

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS, QUÍMICAS E FARMACÊUTICAS
MESTRADO ACADÊMICO EM QUÍMICA-CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA SUSTENTABILIDADE

LEONARDO BRAILE SILVA

ESTUDO DE FILTROS SOLARES ORGÂNICOS E INORGÂNICOS EM SÍLICAS MESOPOROSAS
ORDENADAS

DIADEMA

2019

LEONARDO BRAILE SILVA

ESTUDO DE FILTROS SOLARES ORGÂNICOS E INORGÂNICOS EM SÍLICAS MESOPOROSAS
ORDENADAS

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química-Ciência e Tecnologia da Sustentabilidade da Universidade Federal de São Paulo, curso Mestrado Acadêmico, como requisito necessário para obtenção do grau de Mestre em Ciências. Sob orientação da Prof.^a Dr.^a Tereza da Silva Martins e coorientação da Prof.^a Dr.^a Vânia Rodrigues Leite-Silva.

DIADEMA

2019

Silva, Leonardo Braile

Estudo de filtros solares orgânicos e inorgânicos em sílicas mesoporosas ordenadas / Leonardo Braile Silva – Diadema, UNIFESP, 2019.

82 f.

Dissertação de mestrado em Ciências – (Programa de Pós-graduação em Química-Ciência e Tecnologia da Sustentabilidade) - Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema, 2019.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Tereza da Silva Martins

Coorientadora: Prof. ^a Dr. ^a Vânia Rodrigues Leite-Silva

1. Dióxido de titânio. 2. Metoxicinamato de octila. 3. Sílica mesoporosa ordenada. 4. Fotoprotetores. 5. Nanocompósitos.

CDD 615.7



ATA DE REUNIÃO DA COMISSÃO JULGADORA DA DEFESA DE TESE DE MESTRADO

Ao dia 13 de maio do ano de dois mil e dezenove, reuniu-se na Sala 6 da Unidade Manoel da Nóbrega, 1.149 - Centro - Diadema/SP, às 14h00, a Comissão Julgadora para a **DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**, solicitada por **LEONARDO BRAILE SILVA**, aluno(a) do Programa de Pós-Graduação em **QUÍMICA - CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA SUSTENTABILIDADE - CAMPUS DIADEMA**, que apresentou dissertação sob o Título: “**Estudo de filtros solares orgânicos e inorgânicos em sílicas mesoporosas ordenadas**”.

A referida Comissão esteve constituída pelos Professores Doutores:

Titulares:

- **Prof. Dr. Marcelo Dutra Duque**

Professor

Universidade Federal de São Paulo

- **Profa. Dra. Paula Silva Haddad Ferreira**

Professora

Universidade Federal de São Paulo

- **Profa. Dra. Luciana Serra Soeira**

Professora

Faculdades Oswaldo Cruz

Suplentes:

- **Profa. Dra. Andréa Maria Aguilár**

Professora

Universidade Federal de São Paulo

- **Prof. Dr. Thiago Lewis Reis Hewer**

Professor

Universidade de São Paulo

O(A) presidente da banca, **Profa. Dra. Tereza da Silva Martins**, iniciou a sessão dando a palavra ao(à) candidato(a), que dispôs de vinte a trinta minutos, no máximo, para expor sua tese. A seguir, deu a palavra aos professores para a arguição. Cada examinador dispôs de trinta minutos, no máximo, para arguição, bem como o(a) candidato(a), para resposta. Tendo o(a) candidato(a) respondido todas as arguições em tempo hábil, os membros da Banca Examinadora emitiram seus pareceres:



Profs. Drs.:

(Aprovado (a) / Reprovado (a))

Marcelo Dutra Duque

APROVADO

Paula Silva Haddad Ferreira

aprovado

Luciana Serra Soeira

APROVADO

Em face dos referidos pareceres, a Comissão Julgadora considera **LEONARDO BRAILE SILVA**, Aprovado (Aprovado(a)/Reprovado(a)) a receber o título de MESTRE EM CIÊNCIAS pela UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO. Por estarem de acordo, assinam a presente ata.

Marcelo D. Duque
Prof. Dr. Marcelo Dutra Duque

Paula S. Haddad
Profa. Dra. Paula Silva Haddad Ferreira

Luciana S. Soeira
Profa. Dra. Luciana Serra Soeira

Tereza da Silva Martins
Profa. Dra. Tereza da Silva Martins

Sugestões e observações:

Diadema, 13 de maio de 2019.

Agradecimentos

Aos meus pais, Isabel Cristina e Carlos Roberto, e ao meu irmão, Guilherme Braile, por todo apoio e incentivo em todos os momentos, para que eu pudesse realizar mais esse sonho;

À Profa. Dra. Tereza da Silva Martins por ter me aceitado como parte do grupo, pela orientação, acompanhamento, conselhos, incentivo durante todo o projeto;

À Profa. Dra. Vânia R. Leite-Silva por todo o conhecimento transmitido e compartilhado durante a execução deste trabalho.

À Cátia, Robson e Raphael do Núcleo de Instrumentação para Pesquisa e Ensino (NIPE) da Unifesp, pelo auxílio com as demais medidas;

À Profa. Márcia C.A. Fantini, ao Antônio Carlos e Társis Germano do Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP pela ajuda com as medidas de difratometria de raios X e espalhamento de raios X a baixo ângulo.

Ao Prof. Dr. André R. Baby e à Claudinéia Aparecida, do Laboratório de Cosmetologia da USP pelo auxílio com as medidas de FPS.

A todos os alunos do Laboratório de Materiais Híbridos, principalmente Camila Vieira e Danilo Losito, por todo apoio emocional, ensinamentos e ajuda sempre que preciso.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

Resumo

A SBA-15, devido as suas propriedades ímpares, tais como alta área superficial, tamanho e volume de poro, alta estabilidade térmica e mecânica, pode incrementar as propriedades fotoprotetoras do metoxicinamato de octila, OMC (filtro solar orgânico) e dióxido de titânio nanométrico, TiO_2 (filtro solar inorgânico), que devido à instabilidade química e térmica (OMC) e aglomeração de partículas (TiO_2) têm eficácia de fotoproteção reduzida. Neste trabalho, compósitos SBA-15/ TiO_2 , SBA-15/OMC e SBA-15/ TiO_2 /OMC foram preparados e caracterizados no intuito de analisar a estabilidade térmica e aglomeração das espécies em estudo (TiO_2 e OMC) e, também avaliar se a incorporação na SBA-15 oferece um incremento nas propriedades fotoprotetoras dos compósitos. Os materiais foram preparados empregando as metodologias de síntese direta e pós-síntese. A caracterização foi realizada empregando diversas técnicas, tais como: espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível, espectrometria vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier, análise termogravimétrica, difratometria de raios X a alto e baixo ângulo, fisissorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura. Testes de fotoproteção solar, *in vitro*, também foram realizados. Os compósitos SBAOMC (proporções SBA:OMC de 1:1 e 2:1 em massa) preparados pelo método pós-síntese, empregando impregnação *via* úmida em etanol, tiveram propriedades estruturais e morfológicas similares a da SBA-15, indicando que o processo de incorporação do OMC na SBA-15 não causou nenhum dano a matriz. Resultados de fisissorção de N_2 indicam que o OMC se encontra nos mesoporos da SBA-15 e a incorporação gera um incremento na estabilidade térmica do OMC bem como no fator de proteção solar. O compósito SBA-15/ TiO_2 preparado por síntese direta (porcentual molar de titânio de 20%) apresenta estrutura de mesoporos similar a SBA-15, mas pequena diferença na morfologia. Apresenta a fase predominante rutila do TiO_2 e quando incorporado o OMC para produzir o compósito híbrido (SBA-15/ TiO_2 /OMC) suas propriedades estruturais e morfológicas se mantêm com um incremento do fator de proteção solar do compósito híbrido quando comparado com o OMC e TiO_2 puros.

Palavras-chave: Dióxido de titânio, metoxicinamato de octila, sílica mesoporosa ordenada, fotoprotetores, nanocompósitos.

Abstract

SBA-15, due to its unique properties, such as high surface area, pore size and volume, and high thermal and mechanical stability, can increase the photoprotective properties of octyl methoxycinnamate, OMC (organic filter) and nanometric titanium dioxide, TiO₂ (inorganic filter), which due to chemical and thermal instability (OMC) and particle agglomeration (TiO₂) have reduced photoprotection efficacy. In this work, SBA-15/TiO₂, SBA-15/OMC and SBA-15/TiO₂/OMC composites were prepared and characterized in order to analyze the thermal stability and agglomeration of the studied species (TiO₂ and OMC). The incorporation into the SBA-15 offers an increase in the photoprotective properties of the composites. The materials were prepared using the methodologies: direct synthesis and post-synthesis. The characterization was carried out using several techniques, such as: ultraviolet and visible spectrophotometry, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, wide and small angle X ray diffraction, N₂ adsorption-desorption isotherms and scanning electron microscopy. Solar photoprotection tests, *in vitro*, were also performed. The SBA/OMC composites (SBA:OMC ratios of 1: 1 and 2: 1 weight) prepared by the post-synthesis method, using wet impregnation in ethanol, have similar structural and morphological properties as SBA-15, indicating the incorporation of the OMC into SBA-15 did not cause any damage structural to the matrix. N₂ adsorption-desorption isotherms results indicate that the OMC is in mesopores of the SBA-15 and the incorporation generates an increase in the thermal stability of OMC, as well as in the solar protection factor. The SBA-15/TiO₂ composite prepared by direct synthesis (20% titanium molar percentage) has a mesoporous structure like SBA-15, but a small difference in morphology. SBA-15/TiO₂ composites presents the predominant rutile phase of TiO₂ and when incorporated with OMC to produce the hybrid composite (SBA-15/TiO₂/OMC) its structural and morphological properties are maintained with an increase of the sun protection factor of the hybrid composite when compared to the OMC and TiO₂ pure.

Keywords: Titanium dioxide, octyl methoxycinnamate, ordered mesoporous silica, photoprotector, nanocomposites

Lista de Figuras

Figura 1: Comportamento da radiação UVA, UVB e UVC. Fonte: Adaptado de Gupta et al. ^[28]	16
Figura 2: Estrutura do ácido para-aminobenzoico (a) e estrutura da Oxibenzona (b), respectivamente. Fonte: Autoria própria.....	17
Figura 3: Mecanismo simplificado de formação da SBA-15. Fonte: Adaptado de Jardim. ^[35] .	18
Figura 4: Reação TEOS em meio ácido. Fonte: Adaptado de Buckley. ^[36]	18
Figura 5: Mecanismo simplificado pelo método de síntese direta. Fonte Adaptado de Jardim. ^[35]	20
Figura 6: Mecanismo simplificado pelo método pós-síntese. Fonte Adaptado de Jardim. ^[35]	20
Figura 7: Formas cristalinas do TiO ₂ : vermelho representa os átomos de oxigênio e cinza os átomos de titânio. Adaptado de Thompson et al. ^[48]	21
Figura 8: Estrutura do octil-para-metoxi-trans-cinamato (acima) e octil-para-metoxi-cis- cinamato. (abaixo). Fonte: Wahlberg, et al. ^[66]	23
Figura 9: Espectros de absorção na região infravermelho da SBA-15 como sintetizada e do Pluronic P123.....	34
Figura 10: Espectros de absorção na região infravermelho da SBA-15 após a extração e do Pluronic P123.....	35
Figura 11: Espectros de absorção na região infravermelho da SBA-15 calcinada e do Pluronic P123	35
Figura 12: Difrátogramas de raios X a baixo ângulo das amostras de SBA-15.....	36
Figura 13: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de SBA-15: a) SBA1 (1000x); b) SBA1 (5000x); c) SBA2 (1000x); d) SBA2 (5000x) e) SBA3 (1000x); f) SBA3 (5000x); g) SBA4 (1000x); h) SBA4 (5000x); i) SBAMist (1000x); j) SBAMist (5000x).....	37
Figura 14: Espectros de absorção na região infravermelho da SBA-15	39
Figura 15: Difrátogramas a baixo ângulo das amostras SBAOMC1, SBAOMC2 e SBA-15.....	40
Figura 16: Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio (77 K) das amostras SBA-15, SBAOMC1 e SBAOMC2	41
Figura 17: Distribuição de tamanho de poro das amostras SBA-15, SBAOMC1 e SBAOMC2..	41
Figura 18: Difrátogramas de raios X a alto ângulo do compósito SBAOMC1 preparado pelo método pós-síntese	43

Figura 19: Difrátogramas de raios X a alto ângulo do compósito SBAOMC2 preparado pelo método pós-síntese	43
Figura 20: Micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos: a) SBA-15 (1000x); b) SBA-15 (5000x); c) SBAOMC1 (1000x); d) SBAOMC1 (5000x) e) SBAOMC2 (1000x); f) SBAOMC2 (5000x)	44
Figura 21: Análise termogravimétrica da amostra SBA-15	45
Figura 22: Curvas termogravimétricas juntamente com suas derivadas das amostras OMC e SBAOMC1	46
Figura 23: Curvas termogravimétricas juntamente com suas derivadas das amostras OMC e SBAOMC2	46
Figura 24: DTA da amostra OMC	48
Figura 25: DTA do compósito SBAOMC1	48
Figura 26: DTA do compósito SBAOMC2	49
Figura 27: Espectros de absorção na região infravermelho da SBA-15, SBAOMC1 e SBAOMC2 e OMC (A) espectro completo, (B) ampliação entre 1800 e 1300 cm^{-1}	50
Figura 28: Espectros de absorbância na região do UV-Vis das amostras OMC (solução alcoólica), SBA-15, SBAOMC1 e SBAOMC2 (sólidos – reflectância difusa)	51
Figura 29: Esquema simplificado do diagrama de Jablonski. Fonte: Adaptado de Rodrigues, et al. ^[84]	52
Figura 30: Difrátogramas a baixo ângulo das amostras SBATi, SBATiOMC1 e SBATiOMC2	54
Figura 31: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (77K) das amostras SBATi, SBATiOMC1 e SBATiOMC2	55
Figura 32: Distribuição de tamanho de poro das amostras SBATi, SBATiOMC1 e SBATiOMC2	55
Figura 33: Difrátogramas de raios X da amostra SBATi	57
Figura 34: Difrátogramas de raios X da amostra SBATiOMC1	57
Figura 35: Difrátogramas de raios X da amostra SBATiOMC2	58
Figura 36: Micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos: a) SBATi (1000x); b) SBATi (5000x); c) SBATiOMC1 (1000x); d) SBATiOMC1 (5000x) e) SBATiOMC2 (1000x); f) SBATiOMC2 (5000x)	59
Figura 37: Regiões onde foram realizadas as análises de EDS	60
Figura 38: Espectro de EDS das regiões em vermelho analisadas da amostra SBATi	60

Figura 39: Mapa de EDS com a distribuição do titânio (em azul) da região analisada da amostra SBATi.....	61
Figura 40: Curvas termogravimétricas juntamente com suas derivadas das amostras OMC, SBATi e SBATiOMC1.....	62
Figura 41: Curvas termogravimétricas juntamente com suas derivadas das amostras OMC, SBATi e SBATiOMC2.....	62
Figura 42: DTA do compósito SBATi.....	64
Figura 43: DTA da amostra OMC.....	64
Figura 44: DTA do compósito SBATiOMC1.....	65
Figura 45: DTA do compósito SBATiOMC2.....	65
Figura 46: Espectros de absorção na região infravermelho do OMC, SBATi, SBATiOMC1 e SBATiOMC2.....	66
Figura 47: Espectros de absorbância na região do UV-Vis das amostras OMC (solução alcoólica), SBA-15, TiO ₂ -P25, SBATi, SBATiOMC1 e SBATiOMC2 (sólidos – reflectância difusa)	67
Figura 48: Esquema simplificado do diagrama de Jablonski. Fonte: Adaptado de Rodrigues, et al. ^[84]	68

Lista de Tabelas

Tabela 1: Matérias-primas e reagentes utilizados para a síntese dos compósitos	26
Tabela 2: Massa da emulsão, massa dos compósitos individuais e a porcentagem dos compósitos na formulação	29
Tabela 3: Dados de parâmetro de rede ($a_{(hkl)}$) e distâncias interplanares ($d_{(hkl)}$) obtidos a partir das curvas SAXS das amostras de SBA-15	36
Tabela 4: Dados de parâmetro de rede (a) e distâncias interplanares (d) obtidos por SAXS das amostras SBAOMC1, SBAOMC2 e SBA-15	40
Tabela 5: Dados da área superficial, diâmetro de poro, volume de poro e estimativa da espessura da parede dos mesoporos das amostras: SBA-15, SBAOMC1 e SBAOMC2 ..	42
Tabela 6: Dados de T_{ONSET} , T_{PICO} , T_{ENDSET} e perda de massa: OMC, SBAOMC1 e SBAOMC247	
Tabela 7: Dados obtidos por SPF das amostras SBA-15, OMC(3,6%), OMC(1,8%), SBAOMC1 e SBAOMC2.....	53
Tabela 8: Dados de parâmetro de rede (a) e distâncias interplanares (d) obtidos por SAXS das amostras SBATi, SBATiOMC1, SBATiOMC2	54
Tabela 9: Dados da área superficial, diâmetro de poro, volume de poro e estimativa da espessura da parede dos mesoporos das amostras: SBATi, SBATiOMC1 e SBATiOMC256	
Tabela 10: Dados de T_{ONSET} , T_{PICO} , T_{ENDSET} e perda de massa: OMC, SBATi, SBATiOMC1 e SBATiOMC2.....	63
Tabela 11: Valores de band gap das amostras SBA-15, TiO ₂ -P25, SBATi, SBATiOMC1 e SBATiOMC2.....	69
Tabela 12: Dados obtidos por SPF das amostras SBATi, TiO ₂ -P25, SBATiOMC2.....	70

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

δ	Vibrações de deformação angular
ν_{sim}	Vibrações de estiramento simétricas
ν_{ass}	Vibrações de estiramento assimétricas
$a_{(hkl)}$	Parâmetro de rede
$d_{(hkl)}$	Distância interplanar
λ	Comprimento de onda
E_g	Energia de <i>band gap</i>
FTIR	<i>Fourier Transform InfraRed spectroscopy</i> (Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier)
NAI	<i>Nitrogen Adsorption Isotherms</i> (Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio)
Pluronic® P123	Poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)
PPO	<i>Poly(propylene oxide)</i> (poli(óxido de propileno))
PEO	<i>Poly(ethylene oxide)</i> (poli(óxido de etileno))
SBA-15	<i>Santa Barbara Amorphous-15</i>
HCl	Ácido Clorídrico
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopia eletrônica de varredura)
SMO	Silica(s) Mesoporosa(s) Ordenada(s)
TEOS	<i>Tetraethyl orthosilicate</i> (Ortossilicato de tetraetila)
XRD	<i>X ray Diffraction</i> (Difração de raios X)

UV	Ultravioleta
DEM	Dose mínima necessária para formar o eritema
~	Aproximadamente
OMC	Metoxicinamato de octila
TiO₂	Dióxido de titânio
EDS	Espectrometria de energia dispersiva de raios X
PS	Pós-síntese
SD	Síntese Direta
Ti-P25	Dióxido de titânio comercial
UV-Vis	Espectroscopia de absorção e refletância na região do ultravioleta-visível
FPS	Fator de proteção solar
TG	Termogravimetria
T_{ONSET}	Temperatura de início da degradação térmica
T_{ENDSET}	Temperatura final da degradação térmica
SAXS	<i>Small-angle X-ray scattering</i> (Difratometria de raios X a baixo ângulo)
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i> (Orbital molecular de mais alta energia ocupado por pelo menos um elétron.)
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> (orbital molecular de mais baixa energia não ocupado por elétrons)

Lista de unidades

°	Grau(s)
°C	Grau(s) Celsius
μm	Micrômetro(s)
Å	Ângstron(s)
cm	Centímetro(s)
eV	Elétronvolt(s)
g	Gramas(s)
K	Kelvin
h	Hora(s)
kV	Kilovolt(s)
L	Litro(s)
m	Metro(s)
mA	Microampere(s)
min	Minuto(s)
mL	Mililitro(s)
mm	Milímetro(s)
mol	Mol(s)
nm	Nanômetro(s)
s	Segundo(s)
rpm	Rotações por minuto
mg	Miligrama(s)
μg	Micrograma(s)

Sumário

1	Introdução	14
2	Revisão Bibliográfica	15
2.1	Radiação ultravioleta.....	15
2.2	Filtros Solares	16
2.3	Fator de proteção solar (FPS).....	17
2.4	Sílica mesoporosa ordenada – SBA-15.....	18
2.5	Dióxido de titânio	20
2.6	Metoxicinamato de octila	23
3	Objetivos	25
3.1	Objetivo geral.....	25
3.2	Objetivos específicos:.....	25
4	Metodologia	26
4.1	Materiais	26
4.2	Procedimento experimental	26
4.2.1	Síntese da SBA-15.....	26
4.2.2	Síntese dos compósitos SBA-15:OMC - pelo método pós-síntese - PS	27
4.2.3	Síntese do compósito SBA-15:TiO ₂ - método síntese direta - SD.....	28
4.2.4	Síntese dos compósitos híbridos SBA-15:TiO ₂ :OMC - pelo método pós-síntese – PS ..	28
4.3	Preparação da emulsão.....	29
5	Caracterizações	30
5.1	Difratometria de raios X a baixo ângulo (<i>small-angle X-ray scattering</i> , SAXS)	30
5.2	Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (<i>nitrogen adsorption isotherms</i> , NAI).....	30
5.3	Difratometria de raios X (<i>X-ray powder diffraction</i> , XRD), alto ângulo.....	31
5.4	Microscopia eletrônica de varredura (<i>scanning electron microscopy</i> , SEM).....	31
5.5	Análises termogravimétricas (<i>thermogravimetric analysis</i> , TGA).....	31
5.6	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com transformada de Fourier (<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> , FTIR).....	32
5.7	Espectroscopia de absorção e refletância difusa na região do ultravioleta-visível (<i>UV-visible diffuse reflectancespectroscopy</i> , UV-Vis)	32
5.8	Teste de fator de proteção solar (FPS) <i>in vitro</i> (<i>sun protection fator</i> , SPF)	33
6	Resultados e discussão.....	33
6.1	SBA-15	33
6.2	Compósitos preparados pelo método pós-síntese – PS.....	39

6.3	Compósitos preparados pelo método síntese direta - SD e pós-síntese - PS	53
7	Conclusão	70
8	Referências bibliográficas	72
	Apêndice A - Modelo de Kubelka-Munk para cálculo do <i>band gap</i> das amostras	81

1 Introdução

A preocupação a respeito do câncer de pele tem crescido consideravelmente, principalmente nos países tropicais, que possuem índice elevado de incidência de radiação ultravioleta.¹

O câncer de pele é o tipo de câncer mais frequente no Brasil, que corresponde a 30% de todos os tumores malignos registrados no país.^{2,3} Por esse motivo o uso de filtros solares é indiscutível para a saúde humana.

Os fotoprotetores protegem a pele, prevenindo e diminuindo efeitos nocivos causados pelos raios ultravioletas, como queimaduras, envelhecimento precoce e o próprio câncer de pele.^{3,4}

Os filtros solares disponíveis comercialmente são a base de moléculas orgânicas (filtros químicos) e sólidos inorgânicos (filtros físicos). Tais substâncias são capazes de absorver (principalmente os químicos), espalhar e refletir (os físicos) a radiação ultravioleta.^{1,5}

Como exemplos de filtro químico e de filtro físico, e que são de interesse desse trabalho, temos o metoxicinamato de octila (OMC) e o dióxido de titânio (TiO₂), respectivamente.

