

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CÂMPUS ILHA SOLTEIRA**

BEATRIZ CALAZANS PERUSSI SUZUKI

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLI(METACRILATO DE METILA) E ÓXIDO DE TITÂNIO**

ILHA SOLTEIRA

2020

BEATRIZ CALAZANS PERUSSI SUZUKI

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLI(METACRILATO DE METILA) E ÓXIDO DE TITÂNIO**

Defesa apresentada à Faculdade de Engenharia do
Câmpus de Ilha Solteira – UNESP como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência
dos Materiais. Área de concentração: Ciência e
Engenharia dos Materiais.

Prof. Dr. Keizo Yukimito.

Orientador

ILHA SOLTEIRA

2020

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S968p Suzuki, Beatriz Calazans Perussi.
Preparação e caracterização de compósitos de poli (metacrilato de metila) e óxido de titânio / Beatriz Calazans Perussi Suzuki. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2020
56 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2020

Orientador: Keizo Yukimitu
Inclui bibliografia

1. Pmma. 2. Óxido de titânio. 3. Casting.

Raiane da Silva Santos
Raiane da Silva Santos

Supervisora Técnica de Seção
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRB/8 - 9999



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLI (METIL-METACRILATO) DOPADO COM ÓXIDO DE TITÂNIO

AUTORA: BEATRIZ CALAZANS PERUSSI SUZUKI

ORIENTADOR: KEIZO YUKIMITU

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Ciência e Engenharia dos Materiais pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. FERNANDO ROGERIO DE PAULA
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. LUIS HUMBERTO DA CUNHA ANDRADE
Coordenação de Física / Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul

Ilha Solteira, 14 de fevereiro de 2020

*Dedico essa dissertação à
minha avó e professora **Maria
Elisa de Souza Pinto Calazans**, a
melhor pessoa que já habitou
essa Terra. A qual amarei
eternamente.*

*"Faça o teu melhor, na
condição que você tem, enquanto
você não tem condições melhores
para fazer melhor ainda."*

Mário Sérgio Cortella

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me proporcionar saúde, uma família e uma fé inabalável.

Agradeço ao meu marido Marcelo, que me apoiou o tempo todo, apesar de muitos dias difíceis, bem como a meu pai Gilberto, por ser a pessoa que mais esteve ao meu lado nessa jornada, e a Maria José, por ser a pessoa mais paciente do mundo e pelo seu amor incondicional.

Agradeço também à minha parceira de laboratório e amiga, Tamires Perego Mendonça, por estar ao meu lado sempre e me ajudar em tudo - sem ela eu não estaria onde estou hoje -, aos meus amigos Tascila, Pamela e Vinícius que adquiri durante essa jornada, os quais ajudaram sempre que podiam, aos meus colegas do Grupo de Vidros e Cerâmicas: Eduardo, Murilo, Thiago e, principalmente, Francini pelo auxílio, e aos grupos que auxiliaram no desenvolvimento das técnicas realizadas ao longo do trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Keizo Yukimitu pela orientação, a todos os professores que me deram aula e ajudaram de alguma maneira, ao meu médico Dr. José Carlos Della Marta, que sempre me motivou a não desistir dos meus objetivos, e ao meu Prof. Mestre João Paulo Gelamos, que foi meu orientador na graduação, me motivou a fazer Mestrado e também me ajudou nessa dissertação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES).

RESUMO

As aplicações usando óxidos de metais de transição são cada vez mais estudadas. O óxido de titânio é um material de baixo custo, abundante na natureza e possui ótimas propriedades físico-químicas na área de fotocatalise e luminescência, podendo assim participar do processo de fotocromismo. O poli(metacrilato de metila) é um polímero rígido e transparente, com aplicações em diversos setores. Neste presente trabalho, ambos os materiais foram usados para produzir compósitos, tendo como matriz o poli(metilmetacrilato) introduzido ou o óxido de titânio (TiO_2). Os compósitos foram preparados por deposição (casting), segundo a metodologia desenvolvida anteriormente pelo Grupo de Vidros de Cerâmicos (GVC) da UNESP de Ilha Solteira. Foram produzidos compósitos com diferentes concentrações de TiO_2 (10%, 20%, 30% e 40%) em relação à massa do polímero. Caracterizações por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Ultravioleta e Visível (UV-Vis), Difração de Raios X (DRX), Espectro de Luminescência e Termogravimetria (TG) foram realizadas. A partir das análises das micrografias, foi possível observar que os compósitos não apresentaram homogeneidade de acordo com a técnica de preparo usada. Pelas análises por espectroscopia por energia dispersiva (EDS), foi possível detectar uma pequena quantidade do dopante disperso na matriz. A banda proibida (band gap) do material demonstrou uma diferença de valor com o aumento da concentração de TiO_2 . A partir das medidas de DRX, foi possível verificar que a matriz é predominantemente amorfa e que, com a adição do dopante, não houve formação de regiões cristalinas. Os resultados obtidos foram decorrentes das baixas concentrações de TiO_2 utilizadas ou então pela heterogeneidade da amostra. Os espectros de luminescência indicaram que o material apresentou uma capacidade de emissão e excitação favorável e que 20% de TiO_2 na matriz leva a uma melhora na luminescência, quando se compara com as demais concentrações de agente dopante que foram testadas. Com isso, conclui-se que à medida que se aumenta a porcentagem de TiO_2 há uma supressão do efeito luminescente. Já as análises termogravimétricas foram importantes para determinar a estabilidade térmica do material, uma vez que conhecer tal propriedade é de extrema importância para o processamento e aplicação desse tipo de material. Por fim, ressalta-se que foi possível obter compósitos de poli(metacrilato de metila) com TiO_2 e caracterizá-los quanto às suas propriedades físico-químicas, e que, embora tais compósitos não tenham apresentados um efeito fotocromico imediato, o presente estudo ajudará em trabalhos futuros, como por exemplo, na otimização do método que aqui foi proposto para a obtenção dos compósitos.

Palavras-chave: Polímeros. Deposição (*Casting*). Óxidos de metais de transição.

ABSTRACT

Applications that use transition metal oxides are increasingly studied. Titanium oxide is a low-cost material, abundant in nature, and has excellent physical-chemical characteristics in the area of photocatalysis and luminescence, thus being able to participate in the photochromism process. Poly (methyl methacrylate) is a rigid and transparent polymer, with applications in several sectors. In this work, both materials were used to produce compounds, having as matrix or introduced poly (methylmethacrylate) or titanium oxide (TiO₂). The compounds were prepared by deposition (casting), according to the method previously developed by the Ceramics Glass Group (GVC) at UNESP in Ilha Solteira. Compounds with different types of TiO₂ (10%, 20%, 30% and 40%) in relation to the polymer mass were used. Characterizations by Scanning Electron Microscopy (SEM), Ultraviolet and Visible (UV-Vis), X-Ray Diffraction (XRD), Luminescence Spectrum and Thermogravimetry (TG) were submitted. From the analysis of the micrographs, it was possible to observe that the compounds were not homogenized, according to the preparation technique used. The lamps analyzed by dispersive energy spectroscopy (EDS), were possible to detect a small amount of dispersed dopant in the matrix. A prohibited band (band gap) of the material showed a difference in value with the increase in the concentration of TiO₂. From the XRD measurements, it was possible to verify whether the matrix is predominantly amorphous and, with the addition of dopant, there was no training of crystalline regions. The results obtained were low in TiO₂ used or else due to the heterogeneity of the sample. The luminescence spectra indicates that the material has a favorable emission and excitation capacity, and 20% of TiO₂ in the matrix leads to an improvement in luminescence when compared with the other items of the agent that were tested. Thus, it is concluded that as the percentage of TiO₂ increases, it suppresses the luminescent effect. Since thermogravimetry was important to determine the thermal stability of the material, once you know the property it is extremely important for the processing and application of this type of material. Finally, it should be noted that it was possible to obtain poly (methyl methacrylate) composites doped with TiO₂ and including how much their chemical-physical products are, and that, although these compounds were not affected by the immediate photochromic effect, the present study will help in future work, for example, in the optimization of the method proposed here to use the compounds.

Keywords: Polymers. Casting. Oxides of transition metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Com o aumento do peso molecular, várias propriedades variam de forma caracteristicamente assintótica (CANEVAROLO, 2006).	19
Figura 2: Formula química do poli(metacrilato de metila) (AQUINO, 2005).	20
Figura 3: Iniciação (DUVAL-TERRIÉ, C., LEBRUN, L. 2006).....	21
Figura 4: Propagação. (DUVAL-TERRIÉ, C., LEBRUN, L. 2006)	22
Figura 5: Combinação (DUVAL-TERRIÉ, C., LEBRUN, L. 2006).....	22
Figura 6: Desproporcionação (DUVAL-TERRIÉ, C., LEBRUN, L. 2006)	23
Figura 7: Transferência (DUVAL-TERRIÉ, C., LEBRUN, L. 2006)	23
Figura 8: Representações esquemáticas de espaços de (a) anatase e (b) rutila (BRITO, 2016).	24
Figura 9 Transição direta permitida (a), transição direta proibida (b) e transição indireta permitida com um fônon dando uma assistência entre a BC e BV (c). E=energia, E_c = Banda de condução, E_v = Banda de valência, E_g = band gap e k = vetor de onda k . (LÓPEZ & GÓMEZ 2012).	28
Figura 10: Diagrama ilustrativo dos estados de energia de uma molécula, conhecido como diagrama de Jablonski (CONSTANTINE 2008).	29
Figura 11: Ilustração geral do método realizado para a obtenção dos compósitos.	32
Figura 12: PMMA-Puro/ PMMA-TiO ₂ 1/ PMMA-TiO ₂ 2/ PMMA-TiO ₂ 3 PMMA-TiO ₂ 4/ PMMA-TiO ₂ 5/ PMMA-TiO ₂ 6/ PMMA-TiO ₂ 7.	34
Figura 13: PMMA-puro. Imagem MEV poli(metacrilato de metila) puro.	37
Figura 14: Imagem MEV poli(metacrilato de metila) com 10% de TiO ₂	38
Figura 15: Imagem MEV poli(metacrilato de metila) com 20% de TiO ₂	38
Figura 16: Imagem MEV poli(metacrilato de metila) com 30% de TiO ₂	38
Figura 17: Imagem gerada pelo EDS.	40
Figura 18: Imagem gerada pelo EDS.	40
Figura 19: UV-Vis.	42
Figura 20: Gráfico do <i>band gap</i> calculado pelo método Tauc.....	42
Figura 21: DRX da amostra de pó de TiO ₂	44
Figura 22: Amostras PMMA e TiO ₂	45
Figura 23: Gráfico TG PMMA puro.	47
Figura 24: Gráfico da TG PMMA com 10% de TiO ₂	48
Figura 25: Gráfico da TG PMMA com 40% de TiO ₂	48

Figura 26: Gráfico de Excitação.	50
Figura 27: Gráfico de Emissão.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Siglas e composição das amostras.....	33
Tabela 2: Elementos identificados no EDS.....	39
Tabela 3: Elementos identificados no EDS.....	40
Tabela 4: Energia de <i>band gap</i> das Amostra.....	43
Tabela 5: Espectro de Excitação de Luminescência.....	51
Tabela 6: Espectro de Emissão de Luminescência.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PMMA – Poli(metacrilato de metila)

TiO₂ - Óxido de titânio

GVC – Grupos de Vidros e Cerâmicas

UV - Ultravioleta

UV - VIS - Ultravioleta – Visível

eV - Unidade em massa (elétron-Volt)

Å - Angstrom

λ - Comprimento de onda

NPs - Nanopartículas

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

EDS - Espectroscopia por dispersão de energia

DRX - Difração de Raios X

TG - Termogravimetria

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 POLÍMEROS	18
2.2 POLI(METACRILATO DE METILA) - PMMA.....	20
2.2.1 Preparação do metacrilato de metila – MMA	20
2.2.2 Polimerização do poli(metacrilato de metila)	21
2.3 ÓXIDO DE TITÂNIO	23
2.4 ESPECTROMETRIA UV-VIS	26
2.5 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA.....	28
3. OBJETIVO GERAL	30
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 MATERIAIS	31
4.2 MÉTODOS	31
4.2.1 Preparo dos compósitos de Poli(metacrilato de metila).....	31
5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	34
5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	34
5.2 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS) E CÁLCULO DO <i>BAND GAP</i>	35
5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	35
5.4 TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	35
5.5 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA	36
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
6.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	37
6.1.1 Espectroscopia por Dispersão de Energia – EDS	39
6.2 ULTRAVIOLETA VISÍVEL.....	41

6.2.1 Espectroscopia de absorção no ultravioleta visível (UV-Vis)	41
6.2.2 <i>Band gap</i>	43
6.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	43
6.3.1 Difratomia de Raios X do Óxido de Titânio em pó.....	43
6.3.2 Difrátograma de Raios X dos compósitos de PMMA com Óxido de Titânio	44
6.4 TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	46
6.5 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA	49
6.5.1 Espectro de Excitação	49
6.5.2 Espectro de emissão	51
6 CONCLUSÃO.....	53

1. INTRODUÇÃO

O óxido de titânio (TiO_2) tem uma excelente durabilidade sendo muito utilizado na indústria de uma forma geral, como por exemplo, na produção de cosméticos e processamento de alimentos ambos devido ao TiO_2 ser um pigmento branco reflexivo com grande eficiência pois apresenta a propriedade de espalhamento de luz, trazendo mais brilho e tornando mais aparente quando se adiciona corante a nesse pigmento. O TiO_2 também está presente na área de construção, como na fabricação de telhados e tintas, pois dispersa a luz visível ou pode aumentar o brilho, tornando-os mais vistosos, e em revestimentos, aumentando a opacidade quando o TiO_2 é incorporado (GEISS et al., 2019), além de ser utilizado no setor de energia (transferência de calor), e também nas áreas médica e odontológica como uma espécie de cerâmica, onde o material apresenta grande resistência e poder antibacteriano (KATAL et al., 2019). Este elemento tem a vantagem de ser mais leve que o aço e mais resistente (TATA et al., 2019).

Metais de transição, nesse caso, os óxidos, (ZHANG et al., 2020) por exemplo: o Óxido de tungstênio (WO_3) e o Óxido de níquel (NiO), porém, algumas características desfavoráveis vêm impulsionando o estudo de outros óxidos nessa área por exemplo: o WO_3 , que é um material encontrado em pouca quantidade na natureza, apresenta também elevada densidade, o que aumenta o peso durante seu transporte, aumentando também o custo final do produto, levando a maiores impactos ambientais (JOOST et al., 2018). Já o NiO , apesar de estar mais presente na natureza, pode causar risco à saúde e ao meio ambiente. Sendo assim, o óxido atualmente mais estudado com intuito de substituí-los é o TiO_2 , um material ecologicamente correto, leve, não-tóxico e encontrado com abundância na natureza. Tais características aumentam o interesse do estudo a outro metal de transição no caso do TiO_2 , que podem apresentar similaridades, porém com menos contrastes (JOOST et al., 2018).

