SHEILA PASQUALOTTO

Associação do filtro orgânico butil metoxi dibenzoil metano com o sistema óxido de zinco:óxido de titânio(IV) para aplicação em protetores solares.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho," como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química

.

Orientadora: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos

Araraquara
2010

FICHA CATALOGRÁFICA

Pasqualotto, Sheila
P284a Associação do filtro orgânico butil metoxi dibenzoil metano com o sistema óxido de zinco : óxido de titânio(IV) para aplicação em protetores solares / Sheila Pasqualotto. – Araraquara : [s.n], 2010
103 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Marian Rosaly Davolos

1. Química inorgânica. 2. Associação de filtros. 3. Filtros solares. 4. bmdm. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

DADOS CURRICULARES

SHEILA PASQUALOTTO

1. Dados pessoais

Nome: Sheila Pasqualotto

Nome em citações bibliográficas: PASQUALOTTO, Sheila

Sexo: Feminino

Filiação Celestino Pasqualotto e Ilda Teixeira dos Santos Pasqualotto

Nascimento 01/03/1983 - Guarulhos/SP – Brasil

2. Formação acadêmica

2003 - 2007 Graduação em Licenciatura Em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil

Orientador: Profa Dra. Marian Rosaly Davolos

Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

3. Trabalhos apresentados em congressos na forma de painel

1. PASQUALOTTO, Sheila, DAVOLOS, M. R., CEBIM, M. A., FLOR, J.
Association of organic-inorganic filters and its potential as a hybrid sunscreen, 2009. (Congresso, Apresentação de Trabalho)
Local: Rio de Janeiro; Cidade: Rio de Janeiro; Evento: 11th International Conference on Advanced Material - ICAM

2. PASQUALOTTO, Sheila, CEBIM, M. A., DAVOLOS, M. R.
The efects of TiO_2 incorporation into ZnO and its potential as inorganic filter in sunscreens, 2009. (Congresso, Apresentação de Trabalho)
Local: Pernambuco; Cidade: Porto de Galinhas; Evento: XV International Sol-Gel conference

3. PASQUALOTTO, Sheila, CEBIM, M. A., FLOR, J., DAVOLOS, M. R.
Associação de filtros orgânico (eusolex) e inorgânico (óxido de zinco) e estudo das interações do eusolex com o íon metálico., 2007. (Congresso,

Apresentação de Trabalho)
Local: UNESP - Presidente Prudente; Cidade: Presidente Prudente; Evento: XIX congresso de iniciação científica; Inst.promotora/financiadora: UNESP

4. PASQUALOTTO, Sheila, CEBIM, M. A., DAVOLOS, M. R.
Associação de filtros solares inorgânico-orgânico: ZnO - 4-isopropil dibenzoilmetano, 2007. (Congresso, Apresentação de Trabalho)
Local: Águas de Lindóia; Cidade: Águas de Lindóia; Evento: 30 Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química; Inst.promotora/financiadora: SBQ

5. PASQUALOTTO, Sheila, FERRARI, J. L., CEBIM, M. A., DAVOLOS, M. R.
Efeito do ultra-som e de diferentes porcentagens de edtas no tamanho de partículas de Gd_2O_3, 2006. (Congresso, Apresentação de Trabalho)
Local: 29º Reunião anual da SBQ; Cidade: Águas de Lindóia; Inst.promotora/financiadora: Sociedade brasileira de Química

6. PASQUALOTTO, Sheila, CEBIM, M. A., DAVOLOS, M. R.
Estudo de filmes de Gd_2O_3 por spin-coating, 2006. (Congresso, Apresentação de Trabalho)
Local: XVIII Congresso de Iniciação Cientifica.; Cidade: Bauru; Inst.promotora/financiadora: Unesp

7. PASQUALOTTO, Sheila, FERRARI, J. L., CEBIM, M. A., DAVOLOS, M. R.
Luminescência de $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ contendo ou não prata, 2006. (Congresso,Apresentação de Trabalho)
Local: 29º Reunião anual da SBQ; Cidade: Águas de Lindóia; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasielira de Química

8. PASQUALOTTO, Sheila, FERRARI, J. L., DAVOLOS, M. R.
Luminóforo $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ EM 1, 3, 5 e 7% a partir de hidroxicarbonato de gadolínio dopado., 2005. (Congresso,Apresentação de Trabalho)
Local: FCL - Araraquara; Cidade: Araraquara; Evento: XVII Congresso de iniciação cientifica; Inst.promotora/financiadora: UNESP

9. CAPANA, A. S., SCHIAVETTO, M. G., MIURA, C. E., PASQUALOTTO, Sheila, MARQUES, R. N., OLIVEIRA, O. M. M. F., OLIVEIRA, Luiz Antonio A de.

Experimentação em ensino de química: ligações químicas, uma nova abordagem., 2004. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Local: UFG; Cidade: Goiânia; Inst.promotora/financiadora: XII ENEQ

10. PASQUALOTTO, Sheila, FERRARI, J. L., DAVOLOS, M. R.

Preparação de Gd_2O_3 ou $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ at. a partir de hidroxicarbonatos para estudar o efeito do tratamento com complexantes., 2004. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Local: UNESP - Ilha Solteira; Cidade: Ilha Solteira; Evento: XVI Congresso de Iniciação Cientifica; Inst.promotora/financiadora: UNESP

11. PASQUALOTTO, Sheila, MIURA, C. E., CAPANA, A. S., SCHIAVETTO, M. G., LOPES, L., BONI, T. C., MEDEIROS, J. B., MARQUES, R. N., OLIVEIRA, O. M. M. F., OLIVEIRA, Luiz Antonio A de.

Uso de uma dinâmica transdiscipinar envolvendo DST através das propriedades ácido-base de uma solução., 2004. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Local: UFG; Cidade: Goiania; Inst.promotora/financiadora: XII ENEQ

4. Participação em eventos

1. 33° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010. (Congresso)
2. 11th International Conference on Advanced Material, 2009. (Congresso)
3. 30º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007. (Congresso)
4. XIX congresso de iniciação científica, 2007. (Congresso)
5. Mini-Reunião de Terras Raras/RENAMI, 2006. (Encontro)
6. 29º Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006. (Congresso)
7. XVIII Congresso de Iniciação Cientifica da UNESP, 2006. (Congresso)
8. XXXVI Semana da Química, 2006. (Encontro)
9. XVII Congresso de iniciação cientifica - Unesp, 2005. (Congresso)
10. XXXV Semana da Química, 2005. (Outra)
11. II encontro Paulista de Pesquisa em ensino de Química, III Fórum de

Professores de Química do Ensino Médio, III Evento de Educação em Química, 2005. (Encontro)

12. XVI congresso de iniciação científica, 2004. (Congresso)

13. II Evento de Educação em Química, 2004. (Encontro)

14. XIII ENEQ, 2004. (Congresso)

15. Participação no SIMPEQ - III Simpósio de Profissionais do Ensino de Química, Campinas, 12 a 13 / setembro, 2003. (Simpósio)

5. Organização de evento

1. XXXVI Semana da Química "Ciência, Tecnologia e Sociedade: A busca do Conhecimento", 2006. (Congresso, Organização de evento)

SHEILA PASQUALOTTO

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 20 de dezembro de 2010.

BANCA EXAMINADORA

Profª Drª Marian Rosaly Davolos
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima
Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP, Presidente Prudente

Drª Kassandra Azevedo Tadini
Natura Inovação e Tecnologia de Produtos Ltda – NATURA, Cajamar

Dedico este trabalho aos meus pais Celestino e Ilda e a minha irmã Graziele que tanto contribuíram para que eu pudesse chegar até aqui....Amo vocês!!!

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora Marian Rosaly Davolos não só pela orientação, confiança e paciência durante esses anos, mas também pela amizade.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Materiais Luminescentes (LML): Flavia, Renata, Higor, Jorge, Mariana, João, Gustavo, Maike, Daniel e Fernanda pelas discussões, descontrações e amizade, aqui agradeço em especial ao Marco que atuou como coorientador. Agradeço também aqueles que já concluíram seus trabalhos dentro do grupo, em especial à Juliana que contribuiu muito para a escolha do meu projeto.

Ao grupo Materiais Magnéticos e de Interfaces principalmente ao Prof. Dr. Miguel Jafelicci Júnior pelas discussões nos seminários de grupo.

A todos os funcionários do IQ, especialmente à Irene pelas inúmeras medidas de IV, à Neide pelos difratogramas de raios X, às meninas da biblioteca e da seção de pós-graduação.

Ao Rafael pelas medidas de refletância difusa na região do UV-Vís.

À Profa. Dra. Sandra Helena Pulcinelli e Juliana Flor por terem contribuído para a finalização deste trabalho com sugestões importantes no exame geral de qualificação.

À Adriana, pela amizade e companheirismo durante todos esses anos de república. Você é especial para mim!!

Às amigas Daniara, Alessandra, Patrícia, Rosilene, Thayz pela bela amizade que construímos durante a graduação, pós graduação e que será pelo resto de nossas vidas, mesmo que agora cada uma vai seguir um caminho diferente.

Aos amigos Marina e família, Daniela, Daiane e Regiane que sempre estiveram ao meu lado nos bons e maus momentos, agradeço em especial

aqui à Regi, que contribuiu com seu conhecimento na língua portuguesa e inglesa para a correção deste trabalho. Vocês sempre serão especiais para mim.

À Ana Paula, Cristiano e sua filhinha Raphaela, que além de primos têm se tornado grandes amigos.

À Capes pela bolsa concedida.

À banca examinadora dessa Dissertação: Prof. Dr. Sérgio Antonio Marques Lima e Dra. Kassandra Azevedo Tadini que contribuíram de maneira ímpar com seus conhecimentos e para a finalização dessa dissertação.

Em fim, ao meu namorado João Batista de Medeiros pela paciência, compreensão, amizade, companheirismo, etc.... Sem dúvida você me deu muita força e conselhos para que eu chegasse até aqui, e espero que continue me dando!!!

“A sabedoria é a essência da conquista. É iniciada nos sonhos, desenvolvida na coragem, eternizada no tempo.”

Bruno Raphael da Cunha Dobicz

RESUMO

A preocupação com a radiação ultra-violeta (UV) do espectro eletromagnético que atinge a superfície terrestre, devido ao aumento do índice de câncer de pele, tem incentivado a pesquisa de produtos para a proteção da pele. Este trabalho tem como objetivo a obtenção e estudo do filtro inorgânico ZnO:Ti^{4+} com 1, 5, 10, 20, 40, 50% em mol do dopante e a associação dos filtros dopados obtidos com o filtro orgânico 1-(4-*terc*-butilfenil)-3-(4-metoxifenil)propano-1,3-diona ou butil metoxi dibenzoil metano (bmdm), comercialmente denominado Eusolex 9020. Os filtros dopados foram obtidos pelo método sol-gel, com razão de hidrólise de 0,1 e de 0,01. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de absorção através de medidas de refletância difusa (RD), espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia na região do ultravioleta – visível (UV-Vís), difratometria de raios X (DRX), colorimetria, medidas de potencial zeta, razão UVA/UVB e comprimento de onda crítico foram calculados para conhecer o desempenho dos filtros na região do UVA. Os resultados de DRX indicam a formação da fase ZnO wurtzita para dopagens de até 10%. Acima dessa porcentagem de "dopante", observa-se a formação de fases de titanatos de zinco (Zn_2TiO_4 e $ZnTiO_3$). Os espectros no IV apresentam bandas referentes à ligação metal-oxigênio deslocadas para maiores números de onda com o aumento da quantidade de dopante, devido ao efeito da força de ligação e do tamanho do íon de titânio em relação ao de zinco nas interações metal-oxigênio. Os espectros de RD apresentam deslocamento das bandas para a região do visível. Os filtros dopados obtidos foram, então, associados com o filtro orgânico bmdm. Os filtros associados foram caracterizados pelas mesmas técnicas acima descritas. Nos espectros IV dos filtros associados, observa-se além da banda referente à ligação metal-oxigênio, desdobramento e deslocamento da banda referente ao grupo carbonila quando comparado com o bmdm livre, indicativo que há associação dos filtros. As bandas de absorção dos filtros dopados não abrangem toda a região UV como a dos filtros apenas associados, mas ainda absorvem a radiação UV. Assim, todos esses materiais têm potencial para aplicação como filtros solares, pois apresentam um bom desempenho óptico, absorvendo na região UVA e UVB do espectro

eletromagnético, com boa razão UVA/UVB, indicando eficiência para proteção tanto do UVA quanto do UVB.

Palavras chave: $ZnO:Ti^{4+}$. bmdm., Associação de filtros. Filtros solares.

ABSTRACT

The concern with UV radiation of the electromagnetic spectrum that reaches the earth's surface has encouraged the research of products for skin protection due to increased rates of skin cancer. This study aims to obtain and study the inorganic filter ZnO:Ti^{4+} with 1, 5, 10, 20, 40, 50 at% of doping and the association with doped filters developed through organic filter 1 - (4-tert- butyl phenyl) -3 - (4-methoxyphenyl) propane-1 ,3-dione or butyl methoxy dibenzoyl methane (bmdm), trade name Eusolex 9020®. Doped filters were obtained by the sol-gel method, with hydrolysis ratio of 0.1 and 0.01. The samples were characterized by absorption spectroscopy using diffuse reflectance (DR), infrared (IR) spectroscopy, ultraviolet - visible (UV-Vis), X-ray diffraction (XRD), colorimetric and zeta potential measurements. UVA/UVB ratio and critical wavelength were calculated to know the filter's performance in the UVA region. XRD results indicate the ZnO wurtzite phase formation step for doping levels up to 10%. Above this percentage of doping, phases of zinc titanates (Zn_2TiO_4 and $ZnTiO_3$) we observed. The IR spectra show bands of the metal-oxygen shifted to higher wave numbers and an increasing amount of dopant due to the bond strength and size effects of the titanium ion compared to zinc ion in metal-oxygen interactions. The RD spectra show shifts of bands for the visible region. Doped filters were then associated with the bmdm organic filter. The associated filters were characterized by the same techniques just described above. In the IR spectra of the associated filters, there is also the band on the metal-oxygen, splitting and shifting of the band related to the carbonyl group when compared with the free bmdm, that indicates an association between the filters. The absorption bands of doped filters do not cover the whole region as the UV filters just associates do, but also absorb UV radiation. Morever, all these materials have potential to be used as sunscreens, due to their good optical performance, that absorbs UVA and UVB in adequate ratio in the region of the electromagnetic spectrum that indicates an efficient protection for both UVA and UVB.

Key words: ZnO:Ti^{4+}. bmdm. Filters associates, Sunscreens

.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Artigos publicados desde a década de 30 referentes ao ZnO. Fonte: SciFinder Scholar usando como palavra chave óxido de zinco. 23

Figura 2 - Microscopia eletrônica de transmissão de varias morfologias do ZnO. 24

Figura 3 - Estruturas cristalinas do TiO_2: (a) rutilo, (b) anatase e (c) bruquita.(HEWER-dissertação de mestrado) 25

Figura 4 - Representação da fotoatividade do TiO_2. 26

Figura 5 - Fórmula estrutural do bmdm. 27

Figura 6: Espectro de absorção do bmdm 28

Figura 7 - Estrutura do PABA. 31

Figura 8 - Estrutura geral de uma betadicetona (a) e equilíbrio ceto-enólico da betadicetona. 31

Figura 9 - Representação do processo de atenuação da radiação UV nos filtros inorgânicos. 32

Figura 10 - Estrutura de filtros orgânicos 35

Figura 11 - Fluxograma representando o método de obtenção do ZnO. 40

Figura 12 - Fluxograma representando o método de obtenção do ZnO:Ti^{4+} nas várias porcentagens. 41

Figura 13 - Fluxograma representando o método de obtenção dos filtros associados. 42

Figura 14 - Representação esquemática da estrutura hexagonal do óxido de zinco (Wurtzita). 47

Figura 15 - DRX das amostras de ZnO e ZnO:Ti^{4+} com 1 e 5% do dopante tratadas termicamente a 600°C por 4 horas. 47

Figura 16 - DRX da amostra de ZnO:Ti^{4+} com 10% do dopante tratada termicamente a 600°C por 4 horas: (a) de 10 a 140 graus; (b) de 15 a ≈ 52 graus; (c) de 52 a ≈75 graus. 52

Figura 17 - DRX da amostra de ZnO:Ti^{4+} com 20 e 40% do “dopante” tratadas termicamente a 600°C por 4 horas. 55

Figura 18 - DRX da amostra de ZnO:Ti^{4+} com 50% do “dopante” tratadas termicamente a 600°C por 4 horas. 57

Lista de Figuras

Figura 19 - DRX da amostra de ZnO:Ti^{4+} com 50% do “dopante” tratadas termicamente a 600°C por 4 horas. De 19 a 75 graus. 58

Figura 20 - Espectros vibracionais das amostras de ZnO obtidas com razão de hidrólise [NaOH]/[Zn^{2+}+ Ti^{4+}]:(a) 0,1e (b) 0,01. 60

Figura 21 - Acetato na forma livre (a), e três possíveis formas de complexação: monodentada – M – (b), bidentada tipo quelato – Q – (c) e bidentada tipo ponte – P – (d). A carga global das espécies é obtida pela soma da carga de cada espécie coordenante. A quantidade Δ refere-se à diferença entre o número de onda da deformação $\delta(COO^-)$ assimétrico e $\delta(COO^-)$ simétrico. 62

Figura 22 - Espectros vibracionais, IV das amostras de ZnO:Ti^{4+} nas diferentes porcentagens do dopante, obtidas com razão de hidrólise [NaOH]/[Zn^{2+}+ Ti^{4+}] = 0,1. 63

Figura 23 - Espectros vibracionais das amostras de ZnO:Ti^{4+} nas diferentes porcentagens do dopante, obtidas com razão de hidrólise [NaOH]/[Zn^{2+}+ Ti^{4+}] = 0,01. 64

Figura 24 - Estrutura de bandas de um semicondutor do tipo n representado pela densidade de estado (SHRIVER &ATKINS, 2008). 65

Figura 25 - Espectros de UV-Vis. por refletância para as amostras de ZnO e ZnO:Ti^{4+} nas diferentes porcentagens com: (a) [NaOH]/[Zn^{2+} + Ti^{4+}] de 0,1; (b) ampliação da região de absorção. 66

Figura 26 - Espectros de UV-Vis. por refletância para as amostras de ZnO e ZnO:Ti^{4+} nas diferentes porcentagens com: (a) [NaOH]/[Zn^{2+} + Ti^{4+}] de 0,01 e (b) ampliação da região de absorção. 67

Figura 27 - Esquema representando as possíveis emissões em nanopartículas de ZnO. (e) representa o deslocamento da banda de condução em função do raio da partícula (**~1meR2** $*$), (h) o deslocamento da banda de valência em função do raio da partícula (**~1mhR2** $*$), e a linha pontilhada representa a posição energética de um nível profundo. Adaptado de van DijKen, et al., 2000. 70

Figura 28 - Representação do gráfico de Tauc para determinação do Eg para a amostra ZnO-0,01. 72

Figura 29 - Representação dos resultados do bandgap das amostras de ZnO e ZnO:Ti nas varias porcentagens com razão de hidrólise 0,1 e 0,01. 73

Figura 30 - Representação do cálculo da radiação UVA protegida de um filtro pelo método do comprimento de onda crítico. 75

Lista de Figuras

Figura 31 - Representação do cálculo da razão UVA/UVB. 76

Figura 32 - Índice de cor dos filtros de ZnO:Ti^{4+} nas diferentes porcentagens do dopante: (a)escala de cor; (b) ampliação de (a); (c) escala de cinza e (d) ampliação de (b). 79

Figura 33 - Potencial Zeta das amostras de ZnO:Ti^{4+} nas diferentes porcentagens do dopante. 80

Figura 34 - Representação das possíveis espécies a serem formadas na superfície da partícula variando-se o pH das suspensões de ZnO:Ti^{4+}. 81

Figura 35 - Espectro vibracional no IV do bmdm. 82

Figura 36 - Espectro vibracional da amostra bmdm-ZnO. 83

Figura 37 - Espectros vibracionais das amostras de bmdm-ZnO-Ti nas varias porcentagens. 83

Figura 38 - Espectros vibracionais da amostra de bmdm comparada com a amostra bmdm-ZnO-Ti-10% na região de 2000 a 400 cm^{-1}. 84

Figura 39 - Representação esquemática da associação do filtro orgânico na superfície do filtro inorgânico. 85

Figura 40 - Representação do bmdm dissociado 85

Figura 41 - Espectros vibracionais das amostras do bmdm e do complexo de bmdm com Zn^{2+}. 86

Figura 42 - Representação dos planos do ZnO. (MARTINS, et al., 2004). 87

Figura 43 - Espectro de RD das amostras dos filtros associados: (a) na região de 200 a 800 nm e (b) ampliação da região de 350 a 600 nm. 88

Figura 44 - Representação do deslocamento da banda de absorção através do bandgap. 90

Figura 45 - Índice de cor dos filtros de ZnO:Ti^{4+} associados ao bmdm: (a) escala de cor; (b) ampliação de (a); (c) escala de cinza e (d) ampliação de (c). 92

Figura 46 - Complexo do bmdm com titânio, sugerido por (EGERTON, et al., 2008). 93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distâncias interplanares (d) e intensidades relativas (I/I_0) para as amostras de ZnO puro e dopado com 1 e 5% de titânio calcinados a 600°C por 4 hora, em atmosfera de ar, bem como os dados da Ficha JC-PDF 36-1451. 49

Tabela 2 - Valores da intensidade, largura e FWHM dos três picos mais intensos (representados pelos planos hkl)do ZnO puro e ZnO:Ti^{4+} em 1 e 5%. 50

Tabela 3 - Distâncias interplanares (d) e atribuição dos planos hkl para o ZnO:Ti^{4+} com 10%: calcinados a 600°C por 4 horas bem como os dados da Ficha JC-PDF 36-1451 e JC-PDF 25-1164. 53

Tabela 4 - Valores da intensidade, largura e FWHM dos três picos mais intensos (representados pela atribuição dos planos hkl) do ZnO puro e ZnO:Ti^{4+} em 10%. 54

Tabela 5 - Distâncias interplanares (d) e hkl para o ZnO:Ti^{4+}, com 20%: calcinados a 600°C por 4 hora e Ficha JC-PDF 25-1164. 56

Tabela 6 - Distâncias interplanares (d) e hkl para o ZnO:Ti^{4+} com 40%: calcinados a 600°C por 4 hora e Ficha JC-PDF 39-190. 56

Tabela 7 - Distâncias interplanares (d) e hkl para o ZnO:Ti^{4+} com 50%: calcinados a 600°C por 4 horas e Ficha JC-PDF 26-1500 e JC-PDF 21-1276. 59

Tabela 8 - Tamanho de cristalito dos ZnO dopado com titânio. 60

Tabela 9 - Valores de E_g calculados pelo método TAUC para as amostras de ZnO e ZnO:Ti nas varias porcentagens com razão de hidrólise 0,1 e 0,01. 72

Tabela 10 - Classificação do desempenho de um filtro contra a radiação UVA calculado pela razão UVA/UVB (SPRINGSTEEN, et al., 1999). 76

Tabela 11 - Valores da razão UVA/UVB dos filtros de ZnO e ZnO:Ti nas várias porcentagens: (a) razão de hidrólise 0,1 e (b) razão de hidrólise 0,01. 76

Tabela 12 - Valores dos Comprimentos de onda críticos das amostras de ZnO-Ti nas várias porcentagens com razão de hidrólise de 0,1 e 0,01. 77

Tabela 13 - Valores L* a* b* de acordo com a CIE das amostras de ZnO:Ti^{4+} nas várias porcentagens. 79

Lista de tabelas

Tabela 14 - Símbolos utilizados para representar as amostras obtidas a partir da associação dos filtros inorgânicos dopados com bmdm. 81

Tabela 15 - Atribuições das bandas do Eusolex 9020 (ADATI, R. D.; 2006). 82

Tabela 16 - Valores da razão UVA/UVB dos filtros associados 90

Tabela 17 - Comparação da razão UVA/UVB dos filtros inorgânicos dopados e com estes associados. 91

Tabela 18 - λ_c para os filtros associados e comparação com os filtros dopados. 92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC – banda de condução.

Benzofenona– difenil metanona.

Bmdm – 1-(4-*terc*-butilfenil)-3-(4-metoxifenil) propano-1,3-diona ou butil metoxi dibenzoil metano, comercialmente conhecido como Eusolex 9020®, Avobenzona.

BV – banda de valência.

DRX – difratometria de raios X.

Eg – *bandgap* = diferença de energia entre a banda de Valencia (BV) e banda de condução (BC).

eV – elétron volt.

FWHM – largura a meia altura (full with at half maximum).

HCl – ácido clorídrico.

HNO_3 – ácido nítrico.

HOMO – Orbital molecular ocupado de maior energia.

IV – espectroscopia na região do infravermelho.

KNO_3 – nitrato de potássio.

LUMO – Orbital molecular vazio de energia mais baixa.

NaOH – hidróxido de sódio.

nm – nanômetros.

Oxibenzona – (2-hidroxi-4 metoxi fenil) fenil metanona.

PABA – ácido para-aminobenzóico.

PI – ponto isoelétrico.

RD – refletância difusa.

TiO_2 – dióxido de titânio.

UV – ultravioleta.

UVA – ultravioleta A.

UVB – ultravioleta B.

Uvinul A Plus® - dietil amino benzoato hexila 2-[(4-dietilamino)-2-hidroxibenzoil]benzoato.

UV-Vis.- espectroscopia na região do ultravioleta e visível.

Zn_2TiO_4 – α-titanato de zinco.

ZnO – óxido de zinco.

$ZnO:Ti^{4+}$ - óxido de zinco dopado com titânio.

$ZnTiO_3$ - titanato de zinco.

λ – comprimento de onda.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 22

2. OBJETIVOS 36

3. MATERIAIS E MÉTODOS 38

3.1. MATERIAIS 39

3.2. MÉTODOS 39

3.2.1. Obtenção de ZnO por sol-gel. 39

3.2.2. Preparação do ZnO:Ti^{4+} por sol-gel. 40

3.2.3. Associação dos filtros dopados com o filtro orgânico. 41

3.3. CARACTERIZAÇÃO 42

3.3.1. Difratometria de Raio X (DRX). 42

3.3.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV). 42

3.3.3. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis). 43

3.3.4. Potencial Zeta 43

3.3.5. Índices de cor 43

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 44

4.1. OBTENÇÃO DE ZNO E ZNO:Ti^{4+} POR SOL-GEL COM RAZÃO DE HIDRÓLISE DE 0,1 E 0,01. 45

4.1.1. Difratometria de Raios X (DRX) 46

4.1.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV). 60

4.1.3. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) por refletância difusa (RD). 65

4.1.4. Razão UVA/UVB e λ_C. 73

4.1.5. Índice de cor 78

4.1.6. Potencial Zeta. 80

4.2. ASSOCIAÇÃO DOS FILTROS ZNO:Ti^{4+} NAS DIFERENTES PORCENTAGENS DE DOPANTE COM BMDM. 81

4.3.1. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV). 82

4.2.2. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) por refletância difusa (RD). 87

4.2.3. Razão UVA/UVB e λ_c. 90

4.2.4. Índice de cor. 92

5. CONCLUSÕES 94

6. PERSPECTIVAS 96

REFERÊNCIAS 98

1.INTRODUÇÃO

Óxido de Zinco (ZnO)

A pesquisa com o ZnO começou gradualmente na década de 30, embora o pico de pesquisa desse material foi em 2000 (KLINGSHIRN, 2007). A partir daí, a pesquisa com o ZnO vem crescendo cada vez mais, como podemos observar na Figura 1.