O metoxicinamato de octila é muito utilizado em combinação com outros filtros orgânicos e/ou filtros físicos, visando atingir um elevado fator de proteção solar.⁶ Porém, quando exposto à luz solar, pode ocorrer degradação e a formação de um fotoproduto com menor potencial de absorção ultravioleta, prejudicando sua eficácia.⁷

O dióxido de titânio, em sua fase cristalina rutila, é capaz de absorver, refletir e principalmente espalhar radiação eletromagnética na região do ultravioleta, e é um dos filtros físicos amplamente utilizado na fotoproteção.⁸⁻¹⁰ Todavia, o uso do dióxido de titânio com partículas de tamanho micrométrico é considerado, em termos de aspectos sensoriais (estéticos) ruim, pois a pele fica esbranquiçada. No entanto, a opacidade gerada pelas partículas micrométricas destes materiais pode ser eliminada, sem redução da sua eficácia como bloqueador ultravioleta, tornando o produto com maior aceitação pelos usuários, empregando nanopartículas de TiO₂ nas formulações, ao invés de micropartículas.^{1,5,11-13}

O uso de nanopartículas de TiO₂ amenizou os problemas relacionados aos efeitos estéticos, porém partículas com tamanhos que podem variar entre 2 a 100 nm podem apresentar riscos para a saúde humana, devido à inalação ou penetração na pele. Tais partículas podem ser distribuídas por todo o corpo e causar efeitos nocivos como a invasão do sistema imunológico,

causando alterações fotoquímicas e formações de radicais livres.^{11,12,14} Além disso, a aglomeração das nanopartículas é considerada um inconveniente, pois minimiza sua eficácia.^{15,16} No entanto, existem estudos a respeito de nanopartículas utilizadas em filtros solares, e não foi relatado nenhuma penetração significativa e nem toxicidade dessas nanopartículas ao ser humano.^{17,18,19,20,21}

A minimização dos efeitos negativos (estabilidade e aglomeração), tanto das moléculas orgânicas quanto das nanopartículas, pode ser alcançada pela imobilização destas espécies em sílicas mesoporosas ordenadas (SMO)^{5,22}, como a SBA-15, foco desse trabalho. Conseqüentemente ocorre a melhora na eficiência do produto.^{12,23}

Embora existam diversos estudos na literatura sobre a síntese e caracterização de compósitos SBA-15:TiO₂ voltados para aplicações fotocatalíticas^{15,16,24,25}, até o presente momento, não foram encontrados relatos do uso destes compósitos para fins de aplicações para fotoproteção. Por outro lado, existem alguns estudos sobre a incorporação de OMC em sílicas mesoporosas ordenadas, onde somente um trabalho realiza o estudo com a SBA-15²⁶, porém explorou-se somente a obtenção e caracterização do compósito SBA-15:OMC. Tendo em vista o potencial destes compósitos para aplicações em formulações cosméticas com função fotoprotetora, focou-se neste estudo, na síntese, caracterização e avaliação do fator de proteção solar *in vitro* dos compósitos SBA-15:TiO₂, SBA-15:OMC e SBA-15:TiO₂:OMC, com o objetivo de avaliar as propriedades estruturais, texturais, morfológicas, térmicas e fotoprotetoras destes materiais, visando potenciais aplicações em filtros solares.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Radiação ultravioleta

As radiações eletromagnéticas emitidas pelo sol são divididas em regiões com diferentes comprimentos de onda, com predominância das radiações ultravioleta (100 – 400 nm), visível (400 – 780 nm) e infravermelha (780 – 50.000 nm)⁵. A radiação ultravioleta (UV) é dividida em três faixas de comprimento de onda, UVA (320 – 400 nm), UVB (280 – 320 nm) e UVC (100 – 280 nm), sendo que quanto menor o comprimento de onda, mais energética a radiação ultravioleta.^{1,3-5,10,27,28}

Como se pode observar na Figura 1, a radiação UVA corresponde a 95% dos raios ultravioletas que atingem a superfície terrestre²⁷, penetra em regiões mais profundas da pele

e é responsável por provocar o seu bronzeamento, sendo subdividida em UVA1 (340 a 400 nm) e UVA2 (320 a 340 nm).^{1,3-5,10,27,28} A radiação UVB, presente na superfície terrestre em percentual de 5%, possui um comprimento de onda menor que o comprimento de onda da radiação UVA e possui um menor poder de penetração na pele, todavia é intensamente absorvida pela epiderme e como apresenta energia elevada causa danos imediatos à pele, como manchas, queimaduras solares, descamação e câncer de pele.^{1,3,5} A radiação UVC é a mais energética e prejudicial aos seres vivos, porém essa radiação é filtrada pela camada de ozônio.⁵

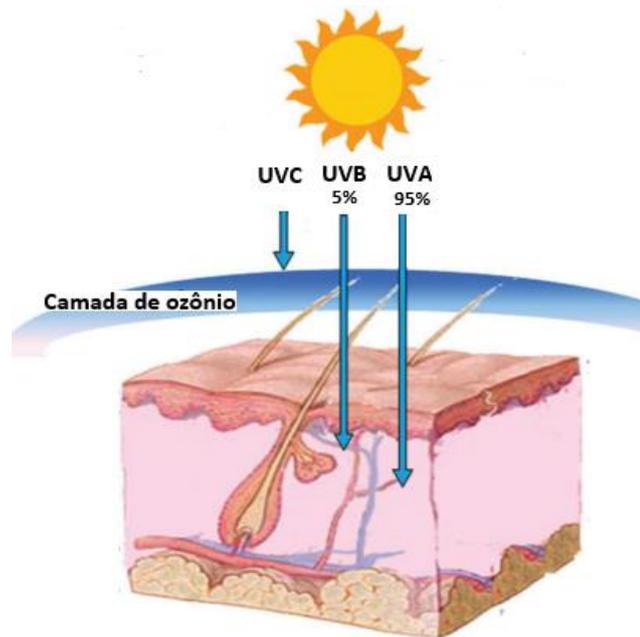


Figura 1: Comportamento da radiação UVA, UVB e UVC. Fonte: Adaptado de Gupta et al.^[29]

2.2 Filtros Solares

Os primeiros filtros solares foram comercializados a partir de 1928.⁵ Eles surgiram quando se descobriu que existiam substâncias com potencial de prevenir a queimadura da pele causada pelos raios solares.³ Os filtros solares disponíveis comercialmente são a base de moléculas orgânicas (filtros químicos) e sólidos inorgânicos (filtros físicos). Tais substâncias são capazes de absorver (principalmente os químicos), dispersar ou refletir a radiação ultravioleta.^{1,5}

Os filtros orgânicos são capazes de absorver radiação ultravioleta e transformá-la em radiações menos energéticas (emissão na região do visível e infravermelho), consideradas menos prejudiciais ao ser humano, ou seja, radiação eletromagnética com maior comprimento de onda.^{3,5,27} Essas moléculas são, essencialmente, compostos aromáticos com

grupos carboxílicos e, no geral, possuem um grupo doador de elétrons, como amina (Figura 2a) ou um grupo metoxila (Figura 2b), na posição orto ou para do anel aromático.^{5,27}

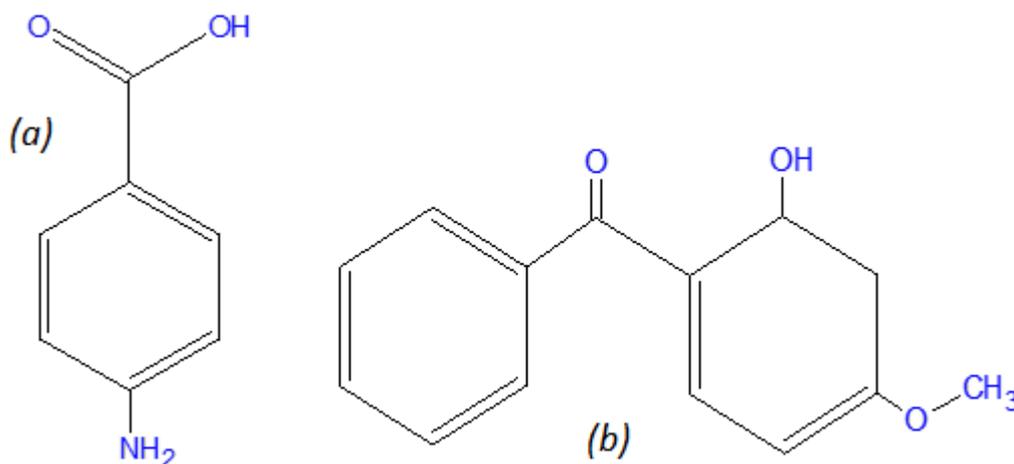


Figura 2: Estrutura do ácido para-aminobenzoico (a) e estrutura da Oxibenzona (b), respectivamente.
Fonte: Autoria própria.

No caso de sua solubilidade, os filtros solares orgânicos podem ser hidrossolúveis, como, por exemplo, o ácido sulfônico de fenilbenzimidazol, ou lipossolúveis, como, por exemplo, o metoxicinamato de octila (OMC).^{5,30}

Os filtros inorgânicos, devido ao fato de serem estáveis e seu mecanismo de fotoproteção ser principalmente por espalhamento e reflexão de radiação eletromagnética, são muito utilizados e preferidos pelos usuários, principalmente pessoas com pele sensível, como as crianças, por apresentarem menor potencial de irritação à pele. Os filtros solares inorgânicos mais utilizados são dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO), e ambos têm mecanismos de fotoproteção parecidos, exercem proteção contra a radiação ultravioleta e possuem um baixo potencial de irritação. Todavia, atuam, em geral, em regiões do espectro eletromagnético distintas, UVB (TiO₂) e UVA (ZnO).^{3,27}

2.3 Fator de proteção solar (FPS)

A eficácia de um filtro solar é medida em função do seu fator de proteção solar, ou seja, quanto maior o fator de proteção solar, maior a proteção contra a radiação UVB, que é a radiação responsável por causar os eritemas (manchas avermelhadas nas áreas de pele expostas ao sol), e mais eficaz é o produto na prevenção de queimaduras solares.^{27,31,32} O valor de FPS consiste na razão entre o tempo de exposição à radiação ultravioleta necessário para

produzir eritema na pele (UVB), protegida pelo filtro solar, e o tempo, para o mesmo efeito, com a pele desprotegida (Eq. 1),^{31,32}

$$FPS = \frac{DME \text{ (Pele com proteção)}}{DME \text{ (Pele semproteção)}} \quad (1)$$

onde DME é a dose mínima necessária para formar o eritema.

2.4 Sílica mesoporosa ordenada – SBA-15

As sílicas mesoporosas ordenadas, como a SBA-15 (Santa Barbara Amorphous-15), apresentam características interessantes como uma área superficial elevada (acima de $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), poros ordenados ($\sim 10 \text{ nm}$) e volume de poro grande (acima de $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), também possui baixa toxicidade e alta estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica.³³⁻³⁵

A Figura 3 apresenta um mecanismo simplificado da formação de mesoporos da SBA-15 e a Figura 4 apresenta a reação do tetraetilortosilicato (TEOS) em meio ácido.

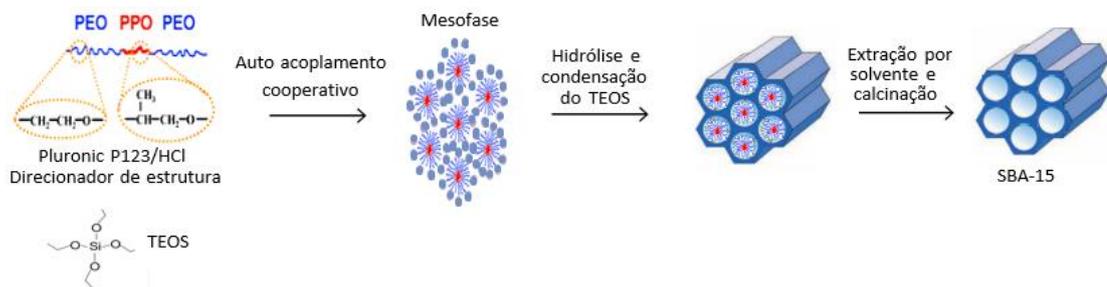


Figura 3: Mecanismo simplificado de formação da SBA-15. Fonte: Adaptado de Jardim.^[36]

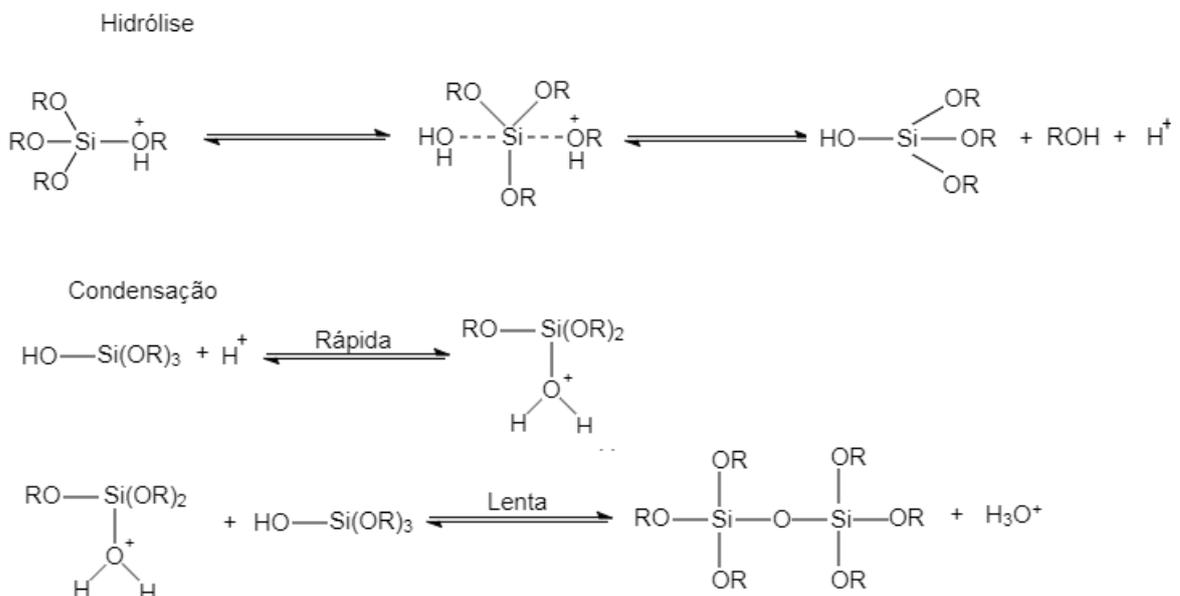


Figura 4: Reação TEOS em meio ácido. Fonte: Adaptado de Buckley.^[37]

A síntese da SBA-15 é realizada utilizando um direcionador de estrutura neutro, o copolímero tribloco poli(óxido de etileno)–poli(óxido de propileno)–poli(óxido de etileno) (EO₂₀PO₇₀EO₂₀), que possui o nome comercial de Pluronic P123, em meio ácido, geralmente o ácido clorídrico. Como fonte de sílica, é utilizado o tetraetilortosilicato (TEOS). A estrutura ordenada de mesoporosos da SBA-15 é resultante de um processo de auto-acoplamento cooperativo: em meio aquoso, o Pluronic P123 se organiza no que se chama de mesofase, formada pelo precursor de sílica e as micelas do direcionador, com as cadeias de PPO (hidrofóbica) no centro e as de PEO (hidrofílica) em contato com o meio aquoso.³⁸⁻⁴⁰ Em condições ideais de temperatura, pH e proporção dos reagentes é formada a mesofase, que consiste em micelas tubulares com organização hexagonal. O precursor de sílica é hidrolisado e se condensa sobre a mesofase do direcionador, formando as paredes da sílica. O material formado disperso na solução ácida é colocado para tratamento hidrotérmico em estufa a 100 °C por 1-7 dias^{39,41}. A pressão e temperatura causam a desidratação das cadeias de PEO, fazendo com que o polímero se retraia para dentro das micelas e provocando o alargamento destas. O tratamento hidrotérmico também serve ao propósito de aumentar a uniformidade da estrutura e promover sua solidificação.³⁹⁻⁴¹ Por fim, ocorre a remoção do direcionador de estrutura (Pluronic P123), por evaporação por solvente e/ou calcinação, que é um aquecimento controlado em forno tubular.³⁹

A incorporação de materiais orgânicos ou inorgânicos pode ser realizada pelo método de síntese direta ou pelo método pós-síntese.⁴²⁻⁴⁴ No método de síntese direta (Figura 5), a espécie química a ser incorporada é adicionada durante a síntese da sílica. Já no método pós-síntese (Figura 6), a espécie química é incorporada após a síntese da sílica. A vantagem do método por síntese direta é que a incorporação e a formação da matriz mesoporosa acontece em uma única etapa. Porém, utilizando esse método pode ocorrer a desestruturação da sílica. Já o método de pós-síntese permite ter uma matriz de melhor qualidade, porém a espécie incorporada pode preencher os mesoporos, diminuir a sua área superficial e dificultar a sua aplicação.⁴²⁻⁴⁴

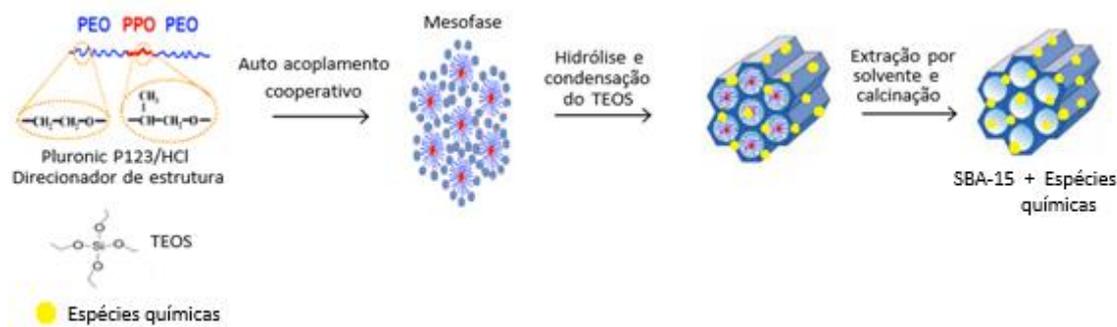


Figura 5: Mecanismo simplificado pelo método de síntese direta. Fonte Adaptado de Jardim.^[36]

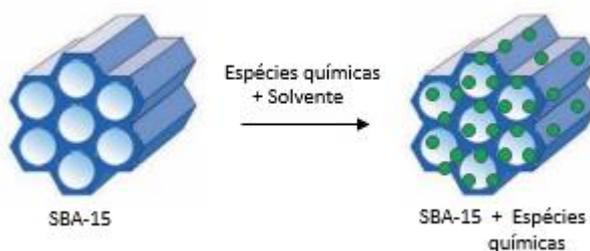


Figura 6: Mecanismo simplificado pelo método pós-síntese. Fonte Adaptado de Jardim.^[36]

2.5 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio é a substância mais largamente utilizada no mundo como pigmento branco, e é também um dos semicondutores mais importantes, sendo usado em fotocatalise,^{15,16,24,25} células solares^{45,46} ou outras aplicações ao nível da nanotecnologia. É estável quimicamente e de custo relativamente baixo, portanto viável para uso comercial.^{47,48}

Do ponto de vista estrutural, o dióxido de titânio pode existir em três formas cristalinas: anatase, rutilo e bruquita. Todas essas formas de dióxido de titânio podem ser encontradas em minerais ou produzidas sinteticamente. No entanto, apenas as fases anatase e rutilo são produzidas comercialmente e usadas em estudos de investigação científica.⁴⁹

As estruturas rutilo e anatase diferem pela distorção nos octaedros formados pelos átomos de oxigênio.^{49,50} Na Figura 7, pode-se observar as simetrias octaédricas distorcidas, características da fase rutilo e anatase. Ambas são tetragonais e as diferem em relação à simetria local nos sítios de titânio. Anatase possui grupo espacial I41/amd e rutilo P42/mnm. A célula unitária da fase anatase contém quatro TiO₂ e a rutilo somente dois. Mas como a célula unitária da fase anatase é mais alongada, possui maior volume e conseqüentemente é menos densa (densidade relativa 3,8 g.cm⁻¹) que a fase rutila (4,3 g.cm⁻¹)^{51,52}:

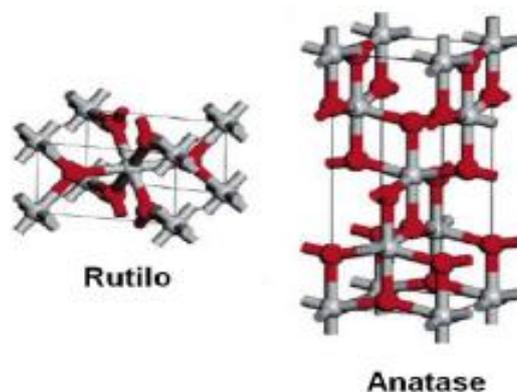


Figura 7: Formas cristalinas do TiO_2 : vermelho representa os átomos de oxigênio e cinza os átomos de titânio. Adaptado de Thompson et al.^[49]

Enquanto rutilo é a fase estável, tanto anatase quanto a bruquita (ortorrômbica, Pbca) são metaestáveis.⁵³ A fase termodinamicamente estável tem relação com o tamanho do cristalito: anatase é estável para tamanhos de cristalito inferiores a 11 nm; bruquita, entre 11 e 35 nm; e rutilo, para tamanhos superiores a 35 nm. As diferenças de estrutura e arranjo cristalino resultam num conjunto de propriedades distintas para cada fase.^{53,54} Sendo a fase rutilo a menos ativa sob radiação ultravioleta (UV) e apresenta maior índice de refração ($\sim 2,7$), enquanto a anatase apresenta um índice de refração menor ($\sim 2,5$).⁵⁵ Portanto, a fase rutilo é a mais interessante para uso como filtros solares inorgânicos.^{8,56}

O uso de dióxido de titânio em formulações cosméticas, é vantajoso para proteção solar em relação aos filtros solares orgânicos devido sua alta estabilidade química, é inerte, possui penetração cutânea limitada e não irrita a pele, sendo ideal para peles sensíveis.¹¹⁻¹³ Nos protetores solares, seu uso é limitado a uma concentração de 25%.⁵⁷

O nosso grupo de pesquisa vem trabalhando com a síntese, caracterização e potenciais aplicações de diversas espécies orgânicas e inorgânicas incorporadas em matrizes inorgânicas mesoporosas ordenadas.^{15,16,34,58-62} A seguir, dois destes artigos, sobre nanocompósitos de dióxido de titânio, serão sumarizados.

Jardim e colaboradores (2016)¹⁵ desenvolveram rotas sintéticas para a preparação de nanocompósitos de SBA-15/TiO_2 com estruturas cristalinas anatase ou rutila do dióxido de titânio, variando os líquidos iônicos (CMITf₂N (bis(trifluorometanossulfonil)amideto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio) e CMIBF₄ (tetrafluoroborato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio)) com e sem álcool isopropílico, como agentes de controle da fase cristalina e/ou morfologia, para aplicações em fotocatalise e fotoproteção. Observou-se que o CMIBF₄ favorece a fase

cristalina anatase, enquanto o CMITf₂N favorece a fase cristalina rutilo. Na ausência de álcool o CMITf₂N conduziu a um nanocompósito com 100% da fase anatase, adequado para aplicação em fotocatalise. Foi observado que a presença de líquidos iônicos nas sínteses produziu nanocompósitos com maiores tamanhos e volumes de poros e que uma grande quantidade de líquido iônico perturba a formação da mesofase, levando a materiais mesoporosos não ordenados.

Jardim e colaboradores (2017)¹⁶ sintetizaram nanocompósitos de SBA-15/TiO₂ com/sem acetilacetona e álcool isopropílico pelos métodos de síntese direta e pós-síntese e o método hidrotérmico modificado, para avaliar como os parâmetros estruturais, textura e propriedades morfológicas dos materiais são afetados por essas espécies e condições, visando obter as formas cristalinas anatase e rutila do dióxido de titânio para possíveis aplicações em fotocatalise e fotoproteção, respectivamente. Os materiais obtidos por pós-síntese sem/com acetilacetona e síntese direta e método hidrotérmico modificado favoreceu a formação de TiO₂ com fase anatase, com área superficial e volume de poros superior a 530 m².g⁻¹ e 0,5 cm³.g⁻¹, respectivamente, características interessantes para aplicações em fotocatalise, especialmente, os materiais obtidos por pós-síntese que possuem 100% de fase anatase. Por outro lado, os materiais obtidos por síntese direta, com acetilacetona e rota hidrotérmica modificada combinada, favorecem a fase rutila, sendo assim um material muito interessante para cosméticos para usos de fotoproteção.

Com relação a estudos reportados na literatura sobre dióxido de titânio incorporado à SBA-15, foram encontrados alguns trabalhos, como se vê a seguir:

Qiao e colaboradores (2009)⁶³ prepararam nanocompósitos utilizando isopropóxido de titânio e tetraetilortossilicato pelo método síntese direta. Os materiais foram preparados com proporções em massa de TiO₂:SiO₂ de 25:75, 40:60 e 50:50 e degradaram 90,9%, 95,5% e 98,3% do substrato, respectivamente, após irradiação ultravioleta por 3 horas, demonstrando que este material é promissor para fotocatalise. Os materiais apresentaram uma mistura de fases cristalinas anatase e rutila, com a proporção de rutila aumentando com a maior proporção TiO₂:SiO₂. O nanocompósito preparado com maior quantidade de rutila exibiu atividade catalítica diminuída, indicando que a fase cristalina mais adequada para fotocatalise é a anatase.

Lanchheb e colaboradores (2011)⁶⁴ prepararam amostras de TiO₂:SBA-15 pelo método pós-síntese, realizando hidrólise do isopropóxido de titânio. Todos os nanocompósitos

apresentaram 100% de fase anatase. O material preparado com proporção molar Ti:Si de 8:1 apresentou melhor atividade fotocatalítica.

2.6 Metoxicinamato de octila

O metoxicinamato de octila (Figura 8) é amplamente utilizado em muitas formulações cosméticas, na concentração máxima de 10%,⁵⁷ e é classificado como um filtro solar UVB, pois absorve a radiação solar na região de comprimento de onda de 290-320 nm.⁶⁵ É frequentemente usado em combinação com outros filtros orgânicos (como, por exemplo, dibenzoilmetanos (UVA)), além de, em muitos casos, um filtro físico (como, por exemplo, dióxido de titânio), visando alcançar um fator de proteção solar elevado e maior estabilidade.⁶ Já sua aplicação tópica é bem tolerada, a irritação da pele é quase insignificante e a dermatite de fotocontato é rara. Todavia, após a exposição à luz solar pode ocorrer degradação e formação de um fotoproduto com menor capacidade de absorção ultravioleta.⁷ O *p*-metoxicinamato de octila (Figura 8), sob efeito da radiação UV, sofre uma fotoisomerização transformando-se no isômero *cis*, cujo pico de absorção em comprimento de onda é mais baixo (265 nm), resultando na diminuição de sua eficácia como um absorvedor UVB.⁶⁶⁻⁶⁸

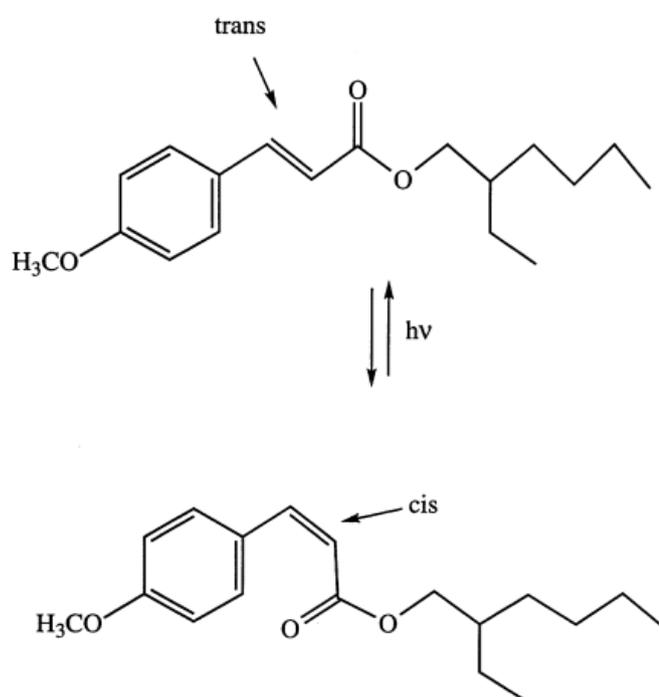


Figura 8: Estrutura do octil-para-metoxi-trans-cinamato (acima) e octil-para-metoxi-cis-cinamato (abaixo). Fonte: Wahlberg, et al.^[67]

Com relação a estudos reportados na literatura sobre filtros orgânicos incorporados às sílicas mesoporosas ordenadas, foi encontrado o trabalho realizado por Ambroggi e colaboradores (2013).⁶⁵ Realizaram a incorporação do filtro orgânico (OMC) na sílica mesoporosa ordenada conhecida como MCM-41, com estrutura de mesoporos similar à da SBA-15, porém de tamanho de poro muito inferior (em torno de 3 nm). Eles mostraram que a incorporação do OMC na MCM-41 gerou um incremento no fator de proteção solar e atribuíram a maior dispersão e estabilidade do OMC em virtude da proteção gerada pela sílica.

