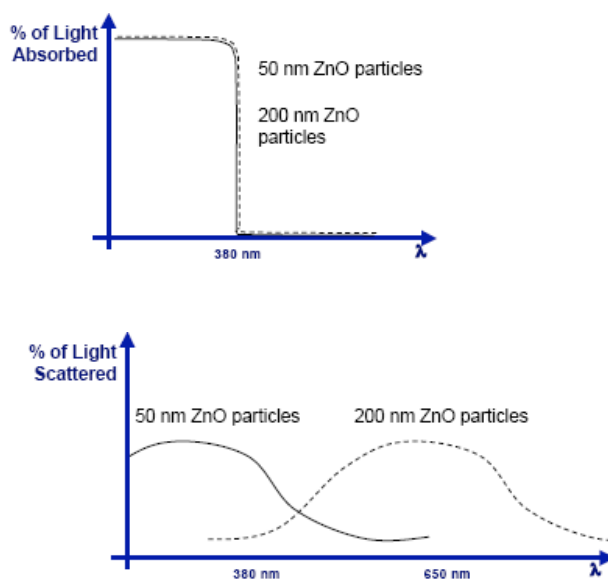


In onderstaand beeld zie je TiO_2 dispersies met deeltjes van verschillende grootten. Hoe kleiner de deeltjesgrootte, hoe helderder de dispersie lijkt, natuurlijk omdat er minder lichtverstrooiing optreedt.



Bron: www.nanosense.org

In onderstaande figuur zie je dat alhoewel de verstrooiing in het zichtbare gebied bij deeltjes met deeltjesgrootte 50 nm veel minder is dan voor deeltjes van 200 nm, de hoeveelheid UV licht die geabsorbeerd wordt, hetzelfde is.



Bron: www.nanosense.org

Samengevat kan dus gesteld worden dat ZnO nanodeeltjes in zonnecrème een gelijkaardige UV absorptie vertonen als grotere ZnO deeltjes, maar daarnaast minder zichtbaar licht verstrooien door hun kleinere deeltjesgrootte, waardoor de zonnecrème transparant lijkt. Bovendien heeft een bepaalde hoeveelheid nanodeeltjes een groter oppervlak dan eenzelfde hoeveelheid grotere deeltjes, waardoor het blootstellingsgebied uitgebreid wordt en dus ook de efficiëntie.