O TiO_2 é um metal de transição, semicondutor com boa estabilidade química e térmica (ZHENG et al., 2001). Apresenta também várias aplicações devido à alta resistência à corrosão (PEIWEN et al., 2019), e são utilizados para a fabricação de células solares, displays eletrocromáticos e baterias de íons de lítio (NAKATA & FUJISHINA, 2012).

Um efeito muito estudado e importante para fins de tecnologia ótica é o efeito conhecido como fotocromismo, que é a capacidade de um material de passar por uma transformação induzida e reversível. Assim como aquele mais estudado ou que apresenta característica mais relevante, nesse caso são os materiais orgânicos que geralmente são os mais estudados, como

os espiropiranos, diariletanos, onde suas características são para melhorar o efeito fotocromico (TOBALDI et al., 2019).

Matrizes poliméricas orgânicas como azobenzeno e espiropirano são muito estudadas devido à sua capacidade de articular/modular propriedades químicas e físicas para o uso em dispositivos com condutividade elétrica e índice de refração, ou seja, não só para o efeito fotocromico. Essas propriedades vêm da capacidade do material de, após uma irradiação de um comprimento de onda específico, sofrer fotoisomerização reversível entre dois isômeros (HASEGAWA et al., 2010). Entretanto, esses materiais possuem baixa estabilidade térmica/química e em alguns países, o seu uso é limitado em razão dos seus processos de preparo serem prejudiciais para o meio ambiente. Com isso, os estudos com materiais inorgânicos só aumentam. Tais materiais estão no grupo 4 (Rf, Hf, Zr e Ti) e grupo 5 (V, Nb, Ta e Db), (TiO_2), (V_2O_5), (Nb_2O_5), da tabela periódica (TOBALDI et al., 2019).

Por causa da capacidade de alguns polímeros em apresentar resposta ao fotocromismo, o estudo foi realizado em uma matriz polimérica não apenas composta por hidrocarbonetos, e sim um polímero sintético, conhecido por poli(metil-metacrilato) (PMMA). O PMMA é um material utilizado pelo Grupo de Vidros e Cerâmicas (GVC), com a finalidade de testar propriedades ópticas, como o índice de refração, conseqüentemente gerando interesse para desenvolvimento de outros estudos.

Um dos polímeros feito de PMMA foi produzido por Rohm & Haas em 1928, conhecido na época por Acrilóide e Plexiglas®, usado principalmente em formulações para revestimentos superficiais e lacas, sendo comercializado junto a uma solução do polímero em solvente orgânico (CANEVAROLO 2006). Esse polímero apresenta características ópticas químicas e mecânicas como transparência, resistência à corrosão e fácil preparação. (TANGUDOM et al., 2018).

De acordo com Dacanin et al. (2012), o PMMA simboliza uma matriz adequada para a inclusão de cargas inorgânicas nanoscópicas, úteis graças às suas boas propriedades mecânicas, físicas e químicas, estabilidade térmica, resistência a intempéries, moldabilidade e formabilidade.

Nesta perspectiva, este estudo propôs a análise do possível efeito fotocromico de compósitos de PMMA e óxido de transição (TiO_2) e a caracterização quanto às suas propriedades físico-químicas. Objetivou-se também obter compósitos sem trincas e bolhas, em que as características do PMMA obtidas, como por exemplo, a transparência, fossem mantidas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS

De acordo com Canevarolo (2006), o primeiro contato do homem com materiais resinosos e graxas refinadas e/ou extraídas aconteceu na antiguidade. Romanos e egípcios usavam-nos para colar, carimbar e vedar vasilhames. A maioria dos polímeros é de origem orgânica, sendo essas moléculas geralmente compostas por hidrocarbonetos, ou seja, são compostas por moléculas de hidrogênio e carbono, e suas ligações intermoleculares são covalentes. Cada átomo de hidrogênio possui unicamente um elétron livre, já o carbono possui quatro elétrons livres. Essas moléculas podem se ligar covalentemente com ligações simples, duplas e triplas permitindo compartilhamento de elétrons (CALLISTER, 2016)

De acordo com MANO & MENDES (2004), quando moléculas regulares se transformam em moléculas com mais de cem átomos encadeados, atingindo valores limitados, suas propriedades passam a possuir características próprias e são nomeadas macromoléculas. Ligações covalentes se repetem ao longo da cadeia. Os meros, e seu número na cadeia, é chamado de grau de polimerização simbolizado geralmente por n ou DP. Ademais, a indústria dos plásticos é de grande importância para o crescimento de terceiras indústrias, como na área elétrica, eletrônica, construção alimentar e, principalmente, automobilística. Com isso, o uso dos polímeros nas indústrias cresce substancialmente.

O comprimento da molécula é importante para as propriedades físicas do material, como, por exemplo, a sua massa molar. A variação das propriedades já pode ser esperada devido a diferença de tamanho das cadeias poliméricas. Além disso, as alterações, que tendem a ser de menor escala quando a molécula tem um maior tamanho, e apesar de serem pequenas, já se tornam suficientes para poder diferenciar e criar vários tipos de polímeros, atendendo a particularidades necessárias (CARNEVAROLO, 2006).

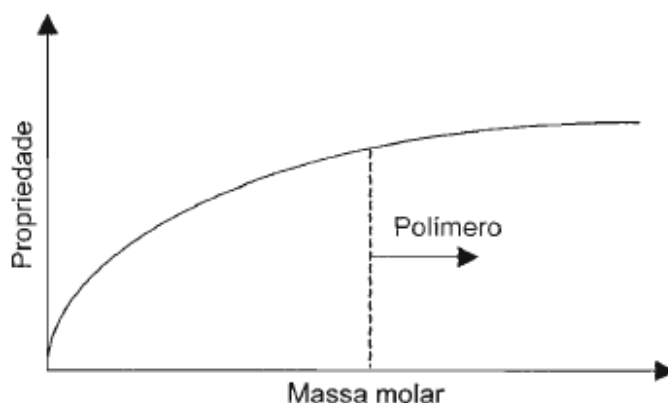


Figura 1: Com o aumento do peso molecular, várias propriedades variam de forma caracteristicamente assintótica (CANEVAROLO, 2006).

Em condições favoráveis, moléculas com dois ou mais grupos funcionais podem reagir entre si diversas vezes, produzindo macromoléculas, ou seja, polímeros. Exemplo: uma molécula de ácido reage com uma de álcool, formando um éster mais uma molécula de água como subproduto. A molécula de éster, que é o produto da reação, contém ainda dois outros grupos funcionais reativos (-OH), que podem reagir levando ao aumento da molécula, ou também chamado como extensão da cadeia polimérica. Sendo assim, moléculas com duplas ligações reativas podem ter a ligação instabilizada π , em separadamente, levando a simples formações de duas ligações (CANEVAROLO, 2006).

Monômeros têm a sua importância para a formação de cadeias poliméricas, pois são micromoléculas, em que reagem uma com a outra para a formação de polímeros. A reação química que acarreta a formação de polímeros é chamada de polimerização, sendo essa, capaz de conduzir indefinidamente, podendo tornar-se uma reação funcional. Porém, para isso acontecer, certas condições devem ser mantidas preservando o centro ativo terminal e evitando a sua abolição (MANO & MENDES, 2004).

As cadeias poliméricas podem ser lineares ou ramificadas (com cadeias laterais ou ramificações com grandes tamanhos) ou em rede, onde as cadeias são ligadas umas às outras, com ligações cruzadas formando a estrutura tridimensional. A classificação dessa quantidade de monômeros envolvidos pode ser dada de duas maneiras: homopolímeros (criado por um único monômero) e copolímeros (dois ou mais monômeros empregados). Há grande abrangência dessas cadeias, podendo ser distribuída aleatoriamente, de modo alternado ou em blocos (MANO & MENDES, 2004).

2.2 POLI(METACRILATO DE METILA) - PMMA

O PMMA é representado pela fórmula química (Figura 2) e tem como característica propriedades óticas e mecânicas, além de boa resistência a intempéries com soluções inorgânicas, hidrocarbonetos alifáticos, ácidos orgânicos e minerais, soluções alcalinas diluídas e concentradas, gorduras, óleos e a maioria dos gases comuns. Características como essas são relacionadas a dureza e brilho, o que fazem do PMMA uma resina apropriada para substituir o vidro, permitindo passar até 92% da luz visível. Com aplicações diretas, resiste à radiação solar ultravioleta sem causar fissuras superficiais e sem amarelar (ANGOT et al., 2001) (BARBOSA, 2019). Seu processamento é relativamente fácil, porém é um material com mínima flexibilidade, se tornando quebradiço (TANGUDOM et al., 2018).

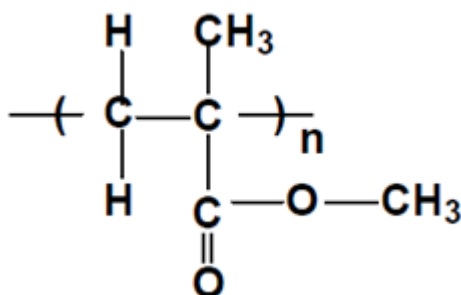


Figura 2: Fórmula química do poli(metacrilato de metila) (AQUINO, 2005).

2.2.1 Preparação do metacrilato de metila – MMA

A preparação para o PMMA se faz a partir do monômero MMA, de acordo com Crawford, onde acetona reage com cianeto de hidrogênio, obtendo-se acetona cianidrina (CANEVAROLO, 2006).

A acetona cianidrina é hidrolisada com ácido sulfúrico, produzindo o sulfato de metacrilamida, que reage com o fluxo contínuo de metanol, mostrando o metacrilato de metila (CANEVAROLO, 2006).

Ao final do processo, há adição de hidroquinona, um inibidor para evitar a polimerização prematura (CANEVAROLO, 2006).

2.2.2 Polimerização do poli(metacrilato de metila)

O PMMA é um polímero amorfo, linear e de adição. Com essas características, a polimerização por adição necessita de um iniciador com um centro ativo, radical livre, podendo ser ânions ou cátions. Somando-se a isso, a polimerização ocorre pela propagação do centro reativo pelas adições de um número grandioso de monômeros na cadeia polimérica em formação (ANGOT et al., 2001).

A presença do oxigênio na polimerização afeta a taxa de reação, ou seja, o processo geralmente acontece na ausência do oxigênio usando um gás inerte (BRYDSON, 1999).

Em três etapas principais, divide-se a polimerização do PMMA por radicais livres: Iniciação, propagação e terminação (DUVAL-TERRIÉ & LEBRUN, 2006).

Deste modo, a primeira etapa se dá pela formação de radicais livres ativos do iniciador. Os radicais livres vão reagir com a molécula do monômero, e pela quebra da ligação C-N são criados centros ativos (DUVAL-TERRIÉ & LEBRUN, 2006).

Iniciação: Processo onde ocorre a quebra das ligações duplas e a somatória com o agente iniciador, induzindo a molécula polimérica começa a reação de propagação. (DUVAL-TERRIÉ & LEBRUN, 2006).

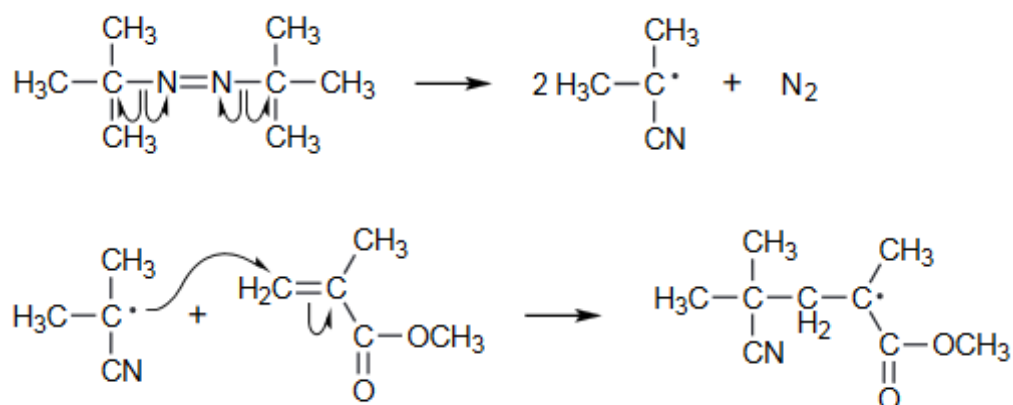


Figura 3: Iniciação (DUVAL-TERRIÉ, C., LEBRUN, L. 2006)

O crescimento da cadeia polimérica é dado pela etapa da propagação, no centro ativo, onde ocorre a adição sequencial do monômero. Nessa etapa de propagação polimérica, via radicais livres, a adição cabeça-cauda é o método para o crescimento da cadeia (DUVAL-TERRIÉ & LEBRUN, 2006).

Propagação: A propagação acontece quando uma molécula se une com a outra no seguinte termo: “cabeça-cauda” dando a continuidade na propagação da molécula polimérica. (DUVAL-TERRIÉ & LEBRUN, 2006).

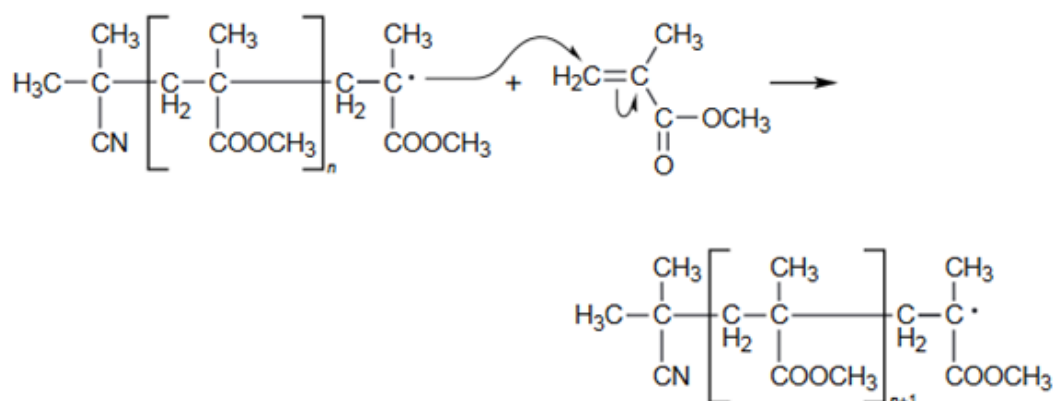


Figura 4: Propagação. (DUVAL-TERRIÉ, C., LEBRUN, L. 2006)

Já na etapa de terminação, a cadeia polimérica é suspensa. A terceira etapa pode ocorrer de dois modos, por reações bimoleculares entre cadeias poliméricas ativas, com a ligação de duas moléculas para formar uma molécula apenas (ligação cabeça-cauda) ou por um segundo método chamado desproporcionação, que se baseia-se na transferência de um átomo de hidrogênio de uma cadeia ativa para outra, com duas moléculas inertes sendo formadas: sendo a terminação de uma saturada e da outra insaturada (DUVAL-TERRIÉ & LEBRUN, 2006).

Terminação: A molécula polimérica se une com a ultima “cabeça-cauda” e por fim temos a terminação do procedimento e a formação da macromolécula. (DUVAL-TERRIÉ & LEBRUN, 2006).