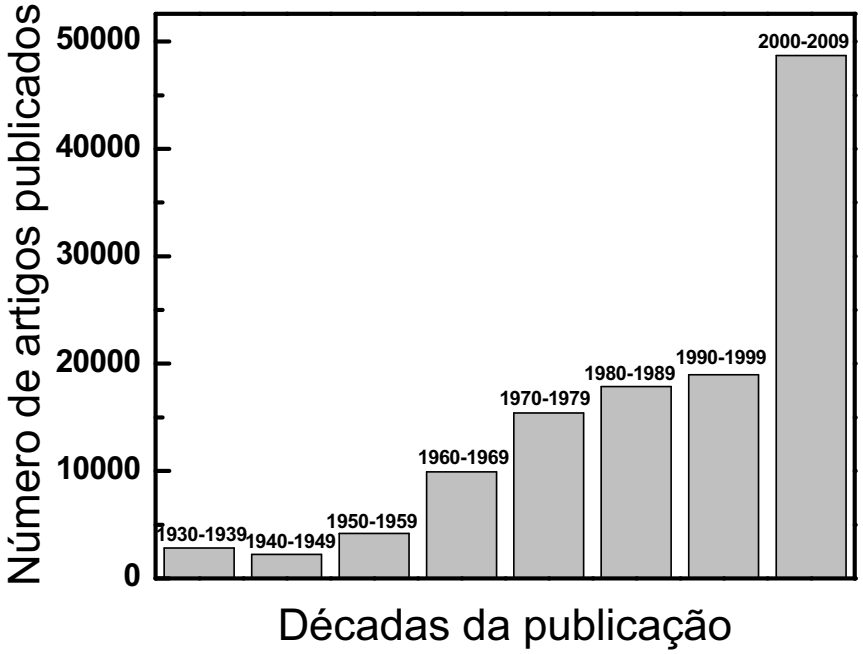


Figura 1 - *Artigos publicados desde a década de 30 referentes ao ZnO. Fonte: SciFinder Scholar usando como palavra chave óxido de zinco.*

É devido ao seu grande potencial para uma variedade de aplicações práticas que este material vem sendo estudado (DJURISIC; LEUNG, 2006). Este óxido apresenta boa condutividade e pode ser usado na forma de filmes finos para diversas aplicações, entre elas como sensores de gases (PARRA, et al., 2008; RANI, et al., 2008), como eletrodo transparente para células solares (GONCALVES, et al., 2008; GONCALVES, et al., 2009; RANI, et al., 2008), na indústria de tintas, materiais cerâmicos, como sensores químicos, transportes eletrônicos (FAN; LU, 2005), além de ser utilizado extensivamente na área de cosméticos, como maquiagem, pomadas, e formulações para protetores solares (SERPONE; DONDI; ALBINI, 2007).

O ZnO é um semicondutor do tipo n sendo este caráter provido de vacâncias de oxigênio e zinco intersticial, tem *bandgap* direto em torno de 3,4eV, e superfície polar (WANG, 2004). Essas características garantem as propriedades ópticas e elétricas desse material. Ademais, suas propriedades

são dependentes do tamanho da partícula (MEULENKAMP, 1998), esse óxido possui três estruturas: wurtzita, sal-gema e esfarelita, sendo a wurtzita a forma termodinamicamente mais estável.

Na literatura, estão descritos vários métodos de preparação de partículas de ZnO. Os métodos utilizados pelos autores se diferenciam em função da aplicação do material, pois a aplicação específica depende de forma e do tamanho médio das particulas controladas (KOUDELKA; HORAK; JARIABKA, 1994). Na Figura 2, por exemplo, as diferentes morfologias do ZnO foram obtidas variando-se as condições específicas da técnica de sublimação térmica da fase sólido vapor (WANG, 2004).

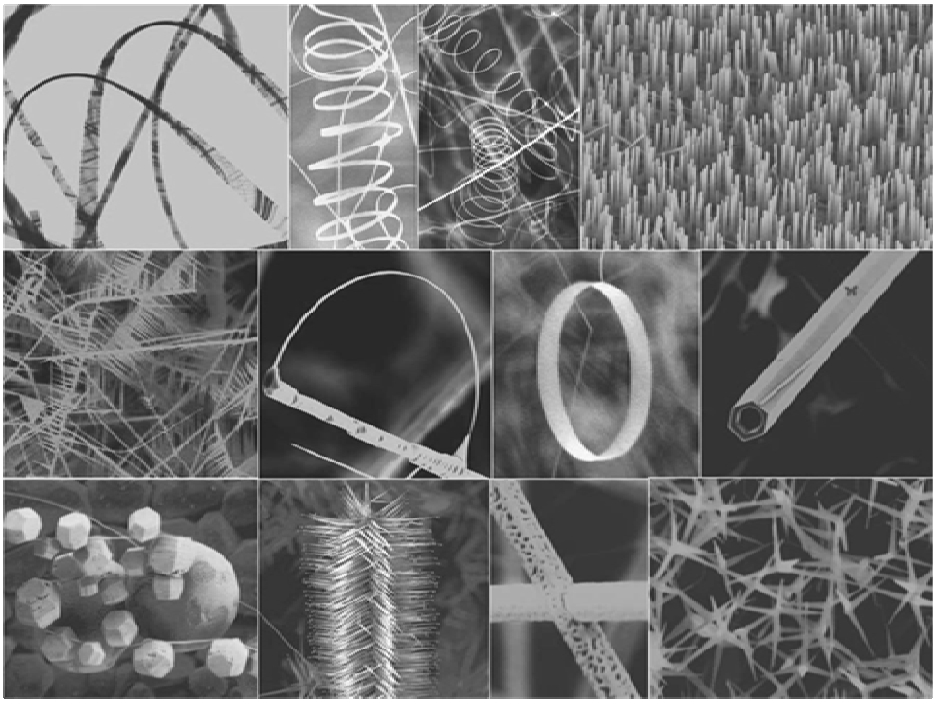


Figura 2 - *Microscopia eletrônica de transmissão de varias morfologias do ZnO.*

Outras técnicas também são utilizadas, tais como a síntese por transporte a vapor (FAN; LU, 2005), o método dos precursores poliméricos e a síntese pelo processo sol-gel, descrito a seguir.

O chamado “Processo sol-gel” descreve uma rota química (transição do sol para gel) para a preparação de materiais sólidos a partir de hidrólise e da condensação de precursores líquidos. Esse tipo de processo tem se tornado cada vez mais importante devido à diversidade de produtos que podem ser preparados (BRINKER, 1990).

Dois tipos principais de precursores metálicos podem ser utilizados: alcóxidos ou sais inorgânicos (cloretos, nitratos, acetatos, etc.). O processo é iniciado pela hidrólise controlada dos precursores, levando à formação de ligações M-OH. A hidroxilação de precursores inorgânicos ocorre principalmente pela modificação do pH da solução aquosa. A hidroxilação de alcóxidos é realizada pela adição de água. O resultado da hidrólise é um sistema coloidal, uma suspensão de óxidos/hidróxidos metálicos o "sol" (BRINKER, 1990). Portanto, o termo sol pode ser aplicado para definir uma dispersão de partículas coloidais (tamanho entre 1 e 100 nm) em um fluido. Reações subseqüentes de condensação dos "sois" podem levar a "géis", definido como um sistema formado pela estrutura rígida tridimensional de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico), que imobiliza o solvente formando um estado intermediário entre um sólido e um líquido (BRINKER, 1990).

A opção pela escolha do método é feita, muitas vezes, em função dos custos e equipamentos que estejam disponíveis para a preparação.

Dióxido de titânio (TiO_2)

O TiO_2 é um semicondutor do tipo p que se encontra sobre a forma de três estruturas cristalinas: a bruquita (ortorrômbica), o anatasio (tetragonal) e a rutila (tetragonal) (Figura 3),sendo as duas últimas as formações mais comuns.

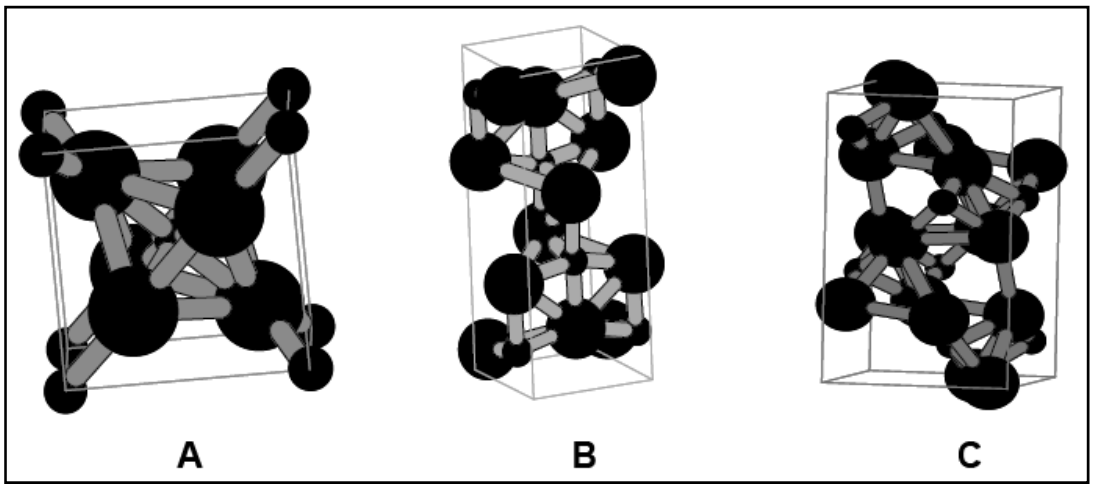


Figura 3 - *Estruturas cristalinas do TiO_2: (a) rutilo, (b) anatase e (c) bruquita.(HEWER-dissertação de mestrado)*

O principal alvo de estudo para o TiO_2 é como fotocatalisador de processos oxidativos, cujo mecanismo geral da fotocatálise é representado pela Figura 4

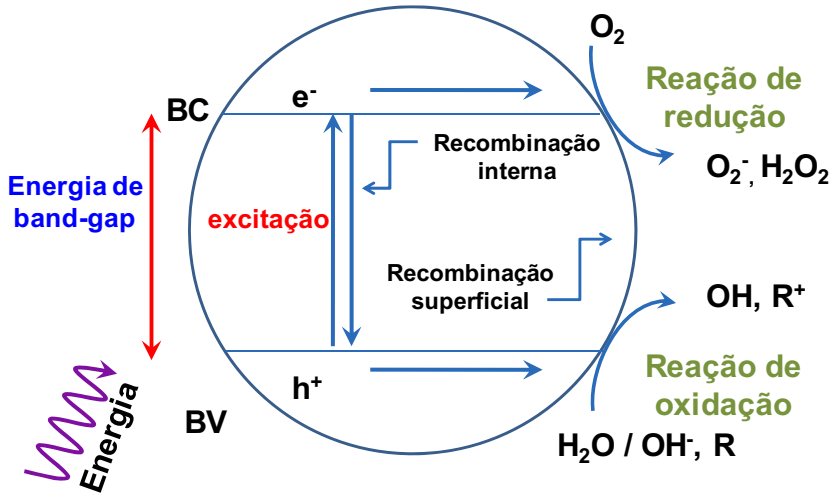


Figura 4 - *Representação da fotoatividade do TiO_2.*

Quando um foto catalisador é irradiado com energia igual ou superior ao seu *band-gap*, provoca a transferência de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando um par elétron/buraco em sua superfície. Esta lacuna pode oxidar água adsorvida na superfície do catalisador formando radicais hidroxilas, enquanto que o elétron na BC reage com o O_2 formando espécies de oxigênio reativas como peróxido e anions superóxidos. Um aspecto crítico deste processo é a alta probabilidade de recombinação elétron/buraco que compete com a separação entre as cargas foto degradada.

Tem sido demonstrado que o TiO_2 fotoexcitado é um catalisador para uma variedade de reações redox, incluindo descarboxilação de ácidos carboxílicos e produção de hidrogênio a partir de carboidratos (WAMER; YIN; WEI, 1997).

O TiO_2 tem boas perspectivas na purificação do ambiente, tais como na degradação de resíduos maléficos ao ser humano compostos orgânicos voláteis e malcheirosos (ZHU, et al., 2000), podendo ser usado também como um tipo de célula solar de energia (GANAPATHY; KARUNAGARAN; RHEE, 2010).

O TiO_2 não absorve radiação na região do visível. Dessa forma, a propriedade foto física desse óxido nessa região é predominantemente o da dispersão da luz. Por esta característica, o TiO_2 é muito utilizado na indústria de tintas como pigmento, bem como bastante útil na indústria de cosméticos. Por absorver e dispersar a radiação UV e por ser eficiente na radiação UV, este óxido tem sido utilizado como filtro inorgânico (WAMER; YIN; WEI, 1997).

Butil metoxi dibenzoil metano (bmdm)

O butil metoxi dibenzoil metano (Figura 5) cujo nome oficial proposto pela IUPAC é 1-(4-*terc*-butilfenil)-3-(4-metoxifenil) propano-1,3-diona, conhecido usualmente como Avobenzona e comercialmente como Eusolex 9020® é uma betadicetona apresentando dois pontos de coordenação, podendo complexar em metais de forma monodentada, bidentada (quelante) ou em ponte.

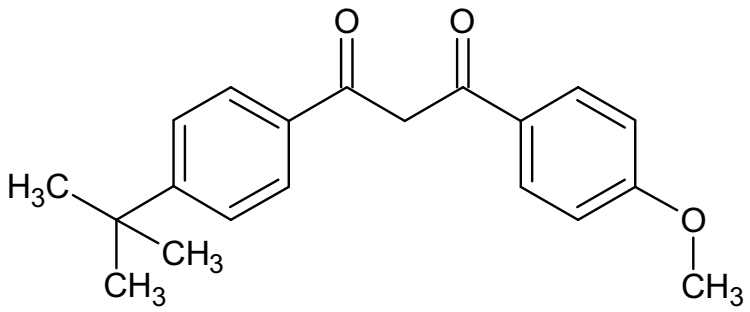


Figura 5 - *Fórmula estrutural do bmdm.*

Complexos do bmdm com íons terras-raras têm sido obtido para um melhor estudo das propriedades luminescentes por ser um reagente barato e de fácil obtenção e de complexação (ADATI, et al., 2009). Na indústria de cosméticos é utilizado como filtro solar que protege contra a radiação UVA (Figura 5).

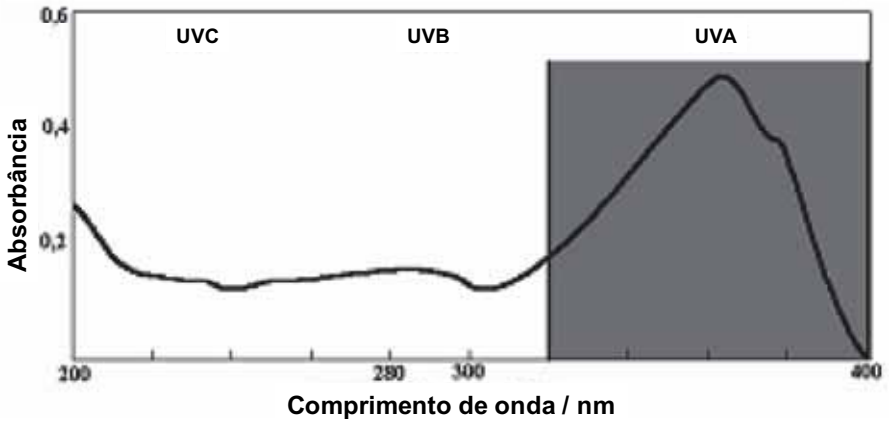


***Figura 6**:* Espectro de absorção do bmdm

O bmdm é conhecido por ser foto-instável devido ao seu equilíbrio ceto-enólico, assim tem-se investigado formas de estabilizar o bmdm para aplicação em protetores solar, sendo a maior parte patente (HUONG, et al., 2008). A associação do bmdm com outros filtros pode melhorar sua eficácia e aumentar sua estabilidade obtendo produtos protetores com melhor desempenho.

História dos protetores solares

Pouco se tem conhecimento a respeito de como as pessoas (Gregos e Egpicios) se protegiam do sol na antiguidade. Com a descoberta da tecelagem por volta de 5000 A.C., a vestimenta passou a fazer parte do cotidiano, protegendo, assim as pessoas do sol. Outro objeto que também contribuía para a proteção do sol era o guarda chuva.

Na antiguidade, devido a questões culturais, ter uma pele clara era o ideal entre as mulheres, já que sinalizava não só o ideal de beleza, como também demonstração de nobreza. E, por esse desejo de se ter a pele clara, originaram-se os cosméticos feitos de pó branco (geralmente sais de arsênio) (URBACH, 2001).

Em torno de 1800, os efeitos da radiação já eram estudados. Willian Herschel, por exemplo, descobriu outras radiações fora do visível. Após a descoberta da radiação ultravioleta por Ritter, William descreveu a sensibilidade à luz do eczema solar. Seguiram-se vários estudos, como por exemplo o de Windmark que, através de um experimento com solução ácida de sulfato de quinina, provou que o eritema (inflamação na pele, a vermelhidão da pele) era causado pela radiação ultravioleta (URBACH, 2001).Hoje se sabe o

quanto a radiação UV pode ser maléfica ao ser humano, causando não só o eritema como também câncer de pele.

A pele, maior órgão do corpo humano, revestimento protetor do corpo, que está em contato direto com o meio externo, é formada por três camadas distintas: a epiderme, a derme e a hipoderme. A epiderme é responsável pela formação do estrato córneo, que é o responsável por barrar substâncias penetrantes à pele, sendo assim alvo principal da radiação ultravioleta (WEBBER; RIBEIRO; VALASQUEZ, 2005).

A exposição do homem à radiação solar depende das características individuais, intensidade, freqüência da radiação e período do dia. Essa exposição traz benefícios ao ser humano, como, por exemplo, sensação de bem estar físico e mental. Em contrapartida, se não se tomar os devidos cuidados quanto ao tempo de exposição, a radiação pode causar prejuízos ao organismo (DE PAOLA, et al.,1998).

A radiação solar é composta por larga faixa do espectro eletromagnético (desde os raios X até as ondas de radio). Quando essa radiação atravessa a atmosfera da Terra, alguns desses comprimentos de onda são filtrados (SCHUELLER, et al., 2000 e MASSON, et al., 2003). O espectro solar que atinge a superfície da Terra é formado pelas seguintes radiações: - Infravermelha (acima de 800 nm): (IV) radiação percebida pela forma de calor; - Visível (400-800 nm): (Vis.) radiação percebida através das diferentes cores detectadas pelo sistema óptico humano; - Ultravioleta (100-400 nm): (UV) radiação percebida através das reações fotoquímicas.

A luz ultravioleta causa maior preocupação, pois as reações fotoquímicas podem estimular a produção da melanina, cuja manifestação é visível sob a forma de bronzeamento da pele, ou pode levar desde a produção de inflamações até graves queimaduras (SCHUELLER, et al., 2000). Também há a possibilidade de ocorrer mutações genéticas e comportamentos anormais das células, há maior risco de câncer de pele e também o foto-envelhecimento precoce da pele (OSTERWALDER, et al., 2004).

Uma convenção dermato-fotobiológica internacional dividiu a radiação UV em 3 faixas:

UVA – (320-400 nm): é a radiação que mais penetra na pele. Estimula o bronzeamento e a pigmentação, estando ligada ao envelhecimento da pele

(OSTERWALDER, et al., 2000). Freqüentemente não causa o eritema. É a radiação mais abundante na superfície da Terra (STEINER, 1995) 95%.

UVB – (290-320 nm): Estimula a produção da vitamina D (OSTERWALDER et al., 2000). Mesmo sendo mais energética que a UVA, essa radiação possui menor poder de penetração na pele (MASSON et al., 2003), afetando especialmente a camada epidérmica, onde causa eritema (queimadura solar) (OSTERWALDER et al., 2000). A exposição freqüente à intensa radiação UVB pode causar lesões no DNA, aumentando os índices de mutações fatais sob a forma de câncer de pele (STREILEIN et al., 1994, OSTERWALDER et al., 2000)

UVC – (100-280): Radiação extremamente lesiva nos seres vivos por ser bastante energética (STEINER, 1995, STREILEIN et al., 1994). Essa radiação é absorvida pela camada de ozônio (DE PAOLA, 1998, MASSON et al., 2003, SCHUELLER et al., 2000).

Devido a esses indesejáveis males causados pela radiação UV, surge a necessidade do uso de protetores solares, também denominados fotoprotetores. A fotoproteção surge da capacidade de interação de certos compostos químicos (filtros) com a radiação UV para dissipação de energia (SCHUELLER et al., 2000).

O primeiro protetor solar surgiu em 1928, nos Estados Unidos, com uma emulsão que continha duas substâncias capazes de bloquear a radiação maléfica do espectro solar: o benzil salicilato e o benzil cinamato. Porém, somente em 1936 é que foi comercializado o primeiro protetor solar por um químico chamado E. Schueller. Hoje, temos no mercado uma classe de compostos absorvedores UV, tais como os *p*-aminobenzoatos e seus derivados, além dos cinamatos, benzofenonas, dibenzoil-metanos, entre outros.

O PABA (ácido para-aminobenzóico) (Figura 7) foi o primeiro composto a ser patenteado como filtro UV. Foi o filtro mais utilizado nos protetores solares que eram comercializados nos anos 50 e 60.

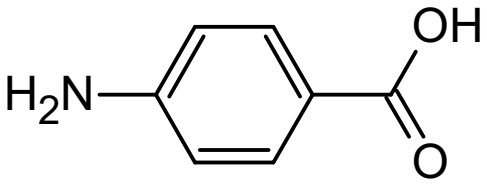


Figura 7 - *Estrutura do PABA.*

A absorção do PABA se da através da completa deslocalização dos elétrons do grupo amino para o grupo receptor de elétrons (ácido carboxílico). Essa deslocalização ocorre passando pelo anel aromático. A energia correspondente para a transição eletrônica ocorre em comprimentos de onda correspondente a radiação UVB do espectro eletromagnético (LOWE, 2007).

As betadicetonas são incluídas na nova classe de filtros solares. A absorção se dá através do equilíbrio ceto-enólico (Figura 8). Porém, estes filtros são degradados após serem expostos a radiação UV (TARRAS-WAHLBERG et al. 1999), motivo pelo qual os rótulos de protetores solares descrevem que o produto deve ser aplicado de duas em duas horas, outro motivo está relacionado com a resistência a água.

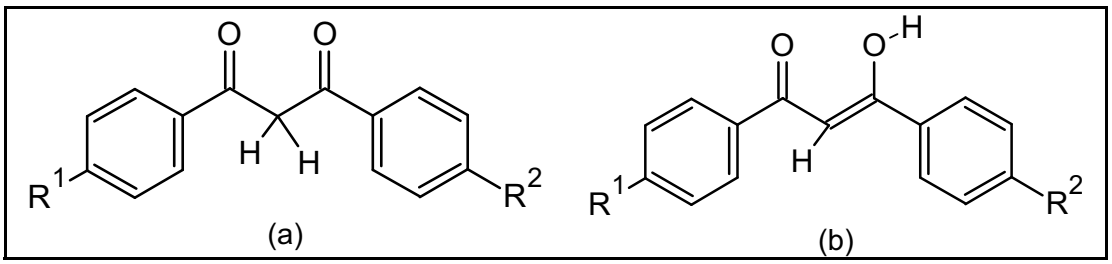


Figura 8 - *Estrutura geral de uma betadicetona (a) e equilíbrio ceto-enólico da betadicetona.*

A princípio, foram desenvolvidos protetores para proteger a pele somente contra os raios UVB, causadores das queimaduras solares, sendo o bronzeamento feito por meio da radiação UVA algo aceito. Com o crescente conhecimento a respeito da radiação UVA, ficou evidente que, para reduzir o risco de câncer de pele causado por exposição ao sol, a pele precisava ser protegida, não apenas contra os raios UVB, mas contra toda a gama UVA/UVB (ANANTHASWAMY et al., 1997). Em conseqüência desse estudo, nasceu um novo conceito: um protetor solar eficiente deveria prevenir não apenas contra queimaduras, mas também ser capaz de reduzir o acúmulo de todas as lesões

induzidas pela radiação que podem aumentar o risco de alterações fatais ao organismo (OSTERWALDER, et al., 2000).

Os filtros UV para cosméticos precisam, portanto, ser química e fotoquimicamente estáveis. Caso não o sejam, ligações químicas podem ser rearranjadas levando a formação de novas moléculas, cujo poder de absorver UV seja reduzido ou, mesmo, anulado, e suas propriedades toxicológicas alteradas. Portanto, a energia luminosa absorvida pelos filtros UV (se não for refletida ou dispersada) deve ser simplesmente absorvida e transformada em energia térmica inofensiva (OSTERWALDER, et al., 2000).

Existem duas classes de filtros que são utilizados hoje no mercado: a classe dos filtros inorgânicos, também denominados erroneamente de filtros físicos, cuja representação é dada pelos óxidos ZnO e TiO_2, e a classe dos filtros orgânicos, também denominados erroneamente de filtros químicos, esses representados por moléculas orgânicas (FLOR; CORREA; DAVOLOS, 2007).

ZnO e TiO_2 como filtros solares inorgânicos

Estes dois óxidos representam a classe de filtros solares inorgânicos também denominados erroneamente de filtros físicos, pois além de absorverem, também refletem no visível e dispersam a radiação UVA/UVB da luz solar. Como refletir e dispersar são fenômenos físicos, tem-se, então, a denominação de filtros físicos (SERPONE; DONDI; ALBINI, 2007). Assim, a atenuação da radiação UV por esses óxidos ocorre através da combinação do espalhamento e da absorção (Figura 9). Esses fenômenos são determinados pelo índice de refração, pelo tamanho da partícula, pela dispersão na emulsão e pela espessura do filme que se forma na pele quando o protetor é aplicado.

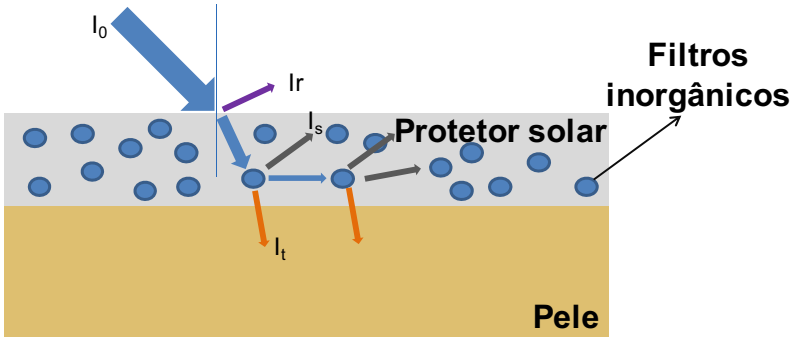


Figura 9 - *Representação do processo de atenuação da radiação UV nos filtros inorgânicos.*

A radiação incidente sofre várias interações durante seu caminho na camada de protetor solar que está sobre a pele até chegar à pele propriamente dita. Sendo que, parte da radiação incidente é perdida por reflexão especular para a superfície do protetor, antes do raio incidente ser refratado dentro da camada do protetor. Neste ponto a radiação é atenuada pela interação com as partículas do filtro por espalhamento e por absorção e o resíduo transmitido para dentro da camada da pele. Como a radiação é espalhada pra todos os lados, outras partículas recebem a luz que foi espalhada e novamente há absorção e espalhamento.

Assim, a radiação que chega até a pele (I_t) é composta pelos resíduos da radiação incidente (I_0) descontado toda a radiação que se perde sobre a forma de radiação espalhada (I_s), radiação absorvida (I_a) e por reflexão especular (I_r)(Equação 1).

$$I_t = I_0 - (I_r + I_s + I_a)$$ Equação 1

Esses filtros solares representam a forma mais segura e eficaz para proteger a pele, por apresentarem baixo potencial de irritabilidade e por serem quimicamente estáveis (BECHERI, et al., 2008). São também preferencialmente utilizados na forma microfina, pois em tamanhos maiores, podem espalhar a luz visível e ocasionar o indesejável efeito branco sobre a pele dos usuários (PINNELL, et al., 2000). Deve-se, entretanto, tomar devido cuidado quanto ao tamanho de partículas, já que o TiO_2 promove reações fotocatalíticas quando expostos à radiação UV (DUNFORD, et al., 1997), o que pode levar a possíveis efeitos tóxicos devido à liberação de radicais livres (formação de radicais hidroxilas que atua como iniciador de reações oxidativas) em ambiente aquoso, conforme foi demonstrado na Figura 4.