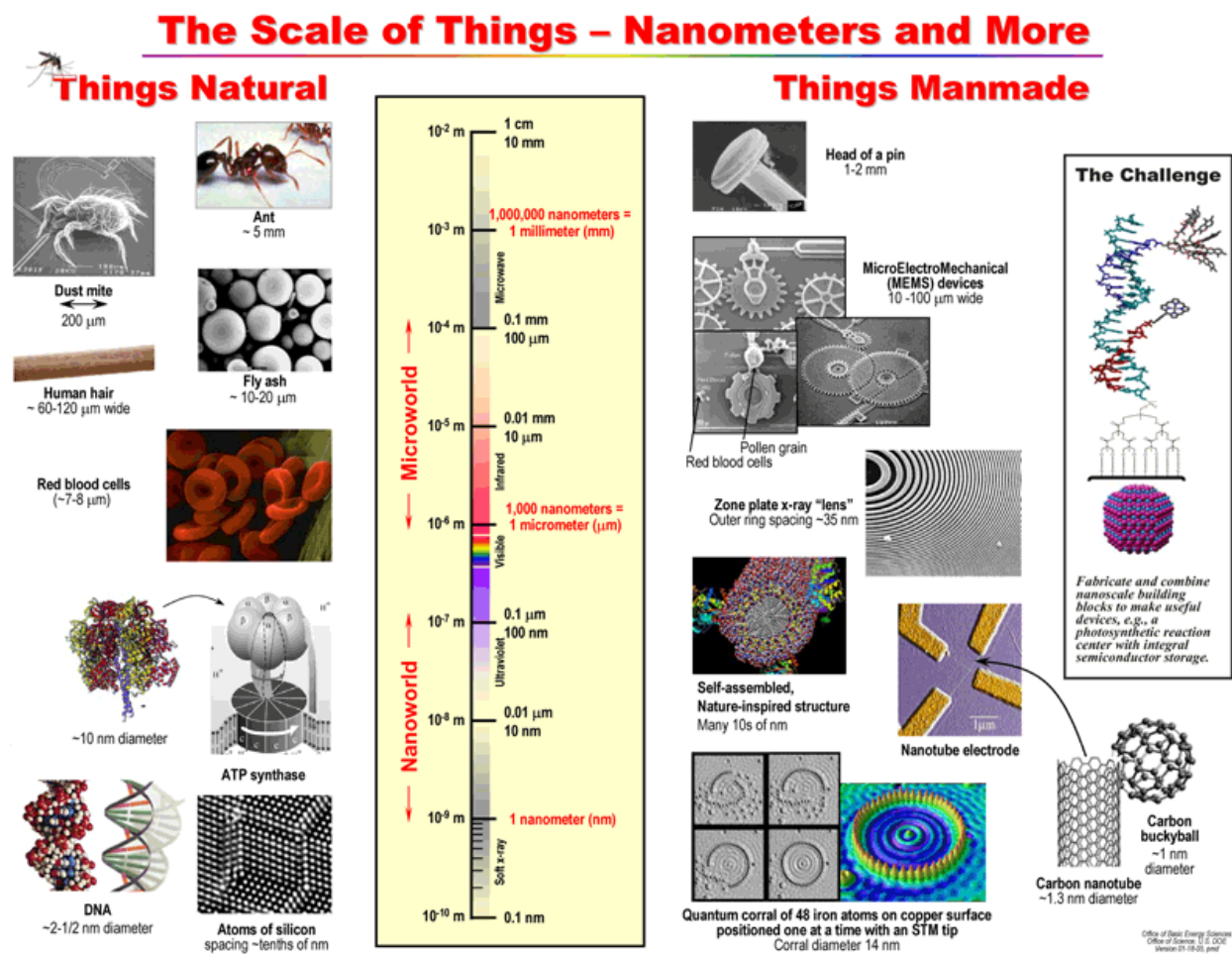
3.7. Wat zijn nanodeeltjes?

Nanodeeltjes worden conventioneel gedefiniëerd als materialen met een **diameter kleiner dan 100 nm**. Als je probeert te bedenken wat dit in realiteit betekent, kan je enkele indrukwekkende vergelijkingen maken. Bv. een potje met 2 g Al nanodeeltjes van 100 nm bevat genoeg deeltjes om iedere mens op aarde 300.000 deeltjes te geven! In volgende figuur wordt de nm-lengteschaal overzichtelijk gemaakt in vergelijking met de “echte” wereld.

Nanomaterialen worden zowel in biologische systemen als in artificiële – door de mens gemaakte – structuren teruggevonden. De natuur gebruikt nanomaterialen als sinds miljoenen jaren. Bv. verschillende bacteriën gebruiken het magnetisch veld van de aarde om zich te oriënteren. Ze kunnen dat omdat ze ketens van nanodeeltjes magnetiet (Fe_3O_4) bevatten. Omdat ze hun oriëntatie bepaald hebben zijn ze in staat naar voedingsstoffen toe te zwemmen en uit de buurt te blijven van wat dodelijk voor hen is, nl. zuurstof.

Nanomaterialen kunnen tegenwoordig op veel belangstelling rekenen binnen de wetenschappelijke wereld. Nochtans wordt er al minstens 100 jaar onderzoek gedaan naar nanomaterialen. In 1861 gebruikte de Britse chemicus Thomas Graham voor het eerst de term colloïd om een oplossing te beschrijven die deeltjes van 1-100 nm diameter bevat. Rond 1900 bestudeerden verschillende bekende geleerden – waaronder Rayleigh, Maxwell en Einstein – colloïden. De eerste technologische toepassingen situeerden zich op het gebied van katalyse en pigmenten. De grote oppervlakte:volume verhouding verhoogt de chemische activiteit, wat belangrijke economische voordelen met zich meebrengt wat betreft het gebruik van nanomaterialen als katalysatoren.