Combinação: A somatória acontece da forma mais simples, somando a “cabeça-cauda” e finalizando. (DUVAL-TERRIÉ & LEBRUN, 2006).

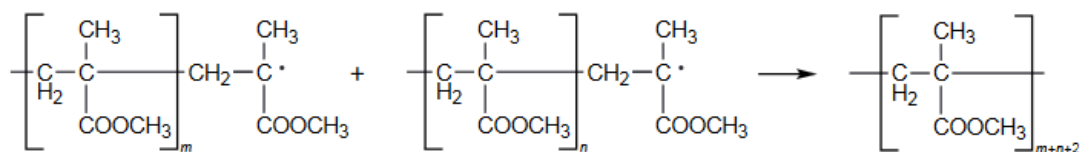


Figura 5: Combinação (DUVAL-TERRIÉ, C., LEBRUN, L. 2006)

Desproporcionamento: consiste na transferência de um átomo de hidrogênio de uma cadeia ativa para outra gerando nesse caso duas moléculas inertes. (DUVAL-TERRIÉ & LEBRUN, 2006).

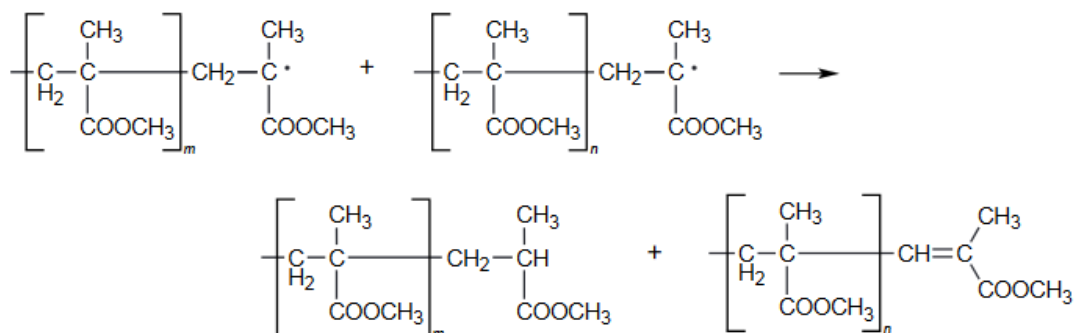


Figura 6: Desproporcionamento (DUVAL-TERRIÉ, C., LEBRUN, L. 2006)

Uma terminação prematura ocorre em decorrência do crescimento da cadeia polimérica e a iniciação de uma outra cadeia, pelo deslocamento de um átomo de hidrogênio, podendo ser outro átomo ou espécie, que pode ser originário do monômero, solvente ou iniciador, para a cadeia polimérica com centro ativo. Esse processo pode provocar a diminuição do tamanho de cadeia como também da massa molecular polimérica esperada (DUVAL-TERRIÉ & LEBRUN, 2006).

Transferência: desproporcionamento através da transferência do átomo de hidrogênio. (DUVAL-TERRIÉ & LEBRUN, 2006).

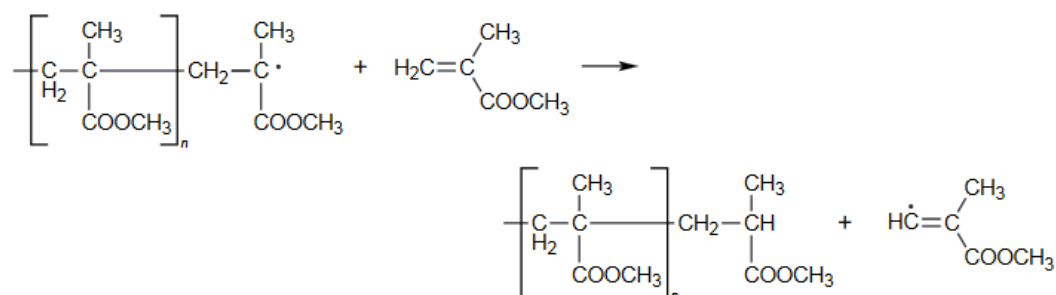


Figura 7: Transferência (DUVAL-TERRIÉ, C., LEBRUN, L. 2006)

2.3 ÓXIDO DE TITÂNIO

Metais de transição, principalmente o TiO_2 , pode ser influenciado pela radiação ultravioleta (UV) ou luz solar, sofrendo transformações físicas. A mudança de cor gerada pela

alteração na absorvância/transmitância do material pode gerar efeitos como luminescência, termocromismo, eletrocromismo e fotocromismo. (JOOST et al., 2018)

A estrutura cristalina TiO_2 é um polimorfo que apresenta três fases cristalinas principais: rutila, anatase e bruquita (RAHIMI et al., 2019).

Para o TiO_2 , varia o *band gap* de 3,0 a 3,2 elétron-Volt (eV) sendo ativados com a presença de luz UV (RAHIMI et al., 2019). Para a fase rutila, o valor do *gap* da banda intrínseca é de 3,0 eV e para a fase anatase o valor é de 3,2 eV. A excitação do TiO_2 no UV é de $\lambda < 387,5$ nm (LI et al., 2019).

Na fase anatase (Figura 8), o TiO_2 é octaédrico, se cristaliza no sistema tetragonal e chega a conter de 98,4 a 99,8% de TiO_2 . Esta fase apresenta uma maior atividade na fotocatalise. Já na fase rutila, o TiO_2 é mais estável, indicam que a temperatura ambiente e a pressão atmosférica são de suma importância para sua estabilidade térmica (YASUMORI et al., 2001).

O TiO_2 , na fase rutila (Figura 8), pode ser encontrado em grande quantidade em rochas metamórficas (que sofreram algum tipo de transformação da rocha original), geralmente ocorrendo em rochas ígneas (que vem da consolidação do resfriamento do magma parcialmente ou completamente derretido) (YASUMORI et al., 2001).

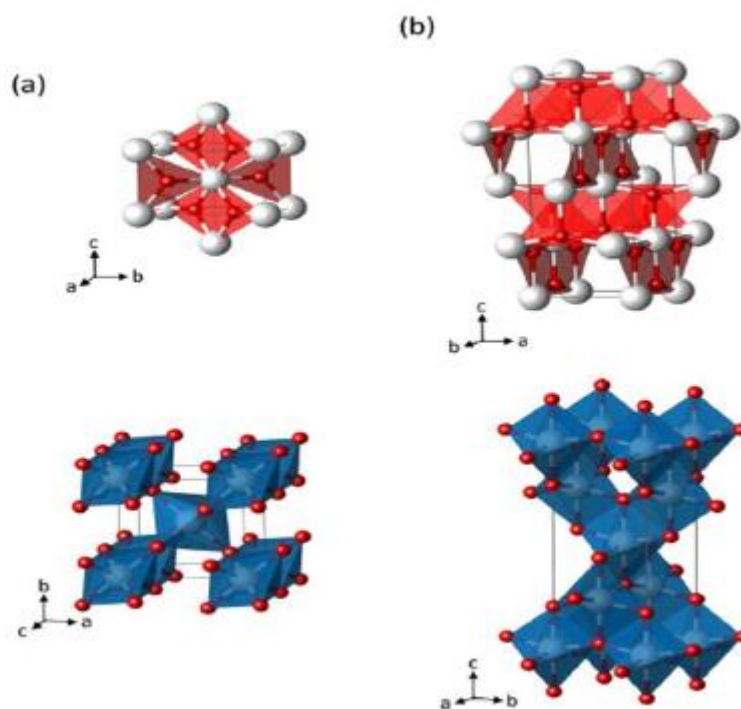
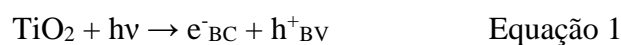


Figura 8: Representações esquemáticas de espaços de (a) anatase e (b) rutila (BRITO, 2016).

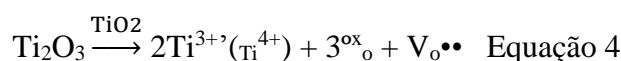
A fase bruquita, que possui estrutura ortorrômbica, é a menos estudada, uma vez que sua síntese é mais trabalhosa, apresentando alto custo de produção, pouca aplicação e baixo valor comercial (YASUMORI et al., 2001).

A transferência de elétrons é outro ponto importante do TiO₂. Para promover elétrons da banda de valência para a banda de condução, uma fonte de energia é necessária, a qual é essencial para promover a fotogeração de pares de elétrons/buracos. Para utilizar a energia solar como fonte primária de radiação como ativador desse catalisador, essa banda necessita ser pequena, ou seja, esse intervalo precisa ser menor. Entretanto, se essa banda for maior, necessitará de uma fonte de radiação ultravioleta (UV). (GAYA & ABDULLAH, 2008).

Uma reação fotoquímica acontece quando observamos um efeito óptico em que a radiação UV incidente cria pares de elétron/buraco e esses buracos são posteriormente eliminados por um grupo hidroxila (-OH) (JOOST et al., 2018). A banda de condução (BC) é preenchida por elétrons foto excitados, e igualmente reduzem o Ti⁴⁺ em Ti³⁺. As reações 1, 2 e 3 podem explicar esse processo (JOOST et al., 2018):



Na região espectral do infravermelho (IR), elétrons livres são os encarregados pela absorção ali ocorrente, devido à ressonância plasmônica. Estados de defeitos são formados por diferentes tipos de Ti³⁺ em energias diferentes no material, ou seja, podendo também ocorrer Ti com carga 4+ (Ti⁴⁺). Vacâncias de oxigênio (3^{ox}_o + V_o••) compensam o Ti³⁺ como mostrada a seguir (JOOST et al., 2018):



O titânio é um metal de transição que possui uma configuração eletrônica [Ar] 3d² 4s², ou seja, suas subcamadas são de 3d e 4s. Pode apresentar três tipos de valências: Ti^{IV} - tetravalente ([Ar] 3d⁰), Ti³⁺ - trivalente ([Ar] 3d¹) e Ti²⁺ - divalente ([Ar] 3d²). Para a alteração de sua estrutura, algum tratamento deve ser realizado no material, ou seja, calcinação etc. O Ti^{IV}, material utilizado para o estudo, é o mais estável e comum, já que possui um alto grau de

covalência vinda das ligações químicas originadas devido ao alto estado de oxidação (ZHANG et al., 2014) (ZHAO et al., 2007).

Uma das características do titânio tetravalente é que em alguns casos o material não é opticamente ativo devido a sua falta de valência $3d^0$, porém, materiais inorgânicos dopados com Ti^{IV} podem apresentar luminescência de alta intensidade devido a transições de transferência de carga. Transferências de carga dos orbitais $2p$ dos íons do oxigênio circunvizinhos vão para os orbitais vazios $3d$ do Ti^{IV} na unidade poliédrica, podendo gerar fotoluminescência na região do azul (SHANNON, 10976).

O TiO_2 pode apresentar coloração por excitação da sua banda correspondente ao aprisionamento por exemplo de elétrons do Ti^{3+} em partículas a tamanho bulk ou em um gel seco, embora esse fotocromismo dificilmente seja observado na ausência de um eliminador de buracos em cristais únicos à temperatura ambiente, também demonstraram que o TiO_2 dopado pode ser competente para o desenvolvimento de um bom pigmento / corante fotocromico (YAP, YOU & TEO, 2019).

2.4 ESPECTROMETRIA UV-VIS

Espectrofotômetro é um dispositivo monocromador compreendendo filtro ou dispersor de luz com um seletor de comprimento de onda; compartimento para conter a amostra (cubetas, suportes para filmes ou bulk), fotodetector acoplado a um conversor/amplificador e por fim um instrumento para a medida da luz transmitida pela amostra, sendo aquele digital ou analógico (HAGE & JAMES 2011).

O estudo da espectroscopia pode ser definido como o estudo da radiação eletromagnética absorvida ou emitida por um corpo. A técnica de espectroscopia UV-VIS permite a definição da absorção da radiação de uma amostra na faixa de intervalo do comprimento de onda. A absorção da energia de uma amostra na faixa do UV-VIS depende de alguns fatores: arranjo e número dos elétrons absorvidos de uma molécula ou íon, quantidade de moléculas presente, e suas estruturas (HAGE & JAMES 2011).

O fundamento do método vem do princípio teórico da lei de Lambert-Beer, que explica a radiação absorvida em função da espessura do meio, comparando-a com a absorção dos presentes elétrons na solução relativa. A equação tem como objetivo a relação entre a intensidade da incidência da radiação na amostra (I_0) e a intensidade da radiação que é transmitida pela mesma (I) (HAGE & JAMES 2011).

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon cl, \quad \text{Equação 5}$$

A absorvância (A) é dada numericamente pela multiplicação entre absorvidade molecular ou coeficiente de extinção (ε), concentração do material absorvedor (c) e a espessura da amostra através da qual a luz passa (l). Sendo assim, o principal objetivo do cálculo, é a quantidade de luz absorvida pela amostra (HAGE & JAMES 2011).

Os elétrons dos materiais se encontram nas bandas de valência, região de energia mais baixa, e a banda de condução, região de maior energia. Um elétron consegue passar da sua banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) quando é fornecida uma energia suficiente. A quantia de energia necessária para isso é conhecida como banda proibida gap de energia ou *band gap* (TAUC 1968) (WOOD & TAUC 1972).

Essas transições podem ocorrer de duas maneiras, sendo elas diretas ou indiretas, e são classificadas em permitidas ou proibidas. As diretas são as transições onde a energia diminui ou aumenta, mas é conservado o momento da onda (vetor k). Deste modo, as transições são verticais entre o mínimo de energia da BC para o máximo de energia da BV. Nas indiretas, a energia diminui ou aumenta, e não é mantido o momento da onda, ou seja, ele varia, tendo suas transições entre o mínimo da BC ao máximo da BV de maneira oblíqua, com um vetor de onda k diferente. Com isso, precisam da ajuda de um fônon (LÓPEZ & GOMEZ 2012) (WOOD & TAUC 1972).

As transições permitidas são as que certamente irão ocorrer desde que se tenha a energia necessária, já as proibidas não ocorrem nem com a energia necessária, necessitando desse fônon (TAUC 1968).

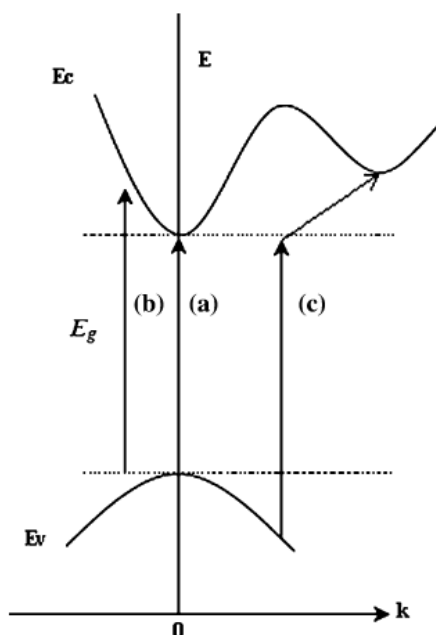


Figura 9 Transição direta permitida (a), transição direta proibida (b) e transição indireta permitida com um fônon dando uma assistência entre a BC e BV (c). E =energia, E_c = Banda de condução, E_v = Banda de valência, E_g = band gap e k = vetor de onda k . (LÓPEZ & GÓMEZ 2012).