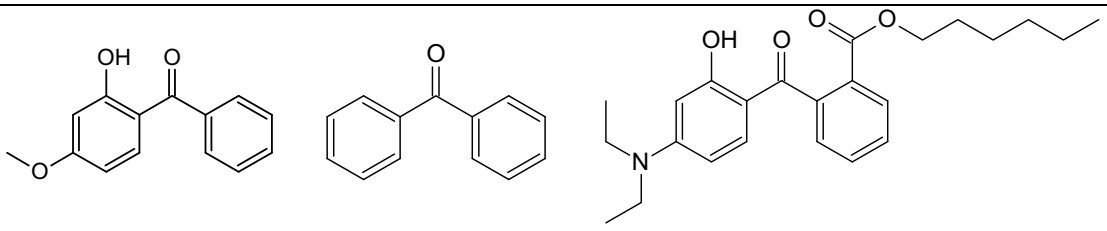
Mesmo utilizando versões micronizadas, algumas interações não muito favoráveis associadas ao uso dos filtros solares inorgânicos podem ocorrer. Os pigmentos microfinos precisam estar muito bem dispersos na emulsão para que se tenha eficácia, tendo em vista que a má dispersão irá reduzir o desempenho do produto. Pigmentos microfinos também precisam ser mantidos em suspensão de modo que não ocorra aglomeração das partículas, pois se as partículas dos pigmentos começarem a coalescer e formarem agregados

maiores, o desempenho final do produto irá decair com o tempo. Assim, um ponto importantíssimo que deve ser levado em consideração na utilização de micro partículas é que se o pH da emulsão utilizada for igual ao pH do ponto isoelétrico, o pH na qual a superfície do sólido passa a ter carga zero, as micro partículas irão coalescer (JOHNCOCK, 2000). O ponto de carga zero para cada pigmento microfino irá variar, dependendo do tratamento da superfície (SCHRADER, JAKUPONVIC, BALTES, 1994).

O TiO_2, um excelente protetor UV, é considerado um grande candidato a ser utilizado em produtos cujo objetivo é a obtenção de um alto FPS de largo espectro. O ZnO, por sua vez, é extremamente efetivo na atenuação da radiação UVA e UVB. Se acaso o perfil de proteção de nenhum deles é o desejado para aplicação requerida, existe uma infinidade de potenciais misturas de TiO_2 e ZnO para uma formulação (FLOR; CORREA; DAVOLOS, 2007). Há que se ressaltar, porém, que muitas formulações não apresentam somente filtros inorgânicos. Para uma melhor proteção da pele contra os raios UV, é comum utilizar também filtros orgânicos.

Filtros orgânicos

Os filtros orgânicos, também classificados inadequadamente como filtros químicos, são representados por moléculas orgânicas capazes de absorver radiação UV e transformá-la em radiações de menores energias, a princípio inofensivas ao ser humano. Em geral, essas moléculas orgânicas são essencialmente compostos aromáticos com grupos carboxílicos (SCHUELLER, et al., 2000). Eles são classificados tanto como filtros UVA, isto é, aqueles derivados da benzofenona, antranilato e dibenzoilmetano, quanto como filtros UVB, tais como os derivados do ácido *p*-aminobenzóico (PABA), de salicilatos, cinamatos e da cânfora. As estruturas de alguns filtros orgânicos estão representadas na Figura 10.



Benzofenona 3 | Benzofenona | Diethylamino hidroxy benzoyl hexil benzoate

Figura 10 - *Estrutura de filtros orgânicos*

Devido à foto-instabilidade existem restrições para o uso combinado dos filtros orgânicos (SERPONE et al., 2007). As combinações de filtros orgânicos são, muitas vezes, interessantes do ponto de vista da formulação, pois geram protetores chamados de absorvedores amplos nas regiões do UVA e UVB. Na sua grande maioria, contêm grupos doadores de elétrons, como uma amina, por exemplo, na posição *orto* ou *para* do anel aromático. Sua absorção dá-se pela transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ (HOMO →LUMO). Os elétrons excitados, ao retornarem para o estado fundamental, liberam o excesso de energia na forma de calor (FLOR; C0RREA; DAVOLOS, 2007), o que pode contribuir com um pequeno efeito de aquecimento sobre a pele, uma vez que a maioria dos filtros solares libera tal energia na região do infravermelho (SCHUELLER, et al., 2000).

Pelo fato de a maioria dos filtros orgânicos apresentarem anel benzênico, estes podem causar irritabilidade à pele. Outra desvantagem é que pode haver uma permeação de alguns desses filtros para o interior da pele.

2. OBJETIVOS

Para contribuir com o estudo de filtros para a formulação de protetores solares, o presente trabalho tem como objetivo a obtenção de partículas de ZnO e ZnO:TiO_2 (filtros inorgânicos) dopadas e/ou compósito com forma e tamanho de partículas controladas. Esses materiais inorgânicos serão utilizados como precursores para a formação de filtros híbridos orgânico-inorgânicos visando aplicá-los em protetores solares. Espera-se que estes novos filtros apresentem uma melhor absorção da radiação UV e conseqüentemente atuem como filtros solares mais eficientes que os seus precursores. O filtro orgânico selecionado foi o 1-(4-*terc*-butilfenil)-3-(4-metoxifenil) propano-1,3-diona ou butil metoxi dibenzoil metano (bmdm) Eusolex 9020® (Figura 5). Os filtros selecionados para a realização desse trabalho são filtros que interagem com a região UVA e/ou UVB do espectro eletromagnético.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Acetato de zinco P. A.– $Zn(C_2H_3O_2)_2.2H_2O$ – Synth

Isopropanol P. A. – C_3H_8O – Synth

Hidróxido de sódio P. A.– NaOH – Synth

Ácido clorídrico P.A. – HCl – Synth

Tetraisopropóxido de titânio 97% – $Ti(C_3H_7O)_4$

Butil metoxi dibenzoil metano $C_{20}H_{22}O_3$ – Galena

Hidróxido de amônia P.A. – NH_4OH – QUEMIS

Etanol anidro – C_2H_6O – Synth

Ácido nítrico 65% – HNO_3 – QUEMIS

3.2. Métodos

3.2.1. Obtenção de ZnO por sol-gel.

Para a obtenção de ZnO, primeiramente o acetato de zinco di-hidratado ($Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$), foi dissolvido em etanol anidro e a solução foi mantida sob refluxo por 3 horas. Após o refluxo, a solução foi, então, submetida em banho de ultrassom por 20 minutos com adição de solução de NaOH para a hidrólise e controle do tamanho de partículas de ZnO formadas (adaptação da metodologia descrita por TOKUMOTO, et al., (1999). O precipitado foi separado por centrifugação, lavado com etanol e seco em dessecador contendo sílica. O pó resultante formado pela mistura de óxido e hidróxido de zinco foi tratado termicamente a 600ºC visando obter apenas óxido de zinco.

As amostras de ZnO foram preparadas com concentração de metal de 0,1 $mol.L^{-1}$; razão de hidrólise ($[NaOH]/[Zn^{2+}]$) de 0,1 e 0,01 sendo a solução de NaOH adicionada gota a gota com o sistema em banho de ultrassom a 0ºC.

A Figura 11 representa o método de obtenção de ZnO.

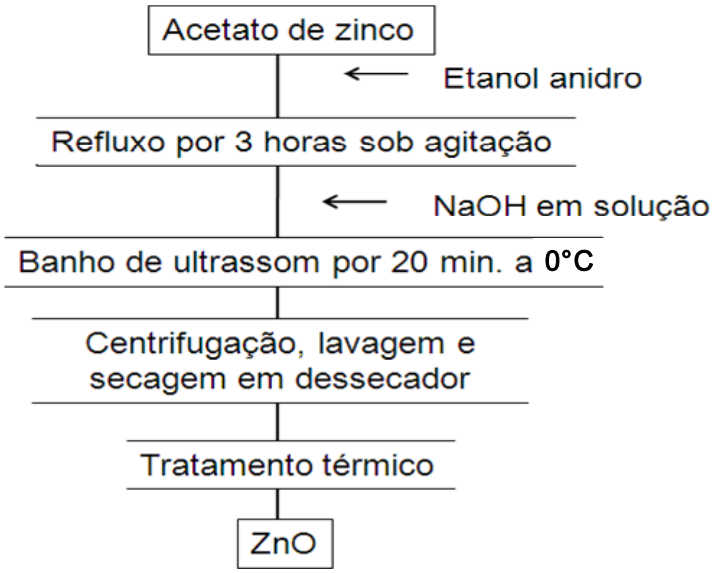


Figura 11 - *Fluxograma representando o método de obtenção do ZnO.*

As amostras nas quais foram preparadas com razão $[NaOH]/[Zn^{2+}] = 0,1$ serão abreviadas a ZnO-0,1 e as amostras cuja razão $[NaOH]/[Zn^{2+}] = 0,01$ serão abreviadas a ZnO-0,01.

3.2.2. Preparação do ZnO:Ti^{4+} por sol-gel.

O procedimento para a dopagem foi semelhante ao da obtenção de ZnO puro. O precursor isopropóxido de titânio solubilizado em isopropanol foi adicionado à solução de Zn^{2+} em etanol que estava sob banho de gelo, logo após, foi adicionado a solução NaOH para que a hidrólise ocorresse. É importante ressaltar que não foi utilizado água ou etanol para solubilizar o isopropóxido, pois o precursor hidrolisa.

Nesse estudo, as concentrações de Ti^{4+} foram de: 1, 5, 10, 20, 40, 50% em mol, em relação ao Zn^{2+}. A razão entre Zn^{2+} e Ti^{4+} utilizada determinará a formação do titanato, sendo que em proporções de 1:1 pode-se obter o titanato.

As amostras de ZnO:Ti^{4+} foram preparadas com concentração de metais de 0,1 $mol.L^{-1}$; razão de hidrólise ($[NaOH]/[Zn^{2+}+ Ti^{4+}]$) de 0,1 e 0,01 sendo a solução de NaOH adicionada gota a gota e banho de ultrassom a 0ºC.

As amostras dopadas cuja razão de hidrólise é $[NaOH]/[Zn^{2+}+ Ti^{4+}] = 0,1$ tratadas termicamente a 600 °C são nomeadas ZnO-Ti-X%-0,1. As amostras com razão $[NaOH]/[Zn^{2+}+ Ti^{4+}] = 0,01$ também tratadas termicamente são

nomeadas de ZnO-Ti-X%-0,01. Em ambos os casos X varia de 1 a 50% nesta representação.

A Figura 12 representa o esquema do método de obtenção de ZnO:Ti^{4+} nas várias porcentagens.

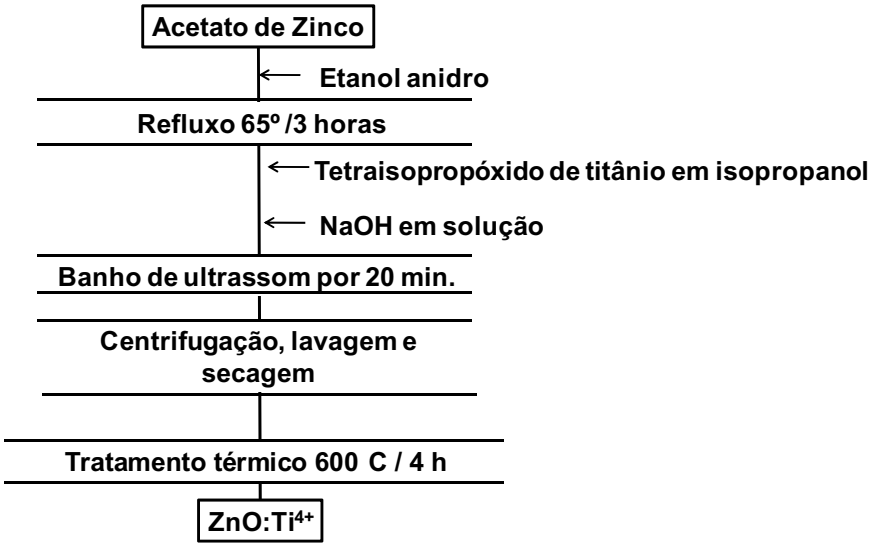


Figura 12 - *Fluxograma representando o método de obtenção do ZnO:Ti^{4+} nas várias porcentagens.*

3.2.3. Associação dos filtros dopados com o filtro orgânico.

Para a obtenção dos filtros associados, ZnO:Ti^{4+} , nas seis diferentes porcentagens, foram suspensos em soluções de água e etanol (10 e 40 mL respectivamente) em banho ultrassônico utilizando ultrassom UNIQUE, modelo USC 2850A, freqüência de 25 kHz por 30 minutos e o pH dessas suspensões foi ajustado para 7 com HNO_3 0,1 mol.L^{-1}. Paralelamente, o filtro orgânico bmdm foi dissolvido numa solução de etanol e água, mesma proporção da utilizada nos filtros inorgânicos e a solução foram mantidas sob agitação magnética por 30 minutos. A solução do filtro orgânico foi, então, vertida sobre as suspensões contendo o óxido dopado e as misturas foram mantidas em refluxo por 3h a 60 °C. As suspensões foram centrifugadas, lavadas com etanol e secas em dessecador contendo sílica, obtendo-se assim seis diferentes amostras de filtros associados que serão nomeadas de bmdm-ZnO-Ti-X%, com X variando de 1 a 50%. A Figura 13 apresenta o esquema do método de obtenção dos filtros associados.

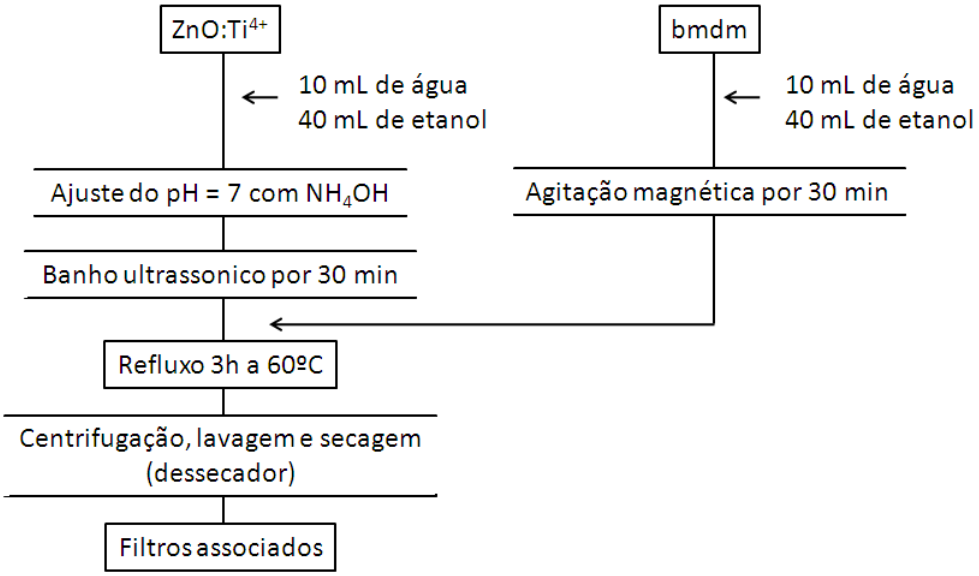


Figura 13 - *Fluxograma representando o método de obtenção dos filtros associados.*

3.3. Caracterização

3.3.1. Difratometria de Raio X (DRX).

Obteve-se os difratogramas de raios X pelo método do pó para análise da estrutura cristalina. Para a análise de rotina, utilizou-se um difratômetro de raios X modelo D5000 da SIEMENS, variando o ângulo de incidência de 4° a 70°, sob radiação Kα do cobre e monocromador de grafite, com passo de 0,05°/1s. Para análise em passo lento, utilizou-se o difratômetro de raios-X modelo Rint 2000 da Rigaku, variando o ângulo de incidência de 10° a 140° com passo de 0,02°/2s.

3.3.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV).

Os espectros das amostras dos filtros na forma de pó foram obtidos utilizando pastilhas das mesmas em KBr (aproximadamente 1:90) na região entre 400 a 4000 cm^{-1}, utilizando-se espectrofotômetro infravermelho Perkin Elmer Espectrum 2000.

3.3.3. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).

As análises espectroscópicas por refletância foram realizadas na forma de pó e registradas no espectrofotômetro Cary 5G / duplo feixe com lâmpada de deutério e de tungstênio (realizado no Instituto de Química da Unicamp – Campinas).

3.3.4. Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta foram realizadas em equipamento Malvern ZS (zetasizer), modelo HPPS (High Performance Particle Size). As amostras foram suspensas em solução de KNO_3 0,1 mol L^{-1} e o potencial medido variando–se o pH em 0,5 no intervalo de 4 a 12. Para ajustar o pH foi utilizado HCl 0,1 mol L^{-1}, NaOH 0,1 e 0,01 mol L^{-1}.

3.3.5. Índices de cor

As medidas de índice de cor foram realizadas com a amostra na forma de pó e registradas no espectrofotômetro Konika-Minolta CM-2500d com observador a 10° e fonte de iluminação D65.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Obtenção de ZnO e ZnO:Ti^{4+} por sol-gel com razão de hidrólise de 0,1 e 0,01.

A preparação de ZnO a partir de acetato de zinco di-hidratado em etanol no processo sol-gel passa, geralmente, por quatro estágios quando o acetato é dissolvido à temperatura ambiente: solvatação, hidrólise, polimerização e transformação para ZnO. O precursor acetato de zinco é primeiro solvatado pelo etanol e, a partir dessa etapa, o tipo de solvente empregado é importante, pois, as dimensões das moléculas do solvente bem como sua atividade têm influência sobre o produto. Sendo o etanol uma molécula pequena, não há tanta interação entre suas cadeias carbônicas, gerando assim partículas de ZnO mais dispersas. Se, ao contrário, fosse utilizado como solvente moléculas com cadeia carbônica maior, tal como o isopropanol, como há maior interação entre a parte apolar dessas moléculas, as partículas de óxido não seriam separadas completamente, apresentando-se na forma de aglomerados (ZHU, et al., 2000). Nesse sentido, visando obter partículas de ZnO mais dispersas, o solvente utilizado nessa preparação foi o etanol. Assim, o etanol pode reagir mais facilmente para formar um precursor polimérico com um maior grau de polimerização, que é necessário para converter em sol-gel (RANI, et al., 2008).

Após ser solvatado, o acetato de zinco é hidrolisado pelo NaOH adicionado, resultando em um gel coloidal de hidróxido de zinco (Equação 2).

$$Zn(CH_3OO)_3.2H_2O + 2NaOH \rightarrow Zn(OH)_2 + 2CH_3COONa + 2H_2O \quad \text{Equação 2}$$

As hidroxilas do $Zn(OH)_2$ formado polimerizam-se e formam entidades contendo Zn-O-Zn, que se transformam em ZnO (equações 3 e 4).

$$Zn(OH)_2 + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 2H^+ \quad \text{Equação 3}$$

$$Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO + H_2O + 2OH^- \quad \text{Equação 4}$$

Se a concentração de OH^- é pequena (pH baixo), o crescimento de partículas de ZnO pode não ocorrer devido à baixa quantidade de $Zn(OH)_2$ que

é formada na solução representada pela equação 2. Assim sendo, é importante que se tenha na solução concentração suficiente de OH^- para a formação do ZnO. Portanto, entende-se que quanto maior a quantidade de OH^- na solução, maior será o número de núcleos de ZnO que pode ser obtida, sendo que essa quantidade pode influenciar no crescimento e forma das partículas .

Não há na literatura muitos relatos a respeito dos intermediários que podem ser formados quando acetato de zinco é refluxado em etanol. No entanto, TOKUMOTO, et al., (2003) sugerem a formação de um precursor: o $Zn_4O(Ac)_6$ (oxi-acetato também chamado de acetato de zinco básico). O sal acetato de zinco é convertido a $Zn_4O(Ac)_6$ acompanhado pela liberação de água e ácido acético, equação 5.

$$4Zn(Ac)_2.2H_2O \rightarrow Zn_4O(Ac)_6 + 7H_2O + 2HAc \qquad \text{Equação 5}$$

A adição de água ou base promove lentamente o processo de hidrólise pelos grupos acetato, evidenciado pela rápida precipitação de partículas. Wang et al, (2004) propôs que o grupo acetato é liberado do $Zn_4O(Ac)_6$ dando origem as partículas de ZnO. Vale ressaltar que as sequências de formação de ZnO e $Zn_4O(Ac)_6$ são fortemente dependentes do doador de oxigênio (fonte usada para iniciar a hidrólise) (BRIOIS, et al., 2007).

O solvente também influencia a formação do precursor, o oxi-acetato, que é formado na presença de etanol ou em 1-propanol em temperatura aproximada de 50ºC (SPANHEL, 2006). As partículas de ZnO são, então, formadas por hidrólise e condensação do precursor oxi-acetato.

4.1.1. Difratometria de Raios X (DRX)

A fase termodinamicamente estável do óxido de zinco é a wurtzita, um sistema cristalino hexagonal, no qual os átomos de oxigênio formam um empilhamento hexagonal compacto e os átomos de zinco ocupam a metade dos sítios tetraédricos (Figura 14).



Figura 14 - *Representação esquemática da estrutura hexagonal do óxido de zinco (Wurtzita).*

Foram obtidos os DRX com passo de 0,02/2s (passo lento) para as amostras cuja razão de hidrólise foi de 0,01, pois foram com essas amostras que foram feitas a associação com o filtro orgânico.

Os difratogramas das amostras de ZnO e ZnO:Ti^{4+} em 1 e 5% com razão de hidrólise 0,01 estão na Figura 15 com os respectivos planos atribuídos, segundo a comparação com a ficha cristalográfica: JC-PDF 36-1451 referente ao óxido de zinco (ZnO).

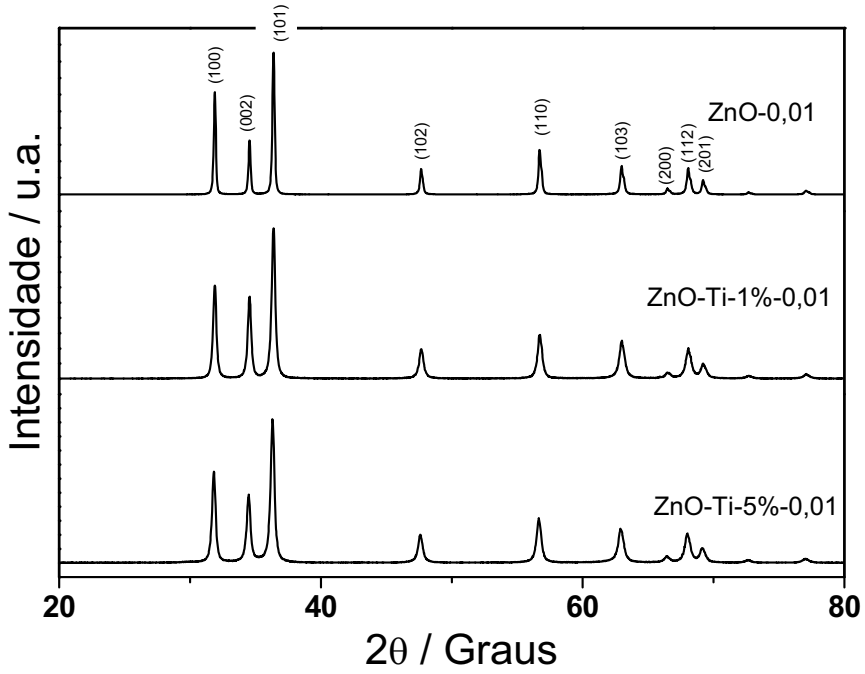


Figura 15 - *DRX das amostras de ZnO e ZnO:Ti^{4+} com 1 e 5% do dopante tratadas termicamente a 600°C por 4 horas.*

Nesses difratogramas, pode-se observar apenas a presença da fase wurtzita do óxido de zinco. Na Tabela 1 estão listadas as intensidade relativas dos picos da amostra (I/I_0), os valores das distâncias interplanares (d), bem como os dados da ficha cristalográfica JC-PDF 36-1451. Pode-se observar

pelas intensidades relativas I/I_0 que provavelmente com o aumento da concentração do dopante na matriz (ZnO) há uma diminuição da cristalinidade. A inserção de íons diferentes (dopante) diminui o tamanho da partícula pois dificulta a aproximação das moléculas.

Tabela 1 - *Distâncias interplanares (d) e intensidades relativas (I/I_0) para as amostras de ZnO puro e dopado com 1 e 5% de titânio calcinados a 600°C por 4 hora, em atmosfera de ar, bem como os dados da Ficha JC-PDF 36-1451.*

ZnO		**ZnO:Ti^{4+} 1%**		**ZnO:Ti^{4+} 5%**		**ZnO JC-PDF 36-1451**		
d(Å)	I/I_0	d(Å)	I/I_0	d(Å)	I/I_0	d(Å)	I/I_0	hkl
2,802	72	2,802	62	2,809	64	2,8143	57	1 0 0
2,592	38	2,592	54	2,597	48	2,6033	44	0 0 2
2,466	100	2,467	100	2,472	100	2,4759	100	1 0 1
1,905	18	1,905	20	1,908	20	1,9111	23	1 0 2
1,621	31	1,620	29	1,623	31	1,6247	32	1 1 0
1,474	20	1,474	26	1,477	24	1,4771	29	1 0 3
1,404	4	1,405	4	1,405	5	1,4072	4	2 0 0
1,375	19	1,376	21	1,395	20	1,3782	23	1 1 2
1,356	10	1,356	10	1,356	10	1,3583	11	2 0 1
1,299	2	1,299	2	1,300	2	1,3017	2	0 0 4
1,236	3	1,236	3	1,237	3	1,238	4	2 0 2
1,179	1	1,180	1	1,180	2	1,1816	1	1 0 4
1,092	5	1,091	6	1,092	6	1,0931	7	2 0 3
1,062	2	1,062	2	1,063	2	1,0638	3	2 1 0
1,04	6	1,041	6	1,041	6	1,0423	6	2 1 1
1,01	3	1,015	3	1,015	3	1,0159	4	1 1 4
0,984	2	0,9836	3	0,9842	3	0,9846	2	2 1 2
0,975	3	0,9759	4	0,9758	4	0,9766	5	1 0 5
0,955	1	0,9548	1	0,9548	1	0,9556	1	2 0 4
0,937	3	0,9369	3	0,9378	3	0,9381	3	3 0 0
0,906	5	0,9065	5	0,9065	5	0,9069	8	2 1 3
0,882	3	0,8819	3	0,8820	3	0,8826	4	3 0 2
0,867	1	0,8675	1	0,8668	1	0,8677	1	0 0 6
0,836	2	0,8363	3	0,8363	2	0,837	3	2 0 5
0,829	1	0,8282	1	0,8272	1	0,8293	1	1 0 6
0,823	1	0,8232	1	0,8229	1	0,8237	2	2 1 4

Como não se observa a fase de TiO_2 e/ou titanato de zinco, há indícios de que os íons Ti^{4+} podem estar dopando a matriz, ou por substituição no sítio de zinco ou inseridos nos interstícios do retículo cristalino. A diminuição da intensidade e o alargamento dos picos indicam que é mais provável que os íons Ti^{4+} substituam os sítios de zinco (LU, et al., 2007). Estes parâmetros, intensidade e alargamento também estão relacionados com a diminuição do tamanho de cristalito. Na Tabela 2 estão listadas as intensidades relativas dos picos mais intensos, o valor da largura à meia altura (FWHM - *full with at half maximum*), o Δ_x (largura da base do pico) e os índices de Millikan.