Nanomaterialen zijn op dit moment onderwerp van één van de meest actieve onderzoeksvelden in vastestoffysica en scheikunde. Eén van de redenen hiervoor is de noodzaak om nieuwe materialen te maken op een steeds kleinere schaal om de kosten te drukken en de snelheid van informatieopslag te verhogen. Een andere reden is dat nanomaterialen **nieuwe en vaak sterk verbeterde eigenschappen** vertonen vergeleken met traditionele materialen, wat mogelijkheden opent voor nieuwe technologische toepassingen. Immers, materialen met nm deeltjesgrootte liggen in het gebied tussen de quantumeffecten van atomen en moleculen en de buikeigenschappen van materialen. In dit “niemandsland” worden vele fysische eigenschappen van materialen beheerst door fenomenen die kritische dimensies hebben in het nanogebied.

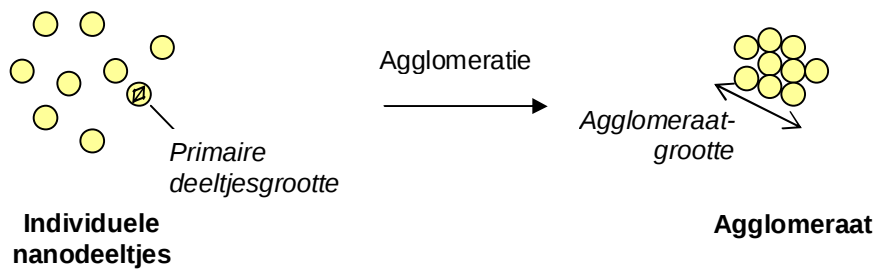


Bron: www.science.doe.gov/bes/scale_of_things.html

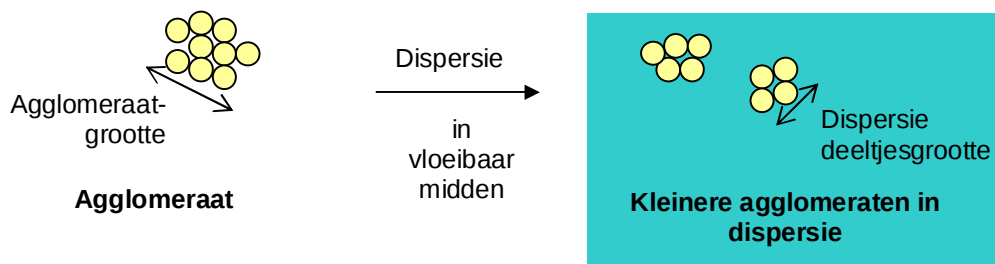
3.8. Het verschil tussen primaire deeltjesgrootte en dispersie deeltjesgrootte van nanodeeltjes

Bij het opkomen van de “nanorevolutie” zijn wetenschappers speciale aandacht gaan schenken aan het ontwikkelen van methoden voor de bereiding van nanodeeltjes. Er bestaan op dit moment methoden om ZnO deeltjes van enkele nm tot verschillende 100den nm te maken. Men noemt de grootte van de individuele kristalletjes (zoals je ze in hoger getoond elektronenmicroscopisch beeld zag) de **primaire deeltjesgrootte**.

Het is echter zo dat nanodeeltjes een sterke neiging vertonen om aan elkaar te klitten via allerlei krachten. Dit noemt men **agglomeratie** van de primaire deeltjes ter vorming van grotere agglomeraten. Deze agglomeraten zijn vaak honderden keren groter dan de primaire deeltjes. De grootte van deze agglomeraten (“de” deeltjesgrootte) bepaalt de eigenschappen, omdat het de agglomeraten zijn die het licht verstrooien. De **agglomeraatgrootte** is daarom de grootte die bepalend is voor de witheid van de zonnecrème.



Wanneer primaire nanodeeltjes als droog poeder bestaan, zijn ze altijd geagglomereerd. Wanneer de primaire nanodeeltjes in bv. een vloeibaar medium gebracht worden, kan men de deeltjes zodanig behandelen dat er afstotende krachten tussen de deeltjes ontstaan, en ze niet langer of minder aan elkaar klitten. De agglomeraatgrootte in het vloeibaar medium (of ook dispersie genoemd) kan dus beperkt worden en in het ideale geval zelfs gelijk zijn aan de primaire deeltjesgrootte. De **dispersie deeltjesgrootte** is een belangrijke parameter die de eigenschappen van de dispersie bepaalt.