Também foi encontrado um estudo do metoxicinamato de octila incorporado à SBA-15, realizado por Daneluti e colaboradores (2017)²⁶. Neste trabalho, os autores reportaram a incorporação e caracterização do metoxicinamato de octila na SBA-15, no entanto, não realizam testes FPS. Os autores observaram por Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, que ocorreu uma diminuição da área superficial e do volume de poros, indicativo da incorporação do OMC nos poros da SBA-15. Através da difratometria de raios X a baixo ângulo, verificaram que a incorporação não afetou a estrutura da hexagonal do material mesoporoso ao incorporar o OMC. Através da análise térmica observaram um aumento da estabilidade térmica do OMC incorporado.

Yang e colaboradores (2011)⁶⁹ incorporaram o filtro orgânico metoxicinamato de octila (OMC), em uma sílica mesoporosa, visando avaliar suas propriedades. Observaram através da análise termogravimétrica que a quantidade de OMC incorporado foi de cerca de 65% em massa de OMC e que as amostras com OMC incorporado obtiveram uma estabilidade térmica maior. Comparando o OMC incorporado na sílica mesoporosa, com o OMC livre, observaram que o fator de proteção do filtro solar incorporado na sílica aumentou em aproximadamente 57% em relação ao filtro solar livre.

Existem pesquisas realizadas a respeito de filtros orgânicos associados com filtros inorgânicos e a respeito de filtros orgânicos incorporados em sistemas nanoestruturados, como o trabalho de Pasqualotto e colaboradores (2007),⁷⁰ onde associaram um filtro inorgânico, ZnO, com o filtro orgânico Isopropil dibenzoilmetano (eusolex 8020), e observaram que os filtros associados absorvem em maior região da radiação ultravioleta evidenciando um efeito sinérgico, o que potencializa sua utilização em formulações de protetores solares.

3 Objetivos

3.1 Objetivo geral

Preparar, caracterizar e avaliar as propriedades fotoprotetoras *in vitro* de compósitos a base de sílica mesoporosa ordenada e filtros solares, visando potencial aplicação em cosméticos.

3.2 Objetivos específicos:

- ✓ Obter o compósito SBA-15:TiO₂ empregando o método de síntese direta;
- ✓ Obter os compósitos SBA-15:OMC e SBA-15:TiO₂:OMC empregando o método pós-síntese;
- ✓ Caracterizar os compósitos e comparar suas propriedades estruturais, texturais, morfológicas e térmicas;
- ✓ Avaliar a influência da quantidade de OMC incorporado na SBA-15 e SBA-15:TiO₂ no fator de proteção solar;
- ✓ Preparar formulações cosméticas contendo os compósitos;
- ✓ Realizar testes de fator de proteção solar *in vitro* das formulações cosméticas.

4 Metodologia

4.1 Materiais

As matérias-primas e os reagentes utilizados na preparação dos compósitos e suas procedências estão listados na Tabela 1.

Tabela 1: Matérias-primas e reagentes utilizados para a síntese dos compósitos

Reagente (Pureza)	Fórmula	Procedência
Ácido clorídrico (36,5-38%)	HCl	Synth
Álcool cetílico	C ₁₆ H ₃₄ O	Synth
Álcool cetosteárico monoestearato de sorbitano polioxietileno (Polawax®)	C ₆₄ H ₁₂₆ O ₂₆	AQIA
Álcool etílico absoluto (99,5%)	C ₂ H ₅ OH	Synth
Dióxido de titânio P-25	TiO ₂	Degussa
Ésteres de Manteiga de Karité (Lipex Shea™)	C ₂₅ H ₃₅ N ₅ O ₇ S	AQIA
Isopropóxido de titânio IV (97%)	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Sigma-Aldrich
Metilcloroisotiazolinona	C ₄ H ₄ CINOS	Proteg GC
Metoxicinamato de octila (OMC)	C ₁₈ H ₂₆ O ₃	Mapric
Monoesterato de glicerina	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	Synth
Pluronic® P123	EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	Sigma-Aldrich
Tetraetilortossilicato (TEOS) (98%)	Si(OC ₂ H ₅) ₄	Sigma-Aldrich

4.2 Procedimento experimental

4.2.1 Síntese da SBA-15

A síntese da SBA-15 seguiu como referência o procedimento baseado na literatura³³ com algumas adaptações.

Ao direcionador de estrutura (Pluronic P123) (4,00 g) foram adicionados 30,00 mL de água destilada e 120,00 mL de ácido clorídrico (2,00 mol.L⁻¹) e a mistura permaneceu sob agitação constante por 1 h a temperatura ambiente (25 °C) para dissolução completa do Pluronic P123. Em seguida, foram adicionados, gota a gota, 8,90 mL de tetraetilortossilicato (TEOS) e a solução permaneceu sob agitação constante a 45 °C por 24 h. O material obtido foi tratado hidrotérmicamente em autoclave a 100 °C por 48 h em estufa e o sólido resultante foi separado da solução por filtração à pressão reduzida, depois lavado com água destilada para

remoção total do ácido clorídrico, cuja presença foi verificada com teste para íons cloreto utilizando solução de $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$. O sólido foi colocado em um dessecador com sílica gel para retirar a umidade e seguiu para o processo de extração por solvente (álcool etílico absoluto), denominada extração simples, para eliminação do direcionador de estrutura. Essa etapa ocorreu em dois dias, o sólido foi colocado juntamente com o solvente em um béquer onde ficaram sob agitação constante com barra magnética por 4 h. Após esse tempo, foi realizada filtração à pressão reduzida da solução e o sólido obtido foi colocado em um béquer novamente com solvente por mais 4 h, seguido de filtração à pressão reduzida. A amostra, após extração por solvente, foi calcinada à taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $540\text{ }^\circ\text{C}$ em ar com patamar de 2 h para a eliminação do direcionador de estrutura que não conseguiu ser eliminado no processo de extração. Para tal averiguação, foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho da SBA-15 antes da calcinação, após a extração e após calcinação e comparadas com o espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) do Pluronic P123 puro.

Várias sínteses foram realizadas com o procedimento descrito acima e as amostras obtidas foram denominadas de: SBA1; SBA2; SBA3; SBA4 e SBAMist.

Vale ressaltar que a necessidade de várias sínteses, se deu pelo fato de as autoclaves utilizadas no tratamento hidrotérmico, disponíveis no laboratório, não comportarem volumes de solução grande, sendo assim, devido a maior quantidade de SBA-15 necessária para a preparação das emulsões cosméticas, várias sínteses foram necessárias.

4.2.2 Síntese dos compósitos SBA-15:OMC - pelo método pós-síntese - PS

A síntese dos compósitos pelo método pós-síntese seguiu como referência²⁶ o procedimento baseado na literatura com pequenas alterações.

O compósito SBA-15:OMC, nas proporções em massa de 1:1 (50%) e 2:1 (33%), foram preparados da seguinte forma: a SBA-15 foi ativada a $180\text{ }^\circ\text{C}$, em estufa, por 2 h, a fim de retirar a umidade. Em seguida, com o objetivo de eliminar o ar dos mesoporos, o material permaneceu em dessecador sob pressão reduzida por 1 h. A SBA-15 foi suspensa em álcool etílico absoluto (proporção em massa SBA-15:etanol = 1:118), seguida da adição do OMC. A mistura foi colocada em refluxo com agitação constante com barra magnética, a temperatura ambiente, por 48 h. O sólido foi separado por rotoevaporação, recuperando o solvente

utilizado e obtendo os compósitos SBAOMC, que foram denominados: SBAOMC1 e SBAOMC2, correspondentes as proporções SBA-15:OMC de 1:1 (50%) e 2:1 (33%), respectivamente.

4.2.3 Síntese do compósito SBA-15:TiO₂ - método síntese direta - SD

A síntese dos compósitos pelo método de síntese direta seguiu como referência o trabalho de mestrado da aluna Iwasaki⁷¹ que faz parte do grupo de pesquisa.

O direcionador de estrutura (Pluronic P123) (4,00 g) foi solubilizado em 30,00 mL de água destilada e 120,00 mL de ácido clorídrico (2,00 mol.L⁻¹), sob agitação constante com barra magnética, por 1 h. Em seguida, foram adicionados, gota a gota, 8,90 mL de tetraetilortossilicato (TEOS) e 3,00 mL de isopropóxido de titânio IV, respectivamente. A mistura foi mantida sob agitação constante a 40 °C por 24 h e tratada hidrotermicamente em autoclave a 100 °C e por 48 h em estufa, e, em seguida, o solvente foi evaporado a 85 °C. A amostra obtida seguiu para o processo de extração por solvente (álcool etílico absoluto) denominada de extração simples por 24 h. O solvente e a amostra foram colocados em um béquer e mantidos sob agitação constante a temperatura ambiente por 24 h seguido de filtração a vácuo. Como última etapa, a amostra foi calcinada à taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ até 540 °C em ar com patamar de 3 h para a eliminação do direcionador empregado. O material obtido foi denominado: SBATi, com aproximadamente 25% em massa de TiO₂.

4.2.4 Síntese dos compósitos híbridos SBA-15:TiO₂:OMC - pelo método pós-síntese – PS

O OMC foi incorporado a SBATi de forma similar a descrita no item 4.2.2. Também foram utilizadas as proporções em massa SBATi:OMC de 1:1 (50 %) e 2:1 (33%). Antes da utilização, a SBATi passou pelo processo de ativação a 180 °C, como descrito para o SBAMist, em seguida, foi dispersa em álcool etílico absoluto. A mistura foi colocada em refluxo com agitação constante com barra magnética a temperatura ambiente por 48 h. O solvente foi separado do sólido por rotoevaporação e as amostras obtidas foram denominadas de: SBATiOMC1 (50%); SBATiOMC2 (33%).

4.3 Preparação da emulsão

Para a preparação de 500 g da emulsão básica, foram utilizados 439,5 g de água destilada, previamente aquecida até 80 °C, 15 g de monoesterato de glicerila, 15 g de álcool cetílico, 20 g de álcool cetosteárico monoesterato de sorbitano polioxietileno (Polawax™) (cera autoemulsificante não iônica) e 10 g de ésteres de manteiga de Karité (Lipex Shea™) (agente emoliente). Todos esses componentes foram adicionados à água previamente aquecida (80 °C), causando uma diminuição de temperatura devido os componentes estarem na temperatura ambiente, então o sistema foi deixado em aquecimento, com agitação, até atingir 75 °C. Por fim, a emulsão obtida foi resfriada até 50 °C e adicionou-se o conservante metilcloroisotiazolinona 0,1% (m/m). A mistura foi agitada até obter uma emulsão homogênea.

Cada amostra foi pesadaa em um tubo cônico tipo Falcon e completada com emulsão para totalizar 3 g de formulação, após isso a formulação foi homogeneizada no equipamento dispersor Turrax.

Para os testes de fator de proteção solar *in vitro* (*sun protection factor*, SPF) foram realizados testes para as formulações previamente preparadas dos compósitos (SBAOMC, SBATi, SBATiOMC) e os respectivos componentes dos compósitos individuais (SBA-15, TiO₂-P25 e OMC), conforme dados sumarizados na Tabela 2.

Tabela 2: Massa da emulsão, massa dos compósitos individuais e a porcentagem dos compósitos na formulação

Formulação	Massa das amostras (g)	Massa da emulsão (g)	(%) filtro solar na formulação
SBA-15	0,108	2,892	3,6
TiO ₂ -P25 (1,2%)	0,036	2,964	1,2
TiO ₂ -P25 (3%)	0,090	2,910	3,0
SBATi (1,2%)	0,144	2,856	1,2 (TiO ₂)
SBATi (3%)	0,361	2,639	3,0 (TiO ₂)
OMC (3,6%)	0,108	2,892	3,6
OMC (1,8%)	0,054	2,946	1,8
OMC (4,8%)	0,144	2,856	4,8
OMC (2,4%)	0,072	2,928	2,4
SBAOMC1	0,216	2,784	3,6 (OMC)
SBAOMC2	0,162	2,838	1,8 (OMC)
SBATiOMC1	0,288	2,712	1,2 (TiO ₂), 4,8 (OMC)
SBATiOMC2	0,216	2,784	1,2 (TiO ₂), 2,4 (OMC)

5 Caracterizações

5.1 Difratometria de raios X a baixo ângulo (*small-angle X-ray scattering, SAXS*)

Os difratogramas de raios X a baixo ângulo foram obtidos no Laboratório de Cristalografia do IF-USP, no equipamento NANOSTAR da Bruker. O equipamento possui como fonte de raios X um tubo selado de Cu. A colimação é feita por espelhos Göbel que selecionam o comprimento de onda $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 0,15418$ nm). O alinhamento é feito por 3 *pinholes* ao longo da linha do equipamento, que possui um detector bidimensional multifilar a gás (Vântec). O sistema é controlado por software próprio da Bruker. A tensão e corrente utilizados foram de 40 kV e 30 mA, e o tempo de exposição foi de 10 min, distância amostra-detector de 67 cm ($0,2 \leq q \leq 3,5$ nm⁻¹) e as amostras foram mantidas sob vácuo de aproximadamente 10⁻² Torr. A transmissão da amostra é medida com o auxílio de um espalhador de carvão vítreo que vem acoplado ao equipamento. As amostras foram acondicionadas em porta-amostras para sólidos, confeccionado em metal, e o pó foi colocado entre duas folhas de Kapton. A distância interplanar ($d_{(hkl)}$) foi obtida pela seguinte expressão (Eq 2):

$$d = 2\pi/q \quad (2)$$

onde q é o vetor de onda em Å⁻¹ obtido a partir dos máximos dos picos dos difratogramas. O parâmetro de rede ($a_{(hkl)}$) de cada plano foi obtido através das seguintes equações (Eq. 3 a 7):

$$a_{(100)} = 2d_{(100)}/3^{1/2} \quad (3)$$

$$a_{(110)} = 2d_{(110)} \quad (4)$$

$$a_{(200)} = 4d_{(200)}/3^{1/2} \quad (5)$$

$$a_{(210)} = 2(7^{1/2})d_{(210)}/3^{1/2} \quad (6)$$

$$a_{(300)} = 2(3^{1/2})d_{(300)} \quad (7)$$

5.2 Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (*nitrogen adsorption isotherms, NAI*)

As medidas de NAI foram realizadas utilizando o equipamento de adsorção da Quantachrome Instruments, modelo Nova 1200e, do Núcleo de Instrumentação para Pesquisa e Ensino (NIPE) da Unifesp e os valores foram obtidos empregando-se o software NOVWin

2.0. Antes de ser realizada a medida, a amostra SBA-15 foi submetida a tratamento térmico, onde foi realizado um processo de desgaseificação a 200 °C por 3 h, já as amostras SBAOMC1, SBAOMC2, SBATi, SBATiOMC1 e SBATiOMC2 foram submetidas a tratamento térmico, onde foi realizado um processo de desgaseificação a 120 °C por 2 h. O nitrogênio utilizado tinha pureza de 99,998%.

5.3 Difratometria de raios X (*X-ray powder diffraction, XRD*), alto ângulo

Os difratogramas de raios X foram obtidos no difratômetro D8 Discover da Bruker, no Laboratório de Cristalografia do IF-USP. As condições das medidas foram 40 kV e 30 mA, radiação K_{α} (0,15418 nm) do cobre, tempo de contagem de 2,0 s/passos e passo de 0,020° com intervalo de 2θ de 5° a 90° e rotação do porta-amostra de 15 rpm.

5.4 Microscopia eletrônica de varredura (*scanning electron microscopy, SEM*)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas empregando o microscópio JEOL modelo JSM-6610LV do Núcleo de Instrumentação para Pesquisa e Ensino (NIPE) da Unifesp. As amostras na forma de pó foram depositadas sob uma fita de carbono e metalizadas com ouro e analisadas no microscópio eletrônico de varredura.

Para a análise química elementar utilizou-se a espectroscopia de energia dispersiva (*energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS*) acoplada ao equipamento do SEM. As amostras na forma de pó foram depositadas sob uma fita de carbono e metalizadas com carbono e analisadas no EDS.

5.5 Análises termogravimétricas (*thermogravimetric analysis, TGA*)

As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento da marca Shimadzu, modelo DTG 60-H, pertencente a Núcleo de Instrumentação para Pesquisa e Ensino (NIPE) da Unifesp, sob rampa de temperatura de 25 – 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL.min⁻¹.

5.6 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR*)

Os espectros FTIR foram obtidos no equipamento FTIR Shimadzu, do Laboratório de Materiais Híbridos da Universidade Federal de São Paulo, Campus Diadema. Para obtenção do *background* foi usado brometo de potássio (KBr) em pó, e para a medida das amostras foi adicionada uma pequena quantidade de amostra (5%), que foi macerada juntamente com KBr. A faixa de operação utilizada foi de 4000 – 400 cm⁻¹, as medidas foram obtidas através de transmitância.

5.7 Espectroscopia de absorção e refletância difusa na região do ultravioleta-visível (*UV-visible diffuse reflectancespectroscopy, UV-Vis*)

As medidas de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível das amostras sólidas (SBA-15, SBAOMC1, SBAOMC2, TiO₂-P25, SBATi, SBATiOMC1, SBATiOMC2) foram realizadas empregando o equipamento UV-2600 (Shimadzu) do Núcleo de Instrumentação para Pesquisa e Ensino (NIPE) da Unifesp. Os dados coletados pelo equipamento foram tratados pelo software *UV probe*. Como *baseline* foi utilizado a amostra padrão de sulfato de bário (BaSO₄). As medidas foram obtidas na faixa de operação de 250 – 600 nm. O espectro de absorção na região do ultravioleta-visível da solução alcoólica do OMC foi realizado empregando o equipamento Ocean Optics DH-2000-BAL do Laboratório de Materiais Híbridos da UNIFESP. O equipamento utiliza uma combinação de lâmpadas de deutério e halogênio. Os dados coletados foram tratados pelo software Ocean Optics Spectra Suite. As medidas foram obtidas na faixa de operação de aproximadamente 200 – 650 nm. O metoxicinamato de octila foi solubilizado em álcool etílico absoluto e foram realizadas diluições até que o espectro de absorção apresentasse todos seus picos característicos, o que ocorreu na concentração de 4,44 µg.L⁻¹.

A energia de *band gap* (E_g) das amostras foi estimada pelo modelo de Kubelka-Munk.⁷²⁻⁷⁴

Modelo de Kubelka-Munk:

$$F(R) = \frac{k}{s} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (8)$$

em que F(R) = função de remissão; R = refletância (valores de 0-1); k = coeficiente absorção e s = coeficiente de espalhamento da radiação pela amostra.

Energia do fóton

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1242 \text{ eV}}{\lambda \text{ (nm)}} \quad (9)$$

em que E = energia (J.s ou eV); h = 4,14.10⁻¹⁵ eV.s (constante de Planck); ν = frequência (s⁻¹); c = 3.108 m.s⁻¹ (velocidade da luz no vácuo); λ = comprimento de onda (nm).

Para estimar o valor da energia de *band gap* (E_g), utiliza-se um modelo modificado de Kubelka-Munk (método de Tauc):

$$F(R).h\nu = K(h\nu - E_g)^n \quad (10)$$

em que K = constante de absorção; n = 2 para transição indireta permitida para os compósitos de SBA:Ti.

Ao construir o gráfico (F(R).hν)^{1/n} em função da energia do fóton (E = hν) pode-se estimar os valores de energia de *band gap* (E_g) das amostras ao extrapolar a linha tangente da região linear dos espectros até ao eixo da abscissa (E = hν) em que o valor do eixo da ordenada é igual a zero ((F(R).hν)^{1/n} = 0).⁷²⁻⁷⁴ Os gráficos das amostras se encontram no Apêndice A.

5.8 Teste de fator de proteção solar (FPS) *in vitro* (sun protection factor, SPF)

O equipamento utilizado foi o Labsphere do Laboratório de Cosmetologia da Universidade de São Paulo, em membrana de PMMA (polimetilmetacrilato). Cada amostra foi aplicada na membrana sob forma de filme 2,0 mg.cm⁻² com espessura de 5,0 mm. E as leituras foram feitas por transmitância em intervalo de comprimento de onda entre 250 e 450 nm em taxa de progressão de 1 nm.

6 Resultados e discussão

6.1 SBA-15

Foram realizadas quatro sínteses de SBA-15 com objetivo de serem utilizadas como matriz para incorporação do composto orgânico (metoxicinamato de octila) empregando o método pós-síntese. Após a caracterização de cada amostra, as de estruturas de mesoporos e morfologias semelhantes (SBA2, SBA3 e SBA4) foram misturadas, resultando no material denominado SBAMist.

Foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho da SBA-15 antes da extração e da calcinação, após a extração e após calcinação e comparadas com o espectro de absorção na região do infravermelho do Pluronic P123 (Figuras 9, 10 e 11).

Em relação ao copolímero tribloco Pluronic P123, as bandas em 2970 cm^{-1} (1) e 2875 cm^{-1} (2) foram atribuídos às bandas de estiramento dos grupos metila (CH_3) e metilenos (CH_2), e as bandas em 1465 cm^{-1} (3) e 1365 cm^{-1} (4) são atribuídas às bandas de deformação angular dos grupos CH_2 e CH_3 respectivamente.⁷⁵ Ao comparar as Figuras 9 e 10, pode-se observar que ao ser realizada a extração por solvente, grande parte do polímero foi removido, mas sobrou uma pequena quantidade, sendo necessária a calcinação da amostra a $540\text{ }^\circ\text{C}$ para a remoção do Pluronic P123 remanescente, como pode ser verificado na Figura 11.

Figura 9: Espectros de absorção na região infravermelho da SBA-15 como sintetizada e do Pluronic P123

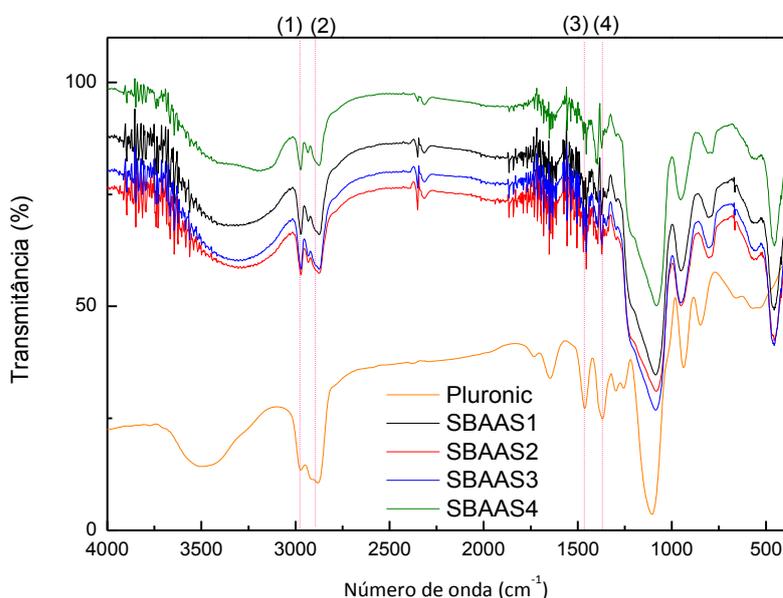


Figura 10: Espectros de absorção na região infravermelho da SBA-15 após a extração e do Pluronic P123

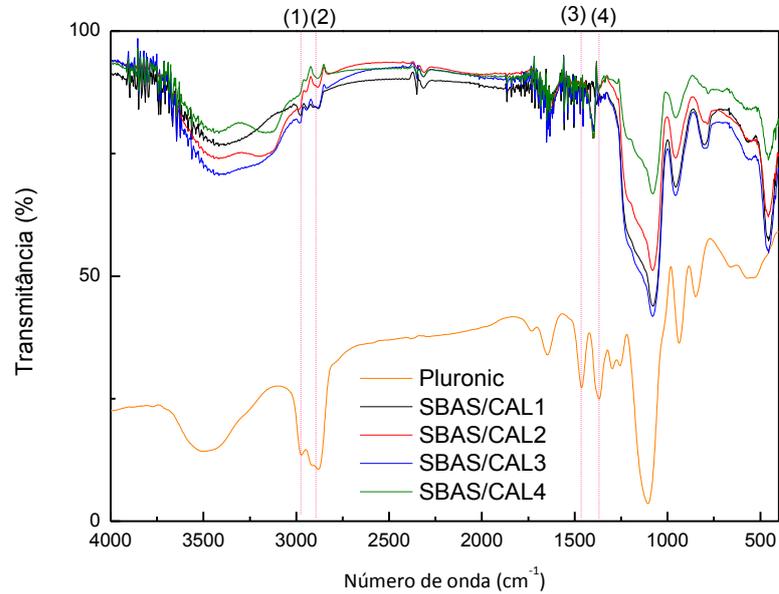
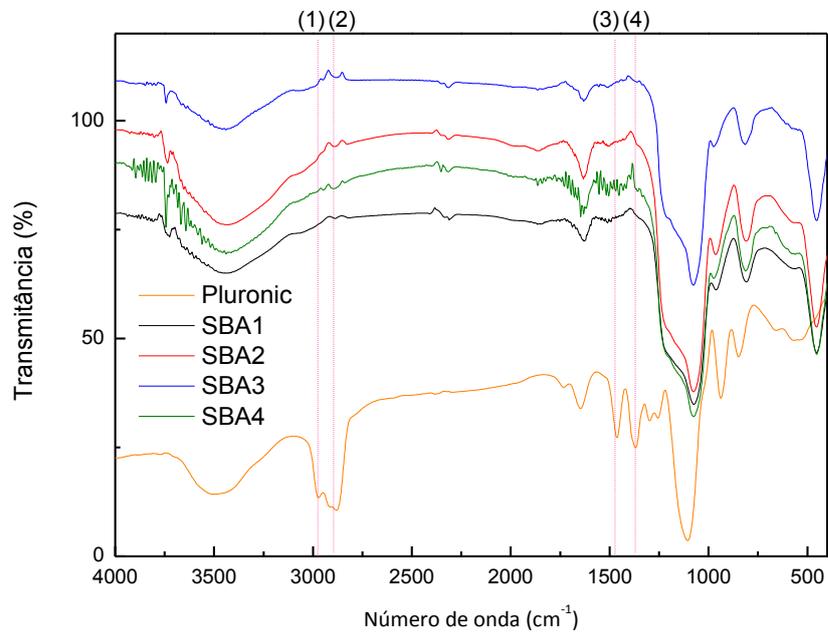


Figura 11: Espectros de absorção na região infravermelho da SBA-15 calcinada e do Pluronic P123



A Figura 12 mostra os difratogramas de raios X a baixo ângulo das quatro amostras preparadas e da mistura, e observa-se um perfil muito similar das amostras SBA2, SBA3, SBA4 e a SBAMist. Já a amostra SBA1 apresentou um pequeno deslocamento dos picos para à esquerda (valores menores de q), indicando um maior tamanho de poro ou espessura de

parede, em relação às outras três amostras de SBA-15 (SBA2, SBA3, SBA4). As principais reflexões (100), (110), (200), (210) e (300) observadas nos difratogramas foram indexadas para uma estrutura bidimensional hexagonal de mesoporos (grupo espacial $p6mm$), característica da SBA-15 descrita na literatura.³³ Os valores do parâmetro de rede ($d_{(hkl)}$) e as distâncias interplanares ($a_{(hkl)}$), para cada reflexão, foram calculados seguindo as fórmulas apresentadas no item 5.1 e são apresentados na Tabela 3. Nota-se que não houve alterações significativas nos valores entre as três amostras SBA2, SBA3, SBA4 e a SBAMist. Somente a amostra SBA1 que apresentou maior valor de parâmetro de rede, sugerindo maior tamanho de poro ou espessura de parede em relação às demais.