Tabela 2 - *Valores da intensidade, largura e FWHM dos três picos mais intensos (representados pelos planos hkl)do ZnO puro e ZnO:Ti^{4+} em 1 e 5%.*

Amostra	hkl	Intensidade dos picos	Δ_x / Graus	FWHM / Graus
ZnO	1 0 0	15362	0,88	0,183
	0 0 2	8088	0,84	0,193
	1 0 1	21282	1,12	0,205
ZnO:Ti^{4+} 1%	1 0 0	6113	2,24	0,298
	0 0 2	5388	2,26	0,308
	1 0 1	9849	2,38	0,325
ZnO:Ti^{4+} 5%	1 0 0	6479	2,24	0,316
	0 0 2	4844	2,26	0,336
	1 0 1	10190	1,98	0,342

Como a carga dos cátions na matriz e do dopante são diferentes, a incorporação de titânio na matriz de ZnO é proposta na Equação 6 resultando na formação de íon oxigênio intersticial.

$$TiO_2 \xrightarrow{(ZnO)} Ti_{Zn}^{\circ\circ} + O_O^X + O_i^{''} \qquad \text{Equação 6}$$

Quando a razão [NaOH]/[Zn^{2+}+ Ti^{4+}] = 0,1 não se descarta a possibilidade de o Zn^{2+} estar se reduzindo a Zn^{+}, pois as amostras preparadas sob essa condição apresentam a coloração cinza característica da presença de Zn^{+}, assim como foi observado para o ZnO puro. Nesse caso a incorporação de Zn^{+} na matriz é proposta pelas Equações 7 e 8.

$$Zn_{Zn}^X + e^- \longrightarrow Zn_{Zn}' \qquad \text{Equação 7}$$

$$O_i'' \longrightarrow \frac{1}{2}O_2\ (g) + 2e^- \qquad \text{Equação 8}$$

O oxigênio que foi oxidado, representado pela Equação 8, pode ser o oxigênio intersticial que foi proposto na Equação 6. A Equação 7 multiplicada por 2 e somada à Equação 8 resulta na Equação 9 devidamente balanceada.

$$2\,Zn_{Zn}^{X} + O_i'' \rightarrow 2Zn_{Zn}' + \frac{1}{2}O_2\ (g) \quad \text{Equação 9}$$

Somando a Equação 6 com a Equação 9 obtém-se a proposta de incorporação de titânio na matriz, além da formação de Zn^{+} (Equação 10).

$$TiO_2 + 2\,Zn_{Zn}^{X} \xrightarrow{(ZnO)} Ti_{Zn}^{\circ\circ} + 2Zn_{Zn}' + O_O^{X} + \frac{1}{2}O_2\ (g) \quad \text{Equação 10}$$

Quando a dopagem é com 10% de titânio, além da fase wurtzita do ZnO, é possível observar os picos mais intensos da fase alfa titanato de zinco (α-Zn_2TiO_4), obtendo então misturas de fases de ZnO e α-Zn_2TiO_4. O difratograma está representado na Figura 16 juntamente com a atribuição dos planos e, as distâncias interplanares (d), intensidades relativas (I/I_0), assim como a comparação com as fichas cristalográficas estão na Tabela 3.

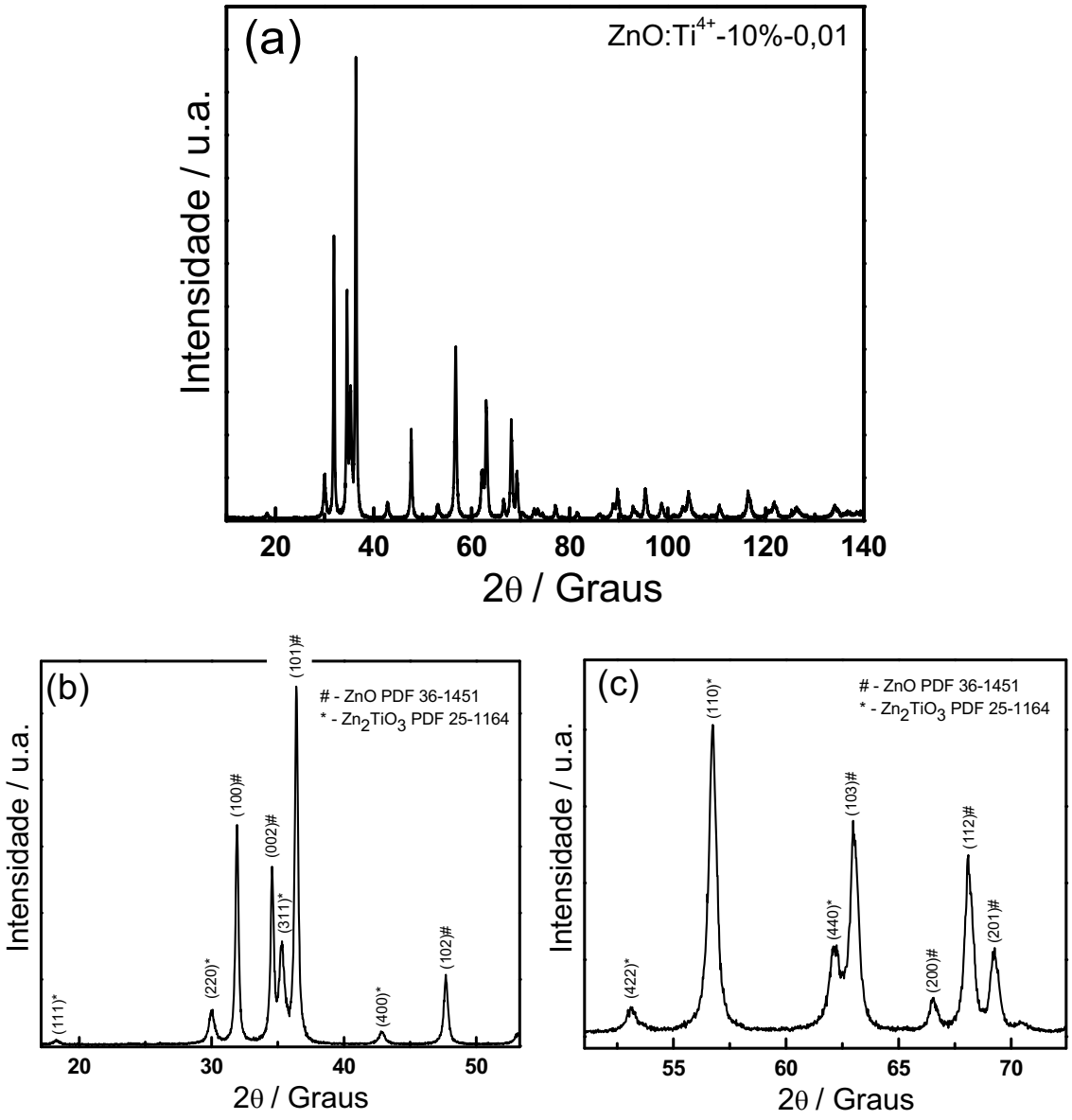


Figura 16 - *DRX da amostra de ZnO:Ti^{4+} com 10% do dopante tratada termicamente a 600°C por 4 horas: (a) de 10 a 140 graus; (b) de 15 a ≈ 52 graus; (c) de 52 a ≈75 graus.*

Tabela 3 - *Distâncias interplanares (d) e atribuição dos planos hkl para o ZnO:Ti^{4+} com 10%: calcinados a 600°C por 4 horas bem como os dados da Ficha JC-PDF 36-1451 e JC-PDF 25-1164.*

ZnO JC-PDF 36-1451		**ZnO:Ti^{4+} 10%**	**Zn_2TiO_4 PDF- 25-1164**	
hkl	d(Å)	d(Å)	d(Å)	hkl
		4,847	4,89	1 1 1
		2,967	2,993	2 2 0
1 0 0	2,8143	2,800		
0 0 2	2,6033	2,591		
		2,538	2,552	3 1 1
1 0 1	2,4759	2,465		
		2,110	2,115	4 0 0
1 0 2	1,9111	1,904		
		1,723	1,727	4 2 2
		1,620	1,6247	1 1 0
		1,4900	1,4958	4 4 0
1 0 3	1,4771	1,474		
2 0 0	1,4072	1,403		
1 1 2	1,3782	1,375		
2 0 1	1,3583	1,355		
		1,336	1,3377	6 2 0
0 0 4	1,3017	1,298		
		1,288	1,2901	5 3 3
		1,273	1,2758	6 2 2
2 0 2	1,238	1,236		
1 0 4	1,1816	1,180		
		1,129	1,1306	6 4 2
		1,101	1,1013	7 3 1
2 0 3	1,0931	1,091		
2 1 0	1,0638	1,062		
2 1 1	1,0423	1,041		
1 1 4	1,0159	1,015		
2 1 2	0,9846	0,9833		
1 0 5	0,9766	0,9757		
2 0 4	0,9556	0,9548		
3 0 0	0,9381	0,9369		
2 1 3	0,9069	0,9062		
3 0 2	0,8826	0,8813		
0 0 6	0,8677	0,8630		
2 0 5	0,837	0,8362		
1 0 6	0,8293	0,8286		
2 1 4	0,8237	0,8232		

Foram calculadas a intensidade relativa e a largura dos picos mais intensos a fim de saber se há evidências de dopagem nesta condição para a fase de ZnO formada. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - *Valores da intensidade, largura e FWHM dos três picos mais intensos (representados pela atribuição dos planos hkl) do ZnO puro e ZnO:Ti^{4+} em 10%.*

Amostra	hkl	Intensidade	Δ_x / Graus	FWHM / Graus
ZnO	1 0 0	15362	0,88	0,183
	0 0 2	8088	0,84	0,193
	1 0 1	21282	1,12	0,205
ZnO:Ti^{4+} 10%	1 0 0	3308	4,4	0,273
	0 0 2	2677	1,15	0,295
	1 0 1	5389	2,1	0,299

Pela tabela, pode-se observar que os picos referentes ao ZnO também tem suas intensidades diminuídas e picos mais largos, a dopagem está sendo efetiva assim como nas dopagens de 1 e 5% de titânio. A incorporação do titânio é a mesma proposta que para as dopagens em 1 e 5% representada pela Equação 10.

A fase de Zn_2TiO_4 é formada em temperaturas superiores a 600°C que favorece a formação dessa fase. A quantidade de titânio utilizada pode também ter contribuído para a formação dessa fase, uma vez que 10% é considerado uma quantidade relativamente elevada para a formação de apenas ZnO:Ti^{4+}. O raio iônico do Zn^{2+} em um tetraedro (número de coordenação 4 que é o mais favorável para o Zn^{2+}) é 60pm, para o Ti^{4+} em um octaedro (número de coordenação 6 que é a mais favorável para o Ti^{4+}) é de 61pm e de 42 pm com número de coordenação 4. Embora os raios sejam próximos as estruturas são diferentes e as “dopagens” com 20, 40 e 50% de titânio devem apresentar outras fases como as de titanatos de zinco.

O sistema ZnO-TiO_2 pode ser encontrado em três diferentes fases: Zn_2TiO_4 , $Zn_2Ti_3O_8$ e $ZnTiO_3$. Esse sistema tem sido amplamente estudado não só na área de cerâmica como pigmento branco e catálise, mas também tem recebido muita atenção devido às suas propriedades dielétricas na região de microondas e também pela baixa temperatura de síntese (LUO, et al., 2006).

O Zn_2TiO_4, também representado por $Zn[ZnTi]O_4$, é um espinélio inverso $A[AB]O_4$ (CHAVES 2005), onde os átomos A estão em sítios tetraédricos e os átomos B ocupam sítios octaédricos. Para o composto Zn_2TiO_4, o zinco está localizado nos sítios tetraédricos e octaédricos, enquanto o titânio ocupa apenas os sítios octaédricos (CHAVES 2005).

O espinélio Zn_2TiO_4 é um composto de fácil obtenção por reação convencional de estado sólido na proporção de $2ZnO/1TiO_2$ (LI, et al., 2000; LUO, et al., 2006). Na literatura, porém, outros tipos de métodos para a obtenção do composto, tais como o método dos precursores poliméricos, são descritos. (CHAVES 2005 e LUO, et al., 2005). Este composto é estável da temperatura ambiente até 1416°C, quando começa a fundir (LI, et al., 2000).

O $ZnTiO_3$ possui uma estrutura cristalina hexagonal e é estável da temperatura ambiente até 945°C, quando, próximo a essa temperatura há a decomposição da fase em Zn_2TiO_4 e TiO_2 (LI, et al., 2000; LUO, et al., 2006). A fase metaestável da estrutura $Zn_2Ti_3O_8$ é considerada como uma forma de baixa temperatura de $ZnTiO_3$ existente abaixo dos 820°C (LUO, et al., 2005). Vale ressaltar que as fases de titanato são obtidas com temperaturas superiores a 600°C, como demonstrou DULIN; RASE, (1960) em um estudo para obtenção do diagrama de fases e caracterização cristalográfica do sistema $ZnO\text{-}TiO_2$

Na Figura 17, estão os difratogramas das amostras cujas dopagens foram de 20, 40% do “dopante”.

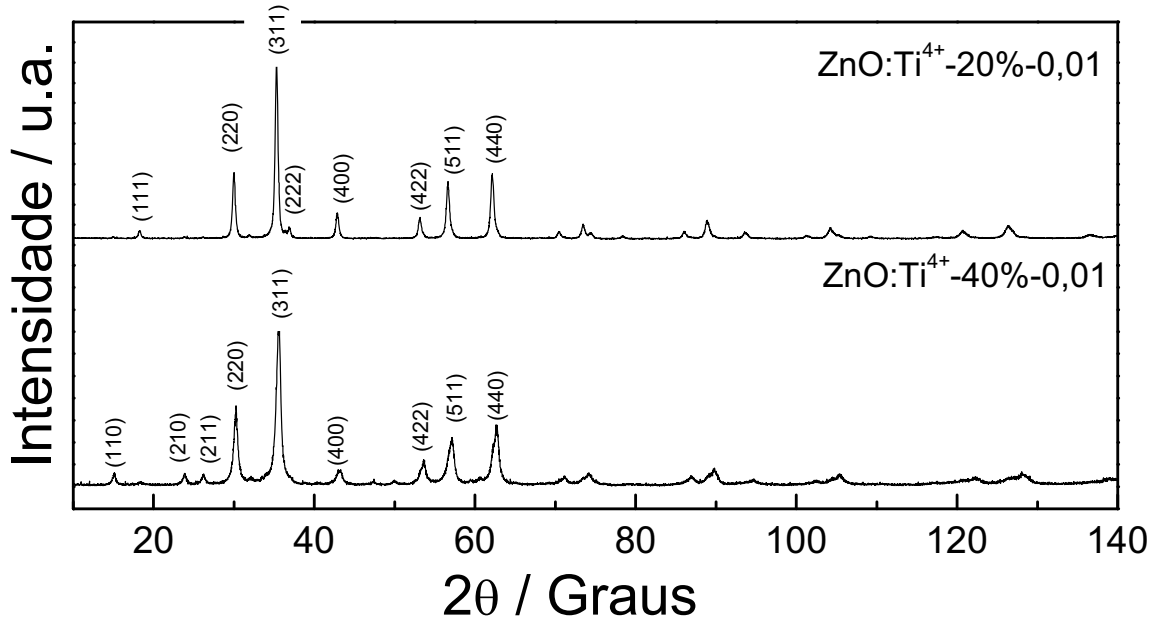


Figura 17 - *DRX da amostra de ZnO:Ti^{4+} com 20 e 40% do “dopante” tratadas termicamente a 600°C por 4 horas.*

Nos difratogramas da Figura 17, pode-se observar que, para a dopagem com 20% de titânio, a fase cristalográfica é a da $\alpha\text{-}Zn_2TiO_4$ (ficha JC-PDF 25-

1164), enquanto que para a dopagem com 40% de titânio observa-se a fase $ZnTiO_3$ (ficha JC-PDF 39-190). Essa fase é observada devido ao aparecimento dos planos 210 e 211 e ao desaparecimento dos planos 111 e 222 do α-Zn_2TiO_4. Assim, essas fórmulas estão coerentes levando-se em conta que, quando a porcentagem em mol do Ti^{4+} se aproxima do Zn^{2+} obtêm-se, o composto $ZnTiO_3$. LI, et al., (2000) observando os planos 210 e 211 verificaram, através da análise da composição usando EDX (a análise quantitativa foi realizada usando Zn_2TiO_4 como referência e os picos normalizados em relação ao Zn_2TiO_4) que houve a formação de $ZnTiO_3$.

As distâncias interplanares e a atribuição dos planos estão na Tabela 5 e na Tabela 6 juntamente com as respectivas fichas de comparação.

Tabela 5 - *Distâncias interplanares (d) e hkl para o ZnO:Ti^{4+}, com 20%: calcinados a 600°C por 4 hora e Ficha JC-PDF 25-1164.*

Zn_2TiO_4 JC-PDF- 25-1164		**ZnO:Ti^{4+} 20%**
hkl	d(Å)	d(Å)
1 1 1	4,89	4,858
2 2 0	2,993	2,977
3 1 1	2,552	2,538
2 2 2	2,444	2,435
4 0 0	2,115	2,106
4 2 2	1,727	1,720
5 1 1	1,627	1,623
4 4 0	1,4958	1,491
6 2 0	1,3377	1,333
5 3 3	1,2901	1,287
6 2 2	1,2758	1,274
4 4 4	1,2214	1,219
6 4 2	1,1306	1,129
7 3 1	1,1013	1,10
8 0 0	1,0576	1,06
6 6 0	0,9971	0,996
7 5 1	0 ,9769	0,976
8 4 0	0,9457	0,945
6 6 4	0,9019	0,901
9 3 1	0,8868	0,886
8 4 4	0,8634	0,863

Tabela 6 - *Distâncias interplanares (d) e hkl para o ZnO:Ti^{4+} com 40%: calcinados a 600°C por 4 hora e Ficha JC-PDF 39-190.*

ZnO:Ti^{4+} 40%	**$ZnTiO_3$ JC-PDF 39-190**	
d(Å)	d(Å)	hkl
5,860	5,95	1 1 0
3,727	3,76	2 1 0
3,392	3,43	2 1 1
2,948	2,973	2 2 0
2,518	2,535	3 1 1
2,102	2, 1020	4 0 0
1,824	1,835	4 2 1
1,707	1,716	4 2 2
1,609	1,618	5 1 1
1,525	1,535	5 2 1
1,481	1,486	4 4 0

Para dopagem com 50% de titânio, observa-se uma mistura da fase de $ZnTiO_3$ ecandrewsite e TiO_2 rutila (Figura 18 e Figura 19). Na

Tabela 7 estão listados as distâncias interplanares e os valores de hkl comparados com as fichas cristalogràficas do TiO_2 rutila (ficha JC-PDF 21-1276) e do $ZnTiO_3$ ecandrewsite (ficha JC-PDF 26-1500).

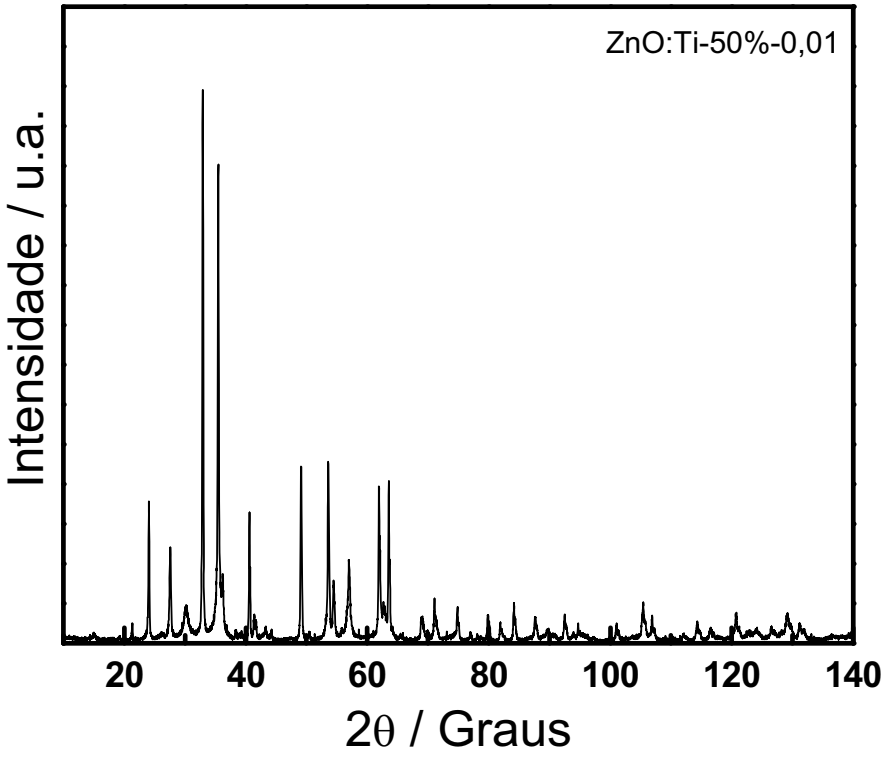


Figura 18 - *DRX da amostra de ZnO:Ti^{4+} com 50% do "dopante" tratadas termicamente a 600°C por 4 horas.*

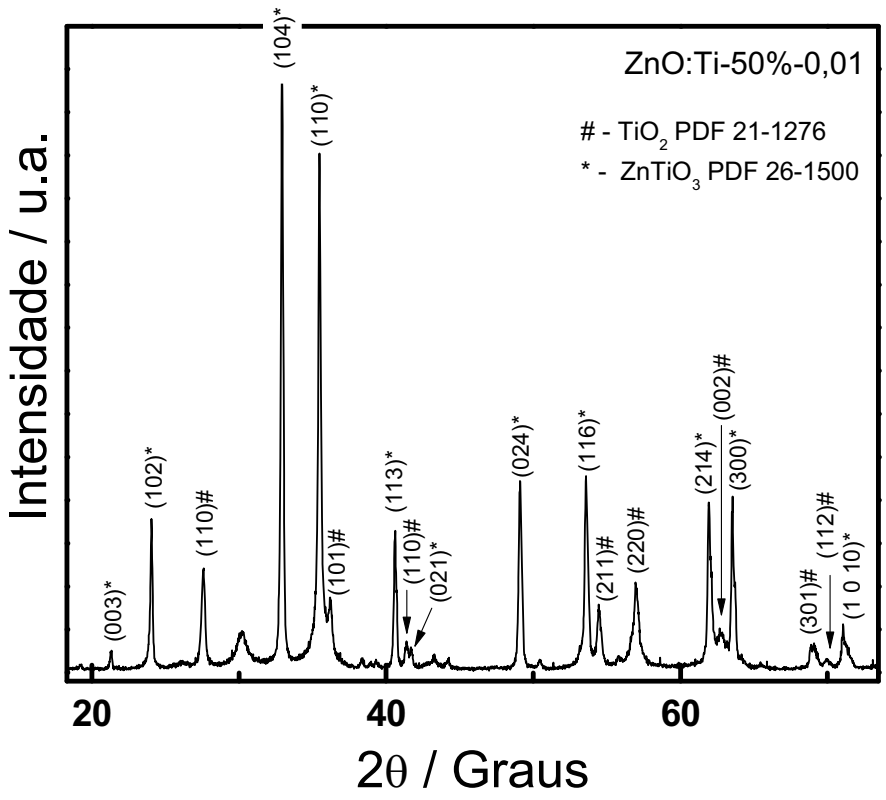


Figura 19 - *DRX da amostra de ZnO:Ti^{4+} com 50% do "dopante" tratadas termicamente a 600°C por 4 horas. De 19 a 75 graus.*

Tabela 7 - *Distâncias interplanares (d) e hkl para o ZnO:Ti^{4+} com 50%: calcinados a 600°C por 4 horas e Ficha JC-PDF 26-1500 e JC-PDF 21-1276.*

TiO2 rutila JC-PDF 21-1276		**ZnO:Ti^{4+} 50%**	**$ZnTiO_3$ JC-PDF 26-1500**	
hkl	d(Å)	d(Å)	d(Å)	hkl
		4,158	4,63	0 0 3
		3,694	3,711	0 1 2
1 1 0	3,247	3,228		
		2,717	2,729	1 0 4
		2,527	2,54	1 1 0
1 0 1	2,4870	2,479		
		2,218	2,228	1 1 3
1 1 1	2,188	2,179		
		2,165	2,173	0 2 1
		1,853	1,86	0 2 4
		1,708	1,713	1 1 6
2 1 1	1,6874	1,68		
2 2 0	1,6237	1,62		
		1,50	1,5	2 1 4
0 0 2	1,4797	1,48		
		1,46	1,4669	3 0 0
3 0 1	1,3598	1,36		
1 1 2	1,3465	1,34		
		1,33	1,3276	1 0 10
2 2 2	1,0936	1,09		

As deformações microestruturais devido ao tamanho de cristalito ou as microdeformações do retículo causam defeitos e afetam a forma e a largura dos picos. Assim, os alargamentos das linhas de difração podem ser utilizados como um indicador da cristalinidade da amostra do material.

O tamanho de cristalito foi calculado de acordo com a equação proposta por Scherrer (equação 11) apenas para o pico de maior intensidade (CULLITY, 1978).

$$T = \frac{k.\lambda}{\beta.cos\theta}$$ Equação 11

Onde: T = tamanho de cristalito

K = constante fator forma = 0,9

λ = comprimento de onda dos raios X = 1,5406 Å

$\beta = \sqrt{\beta_{amos}^2 - \beta_{inst}^2}$ (β_{amos} = largura a meia altura (FWHM) da amostra; β_{inst} = largura a meia altura do instrumental, onde β é em radianos).

θ = angulo de difração de Bragg em radianos

Os resultados estão na Tabela 8.

Tabela 8 - *Tamanho de cristalito dos ZnO dopado com titânio.*

Amostra	FWHM	Tamanho do cristalito (nm)
ZnO	0,205	40,78
ZnO:Ti^{4+}-1%-0,01	0,325	25,75
ZnO:Ti^{4+}-5%-0,01	0,342	24,46
ZnO:Ti^{4+}-10%-0,01	0,299	27,89
ZnO:Ti^{4+}-20%-0,01	0,401	20,79
ZnO:Ti^{4+}-40%-0,01	0,615	13,56
ZnO:Ti^{4+}-50%-0,01	0,197	41,98

Os resultados dos cálculos apresentados na Tabela 8, mostram que os cristalitos são de ordem de nanômetros e diminuem com a inserção de Ti^{4+} quando se tem adição de titânio em até 5%, acima dessa porcentagem não é possível comparar pois outras fases cristalográficas são formadas. Pode-se observar, também, que quanto maior a largura à meia altura, menor o tamanho do cristalito, ou seja, são inversamente proporcionais satisfazendo a equação de Scherrer.

4.1.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV).

Na Figura 20, estão os espectros de IV dos óxidos puros obtidos com razão de hidrólise ([NaOH]/[Zn^{2+}]) 0,1 e 0,01 tratados termicamente a 600°C.

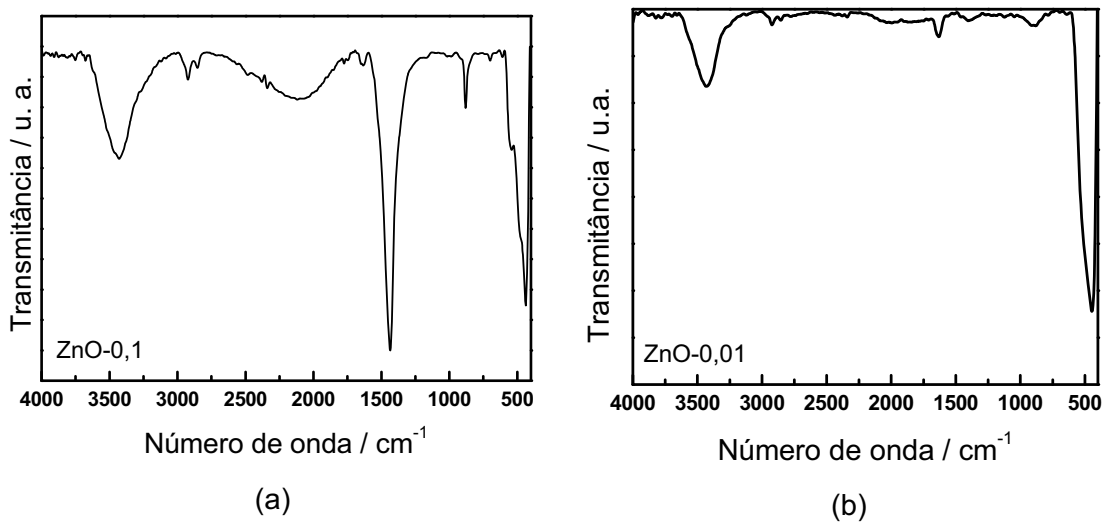


Figura 20 - *Espectros vibracionais das amostras de ZnO obtidas com razão de hidrólise [NaOH]/[Zn^{2+}+ Ti^{4+}]:(a) 0,1e (b) 0,01.*

Analisando-se a Figura 20 (a) pode-se inferir que o tratamento térmico não foi eficiente para eliminar toda a matéria orgânica, pois uma banda em aproximadamente 1450 cm^{-1} ainda é observada quando a razão de hidrólise é 0,1. PARRA, et al., (2008) reporta a ocorrência dessa banda na obtenção de TiO_2 anatase por modificação química do isopropóxido de titânio com ácido acético, e a atribui ao estiramento do grupo C-O coordenado ao Ti^{4+}. Também Nakamoto (1997) atribui a banda na região de 1429 a 1504 cm^{-1} ao estiramento assimétrico do tipo E do íon carbonato. Considerando que a coordenação entre o acetato e o íon Zn^{2+} também pode ocorrer e o aquecimento não foi suficiente para eliminação do resíduo orgânico, a banda em 1450 cm^{-1} no espectro pode ser atribuída a resíduos do grupo carbonato provenientes da decomposição do grupo acetato.