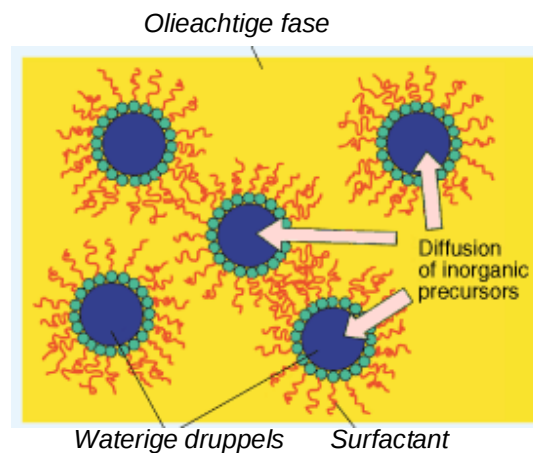


Om een transparante zonnecrème te bekomen, moet er dus voor gezorgd worden dat de nanodeeltjes niet of weinig samenklitten. Dit betekent dat de dispersie deeltjesgrootte (en natuurlijk ook de primaire deeltjesgrootte) veel kleiner moet zijn dan 200 nm. Zonnecrème-fabrikanten doen dan ook veel onderzoek naar het dispersiemedium en de procedure om de nanodeeltjes in de zonnecrèmeformulatie in te brengen.

3.9. Synthese van nanodeeltjes

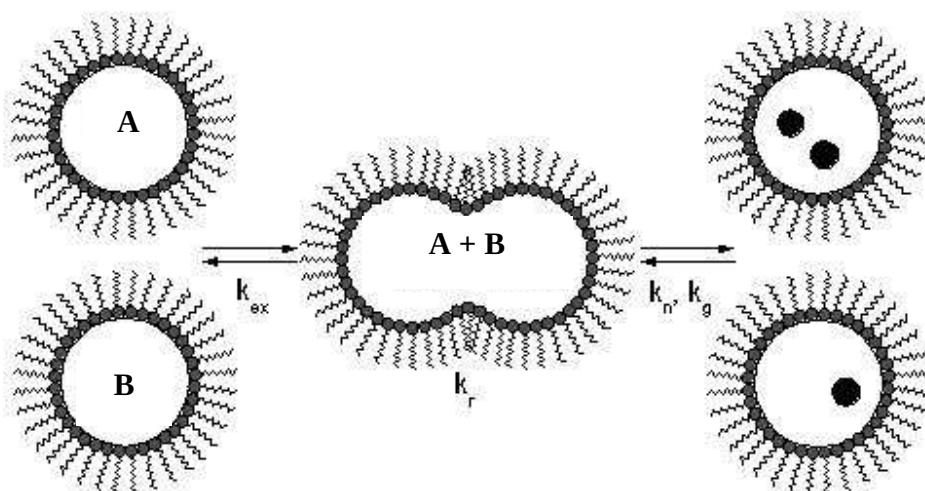
Er bestaan verschillende manieren om nanodeeltjes te maken. Omdat we in dit practicum maar weinig tijd hebben om zelf nanodeeltjes te maken, wordt hier als voorbeeld een eenvoudige, snelle manier beschreven om ZnO nanodeeltjes te maken.

De methode die wij gaan gebruiken noemt "**microemulsie**" bereiding van nanodeeltjes. Een microemulsie bestaat uit twee onmengbare vloeistoffen, zoals water en een olieachtige fase, waarbij de waterige fase als druppeltjes in de olieachtige fase wordt verdeeld door gebruik te maken van een surfactant of zeepachtige substantie.



Een surfactant bezit een wateroplosbaar en een olieoplosbaar deel. Het bolletje in voorgaande figuur stelt het wateroplosbaar gedeelte voor, het staartje het olieoplosbaar deel. Bij de bereiding van een microemulsie worden de hoeveelheden surfactant en water zodanig gekozen dat het water zich als druppeltjes in de oliephase gaat verdelen binnen de bolvormige clustertjes die de surfactanten vormen. Door de juiste keuze van hoeveelheden en ingrediënten in de microemulsie kan ervoor gezorgd worden dat de waterige druppeltjes niet groter zijn dan enkel nm.