Figura 12: Difratogramas de raios X a baixo ângulo das amostras de SBA-15

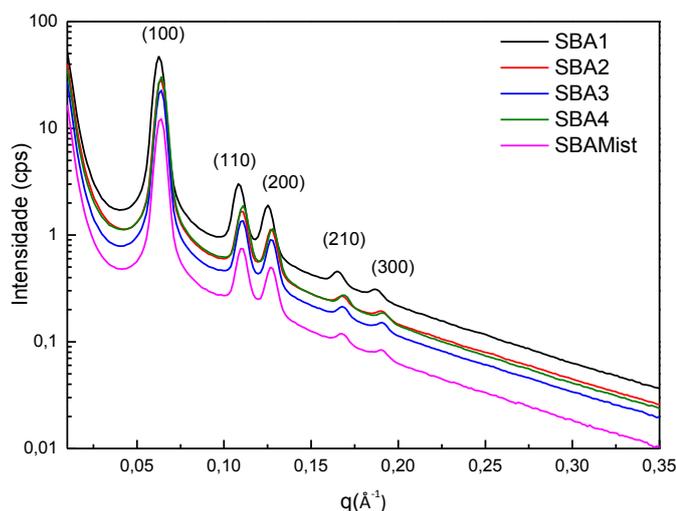
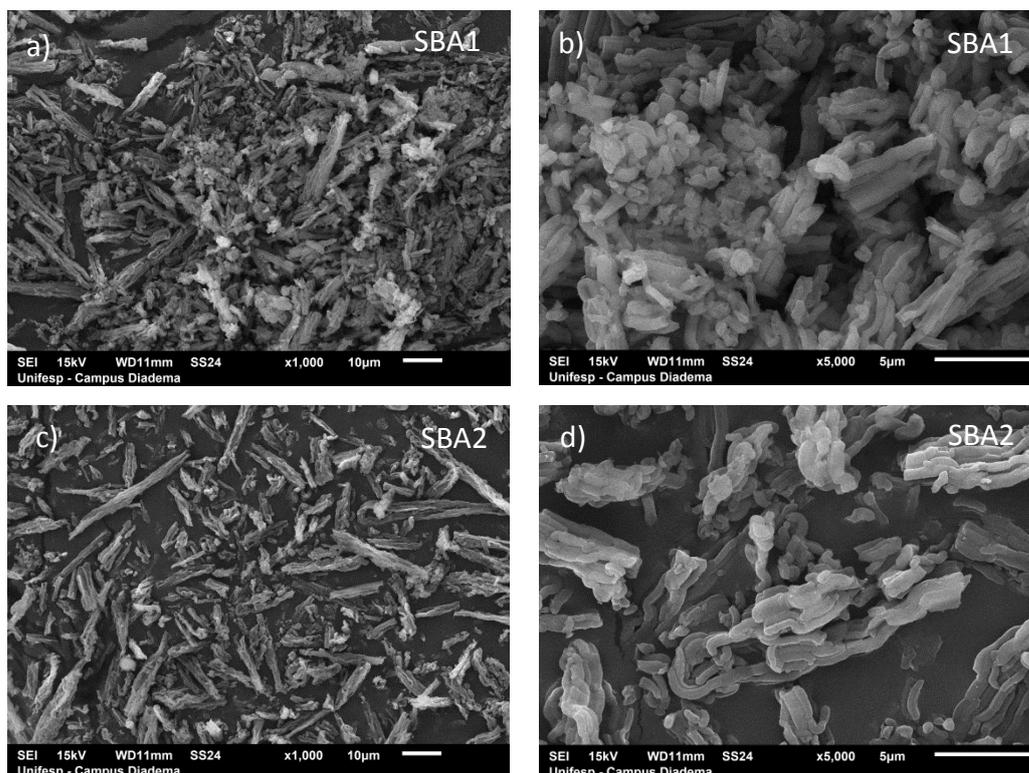


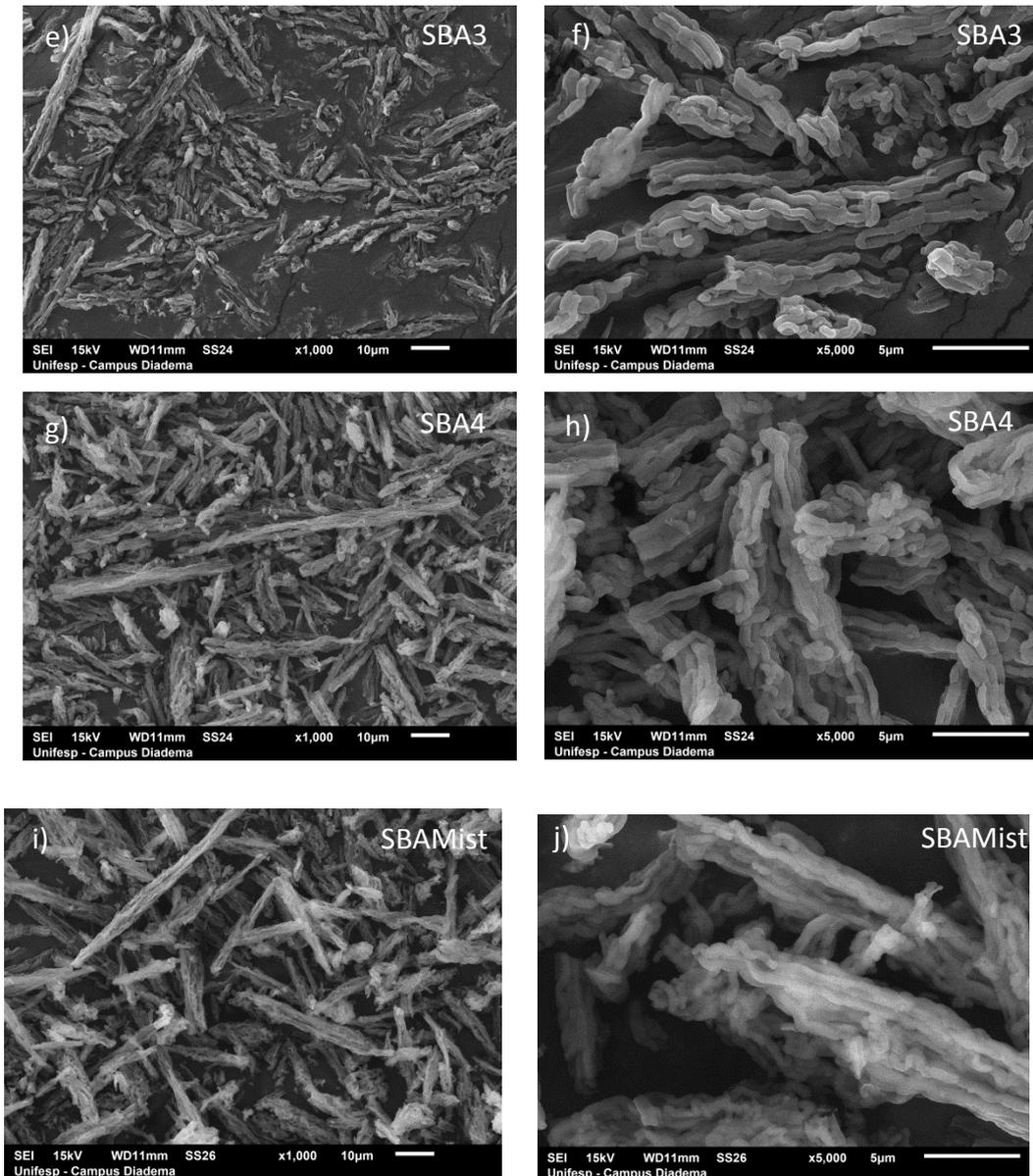
Tabela 3: Dados de parâmetro de rede ($a_{(hkl)}$) e distâncias interplanares ($d_{(hkl)}$) obtidos a partir das curvas SAXS das amostras de SBA-15

Amostra	SAXS									
	(100)		(110)		(200)		(210)		(300)	
$d_{(hkl)}$ e $a_{(hkl)}$ em (nm)	$d_{(hkl)}$	$a_{(hkl)}$								
SBA1	10,0	11,6	5,8	11,6	5,0	11,6	3,8	11,6	3,3	11,6
SBA2	9,8	11,3	5,7	11,5	5,0	11,5	3,7	11,4	3,3	11,4
SBA3	9,8	11,3	5,7	11,3	5,0	11,5	3,7	11,4	3,3	11,4
SBA4	9,8	11,3	5,7	11,3	4,9	11,3	3,7	11,4	3,3	11,4
SBAMist	9,8	11,3	5,7	11,5	5,0	11,5	3,7	11,4	3,3	11,4

As micrografias eletrônicas de varredura das amostras SBA1, SBA2, SBA3, SBA4 e SBAMist, se encontram na Figura 13. Observa-se que as amostras possuem morfologias similares, com exceção a SBA1. As partículas de tamanho em torno de micrometros das amostras SBA2, SBA3, SBA4 e SBAMist se apresentam na forma de bastonetes agregados, muito similares à SBA-15 relatada na literatura⁷⁶, no entanto, a amostra SBA1 apresenta morfologia heterogênea, apesar de apresentar os bastonetes observados nas outras amostras, também apresenta partículas com formas e tamanhos diferentes. Ou seja, apresenta características ligeiramente diferentes quando comparadas com as outras amostras, indicativo de pequenas alterações nas condições sintéticas durante a preparação desta amostra, como por exemplo, variação na temperatura da chapa e agitação, uma vez que a morfologia da SBA-15 é extremamente sensível a todas as condições sintéticas.⁷⁷

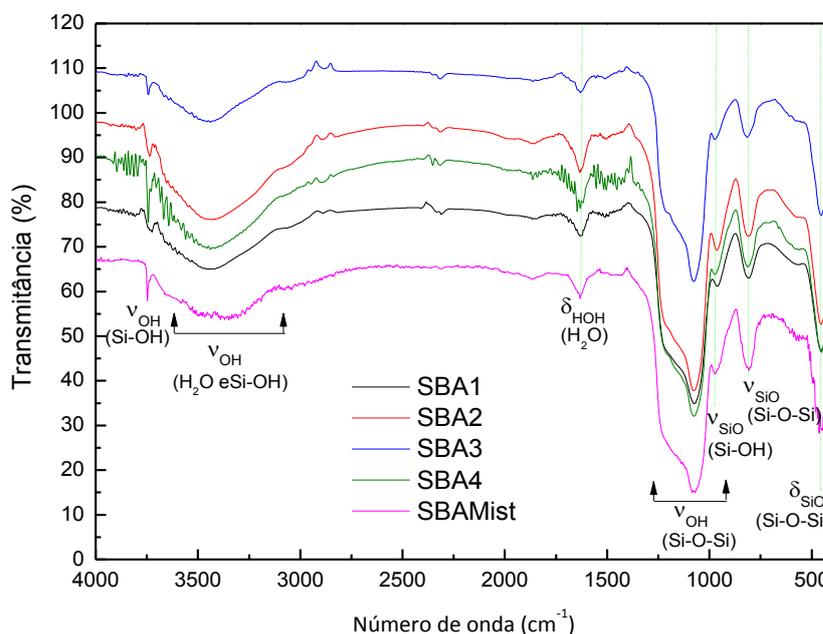
Figura 13: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de SBA-15: a) SBA1 (1000x); b) SBA1 (5000x); c) SBA2 (1000x); d) SBA2 (5000x) e) SBA3 (1000x); f) SBA3 (5000x); g) SBA4 (1000x); h) SBA4 (5000x); i) SBAMist (1000x); j) SBAMist (5000x)





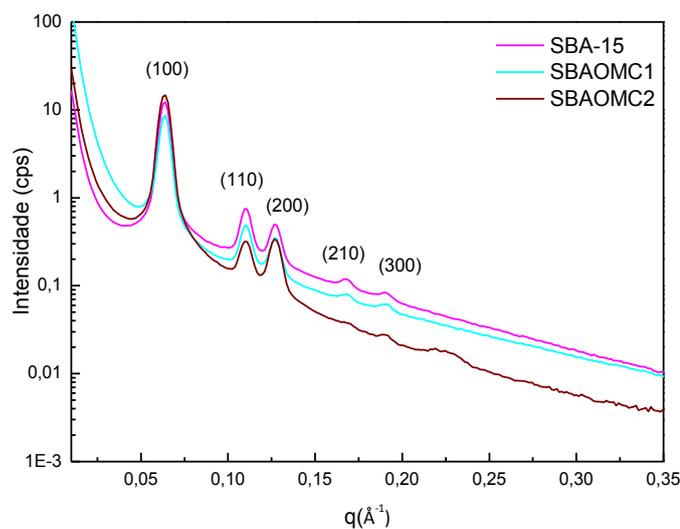
Os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais mesoporoso encontram-se na Figura 14. Observam-se as bandas de absorção na região do infravermelho da SBA-15. As bandas de estiramento (ν O-H) dos grupos silanóis (Si-OH) e água remanescente aparecem em torno de 3450 cm^{-1} . Observa-se também nos espectros, uma banda ν O-H, em torno de 3750 cm^{-1} característica de silanóis terminais (Si-OH), uma banda de deformação angular do grupo O-H (δ O-H, 1640 cm^{-1}), bandas de estiramento assimétrico e simétrico e deformação angular, respectivamente, dos grupos siloxanos (Si-O-Si) ($\nu_{\text{ass}}\text{Si-O-Si}$, 1076 cm^{-1} , 950 e 810 cm^{-1}), ($\nu_{\text{sim}}\text{Si-O-Si}$ e $\delta\text{Si-O-Si}$, 450 cm^{-1}).⁷⁸

Figura 14: Espectros de absorção na região infravermelho da SBA-15



6.2 Compósitos preparados pelo método pós-síntese – PS

Na Figura 15, encontram-se os difratogramas de raios X a baixo ângulo das amostras preparadas pelo método pós-síntese empregando metoxicinamato de octila (OMC), com percentuais em massa de OMC 50% (SBAOMC1) e 33% (SBAOMC2), em relação à sílica. Observa-se que o processo de incorporação do composto orgânico não provocou danos estruturais a matriz, os valores de parâmetro de rede ($a_{(hkl)}$) de todas reflexões ((100), (110), (200), (210) e (300)) (Tabela 4) continuaram idênticos aos da sílica pura (SBA-15) após a incorporação do OMC. A diferença de intensidade nos picos pode ser um indicativo de material dentro dos mesoporos, uma vez que, houve uma diminuição do contraste eletrônico entre parede da sílica/vazio (poro).

Figura 15: Difratogramas a baixo ângulo das amostras SBAOMC1, SBAOMC2 e SBA-15**Tabela 4:** Dados de parâmetro de rede (a) e distâncias interplanares (d) obtidos por SAXS das amostras SBAOMC1, SBAOMC2 e SBA-15

Amostras	SAXS									
	(100)		(110)		(200)		(210)		(300)	
$d_{(hkl)}$ e $a_{(hkl)}$ em nm	$d_{(hkl)}$	$a_{(hkl)}$								
SBA-15	9,8	11,3	5,7	11,5	5,0	11,5	3,7	11,4	3,3	11,4
SBAOMC2	9,8	11,3	5,7	11,5	5,0	11,5	3,7	11,4	3,3	11,4
SBAOMC1	9,8	11,3	5,7	11,5	5,0	11,5	3,7	11,4	3,3	11,4

As Figuras 16 e 17 apresentam, respectivamente, os gráficos das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (77 K) e da distribuição de tamanho de poro das amostras SBA-15, SBAOMC1 e SBAOMC2.

Figura 16: Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio (77 K) das amostras SBA-15, SBAOMC1 e SBAOMC2

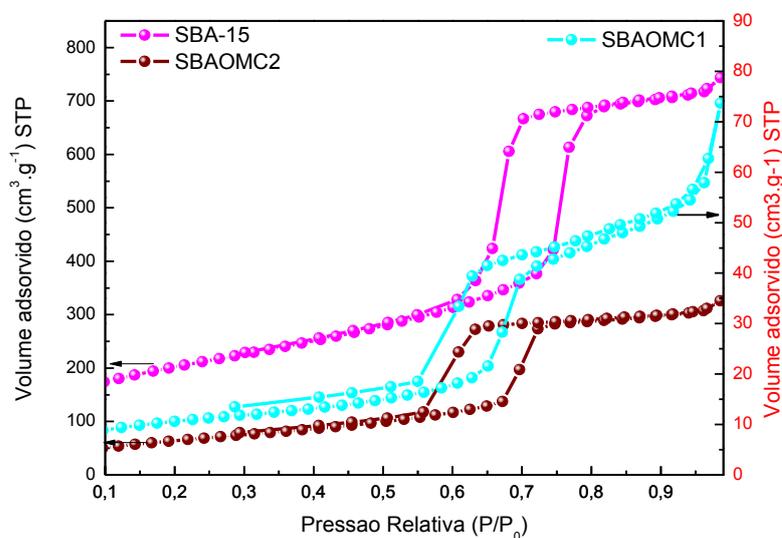
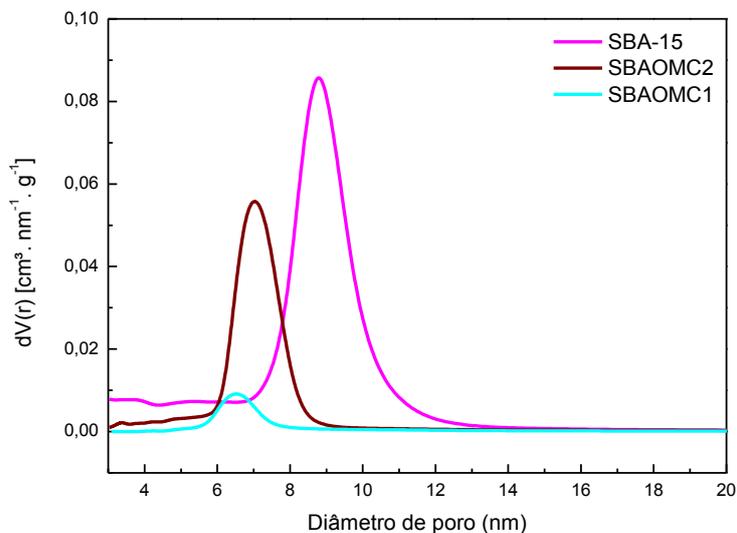


Figura 17: Distribuição de tamanho de poro das amostras SBA-15, SBAOMC1 e SBAOMC2



Verifica-se que o perfil das isotermas de todas as amostras apresenta o mesmo formato da isoterma (tipo IV)⁷⁹ e histerese (tipo H1)⁷⁹ observada para a SBA-15 de acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry*, corroborando também com dados encontrados na literatura.⁷⁶ Tais características são comuns para materiais mesoporosos ordenados com estrutura de mesoporos bidimensional hexagonal, corroborando com os dados de difratogramas de raios X a baixo ângulo. Todavia, observa-se uma diminuição do volume de nitrogênio adsorvido nos compósitos, indicando que o OMC se encontra dentro

dos mesoporos. A redução do volume de nitrogênio adsorvido é maior à medida que aumenta a porcentagem (33 para 50%) de OMC incorporado na sílica. Com relação a distribuição de tamanho de poro (Figura 14), nota-se que há uma redução à medida que aumenta a porcentagem de OMC. Tal redução em relação a SBA-15 pode ser relacionada ao processo de ativação da sílica antes do processo de incorporação do OMC, e da grande quantidade da presença do OMC no interior e parede dos mesoporos.

Os valores das áreas superficiais, diâmetro de poro, volume de poro e espessura da parede encontram-se na Tabela 5. A estimativa da espessura da parede (nm) foi calculada pela diferença entre o valor do parâmetro de rede da reflexão (100) (nm) e o diâmetro do poro.

Tabela 5: Dados da área superficial, diâmetro de poro, volume de poro e estimativa da espessura da parede dos mesoporos das amostras: SBA-15, SBAOMC1 e SBAOMC2

Amostras	Área superficial (m².g⁻¹)	Diâmetro do poro (nm)	Volume do poro (cm³.g⁻¹)	Estimativa da espessura da parede do poro (nm)
SBA-15	704,2	8,8	1,0	2,5
SBAOMC2	243,4	7,3	0,5	4,0
SBAOMC1	37,7	6,7	0,1	4,6

Embora não tenham sido observadas alterações no parâmetro de rede dos compósitos em relação à SBA-15 pura, nos dados das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, observa-se que os valores de área superficial, volume de poro e tamanho de poro houve alteração em relação a SBA-15. A área superficial e o volume de poro dos compósitos são menores do que a sílica pura SBA-15, o que é um indicativo da presença de material dentro dos mesoporos⁸⁰ como observado na Figura 15 de difratometria de raios X, onde foi observada uma menor intensidade dos picos das amostras incorporadas a SBA-15. A diminuição do volume de poro e área superficial é maior à medida que aumenta a porcentagem de OMC incorporada na sílica. Uma vez que não houve diminuição do parâmetro de rede, o aumento da espessura da parede pode estar relacionado com a presença de OMC nas paredes da sílica. A espessura é maior à medida que aumenta a porcentagem de OMC no compósito.

Os difratogramas de raios X a alto ângulo das amostras SBAOMC1 e SBAOMC2 são apresentados nas Figuras 18 e 19. As amostras preparadas com metoxicinamato de octila com

porcentagem em massa de 50% (SBAOMC1) e 33% (SBAOMC2) apresentam características amorfas, ou seja, aparece apenas a banda na região de 25° de 2θ referente à parede amorfa da sílica.