Segundo Nakamoto (1997), é possível atribuir o modo de coordenação do ligante com o metal através das bandas de deformação do grupo carboxílico. A diferença (Δ) entre a posição das deformações assimétrica e simétrica indica se o metal se coordenou de forma monodentada, bidentada ou em ponte (Figura 21). Na coordenação monodentada, Δ é maior para a espécie coordenada em relação ao ligante isolado. Já na forma bidentada do tipo quelato, Δ é menor em relação ao ligante. Finalmente, para a forma bidentada em ponte, Δ é intermediário aos valores de Δ para a forma monodentada e bidentada tipo quelato.

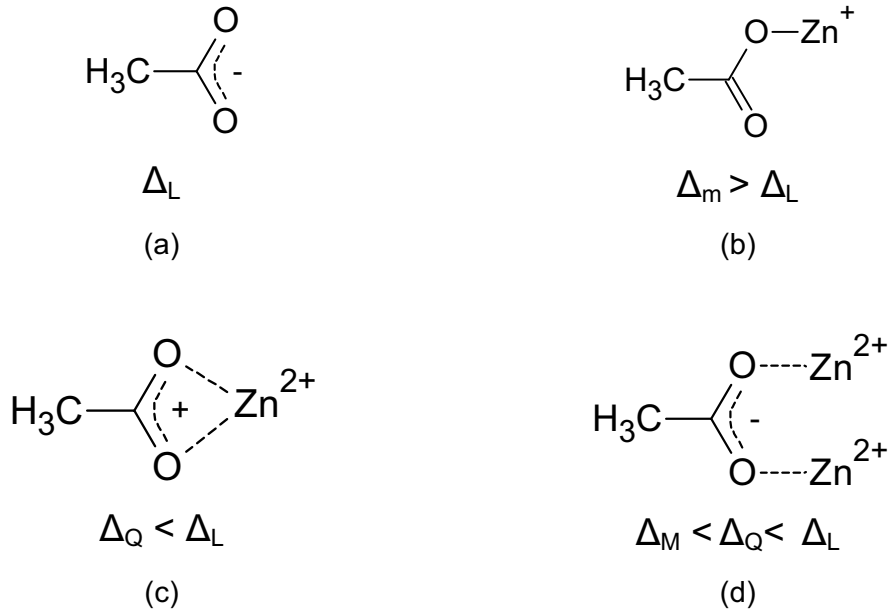


Figura 21 - *Acetato na forma livre (a), e três possíveis formas de complexação: monodentada – M – (b), bidentada tipo quelato – Q – (c) e bidentada tipo ponte – P – (d). A carga global das espécies é obtida pela soma da carga de cada espécie coordenante. A quantidade Δ refere-se à diferença entre o número de onda da deformação $\delta(COO^-)$ assimétrico e $\delta(COO^-)$ simétrico.*

Outra possibilidade é que o íon acetato tenha ficado nos interstícios da rede cristalina de ZnO devido à lavagem dos pós não ter sido eficiente para eliminar o excesso do mesmo que permanece como resíduo de íon carbonato após tratamento térmico. Este resíduo poderia ter sido eliminado com uma temperatura de tratamento maior, ou ainda ter sido lavado mais vezes.

Quando a razão de hidrólise é de 0,01, não é possível observar a banda referente ao grupo carboxílico. Assim, a razão de hidrólise pode interferir na formação do complexo ou na não eliminação dos íons acetato.

Na Figura 22, estão os espectros IV das amostras de ZnO:Ti^{4+} nas diferentes porcentagens do dopante, obtidas com [NaOH]/[Zn^{2+}+ Ti^{4+}] = 0,1.

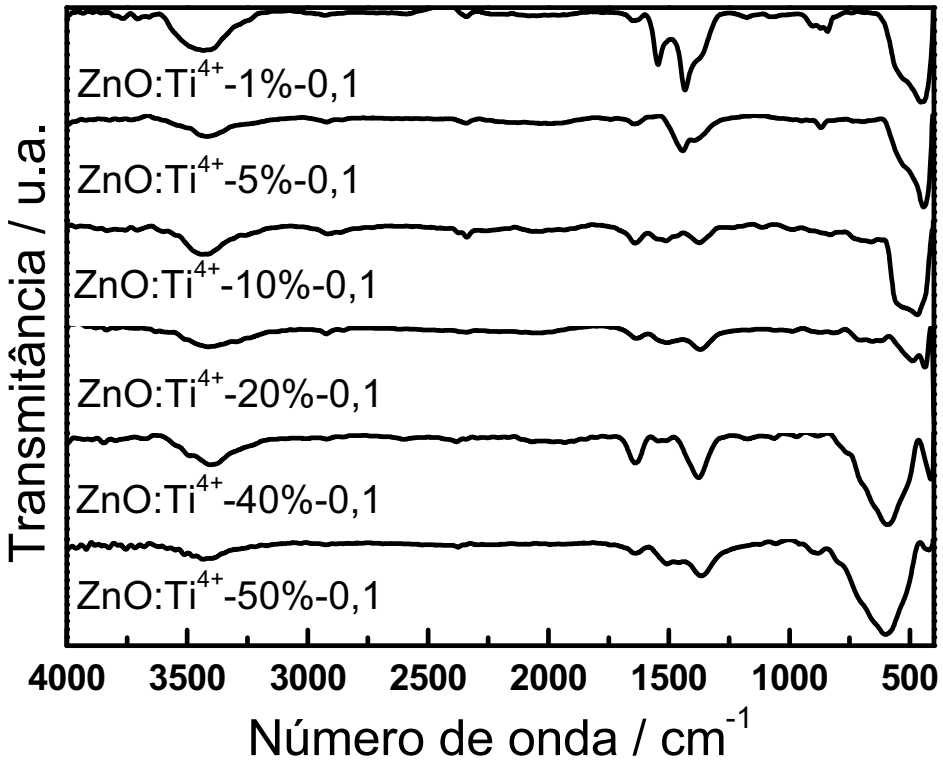


Figura 22 - *Espectros vibracionais, IV das amostras de ZnO:Ti^{4+} nas diferentes porcentagens do dopante, obtidas com razão de hidrólise [NaOH]/[Zn^{2+}+ Ti^{4+}] = 0,1.*

Nesses espectros, pode-se observar a banda característica da ligação metal-oxigênio entre 490-600 cm^{-1}. Essa banda é característica tanto para os óxidos puros ZnO e TiO_2 quanto para as diferentes fases de titanato de zinco, uma vez que os titanatos de zinco apresentam somente ligação metal-oxigênio. Essas bandas aparecem em valores de número de onda baixos, pois esta ligação tem um caráter iônico grande. Quanto maior a quantidade de titânio adicionada, maior o deslocamento da banda para maiores números de onda, o que se deve a força da ligação e ao menor tamanho do átomo de titânio em relação ao de zinco, quanto menor o tamanho do átomo há uma maior aproximação dos núcleos e a ligação é mais forte fazendo com que a vibração ocorra em maiores números de ondas. O Ti^{4+} tem maior poder de polarização do que o Zn^{2+} pois o Ti^{4+} possui maior carga e é menor do que o Zn^{2+} assim, o Ti^{4+} teria um caráter covalente maior do que o Zn^{2+} se o ânion fosse polarizável. Como o oxigênio é pouco polarizável é mais importante neste caso a diferença de eletronegatividade, sendo que quanto maior a diferença de eletronegativade a substância apresenta maior caráter iônico. A diferença de eletronegatividade do Zn^{2+}-O é 1,44 e a do Ti^{4+}-O é 2,15, estas

eletronegatividades foram calculadas pelos valores obtidos por Sanderson (HUHEEY,1993). Com base na diferença de eletronegatividade, o TiO_2 tem caráter mais iônico do que o ZnO.

LUO, et al., (2005) atribui a banda de 490 a 600 cm^{-1} ao estiramento da vibração Ti-O no grupo TiO_6 sendo que este estiramento foi sugerido por YAMAGUCHI, et al., (1987) e, o desdobramento da banda pode ser devido à diferença entre as vibrações Zn-O e TiO_2.

Também é possível observar nesses espectros bandas com baixa intensidade em 1450 e 1600 cm^{-1}. Estas bandas são referentes ao estiramento simétrico e assimétrico do grupo carboxílico coordenado ao metal como um ligante bidentado (PARRA, et al., 2008), resíduos do precursor.

Nas amostras com razão $[NaOH]/[Zn^{2+}+ Ti^{4+}] = 0,01$ as bandas referentes ao complexo citado por PARRA, et al., (2008) não aparecem. Assim, a concentração de NaOH determina a pureza do material, contribuindo para que amostras de ZnO puras sejam obtidas, pois na razão $[NaOH]/[Zn^{2+}+ Ti^{4+}] = 0,01$ só foram observadas bandas referentes à ligação metal-oxigênio (Figura 23).

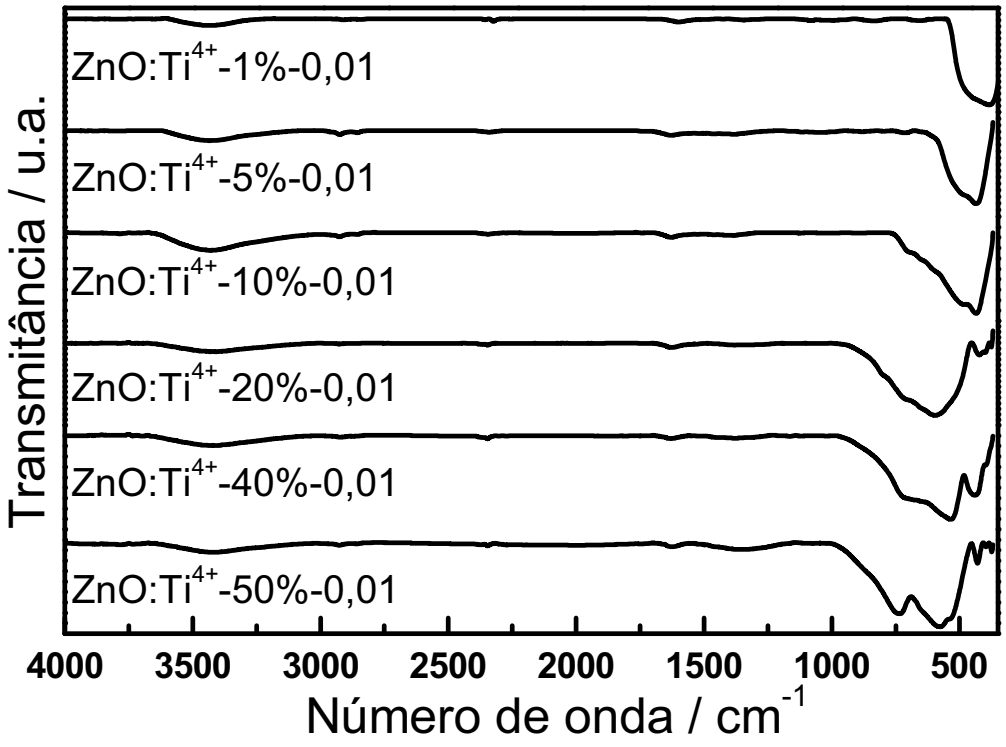


Figura 23 - *Espectros vibracionais das amostras de $ZnO:Ti^{4+}$ nas diferentes porcentagens do dopante, obtidas com razão de hidrólise $[NaOH]/[Zn^{2+}+ Ti^{4+}] = 0,01$.*

4.1.3. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) por refletância difusa (RD).

A espectroscopia de absorção na região do UV-Vís é uma técnica importante para este estudo, pois ela fornece dados da região de absorção de luz UV e visível da amostra. No óxido de zinco, e no dióxido de titânio (semicondutores do tipo *p*) a absorção se dá pela transição da banda de valência para a banda de condução (BV → BC) (Figura 24), ou entre níveis oriundos de defeitos eletrônicos localizados na banda proibida. Essa energia é absorvida na região do ultravioleta, o que explica a aplicação de tais óxidos como filtro solar (FLOR; CORREA; DAVOLOS, 2007).

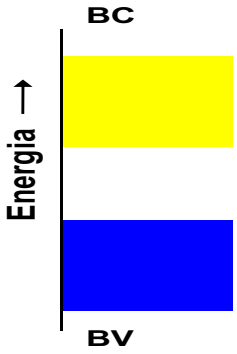
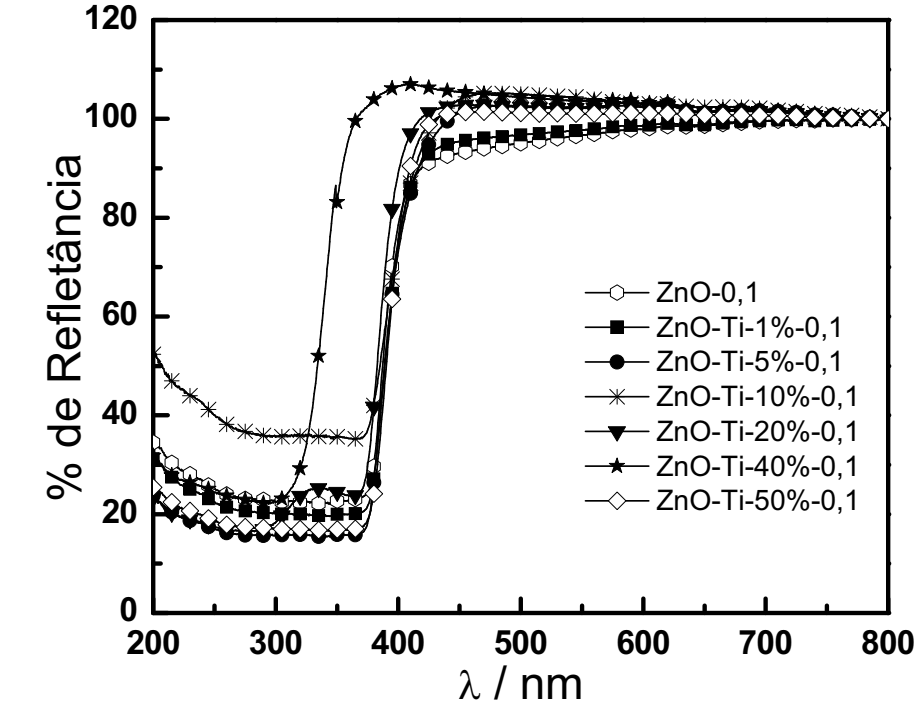


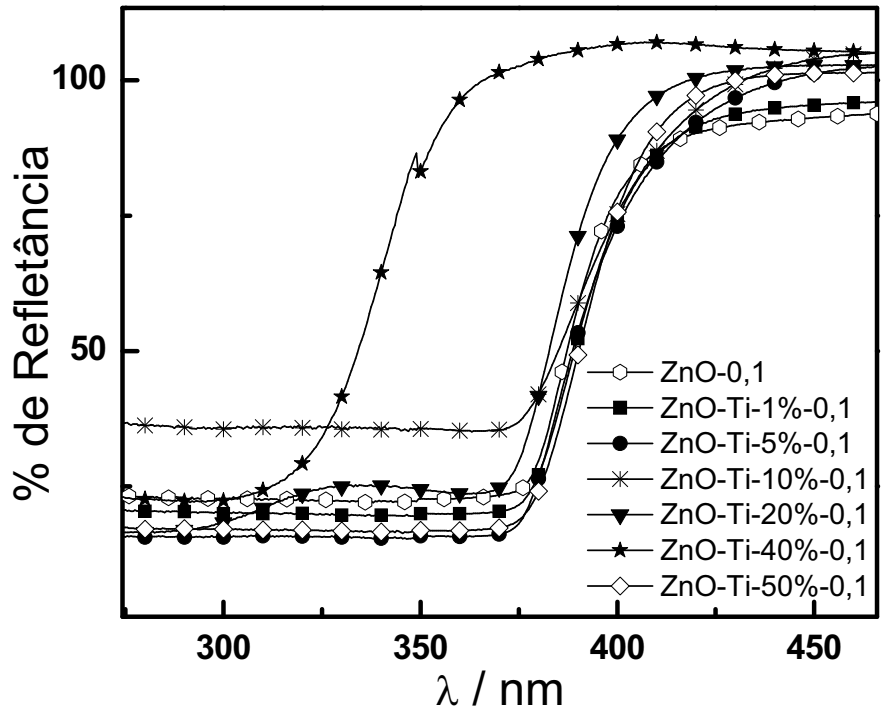
Figura 24 - *Estrutura de bandas de um semicondutor do tipo n representado pela densidade de estado (SHRIVER &ATKINS, 2008).*

Na

Figura 25 e na Figura 26 estão os espectros de refletância difusa das amostras de ZnO e ZnO:Ti^{4+} com razão de hidrólise 0,1 e 0,01 com as diferentes porcentagens do dopante.

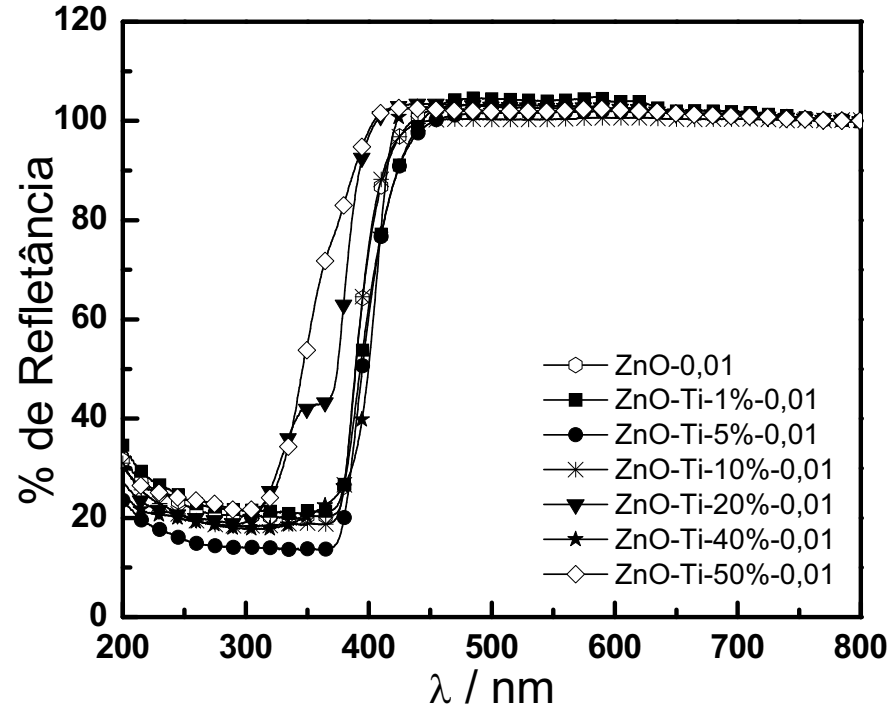


(a)

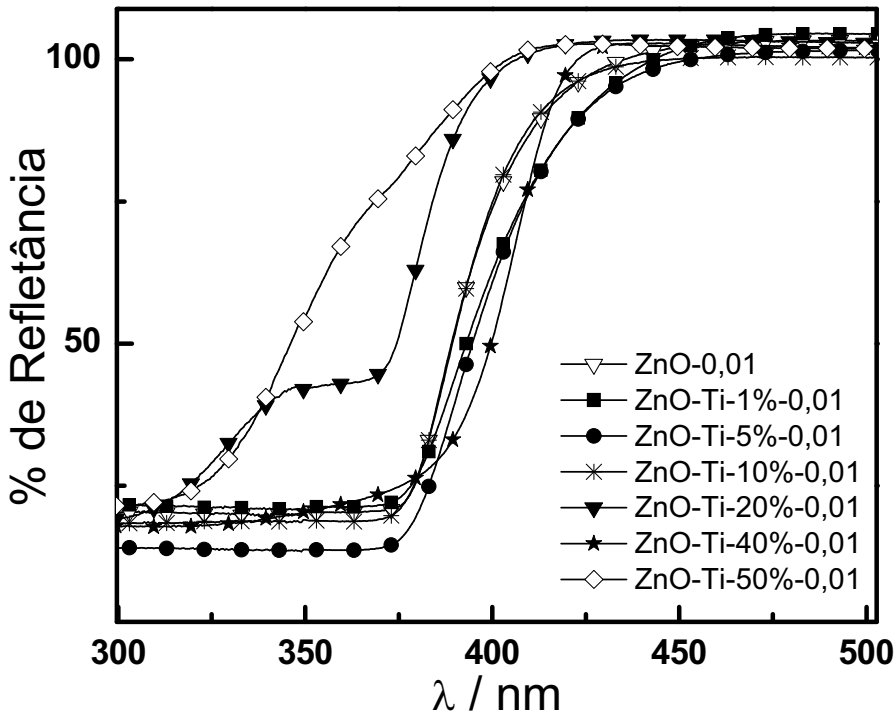


(b)

Figura 25 - *Espectros de UV-Vis. por refletância para as amostras de ZnO e ZnO:Ti^{4+} nas diferentes porcentagens com: (a) [NaOH]/[Zn^{2+} + Ti^{4+}] de 0,1; (b) ampliação da região de absorção.*



(a)



(b)

Figura 26 - *Espectros de UV-Vis. por refletância para as amostras de ZnO e ZnO:Ti^{4+} nas diferentes porcentagens com: (a) [NaOH]/[Zn^{2+} + Ti^{4+}] de 0,01 e (b) ampliação da região de absorção.*

Nesses espectros pode-se observar que para a maioria das amostras, na região abaixo de 380 nm tem-se a absorção da radiação incidente. Acima

de 425 nm, os materiais deixam de absorver e a reflexão das mesmas é observada. No intervalo de 380 a 425 nm é observada a borda da banda de absorção. Para as amostras ZnO-Ti-40%-0,1, ZnO-Ti-20%-0,01 e ZnO-Ti-50%-0,01, a banda de absorção está deslocada para menores comprimentos de onda. O deslocamento para energias maiores é um indicativo da presença das fases de titanatos de zinco que tem *bandgap* maiores que o ZnO ou TiO_2 sendo que este deslocamento só aparece com alto teor de Ti^{4+}. Se a fase predominante fosse ZnO este deslocamento para menores comprimentos de onda também pode estar regido pelo tamanho de partícula, uma vez que o tamanho médio de partículas pode ocasionar mudanças nas propriedades espectroscópicas, desde que as partículas sejam na ordem de nanometros. Este fenômeno é muito observado quando o regime de tamanho quântico é atingido.

As partículas nanocristalinas, menores que o raio de Bohr do éxciton, não apresentam os mesmos espectros eletrônicos de partículas macrocristalinas. Nos nanocristalitos, não há completa deslocalização de elétrons, mesmo que estes contenham milhares de átomos, a banda de absorção está deslocada para menores comprimentos de onda, assim o band gap observado em nanocristalitos é maior do que os do macrocristalitos (VAN DIJKEN, et al., 2000).

O band gap (Eg) é definido pela teoria de bandas como sendo a energia mínima necessária para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução (BV→BC). Dessa teoria, também tem-se o conceito da completa deslocalização dos elétrons nas bandas. Nas nanopartículas, devido ao confinamento quântico, a probabilidade de encontrar um elétron na banda de condução é maior e essa probabilidade é potencialmente aumentada se houver defeitos pontuais eletrônicos na superfície (BRUS, 1986). Estes defeitos podem ser por vacância de oxigênio, por íons zinco intersticial (VAN DIJKEN, et al., 2000) e pelo éxciton.

O éxciton, que tem energia um pouco menor que a do band gap, é formado pela interação coulombica entre um elétron promovido a BC e o buraco deixado na BV. É considerado um dos defeitos eletrônicos mais comuns na banda proibida, sendo representado por um elétron orbitando um buraco, podendo ser descrito por um modelo hidrogeniônico cuja carga móvel descreve

um grande orbital 1s de raio a_{exc} , chamado de raio de Bohr do éxciton (equação 12).

$$a_{exc} = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_0\, e^2}\, \mathcal{E}_\infty \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right) = a_0 \mathcal{E}_\infty \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right) \quad \text{Equação 12}$$

onde, a_0 é o raio de Bohr do hidrogênio, 0,529 Å, $\mathcal{E}_\infty$ é a constante dielétrica relativa do meio a alta freqüência ($\mathcal{E}_\infty \approx 5$), $\hbar = h/2\pi$, h = constante de Planck = 6,626x10^{-34}J.s, e é a carga do elétron, 1,602x10^{-19} C, m_e^* = 0,24 e m_h^* = 0,45 são as massas efetivas do elétron e do buraco respectivamente, ambas em unidades de m_0 (massa real do elétron = 9,11x10^{-31} kg) e por serem portadoras de carga são somente frações de m_0. Se o raio da partícula for aproximado ao raio do éxciton de Bohr, o par elétron buraco fica confinado espacialmente e assume um estado de alta energia cinética.

A dependência do bandgap com o tamanho de partícula pode ser representado pela equação 13.

$$E^* = E_g + \frac{h^2}{8\mu R^2} - \frac{1{,}8e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_\infty R} \quad \text{Equação 13}$$

E_g é o gap do material macrocristalino, μ é a massa efetiva do éxciton ($1\,\mu = {}^1/_{m_e^*} + {}^1/_{m_h^*}$) e R o raio da partícula, sendo que duas correções dessa equação são feitas em relação ao gap de semicondutores, o primeiro termo é uma correção de confinamento (αR^{-2}) e o segundo termo (αR^{-1}) uma interação coulômbica. Embora a equação não seja adequada para o cálculo absoluto do valor de E^* a dependência do E* sobre o tamanho de partícula, pode ser usado para descrever os resultados experimentais de deslocamentos espectrais dos máximos em função do raio das partículas como representado na Figura 27.

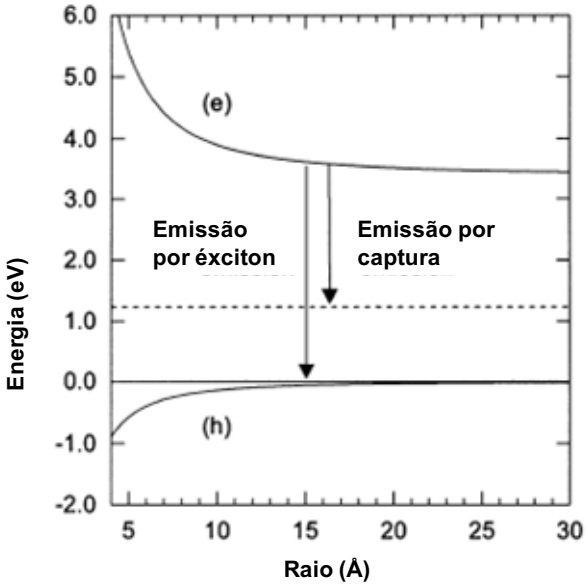


Figura 27 - *Esquema representando as possíveis emissões em nanopartículas de ZnO. (e) representa o deslocamento da banda de condução em função do raio da partícula (~$^{1}/_{m^{*}_{eR^2}}$), (h) o deslocamento da banda de valência em função do raio da partícula (~$^{1}/_{m^{*}_{R^2}}$), e a linha pontilhada representa a posição energética de um nível profundo. Adaptado de van DijKen, et al., 2000.*

O deslocamento da borda da banda de condução *(e)* em função do raio da partícula é dado pela equação 14 e é determinada pela massa efetiva do elétron.

$$(e) = E_g + \frac{h^2}{8m_e^* R^2} - \frac{0{,}9e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_\infty R} \quad \text{Equação 14}$$

O deslocamento da borda da banda de valencia *(h)* a massa efetiva do buraco também tem de ser usada (equação 15)

$$(h) = \frac{h^2}{8m_h^* R^2} - \frac{0{,}9e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_\infty R} \quad \text{Equação 15}$$

A diferença das massas efetivas dos portadores de carga leva a um deslocamento diferente dependente do tamanho nas bordas de ambas as bandas.