In een volgende stap in de nanodeeltjes synthese, wordt in plaats van water een reagens in de waterige druppeltjes gebracht. Worden twee microemulsies gemaakt met verschillende reagentia A en B (die samen reageren ter vorming van ZnO), en deze microemulsies gemengd, dan gebeurt er reactie binnen de waterige druppeltjes en wordt er ZnO gevormd binnen de druppeltjes. Omdat de druppeltjes slechts enkele nm groot zijn, kan het gevormde ZnO ook niet groter zijn dan enkele nm. Onderstaande figuur toont twee microemulsiedruppeltjes die hun inhoud (bestaande uit de reagentia) uitwisselen bij botsing waardoor de reactie kan optreden ter vorming van het gewenste product



4. Experimenten die uitgevoerd kunnen worden

4.1. Zelf zonnecrème maken

4.1.1. Inleiding

Een crème bestaat uit:

- een vetfase
- een waterfase
- een emulgator om de waterfase te “binden” met de oliefase
- en toevoegingen zoals werkstoffen (etherische oliën, vit.E, ...), bewaarmiddelen, parfums.

Een zonnecrème bevat natuurlijk ook nog een stof die werkt als zonnefilter. Wij gaan in dit experiment ZnO toevoegen als zonnefilter.

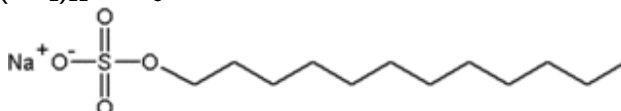
De ingrediënten die we gaan gebruiken voor de zonnecrème zijn de volgende:

- Als vetfase: cetylalcohol of palmitylalcohol = 1-hexadecanol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OH}$



- Als waterfase: water

- Als emulgator: natriumlaurylsulfaat = dodecyl natriumsulfaat (Eng. sodium dodecyl sulphate) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$



- Als zonnefilter: ZnO

4.1.2. Experiment 1: zonnecrème op basis van ZnO maken

Werkwijze:

1. Weeg 7.5 g hexadecanol af in een hoge beker van 250 ml.
2. Zet de beker met hexadecanol op een verwarmplaat en laat de hexadecanol smelten op een niet te hoge temperatuur (60 à 100°C).
3. Weeg 0.8 g dodecyl natriumsulfaat af in een beker van 100 ml.
4. Voeg hier 42 ml gedemineraliseerd water aan toe met een maatcilinder.
5. Los het dodecyl natriumsulfaat op door de beker op de verwarmplaat zachtjes op te warmen. Roer af en toe om door de beker zachtjes heen en weer te schudden.
6. Voeg langzaam, onder stevig roeren, de dodecyl natriumsulfaat oplossing bij de gesmolten cetylalcohol.
7. Voeg 1 druppeltje geurstof toe.
8. Roer verder tot een gladde crème bekomen wordt.
9. Neem een klein beetje van de crème uit de beker met een propere spatel en doe dit op een horlogeglas. We gaan dit verder gebruiken in experiment 2 als referentiestaal.
10. Weeg 5 g ZnO micronpoeder af op een weegschuitje, maal dit fijn in een mortier en voeg dit toe aan de basiscrème.
11. Roer goed tot het ZnO poeder homogeen gemengd is in de crème.

4.1.3. Experiment 2: De werking van de zonnecrème testen

Dit experiment voeren we uit om te verifiëren of de zonnecrème werkelijk UV licht absorbeert. We kunnen dit doen door de zonnecrème met UV licht te bestralen. Echter, UV licht kunnen we niet zien met onze ogen, dus we kunnen niet zien of het UV licht werkelijk geabsorbeerd wordt door de zonnecrème. Daarom voeren we een “trucje” uit. We maken hierbij gebruik van een stof die zichtbaar licht produceert wanneer ze bestraald wordt met een UV lamp. Een dergelijke stof noemt men een luminescerende stof. Wordt deze luminescerende stof bedekt met de zonnecrème en onder een UV lamp gebracht, zal ze geen zichtbaar licht meer kunnen uitzenden omdat de zonnecrème het UV licht absorbeert.