Figura 18: Difratomogramas de raios X a alto ângulo do composto SBAOMC1 preparado pelo método pós-síntese

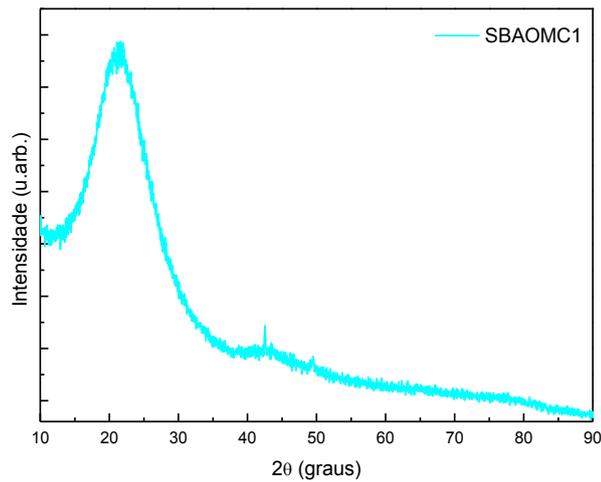
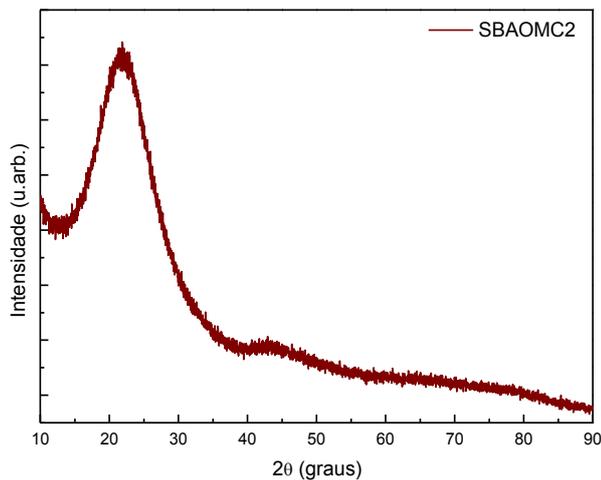
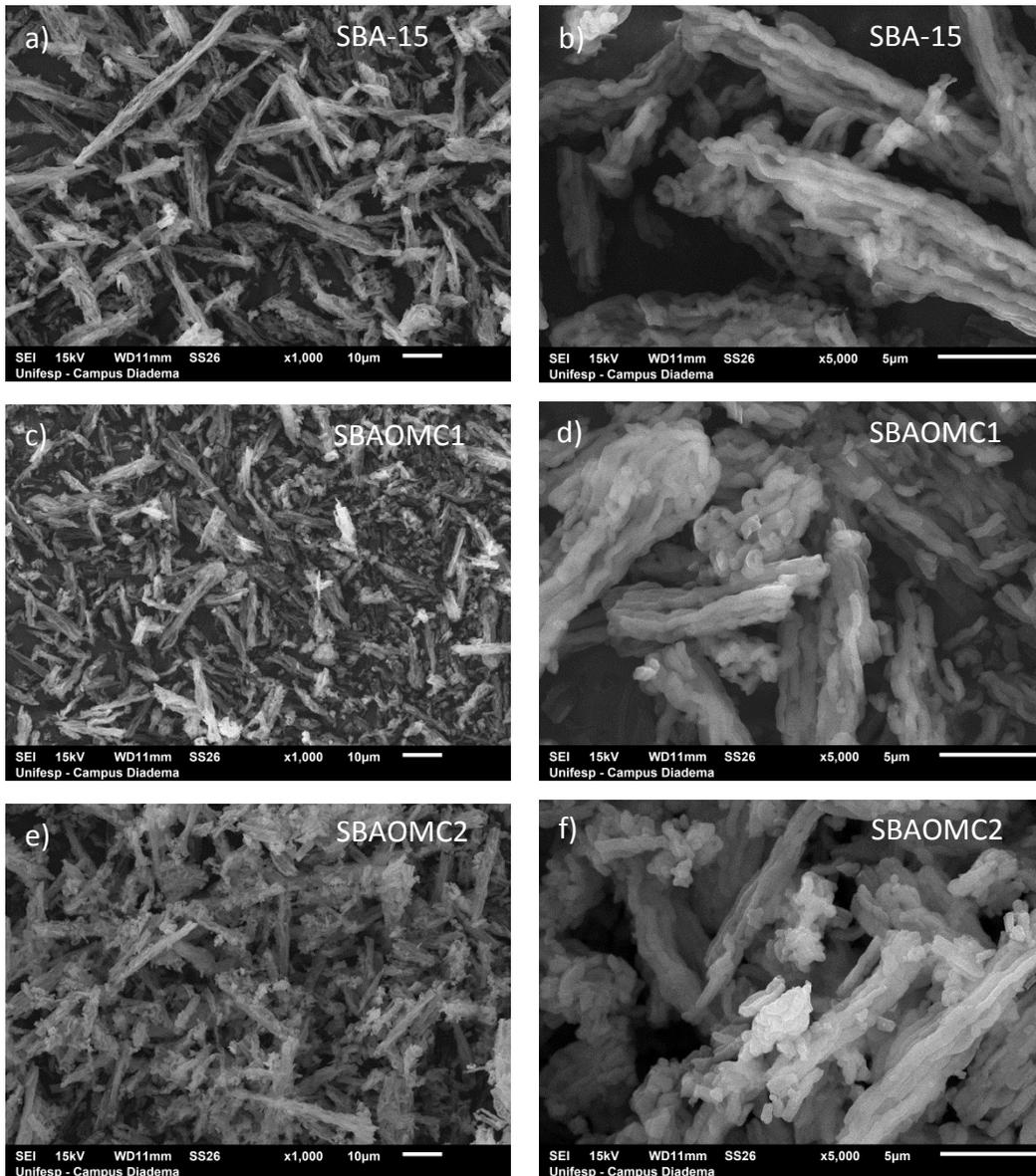


Figura 19: Difratomogramas de raios X a alto ângulo do composto SBAOMC2 preparado pelo método pós-síntese

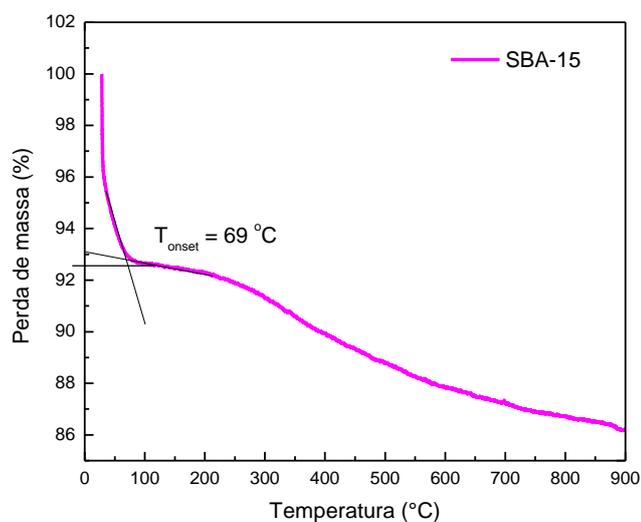


As micrografias eletrônicas de varredura das amostras SBA-15, SBAOMC1, SBAOMC2, se encontram na Figura 20. Verifica-se que não houve alteração da morfologia em relação a sílica pura, indicando que o processo de incorporação não provocou modificações morfológicas na matriz.

Figura 20: Micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos: a) SBA-15 (1000x); b) SBA-15 (5000x); c) SBAOMC1 (1000x); d) SBAOMC1 (5000x) e) SBAOMC2 (1000x); f) SBAOMC2 (5000x)



A análise termogravimétrica foi realizada a fim de estudar a estabilidade do OMC livre e incorporado na SBA-15, a perda de massa das amostras em função da variação de temperatura e estimar a quantidade de OMC incorporado na SBA-15. A Figura 21 apresenta a curva TG da amostra de SBA-15.

Figura 21: Análise termogravimétrica da amostra SBA-15

Na Figura 21, verifica-se a ocorrência de um evento de perda de massa, na faixa de temperatura de 25 a 100 °C, com uma perda de massa em torno de 7,5% referente à eliminação de moléculas de água adsorvidas no material. A SBA-15 é um material higroscópico que adsorve água facilmente em seus poros e superfície. O segundo evento de perda de massa (em torno de 6,5%) ocorre na faixa de temperatura de 100 a 900 °C e está relacionada a condensação dos grupos silanóis da sílica e formação dos grupos siloxanos (Si-O-Si), restando um resíduo correspondente ao dióxido de silício que não se degrada nessas condições.⁸¹

As Figuras 22 e 23 apresentam as curvas termogravimétrica (TG) juntamente com a suas derivadas (DrTGA) das amostras OMC, SBAOMC1 e SBAOMC2.

Figura 22: Curvas termogravimétricas juntamente com suas derivadas das amostras OMC e SBAOMC1

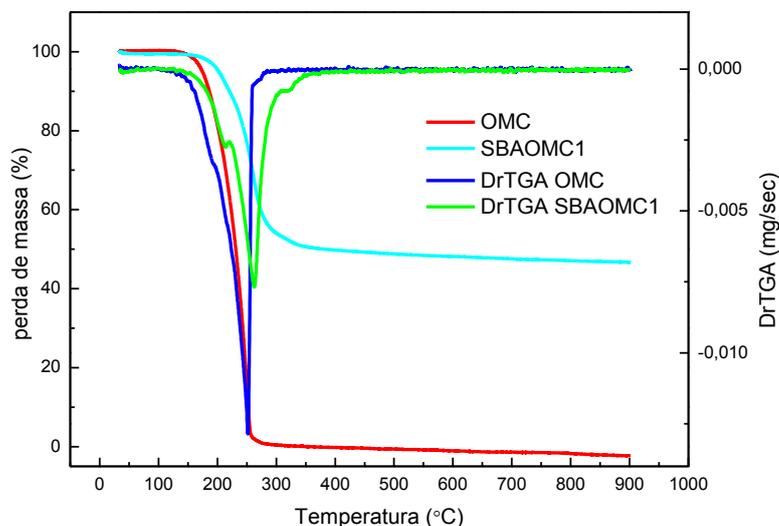
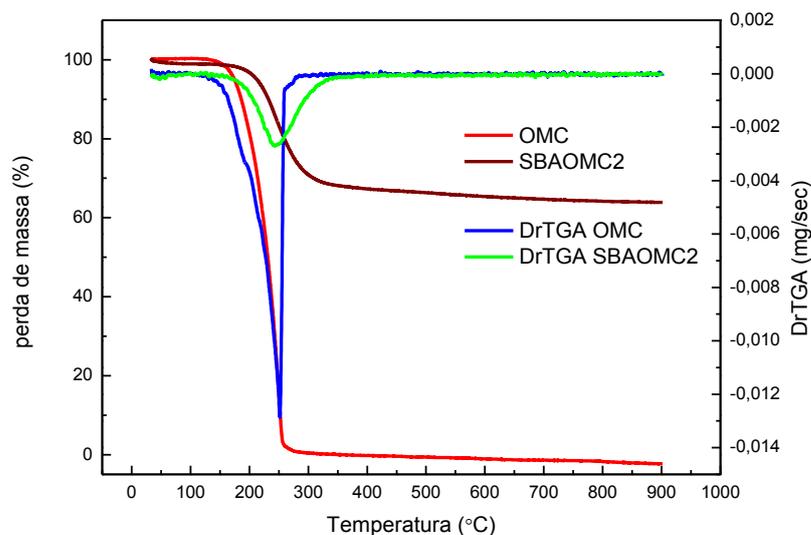


Figura 23: Curvas termogravimétricas juntamente com suas derivadas das amostras OMC e SBAOMC2



As temperaturas extrapoladas de degradação térmica (T_{ONSET} e T_{ENDSET}) foram determinadas pelo ponto de interseção das retas tangentes ao início da degradação e à inflexão do evento, para T_{ONSET} e pelo ponto de interseção das retas tangentes ao fim da degradação e à inflexão do evento, para T_{ENDSET} .⁸²

Os valores de T_{ONSET} , T_{PICO} , T_{ENDSET} e a porcentagem de perda de massa das amostras OMC, SBAOMC1 e SBAOMC2 se encontram na Tabela 6.

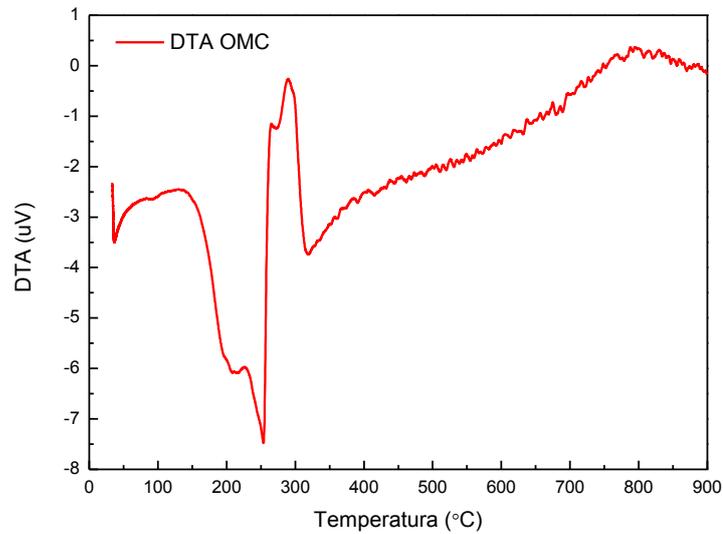
Tabela 6: Dados de T_{ONSET} , T_{PICO} , T_{ENDSET} e perda de massa: OMC, SBAOMC1 e SBAOMC2

Amostras	T_{ONSET} (°C)	T_{PICO} (°C)	T_{ENDSET} (°C)	Perda de massa (%) (25 – 900 °C)
OMC	163	251	258	100
SBAOMC2 (33%)	200	244	295	36,1
SBAOMC1 (50%)	192	262	291	53,3

Comparando as amostras, temos que OMC possui um valor de T_{ONSET} e T_{ENDSET} menor do que as amostras onde foi incorporado a SBA-15, SBAOMC1 e SBAOMC2, indicando que a incorporação do OMC na sílica melhora sua estabilidade térmica. A perda de massa do OMC foi de 100%, diferente das outras amostras, que foram de 53,3% para a amostra SBAOMC1 e 36,1% de SBAOMC2, dados estes que corroboram com o valor nominal (50 e 33%, respectivamente) de OMC utilizado no processo de síntese.

Comparando as amostras incorporadas a SBA-15, observa-se que a amostra que possui uma quantidade maior de OMC (SBAOMC1) possui um T_{ONSET} e T_{ENDSET} é menor do que a amostra com menor quantidade de OMC (SBAOMC2). A perda de massa da SBAOMC1 foi de 53,3% e da SBAOMC2 igual a 36,1%, mostrando que a amostra com menor porcentagem de OMC (SBAOMC2) obteve uma estabilidade térmica maior, indicativo de material dentro dos poros, corroborando com os dados de NAI e SAXS, enquanto a amostra SBAOMC1 devido a quantidade de OMC, pode conter material também fora dos mesoporos e conseqüentemente o material que se localiza na macroporosidade da sílica degrada em temperatura mais baixa, influenciando no valor da T_{ONSET} .

Na Figura 24, encontra-se o DTA da amostra de OMC. Observam-se eventos endotérmicos, na faixa de 100 a 280 °C (T_{pico} em torno de 200 e de 250 °C) correspondentes a volatilização do início da degradação do OMC. Também são observados dois eventos exotérmicos na faixa de 300 a 900 °C (T_{pico} em torno de 300 e de 780 °C), correspondem à decomposição térmica do OMC e eliminação do material carbonáceo formado, decorrente da decomposição do filtro orgânico.²⁶

Figura 24: DTA da amostra OMC

Nas Figuras 25 e 26 encontram-se as curvas DTA das amostras SBAOMC1 e SBAOMC2 aparecem os mesmos eventos endotérmicos atribuídos à volatilização/degradação do OMC e os eventos exotérmicos correspondentes à decomposição térmica do OMC, mas em temperaturas mais elevadas. A elevação da temperatura em maiores intervalos de temperaturas onde ocorrem os eventos endotérmicos e exotérmicos, em relação ao OMC, é observada para ambos os compósitos, indicando um aumento de estabilidade do OMC, corroborando com os dados de TGA.²⁶

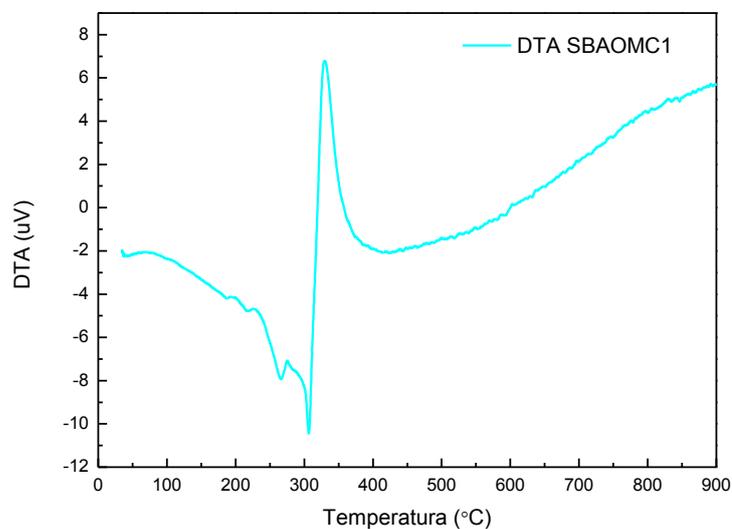
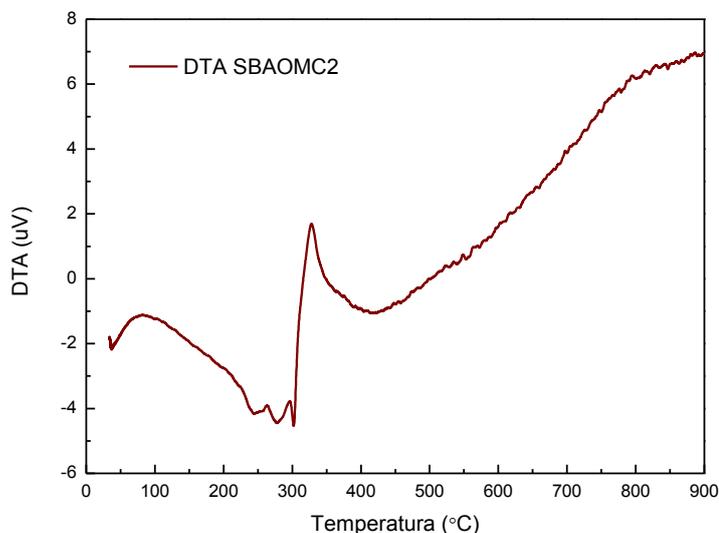
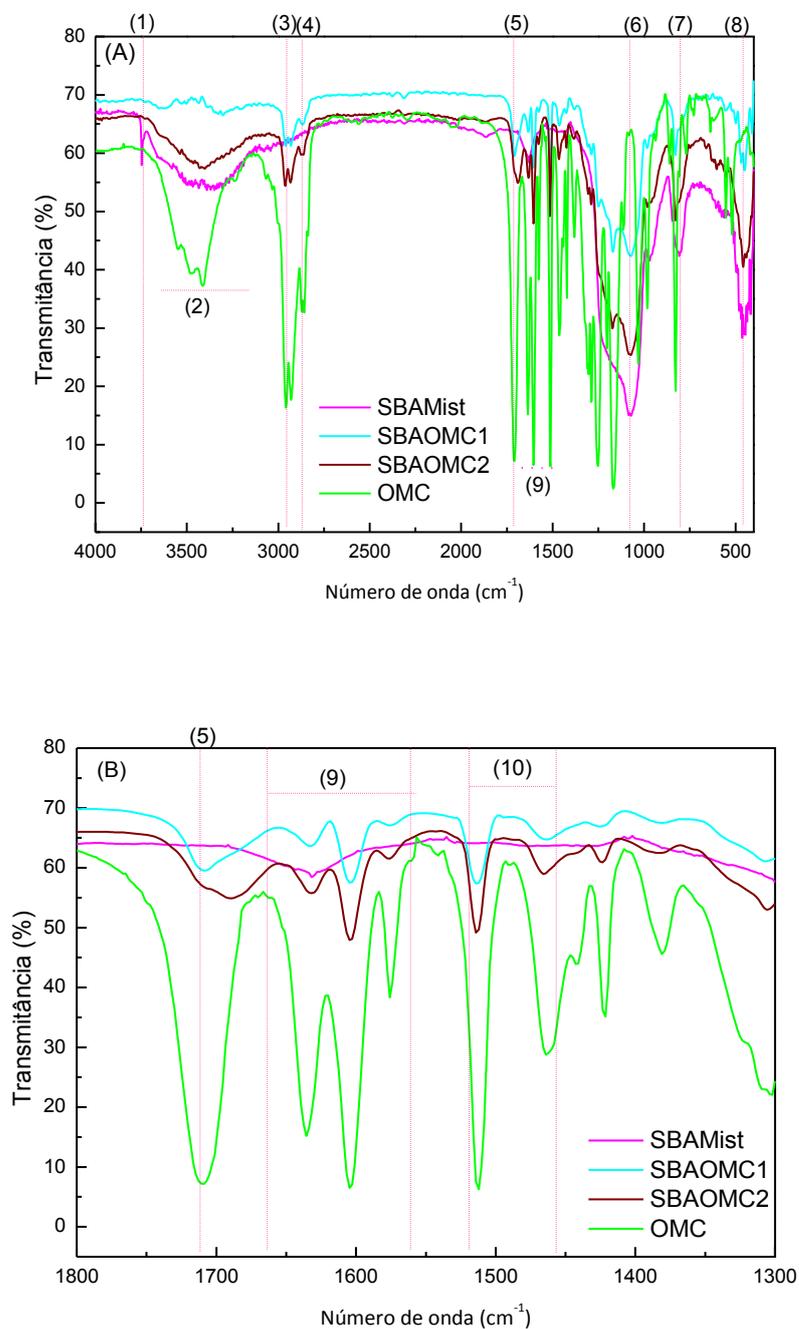
Figura 25: DTA do compósito SBAOMC1

Figura 26: DTA do compósito SBAOMC2

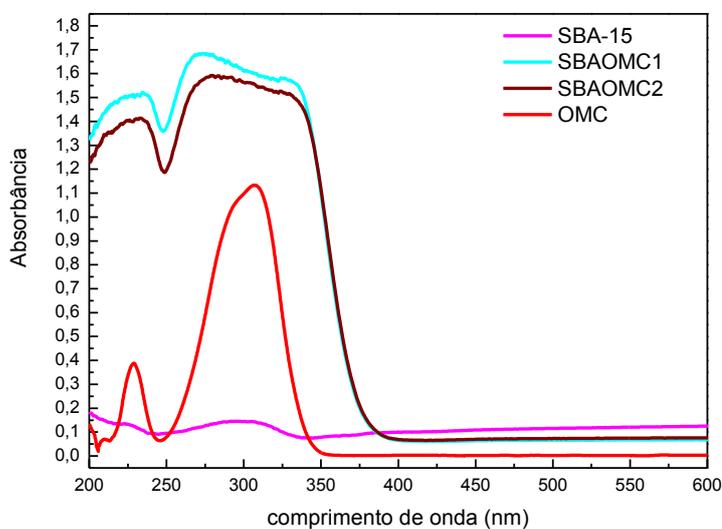
Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras estudadas se encontram na Figura 27. Em ambas as amostras (SBAOMC1 e SBAOMC2) aparecem as bandas referentes à sílica, como a de estiramento em torno de 3450 cm^{-1} (2) correspondente ao grupo $\nu\text{O-H}$, $\nu_{\text{ass}}(\text{Si-O-Si})$ em 1076 cm^{-1} (6), $\nu_{\text{sim}}(\text{Si-O-Si})$ em 805 cm^{-1} (7) e $\delta(\text{O-Si-O})$ em 455 cm^{-1} (8).⁶⁰ Observa-se que a banda de $\nu\text{O-H}$, em 3750 cm^{-1} (1) dos silanóis terminais (Si-OH) da superfície da sílica, desaparece, sendo um indicativo de interação entre a sílica e o OMC, através de interações de ligações hidrogênio entre os grupos C=O do OMC e silanóis da sílica.⁷⁰ Nota-se que a banda de $\nu_{\text{ass}}\text{C=O}$ em 1700 cm^{-1} (5) nos compósitos foram deslocadas em relação ao OMC puro, reforçando essa interação de ligações hidrogênio que é mais forte que outras interações intermoleculares. Outras bandas da molécula de OMC também aparecem nos espectros dos compósitos, tais como, $\nu_{\text{ass}}\text{CH}_3$ em torno de 2955 cm^{-1} (3), $\nu_{\text{sim}}\text{CH}_3$ em 2870 cm^{-1} (4), $\nu\text{C=C}$ do grupo Ph-CH=CH- entre $1660\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ (9).⁸³ Para melhor visualização do picos do OMC a região do espectro FTIR entre 1800 e 1300 cm^{-1} foi ampliada na Figura 27B. Observa-se banda entre 1450 e 1500 cm^{-1} (10) característica do grupo C=C do anel aromático.²⁶

Figura 27: Espectros de absorção na região infravermelho da SBA-15, SBAOMC1 e SBAOMC2 e OMC (A) espectro completo, (B) ampliação entre 1800 e 1300 cm^{-1}



A Figura 28 mostra os espectros de absorvância na região do UV-Vis das amostras SBA-15, OMC, SBAOMC1 e SBAOMC2. O espectro do OMC puro foi obtido por absorção empregando uma solução etanólica de OMC de concentração de $4,44 \mu\text{g.L}^{-1}$. Já para as amostras sólidas, SBAOMC1, SBAOMC2 e SBA-15, o espectro foi obtido por refletância difusa, porém foi convertido em absorvância através do Modelo de Kubelka-Munk para o estudo comparativo entre as amostras.

Figura 28: Espectros de absorbância na região do UV-Vis das amostras OMC (solução alcoólica), SBA-15, SBAOMC1 e SBAOMC2 (sólidos – reflectância difusa)



Observa-se na Figura 29 que a amostra de SBA-15 não possui absorção significativa na região do UV-Vis, já a amostra de OMC possui dois picos de absorção, em torno de 230 e 310 nm, que também aparecem nas amostras dos compósitos. Em 310 nm ocorre a transição eletrônica S_0 (estado fundamental, *ground state*) para S_1 (estado excitado, *first singlet excited state*), do orbital molecular HOMO (*highest occupied molecular orbital*) para LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). A banda que aparece na região 200-240 nm, pode estar relacionada com transições do estado S_0 para S_4 e S_0 para S_6 (Figura 23).⁶⁸

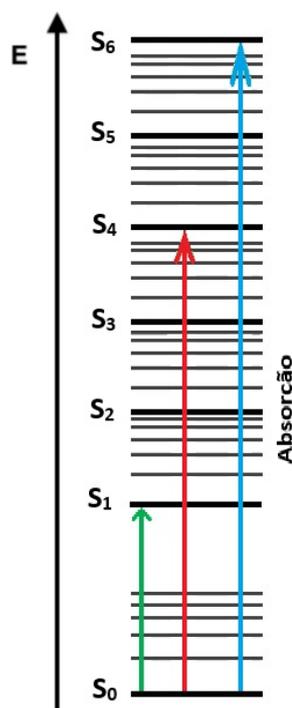


Figura 29: Esquema simplificado do diagrama de Jablonski. Fonte: Adaptado de Rodrigues, et al.^[84]

Os dados de fator de proteção solar das amostras estão situados na Tabela 7, os testes foram realizados em triplicata e foi calculado o valor médio e seu desvio padrão. A amostra SBAOMC1 (50% OMC em massa) apresentou o mesmo fator de proteção solar da sua respectiva amostra OMC (3,6%), indicando que a incorporação a SBA-15 não promoveu mudanças no seu FPS e ambas as amostras apresentaram um desvio padrão de 1, o que significa que o valor de FPS dessas amostras variam do intervalo de 5 até 7. A amostra SBAOMC2 (33% OMC em massa) apresentou um fator de proteção superior à sua amostra OMC (1,8%), indicando que o menor teor em massa do OMC no compósito é melhor. A amostra SBAOMC2 apresentou um desvio padrão de 1,5, indicando que seu FPS variou no intervalo de 4,5 a 7,5, já amostra OMC (1,8%) teve um desvio padrão de 0,4, não tendo praticamente variação nas medidas do seu FPS, intervalo de 2,6 a 3,4. O aumento do FPS do composto orgânico incorporado à SBA-15 em relação a amostra pura era esperado para ambas as amostras,⁶⁹ porém o compósito com maior porcentagem de OMC (50%) não teve alteração do seu FPS em relação a sua amostra pura.