Assim, se, tem-se partículas com tamanhos diferentes e que estes estejam na ordem do raio de Bohr, espera-se um deslocamento da banda de absorção e deslocamentos do E_g também é esperado.

Da literatura sabe-se que o ZnO tem *bandgap* igual a 3,2 eV (SANTILLI, et al., 2007), TiO_2 3,0 eV para a fase rutila e 3,2 eV para a fase anatase (SERPONE; DONDI; ALBINI, 2007). Com base nesses dados, esperava-se que, com a adição de Ti^{4+} na matriz, houvesse pequenas modificações da banda para maiores comprimentos de onda. Porém, esse fenômeno não foi observado, o que pode ser explicado pelo fato do *gap* também ser modulado em função do raio da partícula, de forma que a adição de Ti^{4+} na matriz pode diminuir o tamanho das partículas do material dopado e a banda ser deslocada para menores comprimentos de onda, conforme é observado nos espectros. Mesmo não tendo sido atingido o tamanho do regime quântico, pois o tamanho dos cristalitos (Tabela 8) não estão na ordem de 19 nm, esse deslocamento foi observado.

A análise dos gráficos apresentados na

Figura *25* e na Figura 26 indicam que a razão de hidrólise pode interferir no *bandgap* do material, pois com o aumento dessa razão, (pH maior) as partículas tendem a se formar mais rapidamente e em menores tamanhos (tendência a aumentar o *bandgap*). Quando comparados com as amostras obtidas com concentração menor de base, estas tendem a ser partículas maiores por se formarem mais lentamente, levando a uma diminuição do *bandgap*. O mesmo foi observado por Flor, 2007, que obteve ZnO em diferentes pH (3 a 11) pelo método Pequini e observou deslocamento da banda de absorção para menores comprimento de onda com o aumento do pH da solução precursora. Os cálculos de Eg das amostras foram feitos pelo método da linearização de TAUC, resultado da aproximação de Kubelka-Munk (equação 16) a partir dos espectros de refletância difusa, como exemplificado na Figura 28. Na Figura 28 a ordenada é a função de Kubelka-Munk multiplicada pela energia.

$$F(R) = \frac{k}{s} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Equação 16}$$

Para as amostras, foram calculados tanto o bandgap direto (não envolve no processo a energia de fônon, portanto há conservação do momento linear), quanto o indireto (envolve a energia de fonon, portanto não há conservação do momento linear). Se o bandgap do material é direto (ZnO é um exemplo de material com E_g direto), a função de Kubelka-Munk é multiplicada pela energia

(em eV) e o resultado é elevado a 0,5, ou seja, $[F(R)E]^{0,5}$. A função resultante é representada em função da energia. Na região do bandgap haverá uma região linear. O intercepto da reta tangente à região linear do gráfico $[F(R)E]^{0,5} \times E$ define o bandgap do material. Já para o caso de materiais com bandgap indireto (como por exemplo, o TiO_2), é adotado o mesmo procedimento, mas a função que gerará o bandgap é $[F(R)E]^2 \times E$.

Os valores obtidos de Eg estão apresentados na Tabela 9 e representados no gráfico da Figura 29 para melhor comparação.

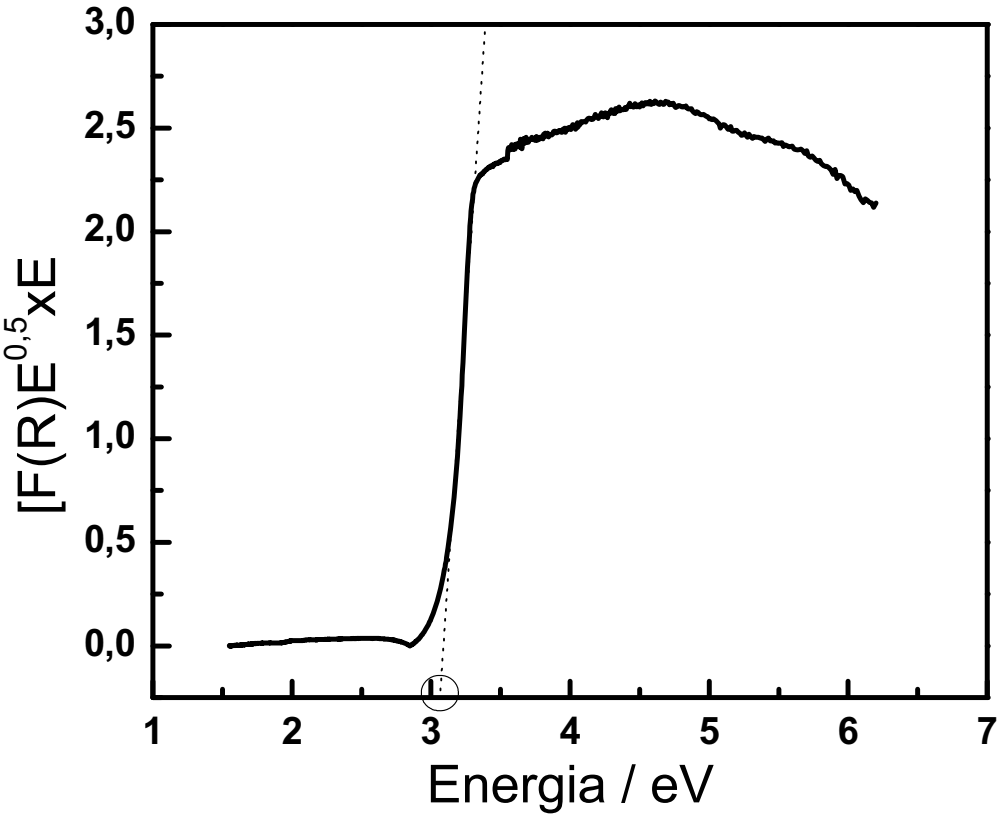


Figura 28 - *Representação do gráfico de Tauc para determinação do Eg para a amostra ZnO-0,01.*

Tabela 9 - Valores de E_g calculados pelo método TAUC para as amostras de ZnO e ZnO:Ti nas varias porcentagens com razão de hidrólise 0,1 e 0,01.

Amostras	E_g direto	E_g indireto	Amostras	E_g direto	E_g indireto
ZnO-0,1	3,10	3,22	ZnO-0,01	3,08	3,21
ZnO-Ti-1%-0,1	3,07	3,22	ZnO-Ti-1%-0,01	3,01	3,19
ZnO-Ti-5%-0,1	3,13	3,24	ZnO-Ti-5%-0,01	3,07	3,22
ZnO-Ti-10%-0,1	3,05	3,20	ZnO-Ti-10%-0,01	3,1	3,22
ZnO-Ti-20%-0,1	3,16	3,78	ZnO-Ti-20%-0,01	3,28	3,74
ZnO-Ti-40%-0,1	3,54	3,75	ZnO-Ti-40%-0,01	2,97	3,11
ZnO-Ti-50%-0,1	3,10	3,22	ZnO-Ti-50%-0,01	3,34	3,65

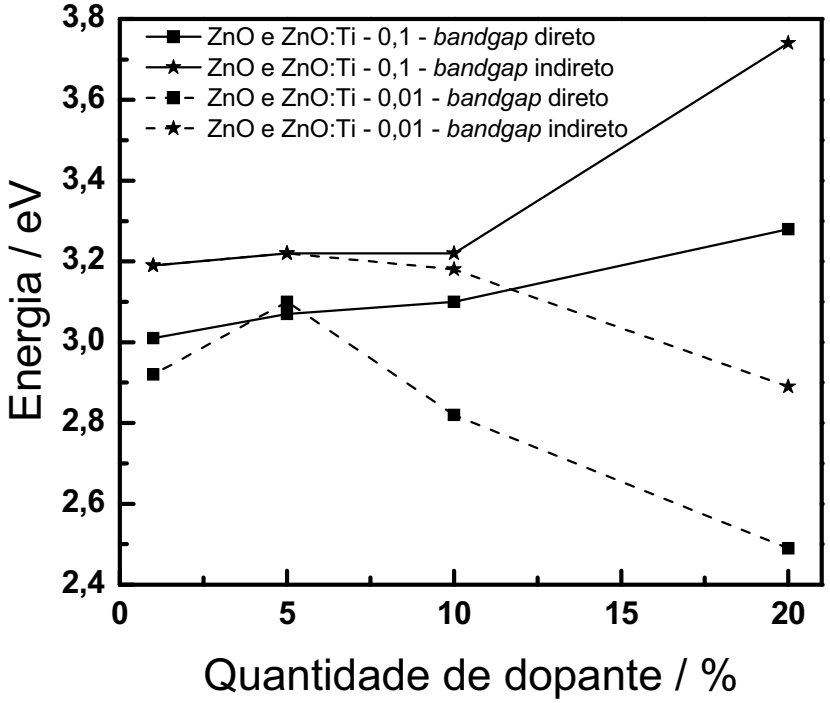


Figura 29 - *Representação dos resultados do bandgap das amostras de ZnO e ZnO:Ti nas varias porcentagens com razão de hidrólise 0,1 e 0,01.*

O cálculo do *bandgap* é importante para aplicação em protetores solares, pois indica se o material tem capacidade de absorção da radiação na região do UV. De maneira geral os compostos dopados (Ti^{4+} variando de 1 a 5%) obtidos nesse trabalho apresentam *bandgap* característico de materiais semicondutores. As exceções são os compostos obtidos com alta proporção de Ti^{4+}, que por formarem fases isolantes de titanatos diminuem a faixa de absorção da radiação UV.

4.1.4. Razão UVA/UVB e λ_C.

Uma das características mais importantes do protetor solar é a eficácia da proteção solar (FPS – fator de proteção solar), que indica quanto tempo uma pessoa pode ficar exposta ao sol sem causar eritema, Considerando-se, por exemplo, que uma pessoa leva 20 minutos para apresentar eritema quando exposta ao sol, se esta pessoa usar um protetor com FPS 15 poderá ficar exposta 300 minutos (20 x 15) sem ter o eritema, ou seja, indica que ela pode ficar 15 vezes mais tempo exposta ao sol do que se não tivesse usando uma loção foto-protetora. O fator FPS é calculado de acordo com a Equação 16.

$$\mathrm{FPS} = \frac{\mathrm{DME\ (pele\ com\ proteção)}}{\mathrm{DME\ (pele\ sem\ proteção)}} \quad \text{Equação 16}$$

em que DME = dose mínima eritematosa, ou seja, dose mínima necessária para ocorrer o eritema.

O FPS é medido por dose de energia, assim o tempo para causar o eritema varia de acordo com a época do ano, período do dia e da cor da pele do usuário, pessoas com mais melanina consegue ficar mais tempo exposta ao sol do que as pessoas que apresentam pouca melanina. O FPS é quantificado apenas para proteção da radiação UVB, pois antigamente, em formulações foto-protetoras, havia preocupação apenas na proteção da radiação UVB deixando passar a UVA para um bronzeamento da pele, uma vez que esta radiação estimula a produção de melanina. Entretanto, os estudos mais recentes têm mostrado que a radiação UVA também causa danos ao ser humano, podendo ocasionar até lesões no DNA, o que pode implicar no desenvolvimento de câncer de pele. Felizmente, a proteção contra esses raios tem recebido atenção no preparo de protetores solares nos últimos anos. Assim, surge no mercado não apenas os protetores que protegem apenas contra os raios UVB, mas que protegem toda a gama UVA/UVB (FLOR; C0RREA; DAVOLOS, 2007). Nesse contexto, tornam-se indispensáveis medidas que quantificam não apenas a proteção UVB de um filtro solar, mas também a proteção UVA.

Os métodos mais utilizados pelas indústrias e pesquisadores para calcular a quantidade de UVA bloqueada são:

- ✓ Pigments permanent darkening (PPD): É um método japonês que mede a proteção UVA, este método é semelhante ao método de medição do FPS que mede a proteção do UVB. Ao invés de medir a vermelhido ou o eritema, o método PPD mede o escurecimento permanente ou o bronzeamento da pele. Assim como no FPS, um protetor com PPD 10 deve permitir suportar 10 vezes mais do que se a pele estivesse sem proteção. É um método in-vivo porém foi desenvolvido um método in-vitro pela colipa que fornece resultados preliminares de um produto sendo de acordo com o método PPD. Na União Européia, os fabricantes tem obrigação de fornecer ao consumidor um nível mínimo

de proteção UVA em relação ao FPS, sendo a proteção UVA 1/3 do FPS para que o produto possa levar o selo de UVA (disponível em: <www.colipa.com/site/index.cfm?SID=15588&OBJ=26368&back=1> acesso em 5 jan. 2011).

- ✓ O padrão australiano: é um método "in vitro" que calcula a transmissão da radiação UVA. O conceito fundamental postula que um filtro que tenha proteção na região do UVA deve absorver 90% das radiações na faixa de 320 - 360 nm. Esse método está diretamente relacionado com a redução absoluta da radiação UVA que atinge a pele (OSTERWALDER, et al., 2000);
- ✓ O comprimento de onda crítico (λ_c): método que mede a quantidade de proteção UVA para um filtro solar específico, em relação ao seu grau de proteção geral. Esse comprimento de onda é definido como sendo o comprimento no qual a área corresponde a 90% da área total ($A_{290-400}$). É uma medida da capacidade de extinção que é dada pela área abaixo da curva de extinção de um filtro em relação sua extinção geral (290-400 nm). Quanto maior for o λ_c de um filtro específico, melhor será seu desempenho na região do UVA (Figura 30, e Equação 17) (DIFFEY, et al., 2000).

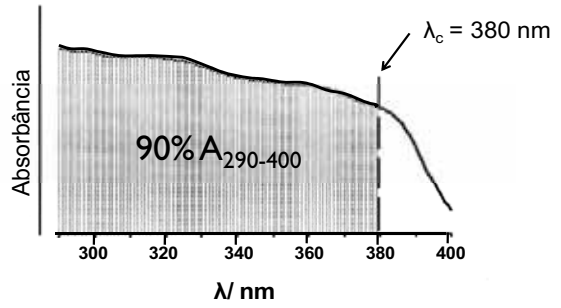


Figura 30 - *Representação do cálculo da radiação UVA protegida de um filtro pelo método do comprimento de onda crítico.*

$$\int_{290}^{\lambda c} A\,(\lambda)d\lambda = 0{,}9\int_{290}^{400} A\,(\lambda)d\lambda$$

Equação 17 - *Cálculo da radiação UVA protegida de um filtro pelo método do comprimento de onda crítico*

- ✓ A relação UVA/UVB define o desempenho de um filtro solar na faixa do UVA em relação ao UVB e é calculado pelo quociente entre as áreas definidas da proteção UVA e da UVB, sendo que as áreas são normalizadas com relação à faixa de comprimento de onda envolvido: UVA (320-400 nm) e UVB (290-320 nm). A relação igual a 1 indica um filtro que absorve igualmente no UVA e UVB (OSTERWALDER et. al.,

2000). A relação UVA/UVB mede a quantidade de UVA em relação ao UVB (Figura 31 e Equação 18).

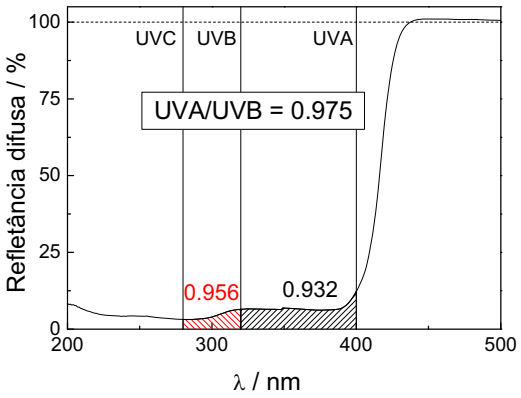


Figura 31 - *Representação do cálculo da razão UVA/UVB.*

$$\frac{\int_{320}^{400} A(\lambda)d\lambda \Big/ \int_{320}^{400} d\lambda}{\int_{290}^{320} A(\lambda)d\lambda \Big/ \int_{290}^{320} d\lambda} = Razão\ \frac{UVA}{UVB}$$

Equação 18 - *Cálculo da razão UVA/UVB.*

A classificação para um filtro ter um bom desempenho contra a radiação UVA pelo método da razão UVA/UVB é descrito conforme a Tabela 10.

Tabela 10 - *Classificação do desempenho de um filtro contra a radiação UVA calculado pela razão UVA/UVB (SPRINGSTEEN, et al., 1999).*

UVA/UVB	Estrelas	Classificação
0 a < 0,2	-	Sem proteção UVA
0,2 a <0,4	*	Moderado
0,4 a < 0,6	**	Boa
0,6 a <0,8	***	Superior
0,8 a 1	****	Máxima

Foram calculados razão UVA/UVB para filtros obtidos via processo sol gel de ZnO e ZnO:Ti^{4+} nas várias porcentagens com razão de hidrólise 0,1 e 0,01. Os resultados da razão UVA/UVB estão na Tabela 11.

Tabela 11 - *Valores da razão UVA/UVB dos filtros de ZnO e ZnO:Ti nas várias porcentagens: (a) razão de hidrólise 0,1 e (b) razão de hidrólise 0,01.*

Amostras	**UVA**	**UVB**	**UVA/UVB**	**Amostras**	**UVA**	**UVB**	**UVA/UVE**
ZnO-0,1	0,686	0,773	0,887	ZnO-0,01	0,718	0,798	0,902
ZnO-Ti-1%-0,1	0,719	0,799	0,899	ZnO-Ti-1%-0,01	0,728	0,784	0,928
ZnO-Ti-5%-0,1	0,747	0,842	0,887	ZnO-Ti-5%-0,01	0,817	0,859	0,951
ZnO-Ti-10%-0,1	0,583	0,641	0,910	ZnO-Ti-10%-0,01	0,728	0,816	0,892
ZnO-Ti-20%-0,1	0,635	0,801	0,793	ZnO-Ti-20%-0,01	0,486	0,795	0,611
ZnO-Ti-40%-0,1	0,166	0,760	0,220	ZnO-Ti-40%-0,01	0,757	0,821	0,922
ZnO-Ti-50%-0,1	0,747	0,823	0,907	ZnO-Ti-50%-0,01	0,372	0,779	0,477

Pela Tabela 11, pode-se inferir que os filtros solares apresentam em geral boa razão UVA/UVB, pois a maioria deles está dentro da faixa de superior e máxima proteção. Apesar de os valores estarem muito próximos, os melhores resultados são para os filtros dopados (% de Ti^{4+} de 1 a 10%), todos estão dentro da faixa de máximo. Assim, esses compostos podem ser utilizados como filtros solares e com bom desempenho na razão UVA/UVB. Para os titanatos, os resultados estão variando entre máximo, bom e superior sendo que a razão UVA/UVB para estas amostras também variam com a razão de hidrólise. Assim, apesar de os titanatos absorverem na região do UV, estes não apresentam bom desempenho para aplicação em proteção solar quanto os filtros dopados, pois estes têm característica mais isolante (apresenta alto *bandgap*).

A vantagem de se obter filtros de ZnO dopados com titânio em relação aos filtros puros consiste na busca de filtros que apresentam melhor absorção da radiação, protegendo toda a gama UVA/UVB, diminuição da reatividade do TiO_2 e maior FPS.

Na Tabela 12 abaixo, estão os comprimentos de onda críticos conforme equação a partir do espectro de absorção.

Tabela 12 - *Valores dos Comprimentos de onda críticos das amostras de ZnO-Ti nas várias porcentagens com razão de hidrólise de 0,1 e 0,01.*

Amostras	λ_c / nm	Amostras	λ_c / nm
ZnO-0,1	378,5	ZnO-0,01	378
ZnO-Ti-1%-0,1	379	ZnO-Ti-1%-0,01	380,5
ZnO-Ti-5%-0,1	378	ZnO-Ti-5%-0,01	381
ZnO-Ti-10%-0,1	379,5	ZnO-Ti-10%-0,01	379
ZnO-Ti-20%-0,1	374,5	ZnO-Ti-20%-0,01	369
ZnO-Ti-40%-0,1	332,5	ZnO-Ti-40%-0,01	385
ZnO-Ti-50%-0,1	379	ZnO-Ti-50%-0,01	357

Pelo gráfico, pode-se observar que os λ_c são bons, pois estão próximos da região do visível. Além disso, os resultados estão de acordo com a razão UVA/UVB, ou seja, se um determinado filtro apresentou razão UVA/UVB na região moderada, o λ_c correspondente a um comprimento de onda pequeno, indicando que esse filtro não tem bom desempenho na região do UVA.

4.1.5. Índice de cor

As medidas de cor dos filtros foram quantificadas em colorímetro de acordo com o sistema CIE (*Comission Internationale de l'Eclairage, ou International Commission on Illumination* – Comissão Internacional de Iluminação). As medidas foram feitas em torno das coordenadas colorimétrica L* a* b* (CIEL*a*b*), onde: L* é a luminosidade e varia do branco ao preto; a* do verde ao vermelho e o b* do azul ao amarelo. Na Tabela 13 estão os valores medidos de L* a* b* e na Figura 32, os valores da tabela aplicados em um gráfico da cor dos filtros de ZnO:Ti^{4+} com diferentes porcentagens do dopante e razão [NaOH]/[Zn^{2+}+Ti^{4+}] = 0,01.

Tabela 13 - *Valores L* a* b* de acordo com a CIE das amostras de ZnO:Ti^{4+} nas várias porcentagens.*

Amostras	a*	b*	L*
ZnO:Ti^{4+}-1%-0,01	-1,8245	4,4756	90,6537
ZnO:Ti^{4+}-5%-0,01	-1,566	3,0894	91,003
ZnO:Ti^{4+}-10%-0,01	-0,7171	1,7038	91,307
ZnO:Ti^{4+}-20%-0,01	-1,5765	3,3483	92,3558
ZnO:Ti^{4+}-40%-0,01	-0,8584	3,1971	92,0927
ZnO:Ti^{4+}-50%-0,01	-0,8584	3,1971	92,0927

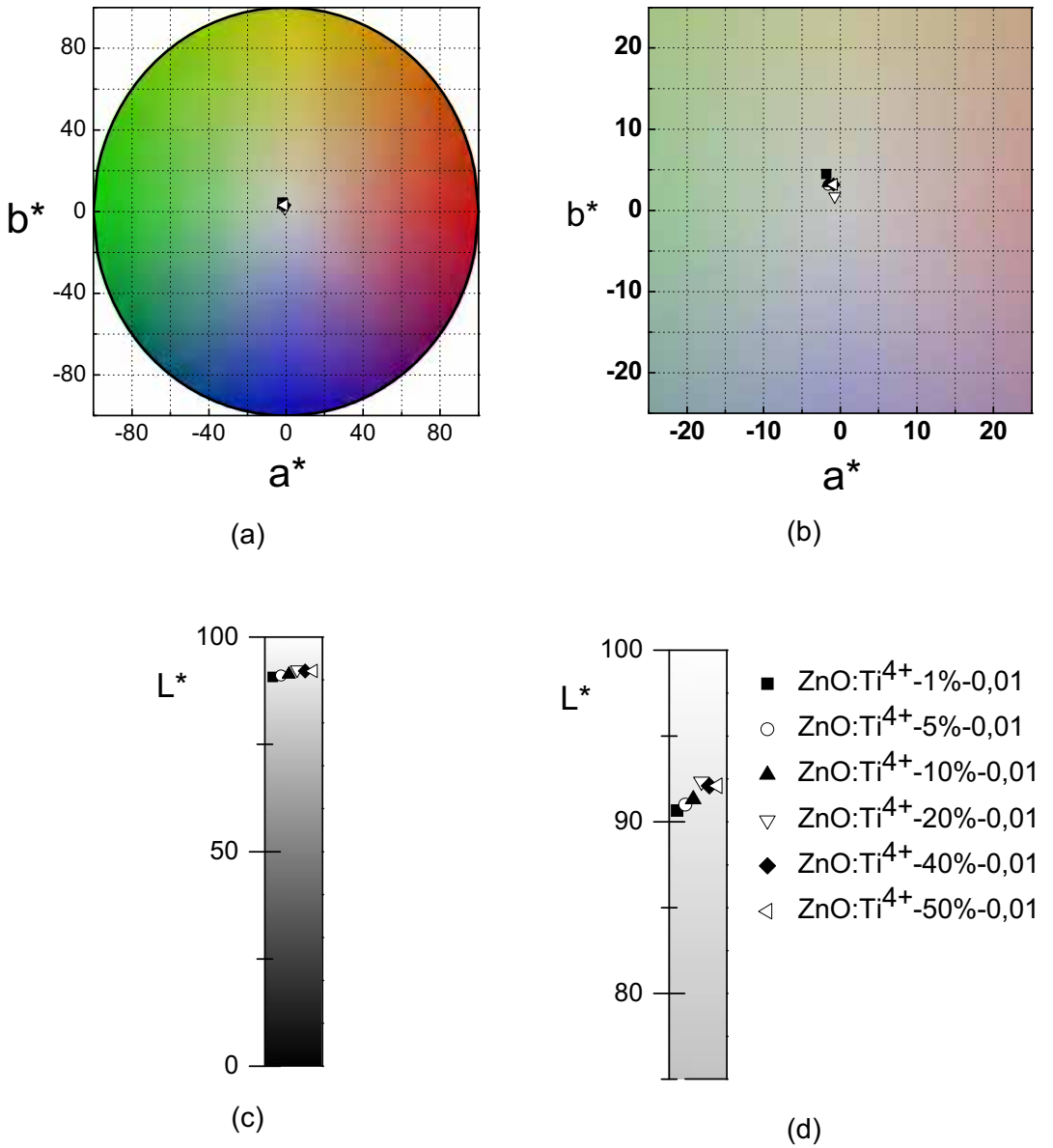


Figura 32 - *Índice de cor dos filtros de ZnO:Ti^{4+} nas diferentes porcentagens do dopante: (a)escala de cor; (b) ampliação de (a); (c) escala de cinza e (d) ampliação de (b).*

Na Figura 32, pode-se observar que todas as amostras apresentaram índices de cor na região do branco, cor ideal para óxidos candidatos a protetores solares.

4.1.6. Potencial Zeta.

Na Figura 33, estão os valores do potencial zeta obtidos variando-se o pH das suspensões das amostras de ZnO-Ti nas várias porcentagens com razão de hidrólise 0,01.