Dit principe van een luminescerende stof die zichtbaar licht uitzendt onder UV bestraling kent iedereen wel als het fenomeen van de “black light” zoals je ze vaak ziet in amusementsparken, discotheken e.d. De black light is eenvoudigweg een UV lamp (waarbij ook een beetje zichtbaar licht wordt uitgezonden dat een purpere gloed geeft aan de lamp). Schijn je met een black light op een fluorescerende kleur, zie je het object “oplichten” in het donker. Een witte T-shirt bv. zal oplichten onder de black light, omdat moderne waspoeders luminescerende stoffen bevatten die het UV licht omzetten naar zichtbaar licht. Andere bekende voorbeelden van stoffen die fluoresceren onder UV licht zijn strips op bankbiljetten, lichaamsvochten zoals urine en bloed (wordt gebruikt in forensisch onderzoek!), kinine in tonic, wit papier, etc.

Wat wij gaan gebruiken als luminescerende stof tijdens deze test is een (fluo)markeerstift. Wanneer we een papiertje met fluostift kleuren, licht de kleur op. Brengen we er ZnO op aan, licht de fluo-kleur niet meer op, omdat de zonnecrème het UV licht absorbeert.

Werkwijze:

1. Neem een wit, effen bladje papier en kleur hier twee vierkantjes van ongeveer 5x5 cm op met de fluostift. Zet boven één vierkantje het nummer 1, boven het tweede vierkantje het nummer 2.
2. Neem met je vinger een klein beetje van de referentiec crème (d.i. de crème waar nog geen ZnO aan toegevoegd is) uit stap 9 van experiment 1 en smeer dit goed uit op vierkantje 1.
3. Neem met je vinger een klein beetje van de zonnecrème (die dus wel ZnO bevat) en smeer dit goed uit op vierkantje 2.
4. Leg het papier met de twee vierkantjes onder de UV lamp.
 vergeet niet het deurtje van de UV-box te sluiten: UV licht is schadelijk voor de ogen!

Wat neem je waar onder de UV lamp?

Wat zie je van de vierkantjes, bedekt met de twee crèmes, zonder het UV licht?

5. Je mag de zonnecrème mee naar huis nemen in een plastic potje. Denk er wel aan dat de zonnecrème die we gemaakt hebben enkel basisingrediënten bevat. Zo bevat de crème geen bewaarmiddelen, en zal ze ongetwijfeld gaan ontmengen na enige tijd. Ook hebben we geen idee van de beschermingsfactor, dus gebruik ze best niet bij intensieve blootstelling aan de zon!

4.1.4. Besluit

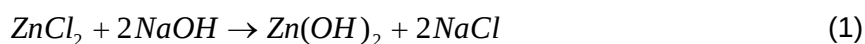
Jullie hebben nu een zonnecrème gemaakt op basis van ZnO. We hebben hiervoor grote deeltjes ZnO gebruikt. Zoals je ziet is de crème wit. We hebben aangetoond dat de zonnecrème UV licht absorbeert.

4.2. Zelf zink(hydr)oxide nanodeeltjes maken en vergelijken met grotere deeltjes

4.2.1. Inleiding

In dit experiment zullen we zowel grotere als nanodeeltjes maken. De bedoeling van dit experiment is aan te tonen dat nanodeeltjes een transparante dispersie kunnen vormen, in tegenstelling tot grotere deeltjes.

De reactie die we laten doorgaan om ZnO te vormen gaat uit van zinkchloride en natriumhydroxide als reagentia. Zij reageren volgens



Het reactieproduct hierbij is zinkhydroxide. Wanneer we deze reactie uitvoeren bij verhoogde temperatuur ($> 60^\circ\text{C}$) wordt in plaats van zinkhydroxide, zink oxide gevormd. Echter, om de synthese in dit korte practicum niet te bemoeilijken, gaan we de reactie gewoon bij kamertemperatuur uitvoeren. We vormen dus eigenlijk zinkhydroxide. Dit zinkhydroxide kan achteraf ook nog omgezet worden in zinkoxide door het te verwarmen.