Tabela 7: Dados obtidos por SPF das amostras SBA-15, OMC(3,6%), OMC(1,8%), SBAOMC1 e SBAOMC2

Amostras	Fator de Proteção Solar	Desvio Padrão
SBA-15	1	0
OMC (3,6%)	6	1
OMC (1,8%)	3	0,4
SBAOMC1 (3,6% OMC)	6	1
SBAOMC2 (1,8% OMC)	6	1,5

6.3 Compósitos preparados pelo método síntese direta - SD e pós-síntese - PS

Os compósitos SBATi foram preparados pelo método de síntese direta, com uma porcentagem molar de titânio de 20% em relação à sílica devido a estudos prévios do grupo que determinaram que teores molares de titânio acima de 20% interferem na formação da mesofase do agente direcionador de estrutura, ou seja, prejudicam a estruturação da SBA-15.^{15,16,71} Após isso, pelo método pós-síntese, foi incorporado o composto orgânico metoxicinamato de octila nas porcentagens em massa de 50% (SBATiOMC1) e 33% (SBATiOMC2) em relação à massa do compósito SBATi previamente preparado.

O ordenamento dos mesoporos da SBA-15 e dos compósitos foi verificado por espalhamento de raios X a baixo ângulo como mostra a Figura 30.

Observa-se que o processo de incorporação, tanto do TiO₂ quanto do OMC não provocaram danos estruturais à matriz. Pode-se observar os cinco picos de difração correspondentes as reflexões de Bragg (100), (110), (200), (210) e (300) que são características de uma estrutura de mesoporos bidimensional hexagonal (grupo espacial p6mm). Na Tabela 8 são apresentados os valores de distância interplanar (d_{hkl}) e parâmetro de rede (a_{hkl}) para as cinco reflexões ((100), (110), (200), (210) e (300)). Nota-se que não tem diferenças significativas nos valores de d_{hkl} e a_{hkl} . Todavia, quando comparadas às intensidades dos picos, observa-se menor intensidade dos picos dos materiais com OMC, sendo indicativo de inserção desta espécie nos mesoporos, o que diminui a diferença de contraste eletrônico entre o vazio e a parede da SBATi.

Quando comparadas as amostras SBA-15 com a SBATi, verifica-se que a inserção da fonte de titânio no meio reacional para formação da mesoestrutura provoca um aumento no valor do parâmetro de rede (Tabela 8). Além da alteração do parâmetro de rede, também há

alteração das propriedades texturais (Tabela 9) e morfológicas (Figuras 13 e 36). Tais características corroboram com o já descrito na literatura, que mostra o quão sensível é a formação da mesofase das sílicas mesoporosas ordenadas.⁷⁷

Figura 30: Difratogramas a baixo ângulo das amostras SBATi, SBATiOMC1 e SBATiOMC2

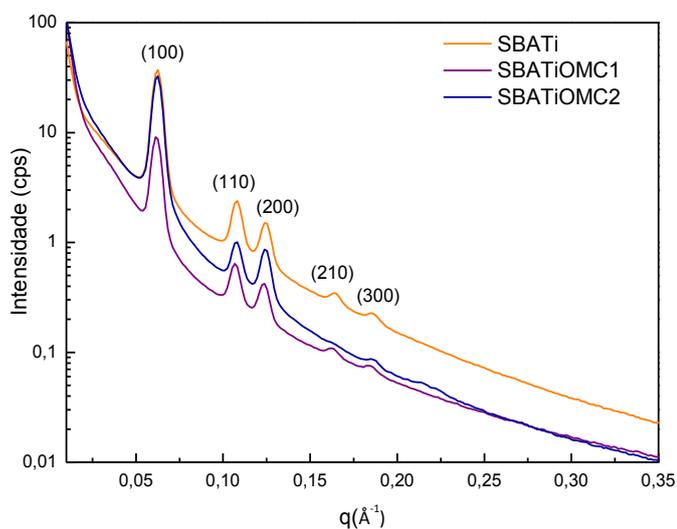


Tabela 8: Dados de parâmetro de rede (a) e distâncias interplanares (d) obtidos por SAXS das amostras SBATi, SBATiOMC1, SBATiOMC2

Amostra	SAXS									
	(100)		(110)		(200)		(210)		(300)	
$d_{(hkl)}$ e $a_{(hkl)}$ em nm	$d_{(hkl)}$	$a_{(hkl)}$								
SBA-15	9,8	11,3	5,7	11,5	5,0	11,5	3,7	11,4	3,3	11,4
SBATi	10,0	11,6	5,8	11,6	5,1	11,7	3,8	11,7	3,4	11,7
SBATiOMC2	10,0	11,6	5,8	11,6	5,1	11,7	-	-	3,4	11,7
SBATiOMC1	10,1	11,7	5,9	11,8	5,1	11,7	3,9	11,8	3,4	11,7

As Figuras 31 e 32 apresentam as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (77 K) e distribuição de tamanho de poro das amostras SBATi, SBATiOMC1 e SBATiOMC2.

Figura 31: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (77K) das amostras SBATi, SBATiOMC1 e SBATiOMC2

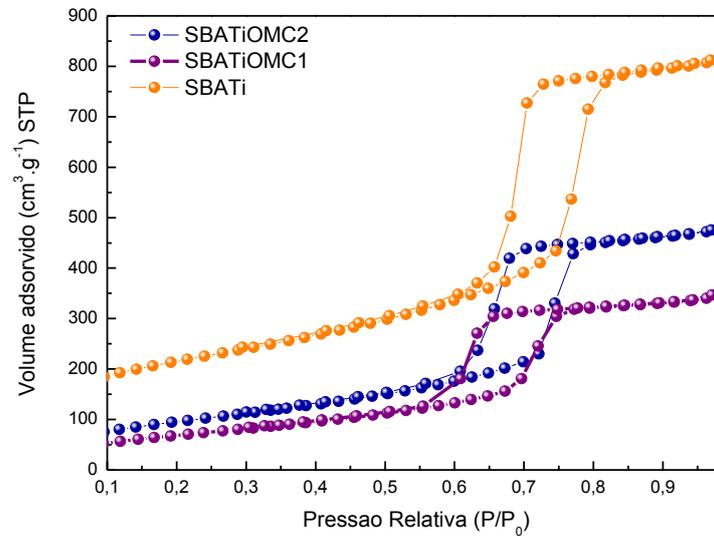
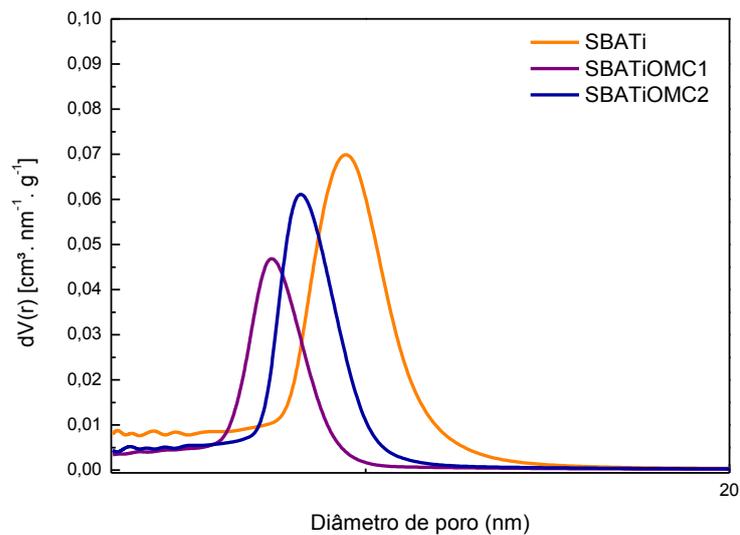


Figura 32: Distribuição de tamanho de poro das amostras SBATi, SBATiOMC1 e SBATiOMC2



Na Figura 31, verifica-se que o perfil das isotermas de todas as amostras apresenta o mesmo formato da isoterma (tipo IV)⁷⁹ e histerese (tipo H1)⁷⁹ observada para a SBA-15 de acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry*, corroborando também com dados encontrados na literatura⁷⁶. Assim como ocorreu para os compósitos SBAOMC, também houve redução do volume adsorvido de N₂, sendo que esta redução é mais pronunciada à medida que se aumenta o percentual de OMC no compósito. O mesmo foi observado para a

distribuição de tamanho de poro (Figura 32), onde foi observado uma redução em comparação ao compósito SBATi.

Os valores das áreas superficiais, diâmetro de poro, volume de poro e espessura da parede encontram-se na Tabela 9. A estimativa da espessura da parede foi calculada pela diferença entre os valores do parâmetro de rede da reflexão (100) e do diâmetro do poro (nm).

Tabela 9: Dados da área superficial, diâmetro de poro, volume de poro e estimativa da espessura da parede dos mesoporos das amostras: SBATi, SBATiOMC1 e SBATiOMC2

Amostras	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Diâmetro do poro (nm)	Volume do poro (cm ³ .g ⁻¹)	Estimativa da espessura da parede do poro (nm)
SBA-15	704,2	8,8	1,0	2,5
SBATi	746,8	9,5	1,1	2,1
SBATiOMC2	360,6	8,2	0,8	3,4
SBATiOMC1	267,7	7,4	0,6	4,3

Observa-se que os valores referentes às áreas superficiais e volume de poro diminuíram em relação à SBATi e à medida que o percentual de OMC aumenta a redução é mais pronunciada. Essa redução é um indicativo da presença de material dentro dos mesoporos⁸⁰ corroborando com os dados de difratogramas de raios X a baixo ângulo (Figura 30), onde foi observado menor intensidade dos picos de difração das amostras incorporadas a SBATi. O aumento da espessura da parede também é um indicativo da deposição do OMC nas paredes da matriz (Tabela 9).

Os difratogramas de raios X a alto ângulo são apresentados nas Figuras 33, 34 e 35. A amostra SBATi apresenta como fase majoritária a fase cristalina rutila (tetragonal, grupo espacial P42/mnm) (PDF21-1276). Os picos relativos à fase anatase (tetragonal, grupo espacial I41/amd) (PDF21-1272), são de baixa intensidade quando comparados aos da fase rutila. Esses dados indicam que metodologia de síntese utilizada foi eficaz, apresentando majoritariamente a fase rutila que é a fase desejada para este trabalho, cuja finalidade é a aplicação em fotoprotetores (Figura 33). O mesmo é observado para as amostras SBATiOMC1 e SBATiOMC2, indicando que a inserção do OMC nos mesoporos do material não altera a cristalinidade do TiO₂ (Figuras 34 e 35). Também não apresentaram picos característicos do OMC.

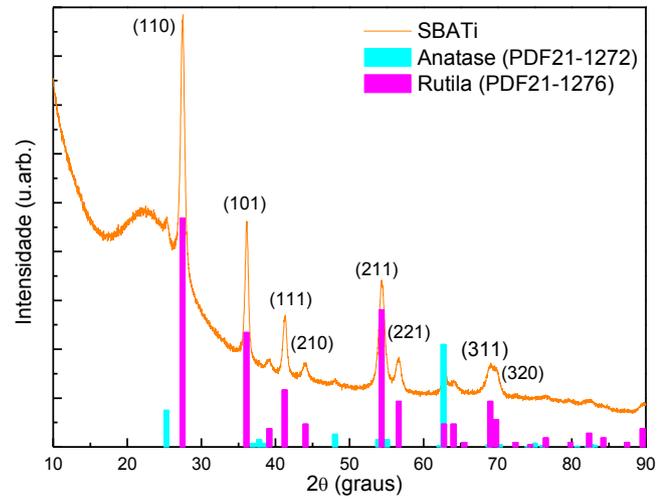
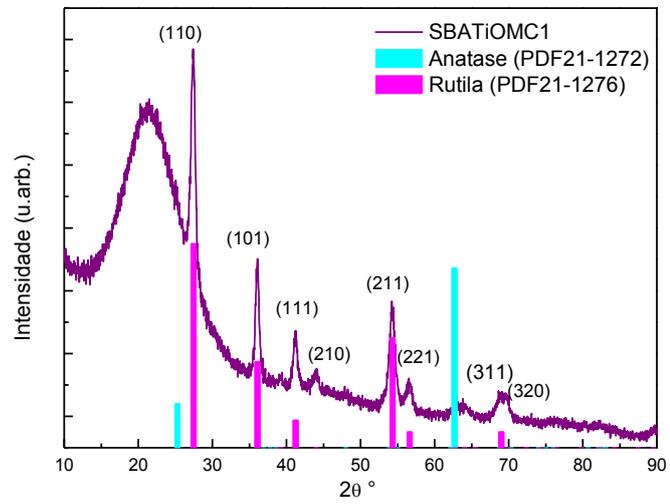
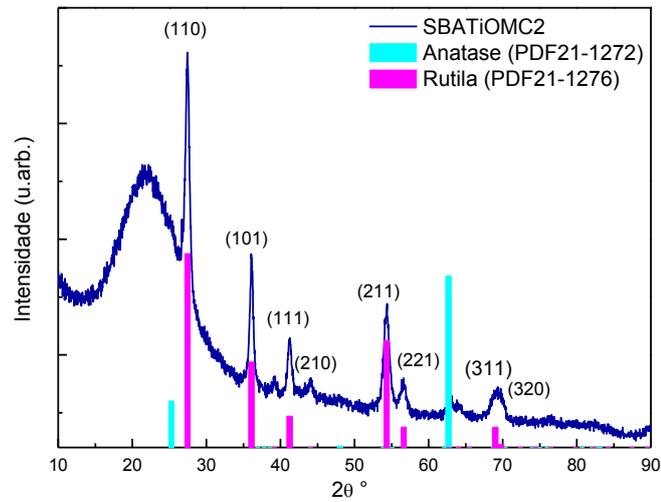
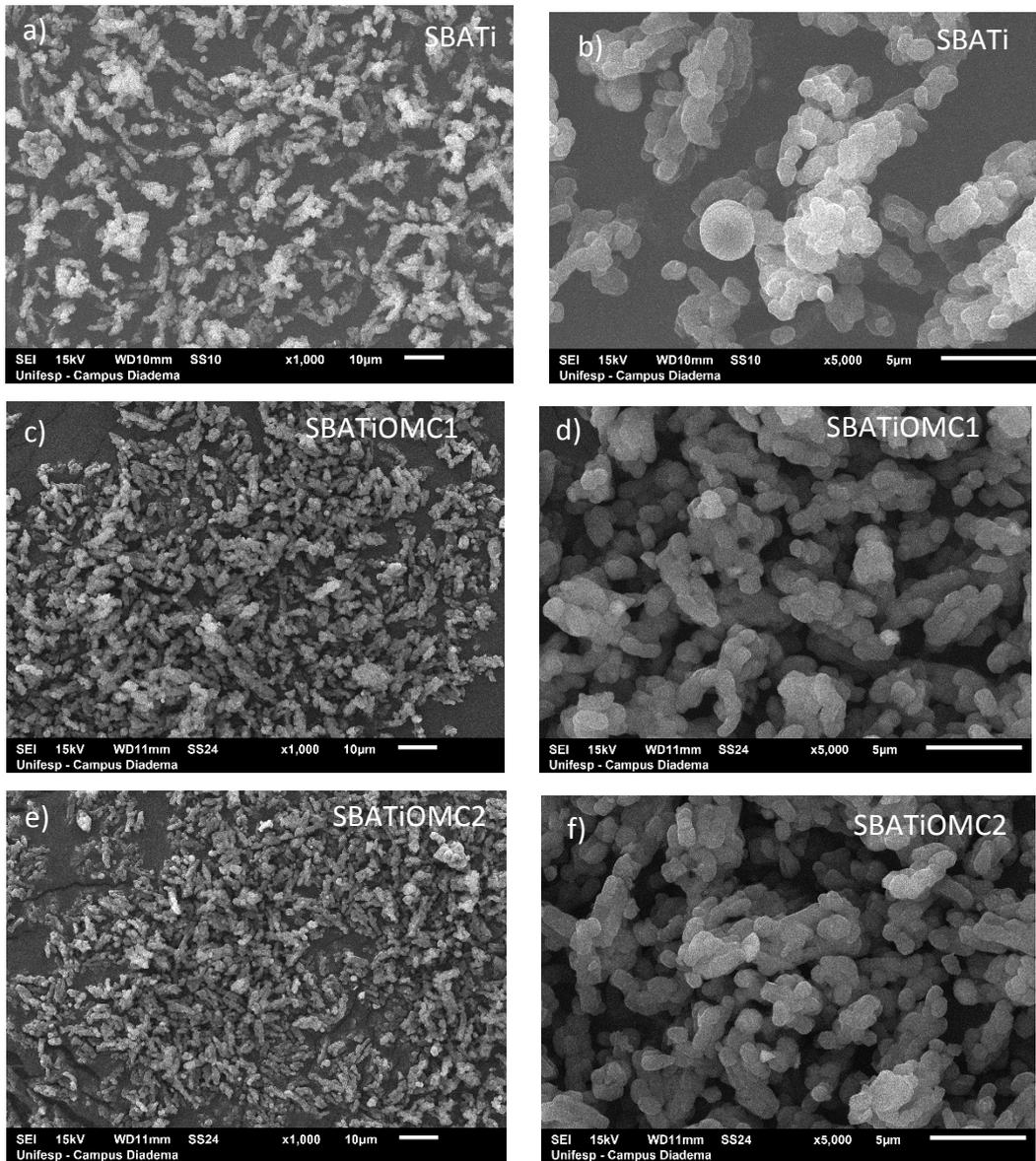
Figura 33: Difratogramas de raios X da amostra SBATi**Figura 34:** Difratogramas de raios X da amostra SBATiOMC1

Figura 35: Difratogramas de raios X da amostra SBATiOMC2

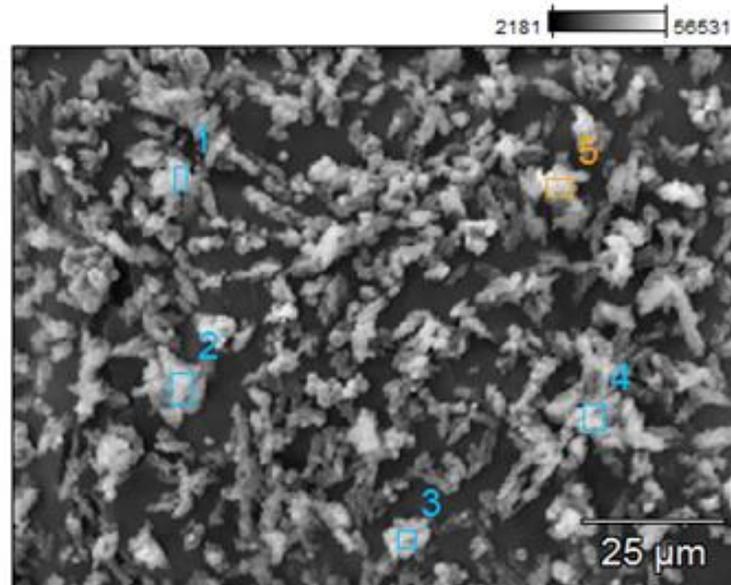
As micrografias eletrônicas de varredura das amostras SBATi, SBATiOMC1, SBATiOMC2, se encontram na Figura 36. As amostras possuem morfologias na forma de pequenos bastonetes,⁷⁷ similares a SBA-15, mas com partículas mais dispersas e menores (em torno de 800 x 400 nm) quando comparadas com a SBA-15 (em torno de 1000 nm x 500 nm). A incorporação da OMC no compósito SBATi não provocou alterações significativas na morfologia do material.

Figura 36: Micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos: a) SBATi (1000x); b) SBATi (5000x); c) SBATiOMC1 (1000x); d) SBATiOMC1 (5000x) e) SBATiOMC2 (1000x); f) SBATiOMC2 (5000x)



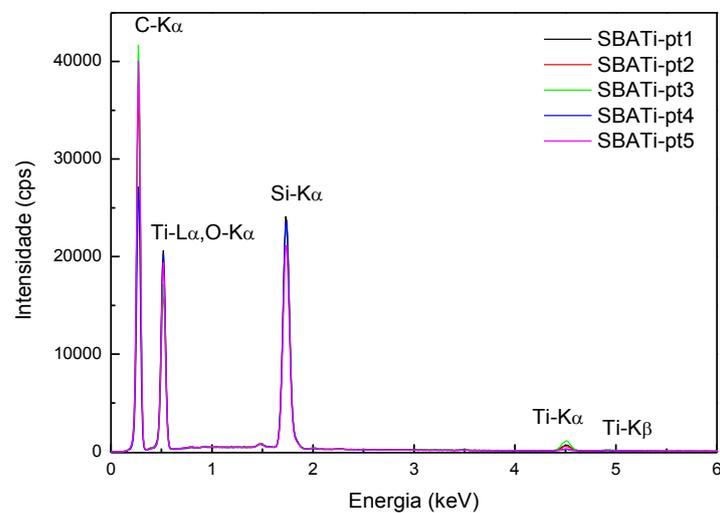
Na Figura 37 se encontram as regiões onde foi realizado a EDS.

Figura 37: Regiões onde foram realizadas as análises de EDS



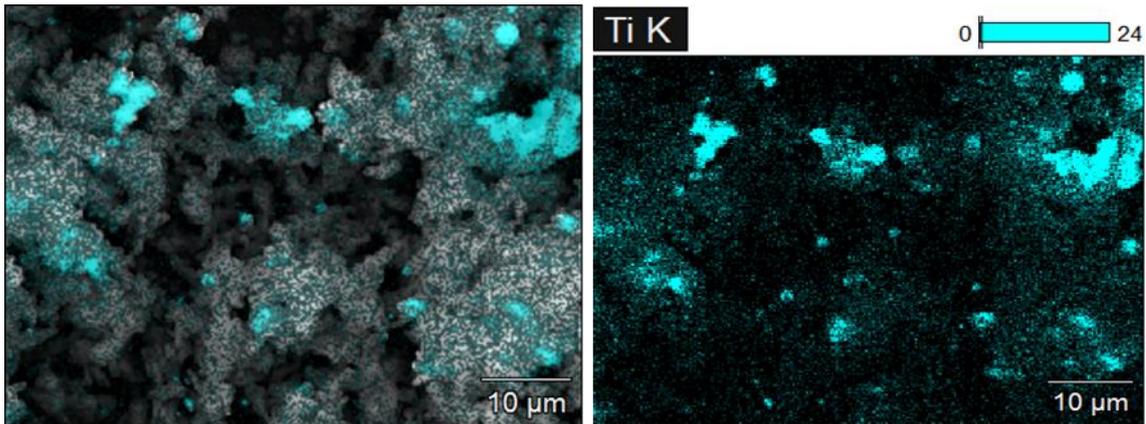
O espectro EDS da amostra SBATi (Figura 38) foi obtido para verificar a presença de TiO_2 no compósito. Os espectros foram registrados em regiões distintas da imagem de SEM. Em todas as regiões analisadas, observa-se a presença do titânio e dos demais constituintes químicos da amostra (O e Si). O carbono aparece em decorrência da constituição da fita adesiva utilizada para depositar a amostra.

Figura 38: Espectro de EDS das regiões em vermelho analisadas da amostra SBATi



A Figura 39 apresenta o mapa de EDS com a distribuição do titânio (em azul) da região analisada do compósito de SBATi. Observa-se que o titânio está incorporado na sílica mesoporosa e de forma bem homogênea por toda a sílica, mas possuem regiões com partículas de titânio mais aglomeradas.

Figura 39: Mapa de EDS com a distribuição do titânio (em azul) da região analisada da amostra SBATi



Foi realizada análise termogravimétrica a fim de estudar a estabilidade térmica do OMC e dos compósitos, e estimar a perda de massa das amostras em função da variação de temperatura.

As Figuras 40 e 41 apresentam as curvas termogravimétricas (TG) juntamente com suas respectivas derivadas (DrTGA) das amostras OMC, SBATi e SBATiOMC1, e OMC, SBATi e SBATiOMC2, respectivamente.

Figura 40: Curvas termogravimétricas juntamente com suas derivadas das amostras OMC, SBATi e SBATiOMC1

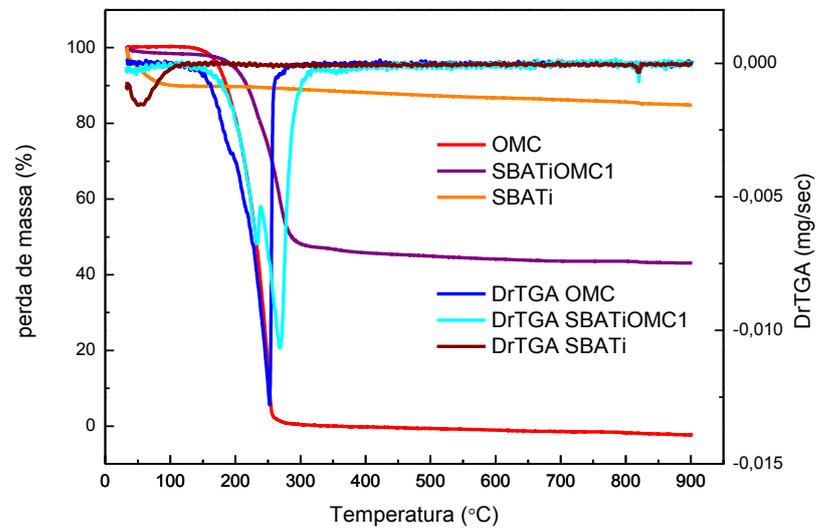
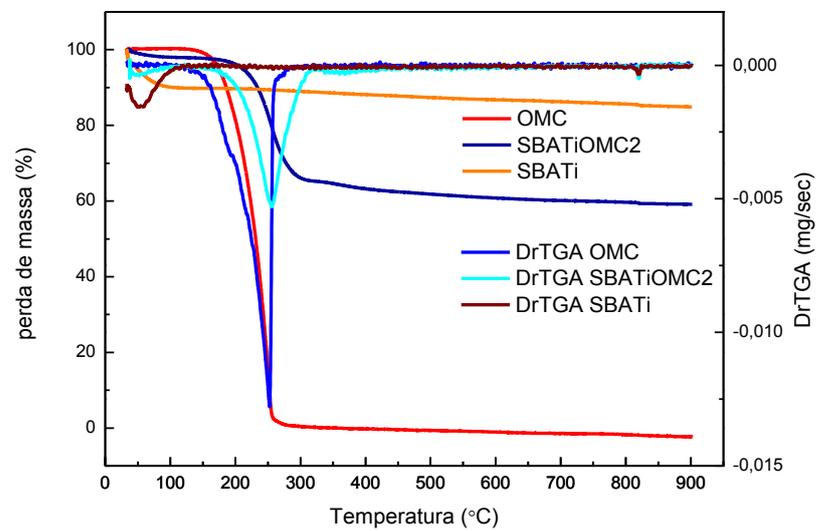


Figura 41: Curvas termogravimétricas juntamente com suas derivadas das amostras OMC, SBATi e SBATiOMC2



Os valores de T_{ONSET} , T_{PICO} , T_{ENDSET} ⁸² e a porcentagem de perda de massa das amostras OMC, SBATi, SBATiOMC1 e SBATiOMC2 se encontram na Tabela 10.