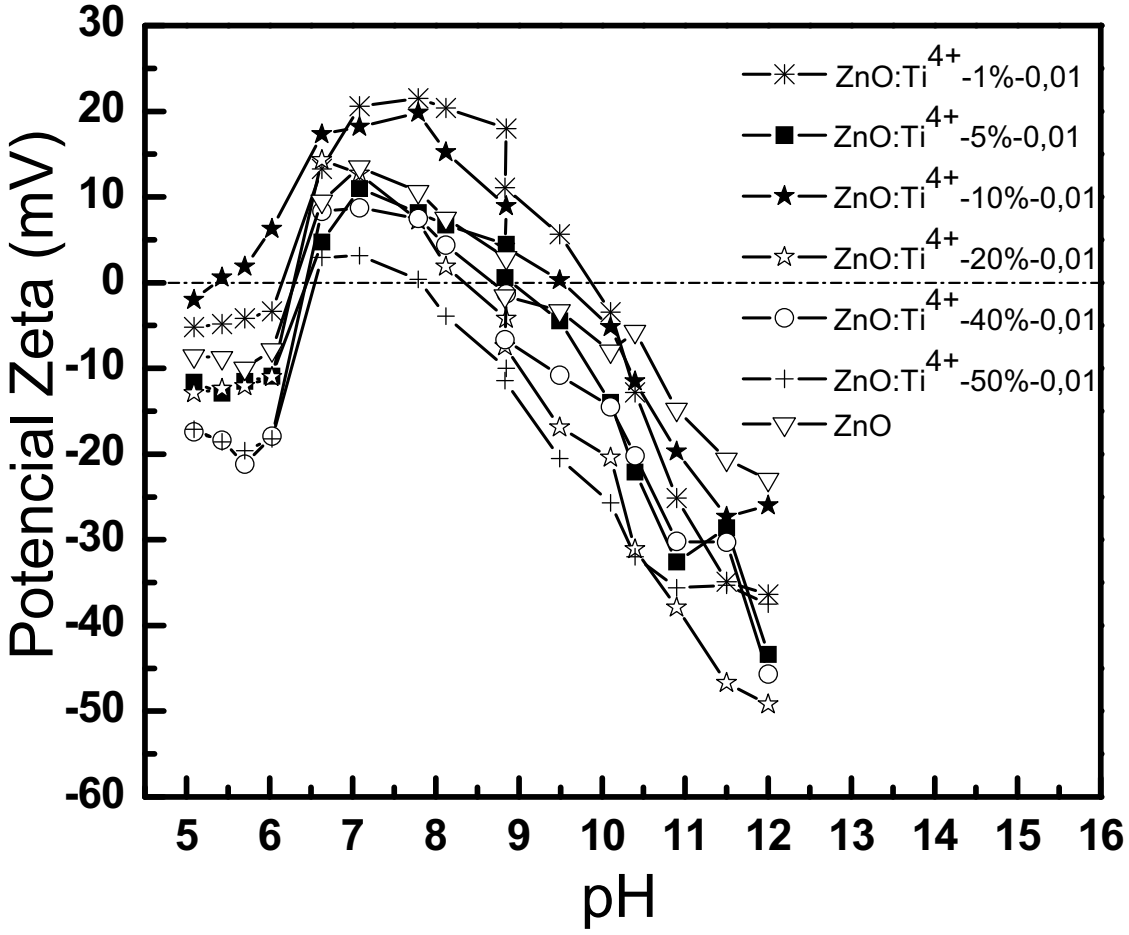


Figura 33 - *Potencial Zeta das amostras de ZnO:Ti^{4+} nas diferentes porcentagens do dopante.*

Conforme observado no gráfico, as amostras de ZnO:Ti^{4+} nas diferentes porcentagens obtidas pelo método sol-gel apresentam dois pontos isoelétricos (PI). O primeiro PI é obtido com pH em torno de 6,5. Acima desse pH, o potencial zeta é positivo, indicando a formação de uma espécie carregada positivamente. As amostras tendem ao segundo PI, na faixa de pH 8-10, cujos

potenciais zeta estão novamente cortando o eixo zero. Em pH acima desses valores, o potencial volta a ser negativo pela perda de prótons

Na literatura, o PI para amostras de ZnO comerciais está entre 9-10. As possíveis espécies a serem formadas variando-se o pH das suspensões de ZnO estão representadas na Figura 34 (FLOR, 2007).

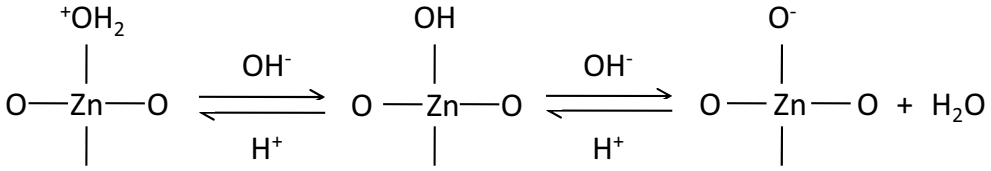


Figura 34 - *Representação das possíveis espécies a serem formadas na superfície da partícula variando-se o pH das suspensões de ZnO:Ti^{4+}.*

Os resultados obtidos diferem dos citados na literatura, pois as superfícies das partículas encontram-se modificadas, podendo ter ligações mais fracas em pH baixo favorecendo a quebra das ligações metal-oxigênio, tendo portanto superfície carregada negativamente; além disso, há titânio na superfície.

4.2. Associação dos filtros ZnO:Ti^{4+} nas diferentes porcentagens de dopante com bmdm.

Os símbolos utilizados para representar os filtros associados obtidos a partir dos ZnO:Ti^{4+} nas diferentes porcentagens com bmdm estão listados na Tabela 14. Vale ressaltar que os filtros inorgânicos utilizados para essa etapa foram os obtidos com razão de hidrólise 0,01 e a relação em mol de cada filtro foi de 1:1 (filtro inorgânico:filtro orgânico).

Tabela 14 - *Símbolos utilizados para representar as amostras obtidas a partir da associação dos filtros inorgânicos dopados com bmdm.*

Quantidade do dopante no filtro inorgânico / %	Símbolos das amostras associadas na relação de 1:1 (filtros inorgânico:orgânico)
ZnO	bmdm-ZnO
1%	bmdm-ZnO-Ti-1%
5%	bmdm-ZnO-Ti-5%
10%	bmdm-ZnO-Ti-10%
20%	bmdm-ZnO-Ti-20%
40%	bmdm-ZnO-Ti-40%
50%	bmdm-ZnO-Ti-50%

4.3.1. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV).

A espectroscopia vibracional na região do IV é de grande importância nesta etapa do trabalho, pois esta técnica pode evidenciar a associação dos filtros através de deslocamentos e desdobramentos as bandas do associado em relação ao filtro livre. Para uma melhor análise dos resultados, na Figura 35 está o espectro do bmdm e na Tabela 15 as atribuições de algumas das bandas observadas.

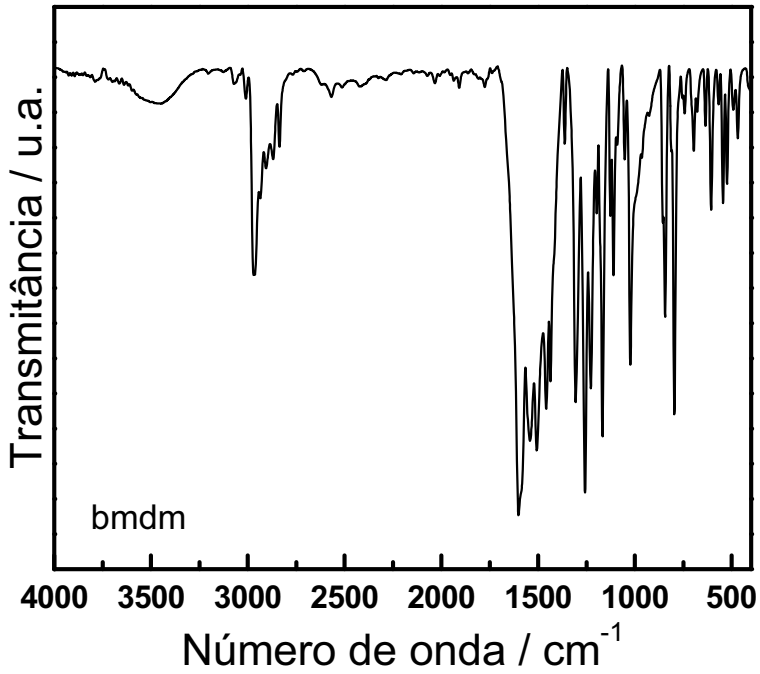


Figura 35 - *Espectro vibracional no IV do bmdm.*

Tabela 15 - *Atribuições das bandas do Eusolex 9020 (ADATI, R. D.; 2006).*

Número de onda / (cm^{-1})	Atribuição das bandas	Número de onda / (cm^{-1})	Atribuição das bandas
2957	ν_s (C-H)	1100	ν (C-O)
1606	ν (C=O)	1017	ν_s (C-H)
1541	ν - anel (C=C)	847	p-dissubstituido anel
1494	p-dissubstituido anel	781	ω (C-H)
1457	ν_{as} (C-H)	754	ω (C-H)
1307	ν (C=O----M)	603	ω (C=C)
1251	ν_{as} (C-O-C)	538	ω (C=C)
1156	ν_s (C-H)		

As associações devem ser confirmadas por desdobramentos e/ou deslocamentos de determinadas bandas referentes ao filtro orgânico. Na Figura 36 e na Figura 37 estão os espectros na região do IV dos filtros associados.

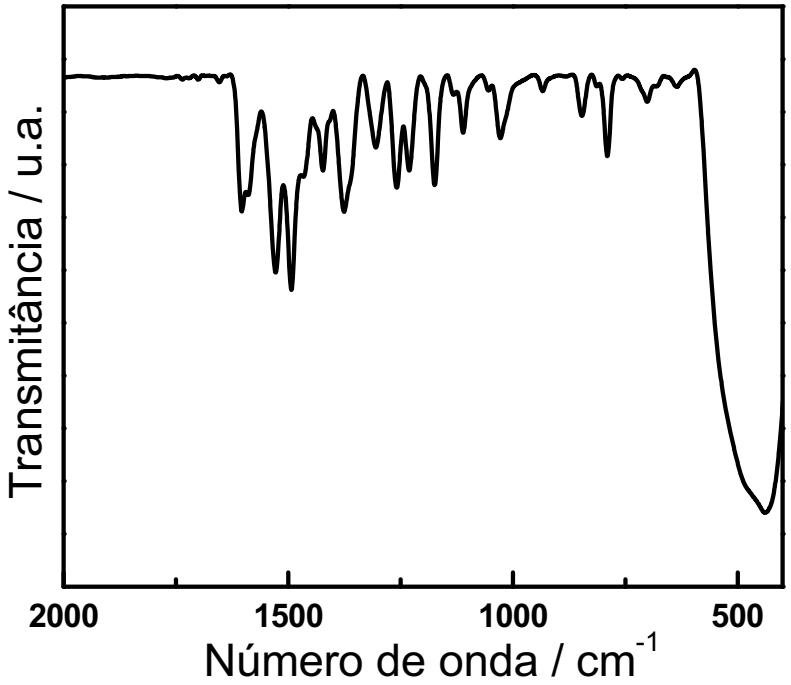


Figura 36 - *Espectro vibracional da amostra bmdm-ZnO.*

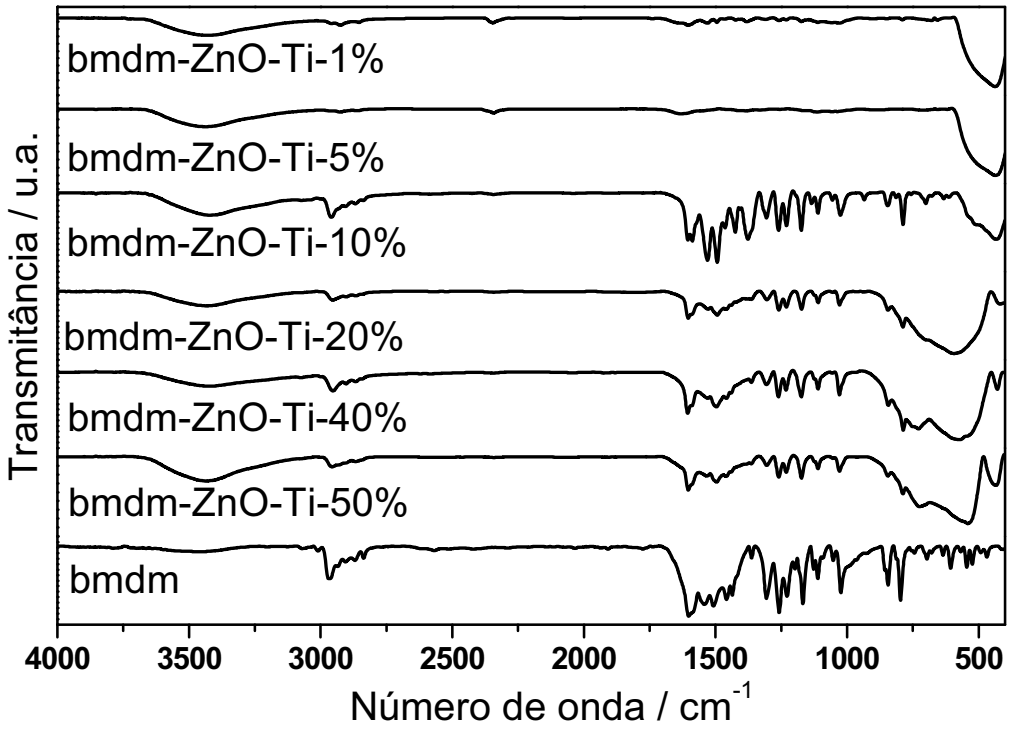


Figura 37 - *Espectros vibracionais das amostras de bmdm-ZnO-Ti nas varias porcentagens.*

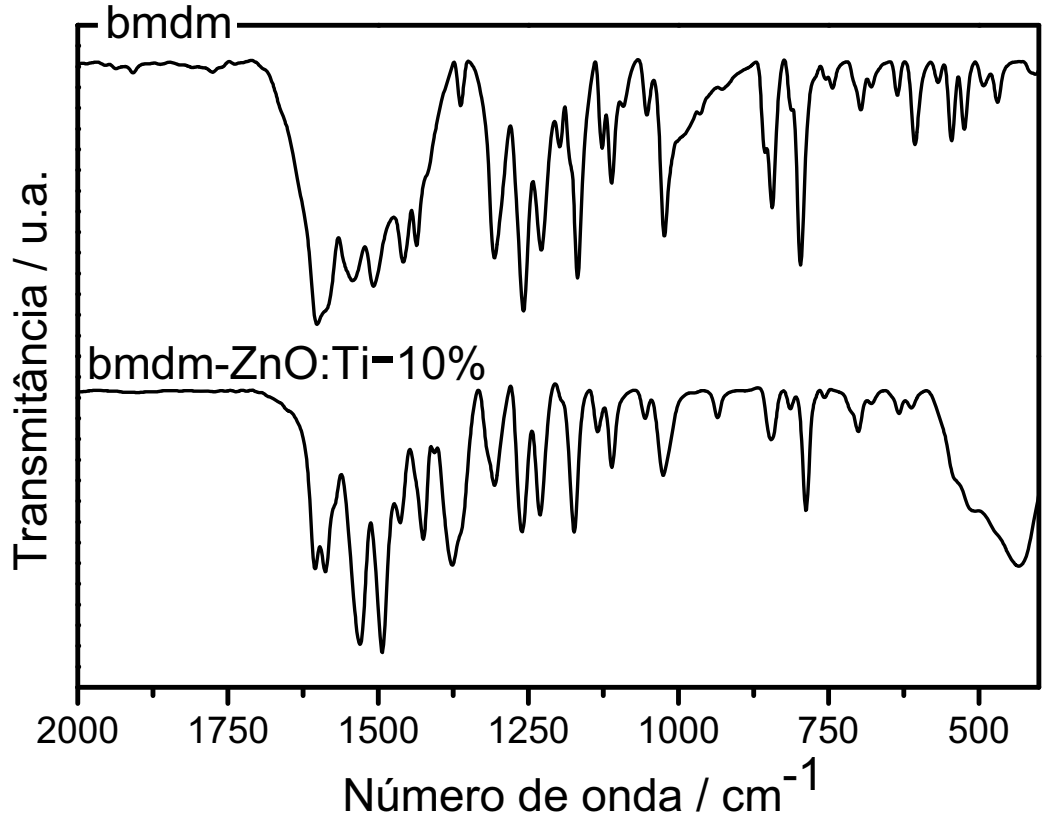


Figura 38 - *Espectros vibracionais da amostra de bmdm comparada com a amostra bmdm-ZnO-Ti-10% na região de 2000 a 400 cm^{-1}.*

Pode-se observar na Figura 36 e na Figura 37 que em todas as amostras além das bandas referentes à ligação metal-oxigênio em torno de 650-490 cm^{-1}, como foi observado para os óxidos dopados (Figura 23). Os espectros apresentam as bandas características do bmdm. Desdobramento da banda larga com picos entre 1392 a 1697 cm^{-1} referente ao filtro orgânico. Para ficar mais evidente esta mudança da banda, na Figura 38 estão os espectros comparativos da amostra bmdm-ZnO-Ti-10% e do bmdm. Segundo a Tabela 15, a banda larga de 1690 a 1385 cm^{-1} do filtro orgânico é referente aos estiramentos C=O da carbonila ligada ao anel aromático, C=C do anel aromático p-dissubstituído e ao estiramento assimétrico C-H. Com a mudança dos picos referentes aos grupos C=O, C-H e C=C do anel, principalmente pelo deslocamento da C=O para regiões de menor energia devido ao enfraquecimento da ligação C=O pode-se dizer que houve interação e/ou ligação do filtro orgânico na superfície das partículas do ZnO (Figura 39).

Assim, esperava-se que todas as partículas estivessem rodeadas por camadas de moléculas que interagem com as partículas através de cargas, de complexos de Zn^{2+} com o bmdm e de moléculas isoladas do bmdm. Porém, para que isso ocorra espera-se que o bmdm esteja dissociado uma vez que o bmdm possui um hidrogênio ácido (Figura 40), nesta figura, o bmdm está como ligante quelante pois as betadicetonas são mais estáveis como quelante bidentado. As bandas com comprimento de onda abaixo de 1320 cm^{-1} são semelhantes às atribuídas ao bmdm descritas na Tabela 15.

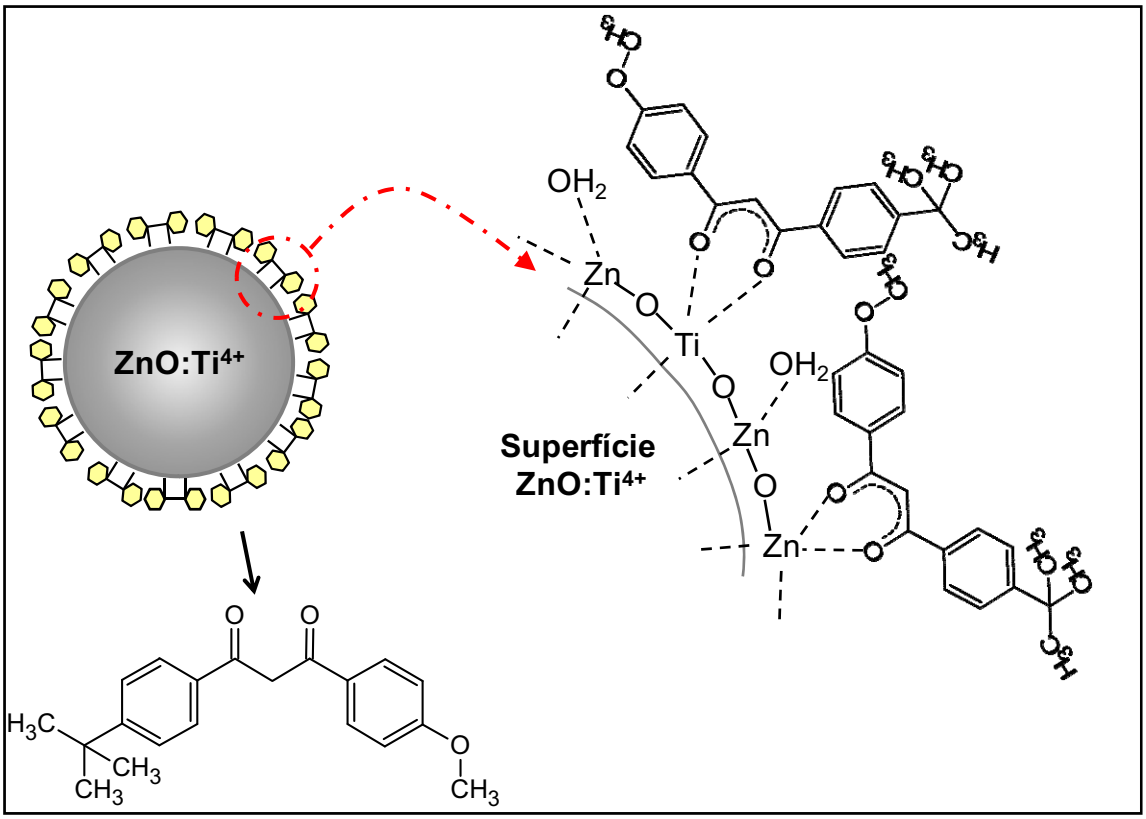


Figura 39 - *Representação esquemática da associação do filtro orgânico na superfície do filtro inorgânico.*

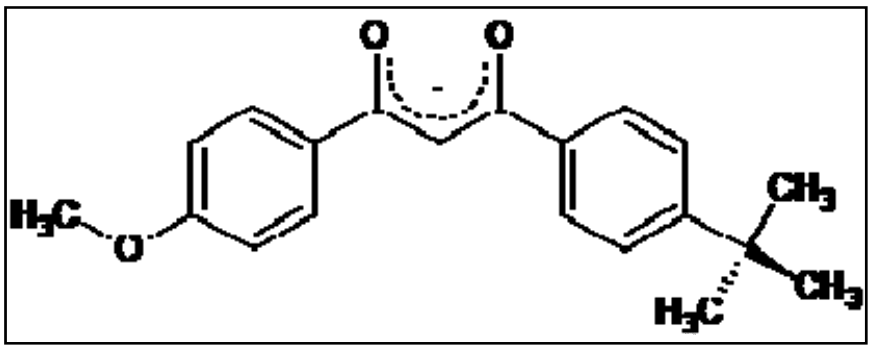


Figura 40 - *Representação do bmdm dissociado*

Os deslocamento e desdobramento da banda referente à carbonila também é observado quando se obtém composto de coordenação entre o bmdm e o Zn^{2+} (Figura 41).

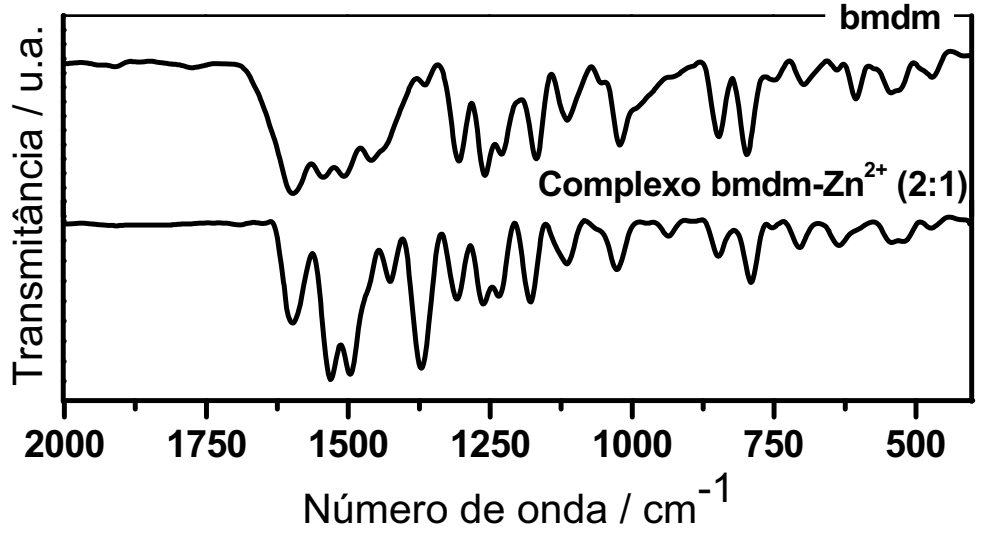


Figura 41 - *Espectros vibracionais das amostras do bmdm e do complexo de bmdm com Zn^{2+}.*

Assim, há indícios de que a associação está sendo formada por complexação. Essa complexação pode ser favorecida devido à estrutura cristalina apresentar mais metal na superfície do que oxigênio. Para os filtros nas quais a dopagem foi efetiva, ZnO-Ti em 1, 5 e 10% a associação pode ser explicada devido à própria estrutura do ZnO. Estudos teórico-computacionais feitos por MARTINS, et al., (2004) evidenciaram três planos na estrutura hexagonal da fase wurtizita do ZnO (em que os íons Zn^{2+} encontram-se no centro de um tetraedro distorcido e coordenados por quatro oxigênios vizinhos): o plano em que os íons zinco estão situados para fora (hexagonal 0001) representa uma fase polar; o plano em que íons óxidos estão situados para fora $(000\bar{1})$ formando uma fase polar e o plano em que ambos estão situados no mesmo plano $(10\bar{1}0)$, formando a fase não polar prismática (Figura 42). Essas fases polares são uma das principais características da fase wurtzita. A estrutura do ZnO pode ser descrita como um conjunto de planos composto de íons O^{2-} e Zn^{2+} , alternados tetraedricamente empilhados alternadamente ao longo de um eixo. Os íons de cargas opostas, Zn carregado positivamente no plano (0001) e O carregado negativamente no plano $(000\bar{1})$, obtendo assim

superfícies polares resultantes de um momento de dipolo e polarização espontânea ao longo do eixo, bem como uma diferença na energia de superfície (WANG, 2004).

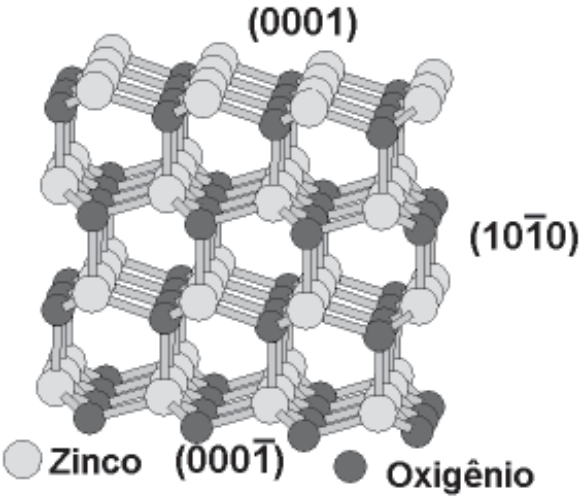
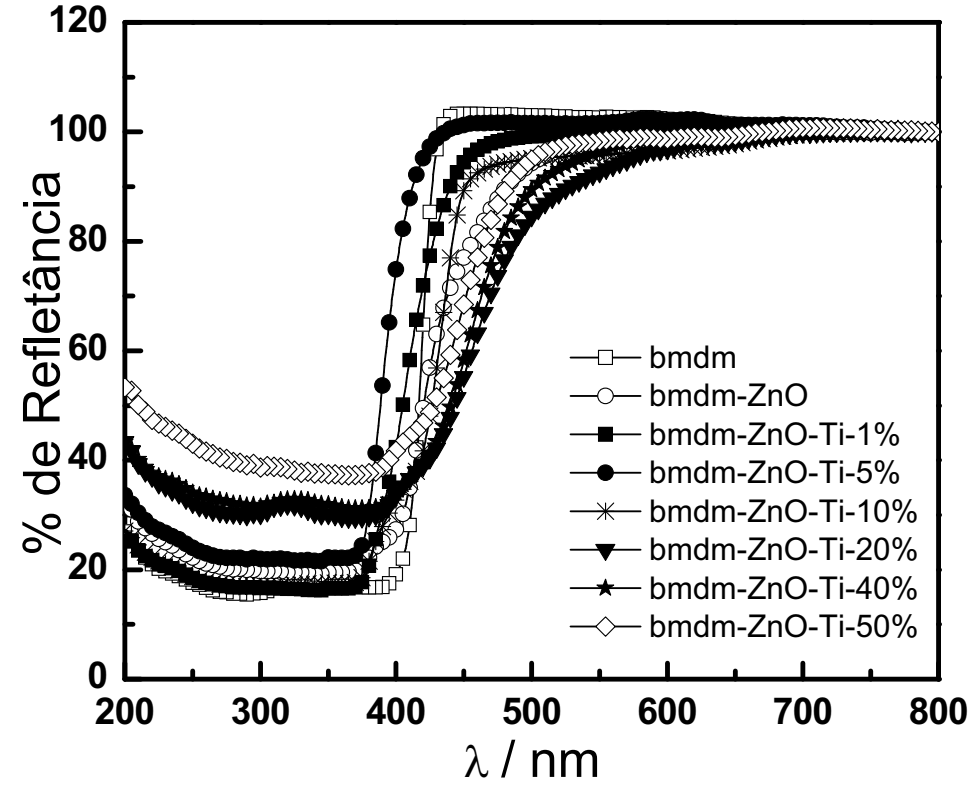


Figura 42 - *Representação dos planos do ZnO. (MARTINS, et al., 2004).*

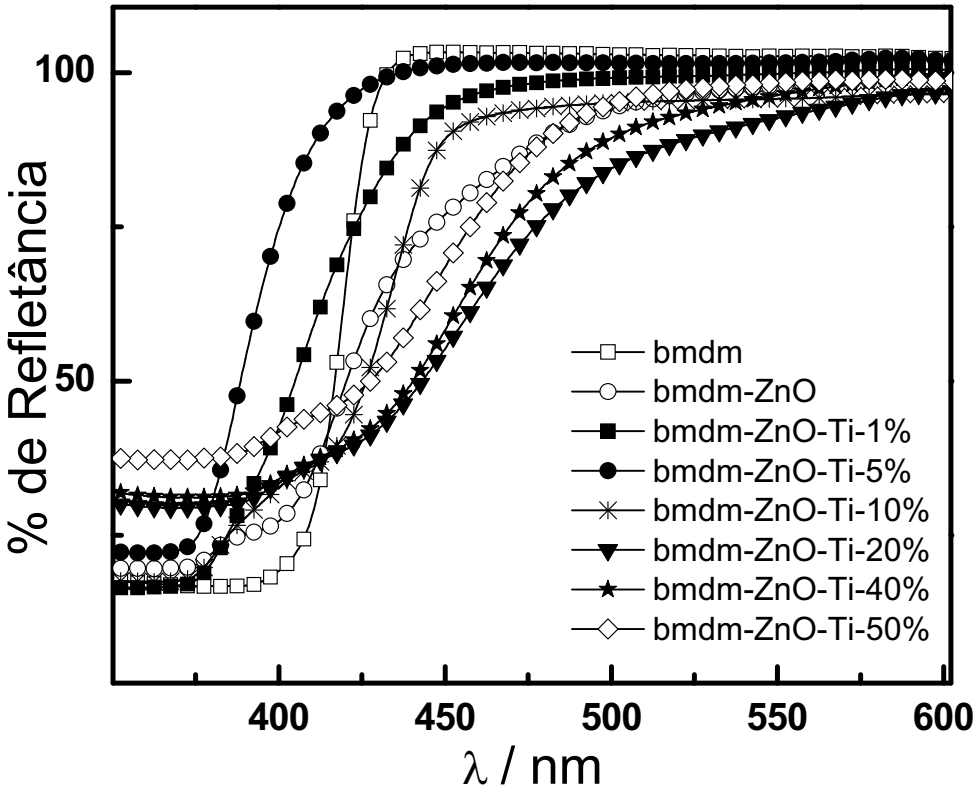
Para os titanatos, espera-se que se tenha mais titânio na superfície, e mais complexos de bmdm com titânio, que explica as amostras serem amarelas, como será descrito mais detalhadamente no ítem 4.2.3.