2.5 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA

O diagrama de Jablonski (Figura 11) representa os estados de energia de uma molécula, no qual a letra S são os estados eletrônicos chamados singletos, e a letra T , o estado eletrônico tripleto. Seus sub índices são associados ao estado fundamental (0) ou estados excitados (1,2 etc). Os números 0, 1 e 2 são respectivamente os estados eletrônicos correspondentes aos níveis de energia vibracionais. Quando o fluoróforo é excitado, elevado ao estado de maior energia vibracional e de mesma multiplicidade de spin, como no diagrama representado por S_1 ou S_2 . Bem após a excitação, uma parte da energia incidente do fóton é dissipada por vibrações moleculares. Esse processo pode ser chamado de conversão interna ou relaxação vibracional (LAKOWICZ 2006) (VALEUR 2001).

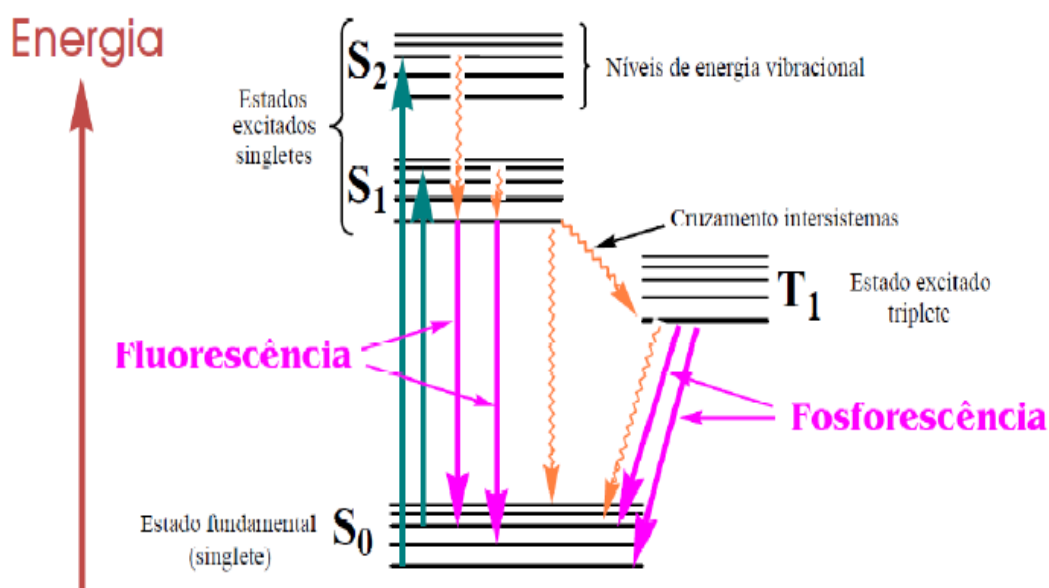


Figura 10: Diagrama ilustrativo dos estados de energia de uma molécula, conhecido como diagrama de Jablonski (CONSTANTINE 2008).

Com a emissão da radiação, ocorre o retorno do elétron ao seu estado de origem emitindo a fluorescência, pois ocorre a transição entre os estados singlete S_1 e S_0 , apenas cessando a radiação. Essa transição só é possível por não existir inversão do spin. O tempo de vida desse fenômeno é cerca de 10^{-8} segundos. Devido a esse curto intervalo de tempo, comparando com o tempo visual (frequência que os olhos humanos conseguem captar uma imagem), a fluorescência ocorre exclusivamente ao longo da radiação excitada (LAKOWICZ 2006).

Uma inversão de spin pode ocorrer com as moléculas no estado S_1 . Porém, em vez do processo anterior, uma transição para o estado tripleto (T_1) pode acontecer, chamado de cruzamento intersistema. Já uma transição do estado tripleto para o singlete é proibida, devido às regras de seleção quântica, decorrente da inversão de spin. O fenômeno chamado fosforescência vem da emissão da luz de um estado tripleto para um estado singlete, como mostrado no diagrama da figura 11, portanto se dá dos estados T_1 para S_0 . O tempo de vida da fosforescência é longo, comparado a fluorescência, e, além disso, grandes comprimentos de onda levam a emissão comparando-se a fluorescência (LAKOWICZ 2006).

3. OBJETIVO GERAL

O presente estudo objetivou o desenvolvimento de compósitos, tendo como matriz polimérica o PMMA e o TiO_2 introduzido, gerando, assim, a propriedade fotocromica do material mantendo a sua transparência e homogeneidade.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir compósitos de PMMA concentrado com TiO_2 transparentes e homogêneos;
- Obter através da técnica MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) as características microestruturais;
- Realizar medidas de espectroscopia de ultravioleta visível e analisar o *band gap* do material;
- Analisar através da técnica de DRX os compósitos de PMMA e as possíveis mudanças em relação à estrutura do material quanto à cristalinidade após a adição do dopante;
- Investigar as propriedades luminescentes do material a partir de dados obtidos pelos espectros de excitação e emissão;
- Realizar medidas das características térmicas dos compósitos utilizando a técnica de Termogravimetria (TG).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados nesse estudo foram acetona P.A., PMMA e TiO_2 , adquiridos em Dinâmica® Química Contemporânea Ltda, Sigma Aldrich®.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparo dos compósitos de Poli(metacrilato de metila).

Para o preparo dos compósitos, o PMMA e o TiO_2 (fase rutila) foram dispersos em 50 mL de acetona mediante agitação magnética por duas horas à temperatura de 44 °C. Após a formação da dispersão filmogênica, esta foi depositada em uma placa de petri e deixada em repouso em temperatura ambiente por 24 h para que houvesse a evaporação do solvente e formação do compósito método de “*solvent casting*” onde o compósito é depositado e logo em seguida precisa de uma secagem do solvente através da evaporação (SILVA-WEISS et al., 2013).

As concentrações de PMMA e TiO_2 foram estudadas previamente e fixou-se para o PMMA a razão de 6% (massa/volume), ou seja, 3 g dissolvidos em 50mL de acetona. Já para o TiO_2 , a quantidade adotada foi determinada, levadas em consideração as massas moleculares dos compostos, sendo fixado 1 mol de TiO_2 para cada 1 mol PMMA.

Dessa forma, utilizou-se $\frac{3g}{1,2 \cdot 10^5 \frac{g}{mol}} = 2,5 \cdot 10^{-5} \pm 10^{-4} \frac{g}{mol}$ de PMMA e de TiO_2 .

Para obter essa relação foram necessários $2,5 \cdot 10^{-5} mol \times 79,87 \frac{g}{mol} = 1,99 \cdot 10^{-3} \pm 10^{-4} \frac{g}{mol}$ de TiO_2 .

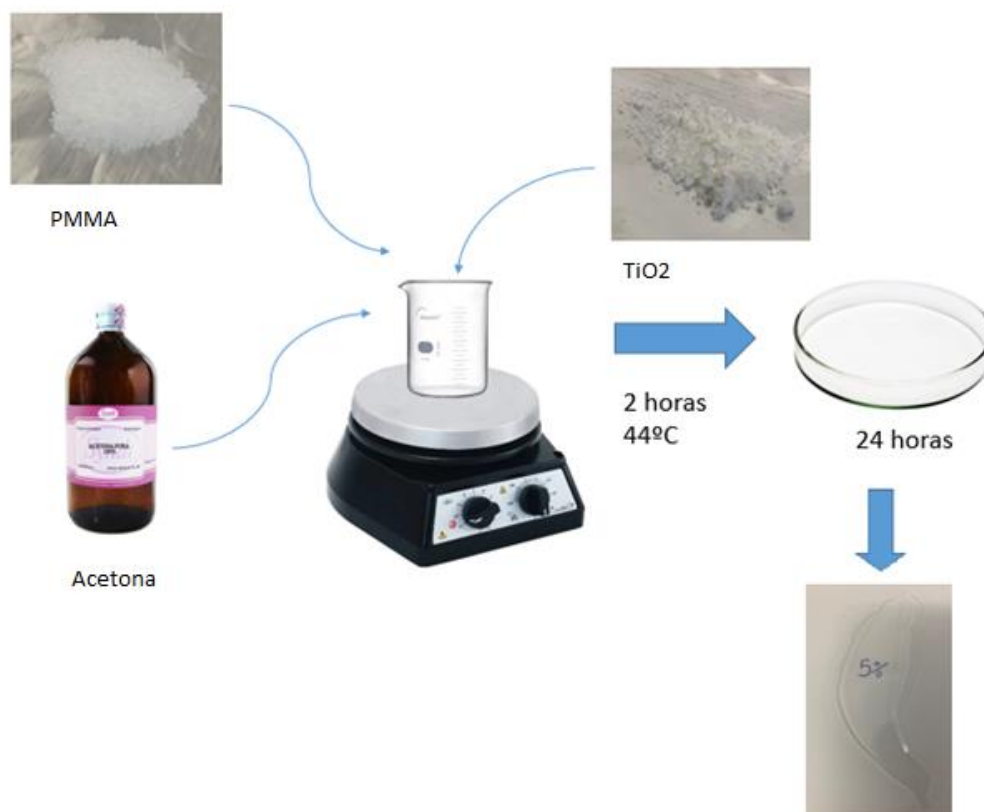


Figura 11: Ilustração geral do método realizado para a obtenção dos compósitos.

Fonte: Arquivo Pessoal.

Na tabela 1, encontram-se descritas as siglas de cada composição, contendo a especificação dos seus constituintes e respectivas concentrações utilizadas. Essas siglas serão usadas a partir de agora para se fazer referência aos diferentes compósitos preparados. Na figura 13, é possível observar a fotografia digital dos compósitos. Os compósitos foram colocados sobre uma folha branca, contendo as respectivas concentrações escritas a mão. Como pode ser observado, a transparência, a olho nu, aparentemente não foi afetada após a adição do agente dopante e nem tampouco com o aumento da concentração do mesmo. Isso será abordado com mais detalhes posteriormente, na parte de discussão dos resultados. Uma quantidade do TiO_2 foi restrita até essa porcentagem (de até 40%) para evitar que o compósito ficasse turvo, mantendo sua transparência. A espessura do filme foi mantida entre 24 mm.

Tabela 1: Siglas e composição das amostras.

Amostra	Composição
PMMA-puro	poli(metacrilato de metila)-puro
PMMA-TiO₂1	poli(metacrilato de metila)+ 5% massa/volume TiO ₂
PMMA-TiO₂2	poli(metacrilato de metila)+ 10% massa/volume TiO ₂
PMMA-TiO₂3	poli(metacrilato de metila)+15% massa/volume TiO ₂
PMMA-TiO₂4	poli(metacrilato de metila)+20% massa/volume TiO ₂
PMMA-TiO₂5	poli(metacrilato de metila)+ 25% massa/volume TiO ₂
PMMA-TiO₂6	poli(metacrilato de metila)+ 30% massa/volume TiO ₂
PMMA-TiO₂7	poli(metacrilato de metila)+ 40% massa/volume TiO ₂

Fonte: Arquivo Pessoal.

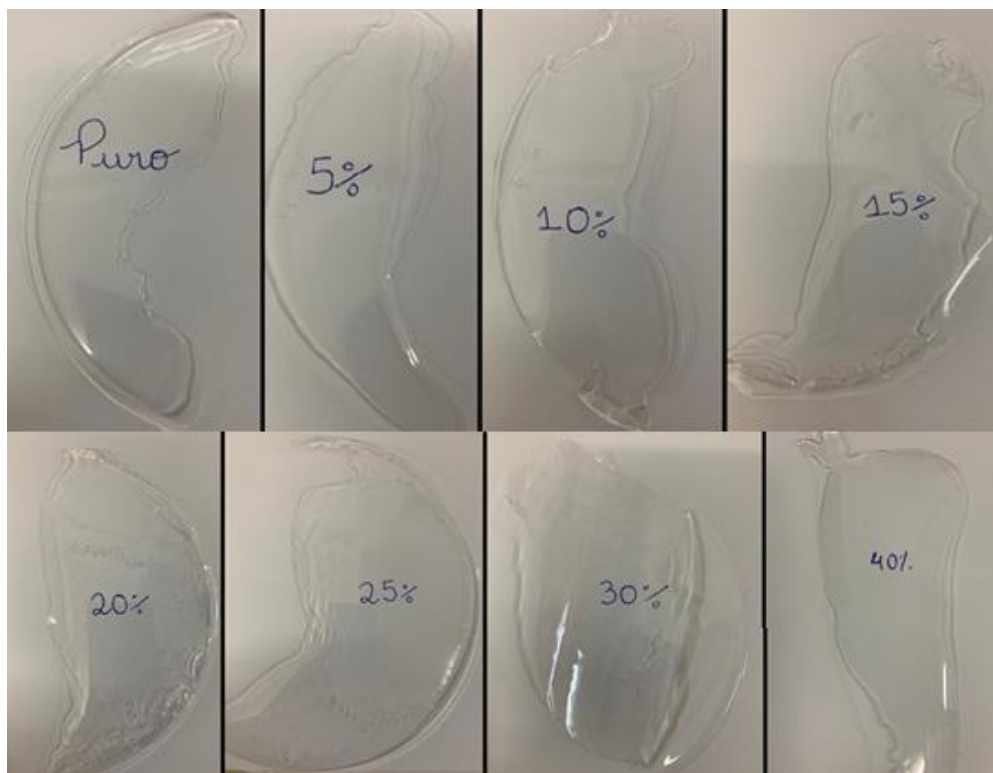


Figura 12: PMMA-Puro/ PMMA-TiO21/ PMMA-TiO22/ PMMA-TiO23 PMMA-TiO24/ PMMA-TiO25/ PMMA-TiO26/ PMMA-TiO27.

Fonte: Arquivo pessoal.

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Para fins de análise, uma fina camada de ouro foi primeiramente depositada na parte superior das amostras, já presa em fita de carbono dupla face em um Sputter Coater da marca Quorum, modelo Q150 T. Logo após esse preparo, os compósitos foram colocados para análise no MEV computadorizado da marca ZEISS modelo EVO LS15, operando na voltagem de 5 kV a 10 kV, da UNESP, Campus de Ilha Solteira. Já as análises de EDS foram realizadas na UNESP de Presidente Prudente com um aparelho da mesma marca e modelo. Todas as recomendações para a obtenção das fraturas dos compósitos foram cumpridas, ou seja, foram realizadas em nitrogênio líquido obtendo criofraturas (LEE, WU & SONG 1996) (MICHLER 1998).

5.2 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS) E CÁLCULO DO *BAND GAP*

As análises de espectroscopia no ultravioleta visível foram realizadas em um espectrofotômetro da marca Varian, modelo Cary 50, operando na corrida *slow*, entre 250 a 900 nm, do grupo de Polímeros, da UNESP, Câmpus de Ilha Solteira.