Tabela 10: Dados de T_{ONSET} , T_{PICO} , T_{ENDSET} e perda de massa: OMC, SBATi, SBATiOMC1 e SBATiOMC2

Amostras	T_{ONSET} (°C)	T_{PICO} (°C)	T_{ENDSET} (°C)	Perda de massa (%) (25 – 900 °C)
OMC	163	251	258	100
SBATi	92	55	820	15,1
SBATiOMC2 (33%)	199	255	293	40,8
SBATiOMC1 (50%)	188	267	285	56,9

Observa-se a ocorrência de um evento de perda de massa para a amostra de SBATi, na faixa de temperatura de 25 a 110 °C, com uma perda de massa de 4% referente à eliminação de moléculas de água adsorvidas no material. O segundo evento de perda de massa ocorre na faixa de temperatura de 120 a 900 °C, devido a eliminação dos grupos silanóis da sílica, restando um resíduo correspondente ao dióxido de silício e titânio que não se degrada nessas condições.

Comparando as amostras, temos que OMC possui um valor de T_{ONSET} e T_{ENDSET} menor do que as amostras onde foi incorporado a SBATi, SBATiOMC1 e SBATiOMC2, indicando que a incorporação do OMC na sílica mesoporosa melhora sua estabilidade térmica. A perda de massa do OMC foi de 100%, diferente dos compósitos, que foram de 56,9% para a amostra SBATiOMC1 e de 40,8% para a amostra SBATiOMC2, corroborando com o valor nominal (50 e 33%, respectivamente) de OMC utilizado no processo de síntese.

Comparando as amostras incorporadas a SBATi, observa-se que a amostra que possui uma maior porcentagem de OMC (SBATiOMC1) possui valores de T_{ONSET} e T_{ENDSET} menor que a amostra com menor porcentagem de OMC (SBATiOMC2). A perda de massa da SBATiOMC1 foi de 56,9% e da SBATiOMC2 foi de 40,8%, mostrando que a amostra com menor porcentagem de OMC (SBATiOMC2) obteve uma estabilidade térmica maior, indicativo de material dentro dos poros, corroborando com os dados de NAI e SAXS, enquanto a amostra SBATiOMC1 devido ao maior percentual, pode conter material também fora dos poros, o qual, conseqüentemente, degrada em temperatura mais baixa, influenciando no valor da T_{ONSET} .

Observando o DTA das amostras, pode-se observar para a amostra SBATi (Figura 42) um pico endotérmico correspondente à liberação gradual de água absorvida pela amostra. Já para o OMC (Figura 43), observam-se eventos endotérmicos, na faixa de 100 a 280 °C (T_{pico} em torno de 200 e de 250 °C) correspondentes a volatilização do OMC. Também são observados

dois eventos exotérmicos na faixa de 300 a 900 °C (T_{pico} em torno de 300 e de 780 °C), correspondentes à decomposição térmica do OMC e a eliminação do material carbonáceo formado, decorrente da decomposição do filtro orgânico.²⁶

Figura 42: DTA do compósito SBATi

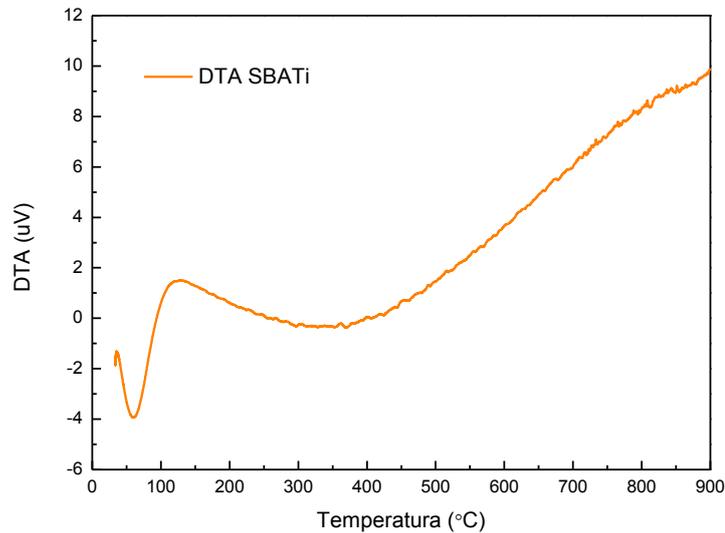
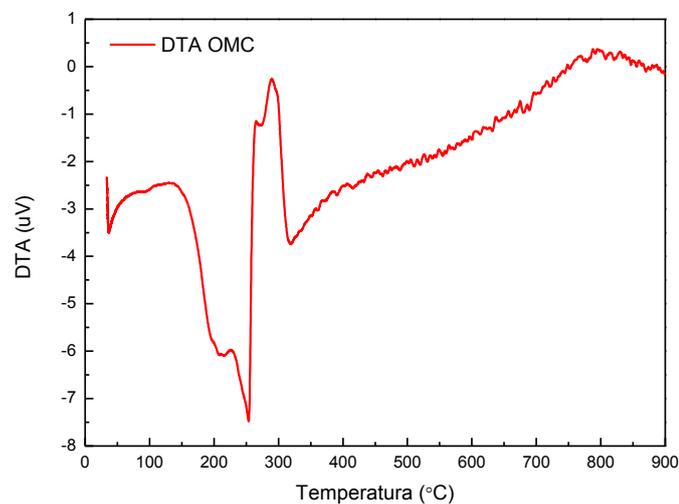


Figura 43: DTA da amostra OMC



Nas Figuras 44 e 45 se encontram as curvas DTA das amostras SBATiOMC1 e SBATiOMC2, onde aparecem os mesmos eventos endotérmicos atribuídos à volatilização/degradação do OMC e os eventos exotérmicos correspondentes à decomposição térmica do OMC, mas em temperaturas mais elevadas. A elevação da temperatura para maiores intervalos de temperaturas onde ocorrem os eventos endotérmicos e exotérmicos, em relação ao OMC, é

observado para ambos os compósitos, indicando um aumento de estabilidade do OMC, corroborando com os dados de TGA.²⁶

Figura 44: DTA do compósito SBATiOMC1

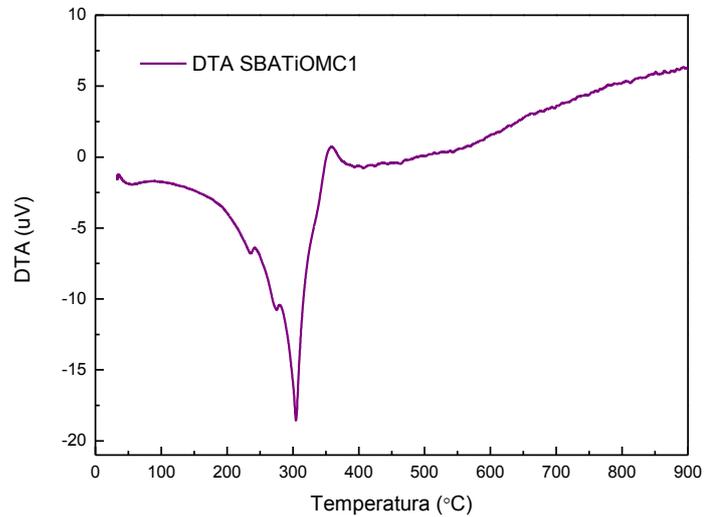
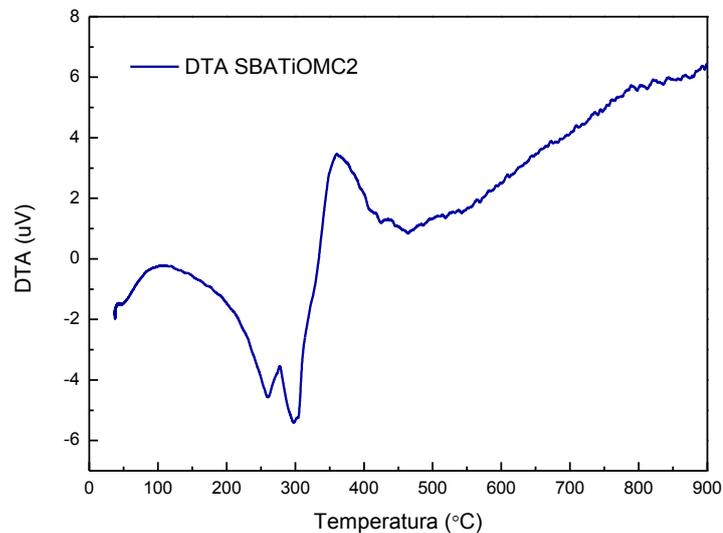


Figura 45: DTA do compósito SBATiOMC2

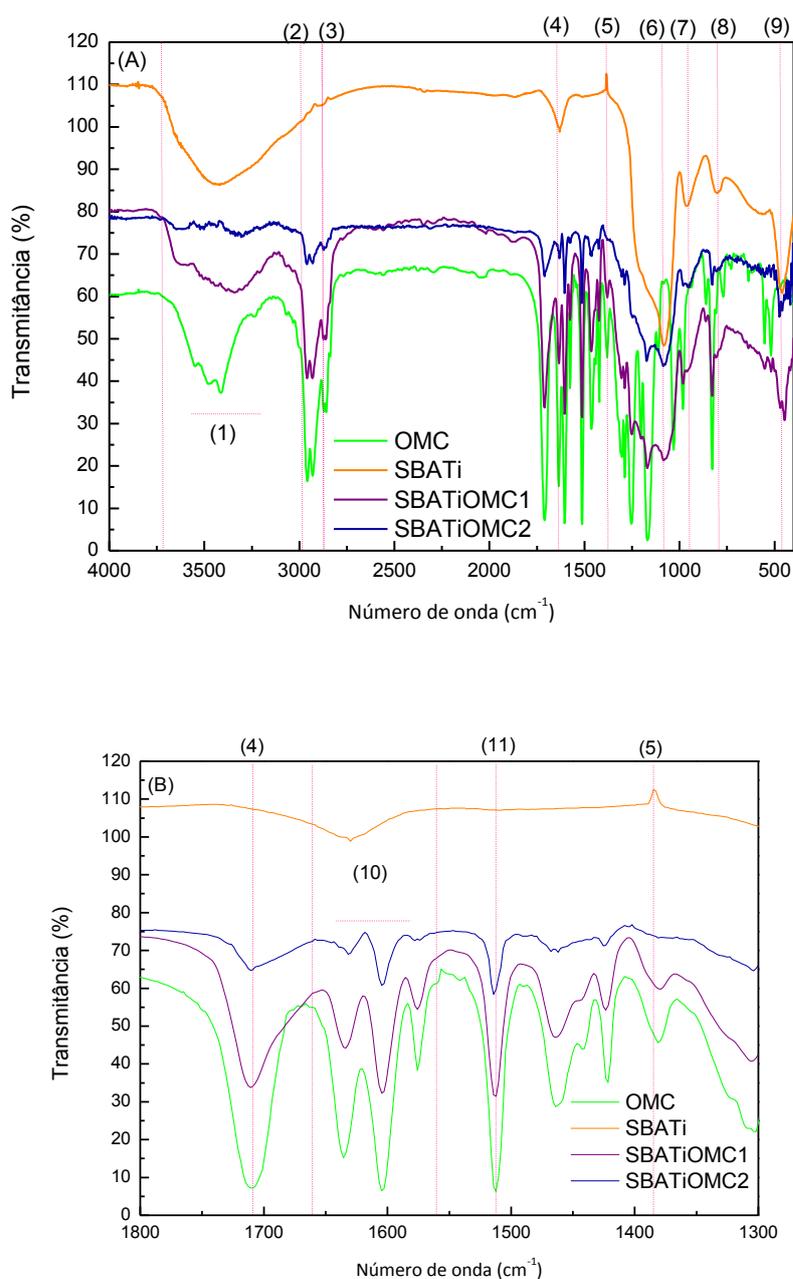


Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras estudadas se encontram na Figura 46. Em ambas as amostras (SBATiOMC1 e SBATiOMC2) aparecem as bandas referentes à sílica, como a de estiramento em torno de 3450 cm^{-1} (1), correspondente ao grupo $\nu\text{O-H}$, $\nu_{\text{ass}}(\text{Si-O-Si})$ em 1080 cm^{-1} (6), $\nu_{\text{sim}}(\text{Si-O-Si})$ em 806 cm^{-1} (8) e $\delta(\text{O-Si-O})$ em 455 cm^{-1} (9).⁷⁴ Observa-se nos compósitos as bandas referentes ao OMC, como a banda de $\nu_{\text{ass}}\text{C=O}$ em 1700 cm^{-1} (4), $\nu_{\text{ass}}\text{CH}_3$ em torno de 2955 cm^{-1} (2), $\nu_{\text{sim}}\text{CH}_3$ em 2870 cm^{-1} (3), $\nu\text{C=C}$

do grupo Ph-CH=CH- entre $1660-1550\text{ cm}^{-1}$ (10). Para melhor visualização dos picos do OMC a região do espectro FTIR entre 1800 e 1300 cm^{-1} foi ampliada na Figura 46B. Observa-se banda entre 1450 e 1500 cm^{-1} (11) característica do grupo C=C do anel aromático.⁸³

Observa-se também nos compósitos bandas referentes ao TiO_2 , como a banda Ti-O-Ti em 1384 cm^{-1} (5) e a banda Ti-O-Si em 950 cm^{-1} (7).⁸⁵

Figura 46: Espectros de absorção na região infravermelho do OMC, SBATi, SBATiOMC1 e SBATiOMC2

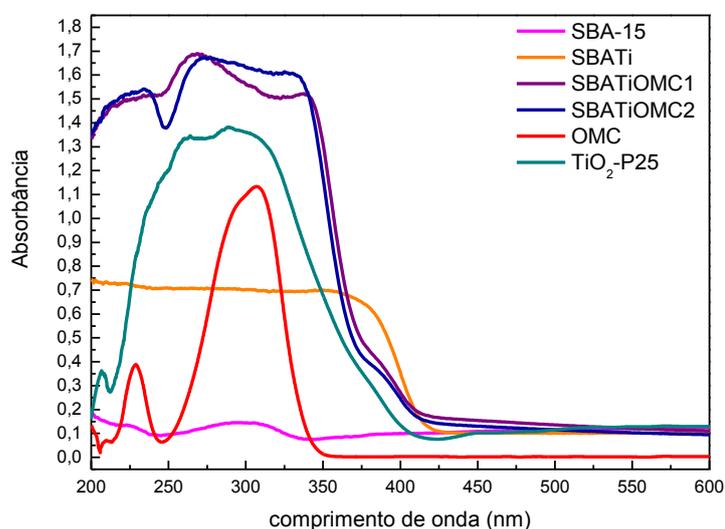


A Figura 47 mostra os espectros de absorbância no UV-Vis das amostras SBATi, OMC, SBATiOMC1 e SBATiOMC2. O espectro do OMC foi obtido por absorção usando uma solução

etanólica de OMC de concentração de $4,44 \mu\text{g.L}^{-1}$. Já para as amostras sólidas, SBA-15, SBATi, SBATiOMC1, SBATiOMC2 e $\text{TiO}_2\text{-P25}$, o espectro foi obtido por refletância difusa, porém foi convertido em absorbância através do Modelo de Kubelka-Munk para o estudo comparativo entre as amostras.

O dióxido de titânio P-25 obtido comercialmente possui uma mistura de fases anatase e rutila e foi utilizado apenas para efeitos de comparação das propriedades espectroscópicas com os compósitos preparados.

Figura 47: Espectros de absorbância na região do UV-Vis das amostras OMC (solução alcoólica), SBA-15, $\text{TiO}_2\text{-P25}$, SBATi, SBATiOMC1 e SBATiOMC2 (sólidos – reflectância difusa)



Observa-se na Figura 47 que a amostra de SBA-15 possui uma absorção muito baixa na região do UV-Vis. Por outro lado, a amostra de OMC possui dois picos de absorção, que também aparecem nas amostras em que o OMC foi incorporado a SBA-15, com um comprimento máximo de aproximadamente 230 e 310 nm.

Em 310 nm ocorre a transição eletrônica S_0 (estado fundamental, *ground state*) para S_1 (estado excitado, *first singlet excited state*), do orbital molecular HOMO (*highest occupied molecular orbital*) para LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). A banda que aparece na região 200-240 nm, pode estar relacionada com transições do estado S_0 para S_4 e S_0 para S_6 (Figura 48).⁶⁸

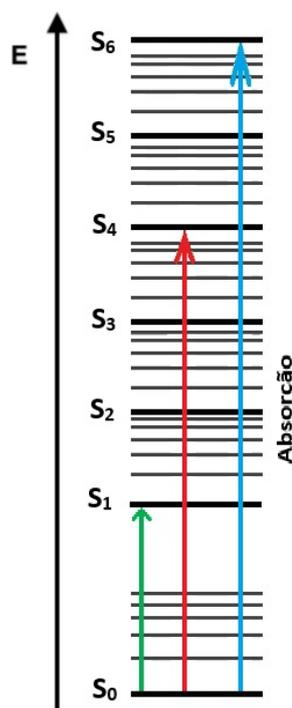


Figura 48: Esquema simplificado do diagrama de Jablonski. Fonte: Adaptado de Rodrigues, et al.^[84]

O TiO₂-P25 possui uma banda de absorção entre 200 e 400 nm, com máximo em torno de 300 nm, atribuída a transição de transferência de carga (O2p → Ti3d), relacionada à excitação eletrônica da banda de valência para a banda de condução.⁸⁶ Para o compósito SBATi também observa-se, na mesma região, uma banda de absorção, porém levemente deslocada para maior comprimento de onda.⁸⁷

O *band gap* de cada amostra foi estimado usando o Modelo de Kubelka-Munk⁷²⁻⁷⁴, os gráficos se encontram no apêndice A e os valores de *band gap* estão na Tabela 11.

A amostra TiO₂-P25 apresentou o mesmo *band gap* encontrado na literatura de ~3,2 eV e o compósito SBATi apresentou o mesmo valor de *band gap* encontrado na literatura para a fase cristalina rutilo ~3 eV.⁸⁸ Todavia, para os compósitos SBATiOMC, o valor estimado do *band-gap* apresentou um valor superior ao do compósito SBATi, sendo que este pode ter sido influenciado pela OMC incorporado.

Tabela 11: Valores de band gap das amostras SBA-15, TiO₂-P25, SBATi, SBATiOMC1 e SBATiOMC2

Amostra	Band gap (eV)
SBA-15	3,35
TiO ₂ -P25	3,25
SBATi	3,00
SBATiOMC1	3,32
SBATiOMC2	3,34

Os dados de fator de proteção solar (FPS) das amostras estão situados na Tabela 12, os testes foram realizados em triplicata e foi calculado o valor de FPS médio e o desvio padrão. Observa-se que a incorporação dos compostos orgânicos à SBATi conduziu a um leve aumento do fator de proteção solar em relação a amostra pura. O compósito SBATiOMC1 apresentou um FPS de 8, com um desvio padrão de 1,5, o que significa que seu FPS variou no intervalo de 6,5 a 9,5 e sua amostra correspondente, OMC (4,8%) apresentou FPS de 7 e um desvio padrão de 1, significando que seu FPS variou entre 6 a 8. Já a amostra SBATiOMC2 apresentou FPS de 5 e um desvio padrão de 1, indicando que seu FPS variou entre 4 a 6, já sua respectiva amostra, OMC (2,4%) apresentou FPS de 4 com desvio padrão de 0,5, mostrando uma pequena variação nas medidas de FPS entre 3,5 a 4,5.

O fator de proteção solar da amostra SBATi com 1,2% de titânio foi de 1, com o desvio padrão de 0, o que significa que não houve variação no FPS, com isso foi aumentado o teor de titânio para 3% e pode-se observar que o FPS da amostra SBATi subiu para um FPS de 4, com desvio padrão de 1,5, significando que seu FPS variou entre 2,5 a 5,5. Foi realizado também o FPS da amostra TiO₂-P25 que teve FPS maior que as amostras SBATi nas suas respectivas porcentagens, lembrando que o titânio comercial (TiO₂ – P25) não é o mesmo incorporado à SBA-15, uma vez que o precursor de TiO₂ utilizado na preparação dos compósitos foi isopropóxido de titânio.

O aumento do FPS do composto orgânico (OMC) incorporado à SBATi, em relação a amostra pura era esperado para ambas as amostras,⁶⁹ assim como o aumento do FPS do compósito SBATi se comparado a SBA-15 pura.²¹

Tabela 12: Dados obtidos por SPF das amostras SBATi, TiO₂-P25, SBATiOMC2

Amostras	Fator de Proteção Solar	Desvio Padrão
SBATi (1,2%)	1	0
SBATi (3%)	4	1,5
TiO ₂ -P25 (1,2%)	3	0,6
TiO ₂ -P25 (3%)	9	1,5
OMC (4,8%)	7	1
OMC (2,4%)	4	0,5
SBATiOMC1 (1,2% Ti e 4,8% OMC)	8	1,5
SBATiOMC2 (1,2% Ti e 2,4% OMC)	5	1

7 Conclusão

Foram preparadas quatro amostras de SBA-15 e, antes de mistura-las, foram caracterizadas por SAXS, onde foi observado para todas as amostras que todas as estruturas apresentaram os picos característicos da estrutura bidimensional hexagonal da SBA-15 e, por SEM onde foi observado que a morfologia era similar, com exceção a da SBA1. Como a amostra SBA1 apresentou uma morfologia heterogênea em relação às outras amostras, apesar de ordenada, ela foi excluída. As amostras SBA2, SBA3 e SBA4 foram misturadas, formando a SBA-15 que foi caracterizada e apresentou estrutura e morfologia semelhantes as amostras iniciais.

Ao incorporar o composto orgânico metoxicinamato de octila (OMC) na amostra SBA-15 nas proporções 1:1, SBAOMC1 (50% em massa) e 2:1, SBAOMC2 (33% em massa) em relação ao compósito e na amostra SBATi nas proporções 1:1, SBATiOMC1 (50% em massa) e 2:1, SBATiOMC2 (33% em massa) em relação ao compósito, observa-se por SAXS que o processo de incorporação não gerou danos a matriz inorgânica e os compósitos apresentaram estrutura bidimensional hexagonal, característica da SBA-15. Todavia, os compósitos preparados apresentaram menor volume de poro e área superficial, indicando a presença de material dentro dos mesoporos. Quanto maior a quantidade do composto incorporado, menor o valor da área superficial e do volume de poro. Através da microscopia eletrônica de varredura que a morfologia de pequenos tubos continua similar a SBA-15.

Os difratogramas de raios X a alto ângulo das amostras SBAOMC1 e SBAOMC2 mostraram apenas a banda na região de 25° de 2θ referente à parede amorfa da sílica e não aparece nenhum pico característico do metoxicinamato de octila. Já para as amostras SBATi,

SBATiOMC1 e SBATiOMC2 mostram que as amostras apresentam estrutura cristalina, com a fase cristalina rutila como majoritária, o que mostra que a incorporação do composto orgânico pelo método pós-síntese não afetou a estrutura e nem a cristalinidade do compósito SBATi e através da espectroscopia de raios X por dispersão em energia podemos confirmar a presença do titânio na sílica mesoporosa.

Através dos espectros de absorção na região do infravermelho pode-se observar nas amostras SBAOMC1, SBAOMC2, SBATiOMC1 e SBATiOMC2 as bandas referentes a sílica e as bandas referentes ao metoxicinamato de octila, comprovando sua presença nos poros da sílica sem modificar sua estrutura e morfologia, comprovando a eficácia do método.

A análise termogravimétrica mostrou que a incorporação do OMC a SBA-15 e a SBATi promoveu uma melhoria na sua estabilidade térmica, aumentando a temperatura de início de degradação em relação ao OMC puro. Observou-se também, a partir das perdas de massa que o valor encontrado é similar ao valor nominal do OMC utilizado na incorporação da SBA-15 e da SBATi.

Todas as amostras contendo OMC obtiveram absorções máximas no comprimento de onda característico do metoxicinamato de octila (~310 nm) e para as amostras contendo titânio pode-se observar a banda de absorção do TiO₂-P25, entre 200 e 400 nm, com máximo em torno de 300 nm, porém levemente deslocada para maior comprimento de onda.

O aumento da porcentagem de titânio mostrou um aumento significativo do FPS, sendo interessante estudos com concentrações maiores de titânio nas formulações. Os fatores de proteção solar *in vitro* das amostras incorporadas foram superiores do que o fator de proteção solar das substâncias puras, porém a amostra com menor porcentagem de OMC (33% em massa) apresentou uma variação mais significativa.