4.2.2. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) por refletância difusa (RD).

Na Figura 43, estão os espectros de refletância difusa das amostras de ZnO:Ti^{4+} nas diferentes porcentagens, associadas com bmdm.



(a)



(b)

Figura 43 - *Espectro de RD das amostras dos filtros associados: (a) na região de 200 a 800 nm e (b) ampliação da região de 350 a 600 nm.*

Nos espectros referentes aos filtros associados da Figura 43, pode-se observar que para grandes quantidades de Ti^{4+} (20, 40 e 50%) há um deslocamento da banda de absorção para a região do visível, sendo que as amostras com maior quantidade de dopante têm absorção na região do azul, refletindo, então, a cor complementar amarela. Essa banda de absorção se considerada como do bmdm é atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$, pois é a transição que envolve as duplas conjugadas do anel aromático com o grupo carbonila do bmdm.

Para melhor análise dos espectros de absorção dos filtros associados, apresentados na Figura 43, foram calculados o *bandgap* e os valores obtidos comparados com resultados dos filtros apenas dopados, apresentados pelos espectros de absorção da

Figura 25 e na Tabela 9, os resultados obtidos estão na Figura 44. Pela Figura 44 é possível observar para altas quantidades de Ti^{4+} (20, 40 e 50%) as bandas de absorção estão deslocadas para maiores comprimentos de onda. Quando a banda desloca para maiores comprimentos de onda, sugere-se que a ligação metal-oxigênio seja forte, enfraquecendo a ligação oxigênio-carbono do grupo da carbonila e com isso há uma diminuição de energia da absorção atribuída a transição $\pi \rightarrow \pi^*$, sugerindo a formação do composto de coordenação entre o filtro orgânico e o filtro inorgânico.

Para as amostras com 1% e 5% de titânio houve deslocamento da banda de absorção para menores comprimentos de onda em relação ao bmdm, o que sugere maior desdobramento da $\pi \rightarrow \pi^*$ e neste caso a ligação oxigênio-carbono é mais forte em relação a metal-oxigênio. Provavelmente o titânio está na superfície e modifica a interação do zinco com o bmdm.

Como os filtros associados têm ampla região de absorção, esses materiais apresentam um bom desempenho para proteção solar, uma vez que protege toda a região UVA e UVB do espectro eletromagnético mesmo que com o aumento do dopante na matriz a absorção seja menor.

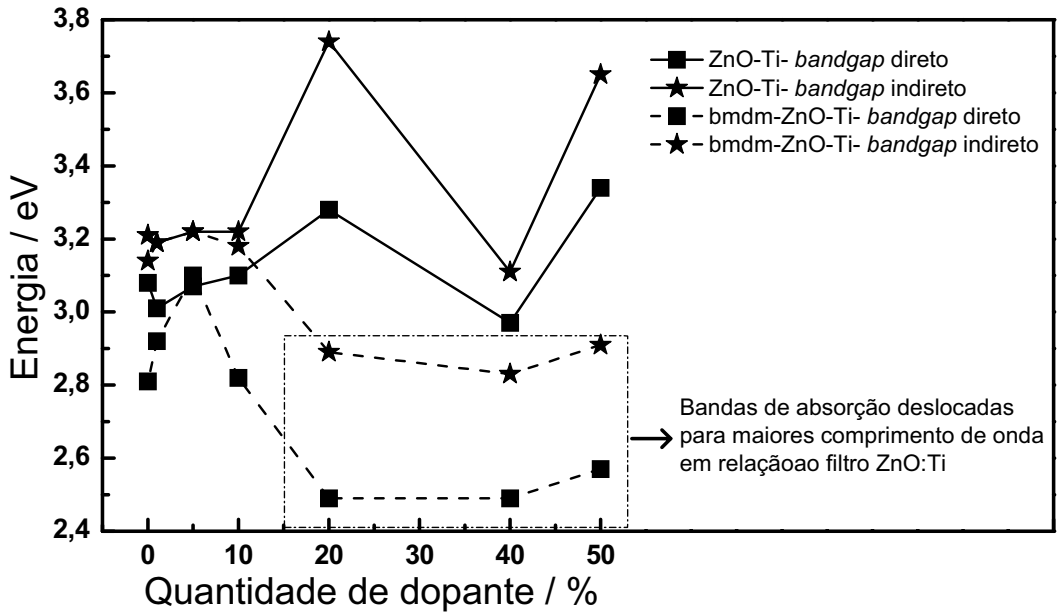


Figura 44 - *Representação do deslocamento da banda de absorção através do bandgap.*

4.2.3. Razão UVA/UVB e λ_c.

Assim como foi calculado a razão UVA/UVB, o comprimento de onda crítico da matriz de ZnO-Ti nas várias porcentagens foi calculado para a associação dessas matrizes com o bmdm. Os resultados da razão UVA/UVB dos filtros associados estão representados na Tabela 16.

Tabela 16 - *Valores da razão UVA/UVB dos filtros associados*

Amostras	UVA	UVB	UVA/UVB
ZnO:Ti^{4+}-1%-0,01	0,821	0,829	0,99
ZnO:Ti^{4+}-5%-0,01	0,799	0,802	1,00
ZnO:Ti^{4+}-10%-0,01	0,796	0,830	0,96
ZnO:Ti^{4+}-20%-0,01	0,699	0,780	0,90
ZnO:Ti^{4+}-40%-0,01	0,799	0,830	0,96
ZnO:Ti^{4+}-50%-0,01	0,694	0,692	1,00
ZnO:Ti^{4+}-1%-0,01	0,680	0,679	1,00
ZnO:Ti^{4+}-5%-0,01	0,620	0,618	1,00

Pela Tabela 16, pode-se observar que todas as amostras apresentam razão UVA/UVB acima de 0,8, região de máxima proteção. Porém as amostras que apresentam melhor desempenho são os filtros dopados (até 5% de titânio), pois estes apresentam bom desempenho no UVA e UVB individualmente. A razão UVA/UVB dos filtros associados apresenta pouca diferença quando comparados com os filtros inorgânicos dopados (Tabela 17), a vantagem de se obter um filtro associado em relação ao filtro inorgânico puro está em poder

aumentar a estabilidade do filtro orgânico, diminuir a penetrabilidade do protetor orgânico para o interior da pele e aumentar a região de proteção da região do UV, absorvendo em toda a gama UVA/UVB. Assim, pode-se dizer que a associação de filtros inorgânicos com filtro orgânico não só apresenta uma boa absorção do espectro ultravioleta, já que absorve tanto na região da UVA quanto da UVB, como também tem um melhor desempenho na razão UVA/UVB, sendo, portanto, bons candidatos a filtros solares. Vale ressaltar, porém, que os resultados obtidos, tanto da absorção quanto da razão UVA/UVB, podem mudar quando forem aplicados em uma formulação cosmética, pois alguns dos reagentes utilizados podem interferir nas propriedades desses materiais isolados.

Tabela 17 - *Comparação da razão UVA/UVB dos filtros inorgânicos dopados e com estes associados.*

Amostras (quantidade do dopante na matriz)	**Razão UVA/UVB para os filtros inorgânicos dopados (ZnO-Ti-0,01 nas varias porcentagens)**	**Razão UVA/UVB para os filtros associados (bmdm-ZnO-Ti-0,01 nas varias porcentagens)**
bmdm		0,99
Sem dopagem	0,902	1,00
1%	0,928	0,96
5%	0,951	0,90
10%	0,892	0,96
20%	0,611	1,00
40%	0,922	1,00
50%	0,477	1,00

O comprimento de onda crítico para os filtros associados também estão de acordo com a razão UVA/UVB e estão relativamente indicando boa proteção na região do UVA (comprimento de onda crítico próximo da região do visível) (Tabela 18).

Tabela 18 - *λ_c para os filtros associados e comparação com os filtros dopados.*

Amostras (quantidade do dopante na matriz)	λ_c para os filtros inorgânicos dopados (ZnO-Ti-0,01 nas varias porcentagens) / nm	λ_c para os filtros associados (bmdm-ZnO-Ti-0,01 nas varias porcentagens) / nm
bmdm		385,5
Sem dopagem	378	378,5
1%	380,5	383,5
5%	381	378,5
10%	379	385
20%	369	389
40%	385	390
50%	357	389

4.2.4. Índice de cor.

As medidas de índice de cor foram feitas dos filtros associados para verificar o efeito da porcentagem de dopante na cor dos filtros associados. Na Figura 45, estão os índices de cor dos filtros de ZnO:Ti^{4+} associados ao bmdm.

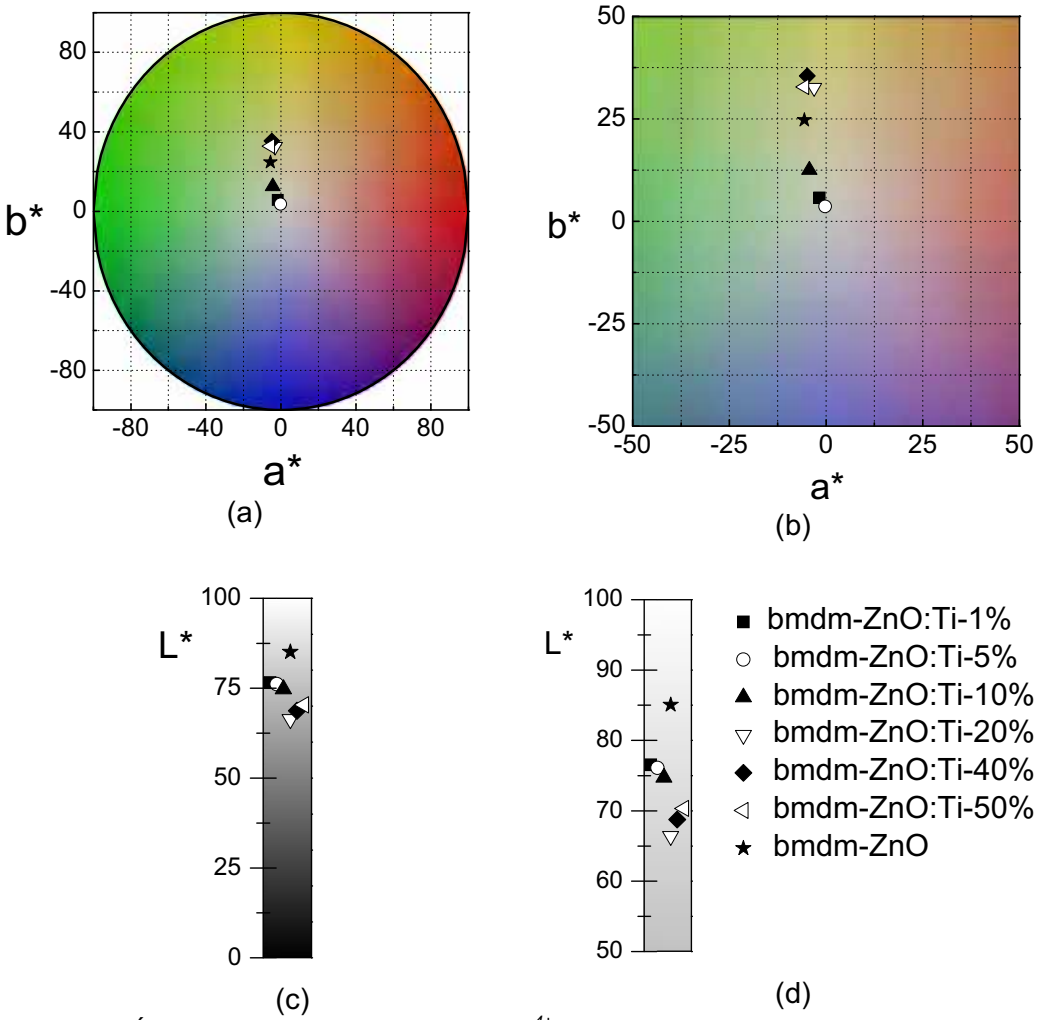


Figura 45 - *Índice de cor dos filtros de ZnO:Ti^{4+} associados ao bmdm: (a) escala de cor; (b) ampliação de (a); (c) escala de cinza e (d) ampliação de (c).*

Pelas figuras, pode-se observar que os índices de cor são semelhantes para todas as amostras, sendo da cor amarela clara. Esta coloração é o indício da formação de um composto de coordenação entre o filtro orgânico e os metais dos filtros inorgânicos, conforme foi observado por EGERTON, et al., (2008) estudando protetores solares que contêm bmdm e TiO_2 como filtros (Figura 46).

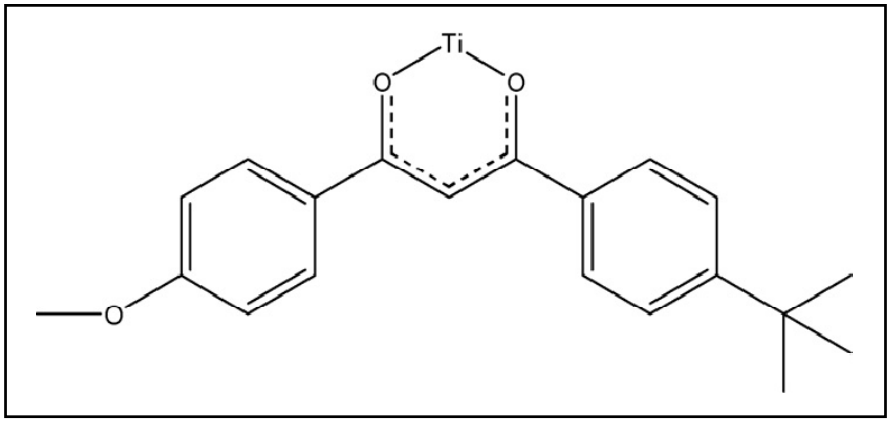


Figura 46 - *Complexo do bmdm com titânio, sugerido por (EGERTON, et al., 2008).*

As amostras que têm maiores quantidades de dopante apresentam índices de cor mais próximos ao amarelo (b* está mais positivo). Tal fato se deve por haver maior quantidade de titânio na superfície das partículas e, portanto, maior concentração de interações da molécula orgânica com a inorgânica. Isso pode estar ocorrendo pelo fato da complexação ser favorecida nos átomos de titânio, pois este apresenta carga maior que os de zinco. A ligação Ti^{4+} - oxigênio é mais forte que a ligação Zn^{2+} - oxigênio por isso a banda de absorção desloca para o visível. Pelo espectro de absorção pode-se observar que a banda absorve no azul (Figura 43), refletindo, portanto a cor complementar amarela que também foi confirmada pela medida de índice de cor (Figura 45).

5. CONCLUSÕES

A dopagem de ZnO com Ti^{4+} pelo método sol-gel foi eficiente para a dopagem de até 10%, pois pelos difratogramas de DRX não foi possível observar fases referentes ao TiO_2 ou titanatos. Em “dopagens” acima desse valor, fases de titanatos de zinco foram apresentadas, embora a temperatura de tratamento tenha sido baixa (600°C). Por espectros IV foi possível observar apenas bandas em torno de 400-560 cm^{-1} referentes à ligação metal-oxigênio. Com o aumento do dopante, as bandas estão deslocadas para maiores números de onda devido ao tamanho do titânio em relação ao zinco e consequentemente da força da ligação. Todos os filtros dopados obtidos ($ZnO:Ti^{4+}$ com % de Ti^{4+} variando de 1 a 10%) apresentaram boa absorção na região do ultravioleta, protegendo tanto a região do UVA quanto do UVB, indicando que estes também podem ser aplicados em filtros solares.

A associação dos filtros dopados e dos titanatos com o filtro orgânico bmdm ocorre por complexação (conforme evidenciado pelo desdobramento da banda da carbonila) e por deslocamento da banda de absorção para região de maiores comprimento de onda, conforme foi observado por refletância difusa. Outro indício da complexação se dá pela coloração amarelada dos filtros associados.

Os filtros apresentaram bom desempenho em relação à razão UVA/UVB, já que a maioria atingiu índices acima de 0,8, que representa a faixa de máxima proteção e bom comprimento de onda crítico (λ_c). Assim sendo, esses filtros associados apresentam potencial para aplicação como filtros em protetores solares.

6. PERSPECTIVAS

Como perspectivas desse trabalho têm-se:

- ✓ Obter complexos de bmdm com Ti^{4+} para entender melhor os deslocamentos da banda de absorção;
- ✓ Associações de titanatos com diferentes filtros orgânicos;
- ✓ Fazer ensaios da formulação de protetores solares e estudar a estabilidade dos filtros na suspensão;
- ✓ Fazer cálculos de razão UVA/UVB e comprimento de onda crítico dos protetores solares;
- ✓ Previsão do FPS dos protetores solares através dos espectros de absorbância.

REFERÊNCIAS

ADATI, R. D. **Complexos de európio e filmes moleculares orientados**. 2006. 210 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

ADATI, R. D. et al. Langmuir-Blodgett films incorporating an ionic europium complex. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, n. 2, p. 595-598, 2009.

ANANTHASWAMY, H. N. et al. Sunlight and skin cancer: inhibitions of p53 mutations in UV-irradiated mouse skin by sunscreens. **Nature Medicine**, v. 3, p. 510-514, 1997.

BECHERI, A. et al. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 10, n. 4, p. 679-689, 2008.

BRINKER, C. J.; SHERER, G. W. **Sol-gel science**. New York: Academic Press, 1990.

BRIOIS, V. et al. Dynamical study of ZnO nanocrystal and Zn-HDS layered basic zinc acetate formation from sol-gel route. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 8, p. 3253-3258, 2007.

BRUS, L. Electronic wave-functions in semiconductor clusters - experiment and theory. **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 12, p. 2555-2560, 1986.

CHAVES, A. C. Influência do vanádio nas propriedades morfológicas estruturais e fotoluminescentes do titanato de zinco (Zn2TiO4). **Cerâmica**, v. 51, p. 296-301. 2005.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2nd ed. Reading: Addison Wesley, 1978.

DE PAOLA, M. V. R. V. et al. Interação entre filtros solares. **Cosmetics and Toiletries (Edição em Português)**, v. 10, n. 5, p. 41-50, 1998.

DIFFEY, B. L. et al. *In vitro* assessment of the broad-spectrum ultraviolet protection of sunscreen products. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 43, n. 6, p. 1024-1035, 2000.

DJURISIC, A. B.; LEUNG, Y. H. Optical properties of ZnO nanostructures. **Small**, v. 2, n. 8-9, p. 944-961, 2006.

DULIN, F. H.; RASE, D. E. Phase equilibria in the system ZnO-TiO_2. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 43, n. 3, p. 125-131, 1960.

DUNFORD, R. et al. Chemical oxidation and DNA damage catalysed by inorganic sunscreen ingredients. **FEBS Letters**, v. 418, n. 1-2, p. 87-90, 1997.

EGERTON, T. A. et al. Interaction of TiO2 nano-particles with organic UV absorbers. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, v. 193, n. 1, p. 10-17, 2008.

FAN, Z. Y.; LU, J. G. Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 5, n. 10, p. 1561-1573, 2005.

FLOR, J. **Óxido de zinco modificado para utilização em protetores solares**, 2007. 155 f. Dissertação (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

FLOR, J.; CORREA, M. A.; DAVOLOS, M. R. Protetores solares. **Química Nova**, v. 30, n.1, p. 153-158, 2007.

GANAPATHY, V.; KARUNAGARAN, B.; RHEE, S. W. Improved performance of dye-sensitized solar cells with TiO2/alumina core-shell formation using atomic layer deposition. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 15, p. 5138-5143, 2010.

GONÇALVES, A. D. et al. Synthesis and characterization of ZnO and ZnO:Ga films and their application in dye-sensitized solar cells. **Dalton Transactions**, n. 11, p. 1487-1491, 2008.

GONÇALVES, A. D. et al. Stepped light-induced transient measurements of photocurrent and voltage in dye-sensitized solar cells based on ZnO and ZnO:Ga. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 6, p. 4, 2009.

HUHEEY, J. E. et al. **Inorganic chemistry**: principles of structure and reactivity. 4th ed. New York: Harper Collins College, 1993.

HUONG, S. P. et al. Photoreactivity of the sunscreen butylmethoxydibenzoylmethane (DBM) under various experimental conditions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, v. 196, n. 1, p. 106-112, 2008.

JOHNCOCK, W. Interação de formulações com filtros solares. **Cosmetics and Toiletries (Edição em Português)**, v. 12, n. 4, p. 40-50, 2000.

KLINGSHIRN, C. ZnO: from basics towards applications. **Physica Status Solidi B**: Basic Solid State Physics, v. 244, n. 9, p. 3027-3073, 2007.

KOUDELKA, L.; HORAK, J.; JARIABKA, P. Morphology of polycrystalline zno and its physical-properties. **Journal of Materials Science**, v. 29, n. 6, p. 1497-1500, 1994.

LI, C. F. et al. Precipitate within the spinel-type Zn2TiO4 matrix studied by high-resolution analytical transmission electron microscopy. **Materials Research Bulletin**, v. 35, n. 3, p. 351-358, 2000.

LOWE, N. J. et al. **Sunscreens suns**: development evaluation and regulatory aspects. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1997. 792 p.

LU, J. J. et al. Conductivity enhancement and semiconductor-metal transition in Ti-doped ZnO films. **Optical Materials**, v. 29, n. 11, p. 1548-1552, 2007.

LUO, J. et al. Synthesis and characterization of (Zn,Co)TiO3 by modified low temperature preparing route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 402, n. 1-2, p. 263-268, 2005.

LUO, J. et al. Low-temperature synthesis and characterization of (Zn,Ni)TiO3 ceramics by a modified sol-gel route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 420, n. 1-2, p. 317-321, 2006.

MARTINS, J. B. L. et al. The interaction of H-2, CO, CO2, H2O and NH3 on ZnO surfaces: an oniom study. **Chemical Physics Letters**, v. 400, n. 4-6, p. 481-486, 2004.

MASSON, P. et al. Fotoproteção: um desafio para a cosmetologia. **Cosmetics and Toiletries (Edição em Português)**, v. 15, n. 4, p. 42-53, 2003.

MEULENKAMP, E. A. Size dependence of the dissolution of ZnO nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 40, p. 7764-7769, 1998.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 5th ed. New York: John Wiley, 1997.

OSTERWALDER, U. et al. Novo protetor UVA. **Cosmetics and Toiletries (Edição em Português)**, v. 12, n. 4, p. 52-59, 2000.

OSTERWALDER, U. et al. *In vitro* and *in vivo* assessment of UVA protection of sunscreens with traditional actives ZnO and avobenzone and new UV absorbers MBBT and BEMT. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 50, p. 135, 2004.

PARRA, R. et al. Reaction pathway to the synthesis of anatase via the chemical modification of titanium isopropoxide with acetic acid. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 1, p. 143-150, 2008.

PINNELL, S. R. et al. Microfine zinc oxide is a superior sunscreen ingredient to microfine titanium dioxide. **Dermatologic Surgery**, v. 26, n. 4, p. 309-313, 2000.

RANI, S. et al. Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 12, p. 1639-1645, 2008.

SANTILLI, C. V. et al. *In situ* UV-vis and EXAFS studies of ZnO quantum-sized nanocrystals and Zn-HDS formations from sol-gel route. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13-15, p. 3691-3695, 2007.

SCHRADER, A. et al. Photochemical studies on trans-3-methylbutyl 4-methoxycinnamate. **Journal Society Cosmetic Chemistry**, v. 45, p. 43-52, 1994.

SCHUELLER, R. et al. Introdução aos produtos fotoprotetores. **Cosmetics and Toiletries (Edição em Português)**, v. 12, n. 4, p. 60-67, 2000.

SERPONE, N.; DONDI, D.; ALBINI, A. Inorganic and organic UV filters: their role and efficacy in sunscreens and suncare product. **Inorganica Chimica Acta**, v. 360, n. 3, p. 794-802, 2007.

SPANHEL, L. Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings: a survey. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 39, n. 1, p. 7-24, 2006.

STEINER, D. Envelhecimento cutâneo. **Cosmetics and Toiletries (Edição em Português)**, v. 10, n. 4, p. 29-32, 1995.

STREILEIN, J. W. et al. Immune surveillance and sunlight induced skin cancer. **Immunology Today**, v. 15, p. 174-179, 1994.

TARRAS-WAHLBERG, N. et al. Changes in ultraviolet absorption of sunscreens after ultraviolet irradiation. **The Journal of Investigative Dermatology**, v. 113, n. 4, p. 547-553, 1999.

TOKUMOTO, M. S. et al. SAXS study of the kinetics of formation of ZnO colloidal suspensions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 247, p. 176-182, 1999.

TOKUMOTO, M. S. et al. Catalysis and temperature dependence on the formation of ZnO nanoparticles and of zinc acetate derivatives prepared by the sol-gel route. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 2, p. 568-574, 2003.

URBACH, F. The historical aspects of sunscreens. **Journal of Photochemistry and Photobiology B**: Biology, v. 64, n. 2-3, p. 99-104, 2001.

VAN DIJKEN, A. et al. Identification of the transition responsible for the visible emission in ZnO using quantum size effects. **Journal of Luminescence**, v. 90, n. 3-4, p. 123-128, 2000.

WAMER, W. G.; YIN, J. J.; WEI, R. R. Oxidative damage to nucleic acids photosensitized by titanium dioxide. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 23, n. 6, p. 851-858, 1997.

WANG, Z. L. Nanostructures of zinc oxide. **Materials Today**, v. 7, n. 6, p. 26-33, 2004.

WEBBER, C.; RIBEIRO, M. C.; VELÁSQUEZ, C. J. A. Nova abordagem contra os efeitos da UV. **Cosmetics & Toiletries (Edição em Português)**, v. 17, n. 6, p. 76-80, 2005.

YAMAGUCHI, O. et al. Formation and transformation of $ZnTiO_3$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 70, n. 5, p. C97-C98, 1987.

ZHU, Y. F. et al. The synthesis of nanosized TiO_2 powder using a sol-gel method with TiCl4 as a precursor. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 16, p. 4049-4054, 2000.