Após os resultados, o cálculo para a obtenção do *band gap* das amostras foram realizadas pelo método Tauc (Tauc e Menth, 1972), que utiliza a seguinte equação:

$$\alpha hf = B(hf - E_g)^r$$

Onde α é o coeficiente de absorção, hf é a energia do fóton, B é a constante de absorção, E_g é a energia do *band gap* desejado, e para finalizar r é o expoente que depende do tipo de transição do material, e nesse caso, o TiO_2 por ser indireta possui o valor de 2 (HAIHUI, YOU & WEISHEN 2002).

5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas usando o difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). As medidas foram realizadas com passo angular de $2^\circ/\text{min}$ e intervalo angular de varredura em 2θ , de 5° a 60° , tensão de 40 KV e corrente de 20 mA. Utilizou-se a base de dados cristalográficos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), do Grupo Ferroelétrico do Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, da UNESP, Câmpus de Ilha Solteira.

5.4 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

As medidas foram realizadas usando o equipamento de TG, modelo SDT Q600 TA Instruments, balança Dual Beam com sensibilidade de $0,1 \mu\text{g}$, com capacidade de amostra de 200 mg, alcance de temperatura de 1500°C , termopar de platina. A Faixa de temperatura utilizada foi ambiente à 600°C , taxa de aquecimento/resfriamento $10^\circ\text{C}/\text{min}$ do laboratório de análises térmicas do Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, da UNESP, Câmpus de Ilha Solteira.

5.5 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA

Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente usando-se um espectrofluorímetro de bancada PerkinElmer Modelo LS55, equipado com lâmpada de Xenônio pulsante para análise de Fluorescência e de Fosforescência de 9,9 W de potência, com indicador de tempo de deterioração /decaimento. A excitação foi realizada no intervalo de 200 a 800 nm e emissão no intervalo de 200 a 900 nm com comando de ordem zero selecionável. No caso das medidas efetuadas nesse equipamento, utilizou-se acessório para amostra sólida com detecção do tipo “front face” e suporte de sílica fundida para acondicionar as amostras. As análises foram realizadas no grupo de Química dos Materiais e Nanotecnologia, sob a responsabilidade da Profa. Dra. Ana Maria Pires, docente da UNESP da Faculdade de Ciências e Tecnologia do Câmpus de Presidente Prudente.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A técnica MEV foi principalmente utilizada para a análise da morfologia do material para verificar a homogeneidade e a morfologia do compósito.

As figuras 14, 15, 16 e 17 apresentam as micrografias da superfície das criofraturas obtidas da secção transversal de uma maneira visível, onde é possível observar que o material apresentou homogeneidade. Entretanto, esse resultado de forma isolada não pode garantir que verdadeiramente isso aconteceu, pois, pelo fato de o PMMA apresentar um ponto de fusão relativamente baixo e também devido ao fato de o material só suportar aproximações relativamente baixas (até 5.000 vezes). Portanto, em maiores ampliações o material degradou, não sendo possível visualizar o que se era esperado nas figuras 15, 16 e 17.

PMMA-puro

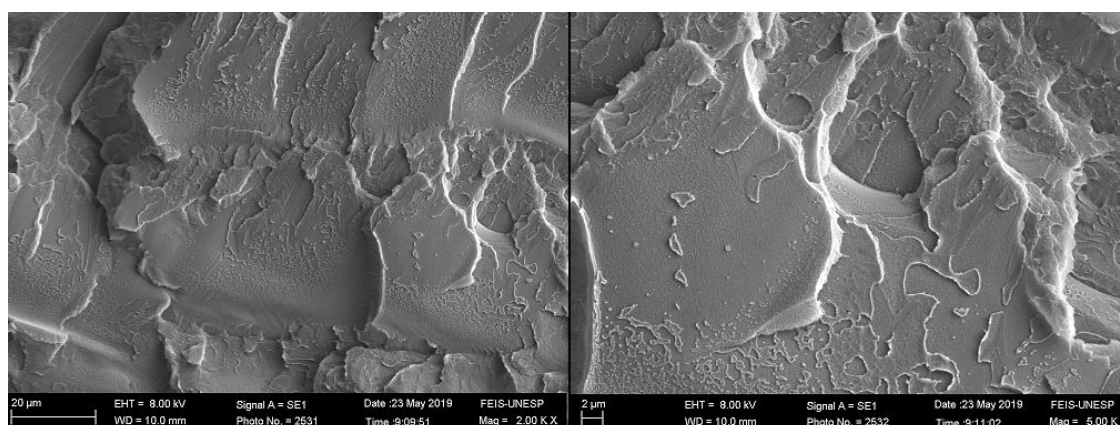


Figura 13: PMMA-puro. Imagem MEV poli(metacrilato de metila) puro.

Fonte: Arquivo pessoal.

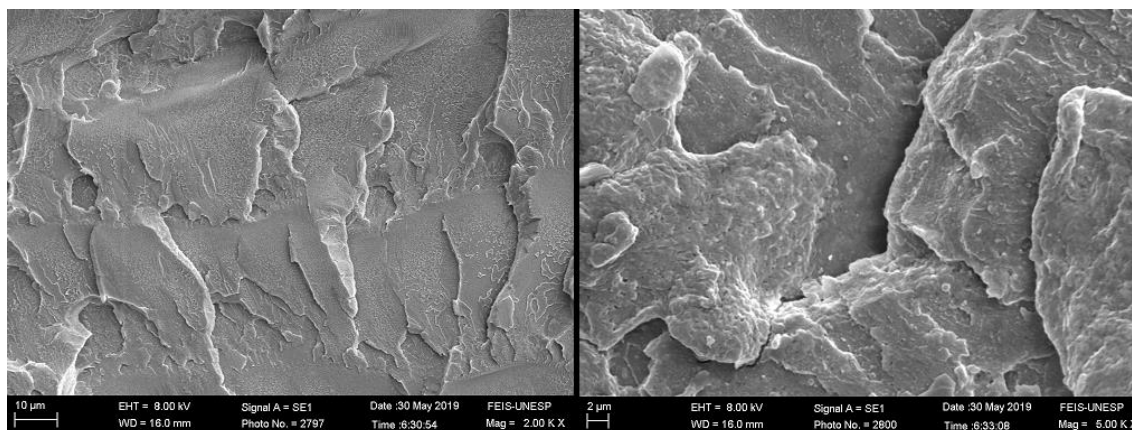
PMMA-TiO₂

Figura 14: Imagem MEV poli(metacrilato de metila) com 10% de TiO₂.

Fonte: Arquivo pessoal.

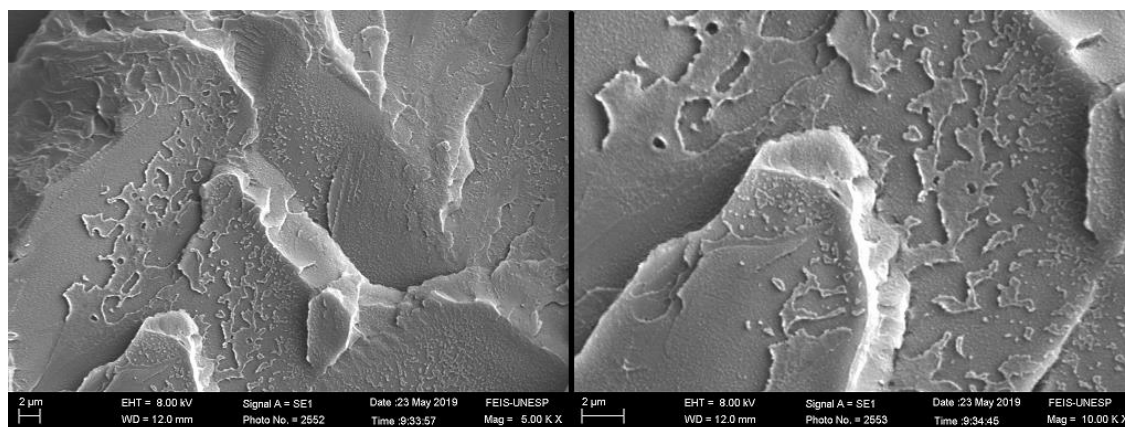
PMMA-TiO₂4

Figura 15: Imagem MEV poli(metacrilato de metila) com 20% de TiO₂.

Fonte: Arquivo pessoal.

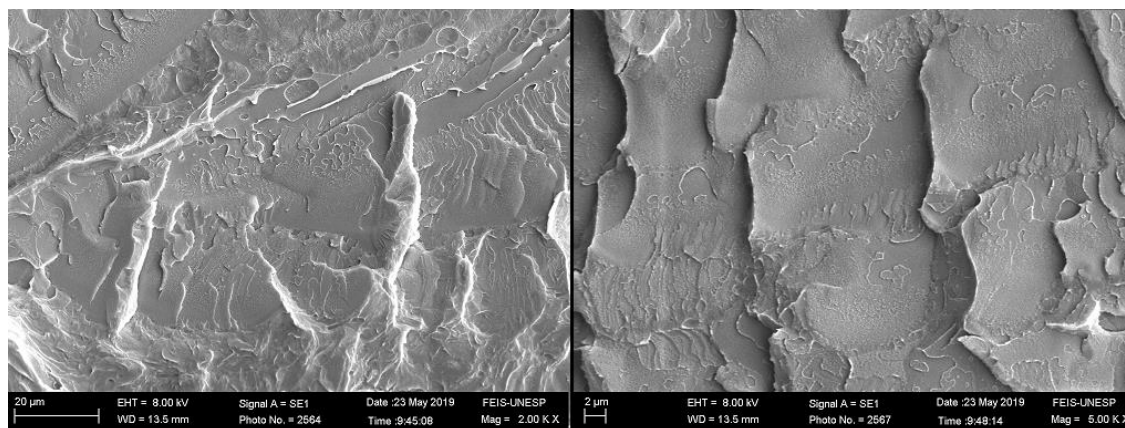
PMMA-TiO₂6

Figura 16: Imagem MEV poli(metacrilato de metila) com 30% de TiO₂.

Fonte: Arquivo pessoal.

As figuras dos compósitos apresentam apenas uma amostra onde foram criadas crio-fraturas, não podendo observar qualquer homogeneidade. O que se pode levar em consideração é que a superfície da crio-fratura apresenta certa rugosidade, característica presente em sistemas densos e com ausência total de porosidade (TANGUDOM et al., 2018).

6.1.1 Espectroscopia por Dispersão de Energia – EDS

A análise de EDS é uma ferramenta muito importante do MEV para a caracterização de materiais semicondutores e metálicos, pois permite a identificação da composição presente em uma amostra em pontos específicos da imagem (CRUZ et al., 2006).

A técnica de EDS leva em consideração que a energia de um fóton está relacionada com a frequência eletromagnética. O detector de raios X é atingido por fótons com energia equivalente ao espectro de raios X todo e, com rapidez, é feita a medida do comprimento de onda (tabela 2) (DEDAVID, GOMES & MACHADO 2007).

Para a obtenção das análises de EDS (figura 18), foi realizada uma aproximação na parte superficial da amostra para fins de se atestar a presença do TiO_2 presente no PMMA com 40% (proporcional a quantidade estabelecida anteriormente). Essa aproximação só é possível até 40.000 vezes e em uma velocidade de análise rápida, após esse valor, há degradação do compósito e passa a ser prejudicial para o EDS.

Tabela 2: Elementos identificados no EDS.

Elemento	Peso (%)	Atômica (%)
C K	67,49	73,45
O K	32,48	26,54
Ti K	0,03	0,01
Totais	100,00	

Fonte: Arquivo Pessoal.

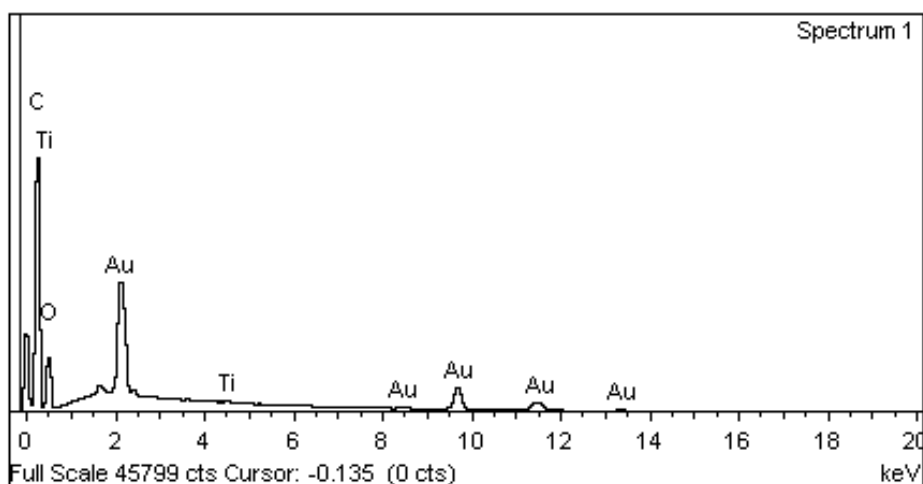


Figura 17: Imagem gerada pelo EDS.

Fonte: Arquivo Pessoal.

A análise do EDS da lateral de uma parte diferente dos compósitos foi realizada para fins de comparação (tabela 3).

Tabela 3: Elementos identificados no EDS.

Elemento	Peso (%)	Atômica (%)
C K	67,93	73,84
O K	32,05	26,16
Ti K	0,02	0,01
Totais	100,00	

Fonte: Arquivo pessoal.

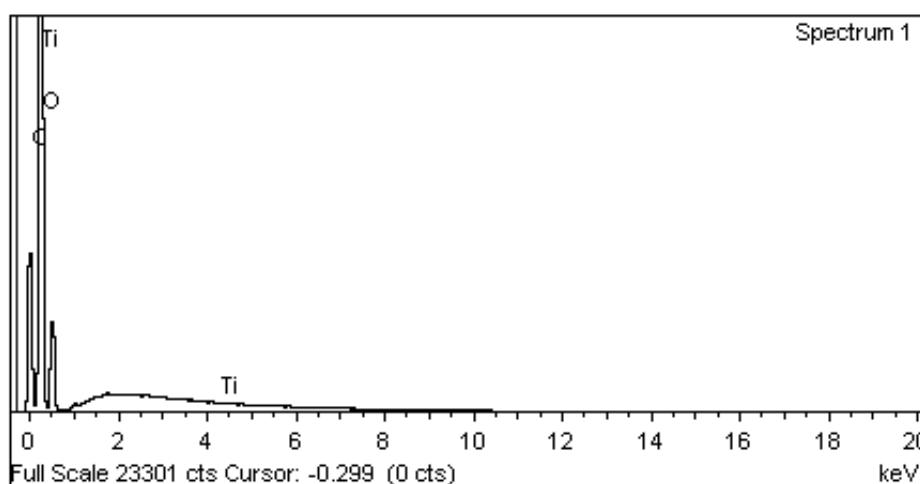


Figura 18: Imagem gerada pelo EDS.

Fonte: Arquivo pessoal.

A presença do átomo Ti foi encontrada de forma muito baixa, o valor encontrado cai dentro da casa do erro do EDS, porém foi possível verificar que essa análise confirma que o material não pode ser detectado e analisado por esse tipo de técnica. Outro problema encontrado foi possivelmente a quantidade de ouro (Au) usada para a cobertura da amostra, para não danificar a máquina, uma quantidade excessiva pode ter sido usada, atrapalhando a análise.