8 Referências bibliográficas

- 1 – Manaia, E. B.; Kaminski, R.C.K.; Corrêa, M. A.; Chiavacci, L. A.; Inorganic UV filters. *Braz. J. Pharm. Sci*; **2013**; v.49; n.2; p.201-209.
- 2 – INCA – Instituto Nacional de Cancer José Alencar Gomes da Silva; Tipos de Câncer. Disponível em http://www2.inca.gov.br/wps/wcm/connect/tiposdecancer/site/home/pele_ao_melano Acesso em 18 jan. 2017.
- 3 – Araújo, T. S.; de Souza, S. O.; Protetores Solares e os efeitos da radiação ultravioleta. *Scientia Plena*; **2008**; v.4; n.11.
- 4 – Latha, M. S.; Martins, J.; Shobha, V.; Shinde, S. R.; Krishnankutty, B.; Bellary, S.; Varughese, S.; Rao, P.; Kumar, N. B. R.; Sunscreening Agents: a review. *J.Clin Aesthet Dermatol*; **2013**; v.6; n.1; p.16-26.
- 5 – Balogh, T. S.; Velasco, M. V. R.; Pedriali, C. A.; Kaneko, T. M.; Baby, A. R.; Ultraviolet radiation protection: current available resources in photoprotection. *Anais Brasileiros de Dermatologia*; **2011**; v.86; n.4; p.732-742.
- 6 – Dondi, D., Albini, A., Serpone, N.; Interactions between different solar UVB/UVA filters contained in commercial suncreams and consequent loss of UV protection. *Photochemical & Photobiological Sciences*; **2006**; v.5; n.9; p.835-843.
- 7 – Antoniou, C.; Kosmadaki, M. G.; Stratigos, A. J.; Katsambas, A. D.; Sunscreens - what's important to know. *Journal of the European Academy of Dermatology & Venereology*; **2008**; v.22; n.9; p.1110-1119.
- 8 – Turci, F.; Peira, E.; Corazzari, I.; Fenoglio, I.; Trotta, M.; Fubini, B.; Crystalline phase modulates the potency of nanometric TiO₂ to adhere to and perturb the stratum corneum of porcine skin under indoor light. *Chemical Research in Toxicology*; **2013**; v.26; p.1579–1590.
- 9 – Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller, A.; Photoinduced reactivity of titanium oxide. *Progress in Solid State Chemistry*; **2004**; v.32; p.33–177.
- 10 – Serpone, N.; Dondi, D.; Albini, A.; Inorganic and organic UV filters: their role and efficacy in sunscreens and skincare products. *Inorganica Chimica Acta*; **2007**; v.360; p.794–802.
- 11 – Smijs, T. G.; Pavel, S.; Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness. *Nanotechnology, Science and Applications*; **2011**; v.4; p.95-112.

- 12 – Newman, M. D.; Stotland, M. S.; Ellis, J. I. The safety of nanosized particles in titanium dioxide – and zinc oxide – based sunscreens. *J. Am. Acad. Dermatol*; **2009**; v.61; p.685-692.
- 13 – Nagelreiter, C.; Valenta, C.; Size analysis of nanoparticles in commercial O/W sunscreens. *International Journal of Pharmaceutics*; **2013**; v.456; p.517-519.
- 14 – Nohynek, G. J.; Dufour, E. K.; Roberts, M. S.; Nanotechnology, Cosmetics and the Skin: is There a Health Risk? *Skin pharmacology and physiology*; **2008**; v.21; n.3; p.136-149.
- 15 – Jardim, A. A. M. L. F.; Bacani, R.; Camilo, F.F.; Fantini, M. C. A; Martins, T. S.; SBA-15:TiO₂ nanocomposites. I. Synthesis with ionic liquids and properties. *Microporous and Mesoporous Materials*; **2016**; v.228; p.37-44.
- 16 – Jardim, A. A. M. L. F.; Bacani, R.; Gonçalves, N. S; M. C. A; Martins, T. S.; SBA-15:TiO₂ nanocomposites: II. Direct and post-synthesis using acetylacetone. *Microporous and Mesoporous Materials*; **2017**; v.239; p.235-243.
- 17 – Leite-Silva, V. R.; Lamer, M. L.; Sanchez, W. Y; Liu, D. C.; Sanchez, W. H.; Morrow, I.; Martin, D.; Silva, H. D. T.; Prow, T. W.; Grice, J. E.; Roberts, M. S.; The effect of formulation on the penetration of coated and uncoated zinc oxide nanoparticles into the viable epidermis of human skin in vivo. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*; **2013**; v.84; n.2; p.297-308.
- 18 – Leite-Silva, V. R.; Liu, D. C.; Sanchez, W. Y.; Studier, H.; Mohammed, Y. H.; Holmes, A.; Becker, W.; Grice, J. E.; Benson, H. A. E; Roberts, M. S.; Effect of flexing and massage on in vivo human skin penetration and toxicity of zinc oxide nanoparticles. *Nanomedicine*; **2016**; v.11; n.10; p.1193-1205.
- 19 – Leite-Silva, V. R.; Sanchez, W. Y.; Studier, H.; Liu, D. C.; Mohammed, Y. H.; Holmes, A.; Ryan, E. M.; Haridass, I. N.; Chandrasekaran, N. C.; Becker, W.; Grice, J. E.; Benson, H. A. E; Roberts, M. S.; Human skin penetration and local effects of topical nano zinc oxide after occlusion and barrier impairment. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*; **2016**; v.104; p.140-147.
- 20 – Andréo-Filho, N.; Bim, A. V. K.; Kaneko, T. M.; Kitice, N. A.; Haridass, I. N.; Abd, E.; Lopes, P. S.; Thakur, S. S.; Parekh, H. S.; Roberts, M. S.; Grice, J. E.; Benson, H. A. E; Leite-Silva, V. R.; Development and Evaluation of Lipid Nanoparticles Containing Natural Botanical Oil for Sun Protection: Characterization and in vitro and in vivo Human Skin Permeation and Toxicity. *Skin Pharmacology and Physiology*; **2017**; v.31; n.1; p.1-9.

- 21 – Vieira, C. O.; Grice, J. E.; Roberts, M. S.; Haridass, I. N.; Duque, M. D.; Lopes, P. S.; Leite-Silva, V. R.; Martins, T. S.; ZnO:SBA-15 Nanocomposites for Potential Use in Sunscreen: Preparation, Properties, Human Skin Penetration and Toxicity. *Skin Pharmacology and Physiology*; **2018**; v.32; n.1; p.32-42.
- 22 – González, S., Fernández-Lorente, M., Gilaberte, Y.; The latest on skin photoprotection. *Clin Dermatol*; **2008**; v.26; n.6; p.614-626.
- 23 – Perugini, P.; Simeoni, S.; Scalia, S.; Genta, I.; Modena, T.; Conti, B.; Pavanetto, F.; Effect of nanoparticle encapsulation on the photostability of the sunscreen agent, 2-ethylhexyl-p-methoxycinnamate. *Int. J. Pharm*; **2002**; v.246; p.37-45.
- 24 – Salameh, C.; Nogier, J. P.; Launay, F.; Boutros, M.; Dispersion of colloidal TiO₂ nanoparticles on mesoporous materials targeting photocatalysis applications. *Catalysis Today*; **2015**; v.257; p.35-40.
- 25 – Hernández, F. G.; Gómez, R.; Degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂-CeO₂ sol-gel photocatalysts: effect of the annealing temperature on the photoactivity. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*; **2011**; v.217, p.383-388.
- 26 – Daneluti, A. L. M.; Neto, F. M.; Velasco, M. V. R.; Baby, A. R.; do Rosário Matos, J.; Evaluation and characterization of the encapsulation/entrapping process of octyl methoxycinnamate in ordered mesoporous silica type SBA-15. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*; **2017**; v.131; n.1; p.789-798.
- 27 – Flor, J.; Davolos, M.R.; Protetores Solares. *Quim. Nova*; **2007**; v.30; n.1; p.153-158.
- 28 – DeBuys, H.V.; Levy S.B.; Murray, J.C.; Madey, D.L.; Pinnell, S.R.; Modern Approaches to photoprotection. *Dermatologic Aspects of Cosmetics*; **2000**; v.18; n.4; p.577-590.
- 29 – Gupta, A.; Avci, P.; Dai, T.; Huang, Y. Y.; Hamblin, M. R.; Ultraviolet radiation in wound care: sterilization and stimulation. *Advances in wound care*; **2013**; v.2; n.8; p.422-437.
- 30 – Carvalho, J. C. S.; Garcia, P. S. P.; Vignol, S. R.; Pedriali, C. A.; Estudo do impacto da utilização de ativos vegetais em fotoprotetores. *InterfacEHS*; **2015**; v.10; n.2.; p.62-81.
- 31 – Dutra, E. A.; Oliveira, D. A. G. C.; Hackmann, E. R. M. K.; Santoro, M. I. R. M.; Determination of sun protection factor (SPF) of sunscreens by ultraviolet spectrophotometry. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*; **2004**; v.40; n.3.; p.381-385.

- 32 – Ribeiro, R. P.; Santos, V. M.; Medeiros, E. C.; Silva, V. A.; Volpato, N. M.; Garcia, S.; Avaliação do Fator de Proteção Solar (FPS) in vitro de produtos comerciais em fase de desenvolvimento. *Intrafarma*; **2004**; v.16; n.7-8.; p.85-88.
- 33 – Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.H.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D.; Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*; **1998**, v.279, n.5350; p.548-552.
- 34 – Pedroso, C. C. S.; Junqueira, V.; Rubinger, C.B.L.; Martins, T.S.; Faez, R.; Preparation, characterization and electrical conduction mechanism of polyaniline/ordered mesoporous silica composites. *Synthetic Metals*; **2013**; v.170; p.11-18.
- 35 – Allothman, Z. A.; A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*; **2012**; v.5; n.12; p.2874-2902.
- 36 – Jardim, A. A. M. L. F.; Nanocompósitos tio₂:sba-15 e suas potenciais aplicações em fotocatalise e fotoproteção. *Tese de mestrado*; **2015**; Diadema: Universidade Federal de São Paulo.
- 37 – Buckley, A. M.; Greenblatt, M.; The sol-gel preparation of silica gels. *Journal of Chemical Education*; **1994**; v.71; n.7; p.559-602.
- 38 – Nag, M.; Basak, P.; Manorama, S. V.; Low-temperature hydrothermal synthesis of phase-pure rutile titania nanocrystals: time temperature tuning of morphology and photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*; **2010**; v.42; n.9; p.1691–1704.
- 39 – Wan, Y.; Zhao, D.; On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. *Chemical Reviews*; **2007**; v.107, n.7, p.2821–2856.
- 40 – Clerc, M. I.; Davidson, P.; Davidson, A.; Existence of a microporous corona around the mesopores of silica-based SBA-15 materials templated by triblock copolymers. *Journal of the American Chemical Society*; **2000**; v.122; n.48; p.11925–11933.
- 41 – Kruk, M.; Jaroniec, M.; Characterization of the Porous Structure of SBA-15. *Chemistry of Materials*; **2000**; v.12; n.7; p.1961–1968.
- 42 – Araújo, M. M.; Silva, L. K. R.; Sczancoski, J. C.; Orlandi, M. O.; Longo, E.; Santos, A. G. D.; Sá, J. L. S.; Santos, R. S.; Luz Jr, G. E.; Cavalcante, L. S.; Anatase TiO₂ nanocrystals anchored at inside of SBA-15 mesopores and their optical behavior. *Applied Surface Science*; **2016**; v.389; p.1137-1147.

- 43 – Bérubé, F.; Kleitz, F.; Kaliaguine, S.; A Comprehensive Study of Titanium-Substituted SBA-15 Mesoporous Materials Prepared by Direct Synthesis. *The Journal of Physical Chemistry C*; **2008**; v.112; n.37; p.14403-14411.
- 44 – Shindo, T.; Koizumi, N.; Hatakeyama, K.; Ikeuchi, T.; Post-Synthesis of TiO₂ Dispersed Inside the Pore Channels of SBA-15 and its Photocatalytic Activity for the Degradation of Methylene Blue. *International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources*; **2011**; v.18; n.1; p.11-17.
- 45 – Gratzel, M.; Sol-gel processed TiO₂ films for photovoltaic applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*; **2001**; v.22; p.7-13.
- 46 – Hwang, K. J.; Yoo, S. J.; Kim, S. S.; Kim, J. M.; Shim, W. G.; Kim, S.; Lee, J. W.; Photovoltaic Performance of Nanoporous TiO₂ Replicas Synthesized from Mesoporous Materials for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*; **2008**; v.8; n.10; p.4976-4981.
- 47 – Alvaro, M.; Aprile, C.; Benitez, M.; Carbonell, E.; García, H., Photocatalytic Activity of Structured Mesoporous TiO₂ Materials. *J. Phys. Chem. B*; **2006**; v.110; n.13; p.6661-6665.
- 48 – Saleiro, G.T.; Cardoso, S.L.; Toledo, R.; Holanda, J.N.F.; Evaluation of the crystalline phases of supported titanium dioxide in red ceramic. *Cerâmica*; **2010**; v.56; n.338; p.162-167.
- 49 – Thompson, T.L.; Yates, Jr.; Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO₂ New Photochemical Processes. *Chem. Rev*; **2006**; v.106; n.10; p.4428-4453.
- 50 – Dabler, A.; Feltz, A.; Jung, J.; Ludwig, W.; Kaisersberger, E.; Characterization of rutile and anatase powders by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis*; **1988**; v.33; n.3; p.803-809.
- 51 – Zhang, J.; Zhou, P.; Liu, J.; Yu, J.; New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*; **2014**; v.16; n.38; p.20382-20386.
- 52 – Shi, D.; Guo, Z.; Bedford, N.; Nanomaterials and Devices, Capítulo 6. Nanotitanium oxide as a photocatalytic material and its application. 1.ed. Elsevier, **2014**.
- 53 – Zhang, H.; Banfield, J. F.; Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. *J. Phys. Chem B*; **2000**; v.104; n.15; p.3481-3487.
- 54 – Chen, B.; Zhang, H.; Gilbert, B.; Banfield, J. F.; Mechanism of Inhibition of Nanoparticle Growth and Phase Transformation by Surface Impurities. *Phys. Rev. Lett*; **2007**; v.98; n.10.

- 55 – Won, D. J.; Wang, C. H.; Jang, H. K.; Choi, D. J.; Effects of thermally induced anatase-to-rutile phase transition in MOCVD-grown TiO₂ films on structural and optical properties. *Applied Physics A Materials Science & Processing*; **2001**; v.73; n.5; p.595-600.
- 56 – Diebold, U.; The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*; **2003**, v.48, n.5-8; p.53–229.
- 57 – Lautenschlager, S., Wulf, H. C., Pittelkow, M. R.; Photoprotection. *The Lancet*; **2007**; v.370; n.9586; p.528-537.
- 58 – Takamori, D. Y.; Bizeto, M. A.; Fantini, M. C. de A.; Rubinger, C. P. L.; Faez, R.; Martins, T. S.; Polyaniline inclusion into ordered mesoporous silica matrices: Synthesis, characterization and electrical transport mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*; **2018**; v.274; p.212–219.
- 59 – Bacani, R.; Toscani, L. M.; Martins, T. S.; Fantini, M. C. A.; Lamas, D. G., Larrondo, S. A; Synthesis and characterization of mesoporous NiO₂/ZrO₂-CeO₂ catalysts for total methane conversion. *Ceramics International*; **2017**; v.43; n.10; p.7851-7860.
- 60 – Bacani, R.; Toscani, L. M.; Martins, T. S.; Fantini, M. C. A.; Lamas, D. G., Structural studies of mesoporous ZrO₂-CeO₂ and ZrO₂-CeO₂/SiO₂ mixed oxides for catalytical applications. *Journal of Alloys and Compounds*; **2016**; v.671; p.396-402.
- 61 – Martins, T. S.; Cides da Silva, L. C.; Matos, J. R.; Fantini, M. C. A.; Local atomic structure of lanthanide complexes in cubic ordered mesoporous silica. *Journal of Alloys and Compounds*; **2013**; v.560; p.67-71.
- 62 – De Abreu Rosa, A. C.; Correa, C. M.; Faez, R.; Bizeto, M. A.; da Silva Martins, T.; Camilo, F. F; Direct synthesis of SILVER nanoparticles and polyaniline into the MESOPORES of SBA-15. *Journal of Polymer Research*; **2018**; v.25; n.8; p.1-9.
- 63 – Qiao, W.-T.; Zhou, G.-W.; Zhang, X.-T.; Li, T.-D.; Preparation and photocatalytic activity of highly ordered mesoporous TiO₂-SBA-15. *Materials Science and Engineering: C*; **2009**; v.29; n.4; p.1498-1502.
- 64 – Lachheb, H.; Ahmed, O.; Houas, A.; Nogier, J. P.; Photocatalytic activity of TiO₂-SBA-15 under UV and visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; **2011**; v.226; n.1; p.1-8.
- 65 – Ambrogi, V.; Latterini, L.; Marmottini, F.; Pagano, C.; Ricci, M.; Mesoporous Silicate MCM-41 as a Particulate Carrier for Octyl Methoxycinnamate: Sunscreen Release and Photostability. *Journal of Pharmaceutical Sciences*; **2013**; v.102; n.5; p.1468-1475.

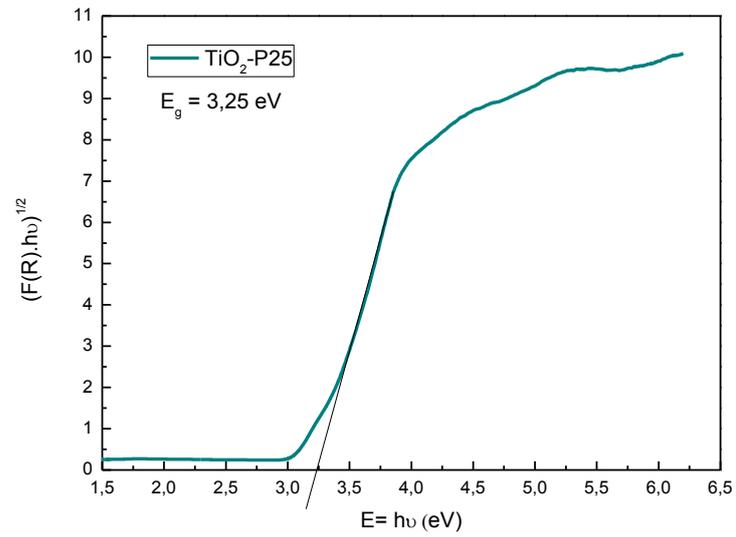
- 66 – Cabral, L. D. S.; Pereira, S. O.; Partata, A. K.; Filtros solares e fotoprotetores mais utilizados nas formulações no Brasil. *Revista Científica do ITPAC*; **2011**; v.4; n.3.
- 67 – Wahlberg, N. T.; Stenhagen, G; Larko, O.; Rosén, A.; Wennberg, A. M.; Wennerstrom, O.; Changes in Ultraviolet Absorption of Sunscreens After Ultraviolet Irradiation. *Journal of Investigative Dermatology*; **1999**; v.113; n.4; p.547-553.
- 68 – Miranda, M.S.; Silva, L.P.; Silva, J.C.G.E.; UV filter 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate: a structure, energetic and UV-vis spectral analysis based on density functional theory. *Journal of Physical Organic Chemistry*; **2013**; v.27; n.1; p.47-56.
- 69 – Yang, C. Y. W., Chen, Y. T.; Li, C. C.; Yu, H. C.; Chuang, Y. C.; Su, J. H.; Lin, Y. T.; Preparation of UV-filter encapsulated mesoporous silica with high sunscreen ability. *Materials Letters*; **2011**; v.65; n.6; p.1060–1062.
- 70 – Pasqualotto, S., Cebim, M. A., Flor, J., Davolos, M. R., Associação dos Filtros Solares inorgânico-orgânico: ZnO – 4-isopropildibenzoilmetano. *Química Nova*; **2007**; v.30; n.1; p.153-158.
- 71 – Iwasaki, M. T.; Preparação, propriedades e performance fotocatalítica de novos compósitos mesoporosos: tio₂-ce:sio₂. *Tese de mestrado*; **2017**; Diadema: Universidade Federal de São Paulo.
- 72 – López, R.; Gómez, R.; Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*; **2011**; v.61; n.1; p.1-7.
- 73 – Valencia, S.; Marín, J.M.; Restrepo, G.; Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticules Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment. *The Open Materials Science Journal*; **2010**; v.4, p.9-14 2010.
- 74 – Zhang, F.; Carrier, X.; Krafft, J.-M.; Yoshimura, Y.; Blanchard, J; Insight into the structure and localization of the titania overlayer in TiO₂-coated SBA-15 materials. *New Journal of Chemistry*; **2010**; v.34; n.3; p.508-516.
- 75 – Wang, J. et al. Mesoporous mixed metal oxides derived from P123-templated Mg–Al layered double hydroxides. *Journal of Solid-State Chemistry*; **2010**; v. 183, p. 2511–2515.
- 76 – Meynen, V.; Cool, P.; Vansant, E.; Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*; **2009**; v.125; p.170–223.

- 77 – Lee, H. I.; Kim, J. H.; Stucky, G. D.; Shi, Y.; Pak, C.; Kim, J. M.; Morphology-selective synthesis of mesoporous SBA-15 particles over micrometer, submicrometer and nanometer scales. *Journal of Materials Chemistry*; **2010**; v.20; n.39; p.8483-8487.
- 78 – Azimov, F.; Markova, I.; Stefanova, V.; Sharipov, Kh.; Synthesis and characterization of SBA-15 and Ti-SBA-15 nanoporous materials for DME catalysts. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*; **2012**; v.47; n.3; p.333-340.
- 79 – The International Union of Pure and Applied Chemistry; Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Appl. Chem.*; **1985**; V.57; n.4; p.603-619.
- 80 – Hung, N.; Hoan, N.; Nghia, N.; Synthesis and characterization of photocatalytic material TiO₂/SBA-15. *Nanoscience and Nanotechnology*; **2013**; v.3; p.19–25.
- 81 – Freitas, L. B. O.; Bravo, I. J. G.; Macedo, W. A. A.; Sousa, E. M. B.; Mesoporous silica materials functionalized with folic acid: preparation, characterization and release profile study with methotrexate. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*; **2015**; v.77; n.1 p.186–204.
- 82 – Giolito, I.; Ionashiro, M. A.; Nomenclaturas, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. *Cerâmica*; **1980**; v.26; n.121; p.17-24.
- 83 – Pangnakorn, P.; Nonthabenjawan, R.; Ekgasit, S.; Thammacharoen, C.; Pattanaargson, S.; Monitoring 2-Ethylhexyl-4-Methoxycinnamate photoisomerization on skin using attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy. *SAGE Journals*; **2007**; v.61; n.2; p.193-198.
- 84 – Rodrigues, N. D. N.; Staniforth, M.; Stavros, V. G.; Photophysics of sunscreen molecules in the gas phase: a stepwise approach towards understanding and developing next-generation sunscreens. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science*; **2016**; v.472; n.2195.
- 85 – Rashidzadeh, M.; Synthesis of high-thermal stable titanium dioxide nanoparticles. *International Journal of Photoenergy*; **2008**; v.2008; p.1-4.
- 86 – Yuan, M.; Zhang, J.; Yan, S.; Luo, G.; Xu, Q.; Wang, X.; Li, C.; Effect of Nd₂O₃ addition on the surface phase of TiO₂ and photocatalytic activity studied by UV Raman spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*; **2011**; v.509; n.21; p.6227-6235.
- 87 – Gartner, M.; Parlog, C.; Osiceanu, P.; Spectroellipsometric characterization of lanthanide-doped TiO₂ films obtained via the sol-gel technique. *Thin Solid Film*; **1993**; v.234; n.1-2; p.561-565.

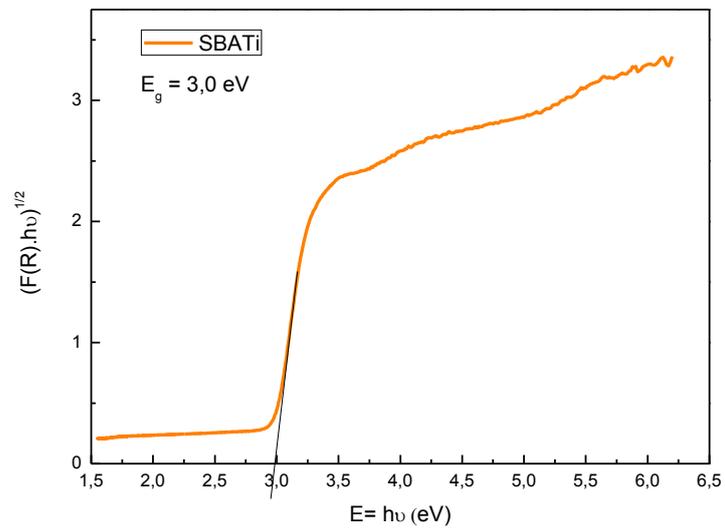
88 – Feltrin, J.; Sartor, M. N.; De Noni Jr. A.; Bernardin, A. M.; Hotza, D.; Labrincha, J.; A.; Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos: Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. *Cerâmica*; **2013**; v.59; n.352; p.620-632.

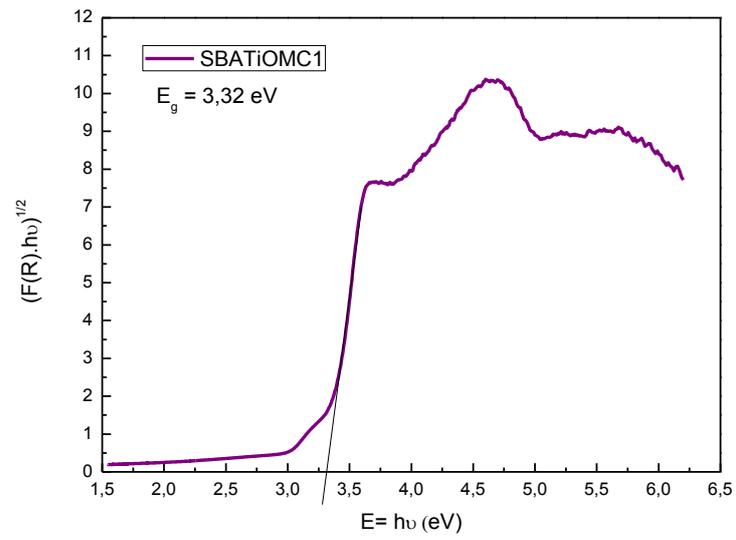
Apêndice A - Modelo de Kubelka-Munk para cálculo do *band gap* das amostras

A1: Método gráfico para cálculo do *band gap* da amostra TiO₂-P25



A2: Método gráfico para cálculo do *band gap* da amostra SBATi



A3: Método gráfico para cálculo do *band gap* da amostra SBATiOMC1**A4:** Método gráfico para cálculo do *band gap* da amostra SBATiOMC2