4.2.2. Experiment 3: bereiding van “grote” zinkhydroxide deeltjes

Werkwijze:

1. Breng 5 ml ZnCl_2 (0,25 mol/l) in een lege beker.
2. Voeg een roervlo toe en laat roeren op een magnetische roerder.
3. Voeg 5 ml NaOH (0,50 mol/l) toe met een maatcilinder zonder het roeren te stoppen. Op dit moment zijn alle reagentia samengevoegd en zal de vorming van zinkhydroxide plaatsvinden volgens reactie (1).

Wat neem je waar?

Maak vervolgens je beker leeg in de afvalpot voor Zn(OH)_2 .

4.2.3. Experiment 4: bereiding van nano zinkhydroxide via microemulsie-synthese

De twee microemulsies die de twee verschillende reagentia bevatten, zijn als volgt samengesteld:

	<u>Microemulsie I</u>	<u>Microemulsie II</u>
Oliefase	25 ml heptaan	25 ml heptaan
Surfactant	AOT 1,5 mol/l	AOT 1,5 mol/l
Waterige fase	5 ml ZnCl_2 0,25M	5 ml NaOH 0,50M

Bij mengen van deze twee microemulsies zal bovenstaande reactie (1) doorgaan, en verkrijgen we zinkhydroxide in de waterige druppels.

Werkwijze:

1. Wegens tijdsgebrek tijdens het practicum is het oplossen van de surfactant in de oliefase – wat ongeveer een half uur in beslag neemt - al gebeurd. Neem een beker van 250 ml en een beker van 100 ml en doe in beide bekens 40 ml van deze oplossing (mengsel van 25 ml heptaan en 0,0375 mol surfactant).
2. Voeg aan beide bekens een roervlo toe en laat ze alletwee roeren op een magnetische roerder.
3. Voeg aan de beker van 250 ml 5 ml ZnCl_2 -oplossing toe met een maatcilinder zonder het roeren te stoppen (microemulsie I)
4. Voeg aan de beker van 100 ml 5 ml NaOH-oplossing toe met een maatcilinder zonder het roeren te stoppen (microemulsie II)
5. Laat beide microemulsies verder roeren tot ze terug helder zijn. Dit kan enkele minuten duren.
6. Voeg de microemulsies samen door langzaam de beker met microemulsie II leeg te gieten in de beker met microemulsie I. Op dit moment zijn alle reagentia samengevoegd en zal de vorming van zinkhydroxide plaatsvinden volgens reactie (1).

Wat neem je waar?

In beide experimenten gebeurt dezelfde reactie en toch neem je iets verschillend waar. Hoe kan je dit verklaren?

4.2.4. Experiment 5: nano zinkhydroxide “zichtbaar” maken door afbreken van de microemulsie

Om aan te tonen dat er werkelijk zinkhydroxide gevormd is in de druppeltjes van de microemulsie, gaan we in dit experiment de microemulsie “afbreken”.

Werkwijze:

1. Voeg 50 ml aceton toe aan de microemulsie met een maatcilinder.

Wat neem je waar?

Maak vervolgens je beker leeg in de afvalfles voor micro-emulsie.

Door toevoegen van aceton, lost het surfactant op, waardoor de bolvormige clustertjes (zie 3.9) opengebroken worden. De inhoud van de clustertjes, d.i. de waterfase waarin de nano zinkhydroxide deeltjes gevormd werden, komt vrij. De nanodeeltjes klitten samen tot agglomeraten met voldoende grote afmetingen zodat het zichtbaar licht verstrooid wordt. Op dat moment zien we agglomeraten van de nanodeeltjes “dwarrelen” in de afgebroken microemulsie en langzaam naar beneden zakken.

4.2.5. Besluit

Afzonderlijke nanodeeltjes van zinkhydroxide (en dus ook van zinc oxide) kan je niet zien omdat ze te klein zijn om het zichtbare licht te verstrooien. Wel zichtbaar zijn agglomeraten van nanodeeltjes en grotere deeltjes.