6.2 ULTAVIOLETA VISÍVEL

6.2.1 Espectroscopia de absorção no ultravioleta visível (UV-Vis)

A técnica foi utilizada para o entendimento da absorção de radiação das amostras (figura 20) foi possível observar o gráfico obtido quando o material foi analisado no UV-VIS. Apesar de não termos encontrado alteração significativa, o estudo do *band gap* foi o de maior importância, pois teve finalidade de identificar a alteração desse valor para caracterização do material.

As amostras analisadas foram a da matriz, PMMA-puro, e as dopadas com 10, 20, 30 e 40% (proporção mostrada anteriormente) de TiO_2 PMMA- TiO_2 , PMMA- TiO_2 , PMMA- TiO_2 e PMMA- TiO_2 .

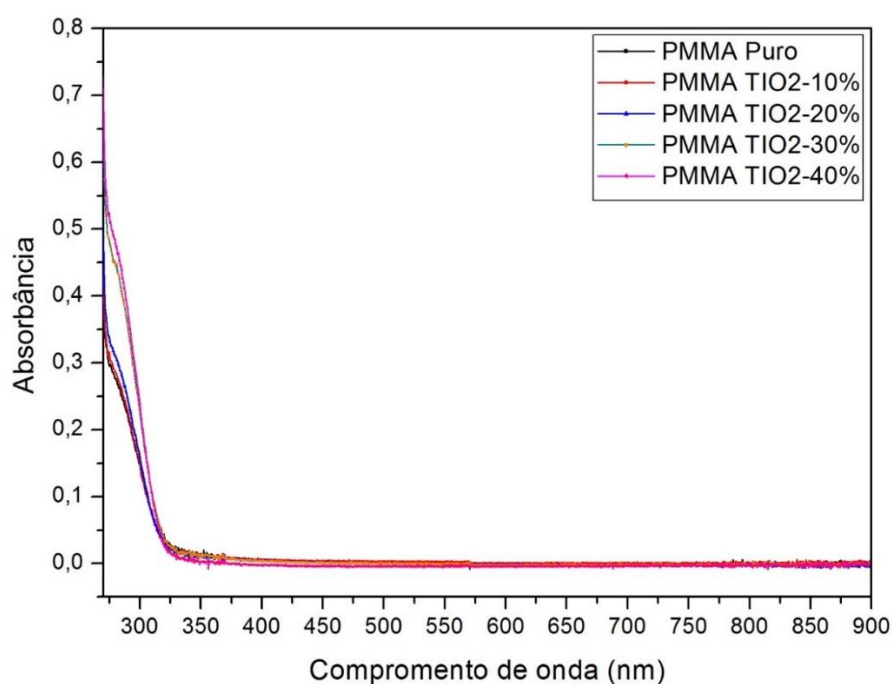
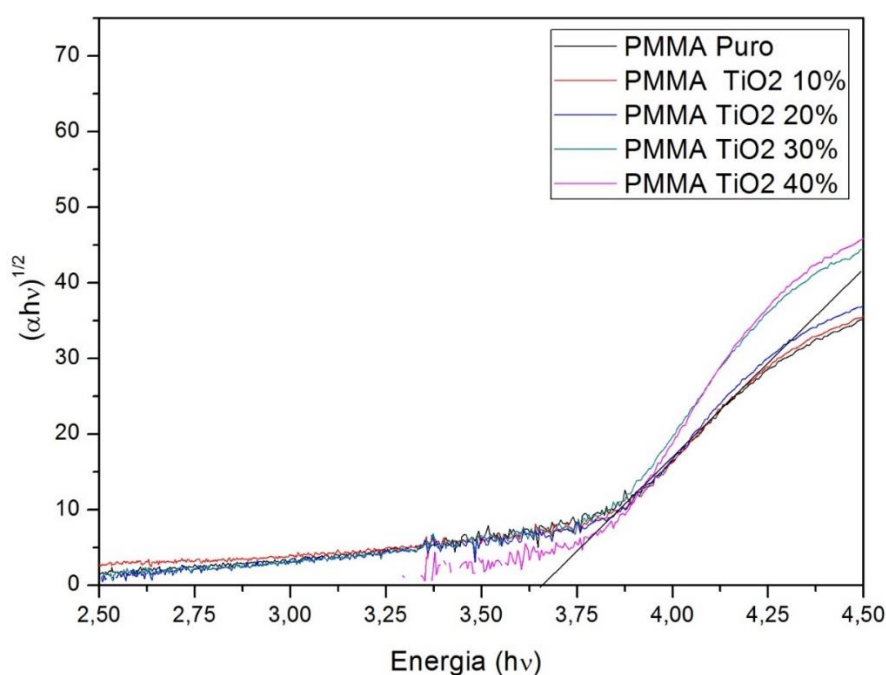


Figura 19: UV-Vis.

Fonte: Arquivo Pessoal.

De acordo com Chitnis D. et al. (2019), a radiação eletromagnética do PMMA permaneceu como o esperado ($\lambda = 300$ nm) (figura 20). No decorrer do comprimento de onda, as amostras, apesar da dopagem, permaneceram sem nenhum pico de absorção óptica (capacidade de absorver), indicando que o material manteve a característica de transparência. Isso é mostrado nos $\lambda = 750$ a 900 nm onde o espectro se encontra do visível ao infravermelho.

**Figura 20: Gráfico do *band gap* calculado pelo método Tauc.**

Fonte: Arquivo pessoal.

Como citado anteriormente, o TiO_2 apresenta uma absorção no $\lambda = 387,50$ nm (LI et al., 2019). Nenhuma alteração visível perante essa informação foi encontrada, mostrando que o material realmente pode não estar homogêneo, formando aglomerados, pouca quantidade de defeitos para o efeito desejado e/ou gerando vazios. Porém, algumas alterações, mesmo mínimas, foram encontradas com o deslocamento da faixa de absorção ao passo que se aumentava o dopante na matriz, mostrando um pequeno deslocamento da absorção óptica na região do ultravioleta.

6.2.2 *Band gap*

O *band gap* das amostras foram realizadas pelo método Tauc (Tauc e Menth, 1972).

Tabela 4: Energia de *band gap* das Amostra.

Amostra	Eg (eV)
PMMA-puro	3,64
PMMA-TiO ₂ 2	3,68
PMMA-TiO ₂ 4	3,71
PMMA-TiO ₂ 6	3,72
PMMA-TiO ₂ 7	3,76

Fonte: Arquivo pessoal.

À medida que a concentração de TiO₂ aumenta, a energia do *band gap* também aumenta. De acordo com LI et al 2019, o *band gap* do TiO₂ na fase rutila seria próximo ao valor de 3,0 a 3,2 eV. Dessa maneira, a energia de *band gap* do PMMA puro foi calculada, encontrando o valor de 3,64 eV. Entretanto, com a presença de TiO₂, o valor do *band gap* do compósito aumenta.

6.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

O procedimento de caracterização para a obtenção da Difração de Raios X foi realizado nos parâmetros dados anteriormente para mostrar a estrutura cristalina do material e sua morfologia.

6.3.1 Difractometria de Raios X do Óxido de Titânio em pó

O primeiro resultado adquirido foi referente à amostra em pó do TiO₂ introduzido na matriz PMMA para fim comparativo. Foi possível confirmar sua fase cristalina rutila com os índices (110), (101) e (211) dos picos de maiores valores (SUGIYAMA & TAKEUCHI 1991).

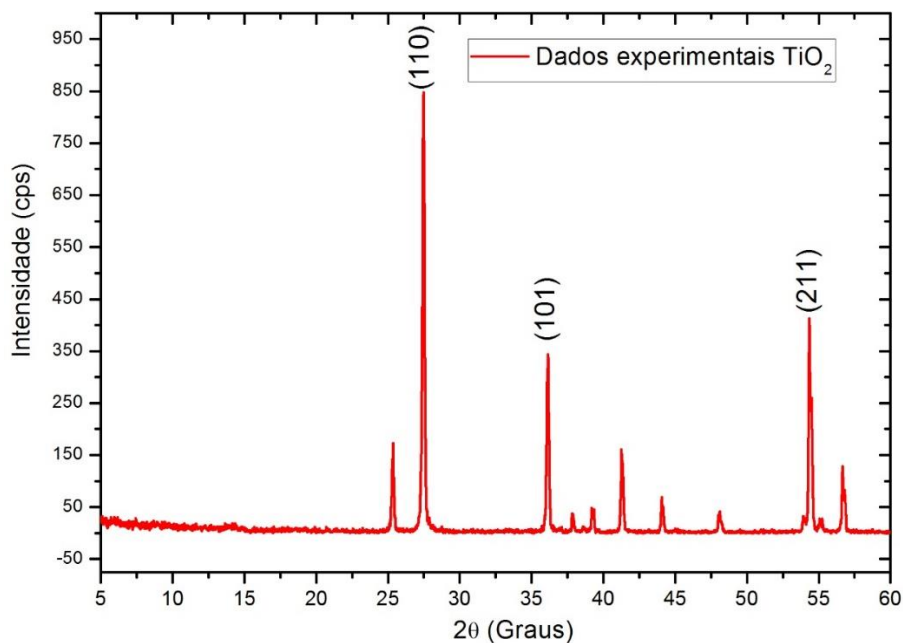


Figura 21: DRX da amostra de pó de TiO_2 .

Fonte: Arquivo pessoal.

Como mostrado no gráfico, o TiO_2 se encontra na fase rutila, tetragonal, a fase mais estável termicamente em temperatura ambiente e pressão atmosférica do material, juntamente com algum indicio de anatase. Porém, é a fase que menos apresenta defeitos para um efeito desejado e parâmetros de rede $a = 0,458 \text{ nm}$ e $c = 0,295 \text{ nm}$. A fase anatase que se encontra com estrutura tetragonal com hábito octaédrico, de acordo com YASUMORI et al. (2001), é a fase onde o elétron/buraco se recombina mais rapidamente, desenvolvendo um sistema eletrônico (redox), em comparação à fase rutila.

6.3.2 Difratograma de Raios X dos compósitos de PMMA com Óxido de Titânio

Após o resultado da amostra pura de TiO_2 também foram gerados difratogramas dos compósitos de PMMA com óxidos de titânio (Figura 23).

O PMMA apresenta uma característica de indefinição de sua forma, portanto, é um polímero predominantemente amorfo de acordo com YAP, YOU & TEO (2019). O resultado proveniente do material puro foi amorfo, ou seja, pouco cristalino (figura 23). O PMMA é um polímero de cadeia com ramificações que impedem sua cristalinidade. Os picos avolumados são característicos do PMMA dados no $2\Theta = 14^\circ$ e 30° (DACANIN et al., 2012).

Análises foram realizadas em amostras de PMMA-TiO₂ e PMMA-TiO₂7 contendo 10 e 40% (proporção estabelecida anteriormente) de TiO₂. O resultado mostra que os compósitos continuaram pouco cristalinos, ou seja, o dopante dissipou na matriz e não formou rede cristalina.

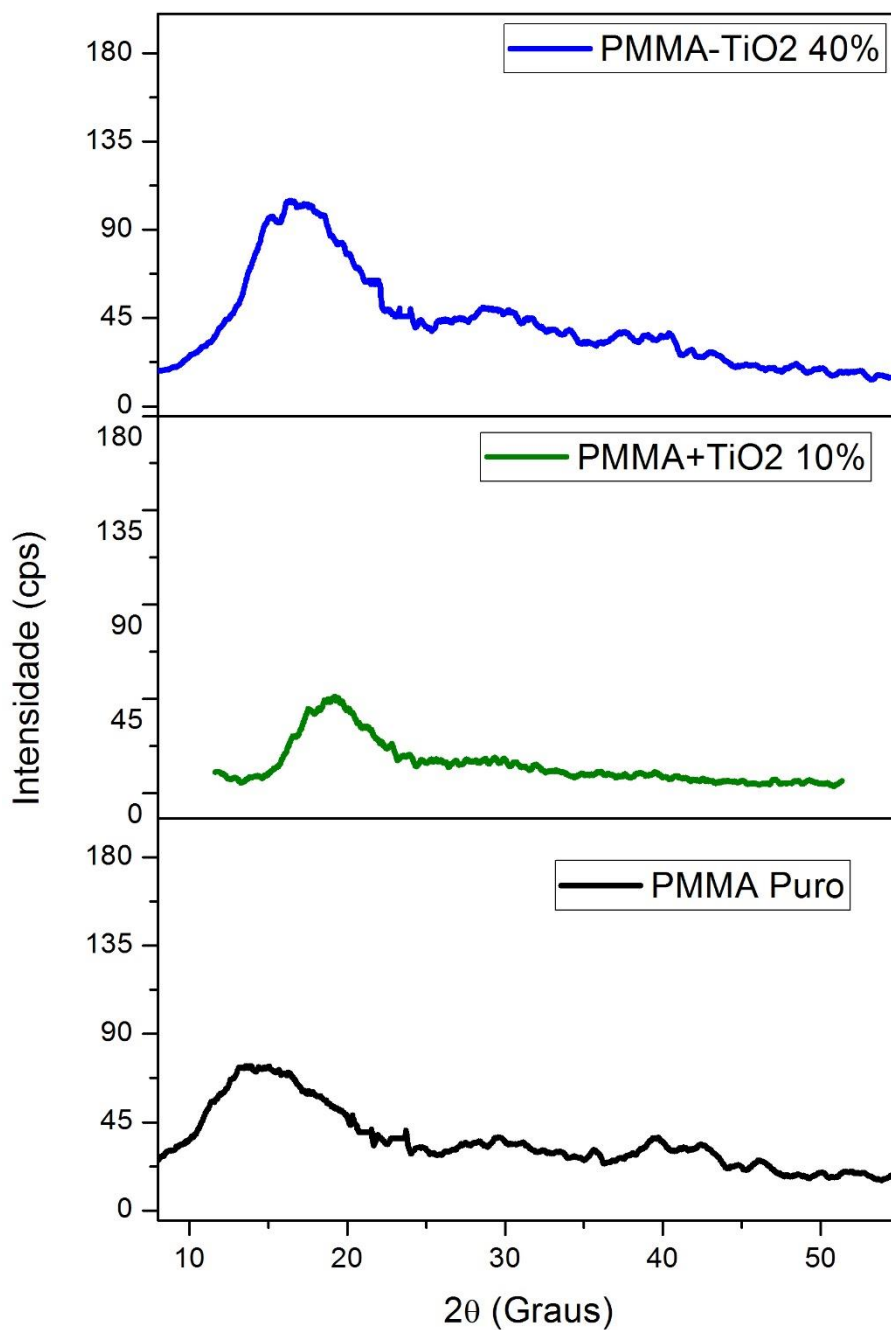


Figura 22: Amostras PMMA e TiO₂.

Fonte Arquivo Pessoal.

O compósito se mostra pouco cristalino e o TiO_2 pode ter gerado distorção na rede cristalina das matrizes, isto é, a diferença de raios ou a compensação de carga podem levar a essa alteração (DENG et al., 2012).

Quanto mais amorfo for o material, mais buracos/vacâncias serão gerados e melhor seria sua eficiência fotocromica, ressaltando que se deve levar em consideração que o método casting não proporciona controle de espessura. A baixa intensidade pode acontecer em decorrência espessura do compósito (HE & YAO 2004). O TiO_2 pode não ter dispersado na amostra, criando vazios e aglomeração das partículas no seu interior causando a ineficiência do fotocromismo. Como o Raio X é um aparelho que possui uma margem de erro, a quantidade do dopante pode ter sido baixa para o DRX conseguir identificar.

6.4 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

Para fins de análise, as curvas de termogravimétrica foram obtidas objetivando a decomposição do material e sua estabilidade térmica por meio da a variação de massa em função da temperatura.

Tabela 5: Valores encontrados no TG.

Amostra	$T_{i1}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\max1}(^{\circ}\text{C})$	$T_{i2}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\max2}(^{\circ}\text{C})$	$T_{i3}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\max3}(^{\circ}\text{C})$
Pmma Puro	113,38	173,01	229,04	283,90	314,84	385,98
PMMA TiO_2-10%	108,66	158,24	235,80	285,40	310,37	385,35
PMMA TiO_2-40%	120,36	152,57	238,58	285,14	316,17	385,87

Fonte: Arquivo pessoal.

O material sofreu uma curva chamada de “*multistage cracking*”, ou seja, quebra de vários estágios. Várias reações são determinadas neste estágio, e um valor inicial e um valor final determinam o intervalo da reação. Outra opção, é o material ter sofrido uma curva chamada de “*unresolved multistage cracking*”, ou seja, rachadura/trinca/fissura de vários estágios não

resolvidas, igual ao anterior, porém podendo ser resultado de um aquecimento rápido ou de ausência de reação intermediária (MENEGHETTI & QUTUBUDDIN 2006)

De acordo com MENEGHETTI & QUTUBUDDIN (2006), o PMMA apresenta três curvas de degradação térmica. A primeira de 150-250°C, gerada pela decomposição das ligações fracas (cabeça-cabeça), a segunda 250-300°C dada pela decomposição das ligações das cadeias saturadas (final) e a última acima de 300°C, que é a cisão (rompimento) das cadeias poliméricas.

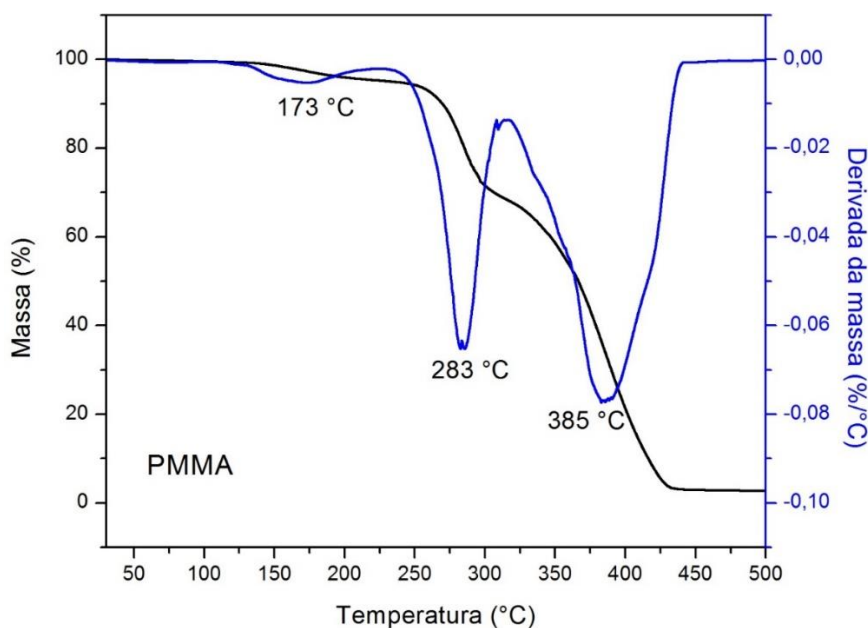


Figura 23: Gráfico TG PMMA puro.

Fonte: Arquivo pessoal.

A degradação térmica do material puro corresponde à referência citada acima, em que as curvas estão presentes na temperatura de 173°C, e outros dois 283°C e 385°C até o material perder sua massa total.

Com o material, foram analisadas primeiramente duas proporções da matriz, a de 10% e a de 40%, PMMA-TiO₂2 e PMMA-TiO₂7, proporção mostrada anteriormente e a principal mudança se deu na primeira curva de degradação térmica.

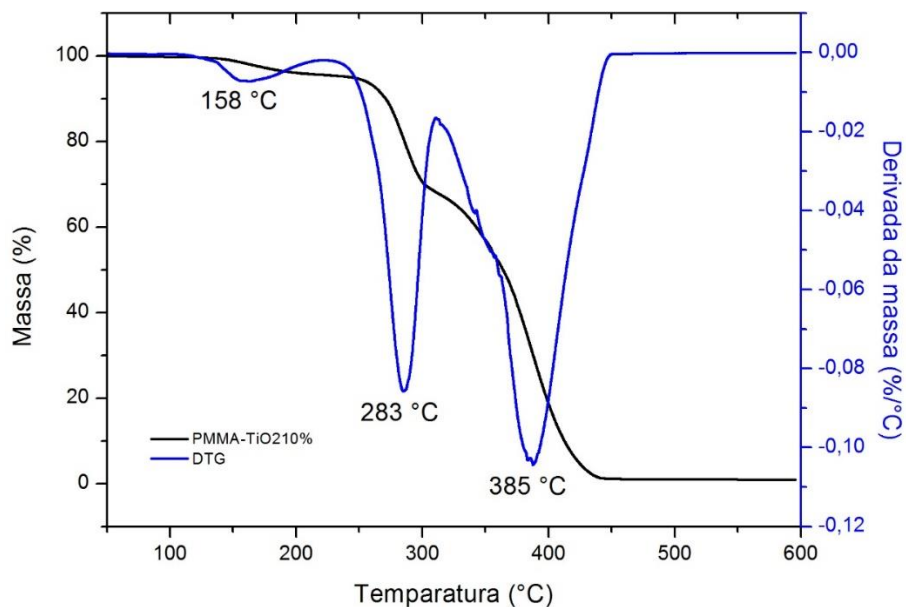


Figura 24: Gráfico da TG PMMA com 10% de TiO₂

Fonte: Arquivo pessoal.

A primeira curva de degradação térmica do PMMA-TiO₂ se iniciou na temperatura 158°C, sendo que, no PMMA-puro, tal curva era na temperatura de 173°C. Isso significa que o material com TiO₂ começa a perder massa antes do material puro. Já para as outras quebras, exibiram condições típicas da matriz, ou seja, às temperaturas de 283°C e 385°C não houve alteração em grande escala.

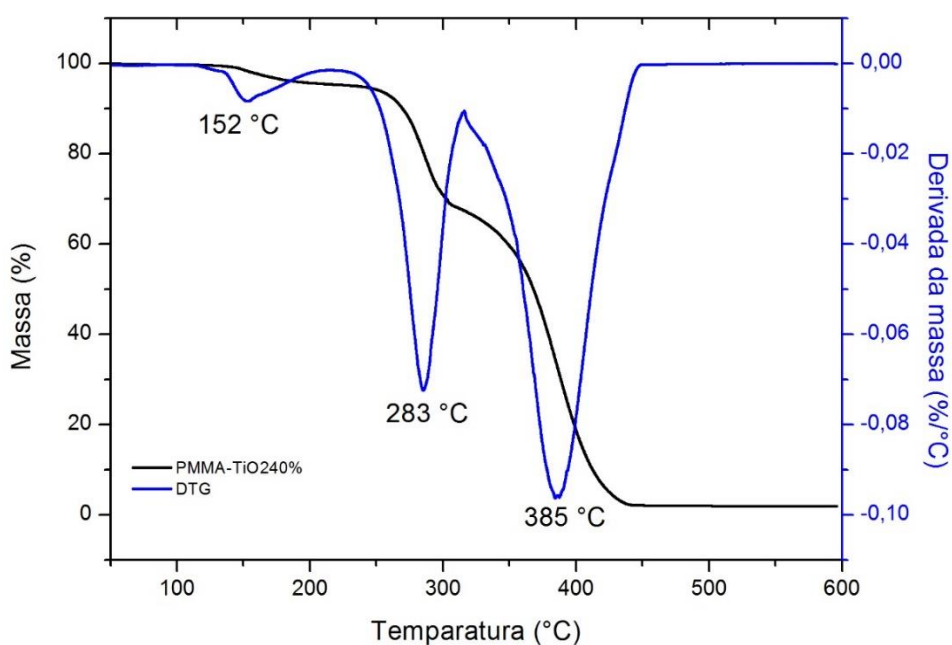


Figura 25: Gráfico da TG PMMA com 40% de TiO₂.

Fonte: Arquivo pessoal.

A curva de degradação térmica da amostra PMMA-TiO₂7 não foi diferente. Com o aumento da concentração de titânio na amostra, a primeira quebra foi menor ainda, apesar de ser apenas alguns graus centígrados. Como se sabe, a precisão da análise pode variar de $\pm 0,1^\circ\text{C}$, sendo a diminuição significativa. Já para as outras quebras, também exibiram condições típicas da matriz (MENEGETTI & QUTUBUDDIN 2006).

Em ambas as análises com a matriz dopada, podemos ver que a principal mudança se dá na primeira etapa de degradação térmica MENEGETTI & QUTUBUDDIN (2006). A decomposição das ligações fracas cabeça-cabeça, conhecidas como $\sigma(\text{p-p})$, passam a acontecer em uma temperatura menor, quando o material está com o TiO₂.

A curva final de degradação térmica no valor de 385°C , presente tanto na matriz como em todos os compósitos, é causada pela despolimerização do PMMA, de acordo com LUCAS, SOARES & MONTEIRO et al. (2001). É um processo que é característico do inverso da polimerização, conhecido como um processo radicalar. Processo esse que produz quase 100% do monômero, ou seja, por meio da cisão aleatória acontece a degradação da cadeia.

Outra solução lógica, seria a presença de água (H₂O) no compósito, sendo o principal causador da antecipação do primeiro evento térmico, apesar de ser de característica do PMMA. Muitas vezes a primeira perda de um material se dá pela perda da molécula da H₂O, levando também a um possível resultado desse primeiro evento (SCHIRALDI, A. 2019).

6.5 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA

6.5.1 Espectro de Excitação

A obtenção do espectro de excitação, que é a capacidade que o material tem de excitar, pode ser observado na Figura 24.

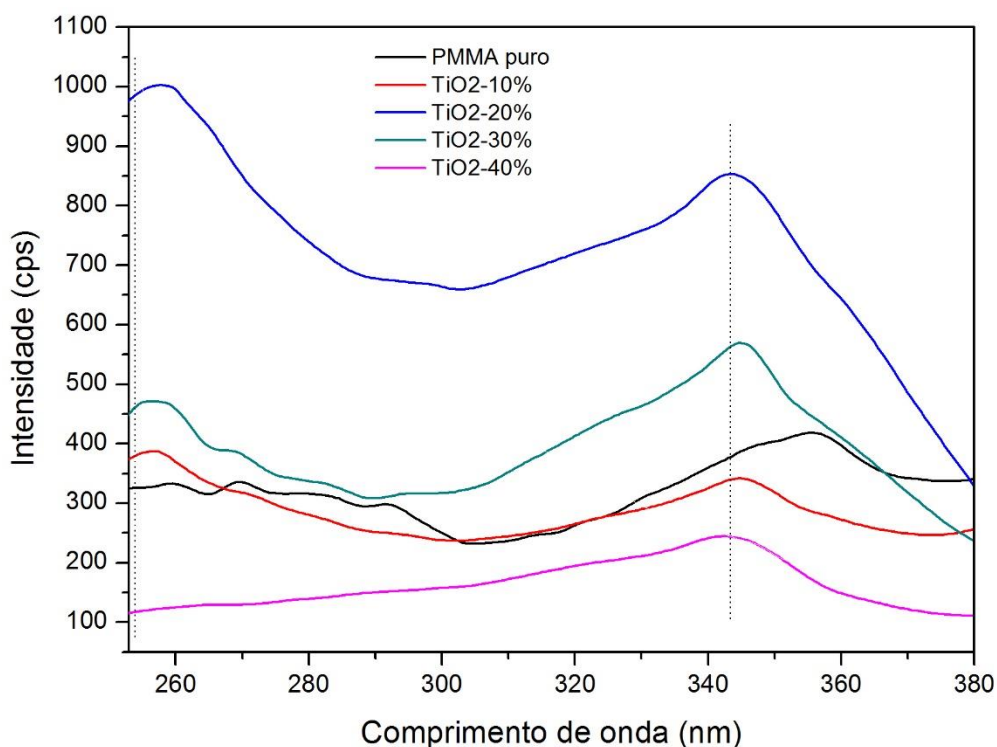


Figura 26: Gráfico de Excitação.

Fonte: Arquivo pessoal.

De acordo com Smagin et al., (2018), o espectro de excitação de luminescência do PMMA se encontra dentro do valor ($\lambda = 356$ nm) gerado pela decomposição do agente iniciador.

Levando em consideração os resultados: PMMA puro, PMMA-TiO₂20% um pico foi encontrado próximo a referência do PMMA puro. O pico encontrado na amostra de TiO₂ se manteve na amostra com 20%, além disso, um pico que é característico do material puro se deslocou, comprovando uma relativa interação entre a matriz e o aumento da intensidade da absorção de fótons, onde era inexistente no material puro.

Analisamos o deslocamento do pico dois, que anteriormente era em um comprimento de onda e intensidade maior no material PMMA puro. Na matriz dopada com 20% passa a ter o pico de excitação em outro comprimento de onda e outra intensidade, mostrando que o TiO₂ alterou parcialmente a estrutura do material.

A absorção de fótons do TiO₂ foi melhor na amostra de 20% de dopante, pois mostra que as partículas apresentaram uma interação melhor com o aumento da porcentagem. Portanto, há supressão da luminescência no compósito.

Tabela 5: Espectro de Excitação de Luminescência.