4.2.6. Nota

Wanneer we er voor kunnen zorgen dat de nanodeeltjes niet agglomereren bij inmengen in een crème is het mogelijk een transparante zonnecrème te maken.

Anti-agglomererende middelen kunnen daarvoor toegevoegd worden; deze zijn echter niet altijd veilig voor de mens. Cosmeticabedrijven doen onderzoek naar hun veiligheid. Maar omdat de ZnO gebaseerde nano-zonnecrèmes heel nieuw zijn op de markt, worden de samenstelling van deze “veilige” anti-agglomererende middelen geheim gehouden.

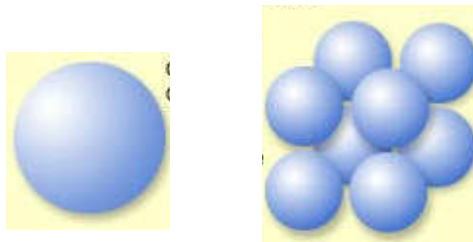
Daarnaast is het zo dat er op dit moment nog altijd onzekerheid bestaat rond de toxiciteit van het gebruik van nanodeeltjes. Men doet momenteel onderzoek naar het doordringen van de nanodeeltjes door de poriën van onze huid in ons lichaam en welke (schadelijke) effecten dit kan hebben. Daarom gaan we in dit practicum geen ZnO nanopoeier inmengen in een zonnecrème die meegegeven wordt. Via de voorgaande experimenten is echter voldoende aangetoond dat nanodeeltjes “onzichtbaar” zijn in dispersie, en men kan zich voorstellen dat een juiste formulering een transparante zonnecrème kan opleveren.

4.3. Aantonen dat een zelfde gewicht aan ZnO nanodeeltjes effectiever is als zonnefilter dan grotere ZnO deeltjes

Dit experiment is facultatief en kan uitgevoerd worden indien er nog tijd over is.

4.3.1. Inleiding

Omdat een zelfde gewicht nanodeeltjes een veel groter oppervlakgebied heeft dan grotere deeltjes, zal een zonnecrème op basis van nanodeeltjes effectiever zijn dan een zonnecrème op basis van een zelfde hoeveelheid grotere deeltjes. Dit kan als volgt schematisch voorgesteld worden:



Een sferisch deeltje met een diameter van bv. 100 nm neemt een zelfde volume of massa in als 8 deeltjes van 50 nm diameter. Per g materiaal zullen er dus meer deeltjes van kleinere afmeting aanwezig zijn dan die van grotere afmeting. Kleinere deeltjes hebben een grotere oppervlak per volume verhouding. Omdat de UV absorptie aan het oppervlak plaatsvindt, zal een zelfde gewichtshoeveelheid nanodeeltjes dus meer UV licht kunnen absorberen dan grotere deeltjes.

4.3.2. Experiment 6: een zelfde gewicht ZnO nanodeeltjes absorbeert meer UV licht dan grotere ZnO deeltjes

Werkwijze:

1. Weeg 2x in 2 glazen potjes met roervlo 5g glycerine af en label de potjes 1 en 2.
2. Weeg in potje 1 ongeveer 25 mg (0.025 g) ZnO micronpoeder af.
3. Weeg in potje 2 dezelfde hoeveelheid (25 mg) ZnO nanopoeder af. De aangegeven deeltjesgrootte van het nanopoeder is 50 nm.
4. Laat beide potjes even roeren tot een homogeen mengsel bekomen wordt.
5. Neem weer een wit, effen bladje papier en kleur hier twee vierkantjes van ongeveer 5x5 cm op met de fluostift (geel of groen). Zet boven één vierkantje het nummer 1, boven het tweede vierkantje het nummer 2.
6. Smeer een druppeltje van potje 1 uit op vierkantje 1. Idem voor potje 2 op vierkantje 2.
7. Leg het papier onder de UV lamp.

Wat neem je waar?

Vervolgens maak je beide potjes leeg in de afvalpot voor ZnO.

4.3.3. Besluit

Een zelfde gewicht nanodeeltjes ZnO absorbeert meer UV licht dan grotere deeltjes omdat er meer deeltjes aanwezig zijn en dus een grotere oppervlakte/volume verhouding geldt voor nanodeeltjes.