Amostra	λ_1 (nm)	Intensidade (Cps)	λ_2 (nm)	Intensidade (Cps)
PMMApuro	253	326	355	419
TiO ₂ -10%	253	379	344	339
TiO ₂ -20%	257	1003	343	851
TiO ₂ -30%	257	470	344	571
TiO ₂ -40%	254	118	343	243
TiO ₂	253	1008	343	243

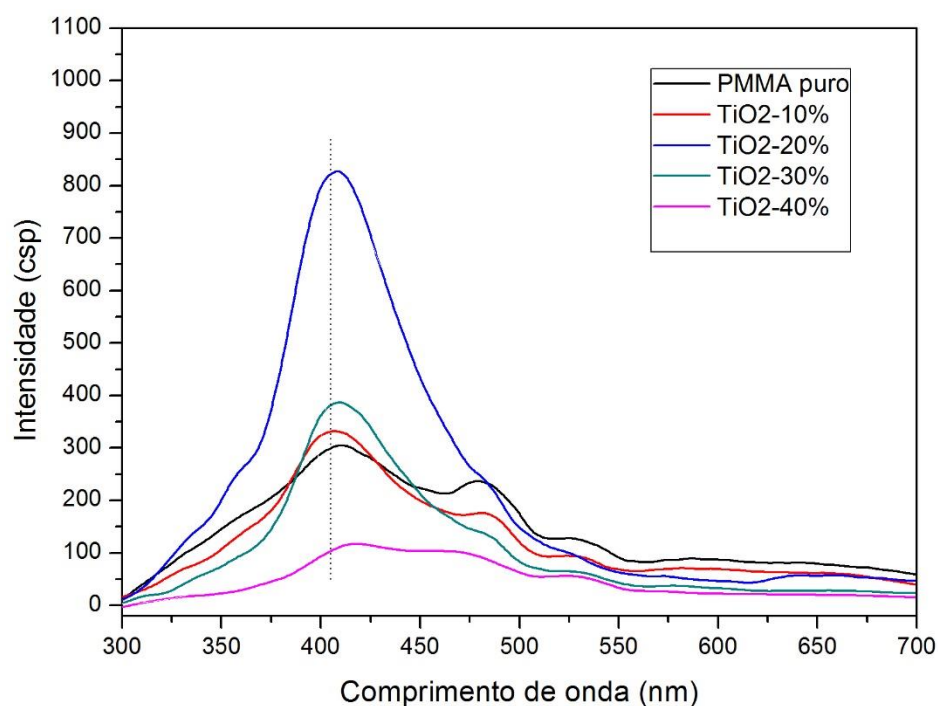
Fonte: Arquivo pessoal.

6.5.2 Espectro de emissão

A obtenção do espectro de emissão, que é a capacidade que o material tem de emitir, é observado na Figura 25.

O compósito, apenas com a matriz polimérica de PMMA, apresentou uma banda larga próximo ao 420 nm. De acordo com Smagin et al., (2018), o espectro de emissão de luminescência do PMMA se encontra dentro do valor $\lambda = 408$ a 483 nm

Já o TiO₂ puro, que também foi analisado para fim de comparação, mostra bandas largas variadas com valores de, aproximadamente, 430 nm, 480 nm e 525 nm.

**Figura 27: Gráfico de Emissão.**

Fonte: Arquivo pessoal.

Após a matriz com TiO₂, uma interação se inicia, e isso pode ser devido ao aumento da porcentagem do dopante, influenciando na intensidade dos picos e no seu deslocamento. A banda próxima 420 nm do PMMA puro fica mais intensa com as amostras dopadas com 10% e 20% e posteriormente volta a cair, chegando a ficar quase nula. Isso mostra que a matriz dopada com 20% de TiO₂ reflete melhor eficiência do material, ou seja, a sua emissão está em melhor aproveitamento.

Tabela 6: Espectro de Emissão de Luminescência.

Amostra	λ (nm)	Intensidade (Cps)
PMMApuro	408	303
TiO₂-10%	406	328
TiO₂-20%	408	826
TiO₂-30%	408	385
TiO₂-40%	415	115
TiO₂	482	917

Fonte: Arquivo pessoal.

Por fim, os espectros de luminescência mostram que a amostra em ambos espectros foi a amostra que continha 20% de TiO₂, em que a emissão ou absorção dos fótons chegam ao seu auge de melhor aproveitamento. Após essa quantidade, o TiO₂ começa a interagir de forma ineficiente, ocorrendo o fenômeno conhecido como supressão da luminescência ou *quenching*. Isso acontece pela concentração ou por colisão das moléculas excitadas, devido ao aumento de concentração, ou pela transferência de energia não radioativa. Em porcentagens superiores a essa, ocorreu a supressão da luminescência, que pode estar relacionada às colisões das moléculas excitadas, ou à transferência de energia não radioativa. Também como mostrado na técnica TG, a presença de H₂O, pode ter sido a principal causadora da supressão de luminescência tanto na excitação como na emissão, pois moléculas de oxigênio (O²⁺) podem colidir por possuírem elétrons livres. Quando em excesso, passam a vibrar, impossibilitando as moléculas de agirem em favor da luminescência (REGGENTE, M. 2017). Essas alterações indicam que uma mudança de estrutura foi obtida, uma vez que, como abordado nos resultados, houve deslocamento dos picos nos espectros de excitação e emissão de luminescência (XU et al., 1994).

6 CONCLUSÃO

A técnica MEV mostrou que o material apresentou uma morfologia não possível de identificar se a amostra está homogênea por causa da baixa aproximação do MEV principalmente porque o material se deteriora. O EDS não conseguiu identificar os átomos como o esperado, ou por baixa quantidade ou pela quantidade de Au utilizada para a proteção da máquina.

As análises de espectroscopia de UV-Vis e energia de *band gap* mostraram que houve um pequeno aumento da banda de absorção óptica na região do ultravioleta. A transparência da amostra foi mantida, do ultravioleta ao infravermelho. Não houve mudança após a irradiação usando luz UV, ou seja, o pico próximo a 480 nm não foi observado. Isso pode ter ocorrido devido à falta de interação do óxido de titânio com a matriz.

O DRX comprovou a característica de baixa cristalinidade do poli(metacrilato de metila), e também que, apesar do TiO₂ puro em forma de pó apresentar cristalinidade, nas condições realizadas, pode não ter sido eficiente o bastante para a formação de fases cristalinas no compósito.

A partir das medidas de Termogravimetria foi possível verificar que o material apresentou boa estabilidade térmica, embora os filmes com dopante terem antecipado o primeiro evento térmico. Os outros dois mantiveram as condições típicas obtidas na matriz pura. Outra conclusão possível é que o primeiro evento térmico antecipou pela presença de água no compósito.

A fotoluminescência mostrou uma resposta satisfatória do material, apresentando eficiência fotoluminescente em todas as análises, tanto de excitação como de emissão, principalmente para o compósito com 20% (proporção mostrada anteriormente) de TiO₂, condição em que a interação mostrou-se a melhor. Em porcentagens superiores, ocorreu a supressão da luminescência, que pode estar relacionada às colisões das moléculas excitadas ou à transferência de energia não radioativa, podendo ser originada de possíveis moléculas de água presente. Essas alterações indicam que uma mudança de estrutura foi obtida, uma vez que, como abordado nos resultados, houve deslocamento dos picos nos espectros de excitação e emissão de luminescência.

REFERÊNCIAS

- ANGOT, Stephanie et al. Living radical polymerization immobilized on Wang resins: synthesis and harvest of narrow polydispersity poly (methacrylate) s. **Macromolecules**, v. 34, n. 4, p. 768-774, 2001.
- AQUINO, Katia Aparecida da Silva. **Estabilização radiolítica do Poli (metacrilato de metila) industrial**. 2005.
- BARBOSA, E. A. Produção de filmes de PMMA dopados com Yb₂O₃ e Er₂O₃ e determinação do índice de refração linear. Unesp de Ilha Solteira, B238p, 77f:il. 2019.
- BRITO, Rafael da Costa. **Síntese e caracterização de nanoestruturas de TiO₂/SiO₂ E SiO₂/TiO₂ para aplicação em dispositivos fotoeletroquímicos**. 2016.
- BRYDSON, J. A.; **Livro: Plastics materials. Butterworths**, 7^a ed. 1999.
- CALLISTER, W. D. Jr.; **Livro: Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 9^a ed. Rio de Janeiro: LTC. 2016.
- CANEVAROLO, S. V. Jr. **Livro: Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2^a ed. São Paulo: Artliber. 2006.
- CHITNIS, Dipti; KALYANI, N. Thejo; DHOBLE, S. J. Comprehensive study on photophysical properties of Eu (TTA) 3bipy phosphor molecularly doped in PMMA and PS matrices. **Results in Physics**, v. 13, p. 102302, 2019.
- CONSTANTINE M. G.; **Livro: Química Orgânica Vol.3**, LTC, Rio de Janeiro. 2008.
- CRUZ, H. et al. Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis method. **Journal of materials processing technology**, v. 178, n. 1-3, p. 128-134, 2006.
- DACANIN, Ljubica et al. PMMA/Zn₂SiO₄: Eu³⁺(Mn²⁺) composites: preparation, optical, and thermal properties. **Journal of materials engineering and performance**, v. 21, n. 7, p. 1509-1513, 2012.
- DENG, Suqing et al. Synthesis and characterization of Y₂O₂S: Eu³⁺, Mg²⁺, Ti⁴⁺ hollow nanospheres via a template-free route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 542, p. 207-212, 2012.

DUVAL-TERRIÉ, Caroline; LEBRUN, Laurent. Polymerization and Characterization of PMMA. Polymer Chemistry Laboratory Experiments for Undergraduate Students. **Journal of chemical education**, v. 83, n. 3, p. 443, 2006.

GAYA, Umar Ibrahim; ABDULLAH, Abdul Halim. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. **Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2008.

GEISS, Otmar et al. Characterisation of food grade titania with respect to nanoparticle content in pristine additives and in their related food products. **Food Additives & Contaminants: Part A**, p. 1-15, 2019.

HAGE E. S.; JAMES D. C. **Livro: Química Analítica e Análise Quantitativa**. Editora Pearson Universidades; Edição: 1^a. 2011.

HAIHUI, Wang; YOU, Cong; WEISHEN, Yang. Partial oxidation of methane to syngas in tubular oxygen-permeable reactor. **Chinese Science Bulletin**, v. 47, n. 7, p. 534-537, 2002.

HE, Tao; YAO, Jian-Nian. Photochromism in transition-metal oxides. **Research on chemical intermediates**, v. 30, 2004

JOOST, Urmas et al. Reversible Photodoping of TiO₂ Nanoparticles for Photochromic Applications. **Chemistry of Materials**, v. 30, n. 24, p. 8968-8974, 2018.

KATAL, Reza et al. A review on the synthesis of the various types of anatase TiO₂ facets and their applications for photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, p. 123384, 2019.

LAKOW8CZ J. R.; Livro: Principles of fluorescence spectroscopy. Erd ed. New York: Springer. 2006.

LEE, W. B.; WU, S. Z.; SONG, M. S. Characterization of the orientation structure and distribution in rolled polypropylene. **Journal of materials engineering and performance**, v. 5, n. 5, p. 637-645, 1996.

LI, Ge et al. Visible-light photocatalytic activity of Fe and/or Ni doped ilmenite derived-titanium dioxide nanoparticles. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 19, n. 6, p. 3343-3355, 2019.

LÓPEZ, Rosendo; GÓMEZ, Ricardo. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 61, n. 1, p. 1-7, 2012.

LUCAS, E. F. Soares B. G. e Monteiro E. E. C. Livro: Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. Editora: e-papers. Pg 231. 2001.

MANO, E. B.; MENDES, L.C. Introdução a Polímeros. 2^a ed. São Paulo: Edgard Blücher. 2004.

MENEGHETTI, Paulo; QUTUBUDDIN, Syed. Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 442, n. 1-2, p. 74-77, 2006.

MICHLER, Goerg H. Microstructural construction of polymers with improved mechanical properties. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 9, n. 10-11, p. 812-822, 1998.

NAKATA, Kazuya; FUJISHIMA, Akira. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169-189, 2012.

PEIWEN LV ; CHEN, Shan-Ci; HUANG, Feng. Controllable phase transformation of titanium dioxide for the high performance polymer solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 192, p. 88-93, 2019.

RAHIMI, B. et al. Photodegradation process for the removal of acid orange 10 using titanium dioxide and bismuth vanadate from aqueous solution. **Global Journal of Environmental Science and Management**, v. 5, n. 1, p. 43-60, 2019.

REGGENTE, Melania. **Design and advanced characterization of PMMA-coated Ti surfaces for biomedical applications**. Tese de Doutorado. 2017.

SCHIRALDI, Alberto; FESSAS, Dimitrios. Calorimetry and thermal analysis in food science. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 138, n. 4, p. 2721-2732, 2019.

SHANNON, Robert D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.

SILVA-WEISS, A. et al. Natural additives in bioactive edible films and coatings: functionality and applications in foods. **Food Engineering Reviews**, v. 5, n. 4, p. 200-216, 2013.

SMAGIN, V. P.; EREMINA, N. S.; LEONOV, M. S. Photoluminescence of ZnS: Cu in a Polymethyl Methacrylate Matrix. **Semiconductors**, v. 52, n. 8, p. 1022-1026, 2018.

SUGIYAMA, Kazumasa; TAKEUCHI, Yoshio. The crystal structure of rutile as a function of temperature up to 1600 C. **Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials**, v. 194, n. 1-4, p. 305-314, 1991.

TAUC, Jan. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**, v. 3, n. 1, p. 37-46, 1968.

TANGUDOM, Paveena et al. Material Formulations for AR/PMMA and AR-TiO₂/PMMA Blends and Effects of UV Radiation and Tio₂ Loading on Mechanical and Antibacterial Performances. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 57, n. 18, p. 1963-1976, 2018.

TAȚA, Agnieszka et al. Peptides of human body fluids as sensors of corrosion of titanium to titanium dioxide. SERS application. **Applied Surface Science**, v. 473, p. 107-120, 2019.

TOBALDI, D. M. et al. Synergy of Neodymium and Copper for Fast and Reversible Visible-light Promoted Photochromism, and Photocatalysis, in Cu/Nd-TiO₂ Nanoparticles. **ACS Applied Energy Materials**, v. 2, n. 5, p. 3237-3252, 2019.

TOBALDI, D. M. et al. Sensing properties and photochromism of Ag-TiO₂ nano-heterostructures. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 24, p. 9600-9613, 2016.

VALEUR, Bernard; BERBERAN-SANTOS, M. N. Characteristics of fluorescence emission. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**, v. 2, p. 56, 2001.

WOOD, D. L.; TAUC, J. S. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144, 1972.

XU, Wenying et al. Oxygen sensors based on luminescence quenching: interactions of metal complexes with the polymer supports. **Analytical Chemistry**, v. 66, n. 23, p. 4133-4141, 1994.

YASUMORI, Atsuo et al. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of TiO₂-based multiple layer thin film prepared by sol-gel and reactive-sputtering methods. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 4, p. 1253-1257, 2001.

YAP, Y. L.; YOU, A. H.; TEO, L. L. Preparation and characterization studies of PMMA–PEO-blend solid polymer electrolytes with SiO₂ filler and plasticizer for lithium ion battery. ***Ionics***, v. 25, n. 7, p. 3087-3098, 2019.

ZHANG, Liyuan et al. Effect of crystal phases of titanium dioxide on adsorption performance of H₂TiO₃-lithium adsorbent. ***Materials Letters***, v. 135, p. 206-209, 2014.

ZHANG, Mengmeng et al. Surface/interface engineering of noble-metals and transition metal-based compounds for electrocatalytic applications. ***Journal of Materials Science & Technology***, v. 38, p. 221-236, 2020.

ZHAO, Jianling et al. Crystal phase transition and properties of titanium oxide nanotube arrays prepared by anodization. ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 434, p. 792-795, 2007.

ZHENG, Mao-Ping et al. Photochromism of titanium oxide sol and gel. ***Journal of materials science letters***, v. 20, n. 6, p. 485-486, 2001.